

# 北京市冬季清扫马路工人尿中1-羟基芘的水平\*

赵振华 全文熠 田德海

(北京市环境保护科学研究所)

**摘要** 本文报告北京市冬季清扫马路工人尿中1-羟基芘的测定结果,并在夏季进行了自身对照测定。29名受试人中有27名是冬季高于夏季。冬季尿中1-羟基芘的几何均值是0.97( $\mu\text{mol/mol}$ 肌酐),标准差为0.69;夏季的几何均值是0.14( $\mu\text{mol/mol}$ 肌酐)标准差为0.62。 $t$ 检验证明有非常显著的差别( $n=29, t=5.422, p<0.001$ )。讨论了与空气中多环芳烃污染的关系。

**关键词** 1-羟基芘;多环芳烃。

采暖季节由于燃煤造成空气中致癌性多环芳烃的严重污染,我国北方城市冬季大气中的多环芳烃浓度均显著高于夏季<sup>[1]</sup>,北京市冬季大气中的多环芳烃浓度为夏季的4—9倍<sup>[2]</sup>,从1972年至1984年间北京市大气中的苯并(a)芘采暖期为非采暖期的4.6倍(标准偏差1.8)<sup>[3]</sup>。最近的研究已证明燃煤所致空气中多环芳烃的污染和肺癌有病因学的联系<sup>[4]</sup>,但迄今为止缺乏特异、灵敏的人体接触指标。尿中多环芳烃的代谢产物是反映人体接触和摄入多环芳烃的特异指标,其中以芘的代谢产物1-羟基芘最为实用可行<sup>[5]</sup>,本文以尿中1-羟基芘的浓度为指标,报告北京市冬季清扫马路工人的实测结果,并与夏季的测定结果进行对比,结合大气中多环芳烃的污染进行了探讨。

## 一、材料与方 法

### 1. 样品来源

选取北京市清扫马路工人的自愿受试者共29人,均为女性,不吸烟,年龄27岁至50岁,平均36岁(标准偏差5.0)。分别于1990年8月和12月收取她们21—23时的尿样,低温冰箱中保存。对照样品取自内蒙古自治区四子王旗的草原牧民,其中男7名,女14

名,平均年龄33岁。收取21—23时尿样,1990年10月初采样。

### 2. 尿中1-羟基芘的测定<sup>[6]</sup>

尿样的预处理:取10mL尿样加入5mL 0.5 mol/L 醋酸盐缓冲液(pH 5),内含1000单位的 $\beta$ -葡萄糖苷酸酯/芳基硫酸酯酶(H-1型,美国Sigma公司产品),37℃下保温1h,水解后的尿样用SEP-PAK, C<sub>18</sub>柱(Wateis公司产品)富集分离,用甲醇洗脱后在60℃下浓缩至0.5 ml,用HPLC分析1-羟基芘含量。

反相HPLC分析:日立638-50型高压液相色谱仪,650-10LC型荧光检测器,色谱柱采用Varian Micropark MCH-5(0.25×150 mm)反相柱,梯度淋洗:流动相A为60%水,40%甲醇;流动相B为100%甲醇。前5 min为90%A,至10 min时改变为90%B,再保持15 min,流量为0.5 ml/min,1-羟基芘的保留时间约为27 min,外标法峰面积定量。

### 3. 尿中肌酐的测定

用Jaffets反应,按文献[7]方法进行。

### 4. 尿中1-羟基芘的表示方法

\* 国家自然科学基金资助项目

表 1 清扫马路工人尿中1-羟基芘冬、夏自身对照测定结果(1990年样品)

样品 编号	冬季尿中1-羟基芘浓度		夏季尿中1-羟基芘浓度		说 明
	$\mu\text{mol/mol}$ 肌酐	ng/mL 尿	$\mu\text{mol/mol}$ 肌酐	ng/mL 尿	
1	2.79	1.46	0.04	0.06	冬季高于夏季
2	2.67	3.09	1.67	1.00	同上
3	2.24	3.09	<0.01	<0.01	方法检测限为0.01, 同上
4	2.23	2.65	2.05	1.50	同上
5	2.13	1.11	1.24	1.00	同上
6	1.67	1.15	<0.01	<0.01	同上
7	1.61	1.64	2.26	2.21	夏季高于冬季
8	1.31	1.35	0.56	0.38	冬季高于夏季
9	1.21	1.57	0.25	0.20	同上
10	1.18	1.71	0.64	1.33	同上
11	1.13	0.78	<0.01	0.74	同上
12	1.06	1.56	0.19	0.20	同上
13	1.05	0.40	0.77	0.91	两种校正结果不同
14	1.04	0.71	0.79	0.57	冬季高于夏季
15	1.02	0.54	0.30	0.40	同上
16	0.96	1.77	0.76	0.69	同上
17	0.84	0.64	<0.01	<0.01	同上
18	0.82	1.49	0.24	0.74	同上
19	0.74	1.03	<0.01	<0.01	同上
20	0.72	0.72	0.41	0.38	同上
21	0.71	0.03	<0.01	<0.01	同上
22	0.68	0.48	0.64	0.30	同上
23	0.63	1.15	0.29	0.45	同上
24	0.51	1.06	0.21	0.34	同上
25	0.46	0.50	<0.01	<0.01	同上
26	0.42	0.78	<0.01	<0.01	同上
27	0.39	0.53	0.10	0.07	同上
28	0.39	0.95	0.22	0.58	同上
29	0.36	0.20	<0.01	<0.01	同上

由于测定的样品不是 24 h 的全尿, 为了克服尿样浓淡所造成的误差, 采用两种校正方法:

**肌酐校正法:** 用同一样品中肌酐的测定值校正, 以 ( $\mu\text{mol}$  1-OH-芘/mol 肌酐) 表示。

**比重校正法:** 用我国尿标准比重值 (1.020) 进行校正。

尿中1-OH-芘 (ng/ml)

= 1-OH-芘测定值 (ng/ml)

$$\times \frac{\text{尿标准比重} - 1.000}{\text{尿比重测定值} - 1.000}$$

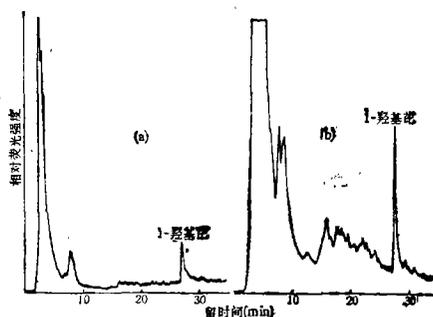


图 1 一名受试人冬季与夏季尿样的 HPLC 色谱图  
a. 夏季样品 b. 冬季样品

## 二、结果与分析

### 1. 尿中1-羟基芘的测定结果

对 29 名受试人在冬季和夏季尿样中的

1-羟基芘分别进行了测定,图1为一个受试人样品的 HPLC 色谱图,可以看出冬季样品中的1-羟基芘色谱峰显著高于夏季的色谱峰。

冬季样品的测定结果用尿肌酐校正后,尿中1-羟基芘的浓度范围是 0.355—2.79 ( $\mu\text{mol/mol}$  肌酐),中位数 1.02 ( $\mu\text{mol/mol}$  肌酐),算术均值 1.14、几何均值 0.96、标准偏差 0.69 ( $\mu\text{mol/mol}$  肌酐)。用比重校正后尿中1-羟基芘的浓度范围是 0.20—3.09 (ng/ml),中位数 1.06 (ng/ml),算术均值 1.19、几何均值 0.97、标准偏差 0.62 (ng/ml)。

夏季样品的测定结果用尿肌酐校正后,尿中1-羟基芘的浓度范围是 <0.01—2.26 ( $\mu\text{mol/mol}$  肌酐),中位数 0.30 ( $\mu\text{mol/mol}$  肌酐),算术均值 0.47、几何均值 0.14、标准偏差 0.62 ( $\mu\text{mol/mol}$  肌酐)。用比重校正后尿中1-羟基芘的浓度范围是 <0.01—2.21 (ng/ml),中位数 0.40 (ng/ml),算术均值 0.49、几何均值 0.17、标准偏差 0.54 ( $\mu\text{mol/mol}$  肌酐)。

对照组尿中1-羟基芘的浓度范围是 <0.01—1.19 ( $\mu\text{mol/mol}$  肌酐),算术均值 0.39、几何均值 0.14、标准偏差 0.50 ( $\mu\text{mol/mol}$  肌酐)。经比重校正后的浓度范围是 <0.01—1.06 (ng/ml),算术均值 0.33、几何均值 0.24、标准偏差 0.32 (ng/ml)。

以上结果表明尿中1-羟基芘用尿肌酐校正和用尿比重校正后所得结果相差不大,两种校正数据都证明北京市清扫马路工人尿中的1-羟基芘浓度在冬季有相当高的水平,约为夏季测定值的6倍左右,而夏季样品的测定值与对照组的测定结果处于同一水平。

### 2. 自身对照的比较

为了排除饮食等因素的干扰,用自身对照的方法对每位受试人冬季和夏季的样品进行了对照测定,结果如表1所示。

由表1中的数据可以看出,在29名受试人中有27名尿中的1-羟基芘浓度都是冬季

高于夏季,只有一人的尿样是夏季高于冬季,另有一人的测定结果当用尿肌酐校正值时是冬季高于夏季,而用尿比重校正值时则相反,此例样品的冬季尿肌酐值只有120 ( $\mu\text{g/ml}$ ),低于正常值。故以比重校正值为准。

在夏季样品中有8例的测定值均在检测限以下,约占所测样品的28%。根据对冬季与夏季尿中1-羟基芘差值的频率分布计算,有80%的差值在0.01—1.0 ( $\mu\text{mol/mol}$  肌酐)之间。

对表1中的结果进行配对 *t* 检验,结果证明1990年北京市清扫马路工人尿中的1-羟基芘浓度冬季极显著地高于夏季 ( $n = 29$ ,  $t = 5.422$ ,  $p < 0.001$ )。而夏季的测定值和草原对照人群处于同一水平。

## 三、讨 论

1. 清扫马路工人通常在早晨4—5点钟开始工作,在马路上停留时间累计在10h以上,因此室外空气污染对他们的影响高于其它一般居民,他们尿中的1-羟基芘浓度能更好地反映城市大气中多环芳烃的污染状况,本实验证明北京市冬季清扫马路工人尿中的1-羟基芘水平相当高,与钢铁厂工人的水平<sup>[8]</sup>相当,它反映了北京市冬季室外空气中多环芳烃的严重污染,因此应对清扫马路工人加强防护措施,例如戴能减少可吸入尘的口罩,戴防护手套以减少皮肤与空气的接触,因为皮肤的吸收作用也是摄入多环芳烃的一个重要途径<sup>[9]</sup>。

2. 本实验非采暖期的采样时间为亚运会前夕的1990年8月,所得结果的几何均值与同一时期对照组(无工业污染的内蒙古草原)的结果相同,均为0.14 ( $\mu\text{mol/mol}$  肌酐),比1988年北京市同一地区居民尿中的1-羟基芘浓度(0.33  $\mu\text{mol/mol}$  肌酐)<sup>[8]</sup>降低了近1倍,从人体排出多环芳烃代谢产物的角度反映了北京市1990年亚运会期间空气质量的改善,证明了这一时期北京市空气中

多环芳烃的污染达到了较理想的水平。

3. 采暖期样品(1990年12月)的测定结果(0.96  $\mu\text{mol/mol}$  肌酐)与1988年12月同一地区居民尿中的1-羟基芘浓度(0.40  $\mu\text{mol/mol}$  肌酐)<sup>[9]</sup>相比增加了1倍多,虽然由于前后两组被测人群没有可比性,不能证明1990年冬季北京市空气中多环芳烃的污染较两年前更加严重,但它说明城市清扫马路工人的尿样中的1-羟基芘能更好地反映空气中多环芳烃的污染。因此对今后城市空气中多环芳烃的污染进行生物监测时,建议用清扫马路工人的尿样进行分析。

4. 用尿肌酐和用尿比重对1-羟基芘的测定值进行校正,所得结果对每个样品不完全一致,但对一组群体的测定均值和统计学的分析结果是基本相同的。尿肌酐的测定远较尿比重的测定复杂,耗资费时,而且如果测定方法的质量控制得不到保证时,反易引起偏差。本实验的结果显示对尿中1-羟基芘的

测定值可用比重校正代替肌酐校正。

本项工作的结果,结合我们以前的报告<sup>[8]</sup>可以充分证明:除特殊的职业环境外,北京市冬季因燃煤所致大气中多环芳烃的污染是增加居民摄入多环芳烃的主要原因。

致谢 采样工作得到西城区环卫局领导和工人同志的大力协助,特致谢意。

### 参 考 文 献

- [1] 何兴舟等,我国26城市大气污染与居民死亡情况调查,卫生部资料汇编,1984.
- [2] 洪伟雄等,环境科学,7(1),51(1985).
- [3] 赵振华,大气环境,16(6),21(1988).
- [4] Mumford, J. L. et al., *Science*, 235,217(1987).
- [5] Zhao Zhenhua et al., *Sci. Total Environ*, 92, 145(1990).
- [6] 赵振华等,中国环境监测,6(4),37(1990).
- [7] Tausssky, H. H., *J. Biol. Chem.*, 208, 853 (1954).
- [8] 赵振华等,环境科学,12(2),12(1991).
- [9] Jongeneelen, F. J. et al., *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 49(12): 256(1988).

(收稿日期: 1991年5月7日)

(上接第66页)

表 3 水样加标回收实验结果

样 品	测 得 值 ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	加 入 值 ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	测 得 总 值 ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	回 收 率 (%)
自 来 水	$1.21 \times 10^{-5}$	$1.00 \times 10^{-5}$	$2.14 \times 10^{-5}$	93
雨 水	$7.82 \times 10^{-5}$	$5.00 \times 10^{-5}$	$12.71 \times 10^{-5}$	97.8
井 水	$2.64 \times 10^{-6}$	$2.00 \times 10^{-6}$	$4.11 \times 10^{-6}$	103.5
环 城 湖 水	$1.35 \times 10^{-5}$	$1.00 \times 10^{-5}$	$2.31 \times 10^{-5}$	96

### 三、小 结

本文所建立的流动注射化学发光测定亚硝酸根新方法,对亚硝酸根的线性范围为 $1.0 \times 10^{-7} - 4.0 \times 10^{-6} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,检测限为 $1.1 \times 10^{-8} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,对 $2.0 \times 10^{-7} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 亚硝酸根进行11次测定,相对标准偏差为2.2%。按每个样品测定三次计算,每小时可分析二十多个样品。用该法对天然水样亚硝酸根进行测定,结果满意。

### 参 考 文 献

- [1] 环境监测分析方法编写组,环境监测分析方法,第123页,城乡建设环境保护部环境保护局,北京,

1983年.

- [2] 釜谷美则,村上徹朗,分析化学(日),36(3),204(1987).
- [3] 刘开录,赵云麒等,一些工业和环境试样中多组分阴离子的分离和同时测定,第三届全国分析化学年会文集,第37页,中国化学会,大连,1983年.
- [4] 蒋曙新,夏豪刚,理化检验(化学分册),24(3),173(1988).
- [5] Walters, C. L. et al., *Lebensm. -Unters. -Forsch.*, 167,229(1978).
- [6] Cox, R. D., *Anal. Chem.*, 52(2),332(1980).
- [7] Faure J. et al., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (8),3064(1967).
- [8] Faure, J. et al., *J. Chim. Phys. Chim. Biol.*, 69(6),996(1972).

(收稿日期 1991年2月6日)

**Inhibition of Chromium to the Anaerobic Digestion.** Wang Jusi, Zhao Libui, Jia Zhiping (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica), Wang Zhenglan, Guo Yue (Beijing Solar Energy Institute): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(6), 1991, pp. 2—7

The inhibition of Chromium ion to anaerobic digestion process was studied. The major toxicity to the anaerobic system was caused by the dissolved Chromium ion in the digestion system. When the daily addition dosage of  $Cr^{+3}$  to the digestion system was less than 20mg/L, between 36-109mg/L and higher than 141mg/L, gas production would be reduced by less than 20%, 20—40% or higher than 40%, corresponding to light, significant, and serious inhibition effects, respectively. There was no inhibition observed when the daily addition dosage of  $Cr^{+6}$  was less than 14mg/L, while the daily addition of  $Cr^{+6}$  was reached to 36mg/L and more than 70mg/L, the inhibition effects were significant and serious, respectively. When the percentages of daily addition amount of  $Cr^{+3}$  and  $Cr^{+6}$  in active sludge (dry weight) were less than 0.1% and 0.04%, it did not show any effect on the digestion process. In order to keep good running of the anaerobic digestion system, the concentration of dissolved  $Cr^{+3}$  in digestion solution should be less than 0.5mg/L. When the concentration of  $Cr^{+3}$  was more than 2.5mg/L, the inhibition effect was serious, while for  $Cr^{+6}$ , the corresponding levels were 0.4mg/L and 2.8mg/L, respectively.

**Key Words:** anaerobic inhibition; chromium.

**Prediction Model of Groundwater Pollution by Nitrogen.** Liu Xiang, Liu Zhaochang, Zhu Kun (Department of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing, P. R. C): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(6), 1991, pp. 8—11

In the paper, the transport and transformation of ammonia-N and nitrate-N and ways of ground water contamination by the nitrogens were studied through a method of simulation tests by dividing the soil into profiles. Based on the research results, prediction models of subsoil and ground water pollution by nitrogen were deduced and then verified and improved through field observations.

The modeling output indicates that the most effective means to protect soil and ground water from nitrogen pollution is to remove nitrate. It is necessary to keep an anaerobic soil zone with a certain thickness, for nitrate can be eliminated easily by denitrification reactions in the zone.

**Key Words:** nitrogen; groundwater pollution; modelling; denitrification.

**Levels of Urinary 1-Hydroxypyrene of Road Cleaning Workers in Beijing.** Zhao Zhenhua, Quan Wenyi, Tian Dehai (Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(6), 1991, pp. 12—15

Levels of 1-hydroxypyrene in urine were analysed by HPLC for 29 road cleaning workers in Beijing city and 21 herdsmen in Inner-Mongolian grassland where the atmosphere is not polluted by industry and coal burning. Mean urinary 1-hydroxypyrene of road cleaning workers was 0.97( $\mu$ mol/mol creatinine) in winter and 0.14( $\mu$ mol/mol creatinine) in summer. The levels of 1-hydroxypyrene in the urine of herdsmen were very similar as compared with those for workers in summer. Statistical treatment shows that there is a very significant difference between the samples collected in winter and in summer ( $n=29$ ,  $t=5.422$ ,  $p<0.001$ ).

**Key Words:** 1-hydroxypyrene; polynuclear aromatic hydrocarbons.

**Effect of Natural Aquatic Dissolved Organic Matter on Fen-valerate Toxicity.** Han Shuokui (Dept. of Environmental Sciences, Nanjing University) G. T. Fan (Dept. of Environmental Biology, University of Guelph, Canada) B. K. Burnison (National Water Research Institute, Canada): *Chin. J. Environ. Sci.* 12(6), 1991, pp. 16—17

Natural aquatic dissolved organic matter (DOM) was separated into four fractions on the basis of molecular size. The toxicity of insecticide fenvalerate to *Daphnia magna* was significantly increased by the addition of ten times the natural concentration of 1 $\mu$ —0.2 $\mu$  size fraction of DOM and, as a result, the  $EC_{50}$  of the insecticide reduced from 0.76 $\mu$ g/L to 0.29 $\mu$ g/L. Other fractions (0.2—30k M. W., 30k—10k M. W.) of DOM did not affect or very slightly decreased the toxicity. The extent of adhesion to *Daphnia* was found to be proportional to the concentration of fenvalerate, but showed no correlation to the size fraction of DOM under consideration.

**Key Words:** natural dissolved organic matter; fenvalerate; *Daphnia magna*; toxicity.

**Effects of Calcium and Aluminium Ions on Flocculating Process of Kaolin Using Polyacrylamide as Flocculant.** Di Pingkuan, Shan Zhongjian (Beijing Graduate School, China Univ. of