

- [3] 潘秀荣编著,《分析化学准确度的保证和评价》, 223 页, 计量出版社, 1985 年.
- [4] WHO-IRC, IRC Note No. 30, *Preliminary Report Concerning the Intercomparison on a*

Liquid Milk Sample (No.42 L300), September 20, 1985.

(收稿日期: 1989 年 7 月 13 日)

我国主要食物中 $^{239+240}\text{Pu}$ 、 ^{238}Pu 含量

韩寿岭 马俊杰 战庆长

周世贤 李宝廷 李秀珍

(辽宁省劳动卫生研究所, 沈阳)

摘要 本文用化学分离、电沉积和 α 谱测量联合分析方法测定了我国主要食物中 $^{239+240}\text{Pu}$ 和 ^{238}Pu 放射性含量。结果表明, 主要食物中 $^{239+240}\text{Pu}$ 和 ^{238}Pu 含量都在 $(1-10) \times 10^{-4} \text{ Bq/kg}$ 范围, ^{238}Pu 含量低于 $^{239+240}\text{Pu}$, 茶叶中 Pu 放射性同位素含量偏高。

放射性同位素 $^{239+240}\text{Pu}$ 和 ^{238}Pu 都是长寿命人工 α 放射性超铀元素, 它们随着核爆炸试验污染的漂尘和核工程设施排放的废物进入人类环境, 造成环境和生物样品的污染^[1]。调查食物中 Pu 放射性同位素含量是了解和防止污染、保障人民身体健康的前提。我们在汉伯森 (Hampson)^[2]、郑汝宽^[3]等人工作的基础上研究了化学分离、电沉积、低本底 α 能谱仪测量的联合分析程序。应用此程序成功地对我国南北方九省、自治区的 13 种主要食物样品中 $^{239+240}\text{Pu}$ 和 ^{238}Pu 含量进行了分析, 首次给出我国主要食物中 Pu 放射性同位素含量。结果表明, 大部分食物(包括粮食、蔬菜、肉蛋和鱼等)中 $^{239+240}\text{Pu}$ 和 ^{238}Pu 含量都在 $1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-3} \text{ Bq/kg}$ 范围, 茶叶中放射性 Pu 含量偏高。

一、仪器与方法

自制电沉积装置和自组装低本底 α 能谱仪是本实验中使用的主要仪器设备。电沉积装置包括直流稳压电源、电沉积池和自来水冷却槽。低本底 α 谱仪由 α 探头、电荷灵敏前置放大器、512 道脉冲高度分析器和抽真空系统组成^[4]。

低本底 α 谱仪的探测器由北京核仪器厂提供, $\phi 20\text{mm}$ 金硅面垒型半导体探测器在抽真空条件下, 仪器加试剂空白在大于 3 MeV 能量范围的 α 粒子积分本底值为 0.46 ± 0.10 计数/h; 分辨率 1.5% (^{241}Am 电沉积源, 5.486 MeV α 能峰); 测量系统对 $^{239+240}\text{Pu}$ 和 $^{238}\text{Pu} 2\pi$ 探测效率分别为 40.8% 和 59.2%; 线性优于 1%; 长期稳定性好, 一年半内 4 次本底积分计数率测定结果平均值为 0.50 ± 0.20 计数/h, 6 次 ^{239}Pu 标准源 2π 探测效率测量结果为 $42.5 \pm 2.3\%$ 。

低本底 α 谱仪的能量和效率刻度采用中国原子能科学研究院生产的不锈钢片电沉积标准源。关于 α 谱仪的效率刻度问题, 由于 α 粒子同物质的相互作用特点不同于 γ 射线, 原则上可用一种电沉积标准源对 α 谱仪的效率进行刻度, 也就是说各种能量的 α 粒子的探测效率可由一种标准源测得。为了更接近相对测量的条件, 使所得结果更为准确, 在找不到 ^{238}Pu 电沉积标准源的情况下, 分别用 ^{239}Pu 电沉积标准源和主要 α 分支能量与 ^{238}Pu 相近的 ^{241}Am 电沉积标准源来刻度 $^{239+240}\text{Pu}$ 和 ^{238}Pu 的 α 特征峰道区效率^[5]。

被调查的食物样品由当地放射卫生防护

部门按同一要求采集处理,并由中国医科院放射医学研究所集中后提供。

每个食物样品取灰 10g,经化学分离^[6]后在 40V、1.2A、沉积池温度 80℃ 条件下电沉积 2 h。用铂金丝做阳极,不锈钢片做阴极,极间距离 5 mm,电沉积活性区面积 $\phi 20\text{mm}$,电沉积效率大于 99%,镀面光亮,可视作为无厚度无重量的 α 粒子样品源。

样品电沉积源在与测量效率和本底相同条件下测量 48h。 Pu 同位素含量和标准偏差由下式决定:

$$A = \frac{N \cdot M}{E \cdot Y \cdot W}$$

$$\frac{\sigma_A}{A} = \left[\left(\frac{C_s}{t_s} + \frac{C_b}{t_b} \right) / (C_s - C_b)^2 + \frac{\sigma_M^2}{M^2} + \frac{\sigma_E^2}{E^2} + \frac{\sigma_Y^2}{Y} + \frac{\sigma_W^2}{W} \right]^{1/2}$$

式中, A 为样品中 $^{239+240}\text{Pu}$ 或 ^{238}Pu 含量(Bq/kg); N 为 $^{239+240}\text{Pu}$ 或 ^{238}Pu 在 α 谱中相应特征道区内减本底净计数率; M 为样品灰鲜比(g/kg); E 为 4π 探测效率; Y 为全程序放化回收率; W 为实验用样品灰量(g);

σ_A 、 σ_M 、 σ_E 、 σ_Y 、 σ_W 分别为样品中 Pu 同位素含量、样品灰鲜比、探测效率、放化回收率、实验用样品灰量的标准偏差;

C_s 、 C_b 分别为 α 能谱相应道区内样品加本底计数率和本底计数率;

t_s 、 t_b 分别为测量样品源和本底源(试剂空白)的时间。

本分析方法在实验用样品灰 10g、测量时间为 48h,放化回收率取 75% 的条件下,用 $L_D = K(8C_b/t_b)^{1/2}$ ^[7] 求得 $^{239+240}\text{Pu}$ 和 ^{238}Pu 最低检测限可达 $3.5 \times 10^{-5} \text{Bq/g}$ 灰 ($K = 1.645$)。

二、结果与分析

应用上述方法分析了我国 13 种主要食

物样品中 16 个样品的 $^{239+240}\text{Pu}$ 和 ^{238}Pu 含量,分析结果列于表 1。因样品加本底的总计数与本底计数接近,则测量结果的判据为 $K(2C_b/t_b)^{1/2}$ ^[7], $K = 1.645$ 。测量结果大于判断限者应表示为 $A \pm 1.96\sigma_A$ (95% 双侧置信区间);测量结果小于判断限者(或者等于判断限)应做评价性报告,以 $< A + 1.645\sigma_A$ 的 95% 单侧置信区间(上置信限)的形式报告结果^[8]。未检出者表示测量结果为零。

由表 1 看出,被调查样品中除辽宁猪肉、辽宁萝卜、江苏鲤鱼、广西茄子和广西大豆 Pu 放射性同位素含量低于判断限外,其余大部分食品样品中 $^{239+240}\text{Pu}$ 和 ^{238}Pu 含量都在 1×10^{-4} 到 $1 \times 10^{-3} \text{Bq/kg}$ 范围。同一种食品由于产地不同其放射性含量亦不相同,如宁夏大米 $^{239+240}\text{Pu}$ 和 ^{238}Pu 含量都比浙江大米高。从地理位置上看,北方省份如黑龙江、吉林、宁夏、山东等地食品中 Pu 放射性同位素含量比南方省份如浙江、四川、江苏、广西等地要高。这种现象的出现,可能与核爆炸试验放射性尘埃走向及放射性沉降物在土壤中蓄积程度有关;另外,北方气温偏低,农作物生长期较长也是食品中累积 Pu 放射性同位素较多的原因之一。茶叶样品中 Pu 放射性含量较高,这可能与灰样比较大 ($M_s = 56 \text{g/kg}$ 样,一般食品 5—10g/kg 样)有关。所测蔬菜样品中以菠菜 $^{239+240}\text{Pu}$ 和 ^{238}Pu 放射性含量最高,分别为 $7.60 \times 10^{-4} \text{Bq/kg}$ 和 $2.36 \times 10^{-4} \text{Bq/kg}$,比蔬菜以外的其他食品放射性含量也高。

三、讨论与结论

图 1 示出加入 ^{239}Pu 标准溶液的 5 g 白梨灰电沉积样品 α 能谱, $^{239+240}\text{Pu}$ (5.15 MeV) 和 ^{238}Pu (5.50 MeV) 的主要 α 分支能峰可以方便而清楚地分开。

为了检验食物中 Pu 放射性含量调查结果的准确度和可靠性,我们对加入 Pu 同位素示踪剂的 13 种不同样品和 10 个相同的样品

表 1 我国主要食物中 $^{239+240}\text{Pu}$ 和 ^{238}Pu 含量 ($\times 10^{-4}\text{Bq/kg}$)

样品号	品种	$^{239+240}\text{Pu}$	^{238}Pu
A ₁₆	宁夏大米	4.82 ± 2.55	0.81 ± 1.02
B ₂	黑龙江牛奶	1.20 ± 1.80	< 1.15
B ₄	黑龙江菠菜	7.60 ± 6.61	2.36 ± 3.12
B ₅	吉林玉米	2.05 ± 3.07	1.84 ± 1.74
B ₁₀	辽宁猪肉	< 1.89	< 0.50
B ₁₃	山东面粉*	4.09 ± 4.21	3.15 ± 2.61
B ₁₄	山东白菜	1.35 ± 1.78	0.73 ± 0.96
B ₁₇	辽宁萝卜	< 2.77	未检出
C ₃	四川白菜	< 1.12	0.98 ± 1.02
C ₄	四川面粉**	6.90 ± 3.93	1.80 ± 1.74
C ₉	江苏鸡蛋	2.61 ± 2.36	3.02 ± 1.74
C ₁₀	江苏鲤鱼	< 1.06	< 1.62
C ₁₁	浙江大米	1.58 ± 1.83	< 0.58
C ₁₂	浙江茶叶	74.1 ± 28.8	13.3 ± 11.0
C ₁₅	广西茄子	< 1.22	< 0.78
C ₁₆	广西大豆	< 1.13	未检出

* 样品分析用灰量 7.0g, ** 分析用灰 7.5g, 其余样品用灰均为 10g。

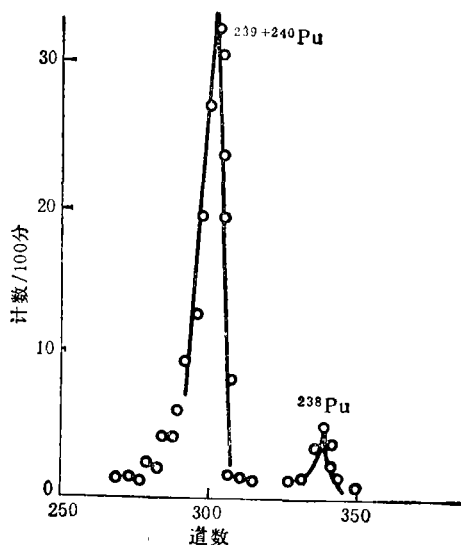


图 1 加入 ^{239}Pu 标准溶液的白梨灰 α 能谱

(大豆灰)用上述方法进行了分析。13 种不同食品样品的放化回收率在 70—90%, 大豆灰 10 次测定的平均回收率为 $79.7 \pm 12.0\%$, 说明分析方法对不同样品适应性强, 重复性好。同时对 4 个已知 ^{239}Pu 含量的样品灰做方法

准确性, 结果见表 2, 其测量值同已知值的偏差均小于 $\pm 5\%$ 。

$^{239+240}\text{Pu}$ 和 ^{238}Pu 的 α 能谱会受到 ^{210}Po (5.30 MeV)、 ^{228}Th (5.42 MeV)、 ^{241}Am (5.49 MeV) 和 ^{231}Pa (5.05 MeV) 的 α 射线干扰, 由于化学分离程序去污效果好, ^{210}Po 、 ^{228}Th 和 ^{241}Am 去污因数都在 10^3 数量级, 如表 3 所示。这就基本消除了这些核素对钚同位素 α 谱测量的干扰。至于 ^{231}Pa 对 $^{239+240}\text{Pu}$ 的能谱干扰问题, 由于天然存在的 ^{231}Pa 量非常少, 不会给测量结果带来严重误差。

表 2 方法准确性结果

样品	已知强度 (^{239}Pu , dpm)	测量强度 (^{239}Pu , dpm)	偏差(%)
茶叶	22.2	22.6	+2.0
大豆 ₁	11.1	10.6	-4.5
大豆 ₂	22.2	22.3	+0.5
大豆 ₃	22.2	22.3	+0.5

表 3 去污因数的测定结果^[9]

干扰核素	加入放射性 (cpm)	测得放射性 (cpm)	去污因数 ($\times 10^3$)
Th	1420	0.48	3.0
^{210}Po	1040	0.30	3.5
^{241}Am	2580	1.40	1.8

食物中钚同位素的含量测定误差主要来自放射性测量的统计涨落和放化回收率的校正的准确性。为了减少测量结果的误差, 可适当延长测量时间, 并采用合适的内示踪剂 (如 ^{236}Pu) 进行放化回收率校正。由于条件和时间所限, 未能采用合适的示踪剂, 测量样品源 α 能谱的时间仅为 48h, 所以测量结果误差较大。国外对生物样品 (苔藓) 电沉积源 ^{237}Np 的 α 谱测量时间长达 550h (150g 样品, 测量时间 $2 \times 10^5\text{s}$)^[9]。

全国食品放射性含量调查应用证明, 我们拟定的 Pu 放射性同位素联合分析方法, 灵敏度高、适应性强, 重复性好, 测量结果准 (下转第 40 页)

in general survey of technical chemicals and investigation of potential pollution sources.

Determination of ^{90}Sr , ^{137}Cs , Ca and K in Milk by Radiochemical and Chemical Method. Sha Lianmao, Wang Zhihui, Wang Fenghua (China Institute for Radiation Protection, Taiyuan): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(2), 1990, pp. 51

A method for determining low-level radioactive nuclides in milk for intercomparison by WHO-IRC is presented in this paper. The results show that the values of ^{90}Sr , ^{137}Cs , Ca concentration appear to be agreement with IRC reference values. Some problems concerning the effect on analytical accuracy have been discussed as well.

A Survey of $^{239+240}\text{Pu}$ and ^{238}Pu in Main Foodstuff of China. Han Shouling et al. (Liaoning Provincial Institute of Labour Hygiene, Shenyang): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(2), 1990, pp. 55

Radioactive plutonium isotopes in 16 samples of the main foodstuff collected from nine provinces and autonomous regions of China have been determined by means of radiochemical separation, electrodeposition and alpha-spectrum measurements. The results show that specific radioactivities of both $^{239+240}\text{Pu}$ and ^{238}Pu in the foodstuff vary from 1×10^{-4} Bq/kg to 1×10^{-3} Bq/kg, the concentrations of ^{238}Pu in foodstuff are less than $^{239+240}\text{Pu}$. However, by way of exception, the specific radioactivities of $^{239+240}\text{Pu}$ and ^{238}Pu in tea samples are 7.41×10^{-3} Bq/kg and 1.33×10^{-3} Bq/kg respectively.

Advances of Quantitative Structure Activity Relationship (QSAR) in Environmental Chemistry and Its Methodology. Bai Naibin (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(2), 1990, pp. 62

QSAR is a useful means in safety assessment of chemicals. This article describes its application background, fundamental principles, evolution, conception model, mathematical model and algorithm, from which the author and his assistants have developed a software package of applied quantum chemistry with a purpose of producing the molecular structure descriptors. In the software a chemical substance toxicity database has been carried out so as to acquire lots and lots of biological activity data of chemicals, and in order to set up the relationship between molecular structure and its biological activity, a pattern recognition software has been applied. Finally, the perspective of QSAR research in environmental chemistry has

been discussed in this article.

Microbial Degradation of Pesticides. Zheng Zhong (Zhejiang Agricultural University, Hangzhou): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(2), 1990, pp. 68

A general description on microbial degradation of pesticides is given in this review. The subject covers following aspects: isolation of the microbe-degraders, biodegradation pathway of some pesticides, and characteristics of microbial metabolism and involved enzymes. The practical approaches to biological detoxification of pesticides have also been discussed.

On the Environmental Characteristics and Changes in Northwestern Arid Area of China. Ma Ruijun (Department of Geography, Northwest Normal University, Lanzhou): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(2), 1990, pp. 76

With a comparative approach, the author discusses theoretically the arid causes in the northwestern area of China from the viewpoints of its formation course, space structure, heat and moisture conjunction, natural factors and human activities on the environment as well.

Fuzzy Comprehensive Assessment of Environmental Quality by Computer Performance. Liu Hui, Wang Feiyue (Wuhan University): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(2), 1990, pp. 81

This paper presents a fuzzy mathematical model designed for comprehensive assessment of environmental quality by means of IBM PC computer. The model has been applied successfully to the atmospheric environmental assessment in Wuhan.

Radioactive Impact Assessment of Returning the Coal-Ash Storage Sites of the Power Stations into Farmland. Wang Bing (Society of Environmental Protection of Handan Prefecture, Hebei Province): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(2), 1990, pp. 84

The radionuclide contents of coal ash from the power stations in Handan Area are higher than that in the local soil except ^{40}K . However, this situation doesn't affect the sites to be reformed into farmland. The results of detection show that radionuclide contents in wheat, maize and rice which were planted on the farmland are not different from those planted on ordinary ones, and the additional radiation dosage received annually by the peasants working in the coal-ash storage sites is only 1% of the limit stipulated by Chinese authorities concerned.

符的原因。

污水处理生产装置是连续进水的,污泥吸附洗涤剂的量最终要与进水中洗涤剂的浓

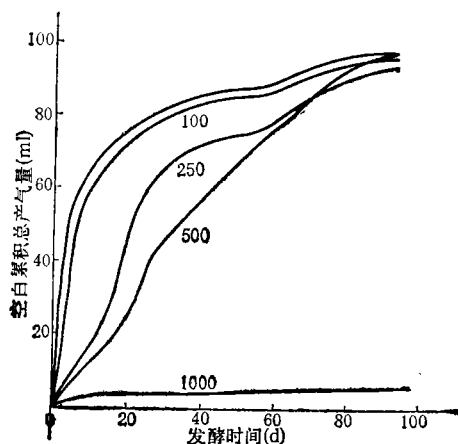


图5 洗涤剂 DG7 对厌氧发酵的影响

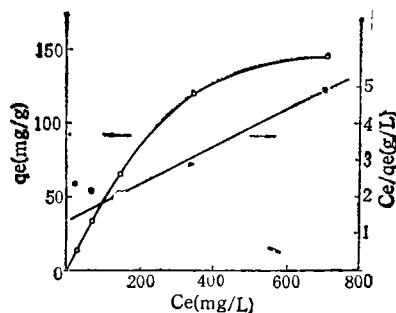


图6 污泥对洗涤剂 DG7 的吸附等温线

度相平衡,进水中洗涤剂的浓度不应超过能被甲烷菌驯化的极值。在静态试验中,平衡浓度则是试样中洗涤剂最终的残留浓度,因此对于生产装置,洗涤剂 DG7 的最大容许浓度应为表 2 中的 43—101mg/L,或取为 50—100mg/L,此值可供动态模型试验或生产运转中参考。

三、结论与建议

制裘工业产生的浸皮废水和洗皮废水,采用厌氧生物处理在技术上均为可行,其中水量最大的浸皮废水具有良好的厌氧降解性,处理过程中还可获得相当多的甲烷气,具有明显的经济效益。洗皮废水中的 DG7 洗涤剂不能厌氧降解,当其浓度不超过 50—100 mg/L 时,对厌氧生物处理无影响,若浓度超过时,则会危及厌氧处理过程。污泥对洗涤剂具有很强的吸附能力。

洗皮废水需与浸皮废水和其它污水合并进行厌氧生物处理,以降低进水中洗涤剂的浓度。浸皮和洗皮两工艺宜采用逆流用水方式,以减少废水量,提高废水中有机物的浓度,并可充分利用洗涤剂,减少水中洗涤剂的含量,为厌氧生物处理创造更有利条件。

参 考 文 献

[1] 邱培处,水处理技术,14(2),120(1988).

(收稿日期:1989年3月30日)

(上接第 57 页)

确可靠,解决了单纯化学方法不能分别测定 $^{239+240}\text{Pu}$ 和 ^{238}Pu 放射性含量问题。

参 考 文 献

- [1] Sakanoue, M. et al., Determination of Plutonium in Environmental Samples, *Rapid Methods for Measuring Radioactivity in the Environment*, 171, IAEA, Vienna, 1971.
- [2] Hampson B.L. et al., *Analyst*, 89, 877 (1973).
- [3] 郑汝宽,核防护, (6), 54(1980).
- [4] 韩寿岭,核仪器与方法, 5(4), 107(1985).

- [5] 《环境放射性监测方法》编写组,环境放射性监测方法, 51 页,原子能出版社,北京,1977 年.
- [6] 马俊杰等,辐射防护, 7(2), 128(1987).
- [7] 《海产食品放射性调查》编写组,海产食品放射性调查,第 35 页,原子能出版社,北京,1983 年.
- [8] Lochamy J.C., *The Minimum Detectable Activity Concept*, NBS 75th Anniversary Symposium Report, 1981.
- [9] Holm E. et al., *Method for Determination of ^{237}Np in Low Level Environmental Samples, Radioelement Analysis Progress and Problems*, 231, LYON W. S., Ann Arbor Science, U.S.A., 1980.

(收稿日期:1989年8月28日)