^{14}C-生物碱在模拟水环境中暴露行为的研究

戴树桂　王菊先　饶　欣
（南开大学环境科学系）

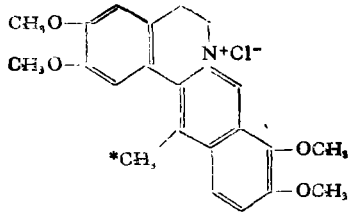
摘要　本文采用同位素示踪技术和室内模拟微生境研究了 ^{14}C-盐酸脱氢延胡索碱在好氧、厌氧水环境中的行为；对水、绿藻、藻及底泥中的残留量进行了分析；并用 TLC 分离出了水体及底泥中的转化产物．结果表明：该生物碱进入水环境后向底泥相转移是其主要迁移途径，最终在底泥上的残留量占 85% 以上，光及底泥微生物对该生物碱的转化起了一定作用．

随着人工合成化学品的日益增多，水体污染问题已越来越为人们所关注，尤其是一些难降解的有毒有机污染物在环境中半衰期较长，在食物链及水环境中容易积累．生物碱属于有毒危险品中的一大类，常带有剧毒性[1]，所以研究这类污染物在水环境中的暴露行为，可以客观地评价其危险性，也为合理地治理污染提供科学依据．目前国外已广泛采用同位素示踪技术研究有毒有机物在环境中的行为和效应[2,3]，而该技术在我国环境科学领域中多运用于农药方面[4,5]，对农药以外的难降解有机污染物却研究较少．本实验采用实验室三相（气相、水相、底泥相）模型的环境归宿筛分系统，应用 ^{14}C 同位素示踪技术研究了盐酸脱氢延胡索碱在水环境中的迁移，以及生物、非生物累积作用，并用薄层色谱（TLC）结合放射性测量分离出了转化产物．

实　　验

1. 材料与装置

实验用 ^{14}C-生物碱（天津市药检所合成）比放射性为 0.96mci/mmol，化学纯度为 96—99%，^{14}C-盐酸脱氢延胡索碱的化学结构为：



模拟水环境采用 500ml 加塞玻璃锥形瓶（图 1），瓶内底泥高度占水体的 1/5，分别向瓶内通以空气和氮气，模拟环境好氧及厌氧条件，系统带-CO_2 捕集管，收集释放的 $^{14}CO_2$．光源为八支 40W 的日光灯，在好氧水环境中接种绿藻及藻，然后向各系统水中加入标记的及非标记的生物碱，实验期间，每隔两天采集水样分析，第 20 天，分析底泥及绿藻、藻中的生物碱含量．

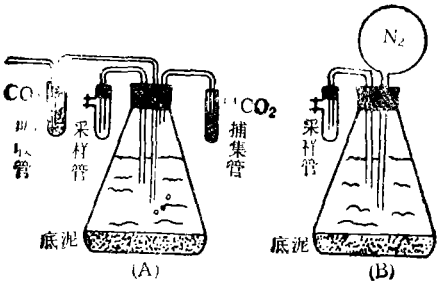


图 1　模拟系统装置图

2. 放射性样品的预处理

水样经 4000 转/min 离心，取上清液 0.3ml，直接测定其放射性，(Beckman LS 9800 液体闪烁计数仪，PPO、萘、二氧六环闪烁液)。

测定底泥的生物碱，将底泥风干、混匀、称取 10g，先后用丙酮、氯仿、乙醚在超声波下萃取 10min，测量萃取液的放射性。将萃取后的底泥干燥，准确称取 500—600mg，在生物氧化仪上燃烧后，测量吸收液的放射性，得到结合在底泥上的生物碱含量。

将大型绿藻水棉及藻用吸管吸出，在蒸馏水中洗净，风干，准确称量 40—50mg，经生物氧化仪燃烧后，生成的 $^{14}CO_2$ 用吸收液吸收，测定吸收液的放射性，得到绿藻及藻中吸收的生物碱含量。

系统中释放的 $^{14}CO_2$，经 10ml0.05mol 的 NaOH 溶液吸收后，用乙酸中和至 pH 为中性，定量移取 0.3ml，测定放射性。

结果与讨论

1. ^{14}C-生物碱在水环境中的迁移

化合物进入模拟水环境后，很快就从水中迁移出去，在实验浓度下，化合物的迁移均在 40h 以内即达平衡(图 2)，除浓度较低者 0.64ppm 外，高浓度的半衰期均在 20h 以内，但达到平衡时，水中的残留浓度仍在 0.13—0.38ppm 之间，这可能是由于该生物碱具有季胺盐结构，在水中的溶解性较强之故，也导致了初始浓度较低时，在实验的 168h 时间内水中生物碱含量尚未达到半衰期。20d 实验期后，通过分析该生物碱在各相中的含量(表

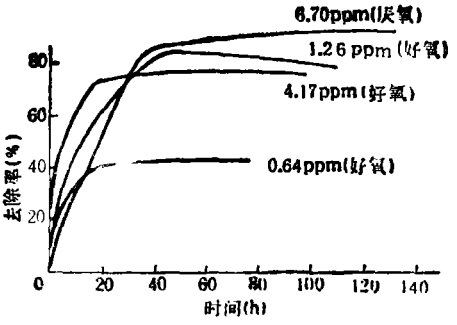


图 2　^{14}C-生物碱在水环境中的去除率-时间关系

1) 表明，最终生物碱在水相中的含量占 10% 左右，而底泥相中的含量占 85% 以上，说明底泥对该生物碱有较强的吸附作用，生物碱进入水环境后向底泥中转移是其主要的迁移途径。

2. ^{14}C-生物碱在水环境中的生物、非生物累积作用

实验表明(表 2)，该生物碱在绿藻、藻、底泥中均有累积作用。随着实验浓度的增高，生物碱在各相中的浓度也随之加大(图 3)。从它们的累积常数看出，其中以绿藻的累积程度最大，其次是底泥。值得注意的是，生物碱只有一小部分吸附在底泥表面，大部分是以结合态形式存在的。绿藻是食物链中的低级形态，生物碱在食物链中的累积作用不可忽视。

3. 不同水环境下生物碱的分布

本文实验了厌氧条件下生物碱的迁移情况，与好氧条件比较，生物碱在水中的残留量相对减小了(表 2)；而底泥的吸附态含量增加了，即厌氧条件下底泥的累积常数比好氧

表 1　实验终点各相所占放射性百分比(%)

实验条件	原水浓度 (ppm)	水　相	绿　藻	藻	底泥吸附态	底泥结合态	$^{14}CO_2$	回收率 (%)
好氧	0.64	13.87	0.12	0.06	5.93	79.98	0.03	64.04
好氧	1.26	11.16	0.07	NA	<0.01	87.70	ND	98.93
好氧	4.17	10.57	0.34	0.01	7.65	81.44	0.04	100.06
厌氧	6.70	3.55	——	——	12.80	83.65	——	85.58

注：NA—未分析；ND—未检出。

表 2　生物碱在各相中的终点浓度及累积常数 k*

实验条件	水相		生物相				底泥相				气相
	起点 (ppm)	终点 (ppm)	绿藻		藻		吸附态		结合态		$^{14}CO_2$ 以 $Na_2{}^{14}CO_3$ 计 (ppm)
			(ppm)	k	(ppm)	k	(ppm)	k	(ppm)	k	
好氧	1.26	0.13	0.38	2.9	NA	NA	0.02	0.2	1.99	15.3	ND
好氧	5.33	0.45	5.53	12.3	3.95	8.8	0.37	0.8	5.02	11.2	0.013
好氧	9.97	1.05	164.35	156	6.10	5.8	1.48	1.4	15.71	15.0	0.014
厌氧	9.93	0.30	——	——	——	——	2.11	7.0	13.81	46.0	——

* 累积常数 k 为终点时各相中的浓度与水相中的浓度之比.

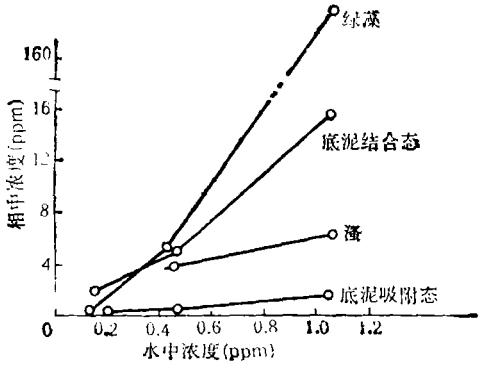


图 3　生物碱水中浓度与迁移至各相中浓度的相关性

条件大. 两个实验中所用底泥的性质是相同的，而底泥对生物碱的吸附作用有差别，因此，其吸附作用可能不仅有物理化学的，还有微生物的作用，究竟是何种原因造成其吸附量的变化尚不清楚，但厌氧条件确实促进了生物碱向底泥相迁移.

4. ^{14}C-生物碱在水环境中的转化

通过 TLC 分析水体及底泥提取液，展开后的薄层板经紫外 254nm 灯照射后，每隔 1cm 将硅胶刮入闪烁杯中，加入闪烁液，进行放射性测量. 结果表明，在好氧及厌氧水环境中，生物碱均发生转化作用，转化产物既有放射性又具有荧光(图 4, 5)，说明该转化产物的结构中仍带有原结构中的取代甲基，且仍具有共轭结构. 为证明光对其转化的影响，进行了生物碱在蒸馏水中直接光照及避光对照实验，结果直接光照水中也有转化产物，而避光水体中无转化产物，说明光照对其

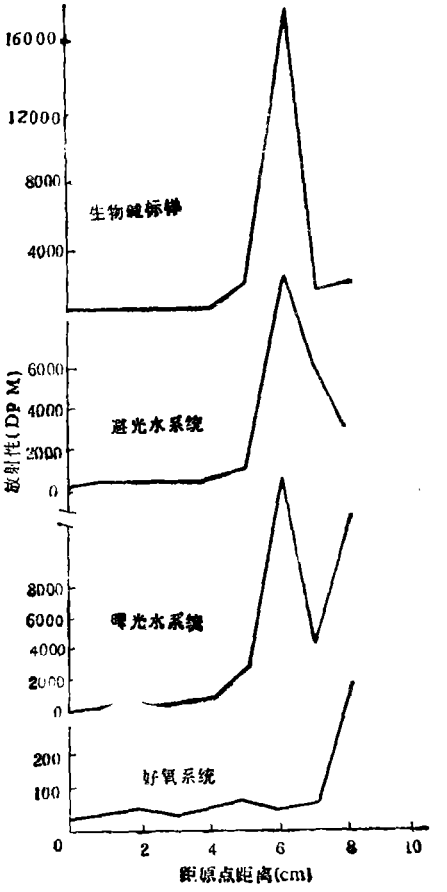


图 4　各系统水体提取物的 TLC 放射性谱图
展开剂氯仿/乙醇(75/25)

转化起一定作用. 展开后的薄层板在紫外灯照射下，生物碱原形呈现绿色荧光斑点，而转化产物呈蓝紫色荧光斑点. 考虑到该生物碱具有氮杂多环共轭结构，推论出转化作用可能使其共轭体系中的共轭数目减少，而使荧

R_f	生物碱标样	好氧水样	厌氧水样	好氧底泥	厌氧底泥
0.96		●	●	●	●
0.92					●
0.85		●	●		
0.22	●	●	●		

图 5　水体及底泥提取液的 TLC 谱示意图
二次展开系统 a) 氯仿/乙醇(80/20) b) 苯/丙酮(90/10)

光向短波长方向移动。

环境条件不同时，转化产物也不尽相同。图 5 表明厌氧底泥上的转化产物不同于好氧底泥，说明环境条件变化，既影响该生物碱的迁移过程，也影响其转化机制。

结　　论

1. ^{14}C-生物碱进入水环境后，很快就从水相迁移至底泥相，85% 的生物碱结合在底泥上，该生物碱向底泥相转移是主要的迁移途径，但也可以通过水生生物富集，厌氧条件可促进生物碱向底泥相迁移。

2. ^{14}C-生物碱在迁移过程中，伴随有转化发生，光对其转化起促进作用。

注：此项目为国家自然科学基金委员会支持和资助项目的前期工作。

参 考 文 献

[1] 冯日　博著，《公害与毒物、危险物》(有机篇)，674，石油化学工业出版社，北京，1978.
[2] Allan R. et al., *Environ. Sci. & Tech.*, 9, 668—672(1975).
[3] Carter K. Schuth. et al., *J. Agr. Food Chem.*, 22, 999—1003(1974).
[4] 甘剑英、陈子元，环境科学学报，6(3)，263(1986).
[5] 朱国秀、尹力上，环境科学，6(3)，11(1985).

(收稿日期：1988 年 10 月 13 日)

关于高斯烟羽模式在高架源、大粗糙度地形条件下有效性的研究

胡二邦　　李逸开
(核工业工程防护研究所)

摘要　基于联邦德国卡尔斯鲁厄核研究中心 19 次高架 (H = 160m) 大气弥散实验资料，应用相关分析和符合指数 d 对轴向归一化扩散因子的预测值 X_p 和观测值 X_0 进行了统计比较，以检验高斯烟羽模式在高架源、大粗糙度地形条件下的有效性。研究中采用了四类稳定度分类方法和两组扩散参数系。结果表明符合指数 d 的预测性能好于相关系数 r。

关于环境迁移模式有效性这一问题的研究近来越来越引起人们的关注。美国的 W. Miller 在 80 年代初利用汉福特的萤光粒子地面释放的实测资料检验了地面源、平坦地形条件下大气扩散计算中最广泛应用的高斯烟羽模式的精度[1,2]。

与此同时，不少科学家就检验模式有效性的统计学指标开展了研究[3~6]。提出了符合指数 d 这一优于相关分析的新概念。本文在原有工作基础上应用符合指数 d 等统计学指标，根据联邦德国卡尔斯鲁厄核研究中心(简称 kfk)、160 米高架释放示踪实验资料对高斯烟羽模式在高架源、大粗糙度地形条件下的有效性作了进一步的探讨。研究中采用了四组不同的稳定度分类方法和两组扩散参数系。

Abstrcts

HUANJING KEXUE Vol. 10 No. 6, 1989
Chinese Journal of Environmental Science

Study on Oxidation and Hydrolysis of Cyanides in Wastewater

Zhao Jianfu(Department of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing); *Wang Yunxiu*(Basic Division, Shandong Polytechnic University, Jinan)

The aim of this work is to explore oxidation and hydrolysis of cyanides in wastwater under the condition of normal atmospheric reflux. Taking potassium cyanide as an example, the test has separated oxidation of the cyanidae from hydrolysis, and proved that both of oxidation and hydrolysis unler the said condition will identify themselves with the first-order reaction kinectics, thus determined the constant of reaction rate under different pH values. The theoretical analysis and practical experiment has also proved that reaction rate of oxidation and hydrolysis of cyanides in the presence of a certain amount of ferrous ions pcan be increased by controlling adequate pH in the solution or by adjusting the concentration of ferous ions at the primary pH of the wastewater. So a new approach to raising treatment efficiency of cyanide-bearing wastewater in coal gasification is provided. (See pp. 2—5)

Metal Elements in Various Geochemical Phases of Suspended Particulate Matter and Estuarine Chemical Processes

Li Feiyong and *Chen Jinsi*(South China Sea Institute of Oceanology, Academia Sinica, Guangzhou)

Using a sequential extraction procedurr, the metal elements were partitioned in different geochemical phases of suspended particulate matter collected from 7 representive sampling locations in the estuary of the Zhujiang River(the Pearl River), and their contents were determined. There were 6 phases divided: ion-exchange and adsorption, carbonates, easy of reducing, reducibleness, organic matter and sulfides, and residual. Ten metals(Al, Fe, Mn, Ti, Cu, Co, Pb, Zn, Cr and Ni) in the estuarine chemical processes have been investigated. The results successfully reflect distribution, behavior, removal and variation of various phase elements of the suspended matter in the complicated estuary. (See pp. 5—13)

Behaviour of A ^{14}C-alkaloid Compound in A Simulative Aquatic Ecosystem

Dai Shugui, Wang Juxian and *Rao Xin*(Department of Environmental Science, Nankai University, Tianjin)

The pathway of transportation and transformation of an alkaloid compound in a simulative aquatic ecosystem have been studied by using ^{14}C-labelled technique. The change of concentration with time and accumulation of the compound both in aquatic organisms and in sediment were investigated. Experimental result shows that there is more than 85 percent of the ^{14}C-residue in sediment within 20 days, which indicates that the compound can transport into the sediment quickly. It is also found that light and microbe may signpificantly affect transformation of the compound. (See pp. 13—16)

On the Validation of Gaussian Plume Model for Elavated Releases over a Terrain of Major Roughness

Hu Erbang and *Li Jikai*(Research Institute of Radiation Protection, Ministry of Nuclear Industry, Taiyuan)

Based on correlation analysis and index of agreement d and used the information of 19 atmospheric dispersion experiments with releases at 160 m height at Karlsruhe Nuclear Research Center, the axial normalized diffusion factors X_p and X_o predicted and observed have been statistically compared so as to examine the validation of the Gaussion Plume Model for elevated releases over a terrain of major roughness. This paper presents 4 stability classifications and 2 diffusion parameter systems. The result shows that the prediction performance of d is better than correlation coefficient r. (See pp. 16—23)

Content Distribution of As, Se, Cr, U and Th Elements in Chinese Coal Samples

Chen Bingru, Yang Shaojin, Qian Qinfang and *Yang Yinnan* (Institute of High Energy Physics, Academia Sinica, Beijing)

Accumulation of As, Se, Cr, U, Th etc elements in the environment is interrelated to emission of coal burning as these elements existing in coal are abundant and Coal consumes in bulk. So coal burning is considered as one of pollution sources in the area where some harmful trace elements entered into tphe environment. It is obvious that in order to study the relationship between coal burning and environmental pollution, it is necessery for us to thoroughly investigate trace elements in coal. This paper reports As. Se, Cr, U, Th contents in coal samples from 110 coal mines in 24 provinces and cites of China, determined by using instrumental neutron activation anlysis. The content ranges of As, Se, Cr, U, Th in coal mines in China are given. The relationship between these elements and the environment has been discussed. (See pp. 23—26)

Optimal Numbers of the Stations for Monitoring Regional Water Quality

Zhuang Shijian and *Ye Lina*(Xiamen Municipal Research Institute of Environmental Protection, Fujian Province)

This paper deals with optimization of the stations for monitoring regional water quality. The sampling techniques statistically are used for studying the distribution of optimal monitoring stations in every functional water body. Based on the theoretical model research and historical data, the results of the study have been applied