

上海市 $\text{PM}_{2.5}$ 的物理化学特征及其生物活性研究

吕森林^{1,2}, 陈小慧^{1,2}, 吴明红^{1,2}, 焦正^{1,2}, 文铁桥³, 毕新慧⁴, 盛国英^{2,4}, 傅家谟^{2,4}

(1. 上海大学环境与化学工程学院射线应用研究所, 上海 201800; 2. 上海大学环境污染与健康研究所, 上海 200072; 3. 上海大学生命科学学院, 上海 200072; 4. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640)

摘要: 采集了上海市区和郊区春季和夏季的大气 $\text{PM}_{2.5}$ 样品, 分析了市区和郊区春夏 2 季 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度变化的规律, 使用 PIXE (Proton Induced X-ray Emission) 分析技术获得 S、K、Ca、Ti、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Se、Br、Sr、Pb 等 15 种元素的质量浓度. 结果表明, 上海 $\text{PM}_{2.5}$ 中化学元素的质量浓度在春季 ($5\,038.6\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) 比在夏季 ($3\,810.6\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) 高, 春季郊区 ($2\,528.9\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) 和市区 ($2\,509.7\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) $\text{PM}_{2.5}$ 中化学元素的质量浓度相当, 夏季市区样品 ($1\,674.2\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) 中化学元素质量浓度的总量比郊区 ($2\,136.3\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) 的低, 但来自人为污染的化学元素 (Cr、Mn、Ti、Ni、Cu、Zn、As、Br、Sr、Pb) 在市区 $\text{PM}_{2.5}$ 中的含量较高; 场发射扫描电镜 (FESEM) 分析显示, 上海 $\text{PM}_{2.5}$ 主要由烟尘集合体、燃煤飞灰、矿物颗粒、生物质颗粒和不明物质组成, 质粒 DNA 评价揭示上海市区 $\text{PM}_{2.5}$ 比郊区的具有更强的生物活性, 主要原因可能在于市区样品中含有较高的重金属元素和较多的烟尘集合体.

关键词: $\text{PM}_{2.5}$; 化学元素; 场发射扫描电镜; 生物活性

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)03-0472-06

Physicochemistry and Bioreactivity Characterization of Fine Particles ($\text{PM}_{2.5}$) in Shanghai Air

LÜ Sen-lin^{1,2}, CHEN Xiao-hui^{1,2}, WU Ming-hong^{1,2}, JIAO Zheng^{1,2}, WEN Tie-qiao³, BI Xin-hui⁴, SHENG Guo-ying^{2,4}, FU Jia-mo^{2,4}

(1. Shanghai Applied Radiation Institute, School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 201800, China; 2. Institute of Environmental Pollution and Health, Shanghai University, Shanghai 200072, China; 3. School of Life Sciences, Shanghai University, Shanghai 200072, China; 4. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: $\text{PM}_{2.5}$ was collected at Shanghai urban and suburban sites during spring and autumn. PIXE (Proton Induced X-ray Emission) was used to investigate mass concentration of 15 elements (S, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Sr, Pb) in Shanghai $\text{PM}_{2.5}$. The total mass concentration of the 15 chemical elements was higher in spring ($5\,038.6\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) than in summer ($3\,810.6\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$). In spring, mass concentrations of these elements in urban and suburban samples were in the same level. In summer, concentration of the elements in urban samples were lower than in suburban samples, however, the elements which were originated from anthropogenic resources were in higher level in urban samples. The results of FESEM showed that Shanghai $\text{PM}_{2.5}$ was consisted of soot aggregates, coal fly ashes, minerals, bio-particles and unidentified particles. The result of Plasmid DNA assay demonstrated bioreactivity of urban $\text{PM}_{2.5}$ was more reactive than that of suburban $\text{PM}_{2.5}$, this phenomenon probably was explained by higher mass level of heavy metals and more proportion of soot aggregates in urban $\text{PM}_{2.5}$.

Key words: $\text{PM}_{2.5}$; chemical elements; field emission scanning electronic microscopy (FESEM); bioreactivity

$\text{PM}_{2.5}$ 是大气中空气动力学直径小于 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒物, 由于粒径较细, 它能够通过呼吸等途径进入人体, 并能沉积在呼吸道甚至肺泡中. 因为 $\text{PM}_{2.5}$ 可以富集、携带多种致癌和有毒物质, 如 PAHs、重金属元素等, $\text{PM}_{2.5}$ 对人体健康的危害非常大, 所以, 近年来有关可吸入颗粒物研究的热点正逐渐从研究粗颗粒 (PM_{10}) 转向研究细颗粒 ($\text{PM}_{2.5}$) 甚至超细颗粒 (UFP). 对 $\text{PM}_{2.5}$ 的研究主要集中在对其物理化学特征^[1-3]、源解析^[4]、气候效应^[5] 等方面, 而在颗粒物的生物活性研究方面, 由于目前大气颗粒物的致毒机理还不清楚, 研究者们试图从颗粒物的粒径大

小^[6]、化学组分^[7]、微观组成^[8] 等方面探讨颗粒物的生物效应, 目前被广泛接受的假说是大气可吸入颗粒物携带的重金属元素能够产生自由基而导致颗粒物具有氧化性损伤的能力^[6]. 尽管如此, 由于大气可吸入颗粒物的来源和组分十分复杂, 其生物活性的研究还显得不够.

上海作为一个国际性的大都市, 尽管其空气质

收稿日期: 2006-04-06; 修订日期: 2006-06-30

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40675080); 上海市重点学科项目 (T105); 上海市教委科研项目 (21913); 上海大学环境污染与健康研究所科学基金项目

作者简介: 吕森林 (1966~), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为大气环境科学, E-mail: senlinlv@staff.shu.edu.cn

量要好于国内其他大城市,但上海环境公报^[9]表明大气可吸入颗粒物依然是上海大气的首要污染物,近年对上海大气颗粒物研究的报道也开始增多.Ye 等^[10]认为上海 PM_{2.5} 的质量浓度变化存在季节变化特征,PM_{2.5} 的主要组分是有机碳、硫酸盐、元素碳、铵盐、硝酸盐等;Chen 等^[11]报道上海大气颗粒物中铅的浓度要高于国内其他城市;童永彭等^[12]认为气溶胶中的可溶性过渡金属盐及过氧化物是诱导细胞自由基毒性的 2 个因素;戴海夏等^[13]的研究表明城区中大气 PM_{2.5} 日平均浓度与居民日死亡数之间存在显著关联,浓度上升总死亡上升;张元勋等^[14]对上海冬季城区和郊区 PM_{2.5} 的化学元素组成进行了研究.在有关上海 PM_{2.5} 的研究中,对其微观形貌和生物活性研究还鲜见报道,因此,本研究在对上海 PM_{2.5} 的微观形貌观察的基础上,结合元素分析的结果,探讨了上海 PM_{2.5} 对质粒 DNA 损伤的原因.

1 材料与方法

1.1 样品采集

利用 2 台 AIRMETRIC 公司的 Mini-vol 便携式采样仪同步采集上海市区及郊区的 PM_{2.5} 样品,采样地点分别设在上海大学的嘉定校区(射线应用研究所

1 号楼二楼楼顶平台,距离地面约 3.5 m,代表上海郊区)和延长校区(科技园楼八楼平台,距离地面约 15 m,代表上海市区),2 个采样点相距约 35 km,采样点周边空旷无明显障碍物,位置如图 1 所示.每次采样时将采样器的流量设为 5 L/min,采样时间为 12 h,使用 Millipore 公司生产的聚碳酸酯滤膜(滤膜直径为 47 mm,膜的孔径为 0.6 μm).PM_{2.5} 的观测从 2005-05 ~ 2005-09,每月采样 5 d,采样时记录温度、湿度等气象条件,市区和郊区采集 PM_{2.5} 样品的数量分别为 50 和 42 个,用于本次物化分析和生物活性的样品信息见表 1.

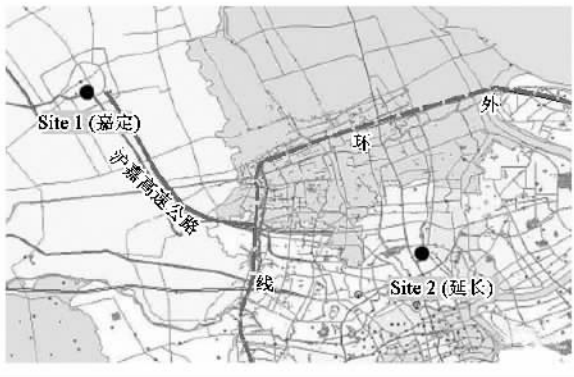


图 1 市区、郊区采样点位置

Fig.1 Sampling sites at urban and suburban area

表 1 分析所用样品信息

Table 1 Samples information for analyzation

采样地点	样品编号		采样日期	温度/℃	相对湿度/%	质量浓度/μg•m ⁻³
市区(上大延长校区)	30	春季	2005-05-22	26.0	61	81.40
	37		2005-05-31	21.6	69	76.71
	91	夏季	2005-08-20	27.3	63	91.05
	92		2005-08-22	28.5	55	46.99
郊区(上大嘉定校区)	22	春季	2005-05-22	20.9	58	70.52
	28		2005-05-31	19.8	57	59.15
	41	夏季	2005-08-02	36.3	53	75.80
	46		2005-08-05	36.7	58	76.09

1.2 样品的分析

所有采样滤膜称重前后在恒温(20 ± 1)℃、恒湿(40% ± 5%)的干燥器中放置 48 h,由采样前后滤膜的质量、采样时间及采样流量计算出 PM_{2.5} 的质量浓度,根据所采集各样品浓度计算其月平均浓度及其标准偏差.从采集的市区和郊区的样品中选择春季和夏季各 4 个样品进行化学元素、微观形貌和生物活性分析.用于 PIXE 分析的制样过程是,裁下直径约 1cm 的采集有样品的膜并粘于样品台上,然后将样品置于中国科学院上海应用物理研究所的静电加速器(美国 NEC 公司制造)的样品仓内,利用加速器

产生的能量为 3.5 MeV 的质子束照射样品获取各无机元素的特征能谱,然后使用 AXIL 软件对 PIXE 能谱进行分析处理,获得 S、K、Ca、Ti、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Se、Br、Sr、Pb 等 15 种元素的浓度,每个样品照射 3 次取其平均值,详细方法介绍参见文献[14];电镀样品的制备是用双面胶将裁下 1 cm × 1 cm 的样品平整地粘在导电的金属垫片上,样品喷金后放入电镀样品仓,使用场发射环境扫描电子显微镜(JSM-6700F 型,日本电子)对颗粒物的微观形貌进行观察,电镀工作电压为 10 kV,工作电流 10 μA,电子束斑直径 1 ~ 2 μm,扫描工作距离为 7.8 mm,

EDX 分析的信号采集时间为 100 s,使总计数值超过 100 000;采用 Plasmid DNA assay 对采集的 $\text{PM}_{2.5}$ 样品进行生物活性实验,详尽的实验方法见文献[15].现简述如下:将剩余滤膜放 10 mL 冷冻管中,加入灭菌后的超纯水,超声波振荡 1 h 将颗粒物剥离下来,经计算得到原始溶液浓度,然后按照需要配制不同浓度的溶液并移至 eppendorff 管,加入质粒 DNA,使之充分混合,再恒温(25℃)轻轻振荡 24 h,在振荡结束前约 0.5 h 左右开始制胶,将凝胶放入电泳槽中.振荡结束,取出样品,用移液枪注入样品,最后 1 个为超纯水和质粒、loading buffer 混合物以作对照.样品全部注入孔中后,盖上槽盖,接通电源,电压设定为 120 V,电泳时间设定为 50 min.电泳完毕后通过凝胶成像系统成像并拍照,成像时曝光时间为 10 s,电泳图像分析使用 Dolphin 1D 软件完成.实验中所用的质粒 DNA 为碱裂解法抽提的 PWIC 质粒 DNA,大小约为 10 kb,浓度为 200 ng/mL.

2 结果与讨论

2.1 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度分析

由图 2 可以看出,上海 $\text{PM}_{2.5}$ 的质量浓度最大值为 $93.48 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,最小值为 $43.54 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,最高浓度是最低浓度的 2 倍多;春季 $\text{PM}_{2.5}$ 的质量浓度高于夏季,市区 $\text{PM}_{2.5}$ 的质量浓度要高于郊区 $\text{PM}_{2.5}$ 的浓度,这种规律反映出上海大气细粒子污染具有较明显季节特征和区域特征.张元勋等^[14]在对上海市区和郊区冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 的质量浓度进行研究后认为,上海冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 的质量浓度最高在市区可以达到 $226 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,在郊区也可高达 $227 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,但总体平均还是市区 $\text{PM}_{2.5}$ 的质量浓度高,综合分析后可以得出上海 $\text{PM}_{2.5}$ 的质量浓度变化规律表现为:冬季 > 春季 > 夏季,这与 Ye 等^[10]报道的上海 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的季节变化规律一致.这可能由于在冬季和春季上海的大气稳定性较高,雨量较少、燃煤等工业排放较集中导致 $\text{PM}_{2.5}$ 的质量浓度较高,而夏季较多的雨水对颗粒物有冲刷清除作用造成上海 $\text{PM}_{2.5}$ 的质量浓度较低.

2.2 上海 $\text{PM}_{2.5}$ 中无机元素的浓度

使用 PIXE 分析得到 S、K、Ca、Ti、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Se、Br、Sr、Pb 等 15 种元素的质量浓度.由表 2 可以看出,除了 S 以外,K、Ca、Fe 3 种元素的浓度在春季郊区样品中占元素总量的 47.1%,而市区样品中占 30.8%;在夏季郊区与市区样品中,这 3 种元素所占元素总量的比例分别为 40.2% 和 52.3%,

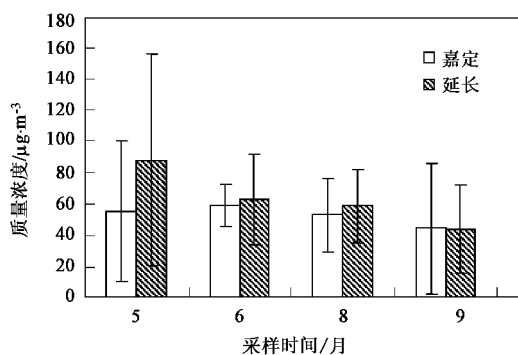


图 2 市区和郊区 $\text{PM}_{2.5}$ 的质量浓度

Fig. 2 Mass concentration of samples collected in Shanghai urban and suburban area

说明 K、Ca、Fe 元素是上海 $\text{PM}_{2.5}$ 中的主要元素;气溶胶中的 Ca 和 Fe 被认为来自地壳^[16],Ca 在上海郊区夏季样品中的浓度比春季浓度略高,在市区样品则是春季高夏季低,但差别不大,这可能与上海不间断的城市建设产生的扬尘密切相关;Fe 元素的浓度呈现春季高而夏季低的趋势;而可能来自生物质燃烧产生产生的 K 元素^[17]在上海春季、夏季甚至冬季样品中,其质量浓度都是在市区高于郊区;S 元素的浓度比其他元素的浓度高了很多,占全部元素总浓度的 32% ~ 55%,其最大浓度值达到了 $1389.38 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3} \pm 43.39 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,最小浓度也达到了 $521.97 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3} \pm 14.57 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,而 S 主要来自化石燃料的燃烧,根据上海目前 16 家燃煤电厂的实际情况分析,S 主要来自燃煤;Ni 占全部元素总浓度的百分比不到 0.5%,但是其绝对浓度的最大值达到了 $8.94 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3} \pm 1.28 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,超出世界卫生组织(WHO) PM_{10} -Ni 具有致癌风险的参考值($2.6 \sim 4.0 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$)的 1 倍多^[18](目前国际上没有统一的有关 $\text{PM}_{2.5}$ 中元素浓度标准,这里用 WHO 的 PM_{10} 中元素浓度参考值作为参照);Mn 的浓度最大值为 $11.56 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3} \pm 1.39 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,远远低于 WHO 设定的致癌参考值 $150 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$;主要来源于汽车尾气的 Pb 的浓度最大值为 $20.63 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3} \pm 3.74 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,同样远低于 WHO 的参考值 $500 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$.鉴于文献[14]报道的 $\text{PM}_{2.5}$ 化学元素分析的结果是来自在空气污染相对严重的冬季样品,元素的质量浓度较高,与之相比,本次研究得出的主要元素 S、Fe、Ca、K、Zn、Pb 的浓度相对要低得多,这样的结果显示了 $\text{PM}_{2.5}$ 中的主要污染元素的质量浓度存在季节变化的特征,即冬季 > 春季 > 夏季.

表 2 各样品中化学元素的浓度/ng·m⁻³

Table 2 Mass concentration of chemical elements in Shanghai PM_{2.5}/ng·m⁻³

元素	春季		夏季		冬季 ^[14]	
	郊区	市区	郊区	市区	郊区	市区
S	1 135.76 ± 33.12	1 191.67 ± 22.17	1 070.33 ± 43.39	586.22 ± 14.57	2 716 ± 735	3 100 ± 881
Fe	725.11 ± 21.50	607.57 ± 12.39	405.23 ± 18.94	538.96 ± 11.93	810 ± 240	1 160 ± 475
Ca	318.74 ± 7.80	297.62 ± 5.49	332.64 ± 10.94	243.25 ± 4.74	762 ± 277	715 ± 299
K	147.19 ± 4.42	185.39 ± 3.37	121.57 ± 5.99	93.01 ± 2.36	210 ± 103	240 ± 133
Zn	96.45 ± 4.56	156.56 ± 4.41	118.97 ± 6.10	128.26 ± 3.45	163 ± 75.0	229 ± 146
Pb	14.97 ± 3.75	5.66 ± 2.71	15.05 ± 3.74	11.95 ± 6.21	115 ± 82.5	206 ± 169
Br	1.48 ± 0.90	3.12 ± 0.92	5.77 ± 2.22	2.83 ± 0.80	37.8 ± 22.5	45.1 ± 23.7
Cu	36.91 ± 7.54	17.22 ± 4.86	22.45 ± 6.03	28.52 ± 4.17	40.3 ± 22.1	50.4 ± 43.0
Ti	26.05 ± 3.15	18.49 ± 2.06	21.20 ± 4.27	14.53 ± 1.61	42.5 ± 24.4	36.7 ± 15.2
Ni	6.97 ± 1.87	7.30 ± 1.28	3.44 ± 2.22	6.34 ± 0.98	5.4 ± 2.9	8.8 ± 3.7
Mn	9.54 ± 2.02	10.42 ± 1.39	6.27 ± 2.61	9.92 ± 1.23	11.1 ± 4.5	15.4 ± 12.4
Cr	2.71 ± 0.55	2.28 ± 0.50	2.74 ± 0.61	1.86 ± 0.58	4.8 ± 2.5	6.0 ± 3.5
Sr	0.76 ± 0.31	0.45 ± 0.27	1.39 ± 1.55	0.28 ± 0.09	3.5 ± 2.8	5.0 ± 3.6
As	5.17 ± 2.46	5.76 ± 2.29	7.57 ± 2.13	7.22 ± 2.22	9.4 ± 5.4	16.1 ± 11.8
Se	1.13 ± 0.50	0.66 ± 0.29	1.71 ± 0.77	1.08 ± 0.67	3.2 ± 1.7	3.3 ± 2.3
总计	2 528.92	2 509.67	2 136.34	1 674.24	4 934	5 836.8

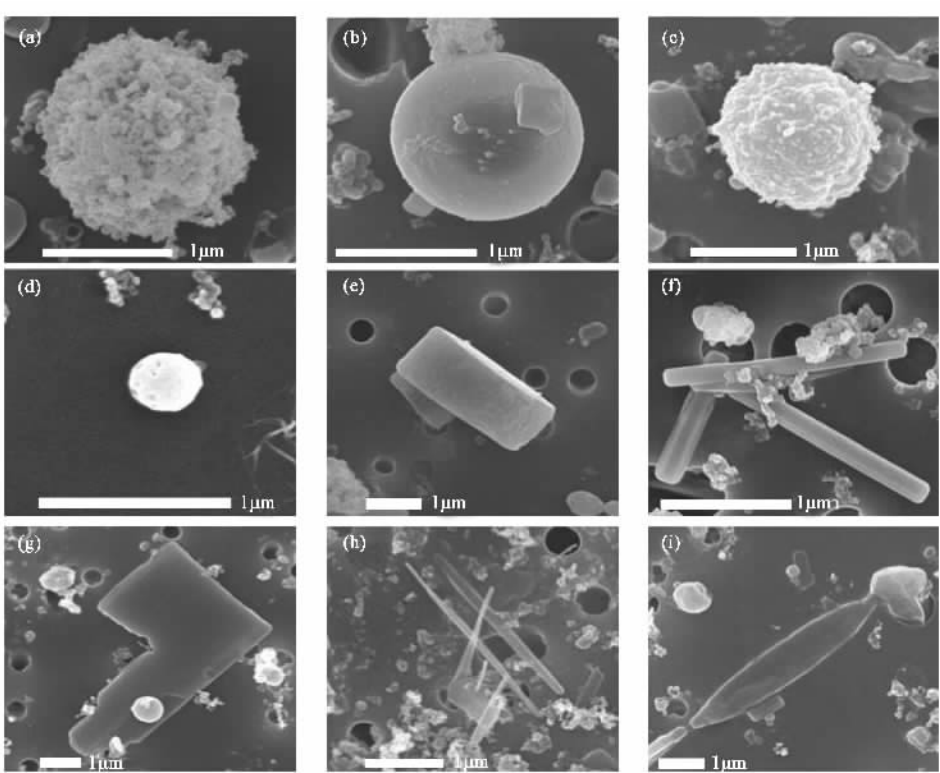
2.3 微观形貌

FESEM 观察显示上海 PM_{2.5}主要由烟尘集合体、燃煤飞灰、矿物颗粒、生物质颗粒和不明物质等组成(图 3、4).按颗粒物的微观形貌结合其 EDX 成分分析的结果,上海 PM_{2.5}的微观形态可分为形态规则[图 3(a)~(i)]和形态不规则[图 4(a)~(d)]2 类.由超细颗粒物组成的密实状烟尘集合体[图 3(a)]主要来自于燃烧污染,机动车的尾气是其主要来源;燃煤飞灰呈较规则的圆球形,表面较光滑[图 3(b)],主要来自于煤炭燃烧;上海 PM_{2.5}中的生物颗粒[图 3(c)、(d)]在北京大气中也可以见到^[19];矿物颗粒在样品中的数量不多但因体积较大,因此对 PM_{2.5}质量浓度的贡献也较高,它的形状有规则形状[图 3(e)~(i)]和不规则形状[图 4(a)~(c)]2 种,其来源一般为扬尘(形状不规则的矿物颗粒)和大气化学反应形成的二次颗粒(形状规则的颗粒)^[15],EDX 成分分析表明形状不规则的矿物颗粒多含 Ca、Fe、O 等元素,而形状规则的矿物颗粒的成分常为 Ca、S、N、O 等.根据其显微形貌和成分并参考文献^[19],长方形、片状的颗粒[图 3(e)、(f)]应为硫酸盐类矿物,长条形的颗粒[图 3(g)]和针状颗粒[图 3(h)]为石膏矿物.在 SEM 观察过程中,由于电子束打到样品上能够产生很高的热量,因此导致可溶性的盐类矿物的溶蚀[图 3(i)].在实验过程中,亦发现 PM_{2.5}样品中存在无法识别的物质[图 4(d)],这些物质仅在个别样品中有所发现,由于实验所限,未能对这些物质的组成进行分析,笔者称之为不明物

质.总之,相对北京大气颗粒物的微观组分而言,上海的大气颗粒物组成要简单得多,北京的颗粒物中有烟尘集合体、燃煤飞灰、矿物颗粒、生物颗粒物、超细颗粒、煤屑、海盐、丝炭、纤维等^[20],这表明上海大气颗粒物在来源上相对比较单一.

2.4 生物活性

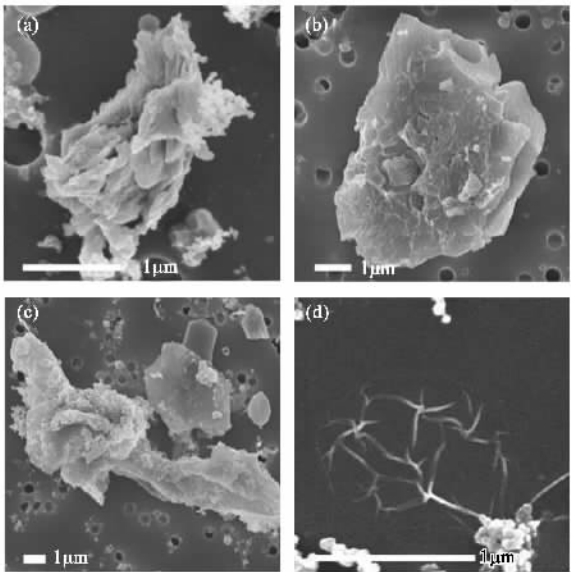
对大气颗粒物生物活性的研究常用体内(*in vivo*)和体外(*in vitro*)的方法,体内(*in vivo*)法一般是通过动物模型来实现,体外(*in vitro*)法则是直接将细胞或 DNA 和污染物产生作用来实现评价污染物的毒性.本次研究选择国际上新兴起的体外评价方法(Plasmid DNA assay)对上海 PM_{2.5}的生物活性进行研究.由图 5 可以看出,相对于对照组的质粒 DNA,所有样品对质粒 DNA 都有不同程度的损伤,上海市区的 4 个样品对 DNA 的损伤更为明显.实验所用质粒 DNA 的原始损伤率为 36.5%,郊区采集的 3 个样品(其中 1 个样品的浓度配比失误,没有使用)(图 5 中 1、4、5 条带)的损伤率分别为 77%、68.5%、100%(表 3),而市区采集的 4 个样品(图 5 中 2、3、6、7 条带)DNA 损伤率全都为 100%,其中市区样品在浓度为 40 μg/mL 时就造成 DNA 全部损伤,由此可见,即使在较低的剂量下上海 PM_{2.5}对质粒 DNA 的损伤也比较明显.上海市区 PM_{2.5}样品对 DNA 的损伤率大于郊区样品,表明市区 PM_{2.5}在氧化活性上比郊区 PM_{2.5}强.一方面,现有的研究结果表明颗粒物中的重金属元素是造成质粒 DNA 损伤的主要原因^[15],在颗粒物全样溶液中 Pb、Zn、As 3 种元素对质粒 DNA



(a)为烟尘集合体;(b)为燃煤飞灰颗粒;(c)、(d)为生物颗粒;(e)、(f)为硫酸盐类矿物;(g)、(h)为石膏矿物;(i)为溶蚀后的长条状矿物

图 3 上海市 $\text{PM}_{2.5}$ 中形态规则颗粒物的微观形貌($1\text{ }\mu\text{m}$)

Fig.3 SEM images of particles with regular shape in Shanghai $\text{PM}_{2.5}$ ($1\text{ }\mu\text{m}$)

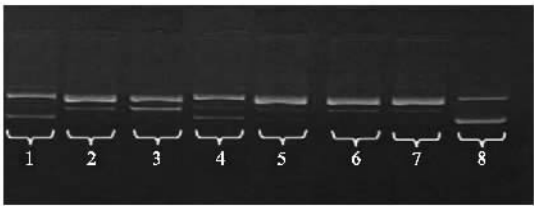


(a)、(b)、(c)为不规则形状矿物;(d)为不明物质

图 4 上海市 $\text{PM}_{2.5}$ 中形态不规则颗粒物的微观形貌($1\text{ }\mu\text{m}$)

Fig.4 SEM images of particles with irregular shape in Shanghai $\text{PM}_{2.5}$ ($1\text{ }\mu\text{m}$)

素(Pb、Zn、As)的含量有很大的不同,这 3 种污染元素在市区 $\text{PM}_{2.5}$ 中的质量浓度无论在春季还是在夏季都比同时段郊区样品中的浓度高,尤其是 Zn 元素,在市区样品春季的含量比郊区 $\text{PM}_{2.5}$ 中的含量高约 60%;由此可见,上海市区 $\text{PM}_{2.5}$ 具有较高的生物活性可能主要在于其中有较高的重金属元素.另一方面,本次显微图像观察表明,无论春季和夏季的 $\text{PM}_{2.5}$ 样品,上海市区样品中烟尘集合体的含量都明显高于上海郊区样品的含量,根据 Shao 等^[8]得出可吸入颗粒物中较高的烟尘集合体含量对 DNA 损伤有明显的贡献的结论,因此不难看出,上海市区



1 为郊区(春季); 2,3 为市区(春季);
4,5 为郊区(夏季); 6,7 为市区(夏季); 8 为空白对照

图 5 颗粒物对质粒 DNA 的损伤凝胶电泳图

Fig.5 Gel electrophoretic image of plasmid DNA damage

氧化性损伤能力较强.在对上海 $\text{PM}_{2.5}$ 样品中的重金属元素分析中发现,市区和郊区 $\text{PM}_{2.5}$ 中主要污染元

表 3 颗粒物浓度及对 DNA 的损伤率

Table 3 Mass dosage of PM_{2.5} and percentage of DNA damage

项目	春季			夏季			
	郊区	市区		郊区	市区		
PM _{2.5} 的浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	40	40	40	30	40	80	40
质粒 DNA 的损伤率/%	77	100	100	68.5	100	100	100

PM_{2.5}比郊区具有更强的生物活性在于市区样品中含有更多的重金属元素和粒度较细的烟尘集合体。

3 结论

(1)上海市区 PM_{2.5}的质量浓度高于郊区 PM_{2.5}的浓度,春季样品浓度略高于夏季样品。

(2)上海 PM_{2.5}主要由烟尘集合体、燃煤飞灰、矿物颗粒、生物质颗粒和不明物质等组成。

(3)元素分析结果表明,郊区上海 PM_{2.5}中的总的元素质量浓度要比市区的略高,春季样品中元素质量浓度比夏季的高;S 元素是上海 PM_{2.5}中含量最高的元素,其最大浓度为 $1\,389.38\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}\pm43.39\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,最小浓度也达到了 $521.97\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}\pm14.57\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,反映出上海大气污染依然较严重;重金属元素中 Zn 的含量最高。

(4)上海城区和郊区的 PM_{2.5}在较低剂量均可以对质粒 DNA 产生明显的氧化性损伤,市区 PM_{2.5}对 DNA 的氧化性损伤更为明显,反映出其具有较强的生物活性,这种较强的生物活性主要来自其中较高的重金属元素含量和较多的烟尘集合体组分。

参考文献:

[1] He K, Yang F, Ma Y, *et al.* The characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2001, **35**: 4959 ~ 4970.

[2] 邵龙义,时宗波. 北京西北城区与清洁对照点夏季大气 PM₁₀ 的微观特征及粒度分布 [J]. 环境科学, 2003,**24**(5): 11 ~ 16.

[3] Hu M, He L Y, Zhang Y H, *et al.* Seasonal variation of ionic species in fine particles at Qingdao, China [J]. Atmospheric Environment, 2002, **36**: 5853 ~ 5859.

[4] Zheng M, Salmon L G, Schauer J J, *et al.* Seasonal trends in PM_{2.5} source contributions in Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**: 3967 ~ 3976.

[5] 宋宇,唐孝炎,方晨,等. 北京市能见度下降与颗粒物污染的关系 [J]. 环境科学学报,2003,**23**(4):465 ~ 471.

[6] Donaldson K, Li X Y, MacNee W. Ultrafine (Nanometer) particle mediated lung injury [J]. Journal of Aerosol Science, 1998, **29**: 553 ~ 560.

[7] Moreno T, Merolla L, Gibbons W, *et al.* Variation in the source, metal content and bioreactivity of technogenic aerosols: a case study from Port Talbot, Wales, UK [J]. Sciences of the Total Environment, 2004, **333**: 59 ~ 73.

[8] Shao Longyi, Shi Zongbo, Jones T, *et al.* Bioreactivity of particulate matter in Beijing air: Results from plasmid DNA assay [J]. Sciences of the Total Environment, 2006, **367**(1):261 ~ 272.

[9] 上海市环境保护局. 2004 年上海市环境状况公报 [R]. 2005. <http://www.seph.gov.cn/showsubcontent>

[10] Ye B, Ji X, Yang H, *et al.* Concentration and chemical composition of PM_{2.5} in Shanghai for a 1-year period [J]. Atmospheric Environment, 2003, **37**: 499 ~ 510.

[11] Chen J M, Tan M G, Li Y L, *et al.* A lead isotope record of shanghai atmospheric lead emissions in total suspended particles during the period of phasing out of leaded gasoline [J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**: 1245 ~ 1253.

[12] 童永彭,倪新伯,张元勋,等. 气溶胶自由基毒理学机制的研究[J]. 环境科学学报,2001,**21**(6): 654 ~ 659.

[13] 戴海夏,宋伟民,高翔,等. 上海市 A 城区大气 PM₁₀、PM_{2.5}污染与居民日死亡数的相关分析[J]. 卫生研究,2004, **33** (3): 293 ~ 297.

[14] 张元勋,王荫淞,李德禄,等. 上海冬季大气可吸入颗粒物的 PIXE 研究[J]. 中国环境科学, 2005,**25**(Suppl.): 1 ~ 5.

[15] 吕森林.北京市大气 PM₁₀的矿物学特征及质粒 DNA 损伤研究[D]. 北京:中国矿业大学(北京校区),2003.

[16] Al-Momani. Trace elements in atmospheric precipitation at Northern Jordan measured by ICP-MS: acidity and possible sources [J]. Atmospheric Environment, 2003, **37**: 4507 ~ 4515.

[17] 刘咸德,李玉武,董树屏,等. 生物质燃烧颗粒物的定量分析和化学形态 [J]. 环境化学,2002,**21**(3): 209 ~ 217.

[18] WHO. World Health Organization. Guidelines for Air Quality [R]. Geneva, 2000.

[19] 吕森林,邵龙义, Tim Jones, 等. 北京 PM₁₀中矿物颗粒的微观形貌及粒度分布[J]. 环境科学学报, 2005, **25** (7): 863 ~ 869.

[20] Shi Z, Shao L, Jones T P, *et al.* Characterization of airborne individual particles collected in an urban area, a satellite city and a clean air area in Beijing, 2001 [J]. Atmospheric Environment, 2003, **37**: 4097 ~ 4108.