

## 环境中的<sup>99</sup>Tc及其迁移

苏州医学院放射化学教研室 强亦忠综述

北京放射医学研究所 吴德昌审

锝是1937年制得的第一种人工放射性元素。长期以来,人们对它的危害并不重视。但锝在U和Pu核裂变时产额很高,特别是<sup>99</sup>Tc,可在核爆炸和反应堆中大量生成,且半衰期很长,进入环境后可长期滞留、蓄积,是环境中重要的长寿命核素之一。近年来,锝在环境中的行为及其对人类的危害日益受到人们的重视〔1~5〕。

### 一、环境中<sup>99</sup>Tc的来源

#### 1. 天然来源

自然界中存在微量<sup>99</sup>Tc,它是由<sup>238</sup>U自发核裂变、<sup>235</sup>U俘获中子引起的核裂变和Mo在宇宙射线作用下引起的核反应生成的。曾测出沥青铀矿中<sup>99</sup>Tc的含量为4.3~5.4pCi/kg,土壤中<sup>99</sup>Tc的浓度估计为 $1 \times 10^{-13}$ ppm〔5〕。

#### 2. 大气层核武器试验

目前,环境中的<sup>99</sup>Tc主要来自大气层核试验。至1980年,大气层核试验的爆炸总当量达217.2Mt〔6〕,估计生成<sup>99</sup>Tc为284kg(177TBq),由此而引起的土壤<sup>99</sup>Tc的污染可达 $10^{-8}$ ppm〔7〕,即土壤的<sup>99</sup>Tc浓度提高了5个数量级,但对人类仍无多大危害。

#### 3. 核工业

<sup>99</sup>Tc在<sup>235</sup>U热中子核裂变中的产额可达6.13%。据估计,至1980年全世界核工业生成的<sup>99</sup>Tc达 $10^4$ kg。但由核电站排入环境的<sup>99</sup>Tc很少,估计压水堆和沸水堆废液中<sup>99</sup>Mo的排放量为0.0034和0.16mCi/MW(e)·a〔8〕。通常后处理厂排入环境的<sup>99</sup>Tc也很少,

据估计美国萨凡那河工厂排入河水的<sup>99</sup>Tc为0.05Ci/a〔9〕。但由于Tc易挥发,有一部分会在铀的脱硝、元件烧结和气体扩散分离过程中排入大气。据估计,美国浓缩铀工厂排放的<sup>99</sup>Tc量可达0.54~5.9Ci/a〔10〕。

由于<sup>99</sup>Tc的半衰期长达 $2.14 \times 10^5$ 年,因此从长远观点来看,必须考虑放射性废物场可能泄漏出来的<sup>99</sup>Tc的危害。由于<sup>99</sup>Tc的易溶性,在环境中易于迁移,因此时间超过 $10^4$ 年后,<sup>99</sup>Tc与<sup>129</sup>I、<sup>237</sup>Np等就可能成为环境中最重要的危害核素了。

#### 4. 核医学

<sup>99m</sup>Tc是目前放射性药物中用量最多的一种核素,其半衰期为6.02小时,衰变生成<sup>99</sup>Tc,因此核医学中的<sup>99m</sup>Tc也就成为环境中<sup>99</sup>Tc的来源之一,可能会造成局部地区的污染。

## 二、水圈中<sup>99</sup>Tc的行为

#### 1. Tc在水体中的迁移

有人对1965年以来采集的150个地表水样做了<sup>99</sup>Tc分析。80%在检测限以下,其余为0.5~49.4pCi/L。有人报道了水中<sup>99</sup>Tc的典型值为1pCi/L左右〔11〕,雨水中<sup>99</sup>Tc的浓度为 $(0.14 \sim 1.7) \times 10^{-2}$ pCi/L〔5〕。这大致反映了核试验生成的<sup>99</sup>Tc对水体的污染水平。

有时,核工业排放的<sup>99</sup>Tc会对局部水域造成严重污染。英国温茨凯尔工厂1978年排入爱尔兰海的<sup>99</sup>Tc达5KCi,后来在沿海5个地点采集的褐藻类样品的<sup>99</sup>Tc达123~575

pCi/g (鲜重);  $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$  的活度比为3.81~35.1, 随离排放点距离而增大, 这表明海水中的 $^{99}\text{Tc}$ 比 $^{137}\text{Cs}$ 溶解性更高, 污染范围也更广[5]。

已知Tc有从-1~+7的各种价态, 其中+7价最稳定, +4价次之。在溶液中, Tc的价态取决于氧化还原电势和pH值。通常在与大气相接触的环境中,  $\text{TcO}_4^-$  是稳定的, 其溶解度高, 因此不易被水中的悬浮粒子及沉积物吸附。沉积物的氧化还原性状对Tc的吸附影响极大, 如Tc在海底沉积物-海水间的分配系数Kd在氧化状态的沉积物中~0, 而在还原状态的沉积物中可达 $10^3$ [12]; 沉积物中有机物含量高时, 其吸附能力也高, 这是由于有机物可使Tc(VII)还原为难溶的Tc(IV), 易被沉积物载带, 因而Kd增大, 且随时间而上升[13]。更令人感兴趣的是微生物的还原作用: 当海水-底泥系统通入空气后, 在静止条件下 $^{99}\text{Tc}$ 被底泥吸附, 经灭菌处理后 $^{99}\text{Tc}$ 不被吸附; 灭菌后再接种硫酸盐还原菌,  $^{99}\text{Tc}$ 又被吸附。这是因为硫酸盐还原菌会引起Tc(VII)→Tc(IV)的还原。由此可见, 微生物对Tc的吸附影响很大[14, 15]。

### 2. Tc由水体向水生生物的迁移

许多研究工作均发现各种水生生物对Tc有不同程度的浓集[16~19]。如海生的植物、无脊椎动物和鱼类对Tc的浓集系数CF可分别达4000、50和10, 淡水的植物、无脊椎动物和鱼类的CF为40、5和15[5]。有人研究了螺类对 $^{99}\text{mTc}$ 的摄取, 发现在60~70天内即达到平衡, CF为135~205。有人发现[20], 水池中的食蚊鱼、螺类对Tc的摄取率高, 而蓝鳃鱼摄取率低, 其分布为消化道、鳃相对高些; Tc在鲤鱼、食蚊鱼和螺类体内的生物半减期分别为2.6、5.0和38.8天, CF分别为11、75和121; 不同物种的CF不同, 这可能是由食性不同引起的, 而消化道中Tc的分布高可认为食物链对Tc的迁移起重要

作用。此外, 在爱尔兰海中采集的样品分析结果表明, 蟹钳肉中 $^{137}\text{Cs}$ 比 $^{99}\text{Tc}$ 高约10倍, 而蟹消化道和贻贝软组织中 $^{99}\text{Tc}$ 比 $^{137}\text{Cs}$ 高3倍, 这说明生物浓集及其分布与核素化学和生化性质有关。

人们还发现褐藻对Tc的CF特别高, 可达 $10^3$ , 挪威海域采集的墨角藻达 $3 \times 10^4$ , 含量达100Bq/Kg(干)[21]。法国阿格工厂附近海域采集的生物样品中Tc含量如下: 褐藻0.455~3.4, 红藻0.02~0.08, 绿藻0.02~0.05, 软体动物0.064~1.2, 甲壳类0.01~4.2, 鱼类0.025~0.04(pCi/g鲜重)。其中褐藻的含量明显地高。因此, 可把褐藻作为Tc污染的生物指示剂[22]。

## 三、土壤中 $^{99}\text{Tc}$ 的行为

### 1. Tc在土壤中的迁移

Tc在土壤中易于迁移, 这已被美国汉福特后处理厂低水平放射性废水地下处置场周围的调查所证实。在该处置场的地下水中测出了 $^{99}\text{Tc}$ , 其浓度为10pCi/m<sup>3</sup>, 并推算出Tc的污染范围与氚相同, 即 $^{99}\text{Tc}$ 在土壤中的迁移速度与地下水的迁移速度相当, 远比 $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{90}\text{Sr}$ 的迁移要快[5]。

Tc在土壤中的迁移取决于土壤的吸附作用, 这可用Kd来描述。有人测定了美国三个州22个土壤样品 $\text{TcO}_4^-$ 的Kd, 为0.007~2.8, 比碘(0.8~52.6)要低。土壤的氧化还原性状是影响Kd的重要因素[23]。Kd与土壤中有机物的含量成正比, 与pH值呈反比。含有机物多或还原性强的土壤, 由于Tc(VII)会被还原成Tc(IV), 使Tc易被土壤吸附, 迁移性大大降低。同样, 经灭菌处理的土壤也可大大减少对Tc的吸附。这表明土壤中的微生物也会直接或间接参与Tc的氧化还原作用。有人将41个泥沙状土壤作为色层粉, 用水作展开剂研究了Tc在薄层色层上的迁移, 有8个样品的比移值 $R_f$ 为0.68~0.84, 其余均为1, 即大多与水的迁

移速度一样<sup>[24]</sup>。有人报道了 $\text{HCO}_3^-$ 对Kd无多大影响<sup>[25]</sup>。

## 2. Tc由土壤向植物的迁移

这是研究环境中Tc的行为的一个重要课题,已引起人们的极大兴趣<sup>[26~30]</sup>。影响Tc由土壤向植物迁移的因素可分为土壤因素和植物因素。土壤因素中最重要的是Tc在其中的溶解性。土壤的氧化还原性状和Tc的存在价态会影响其溶解性,从而影响Tc由土壤向植物的迁移。有人将Tc在植物栽种前1~100天加入土壤,然后测定其CF值,结果雀麦为91~185,风滚草为82~148(而碘的CF均<1),且种植前加Tc时间越早,CF越小。这是由于土壤中微生物的还原作用引起的,把这种现象称为“陈化效应”<sup>[31]</sup>。但有的研究者的结果并未发现这种现象,他们对11种土壤采用种植前2个月加入Tc和种植后随灌溉水加入Tc,测得小麦的CF为95~1490和250~1200,两者无明显差异<sup>[5]</sup>。有人研究还发现,植物吸收Tc的量随灌溉水中Tc含量的增加而增加,其吸附等温曲线符合多相的Langmuir方程式; $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{SeO}_4^{2-}$ 、 $\text{MoO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 等离子对 $\text{TcO}_4^-$ 的吸收有抑制作用。

Tc在植物体内的分布及向可食部分的转移是辐射剂量评价中必须考虑的重要植物因素。有人在研究大豆吸收Tc的实验中发 现,96%的Tc分布于根、茎、叶中;吸收了Tc的大豆再用不含Tc的水灌溉,3周后仍有92%残留在根、茎、叶中,几乎未发现向种子的转移。由此可知,Tc在植物中的迁移是通过导管而非筛管<sup>[5]</sup>。

影响Tc吸收的另一重要植物因素是Tc对植物的化学毒性。实验研究表明,当灌溉水中的Tc浓度由0增至 $2.8\mu\text{g}/\text{ml}$ 时,小麦、大麦、萝卜的产量明显减少;在 $3\mu\text{g}/\text{ml}$ 以上时,大豆、玉米产量也减少;1kg土壤加入 $20\mu\text{Ci}$ Tc时,小麦即不能成穗。还有人发现在Tc量为 $0.001\sim 0.01\mu\text{g}/\text{g}$ 的土壤中,大豆、

小麦生长正常;含量至 $0.1\mu\text{g}/\text{g}$ 时,出现叶子边缘白化,顶芽褐色化等障害;达 $1\sim 5\mu\text{g}/\text{g}$ 时,生长完全停止<sup>[5]</sup>。总之,植物中Tc的浓度随土壤中Tc含量的增加而明显提高。估计影响植物生长的土壤 $^{99}\text{Tc}$ 含量限值约为 $0.1\mu\text{g}/\text{g}$ ,此浓度比落下灰的Tc水平高约6个数量级。

有人分析了美国橡树岭、帕杜卡和朴茨茅斯铀浓缩工厂附近环境样品中 $^{99}\text{Tc}$ 的含量<sup>[32]</sup>,牧草分别为74、670和 $29\text{Bq}/\text{kg}$ ;表层土壤分别为19、54、和 $3.2\text{Bq}/\text{kg}$ 。这三个地点牧草的CF平均值为 $9.5\pm 2.4$ ,这比实验结果要低1~2个量级。文献<sup>[27]</sup>也得出了同样的结果。这是因为在实验条件下,植物密植,土壤经风干处理,氧化充分,这些均有利于Tc向植物的迁移。他们还用 $^{95\text{m}}\text{Tc}$ 在二个实验区做了野外植物吸收实验,发现土壤、植物中的 $^{95\text{m}}\text{Tc}$ 浓度随时间而呈指数减少,且植物中浓度的减少比土壤快,在一个实验区中得出植物的半减期为43.3天,土壤为190<sup>[27]</sup>,这可能与土壤中Tc的还原反应使Tc的溶解性逐渐下降,Tc向植物的迁移相应减少有关。

由核试验造成的大气层 $^{99}\text{Tc}$ 的污染是微乎其微的。有人测定了1965~1967年间表层空气样品中的 $^{99}\text{Tc}$ ,其浓度 $<3\text{mBq}/1000\text{m}^3$ <sup>[33]</sup>。但铀浓缩工厂周围大气的Tc污染则严重得多,对此必须注意由大气→植物引起的Tc的迁移。有人用植物的阻留系数 $r$ 和种植密度 $Y_v$ (用 $\text{Kg}$ 鲜重/ $\text{m}^2$ 表示)来描述放射性核素由大气向植物的迁转。 $r$ 是 $Y_v$ 的函数,用 $r/Y_v$ (质量阻留系数, $\text{m}^2/\text{kg}$ )来表示更方便。对干燥植物,Tc的 $r/Y_v$ 的理论推导值为1.1,而Hoffman的实验结果为 $0.652\sim 1.1$ <sup>[27]</sup>,两者十分一致。由于“风化效应”,沉积在植物上的放射核素会以半减期为14天的速度从植物上去除,这与Hoffman等推导的Tc的半减期 $15.9\sim 18.7$ 天十分接近<sup>[5]</sup>。对于放射性核素从植物地面部分的释出,有

各种机制。有人提出“风化效应”可使蒸发能力强、生长旺盛的植物以微小粒子的形式释出Tc。研究降雨对吸收了Tc的植物的浸出作用发现,西红柿中的Tc易被降雨浸出〔5〕。曾用各种萃取剂对植物中的Tc进行生化分离,发现其中76.9%是以 $TcO_4^-$ 的形式存在,有16.3%含于蛋白质及多糖类的组分中。但在褐藻中发现有40%的Tc以蛋白质及多糖类的结合态存在〔19〕,这都说明Tc可能参与植物的生化代谢过程。

#### 四、环境中的 $^{99}Tc$ 向人体的转移

环境中的Tc可通过多种途径进入人体,造成危害。已报道的途径主要有:(1)水-水生生物-人;(2)大气、土壤-植物-人;(3)土壤-植物-动物-人等。

对于途径(1),引人注目的是褐藻→人的转移,特别是在日本。因为日本人把多种褐藻用作食品,其消费量相当大。如茨城县原子能设施周围渔业区居民的海藻摄入量达19~42克(鲜重)/天·人。若按42克/天·人计,海藻中 $^{99}Tc$ 的水平按温茨凯尔或阿格工厂周围海域分析的结果计算,则年最大摄入量为 $8.8 \times 10^6$ 或 $5.4 \times 10^4$ pCi,表1列出了用ICRP 30号出版物给出的数据计算的各种脏器的约定剂量当量。

表1 摄入 $^{99}Tc$ 造成各脏器的约定剂量当量(mrem)

年最大摄入量	甲状腺	胃壁	大肠上部	大肠下部
$8.8 \times 10^6$ pCi	52	110	13	36
$5.4 \times 10^4$ pCi	0.3	0.7	0.07	0.2

由此可见,食用核设备周围地区被 $^{99}Tc$ 污染的海藻可能会造成一定的内照射剂量。

有人对途径(2)的情况作了研究:假设铀浓缩工厂每年向大气排放1Ci $^{99}Tc$ ,按植物的CF分别为0.25和50计,估算了住在1.6 km处的居民经口的摄入量分别为 $4.1 \times 10^4$ 和 $5.7 \times 10^6$ pCi/a。在后一种情况下,估计

甲状腺和消化道的剂量分别为80和18mrem〔10〕,也不可忽略。

对于途径(3),有人研究了污染牧草向羊奶的转移, $^{99}Tc$ 的迁移率仅为 $^{131}I$ 的1/5600〔34〕。土壤-苔藓-驯鹿-人是一条值得重视的食物链。有人对1960~1975年间瑞典苔藓样品作了分析,1960年 $^{99}Tc$ 为150mBq/kg(干),到1965年上升至400mBq/kg(干);以苔藓为食饵的驯鹿各器官中的 $^{99}Tc$ 在30~600mBq/kg(干)之间,由此估算出通过这一食物链的转移量为1Bq/a〔5〕。

被人体摄入的Tc在甲状腺、消化道(胃、大肠下部)有高的分布。被甲状腺摄入的Tc约为体内摄入Tc的4%。甲状腺中的Tc与共存的碘竞争,但由于它不参与甲状腺激素的合成,因而排出快,以0.5天的生物半减期衰减。在全身中Tc的残留可用下述公式来描述〔5〕:

$$R(t) = 0.76 \exp(-0.42t) + 0.19 \exp(-0.19t) + 0.043 \exp(-0.0315t)$$

由此式看出,摄入体内的Tc可迅速排出。近年来人们还发现Tc可能在微生物作用下以有机络合物形式存在,并具有生物毒性,因此 $^{99}Tc$ 的危害更引起了人们的警觉。

目前,国外对环境中Tc的行为及其危害的研究正方兴未艾。但我国这方面的工作尚未涉及,应引起放射卫生和生态工作者的重视。

#### 参考文献

1. AERE; Environmental Migration of Long-lived Radionuclides, Vienna, 1982.
2. Turcotte M-D.S.; DP-1644, 1982.
3. EUR Report, EUR-9214, 1984.
4. Luxenburger H et al; KFK-3418, 1984.
5. 渡部辉久等; 保健物理 20:217, 1985.
6. UNSCEAR; UNSCEAR Report 1982, 1982.
7. Wildung RE et al; J Environ Qual 8: 156, 1979.

8. UNSCEAR, UNSCEAR Report 1977, 1977.
9. Anderson TJ et al; Anal Chem 52:709, 1983.
10. Till JE et al; Health phys 36:21, 1979.
11. Garcia-Leon M et al; Int J Appl Radiat Isot 35:957, 1984.
12. Aprosi G et al; Radioprotection 19:89, 1984.
13. Masson M et al; IAEA-SM-248/124, P. 341, 1980.
14. Pignolet L et al; EUR-9214, P.369, 1984.
15. Landa ER et al; J Environ Qual 6:181, 1977.
16. Fisher NS; Environ Sci Tech 16:579, 1982.
17. Blaylock BG et al; 同1, P. 451, 1982.
18. Blaylock BG et al; CONF-8410157-1, 1984.
19. Bonotto S et al; EUR-9214, P.381, 1984.
20. Blaylock BG et al; Health Phys 42:257, 1982.
21. Holm E et al; EUR-9214, P. 357, 1984.
22. Masson M et al; J Radioanal Chem 77: 247, 1983.
23. Bondietti EA et al; 同1, P.81, 1982.
24. Balogh JC et al; Soil Sci 130:278, 1980.
25. Routson RC et al; Health Phys 33:311, 1977.
26. Hoffman FO et al; J Environ Qual 11: 134, 1982.
27. Hoffman FO et al; Environ Sci Technol 16:214, 1982.
28. Myttenaere C et al; EUR-9088, P.353, 1984.
29. Saas A et al; 同1, P.263, 1982.
30. Franz JA et al; PNL-4178, 1982.
31. Cataldo DA et al; PNL-2740, 1979.
32. Hoffman FO et al; ORNL-TM-7386, 1980.
33. Garcia-Leon M et al; Int J Appl Radiat Isot 35:961, 1984.
34. Bondietti EA et al; CONF-8410157-4, 1984.

## 正常人体组织内<sup>226</sup>Ra的含量研究

苏州医学院放医系 胡启跃综述    章仲侯    史元明\*审

随着人类文明和科学事业的发展,人类开始对其周围环境进行研究,以揭示其与人类生存的利害关系。在放射卫生领域,人们已开始对环境中天然放射性核素在人体内的沉积量进行研究。<sup>226</sup>Ra是天然放射性核素中较有代表性的一种亲骨核素,它是天然放射系<sup>238</sup>U系中的成员,鉴于它的极毒性和与Ca相似的化学性质以及它的第一代子体是放射惰性气体<sup>222</sup>Rn,不少学者对其进行了研究。但对同一人体组织中<sup>226</sup>Ra含量及分布的研究还较少,现有资料多来自不同个体。另外对软组织和骨骼中含量的比例及骨

骼中<sup>226</sup>Ra的分布都需进一步研究,以便更确切地估算有关组织或器官的所受剂量。

### 一、样品采集

离体样品可以通过医院采集手术切除的组织、通过法医采集尸检组织〔1〕,或通过火葬场采集部分骨灰,也可有自愿者捐赠的遗体〔2〕。此外,还可邀请被选人员作活体“呼出气”或全身测量〔3〕。

### 二、实验方法

实验主要分三步进行:采集的离体样品

\* 北京放射医学研究所