

文章编号: 1007-4627(2006)01-0073-05

环境保护中辐射技术的应用研究*

王彦丽¹, 张小安^{2, #}, 肖国青²

(1 咸阳师范学院资源环境与城市科学系, 陕西 咸阳 712000;

2 中国科学院近代物理研究所, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 介绍了近年来利用稳定同位素 C 和 N 以及放射性元素 ^7Be 和 ^{137}Cs 作为示踪元素应用在土壤侵蚀、水土流失研究中所取得的重要进展, 讨论了电子束辐照和 γ 射线辐照在工业废水和废气处理的机理及其应用, 说明了辐射技术在环境保护中具有重要的作用。

关键词: 环境保护; 水土流失; 示踪; 辐射技术

中图分类号: O571 **文献标识码:** A

1 引言

随着核物理的发展, 辐射技术经历了极其深刻的革命, 并在许多科学技术领域中引起深刻的变革, 派生出了许多分支学科。同时, 辐射技术和其他学科之间的渗透, 又产生了许多交叉学科, 如辐射育种、辐射不育技术消灭病虫害和放射性免疫测定技术等。近期, 人们把研究的重心转向解决紧迫的资源环境与社会经济问题。例如, 环境保护、海水淡化、辐射生物工程、癌症的诊断与治疗等。

近年来, 环境问题日益严重, 自然资源消耗猛增, 而且污染是以指数在增长, 不可避免地导致生态的破坏, 直接威胁着经济和社会的平衡发展。为了解决现代社会环境问题, 提供可持续发展的优良环境, 科学工作者将先进的辐射技术应用在环境保护中, 取得了重要的科研成果^[1]。

本文介绍了近年来利用稳定同位素 C 和 N 以及放射性元素 ^7Be 和 ^{137}Cs 作为示踪元素应用在土壤侵蚀和水土流失研究中所取得的重要进展, 讨论了电子束辐照和 γ 射线辐照在工业废水和废气处理的机理, 说明了辐射技术在环境保护中具有其它技术和方法不可替代的作用, 指出了辐射技术在环境保护中存在的问题和发展方向。

2 辐射技术在水土保持中的应用

放射性元素的衰变满足递减指数规律:

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t}, \quad (1)$$

其中, N_0 为 $t=0$ 时放射性元素的含量, N 为 t 时刻的放射性元素的含量, λ 为衰变常数。 ^{14}C 的半衰期为 5 730 a, 生命机体中通过新陈代谢保持机体内部 ^{14}C 与 ^{12}C 的含量之比恒定。当机体的生命结束, 新陈代谢停止, 有机体中的 ^{14}C 随时间而减少。通过测定样品中 ^{14}C 的含量可以鉴定古生物的年代, 2005 年 9 月 15 日出版的《自然》报道了美国和瑞典科学家根据人牙齿釉质样本中的 ^{14}C 同位素含量判断出此牙齿发育成形时的年份, 进而揭示真实的生理年龄, 误差仅为 1.6 a。另一方面, 目前, 以 ^{14}C 作为标记的放射性标记化合物研究取得重要进展。 ^{14}C 标记化合物是指用放射性 ^{14}C 取代化合物中它的稳定同位素 ^{12}C , 并以 ^{14}C 作为标记的放射性标记化合物。它与未标记的相应化合物具有相同的化学与生物学性质, 不同的只是它们带有放射性, 可以利用放射性探测技术来追踪。由于 ^{14}C 半衰期长, β 射线的能量较低, 空气中最大射程 22 cm, 属于低毒核素, 所以用 ^{14}C 标记的化合物产品种类很多, 如氨基酸、多肽、蛋白质、糖类、核酸类、类脂类、

收稿日期: 2005-05-18; 修改日期: 2006-01-11

* 基金项目: 科技部重大基础研究前期研究专项基金资助项目(2002CCA00900); 国家自然科学基金资助项目(10574132); 陕西省教育厅专项基金资助项目(04JK300); 咸阳师范学院科研基金资助项目(02XSYK209)

作者简介: 王彦丽(1963-), 女(汉族), 河北保定人, 副教授, 从事资源环境与区域可持续发展研究。

联系人: 张小安, E-mail: zhangxiaolan 2000@yahoo.com.cn

类固醇类及医学研究用的神经药物、受体、维生素和其他药物等。这些¹⁴C 标记的化合物在医学上广泛用于体内、体外的诊断和病理研究。由于放射性分析体外诊断的特异性强、灵敏度高、准确性和精密性好，许多疾病就可能在早期发现，为有效防治疾病提供了条件。

近年来，同位素 C 和 N 作为示踪元素对有机物的示踪作用被应用到水土流失的监测之中。河口是联系陆地、海洋两个生态系统的主要通道，利用 C 和 N 同位素，可以对有机物的来源进行分析，进而反映出生态环境的变化。刘敏等^[2]在长江口潮滩选取 12 个样点，利用同位素质谱仪测定样点的碳同位素¹³C/¹²C 比值，确定有机碳的含量。稳定碳同位素以 δ 形式给出，计算公式为

$$\delta_c = \left(\frac{R_{\text{样品}}}{R_{\text{标准物质}}} - 1 \right) \times 10^3, \quad (2)$$

其中，下角 C 代表¹³C，R 为¹³C/¹²C。δ_c 表示稳定碳同位素之相对于国际标准的 PDB 值的偏离。从图 1 可以看出，在 12 个样点中，有机质中稳定碳同位素的年平均范围在 -2.98%—-2.37%，其有机质中稳定碳同位素波动范围大，而且所研究地区的样点之间差异加大反映了洪水季节(7 月份)稳定碳同位素值普遍低于枯水季节，这主要因为 7 月份正值洪水季节，长江入海径流量和输沙量最大，携带大量陆源有机质在河口及其滨岸潮滩淤积，同时说明每个采样点处的局域环境因子和沉积物的理化性质对稳定碳同位素也有明显的改造作用。这一研究结果对环境保护的相关研究有重要的参考价值^[3]。

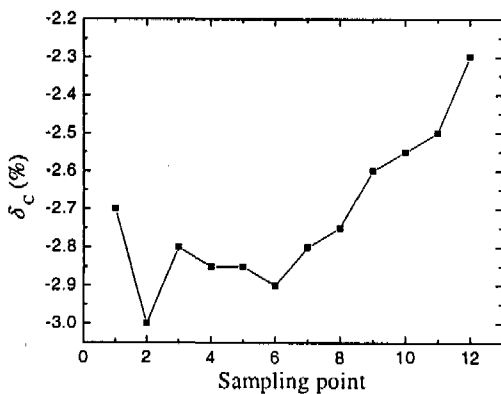


图 1 长江口潮滩表层沉积物有机质中的 δ_c 分布^[2]

另一方面，环境中存在的放射性核素具有已知

的输入函数和衰变关系，在不同的时间尺度和不同景观类型的地球化学过程研究中具有特殊的示踪价值^[4]。如⁷Be 和¹³⁷Cs 在研究水土流失中起着非常重要的作用。⁷Be 是宇宙射线轰击大气中 N 和 O 靶核而产生的散落核素，半衰期为 53.3 d，来源单一，无长期累积效应，是表土季节性迁移和表层沉积物混合作用的重要示踪剂。¹³⁷Cs 是核试验扩散在大气层中的微粒散落沉降到地表，半衰期为 30.2 a。为了消除由于⁷Be 和¹³⁷Cs 的来源不同在不同地区造成的差异，在地球化学分析中，一般用⁷Be 和¹³⁷Cs 比活度的比值表征两核素存在着散落-蓄积的地区差异，比值大的说明土壤侵蚀小，比值小的说明土壤侵蚀大^[5, 6]。中国农业科学院的白占国等^[7]利用⁷Be 和¹³⁷Cs 的示踪作用，对滇西和黔中的水土流失态势做了深入的研究。他们在滇西和黔中分别选取样点，⁷Be 和¹³⁷Cs 比活度对比分析发现：滇西地区表土层顶部⁷Be/¹³⁷Cs 为 100—1 000，而黔中地区仅为 10—100，表明了两核素存在着散落-蓄积的地区差异。滇西和黔中之间⁷Be 累计分布(见图 2)也存在着明显的差异，表明了两地区之间存在着表土侵蚀的明显差异。从图 2 可以看出，黔中地区的⁷Be 累计值明显地低于滇西地区，反映了黔中地区强烈的水土流失。这一研究结果对水土流失和环境保护有着重要的指导作用和参考价值^[8-10]。

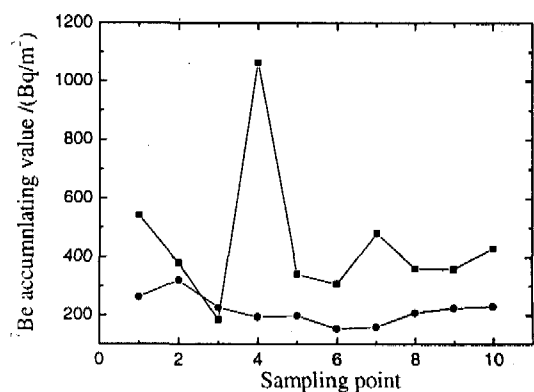


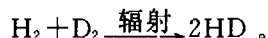
图 2 ⁷Be 滇西和黔中地区表土中累计值比较^[8]

• 为滇西地区的⁷Be 累计曲线，■ 为黔中地区的⁷Be 累计曲线。

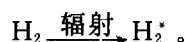
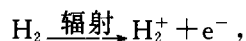
3 辐射技术在工业废水中的应用

在废水和废气处理中，目前主要应用电子加速器和 γ 射线源。物质吸收辐射后，其中的原子和分子被电离或激发，形成离子和激发分子，同时在水中有机物中形成自由基，离子、激发分子和自由

基作为驱动粒子发生链式反应，最后达到辐射降解的目的，其化学反应机理十分复杂。辐射降解的基本原理可以用辐射诱发氢和氘的反应予以简单说明^[9]：



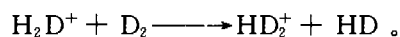
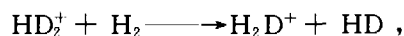
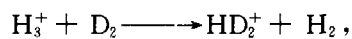
这个反应通过下属过程实现：



离子以快速的离子-分子反应方式与未电离的分子频繁反应：



其产物 H_3^+ 与氘发生链式反应：



链式反应终止于非离子产物，实现辐射降解。在要进行的辐射降解物质中，无论是水溶液体系、有机体系，还是气态体系，在辐照过程中的离子-分子、离子中和、分解以及自由基重合等反应都是构成化学体系辐射降解机理的典型反应。

电子加速器是辐射降解方面最安全的辐射源。电子的降解作用取决于它在辐照物中的射程，电子在物质中的射程与阻止本领有关，根据 Bethe-Block 公式，我们计算出经电子加速器加速的电子在空气和水中的射程(见表 1)

电子能量/MeV		空气中(20℃, 1 大气压)	水
0.1	13	0.014	
0.5	166	0.18	
1	408	0.44	
5	228	2.25	
10	4 310	4.98	

对于被氯化物污染的下水，其中氯苯的含量为 850 mg/L，用 500 keV 的电子束对其辐照降解，其降解后的氯苯的浓度随辐照剂量的变化关系如图 3 所示。从图 3 可以看出，用电子辐照使水中的污染物氯苯迅速降解，而要达到净化标准 1 mg/L，由拟合曲线利用线性外推法可知至少需要辐照剂量达到 5 kGy。目前，阿根廷在 Tucuman 市建成了⁶⁰Co 污

泥辐照装置，它可以处理 400 万人的城市的污泥，其源强为 70×10^4 Ci。处理含 8%—10% 固体的消化污泥，辐照剂量在 3 kGy 时，最大处理量 180 m³/d。经过上述剂量的 γ 辐照作用后，细菌减少了 6—7 个数量级。经分析，辐射处理后的污泥可用作土壤调节剂和补充肥料。美国在迈阿密建成了一套大规模电子束加速器处理废水的设施，其中加速器设计指标能量为 1 MeV 和功率 40 kW，当吸收剂量为 50—800 rad 时，大部分有机物被去除^[11, 12]。

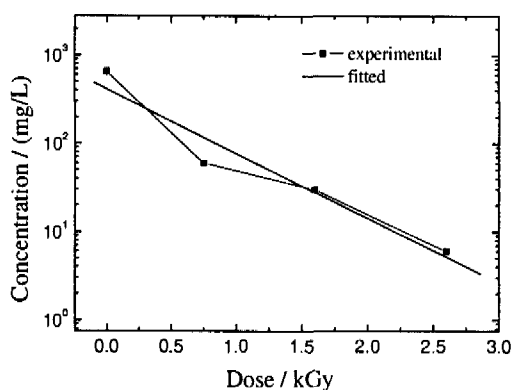


图 3 氯苯的浓度随辐照剂量的变化关系

目前运用的第二种辐照技术是 γ -⁶⁰Co 辐照废水，工业废水一般只能用综合参数(如溶解有机碳(DOC)和生物需氧量(BOD)等)为标准来界定。用 γ 辐照工业废水，水中会产生两种还原产物，水合电子 e_{aq}^- 和氢自由基 $H \cdot$ 。一种氧化产物羟基自由基 $OH \cdot$ ，其降解的效率取决于溶质与这些粒子的反应速度。目前应用 γ 辐照和臭氧结合的新技术既能使水漂白，又能大大降低 DOC，维持 BOD 稳定。图 4 给出了用 γ 辐照和臭氧综合处理工业废水时其 DOC 的降低和辐照剂量的关系。随着辐照剂量的增加，在与臭氧的协同作用下，废水中的 DOC 迅速下降。从图 4 可以看出，当辐照剂量为 1 kGy 时，工业废水中 DOC 的含量为 110 mg/L，随着辐照剂量的增加，当辐照剂量为 5 kGy 时，工业废水中的 DOC 含量为 30 mg/L。可见，随着辐照剂量的增加，在与臭氧的协同作用下，废水中的 DOC 迅速下降，进而达到净化的标准。

我们在陕西省咸阳市新建的工业废水处理中心做对比实验，对于进入处理中心的工业废水经过生化处理后，仍含有某些难处理的化合物，主要指标是溶解有机碳的含量。从废水中心的生化处理出口

端取样分析,其 DOC 含量为 130 mg/L。开启连续臭氧处理系统,废水中溶解的有机碳的含量随时间有所下降,但下降缓慢,经过 36 min 后,水中溶解的有机碳的含量 89 mg/L。加载 γ - ^{60}Co 辐照系统,与臭氧协同作用,我们发现,废水中溶解的有机碳的含量随辐照剂量与作用时间几乎成直线下下降趋势;当作用时间为 36 min、辐照剂量为 5 kGy 时,废水中的溶解的有机碳的含量下降到 30 mg/L,达到了安全排放的标准。实验结果如图 5 所示。

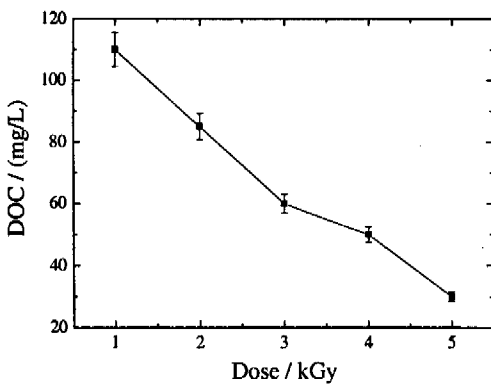


图 4 废水中的溶解有机碳与辐照剂量的关系

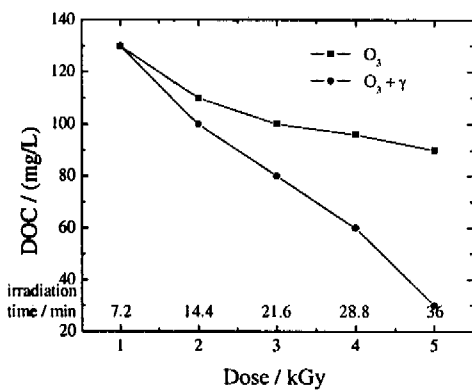


图 5 臭氧,臭氧与 γ 作用实验和辐照剂量的关系

4 辐射技术在废气处理中的应用

大气污染是目前世界各国普遍关注的环境问题之一,其主要污染源为工业排放的废气,主要危害成分为一氧化氮(NO)和二氧化硫(SO₂)。NO 是毒性极强的气体,刺激呼吸道,并能同血液中的色素结合为亚硝基色素 NO-Hb 而引起中毒。SO₂ 对人类和动植物危害极大。

因此,为了减少有害气体的排放,控制大气污染,目前主要采用双碱法和碱淋洗法等去除 SO₂,而对排放气体中的首要危害物 NO 很难找到较好的

化学方法。采用电子束(EB)辐照诱导可使废气中的 NO 降解。其原理是电子束的能量被气体中的氮、氧、水和二氧化碳等主要成分吸收,形成离子和激发分子。在离子中和以及激发分子向基态跃迁过程中产生许多自由基,这些自由基使 NO 氧化成硝酸,达到辐照降解的目的。目前采用辐照加氨作催化剂的综合处理,降解快而且最终产物为硝酸铵化肥。图 6 给出了废气中 NO 浓度为 240×10^{-6} 时,用氨作催化剂,在 EB 的辐照下,NO 的脱除率与辐

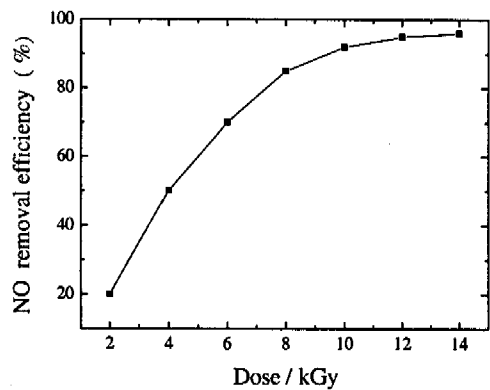


图 6 NO 的脱除率与辐照剂量的关系^[13]

照剂量的关系。从图 6 中可知,当电子束的辐照剂量为 2 kGy 时,NO 的脱除率为 20%;当辐照剂量增加到 14 kGy 时,NO 的脱除率为 96%。在没有化学方法除去废气中危害最大的 NO 的情况下,利用电子束辐照技术,能较为彻底地脱除,达到净化目的。德国在 Karlsruhe 已经建成能量为 0.28—0.3 MeV、功率 180 kW 的加速器,处理废气能力为每小时 10 000—20 000m³^[14, 15]。

5 结论

近年来的研究表明,利用同位素 C, N 以及放射性元素 ⁷Be 和 ¹³⁷Cs 作为示踪元素,能有效地分析区域土壤侵蚀、水土流失以及地球化学运动过程,对水土保持工作有着重要的指导作用。但是稳定同位素的区域分布受多种生物地球化学过程的影响,稳定同位素组成可能发生不同程度的改造,因此,在进行结果分析时,要考虑的因素较多。另外,电子束辐照和 γ 射线辐照在工业废水和废气处理方面具有其它技术和方法不可替代的作用,国际上广泛关注其研究和应用,我国也开展了这一方面的工作。为了降低加速器的造价,目前如何降低辐照剂

量又能提高降解率或废气中有害气体的脱除率是重要的研究方向。随着辐射技术的发展和研究的深入, 辐射技术将更广泛地应用于环境保护中, 为人

类赖以生存的能源、资源和环境保护做出重要贡献。

参 考 文 献:

- [1] US Environmental Protection Agency. Environmental Technology Verification Report, 2002, (6).
- [2] 刘敏, 侯立军, 许世远等. 地理科学, 2004, **59**(6): 918.
- [3] 蔡德陵. 中国科学(B辑), 1993, **23**(10): 1 105.
- [4] 吴莹, 张经, 张再峰等. 海洋与湖沼, 2002, **33**(5): 546.
- [5] 万国江. 环境质量的地球化学原理. 北京: 中国环境科学出版社, 1988, 116.
- [6] Steinmann P, Billen T, Loizeau J, *et al.* Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999, **63**(11-12): 1 621.
- [7] Blake W H, Walling D E, He Q. Applied Radiation and Isotopes, 1999, **51**(5): 599.
- [8] 白占国, 万国江. 地理科学, 2002, **22**(1): 43.
- [9] Feng H, Cochram J K, Hirschberg D J. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999, **63**(17): 2 478.
- [10] 张信宝, 李少龙, 王诚花等. 科学通报, 1989, **34**(3): 210.
- [11] 万国江, 林文祝, 黄荣贵等. 科学通报, 1990, **35**(19): 1 487.
- [12] Marianna C, Kennedy W E, Laurel G. Application of Best Available Technology for Radioactive Effluent Control. US: Department of Energy Press, 2003, 59-72.
- [13] 吴明红, 包伯荣. 辐射技术在环境保护中的应用. 北京: 化学工业出版社, 2002, 112-120.
- [14] William J C. Environmental Application of Ionizing Radiation. New York. 1998.
- [15] Liang P, Huang X, Qian Y, *et al.* Techniques and Equipment of Environmental Pollution Control, 2003, **4**(1): 44.

Study of Radiation Technology Application in Environmental Protection*

WANG Yan-li¹, ZHANG Xiao-an², XIAO Guo-qing²

(1 Department of Resources, Environment and Urban Science, Xianyang Normal University, Xianyang 712000, Shanxi, China;

2 Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: The important progresses of studies on water loss and soil erosion using stable carbon, nitrogen isotopes and ⁷Be, ¹³⁷Cs as tracers is introduced. The mechanisms and applications of the electron beam and γ rays irradiation in industrial effluent disposal and tail gas treatment are discussed, which indicates the importances of the irradiation technology in environment protection.

Key words: environment protection; water loss and soil erosion; tracer; irradiation technology

* **Foundation item:** Special Program for Key Basic Research Projects of the Ministry of Science and Technology (2002CCA00900); National Natural Science Foundation of China (10574132); Education Commission Foundation of Shanxi Province (04JK300); Science Foundation of Xianyang Normal University(02XSYK209)