

郑州大气 PM₁₀ 的形貌特征及生物活性研究

李凤菊^{1,2}, 邵龙义^{1*}, 杨书申¹, 杨园园¹, 李慧¹

(1. 中国矿业大学(北京)资源与地球科学系 煤炭资源与安全开采国家重点实验室, 北京 100083; 2. 郑州师范高等专科学校 化学系, 郑州 450044)

摘要 采集郑州市区和郊区秋季大气 PM₁₀ 样品, 利用场发射扫描电镜 (FESEM) 和图像分析技术对 PM₁₀ 颗粒进行形貌特征和粒度分布进行分析, 同时应用质粒 DNA 评价法研究了市区和郊区 PM₁₀ 样品的生物活性. 结果显示, 在市区采集的样品中燃煤飞灰占有相当大的数量, 而在郊区采集的样品中矿物质占有较大的数量, 粒径分析表明, 市区 PM₁₀ 的数量-等效球直径分布较为集中, 主要分布在 0.1 ~ 0.4 μm 范围内, 郊区则相对比较分散; PM₁₀ 的体积-等效球直径主要分布在 > 1 μm 范围内. 结果表明, 在郑州市秋季大气 PM₁₀ 中, 数量上细粒子占优势, 而在体积上(质量上)较粗颗粒占优势. 质粒 DNA 评价结果表明, 郑州市区和郊区 PM₁₀ 颗粒对 DNA 的损伤程度不同, 市区样品的生物活性大于郊区样品.

关键词 PM₁₀; 质粒 DNA; 场发射扫描电镜 (FESEM); 粒度分布

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)09-2654-05

Morphology and Bioreactivity of PM₁₀ in Air of Zhengzhou

LI Feng-ju^{1,2}, SHAO Long-yi¹, YANG Shu-shen¹, YANG Yuan-yuan¹, LI Hui¹

(1. State Key Laboratory of Coal Resources and Safe Mining, Department of Resources and Earth Sciences, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China; 2. Department of Chemistry, Zhengzhou Teacher's College, Zhengzhou 450044, China)

Abstract PM₁₀ was collected at the urban and suburban sites of Zhengzhou city during autumn. High resolution field emission scanning electron microscopy (FESEM) and image analysis (IA) were used to analyse the morphology and size distribution of individual particles in PM₁₀. Plasmid DNA assay was employed to investigate the bioreactivity of PM₁₀. The results showed that the coal fly ash particles were dominated in the PM₁₀ at the urban site while mineral particles were dominated at the suburban site. The number-size distribution showed that the PM₁₀ at the urban site was mainly concentrated in the range of 0.1 μm to 0.4 μm, but the PM₁₀ at the suburban site was scattered in a relatively wider size range. The volume-size distribution demonstrated that the PM₁₀ from both urban and suburban sites occurred mainly in the size range > 1 μm. These facts showed that by number the fine particles were prevailing in the PM₁₀, while by volume (mass) the coarse particles had a major contribution to the total PM₁₀. The results from plasmid assay showed that the bioreactivity of the urban PM₁₀ was obviously higher than that of the suburban PM₁₀.

Key words PM₁₀; plasmid DNA assay; field emission scanning electron microscopy (FESEM); size distribution

可吸入颗粒物也称 PM₁₀, 是指空气动力学直径 ≤ 10 μm 的悬浮于大气中的颗粒物. 近年来, 颗粒物对人体的损伤效应已引起了广泛关注, 大气可吸入颗粒物对人体的损伤机制尚不清楚^[1,2]. 目前研究主要集中在颗粒物的化学成分^[3,4]、物理特征^[5,6]等方面, 有学者认为颗粒物的粒径大小是表征可吸入颗粒物行为的重要参数^[7,8], 颗粒物的粒径越小, 则表面积越大, 更容易吸附有害的金属和有机物, 对人体的危害越大^[9-11]. 不同来源的颗粒物对人体健康的影响存在一定的差异^[12,13].

郑州市位于我国中部, 全年主导风向为西北风 (12%). 工业化程度高, 交通发达, 能源主要以煤炭为主, 由于历史的原因, 各功能区的布局不尽合理, 工业园区和污染严重的电厂均设置在市区的上风向, 致使环境空气质量不断恶化, 直接威胁着人们的

生活与健康. 目前对郑州市大气污染的报道还仅限于对总悬浮颗粒物 (TSP) 和 PM₁₀ 质量浓度的研究^[14,15] 及从流行病学的角度对郑州市大气污染与上呼吸道感染的相关性进行分析^[16], 关于 PM₁₀ 微观形貌特征、粒度分布和毒理分析还是空白. 因此, 利用单颗粒分析方法分析郑州市 PM₁₀ 的形貌特征, 采用质粒 DNA 评价法研究 PM₁₀ 的氧化性损伤具有重要的意义.

收稿日期: 2007-09-06; 修订日期: 2007-11-20

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40575065); 河南省科技攻关项目 (062440053)

作者简介: 李凤菊 (1965 ~) 女, 博士研究生, 副教授, 主要研究方向为大气环境, E-mail: lyfj1965@sina.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: shaol@cumtb.edu.cn

1 材料与方法

1.1 样品采集

2006 年 10 月分别在郑州市区和郊区采集 PM₁₀ 样品, 选择部分作为郑州市秋季市区和郊区大气颗粒物的代表进行分析. 市区采样点设在核工业第五研究设计院 6 楼楼顶平台, 距离地面大约 18 m, 距主干道 50 m, 距二七纪念塔 3 km; 郊区采样点选择在郑州师范高等专科学校 2 号楼 6 楼楼顶平台, 采样点距离地面大约 18 m, 位于郑州市北郊, 周围是村庄和田, 距黄河大约 4 km, 两采样点相距 16 km (见图 1). 采样用 Minivol PM_{2.5}/PM₁₀/TSP 便携式采样仪 (Air Mertric Co. USA), 采样流量为 5 L/min, 使用聚碳酸酯滤膜 (Millipore, USA), 孔径为 0.6 μm. 用 Kestral NK4000 型气象测量仪测量记录采样过程的气象要素, 分别采集郊区和市区 PM₁₀ 样品, 将采样前后的滤膜恒温恒湿 48 h 后用日本 AND 天平

(0.000 01 g) 衡重, 据此计算出质量浓度. 用于 FESEM 分析的样品采样时间定为 4 h, DNA 实验样品采样时间为 12 h. 表 1 和表 2 为进行 FESEM 分析和质粒 DNA 分析的样品的采样参数.

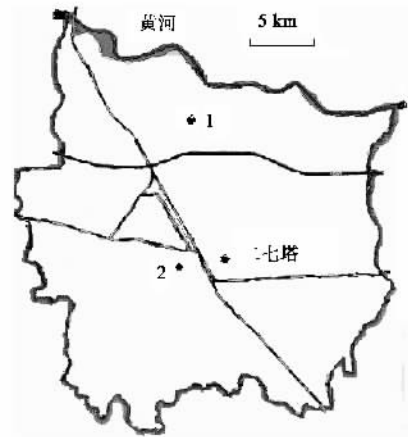


图 1 采样点位置

Fig. 1 Location of the sampling sites

表 1 FESEM 样品参数

Table 1 Parameters of samples of FESEM

采样地点	采样编号	采样时间	气象条件	温度/℃	相对湿度/%
市区	1	2006-10-09 (08:00 ~ 12:00)	多云, 偏北风 < 3 级	17 ~ 28	13 ~ 30
	2	2006-10-09 (19:00 ~ 23:00)	晴, 偏北风 < 3 级	15 ~ 25	13 ~ 68
郊区	3	2006-10-11 (08:00 ~ 12:00)	晴, 偏北风 < 3 级	17 ~ 25	15 ~ 70
	4	2006-10-11 (19:00 ~ 23:00)	多云, 偏东风 < 3 级	14 ~ 21	18 ~ 85

表 2 毒理试验样品参数¹⁾

Table 2 Parameters of toxicological samples

采样地点	采样编号	采样时间	质量浓度 / μg · m ⁻³	TD20/μg · mL ⁻¹
市区	A	2006-10-02 (d)	204	44(W)50(S)
	B	2006-10-03 (d)	203	
郊区	C	2006-10-14 (d)	132	55(W)63(S)
	D	2006-10-15 (d)	192	

1) S 表示水溶样品, W 表示全样品; d 表示白天样品 (08:00 ~ 20:00)

1.2 实验方法

1.2.1 场发射扫描电镜 (FESEM) 及图像分析

将衡重后的滤膜剪下 4 mm 见方的小片, 用导电双面胶粘在铝桩上, 真空下溅射一层极薄的碳膜, 置入 JOEL 6300 系列场发射扫描电镜 (日本电子) 进行形貌分析, 识别不同类别的颗粒物, 并拍照; 随机选择位置在同样放大倍数下拍摄 7 ~ 10 张 FESEM 图像, 供进行图像分析用. 图像分析主要是进行不同类型的颗粒物的粒径分布分析, 使用中国矿业大学 (北京) 煤炭资源与安全开采国家重点实验室的显微

数字图像粒度分析系统.

1.2.2 质粒 DNA 评价法 (plasmid DNA assay)

质粒 DNA 试验法是一种评价大气颗粒物对超螺旋 DNA 产生氧化性损伤的体外方法, DNA 评价法的原理与具体步骤参见文献 [17]. 在对 2006 年 10 月郑州市区和郊区采集的 PM₁₀ 样品进行 DNA 实验时, 分别剪下采集有颗粒物的聚碳酸酯滤膜的 1/2, 剪碎后 2 张滤膜 (1/2A + 1/2B, 1/2C + 1/2D) 合并分别放入离心试管中, 使用涡旋振荡法将颗粒物从滤膜上剥离下来, 后将混合溶液转入另一清洁的离心管中, 取出一部分作为全样品, 另一部分离心分离后离心液作为水溶样品. 有关信息如表 2 所示, 利用专门软件 Gene Tools 对得到的凝胶图进行统计分析.

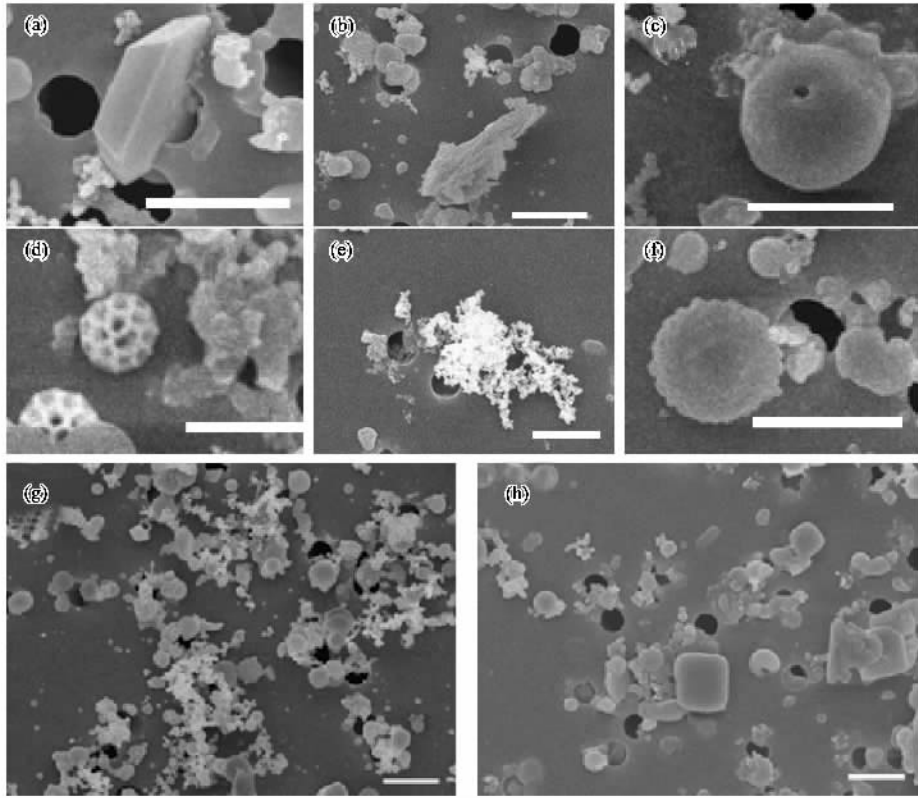
2 结果与讨论

2.1 郑州市 PM₁₀ 的形貌特征

高分辨率 FESEM 图像可以清晰地显示亚微米级的颗粒粒径和微观形貌, 场发射电镜附带的 X 射线能谱 (EDX) 可以对单个颗粒物样品中的元素进行

定性、定量分析.图2为2006年10月采集的郑州市秋季市区和郊区样品的微观形貌图像[图2(g)和2(h)].颗粒物类型主要有烟尘集合体[图2(e)]^[18]、矿物颗粒包括规则矿物和不规则矿物[图2(a)和2

(b)],燃煤飞灰包括表面光滑的燃煤飞灰[图2(c)]和表面被超细颗粒物/二次生成物覆盖的燃煤飞灰[图2(f)],生物质[图2(d)]^[19]和一些不能判断类型的未定颗粒物.



(a)(b)为矿物质;(c)(f)为燃煤飞灰;(d)为生物质;(e)为烟尘集合体;(g)为市区;(h)为郊区

图2 郑州市秋季微观形貌(FESEM)图像,比例尺1 μm

Fig.2 FESEM images of autumn PM_{10} in Zhengzhou

2.2 郑州市大气 PM_{10} 的粒度分布

2.2.1 数量-粒度分布

在2006年秋季郑州市 PM_{10} 样品中,规则矿物相对较少,因此在分析统计颗粒物粒度分布时,将少量的规则矿物颗粒统计在矿物颗粒内,同时生物质颗粒的量也非常少,没有专门统计生物质颗粒的数据.市区和郊区 PM_{10} 样品分别由表1中1、2号和3、4号样品统计得到. PM_{10} 数量和体积分布如图3所示.

2个采样点的分析结果可以看出,市区 PM_{10} 样品中以飞灰的数量较多,峰值出现在 $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 的粒径范围内[图3(a)];可能与市区采样点上风向3 km处有一电厂,造成燃煤飞灰较多有关.而烟尘和矿物的数量相对较低,均呈双峰型分布,第1个峰值出现在 $0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$ 范围内,第2个峰值出现在 $1 \sim 2.5 \mu\text{m}$.郊区样品矿物颗粒较多,可能与采样点周围有大片裸露的沙地有关.矿物和烟尘及烟尘集合

体呈双峰分布[图3(b)],最大峰值出现在 $0.3 \sim 0.4 \mu\text{m}$ 的粒径范围内,飞灰则呈单峰分布,峰值在 $0.3 \sim 0.4 \mu\text{m}$ 粒径范围内,没有发现 $> 2.5 \mu\text{m}$ 的飞灰颗粒,上述结果与张仁健等^[20]报道的北京大气气溶胶呈单峰分布的结论近似.这反映了郑州市秋季大气颗粒物污染情况和北京市大气颗粒物有一定的相似性.

2.2.2 体积-粒度分布

体积-粒度分布在一定程度上反映了颗粒物的质量-粒度分布.虽然郑州市秋季 PM_{10} 的数量-粒度分布中,粒径较小的颗粒物占绝大部分,但体积分布却主要在 $> 1 \mu\text{m}$ 的粒度范围[图3(c)和3(d)]. $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 范围内的颗粒物对数量浓度的贡献比较大,但对体积的贡献比较小,而 $> 1 \mu\text{m}$ 范围内的颗粒物对数量浓度的贡献比较小,但对体积的贡献很大,以矿物和烟尘颗粒为主,这说明较粗颗粒对 PM_{10} 的质量浓度贡献很大.这不同于德国城市 Erfurt

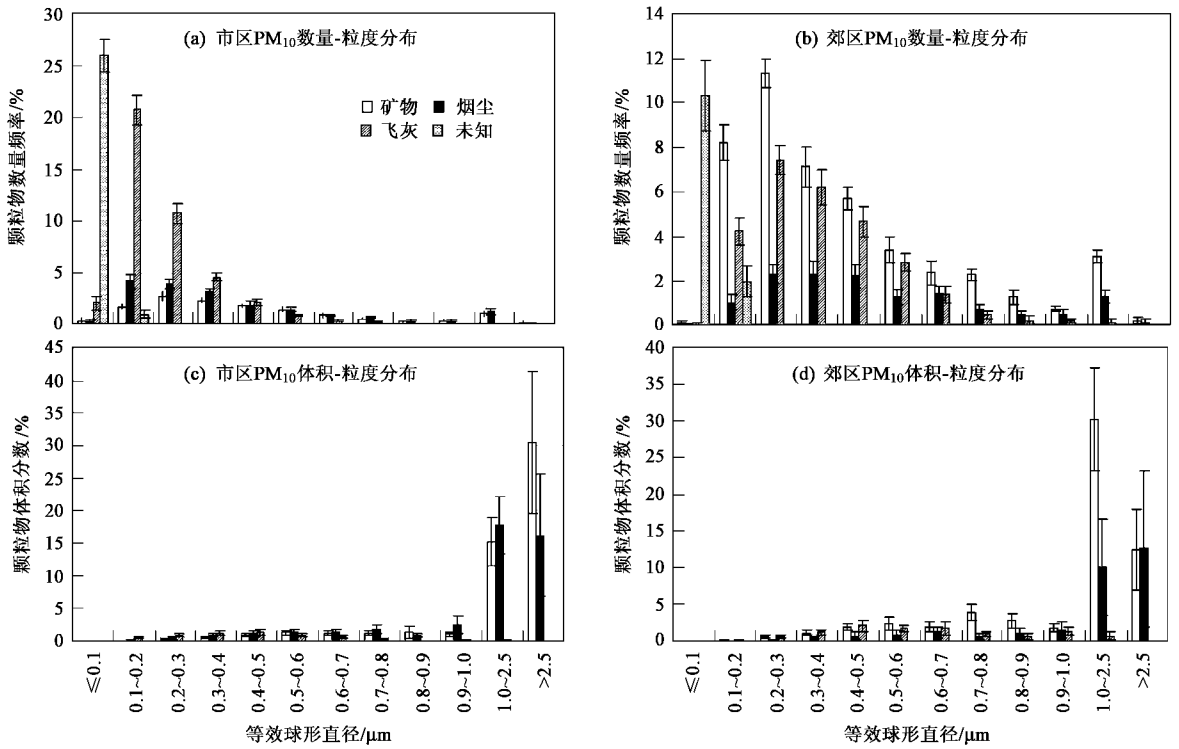


图3 秋季 PM₁₀ 数量-粒度分布和体积-粒度分布

Fig.3 Number-size distribution and volume-size distribution of autumn PM₁₀

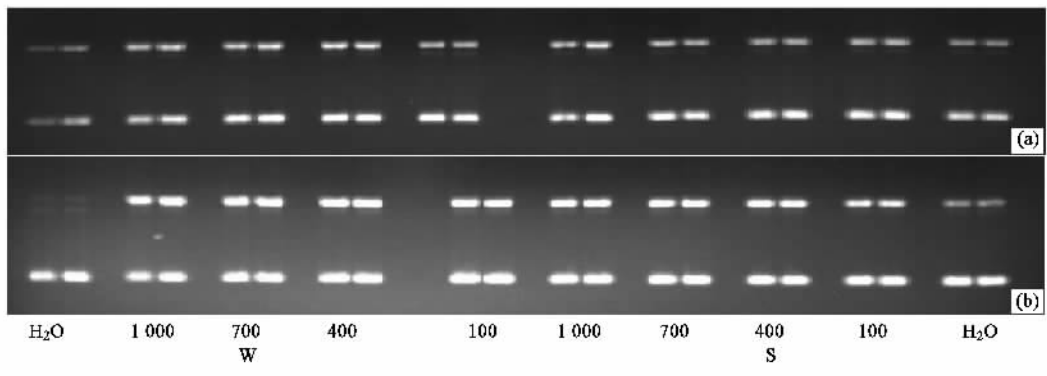
大气颗粒物的质量浓度分布^[21],在 Erfurt ,数量浓度被 $< 0.1 \mu\text{m}$ 的颗粒控制.说明郑州市的颗粒物中,较粗颗粒物的比例比国外城市多很多,但与 Ning 等^[22]和汪新福^[23]报道的北京的颗粒物分布类似.

2.3 郑州市区与郊区 PM₁₀ 生物活性研究

图 4 是 2006 年秋季郑州市区和郊区采集 PM₁₀ 样品对超螺旋 DNA 的氧化性损伤凝胶图.样品的 DNA 氧化性损伤分析结果见表 2.结果表明,全样和水溶样品的 TD20 值为:郊区 PM₁₀ $>$ 市区 PM₁₀,表明郑州

市秋季颗粒物样品的生物活性市区 PM₁₀ 强于郊区 PM₁₀,全样样品的生物活性大于水溶样品.

研究表明,PM₁₀ 中的超细颗粒物可以进入深部呼吸系统和肺泡及血液中,并可在其中停留数周或更长时间,一般在颗粒物中占有较大的数量浓度^[24]和较大的生物活性表面积^[25].与郊区相比,郑州市区 PM₁₀ 样品中具有更多的超细颗粒物,超细颗粒物占市区总颗粒物的 26.85% [图 3(a)],而郊区超细颗粒物则为其总颗粒物的 12.28% [图 3(b)].这可



S 表示水溶样品;W 表示全样品;(a)为郊区,(b)为市区

图 4 2006 年秋季 PM₁₀ 样品对超螺旋 DNA 的氧化性损伤

Fig.4 Gel images oxidative damage on supercoiled DNA induced by PM₁₀ samples collected in autumn, 2006

能是其氧化性损伤能力比郊区 PM_{10} 强的一个主要原因. 另一方面, 从 FESEM 统计结果可以看出, 郊区样品矿物颗粒较多, 烟尘和飞灰相对较少, 与文献 [9] 在研究沙尘暴样品与非沙尘暴样品的生物活性时的结果相吻合.

2.4 讨论

综合分析大气 PM_{10} 的微观形貌、粒度分布和生物活性可得出, 在 2006 年秋季, 处于下风向的市区的污染程度高于上风向的郊区, 且市区的污染以燃煤污染为主. 在今后的大气环境防治中应加强对燃煤污染的控制. 在城市布局调整中, 对处于郑州市上风向的西工业开发园区应加以限制, 对燃煤电厂加强除尘等污染治理措施, 新增机组应建设在郑州市的下风向.

3 结论

(1) 2006 年秋季, 郑州市大气 PM_{10} 主要包括矿物、燃煤飞灰、烟尘集合体和未知颗粒 4 种类型. 市区燃煤飞灰在数量上占优势, 郊区矿物在数量上占优势, 烟尘集合体和矿物颗粒在体积上占优势.

(2) 在数量-粒度分布上, 市区和郊区飞灰呈单峰分布, 峰值分别出现在 $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 和 $0.3 \sim 0.4 \mu\text{m}$ 的范围内, 矿物和烟尘集合体则呈双峰分布. 在体积-粒度分布上, 矿物和烟尘集合体主要分布在 $> 1 \mu\text{m}$ 范围内.

(3) 郑州市秋季颗粒物样品市区 PM_{10} 样品的生物活性强于郊区样品.

参考文献:

[1] Hsiao W L W, Mo Z Y, Fang M, *et al.* Cytotoxicity of $PM_{2.5}$ and $PM_{2.5-10}$ ambient air pollutants assessed by the MTT and the comet assays [J]. *Mutation Research*, 2000, **471** :45-55.

[2] Tao F, Gonzalez-Flencha B, Kobzik L, *et al.* Reactive oxygen species in pulmonary inflammation by ambient particulates [J]. *Free Radical Biology & Medicine*, 2003, **35** (4) :327-340.

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

[4] Shao L Y, Shi Z B, Jones T P, *et al.* Bioreactivity of particulate matter in Beijing air: Results from plasmid DNA assay [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, **367** :261-272.

[5] Greenwell L L, Moreno T, Jones T P, *et al.* Particle-induced oxidative damage is ameliorated by pulmonary antioxidants [J]. *Free Radical Biology & Medicine*, 2002, **32** (9) :898-905.

[6] Gupta A, Cheong K W. Physical characterization of particulate matter and ambient meteorological parameters at different indoor-outdoor locations in Singapore [J]. *Building and Environment*,

2007, **42** :237-245.

[7] 蒋红梅, 王定勇. 大气可吸入颗粒物的研究进展 [J]. *环境科学动态* 2001 (1):11-15.

[8] 朱广一. 大气可吸入颗粒物研究进展 [J]. *环境保护科学*, 2002, **28** (113) :3-5.

[9] Wilson M R, Lightbody J H, Donaldson K, *et al.* Interactions between ultrafine particles and transition metals *in vivo* and *in vitro* [J]. *Toxicol Appl Pharmacol*, 2002, **184** :172-179.

[10] Nemmar A, Delaunois A, Nemery B. Inflammatory effect of intratracheal instillation of ultrafine particles in the rabbit: role of C-fiber and mast cells [J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 1999, **160** :250-261.

[11] Quackenboss J J, Lebowitz M D, Hayes C. Epidemiological study of respiratory responses to indoor/outdoor air quality [J]. *Environment International*, 1989, **15** :493-502.

[12] Morena T, Merollab L, Gibbons W, *et al.* Variations in the source, metal content and bioreactivity of technogenic aerosols: a case study from Port Talbot, Wales, UK [J]. *Science of the Total Environment*, 2004, **333** :59-73.

[13] 时宗波, 邵龙义, Jones T P, 等. 城市大气可吸入颗粒物对质粒 DNA 的氧化性损伤 [J]. *科学通报*, 2004, **49** (7) :673-678.

[14] 孙金陵, 袁思平, 范相阁. 郑州市 TSP 尘源粒径及形貌特征分析 [J]. *环境科学研究*, 2001, **14** (1) :16-18.

[15] 李尉卿. 河南省主要城市大气气溶胶中的 TSP 和 PM_{10} 污染特性 [J]. *河南科学*, 2004, **22** (5) :714-717.

[16] 何萍芬, 刘平波, 陈晓玲, 等. 郑州市大气污染物分析及其与上呼吸道感染的相关性 [J]. *河南医学研究*, 2004, **13** (2) :171-174.

[17] Donaldson K, Beswick P H, Gilmour P S. Free radical activity associated with the surface of the particles: a unifying factor in determining biological activity [J]. *Toxicology Letter*, 1996, **88** :293-298.

[18] Shi Z B, Shao L Y, 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.

[19] 吕森林, 邵龙义, Jones T, 等. 北京市 PM_{10} 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] 张仁健, 王明星, 戴淑玲, 等. 北京地区气溶胶粒度谱分布初步研究 [J]. *气候与环境研究*, 2000, **5** (1) :85-89.

[21] Pitz M, Kreyling W G, Holscher B, *et al.* Change of the ambient particle size distribution in East Germany between 1993 and 1999 [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35** :4357-4366.

[22] Ning D T, Zhong L X, Chung Y S. Aerosol size distribution and elemental composition in urban areas of Northern China [J]. *Atmospheric Environment*, 1996, **30** :2355-2362.

[23] 汪新福. 北京市中心和远郊农村冬天大气气溶胶的研究 [J]. *北京师范大学学报(自然科学版)*, 1998, **34** (3) :360-364.

[24] Oberdorster G. Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles [J]. *Int Arch Occup Environ Health*, 2001, **74** :1-8.

[25] Stone V, Shaw J, Brown D M, *et al.* The role of oxidative stress in the prolonged inhibitory effect of ultrafine carbon black on epithelial cell function [J]. *Toxicity in Vitro*, 1998, **12** :649-659.