

·成果简介·

# 环境科学研究中的现代核分析技术

柴之芳

(中国科学院高能物理研究所,北京 100080)

[关键词] 现代核分析技术,环境研究

由中国科学院高能物理研究所、中国科学院上海原子核研究所、北京大学、中国科学院地理研究所、中国科学院地球化学研究所、复旦大学以及中国原子能科学研究院 100 余名研究人员共同承担的国家自然科学基金“八五”重大项目——“现代核分析技术研究及其在若干环境问题中的应用研究”于 1993 年 10 月启动,4 年多来,已在现代核分析方法学(包括分子活化分析、扫描质子微探针、高性能 X 射线能谱分析、加速器质谱分析和核分析质控方法)及其在若干环境问题(包括灾变环境、稀土生态环境、有机毒物和甲烷)的应用研究中取得了一批优秀成果。最近该项目已圆满通过了专家组的验收。验收组认为“本项目达到或超过了预定目标,并有所创新,部分成果达到国际先进水平,有些达到国际领先”。

现代核分析技术基于核辐射与物质的相互作用,具有灵敏度高、准确度好、基体效应小、无损、多元素、微区等特点,在国民经济、自然科学、国防等方面具有重要应用价值。本项目建立、发展和改进了一些新型核分析方法,在环境研究中作出了重要贡献。

## 1 分子活化分析

这是一种在传统的中子活化分析基础上发展起来的现代核分析技术。分子活化分析系指研究元素在生物和环境等体系中化学种态的一种新技术。高能物理研究所的科研人员建立了可用于研究稀土元素、铂族元素、有毒元素汞和生物必需元素铬的分子活化法。在国际上首次从天然植物中分离出了两种稀土结合蛋白,测得它们的分子量分别为 800 kD 和 < 12 kD,其中均含有分子量为 14.1 kD 和 38.7 kD

左右的蛋白和蛋白亚基。在此基础上进一步建立了稀土结合多糖的分子活化法,从天然植物中提取得 6 种可溶性多糖,其中 5 种为稀土结合多糖,分子量在 10—20 kD 之间。

铂族元素分子活化分析的目的是探索与恐龙灭绝有关的铂族元素异常的来源。本研究改进并完善了以前建立的分子活化流程,研究了白垩纪-第三纪界线样品及我国南方的前寒武纪-寒武纪界线黑色页岩中 Ir、Ru、Rh、Pt 和 Pd 的赋存状态。结果表明,与恐龙灭绝有关的白垩纪末粘土中的铂族元素异常是由地外物质撞击与火山喷发共同造成的,而我国南方黑色页岩中的铂族元素具有低温热液成因特征。

汞是一个有毒元素,但汞的毒性与其化学种态密切相关。为了研究高毒的甲基汞,本研究建立了两种新的测定生物样品中甲基汞的分子活化法,并利用上述新方法研究了甲基汞在母婴之间的转移,在国际原子能机构组织的比对中获得优秀评价。

铬是生物必需元素之一,并且可能与糖尿病有关。本项目新建立了铬的分子活化法,研究了铬与糖代谢和脂代谢的关系,并研究了富铬酵母中铬的亚细胞分布,发现 Cr 主要分布在原生质体中(80.2%),其中 DNA 中最多(48.4%),其次是 RNA 和蛋白质。Cr 在富铬酵母中主要以有机形式存在。

此外,还初步建成了可用于研究微量元素化学种态的分子活化分析实验室,为从分子水平或细胞水平上研究微量元素在环境和生命体系中的赋存状态提供了必要条件。

## 2 扫描质子微探针

这是一种在传统质子激发 X 射线荧光分析基

本文于 1998 年 11 月 18 日收到。

基础上发展起来的现代核分析技术,其特点是可对样品实现微区、无损、高灵敏度及多维的多元素分析,或高空间分辨率的密度分布分析。在本项目中,中国科学院上海原子核研究所和复旦大学的科研人员改进原有设备,用强电磁聚焦的手段将加速器出射的离子束聚焦到1—10  $\mu\text{m}$  范围,束点打在样品上产生特征 X 射线,用以识别微区中元素种类。通过对 X 射线能谱的解谱、去干扰,并结合各种物理参数,给出元素分析的定量结果。

通过对硬件设备的改进,以及定量计算软件的编写,现对主量元素分析偏差小于3%,对微量元素分析偏差为20%左右。在此基础上,开展了大量富有特色的环境应用研究,例如单颗粒大气飘尘的分析等,提供了用其他非核技术难以给出的重要信息。

### 3 高性能 X 射线能谱分析

这是一种在传统的以 Si(Li)探测器为主的 X 射线能谱分析基础上发展起来的现代核分析技术。它利用平面晶体的色散功能,将不同入射能量的 X 射

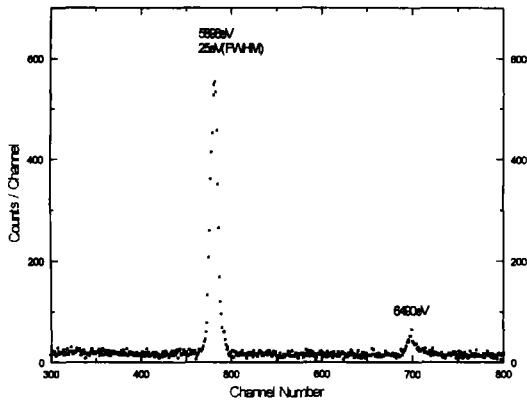


图1 用 PSS 测量的  $^{55}\text{Fe}$  能谱(晶体 LiF(200),光程长 350 mm)

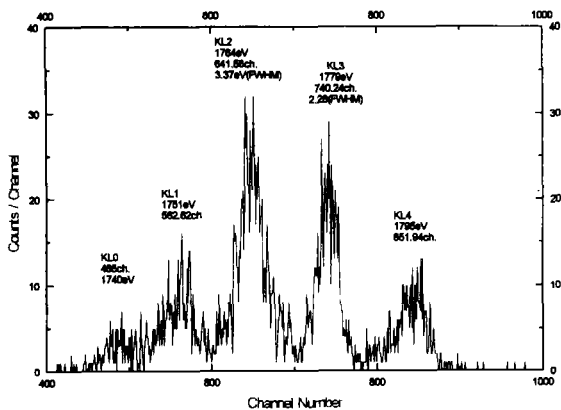


图2 用 PSS 测量的  $\text{Si}^{3+}$  激发  $\text{SiK}\alpha$  的卫星谱( $\text{Si}^{3+}$  能量:5MeV,晶体:InSb(111))

线衍射成一定的空间分布,采用对空间位置信号敏感的位置灵敏探测器记录这种空间分布的 X 射线,从而实现对 X 射线的高精度能量分辨和探测。中国科学院高能物理研究所的科研人员克服了种种困难,终于如期完成了任务,并测得  $^{55}\text{Fe}$  的能量分辨率为 25 eV(见图 1);由离子束激发测得 Si 的能量分辨率为 7 eV,图 2 清晰地显示出了  $\text{SiK}\alpha$  的卫星谱。

### 4 加速器质谱分析

这是由传统的质谱分析与加速器技术相结合形成的一种超高灵敏度现代核分析技术。主要用于长寿命放射性核素的同位素丰度比的分析,从而推断样品的年龄或进行示踪研究,其探测下限可达  $10^{-12}$  至  $10^{-15}$ 。

北京大学的科研人员在原有设备的基础上,进行了以下几方面的工作:

(1) 完成了离子源换靶机械结构改造的设计、加工和组装,以及相应的微机电控系统硬件与软件的制作,整个系统工作可靠灵活,提高了测量工效和可靠性。完成了循环剥离装置的物理设计,并进行了其红外通讯系统的设计及样机实验,建立了 EN 加速器头部发电机实验台。完成了数据获取系统更新改造的选型、方案设计、系统集成、软件编制与系统联调。更换了部分电源,提高了系统工作稳定性,实现了主束线全静电传输。更换了 EN 加速器的输电带和分压电阻,提高了加速器端电压的稳定性。对真空系统和低能束流传输线也进行了相应改造。

(2) 对离子源和束流传输系统进行了全面的实验研究,完善了束流监测与控制手段,提高了束流传输效率。对系统稳定性进行了系统的研究,并在此基础上研究了系统的分馏效应及测量精度的影响因素,采取了相应措施,使测量精度达到 0.7%。对测量本底进行了研究,经改进  $^{14}\text{C}$  测量机器本底达  $1 \times 10^{-15}$ ,制样本底  $5 \times 10^{-15}$ 。对小样品测量技术进行了研究, $^{14}\text{C}$  测量最小样品为 20  $\mu\text{g C}$ 。

(3) 结合课题开展应用研究,测量样品 140 余个,其中毒物与 DNA 和组蛋白加合的检测灵敏度均达到国际先进水平。

### 5 现代核分析质控研究

质量控制是一切分析检测的关键,亦是核分析技术相对于非核技术的优势所在。围绕预定目标,中国原子能科学研究所和中国科学院高能物理研究所的研究人员在下列 3 个方面取得了重要成果:

### 5.1 标准核分析方法

本工作发展了“非  $1/\nu$  分析反应的  $K_0$  化”、“堆快中子阈反应干扰的参量法校正”、“峰效率几何归一的参量化方法”、“级联  $\gamma$  符合效应的参量法校正”、“中子通量自屏蔽的事先预测和参量法校正”等一系列原理和方法,实现了堆中子活化分析的全面参量化和计算机化,并成功地用于实际分析,改善了数据准确度,扩大了可测定元素范围,提高了分析效率。使用该技术改进了活化分析自检功能,提高了标准物质定值分析的溯源性。基于该技术建立的多元素取样常数测定方法,为适用于微分析的标准物质认证提供了关键技术,亦改进了稳定性测定的可靠性,从而在标准物质 3 个主要特性(准确度、均匀性、稳定性)表征方面均有改进,为痕量元素分析的质控作出了贡献。

### 5.2 微区标样研制

本课题成功研制了用于微探针 X 射线荧光分析方法质量控制的多种薄膜标准样品。样品直径分别为 3.5 mm 和 8 mm,其上的元素分布均匀度和元素含量定量准确性都达到  $\pm 3\%$ , 并有较长的保存期。其中,单、双元素薄膜标准样品分别含有元素: Mn, Fe, Co, Cu, Se, K, Br, Ca, F, Cu-Zn, Ga, As 等;多元素金属薄膜标准样品分别含有元素: Cr-Fe-Ni 以及 Cr-Fe-Ni-Cu-Zn 等。它们包含了元素周期表第四周期的绝大部分元素,可满足生物医学领域和其他学科用微束扫描分析微量元素的需要。目前绝大部分标准样品已成功地应用于同步辐射微探针 X 射线荧光分析。

### 5.3 环境标本库

完成了本项目预定的研究内容和目标,建立了我国第一个按照国际规范运作的试验性的生物环境标本库。完成了以 -100 级超净室为主体,配备有大型深低温冰箱等必要设备的标本库实验室基本建设。现已收集入库的标本有:天津地区正常人(意外死亡)肝样 62 例;北京地区正常人头发样 2 批共 70 例;呼和浩特市地方性砷中毒病区正常少年头发样 3 批共 183 例;胶州湾潮间带海洋生物样 2 批;陕西黄土样 26 例等。标本的收集、运输、处理、元素分析和贮存等均参照国际规范进行操作。对大部分入库样品进行了以仪器中子活化分析为主的元素含量测定。得到了一批对采样区环境状态及其变化趋势观察有一定意义的结果。有关的样品资料及分析结果均存入本标本库的资料档案。

## 6 灾变环境研究

随着星际观测和大量物理化学证据的涌现,科学家已认识到宇宙中的物质碰撞是星际演化的重要过程之一。中国科学院地球化学研究所的科研人员在详细分析新生代以来 65, 34, 15, 2.4, 1, 0.7 Ma 6 次重大撞击作用的地质地球化学记录基础上,提出了撞击作用诱发古环境灾变的理论模式。撞击作用产生的尘埃、炭黑和气溶胶可产生短期的快速降温效应,温度最低可降至 225 K;撞击后大气中  $\text{CO}_2$  含量的下降则可导致最大时间尺度为  $10^5$  a 的地球气候的寒冷期。通过本项目的研究,不仅了解了撞击事件本身的特征及其诱发古环境灾变的过程和机制,更主要的是认识到撞击事件是诱发全球环境格局突变的重要动力。在本项目的工作中,通过计算机模拟研究,还详细讨论了不同尺寸的小天体撞击作用对目前人类社会可能会产生的影响及其后果。

## 7 稀土生态环境研究

我国稀土储量达  $3.6 \times 10^7$  t, 占全世界的约 80%。随着农用稀土的开发,已广泛引起环境稀土水平的升高。承担这一项目的中国科学院地理研究所、高能物理研究所和南京农业大学的科研人员,应用现代核分析技术与地学、生物学结合的方法研究了土壤、植物和水中稀土元素的含量、分布模式、形态及稀土元素在土壤-作物系统中的迁移和循环;土壤中稀土元素含量及形态与生物效应的关系。在植物个体、器官水平上研究了外源性稀土微肥对作物生长、发育产量的影响及吸收与残留,完满地、高质量地完成了课题计划的研究任务。取得了大量翔实可靠的观测资料和实验分析数据,丰富和发展了稀土元素环境生物地球化学,建立了一套先进的稀土元素环境生物地球化学研究方法,使稀土环境科学的研究由全量深入到形态,由混合稀土提高到单一稀土的层次。并为判定我国当前大面积稀土农用是否会造成环境污染和防治提供了重要的科学依据。

## 8 有机毒物 and 大气环境

用加速器质谱法研究有机毒物与 DNA 及蛋白质的加合作用和大气甲烷的来源是一项难度极大的研究工作。北京大学的研究人员在我国开创了生物加速器质谱法(bio-AMS)这一前沿研究领域。测定了烟碱(尼古丁)及其亚硝酸衍生物 NNK 与小鼠肝(烟气染毒法也测量鼠肺)细胞 DNA 的加合和剂量

响应。观察到了尼古丁本身具有直接的致癌性。这一成果在美国《Radiocarbon》杂志发表后,亚利桑纳大学新闻处称赞此成果“如此重要和令人激动”,并向媒介和万维网发布了详细消息。测定了尼古丁与基因表达关系密切的核内组蛋白(H1和H3)的加合作用,观察到了加合的剂量响应,还进行了体外的化学反应的CD、UV和荧光谱学研究。加合物的测量灵敏度达到1个加合物/ $10^{10}$  DNA,与美国接近。尼古丁和组蛋白的测量灵敏度高达4.7个加合物/ $10^{12}$  氨基酸残基。

此外,他们还将AMS技术用于大气气溶胶来源研究,建立了适合环境样品AMS分析的制样系统,

对不同地区大气气溶胶和表土中含碳组分的 $^{14}\text{C}$ 同位素进行了AMS分析。结合多元统计分析方法发现大气气溶胶含碳组分与微量元素组分具有不同的来源特征。将AMS方法与多元统计分析方法相结合,能够更全面地认识大气气溶胶的来源特征。成功建立了适合各种甲烷浓度的C同位素分析的采样、分离、提纯、浓缩及制样系统,并应用于大气甲烷和各种甲烷源甲烷的 $^{13}\text{C}$ 同位素分析,首次得出我国各主要甲烷源的甲烷 $^{13}\text{C}$ 同位素组成特征值,并对华北地区大气甲烷的来源进行了分析,初步给出中国甲烷源清单及大气甲烷 $^{13}\text{C}$ 同位素组成的权重平均值。

## MODERN NUCLEAR ANALYTICAL TECHNIQUES IN ENVIRONMENTAL SCIENCE

Chai Zhifang

(Institute of High Energy Physics, CAS, Beijing 100080)

**Key words** modern nuclear analytical techniques, environmental sciences

·成果简介·

# 显花植物自体 and 异体花粉识别分子机理

薛勇彪

(中国科学院发育生物学研究所植物遗传和发育实验室,北京 100080)

[关键词] 自交不亲和性, S 核酸酶, 花粉 S 基因

显花植物受精的实现涉及许多细胞间的相互识别事件。因为卵细胞包裹在位于子房内的一种称为胚珠的结构内,携带精子细胞的花粉必须首先能在柱头上萌发,然后在花柱中生长,最后将精子细胞输送到胚珠实现受精。可是,在许多雌雄同花的显花植物中,自花受精常常受一种称为自交不亲和性(self-incompatibility,简称SI)的种内生殖障碍所抑制。在绝大多数自交不亲和植物中,其在遗传上由具有复等位基因的单一位点控制,称为S位点,又称

为单位点自交不亲和性。有些植物具有双位点或多位点自交不亲和性。S位点所包括的S复等位基因数目可达数十甚至上百个,是目前植物中含复等位基因数最多的遗传位点,与动物的主要组织相容性MHC和真菌的交配位点相似。此外,根据含不同S等位基因花的形态,SI可分为同型(homomorphic)和异型(heteromorphic),前者含不同S等位基因植株间花的形态没有区别,而后者则不相同。同型自交不亲和植物又以花粉SI的遗传控制方式的不同分为