

# 不同粒径大气颗粒物几种重金属成分分析 及其致突变性研究

雷秀芬

王 龙

(北京医科大学流行病学教研室,北京 100083) (山西省运城地区防疫站,运城 044000)

邢 权

(山西医学院环境卫生学教研室,太原 030001)

**摘要** 采集冬季太原市一采样点不同粒径大气颗粒物,经分析,总悬浮颗粒物日均浓度为  $1.04\text{mg}/\text{m}^3$ ,严重超标。其中粒径小于  $7.0\mu\text{m}$  的占 49.6%,小于  $3.3\mu\text{m}$  的占 33.5%。颗粒物无机提取液中 5 种金属元素的浓度由高到低依次为 Pb、Mn、Cr、Ni 和 Cd。每一种元素均呈随颗粒物粒径减小浓度增高的趋势。以 SOS 显色法和小鼠体内骨髓细胞染色体畸变试验检测颗粒物的无机提取液和模拟肺泡液溶出液的遗传毒性,表明小粒径颗粒物遗传毒性较强;小于  $1.1\mu\text{m}$  的颗粒物,仅用相当于  $5\text{m}^3$  或  $10\text{m}^3$  空气量的样品液,即可诱发 SOS 反应或致染色体损伤。

**关键词** 大气颗粒物,重金属,遗传毒性,SOS 显色法,染色体畸变。

悬浮颗粒物是大气中的一类重要污染物,由于其本身具有吸附性,在表面吸附了大量有害化学物质<sup>[1]</sup>。国内外许多研究资料表明,颗粒物有机提取物中含有诱变、致癌的遗传毒物<sup>[2,3]</sup>,但关于颗粒物上吸附的有毒重金属等无机物的遗传毒作用资料较少。研究表明,大气中的金属元素及其化合物总存在于颗粒物中,而且主要是较小颗粒物的组分<sup>[4]</sup>,占到颗粒物的 0.01%—3%<sup>[5]</sup>。人类接触大气污染物中的金属元素主要来自于可吸入颗粒物的吸入和吸收<sup>[4]</sup>。因此,研究大气颗粒物的浓度、粒径、有害金属元素的含量及其遗传毒性,对评估颗粒物对人体健康的潜在危险性是很有价值的。

本研究在太原市某采样点采集不同粒径大气颗粒物样品,分析了悬浮颗粒物浓度及粒径组成;将样品分别经索氏法酸提取及模拟肺泡液(Simulated Lung Fluids, SLF)溶出后,定量测定其中 Pb、Mn、Cr、Ni 和 Cd 5 种金属元素的含量,并对上述提取液及溶出液作了遗传毒性检测。

## 1 材料与方 法

### 1.1 大气颗粒物样品的采集、处理与分析

(1)1990 年 1 月 12 日—21 日在山西医学院

设一采样点,用经校准的 CYQ-06 型大流量采样器和 DFJ-1 型五段分级器配套,将大气颗粒物采集于已恒重的 15-11 型有机滤膜上。每日 24h 连续采样,流量为  $0.57\text{m}^3/\text{min}$ 。

(2)参照文献[6]方法,制备各级颗粒物的索氏法硝酸提取液。

(3)参照文献[7]配制模拟肺泡液,将等面积的样品与空白滤膜,分别剪碎置于盛有 50ml、 $37^\circ\text{C}$  模拟肺泡液的烧杯中,以超声波粉碎机震荡 30min,过滤,苯萃取, $80^\circ\text{C}$  水浴中挥发 15min,定容得模拟肺泡液溶出液。

(4)用[日]岛津 AA-670/Gu-5 原子吸收分光光度计测定提取液与溶出液中 Pb、Mn、Cr、Ni 和 Cd 5 种金属元素的含量。

### 1.2 SOS 显色法测定遗传毒性

(1)PQ<sub>35</sub>、PQ<sub>37</sub> 两菌株均为复旦大学遗传所陈中孚教授所赠。

(2)参考文献[8,9]方法,配制 LB 培养液及培养基、B 缓冲液、 $\beta$ -ONPG 溶液、反应终止液。

(3)SOS 显色测定

将菌株接种于 5ml LB 培养液, $30^\circ\text{C}$  静置过

夜。第二天按 1:5 比例将菌液接种于新鲜 LB 培养液中, 37℃ 振荡培养约 2h。

将不同浓度受试物、空白对照、丝裂霉素 C 阳性对照, 各取 20 $\mu$ l 加入 2 组小试管, 再加菌液 120 $\mu$ l, 充分混和, 置 37℃ 水浴诱导 2h 后, 以 0.85% NaCl 洗涤菌体数次。

在一组试管中, 加入 140 $\mu$ l 0.3%  $\beta$ -ONPG 溶液, 37℃ 水浴显色 10min, 加 80 $\mu$ l 终止液终止反应; 在另一组试管中, 先加入终止液, 而后加  $\beta$ -ONPG 溶液, 以作为背景对照。

吸收 200 $\mu$ l 液体于酶标板中, 置 EL-307Beia-Reader (Bio-Rad 公司) 上测 OD<sub>415</sub> 值, 计算诱导系数 (Induction Factor, IF):

$$IF =$$

$$\frac{OD_{415}(\text{样品浓度系列中产生的最大 } OD_{415} \text{ 值})}{OD_{415}(\text{样品浓度为零时的 } OD_{415} \text{ 值})}$$

结果判断<sup>[10]</sup>: IF  $\geq$  2.0, 被检物具有一定遗传毒性 (+); IF  $\leq$  1.5, 被检物无遗传毒性 (-); 2.0 > IF > 1.5, 被检物可能有遗传毒性 ( $\pm$ )。

### 1.3 小鼠体内骨髓细胞染色体畸变试验

实验动物为昆明种小白鼠, 出生 2.5 月左右, 体重 18—25g。按随机化原则分组, 每组 4 只动物, 雌雄各半。参考文献[11]方法, 各剂量组受试物、空白对照、环磷酰胺 (30mg/kg 体重) 阳性对照以 0.1ml/10g 体重的量经腹腔注射给小白鼠染毒, 22h 后腹腔注射 4mg/kg 体重的秋水仙素, 2h 后处死动物, 取出股骨, 对骨髓细胞进行低渗、离心、固定等处理后, 涂片, 染色。参照文献[11, 12]方法, 镜下观察染色体数目和结构的变化。每只动物计数 100 个中期相细胞, 计算畸变细胞率。统计学显著性检验采用  $u$  检验。

## 2 结果

### 2.1 大气悬浮颗粒物浓度及粒径分布

10d 采样结果见表 1。可见悬浮颗粒物日均浓度达 1.0365mg/m<sup>3</sup>, 其中粒径  $\geq$  7.0 $\mu$ m 者含量最高,  $\leq$  1.1 $\mu$ m 的次之, 1.1—3.3 $\mu$ m 的颗粒物含量最低。

### 2.2 颗粒物中 5 种重金属元素的含量

表 2、3 为各级颗粒物索氏提取液与模拟肺

表 1 不同粒径大气悬浮颗粒物浓度及百分比

样品 分级	粒径范 围( $\mu$ m)	颗粒重 量(g)	标准体 积(m <sup>3</sup> )	浓度 (mg/m <sup>3</sup> )	浓度百分 比(%)
一级	$\geq$ 7.0	3.2558	6236.13	0.5221	50.37
二级	3.3—7.0	1.0403	6236.13	0.1668	16.09
三级	2.0—3.3	0.4987	6236.13	0.0800	7.72
四级	1.1—2.0	0.3136	6236.13	0.0503	4.85
五级	$\leq$ 1.1	1.3556	6236.13	0.2174	20.97
总悬浮 颗粒物	$\leq$ 100	6.4640	6236.13	1.0363	100.00

泡液溶出液中 5 种金属元素的含量, 其中 Pb、Mn 含量较高, Cr、Ni 次之, Cd 较低。除 Pb 在  $\geq$  7.0  $\mu$ m 颗粒物的溶出液中未检出外, 其余元素在不同粒径颗粒物的溶出液中均检出。无论在提取液中或是溶出液中, 各元素均表现为随颗粒物粒径减小, 其浓度增高之趋势。

表 2 颗粒物索氏酸提取液中金属元素的含量 ( $\mu$ g/g)

粒径 ( $\mu$ m)	金 属 元 素				
	Pb	Mn	Cr	Ni	Cd
$\geq$ 7.0	218.39	212.07	16.33	13.78	1.49
3.3—7.0	624.83	665.53	10.91	32.04	4.19
2.0—3.3	1276.62	1180.55	68.76	4.72	9.23
1.1—2.0	1984.99	1275.90	73.36	33.62	15.01
$\leq$ 1.1	3464.75	627.90	100.00	177.18	21.30

表 3 SLF 溶出液中金属元素含量 ( $\mu$ g/g)

粒径 ( $\mu$ m)	金 属 元 素				
	Pb	Mn	Cr	Ni	Cd
$\geq$ 7.0		6.63	0.76	0.23	0.12
3.3—7.0	1.48	18.21	4.77	1.48	0.68
2.0—3.3	8.25	30.25	4.91	3.00	1.38
1.1—2.0	24.35	120.72	8.03	10.36	1.48
$\leq$ 1.1	18.27	67.78	12.58	2.22	3.03

### 2.3 颗粒物样品的遗传毒性检测结果

表 4 为颗粒物索氏提取液的 SOS 显色法测试结果, 可见一、二级颗粒物样品为可疑阳性, 从三级起 IF 值大于 2.0, 结果阳性, 而且粒径越小, IF 值越大。由表 4 还可看出, PQ<sub>35</sub> 菌株对提取液样品较 PQ<sub>37</sub> 敏感。

大气颗粒物模拟肺泡液溶出液的 SOS 显色法测试结果见于表 5, 一、二级为阴性, 三级可疑阳性, 四级、五级颗粒物的溶出液为阳性, 可明显诱导 SOS 反应。

表 4 大气颗粒物提取液 SOS 显色法测试结果

样品 分级	剂量(相当 空气量 m <sup>3</sup> )	OD <sub>415</sub> 值		IF 值	
		PQ <sub>35</sub>	PQ <sub>37</sub>	PQ <sub>35</sub>	PQ <sub>37</sub>
一级	2.5	0.16	0.10		
	5.0	0.22	0.14		
	10.0	0.22	0.16	1.6(±)	1.2(-)
二级	2.5	0.16	0.15		
	5.0	0.21	0.16		
	10.0	0.25	0.19	1.8(±)	1.5(±)
三级	2.5	0.18	0.16		
	5.0	0.21	0.16		
	10.0	0.29	0.20	2.1(+)	1.5(±)
四级	2.5	0.18	0.18		
	5.0	0.28	0.25		
	10.0	0.34	0.26	2.4(+)	2.0(+)
五级	2.5	0.26	0.20		
	5.0	0.31	0.20		
	10.0	0.36	0.28	2.6(+)	2.2(+)
空白对照	0	0.14	0.13	1.0(-)	1.0(-)
阳性对照		0.62	0.40	4.4(+)	3.0(+)

表 5 颗粒物 SLF 溶出液 SOS 显色法测试结果

样品 分级	剂量(相当 空气量 m <sup>3</sup> )	OD <sub>415</sub> 值		IF 值	
		PQ <sub>35</sub>	PQ <sub>37</sub>	PQ <sub>35</sub>	PQ <sub>37</sub>
一级	10	0.10	0.16		
	20	0.10	0.15		
	40	0.16	0.16	1.1(±)	1.2(-)
二级	10	0.13	0.10		
	20	0.15	0.10		
	40	0.23	0.14	1.6(±)	1.1(-)
三级	10	0.11	0.13		
	20	0.16	0.18		
	40	0.22	0.19	1.6(±)	1.5(±)
四级	10	0.18	0.20		
	20	0.24	0.21		
	40	0.28	0.27	2.0(+)	2.0(+)
五级	10	0.21	0.19		
	20	0.29	0.26		
	40	0.38	0.30	2.7(+)	2.3(+)
空白对照	0	0.14	0.13	1.0(-)	1.0(-)
阳性对照		0.62	0.40	4.4(+)	3.0(+)

表 6 颗粒物提取液小鼠骨髓细胞染色体畸变试验结果

样品分级	剂量(m <sup>3</sup> )	染 色 体 畸 变 数							合计	畸变率(%)
		断裂	断片	微小体	环	双着丝点	粉碎化	多倍体		
一级	2.5	5	3		1				9	2.25
	5.0	8	3	2					13	3.25
	10.0	10	4	3		1			18	4.50 <sup>1)</sup>
二级	2.5	5	2	2	1				10	2.50
	5.0	8	6		2	1			17	4.25 <sup>1)</sup>
	10.0	7	8	3	1				19	4.75 <sup>1)</sup>
三级	2.5	6	5	3	2				16	4.00
	5.0	10	4	3	3	1			21	5.25 <sup>2)</sup>
	10.0	9	8	4	1		1		23	5.75 <sup>2)</sup>
四级	2.5	8	6	2	1			1	18	4.50 <sup>1)</sup>
	5.0	8	10	4	1	2			25	6.25 <sup>2)</sup>
	10.0	10	10	5	1	2	1		29	7.25 <sup>2)</sup>
五级	2.5	8	7	3		1		1	20	5.00 <sup>1)</sup>
	5.0	6	10	2	8	2			28	7.00 <sup>2)</sup>
	10.0	5	10	9	4	2	1	2	33	8.25 <sup>2)</sup>
空白对照	0	2	2	1		1		1	7	1.75
阳性对照		6	19	4	13	4	2	3	51	12.75 <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> P<0.05    <sup>2)</sup> P<0.01

颗粒物提取液与溶出液的小鼠体内骨髓细胞染色体畸变试验结果分别列于表 6、表 7。同 SOS 显色法检测的结果相类似,小粒径颗粒物的提取液与溶出液所致畸变率较高,且呈现出剂量-效应关系。此外,颗粒物的提取液与溶出液可诱导产生多种类型的染色体畸变,以断裂所占比例

较大。

### 3 讨论

悬浮颗粒物是最普遍存在的大气污染物,大气中具有潜在危害的无机金属和有机污染物大多存在于颗粒物中。资料表明,大城市污染空气

表 7 颗粒物 SLF 溶出液的小鼠骨髓细胞染色体畸变试验结果

样品分级	剂量(m <sup>3</sup> )	染 色 体 畸 变 数							合计	畸变率(%)
		断裂	断片	微小体	环	双着丝点	粉碎化	多倍体		
一级	10	4	1	2	1				8	2.00
	20	3	2	2				1	8	2.00
	40	4	6		1	2			13	3.25
二级	10	3	4	1		1			9	2.25
	20	3	6	2					11	2.75
	40	6	7	1	1				15	3.75 <sup>1)</sup>
三级	10	3	5		2				10	2.50
	20	5	6	3		2			16	4.00 <sup>1)</sup>
	40	7	8	3				1	29	4.75 <sup>2)</sup>
四级	10	2	8	2		1			13	3.25
	20	5	10		1			1	17	4.25 <sup>1)</sup>
	40	4	10	9	5		1		29	7.25 <sup>2)</sup>
五级	10	2	9	5	1	1			18	4.50 <sup>1)</sup>
	20	7	10	7		2	2		28	7.00 <sup>2)</sup>
	40	9	16	3			1	2	28	7.75 <sup>2)</sup>
空白对照	0	2	1	2	1				6	1.50
阳性对照		6	19	4	13	4	2	3	51	12.75 <sup>2)</sup>

1)  $P < 0.05$  2)  $P < 0.01$ 

中悬浮颗粒物的浓度是洁净空气中浓度的 16—42 倍<sup>[13]</sup>。本研究在太原市某采样点冬季采样结果表明,总悬浮颗粒物日均浓度为 1.04mg/m<sup>3</sup>,超过国家三级标准 2.1 倍,超过二级标准 3.5 倍,污染相当严重。

悬浮颗粒物的粒径大小是决定其毒作用的主要因素。本实验结果所显示的总悬浮颗粒物的粒径分布,与曾报道过的我国 6 城市悬浮颗粒物粒径分布特征相类似<sup>[14]</sup>,即 7μm 以下可吸入颗粒物占总悬浮颗粒物的一半,其中又以 1.1μm 以下者所占比重最大。而对颗粒物中重金属元素含量的分析表明,Pb、Mn、Ni 等污染较为严重,而且在细小颗粒物中含量较高。对颗粒物样品以模拟人体肺泡液作溶出处理后,测定其金属元素含量,也表明粒径越小,溶出液中金属元素含量越高。由此可见,小粒径颗粒物的大气污染不容忽视,因为正是从这些小颗粒上微量有害元素得以最有效地被吸收入血<sup>[15]</sup>。

对颗粒物致突变性的研究表明,当给予一定剂量时,3.3μm 以下颗粒物的提取液或溶出液具有诱导 SOS 反应的能力,而且粒径越小,其诱导能力越强。小鼠体内骨髓细胞染色体畸变试验也得出相同的结果。此外,在这两个测试系统中,提

取液均表现出比溶出液对 DNA 或染色体的遗传毒效应强。这主要是因为提取液中金属元素含量高,基本上代表了颗粒上的污染程度,而溶出液只是一模拟体内环境的中性液,金属含量低。但给予一定量的溶出液,尤其是小粒径者,仍可导致遗传物质损伤,其潜在危害值得重视。

### 参考文献

- 1 Harkov R. *Sci. Total Environ.* 1982,26:67
- 2 Talcott R et al. *Mutat. Res.* 1980,79:177
- 3 关乃源等. 中华预防医学杂志. 1990,24(1):9
- 4 Velimir B. *Environ. Health Perspect.* 1983,47:201
- 5 Schoreder H A et al. *Arch. Environ. Health.* 1970,21:798
- 6 季延安等. 环境科学. 1986,7(1):64
- 7 Donald B. *Sci. Total Environ.* 1983,28:405
- 8 陈中孚等. 微生物学报. 1988,28(4):313
- 9 Quillardet P et al. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 1982,79:5971
- 10 陈中孚等. 遗传. 1989,11(6):15
- 11 黄幸纤等编. 环境化学物致突变致畸形致癌试验方法. 杭州:浙江科学技术出版社,1986:260
- 12 Preston R J et al. *Mutat. Res.* 1987,189:157
- 13 刘静宜等编. 环境化学. 北京:中国环境科学出版社,1987:25
- 14 何公理等. 环境与健康杂志. 1989,6(5):2
- 15 Natusch D F S et al. *Science.* 1974,183:202

# Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

Ra-226, K-40 in various waters are 0.12—8.94, 0.02—0.66 $\mu\text{g/L}$  and 6.0—98.1, 19.2—643 mBq/L, respectively. The geographical distribution of the environmental radiation levels is higher in the west-north mountain area and lower in the east-south plain of Beijing.

**Key words:** environmental radiation level, dose rate, Beijing.

**Study of Treating Acid Cd-Containing Effluent with Expanded Graphite Fluidized Electrode.** Zhang Hongbo et al. (Chemistry and Chemical Engineering Department, Hunan University Changsha); *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(6), 1993, pp. 20—23

Acid Cd-containing effluent was treated with expanded graphite fluidized electrode effectively. It has advantages of fairly high current efficiency (40—50%), rapid removal of  $\text{Cd}^{2+}$  (40.7mg/min), fairly low energy consumption (6—10kWh/kg Cd) and so on. The concentration of cadmium ion in treated effluent can be decreased to below 10ppm. It does not comply with national effluent discharge standard, but it is still effective in the recovery of cadmium. Suitable conditions of treating acid Cd-containing effluent and methods for Cd-recovering were also investigated.

**Key words:** expanded graphite, fluidized electrode, Cd-containing effluent.

**Pollution by Phosphorus in Farmland Drainage to the Taihu-Lake Water system.** Zhang Shuiming et al. (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008); *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(6), 1993, pp. 24—29

By the phosphorus balance method in a closed system, this paper dealt with the discharge of phosphorus from agricultural non-point source in Taihu-Lake region in southern Jiangsu Province, and the measures to reduce this discharge. The results showed that the total discharge of phosphorus from the surface drainage of farmland in Taihu-Lake region was 440.4 t/a in a rainy year as 1987, and 299.9 t/a in a dry year as 1988.

**Key words:** farmland drainage, phosphorus discharge.

**Study of the Genotoxicity and Concentration of Five Metals in Air-Borne Particles.** Lei Xiufen et al. (Department of Epidemiology, Beijing Medical University, Beijing 100083); *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(6), 1993, pp. 30—33

Samples of variously-sized total suspended particulates (TSP) in the air of one sampling site of Taiyuan are collected in winter. The concentration and the percentage of the particulates are measured, five metals including Pb, Mn, Cr, Ni and Cd in the

extracts from the samples are quantitatively analyzed by atomic absorption spectrometer, and the genotoxicity of the extracts are detected by the SOS chromotest and the mouse bone marrow cellular chromosome aberration assay in vivo. The results show that the mean concentration of TSP is 1.04mg/m<sup>3</sup>, much higher than the National Standard. The pollution of the smaller-sized particles is serious, as nearly half of the particles are less than 7.0 $\mu\text{m}$  in diameter. The concentration of Pb, Mn and Ni are high. Besides, the metals can be enriched strongly on the surface of the small particles. Having extracted by simulated lung fluid (SLF), it has been found that metals can dissolve partially into the SLF. The experiments show that both the extracts of acid and that of SLF of the smaller sized particles can induce SOS response and cause an increase in chromosomal aberrations. This indicates the existence of genotoxicants which may cause DNA damage or have clastogenic effects in the smaller-sized particles.

**Key words:** air-borne particles, genotoxicity, SOS chromotest, chromosome aberration assay.

**Study on the Collection Efficiency of a Granules-moving Bed Dust Filter.** Zhang Liping et al. (Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(6), 1993, pp. 34—37

Based on analysing the mechanism of filtration through a granule layer and the factors affecting the dust collection efficiency of a granule layer moving bed filter, an orthogonal multi-factor method was used in a laboratory apparatus to preliminarily study the effects of the factors such as the filtration velocity, the size and type of particles, the bed thickness, and the dust load of granule layer, on the dust collection efficiency. Then, a demonstration was made in an industrial pilot plant. The results showed that the suitable filtration velocity was 0.2m/s, the particle size in the moving bed was preferred in 1—2mm, and the bed thickness should be equal to or slightly more than 150mm.

**Key words:** dust collection efficiency, granular moving-bed, filter.

**Anaerobic-Anoxic-Aerobic Process for Municipal Wastewater Treatment.** Yang Xiushan et al. (Capital Normal University, Beijing, 100037); *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(6), 1993, pp. 38—42

A pilot reactor of anaerobic-anoxic-aerobic process was operated to treat municipal wastewater. The results indicated that the process was able to remove 90% total COD, 89% TSS, 93% VSS, and the removal rates of nitrogen and phosphorus were 80% and 40%, respectively. In anoxic phase, the