海洋贝类对 HTO 的吸收和结合态氚的形成动态

史建君[1] ,郭江峰[2] ,陈晖[1] ,李小云[1]
(1. 浙江理工大学理学院 ,杭州 310018 ; 2. 浙江理工大学生命科学学院 ,杭州 310018)

摘要 :为了探明 HTO 在海洋环境中的行为 ,采用同位素示踪技术研究了 5 种海洋贝类对 HTO 的吸收和贝类组织中结合态氚的形成动态 . 结果显示 :贝类组织中的氚以自由水氚(即 HTO) 和结合态氚形式存在 ,以自由水氚为主 ,其量占贝类中总氚比活度的 97. 4 %以上 , 结合态氚的含量很低 ,仅占贝类中总氚比活度的 0. 4 % ~ 2. 6 % .海洋贝类对自由水氚的吸收速度非常快 ,仅 2h 有 3 种贝类(青蛤 、紫贻贝和焦河蓝蛤) 已达最大值 .结合态氚的形成和积累随时间呈缓慢增长的趋势 .富集系数(CF) 值分析表明 ,海洋贝类对 HTO 没有明显的富集作用 .

关键词 :HTO; 海洋贝类 ; 结合态氚 ; 富集系数
中图分类号 :X591 文献标识码 :A 文章编号 :0250-3301(2005) 04-0177-04

Uptake HTO from Seawater by Seashell and Formative Dynamics of Bound Tritium in Seashell

SHI Jian-jun[1] , GUO Jiang-feng[2] , CHEN Hui[1] , LI Xiao-yun[1]
(1 .Institute of Science , Zhejiang Sci-Tech University , Hangzhou 310018 , China ; 2 . College of Life Sciences , Zhejiang Sci-Tech University , Hangzhou 310018 , China)

Abstract : Uptake HTO from seawater by five kinds seashell and formative dynamics of bound tritium in organ of seashell are studied by using the isotope-tracer techniques in order to get a better understanding of the marine environmental behavior of HTO. The results show that the tritium in seashell exists in free water tritium and bound tritium form . The free water tritium is main form ; its content observed was more than 97 .4 % of total tritium . The bound tritium content was very lower , only being 0 .4 % ~ 2 .6 % in total tritium . The speed of HTO untaken by seashell is very rapid , specific activity of HTO in three kinds seashell had reached their maximum only 2 h after treatment . The bound tritium in seashell increases slowly with time . The results of analysis of concentration factor (CF) values indicate that HTO would not concentrate in the seashell .

Key words : HTO; seashell ; bound tritium ; CF values

HTO(氚水) 是压水堆核电站主要的放射性流出物 ,同时也是放射性核素氚(T) 在环境中的主要存在形式 .除了核电站运行产生的排放物外 ,核试验也会向环境中释放大量的氚[1] .释放到环境中的 HTO 参与自然水的循环 ,可以被生物圈中的一切有机体摄取 ,并参与体内水的代谢 , 以自由水氚和结合态氚的形式滞留于生物体内 ,从而对生物体产生内照射 .氚虽属低毒 ,但其同位素氢(H) 是生命细胞中最普遍存在的一种元素 ,它对环境和生物体可能产生的影响不容忽视 ,已有试验表明受到不同剂量氚水照射的实验鼠各方面的行为都表现出明显的差异[2] . HTO 已成为人类在利用核能时影响环境的主要核素之一 . HTO 在农业生态环境中的迁移 、积累和行为动力学方面已有一些研究报道[3 ~10] ,但在海洋生态环境中的行为特征研究甚少[11] .然而 ,为了实现核电的持续发展和保持高质量环境的完美统一 ,研究 HTO 的环境行为是一项亟待开展的工作 ,本文以 5 种海洋贝类(扁玉螺 、菲律宾蛤仔 、青蛤 、紫贻贝和焦河蓝蛤) 为试验生物 ,研究其对 HTO 的吸收和结合态氚的形成动态 ,为 HTO 进入海洋生态环境中的安全性评价提供科学依据 .

1 材料与方法

1.1 HTO 、海洋贝类和海水

HTO 由中国原子能研究院同位素研究所提供 ,放射性比活度为 3.7×10^7 Bq/ mL ,放射化学纯度大于 95 % ,使用前稀释 20 倍得 1.85×10^6 Bq/ mL 的 HTO .扁玉螺(*Neverita didyma*) 、菲律宾蛤仔(*Ruditapes philippinarum*) 、青蛤(*Cyclina sinensis*) 、紫贻贝(*Mytilus edulis*) 和焦河蓝蛤 (*Potamocorbula ustulata*) 购自杭州市水产品市场 .供试海水的盐度为 28 ,按 2 份海水加 1 份淡水的比例配成盐度为 18. 6 混合海水 .

收稿日期 :2004-09-06 ;修订日期 :2004-12-24
基金项目 :国家自然科学基金资助项目(39870150) ;浙江省自然科学基金资助项目(398032)
作者简介 :史建君(1961 ~) ,男 ,教授 ,主要从事同位素示踪和放射生态学研究 .

1.2 试验方法

试验在 3 只 0.6 m × 0.5 m × 0.4 m 的模拟玻璃池中进行.每池内装黄沙(使用前用水冲洗干净) 12.5kg,盐度为 18.6 的混合海水 21 L,静置 24h 后加入 5 mL 比活度为 1.85×10^6 Bq/ mL 的 HTO,并谨慎搅拌均匀,约合 HTO 引入时海水中的平均比活度为 440.5Bq/ mL.然后依次放入扁玉螺 250g(约 72 只)、菲律宾蛤仔(约 76 只)、青蛤(约 63 只)、紫贻贝(约 45 只)和焦河蓝蛤(约 190 只)各 500g.

1.3 采样

于 HTO 引入后 2、4、6、12、20、30、48、72、96h 采样.每池随机取扁玉螺 5 只、菲律宾蛤仔 7 只、青蛤 7 只、紫贻贝 5 只和焦河蓝蛤 21 只,用清水冲洗后用吸水纸吸去表面水,然后解剖取出贝肉分别装入 100 mL 梨形蒸馏瓶中(每种样品 3 个重复)秤量后待处理.用移液枪每池随机选取 4 点各吸水样 5 mL,合计 20 mL 注入 28 mL 的玻璃瓶中待测量.梨型瓶皆及时用塞子塞紧,以防蒸发损失.

1.4 自由水氚提取

自由水氚采用恒温蒸馏法提取,装置如图 1 所示,一组由 6 套蒸馏器组成,可同时蒸馏 6 个样品.方法为:在 100 mL 梨型瓶中装入待提取的样品,然后在 130 ℃油浴(液状石腊)上蒸馏 8 ~ 10h,收集馏出水并分别吸取 0.8 mL 注入装有 8 mL 闪烁液和 2.5 mL 乙二醇乙醚的测样瓶中.馏出水量由蒸馏前后样品的重量差得到.闪烁液配方为:7g PPO + 0.5g POPOP + 乙二醇乙醚 300 mL + 二甲苯 700 mL.

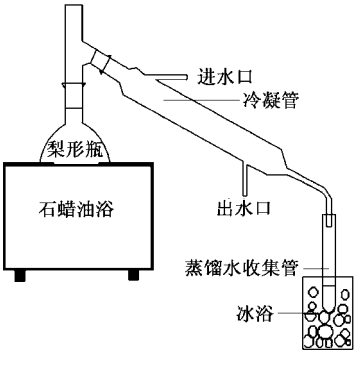

图 1 自由水氚蒸馏装置

Fig.1 The distiller equipment of free water tritium

1.5 结合态氚提取

将蒸馏后的样品(蒸渣)置于 100 ℃的烘箱中以彻底去除残存的自由水氚,然后称取 0.200g 蒸渣在 OX-600 型生物氧化燃烧仪上于 850 ℃下燃烧 3 min,通氧量和清洗氮气的通气量皆约 350 mL/ min,接收液为上述闪烁液,以提取样品中的结合态氚.

1.6 测量

上述所有样品的放射性测量皆在 Wallac 1400DSA 液闪仪上测定,测量误差控制在 5 %以内,测量结果经蒸馏或燃烧回收率校正[12]后换算成样品鲜样的比活度.

2 结果与讨论

2.1 海水中 HTO 的变化动态

海水中 HTO 的比活度随时间延长而减少(图 2),起始阶段(0 ~ 6h)下降很快,至 6h 时已降至原初比活度的 73.8 %,而后呈缓慢下降趋势(6 ~ 96h),至试验结束时(96h)也只降至原初比活度的 62.6 %.对图 2 数据分段回归分析表明:海水中 HTO 的比活度 C 在起始阶段(0 ~ 6h)与时间 t 间呈单项指数负相关,而后呈线性负相关,拟合方程如(1)和(2)式:

当 $0 < t < 6\,h$ 时, $C = 430.2e^{-0.05t}$

$r = 0.980 \quad m = 9$ (1)

当 $6 < t < 96\,h$ 时, $C = 320.9 - 0.36t$

$r = 0.865 \quad m = 9$ (2)

对上述方程求导数,得海水中 HTO 的比活度随时间的下降速率在起始阶段(0 ~ 6h)为 $21.5e^{-0.05t}$ Bq/(g·h),这一速率是随时间而变化的,在该阶段下降速率介于 21.5Bq/(g·h)与 15.9 Bq/(g·h)之间.在线性下降阶段(6 ~ 96h),下降速率为 0.36Bq/(g·h),远小于起始阶段的下降速率.

海水中的 HTO 比活度由于海洋贝类的吸收、自然蒸发随时间而减少.在起始阶段(0 ~ 6h),由于时间间隔较短,自然蒸发的量很少,其比活度的快速下降主要是由海洋贝类的快速吸收 HTO 引起的(表 1),而后的线性下降则主要是 HTO 自然蒸发的结果.其在海水中的行为与金属离子态的放射性核素 ^{89}Sr、^{95}Zr 和 ^{134}Cs 有很大的不同[13~15],底泥对金属离子具有较强的吸附作用[16],^{89}Sr、^{95}Zr 和 ^{134}Cs 因被底泥吸附致使它们在水体中的浓度呈快速下降,且逐渐趋向于 0.而水体中的 HTO 主要以分子态的形式存在,底质(沙)对其几乎没有吸附作用,所以表现出与 ^{89}Sr、^{95}Zr 和 ^{134}Cs 不同的下降趋势.

2.2 HTO 在海洋贝类中的积累动态

海洋贝类对 HTO 的吸收速度非常快(表 1),仅 2h 有 3 种贝类(青蛤、紫贻贝和焦河蓝蛤)已达最大值,其他 2 种贝类也已上升至峰值的 62 %(扁玉螺)

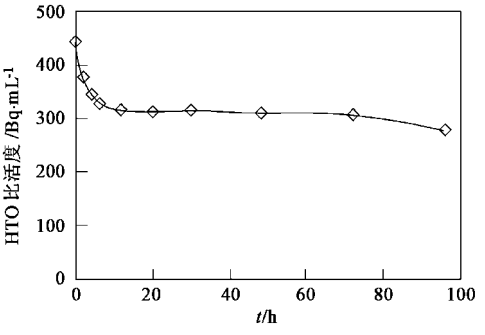

图 2　海水中 HTO的变化动态

Fig .2　The dynamic of HTO in seawater

和 56 %(菲律宾蛤仔) .不同种类的贝类吸收速度略有不同, 扁玉螺和菲律宾蛤仔吸收速率略慢一些, 分别于第 6h 和第 30h 达到峰值(335.8Bq/ g 和 350.0Bq/ g) , 青蛤、紫贻贝和焦河蓝蛤吸收极快,均在第 2h 达其峰值(334.8Bq/ g、337.1Bq/ g 和 329.6Bq/ g) ,这主要与贝类的生物组织结构和吸水能力的大小有关,吸水能力越大,与海水中的 HTO 交换越快,达峰值的时间就越短.

5 种贝类的峰值比活度介于 329.6Bq/ g 和 350.0Bq/ g 之间,与海水中的比活度比较接近,这一现象反映出贝类中的 HTO 主要是通过贝类吸水交换而进入其体内的,而金属离子态的放射性核素主要通过离子吸收进入生物体和离子吸附而附着在生物组织表面[17],它们进入生物体的途径和机理有很大的不同.

贝类中 HTO 比活度达峰值后,均随时间呈缓慢的下降,其下降趋势和速率与海水中 HTO 线性下降阶段(6 ~ 96h) 相似.对表 1 中达峰值后的数据进行线性回归分析表明:贝类中 HTO 比活度 C 在

表 1　海洋贝类中 2 种形态氚(自由水氚和结合态氚)随时间的变化动态[1)] / Bq·g^{-1}

Table 1　The change dynamic of two forms of tritium(free water tritium and bound tritium) in seashell with time/ Bq·g^{-1}

时间/ h	扁玉螺	菲律宾蛤仔	青蛤	紫贻贝	焦河蓝蛤
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2	209.3(2.2)	195.7(1.3)	334.8(2.6)	337.1(1.4)	329.6(2.9)
4	213.0(2.6)	225.3(2.0)	316.4(2.2)	297.4(1.6)	293.0(3.1)
6	335.8(2.9)	251.9(1.6)	300.1(2.2)	282.6(2.0)	279.7(3.2)
12	280.3(2.4)	233.7(1.4)	269.9(2.1)	266.0(2.7)	283.1(2.9)
20	257.1(3.8)	254.2(1.9)	268.2(3.6)	269.9(2.5)	275.2(4.1)
30	258.8(3.1)	350.0(1.6)	254.9(3.3)	263.8(2.8)	256.6(4.1)
48	247.3(4.6)	307.8(2.0)	232.0(2.8)	257.7(2.8)	265.5(4.1)
72	220.4(5.5)	291.1(2.7)	236.2(3.9)	253.0(5.2)	244.9(5.0)
96	217.1(4.1)	284.5(3.8)	234.0(6.2)	242.3(6.2)	224.1(6.0)

1)表中数据为自由水氚(即 HTO) ,括号内的数据为结合态氚,二者之和为总氚比活度.

达峰值后的变化与时间 t 间呈线性负相关,拟合方程如下:

扁玉螺: $C = 301.2 - 1.03t$　$r = 0.850$; 比活度随时间的下降速率为 1.03Bq/ (g·h)

菲律宾蛤仔: $C = 365.7 - 0.93t$　$r = 0.910$; 比活度随时间的下降速率为 0.93Bq/ (g·h)

青蛤: $C = 301.8 - 0.93t$　$r = 0.822$; 比活度随时间的下降速率为 0.93Bq/ (g·h)

紫贻贝: $C = 295.1 - 0.64t$　$r = 0.748$; 比活度随时间的下降速率为 0.64Bq/ (g·h)

焦河蓝蛤: $C = 297.9 - 0.79t$　$r = 0.873$; 比活度随时间的下降速率为 0.79Bq/ (g·h)

5 种海洋贝类中 HTO 比活度随时间的下降速率介于 0.64Bq/ (g·h) 与 1.03Bq/ (g·h) 范围内,与海水中线性下降阶段(6 ~ 96h) 的下降速率比较接近.这些迹象揭示出海洋贝类中 HTO 比活度与海水中 HTO 比活度存在着强烈的相关性.

贝类中的氚以自由水氚(即 HTO) 和结合态氚形式存在(表 1 中括号内的数据为结合态氚) , 结合态氚的形成和存在表明 HTO 中的氚与海洋贝类组织中的氢发生了同位素交换. 贝类对氚的积累以自由水氚为主,其量占贝类中总氚比活度的 97.4 %以上, 结合态氚的含量很低(表 2) ,仅占贝类中总氚比活度的 0.4 % ~ 2.6 %.

对表 2 数据回归分析表明:结合态氚百分含量 Y 与时间 t 间呈线性正相关,拟合方程为:

扁玉螺: $Y = 0.974 + 0.014t$　$r = 0.848$; 结合态氚百分含量随时间的增长速率为 0.014 %/ h

菲律宾蛤仔: $Y = 0.595 + 0.005t$　$r = 0.675$; 结合态氚百分含量随时间的增长速率为 0.005 %/ h

青蛤: $Y = 0.673 + 0.017t$　$r = 0.934$; 结合态氚百分含量随时间的增长速率为 0.017 %/ h

紫贻贝: $Y = 0.486 + 0.020t$　$r = 0.968$; 结合态氚百分含量随时间的增长速率为 0.020 %/ h

焦河蓝蛤: $Y = 0.948 + 0.016t$　$r = 0.962$;结合态氚百分含量随时间的增长速率为 0.016 %/ h

5 种海洋贝类中结合态氚百分含量随时间的增长速率介于 0.005 %/ h 与 0.020 %/ h 范围内,数值

很小,表明贝类中的结合态氚随时间呈缓慢增长的趋势.这与以往的一些研究结果相一致[6].

表 2 海洋贝类中结合态氚的百分含量[1)]/ %

Table 2 Bound tritium content in the seashell/ %

时间/ h	扁玉螺	菲律宾蛤仔	青蛤	紫贻贝	焦河蓝蛤
2	1.0	0.7	0.8	0.4	0.9
4	1.2	0.9	0.7	0.5	1.0
6	0.9	0.6	0.7	0.7	1.1
12	0.8	0.6	0.8	1.0	1.0
20	1.5	0.7	1.3	0.9	1.5
30	1.2	0.5	1.3	1.1	1.6
48	1.8	0.6	1.2	1.1	1.5
72	2.4	0.9	1.6	2.0	2.0
96	1.9	1.3	2.6	2.5	2.6

1)结合态氚的百分含量 = 结合态氚比活度(Bq/ g) / 总氚比活度(Bq/ g) × 100 %

自由水氚在生物体中以氚水自由分子的形式存在,易于进入和离开组织细胞,并且也易受环境中氚水浓度的直接影响.而结合态氚在生物体中以与有机物结合的形式存在,是 HTO 中的氚与生物组织中的氢发生同位素交换而形成的,已成为组织细胞的一部份. 结合态氚在组织细胞中形成很慢,但一旦形成就不易象自由水氚那样容易离开组织细胞,所以海洋贝类对结合态氚的积累要比对自由水氚的积累更少更慢.不同形态的氚由于其生物化学性质的差异使它们在海洋贝类中的积累量和积累趋势有明显不同.

表 3 海洋贝类对 **HTO**的富集系数**(CF**值**)**[1)]

Table 3 Concentration factor values of HTO in seashell

时间/ h	扁玉螺	菲律宾蛤仔	青蛤	紫贻贝	焦河蓝蛤
2	0.56	0.52	0.89	0.89	0.88
4	0.62	0.66	0.92	0.87	0.86
6	1.04	0.78	0.93	0.88	0.87
12	0.91	0.75	0.87	0.86	0.92
20	0.84	0.82	0.88	0.88	0.90
30	0.83	1.11	0.82	0.84	0.83
48	0.81	1.00	0.76	0.84	0.87
72	0.74	0.97	0.79	0.85	0.82
96	0.80	1.04	0.87	0.90	0.83

1)富集系数(CF 值) = 生物中的总氚比活度(Bq/ g) / 水中 HTO 比活度(Bq/ mL)

HTO的生物学性质类似于普通水,它被生物体吸收后参于了生物的各种新陈代谢过程, 5 种海洋贝类对 HTO的 CF 值除个别略大于 1 外,其余均小于 1(表 3) ,表明海洋贝类对 HTO 没有明显的富集作用,这与有关缢蛏的研究结果相一致[6].

3 结论

(1) 海洋贝类对 HTO 的吸收速度非常快,仅 2h 有 3 种贝类(青蛤、紫贻贝和焦河蓝蛤) 已达最大值,其他 2 种贝类也已上升至峰值的 62 %(扁玉螺) 和 56 %(菲律宾蛤仔) .

(2) 5 种贝类的峰值比活度与海水中的比活度比较接近,这一现象反映出贝类中的 HTO 主要是通过贝类吸水交换而进入其体内的,与金属离子态的放射性核素进入生物体的途径和机理有很大的不同.且对 HTO 的 CF 值除个别略大于 1 外,其余均小于 1,表明海洋贝类对 HTO 没有明显的富集作用.

(3) 贝类中的氚以自由水氚和结合态氚形式存在, 结合态氚的形成和存在表明 HTO 中的氚与海洋贝类组织中的氢发生了同位素交换. 贝类对氚的积累以自由水氚为主,其量占贝类中总氚比活度的 97.4 %以上, 结合态氚的含量很低,仅占贝类中总氚比活度的 0.4 % ~ 2.6 %,结合态氚的形成和积累随时间呈缓慢增长的趋势.

参考文献:

[1] Hisamatsu S, Inoue Y, Takizawa Y. Organically bound tritium concentration in unhulled rice samples harvested between 1979 to 1991[J]. Journal of Radiation Research, 1994, **35**: 112 ~ 115.

[2] Wang B, Zhou X. Effects of prenatal exposure to low-dose β radiation from tritiated water on the neurobehavior of mice[J]. Journal of Radiation Research, 1995, **36**: 103 ~ 111.

[3] 王寿祥, 陈传群, 张永熙,等. 氚水在模拟水生-陆生生态系中的迁移和分布[J]. 生态学报, 1994, **14**(4): 402 ~ 407.

[4] 史建君, 陈晖.青菜-土壤生态系统中氚水的消长与分布动态[J]. 生态学报, 2002, **22**(8): 1260 ~ 1265.

[5] 史建君, 陈传群, 王寿祥,等. 氚水在大豆-土壤系统中的迁移与分布[J]. 环境科学, 2001, **22**(1): 117 ~ 119.

[6] Jenner C F. Transport of tritiated water and ^{14}C labeled assimilate into grains of wheat. Ⅱ. Independence of entry of ^{14}C labeled assimilate and THO[J]. Australia Journal of Plant Physiology, 1985b, **12**(6): 587 ~ 594.

[7] Jenner C F. Transport of tritiated water and ^{14}C labeled assimilate into grains of wheat I. Entry of THO through and in association with the stalk of the grain[J]. Australia Journal of Plant Physiology, 1985a, **12**(6): 573 ~ 586.

[8] Takeda H, Iwakura T. Incorporation and distribution of tritium in rats exposed to tritiated rice or tritiated soybean[J]. Journal of Radiation Research, 1992, **33**: 309 ~ 318.

[9] 陈传群, 王寿祥, 张永熙,等. 氚水在模拟水稻田中的消长动力学[J]. 环境科学学报, 1994, **14**(2): 206 ~ 211.

[10] 井上义和. 环境トリチウム研究の最近の动向[J].日本原子力学会志, 1989, **31**(7): 791 ~ 795.

[11] 孙平跃, 史建君, 李明云,等. 氚水在模拟海水生态系统中的积累、迁移和消长[J]. 环境科学学报, 2002, **22**(5): 609 ~ 613.

[12] 史建君. 两种形态氚的提取及测量方法研究[J]. 核农学报, 2001, **15**(3): 163 ~ 166

[13] 张永熙, 王寿祥, 陈传群,等. 模拟池塘中^{89}Sr的迁移和积累[A]. 见(In): 陈传群, 王寿祥, 徐寅良,等. 放射生态学论文集[C]. 北京:原子能出版社, 1995. 30 ~ 38.

[14] Shi J J, Guo J F, Chen H. Distribution and Migration of ^{95}Zr in Marine Ecosystem[J]. Water, Air and Soil Pollution, 2003, **149**: 177 ~ 187.

[15] 徐寅良, 陈传群, 孙志明,等. ^{134}Cs 在水-鱼-底泥中的消长和分配[J]. 浙江农业大学学报, 1990, **16**(4): 400 ~ 406.

[16] 刘立丽, 史建君, 赵希岳,等. ^{95}Zr 在土壤中淋溶与垂直迁移的研究[J]. 环境科学, 2001, **22**(6): 95 ~ 98.

[17] Shi J J, Guo J F, Chen H. Dynamics of ^{95}Zr in the Rice/ Water/ Soil System[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2002, **56**: 735 ~ 740.