

北京西北城区一次重污染过程中 PM_{10} 的氧化损伤能力研究

席春秀, 邵龙义, 吴凡, 常玲利, 李杰

(中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院, 北京 100083)

摘要: 为评估大气重污染期间北京市可吸入颗粒物(PM_{10})的毒性,采集2016年3月份一次大气重污染过程中北京市大气 PM_{10} 样品,应用质粒 DNA 损伤评价法来研究其氧化损伤能力。结果表明,雾霾期间 PM_{10} 对 DNA 的损伤率高于雾霾逐渐消退时期,远高于雾霾前期清洁天,颗粒物对 DNA 损伤率随剂量的增加而增加。雾霾前后 PM_{10} 水溶样品的平均 TD_{20} 值表现为雾霾前清洁天(788.01 $\mu\text{g}/\text{mL}$) > 雾霾消退后期(470.40 $\mu\text{g}/\text{mL}$) > 雾霾期间(55.78 $\mu\text{g}/\text{mL}$),说明氧化能力雾霾期间 > 雾霾消退后期 > 雾霾前清洁天。另外通过雾霾前后数据对比得到,暴露毒性指数 TI 大小顺序为雾霾期间(13 245.06) > 雾霾消退后期(1 658.87) > 雾霾前清洁天(254.08),说明雾霾期间 PM_{10} 对人体危害更大。

关键词: PM_{10} ; 雾霾; 质粒 DNA 损伤评价法; 氧化损伤; 毒性指数

中图分类号: P579; X503

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2018)03-0492-05

Oxidative capacity of PM_{10} during a heavy polluted weather in northwest Beijing

XI Chun-xiu, SHAO Long-yi, WU Fan, CHANG Ling-li and LI Jie

(College of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: In order to evaluate the toxicity of the airborne particles in Beijing during the pollution process, the authors collected the PM_{10} (particulate matter with aerodynamic diameters of less than 10 μm) in the urban area of Beijing in 2016 and analyzed the oxidative capacity of the particles by plasmid scission assay. The results indicated that the oxidative capacity of PM_{10} during the haze was higher than that after haze, and both were higher than that before the haze. In addition, the damage rate of supercoiled DNA by the samples increased with increasing experimental dose levels. The TD_{20} values of the PM samples before, during, and after the haze displayed a descending order of before haze (788.01 $\mu\text{g}/\text{mL}$) > after haze (470.40 $\mu\text{g}/\text{mL}$) > during haze (55.78 $\mu\text{g}/\text{mL}$), which indicated a descending order of the PM oxidative capacity of during haze > after haze > before haze. The TI value during haze was higher than that after haze, both were higher than that before haze, suggesting that the PM_{10} during haze was more harmful to human health.

Key words: PM_{10} ; haze; plasmid scission assay; oxidative capacity; exposure risk

Fund support: Projects of International Cooperation and Exchanges NSFC (41571130031); Fundamental Research Funds for the Central Universities(2010YD09)

收稿日期: 2017-09-01; 接受日期: 2018-04-05

基金项目: 国家自然科学基金重大国际合作项目(41571130031); 中央高校基本科研业务费专项资金资助(2010YD09)

作者简介: 席春秀(1992-), 在读硕士生, 环境科学专业, E-mail: 2558465218@qq.com; 通讯作者: 邵龙义(1964-), 男, 博士生导师, 教授, 主要从事沉积学和大气可吸入颗粒物研究, E-mail: ShaoL@cumt.edu.cn.

随着经济的高速发展和城市化进程的不断加快,粗放型经济增长方式的高强度排放导致我国大气污染日益严重,呈现出烟煤型与机动车污染共存的新型大气复合污染特征(王书肖等, 2010; 郝吉明等, 2012)。大气重污染天气的发生会影响公共安全(Li *et al.*, 2011)、大气能见度(叶兴南等, 2009; 边海等, 2012)和人体健康(Bitterle *et al.*, 2006; Boldo *et al.*, 2006; 马雁军等, 2012; 邵龙义等, 2013),甚至影响全球的气候变化。近几年,北京市乃至华北、华东地区雾霾天气频发,其引发的环境效应和健康效应已成为大气科学与环境科学领域研究的热点(宋宇等, 2002; 吴兑, 2012)。流行病学研究表明,雾霾可以增加急性呼吸道疾病、支气管哮喘、心血管系统疾病及皮肤病的发病率(陈仁杰等, 2010; Chuang *et al.*, 2011; Charrier *et al.*, 2011; Arrieta *et al.*, 2012),而这些影响的发生主要与雾霾天气下大气 PM 浓度增高有关(邵龙义等, 2013)。用质粒 DNA 评价法研究 PM 表面活性物质对超螺旋 DNA 的氧化性损伤能力,从而评价颗粒物毒性,是一种快速、操作简便、灵敏度高的 DNA 损伤检测技术,是一种评价 PM 毒性常用的体外方法(李金娟等, 2010; 胡颖等, 2013)。2016年3月份北京市出现了几次重污染天气过程,再度引起国内外媒体和公众对北京市大气环境污染问题的关注。本实验使用质粒 DNA 评价法研究了北京市 2016年3月份发生的

这一次严重雾霾天气时采集的大气 PM₁₀的氧化损伤能力,并对比了雾霾发生前和发生后采集的 PM₁₀的样品的氧化损伤能力,分析不同剂量浓度颗粒物对质粒 DNA 的损伤率,为雾霾天气的形成及其对人体健康的潜在危害提供依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

采样时间为 2016年3月,地点位于中国矿业大学(北京)综合楼 5 层平台。经纬度为 E116°20'45. 6", N39°59'37. 1",该采样点距地面高度大约 17. 8 m,位于西北城区的中关村高新科技园,东面紧临学院路,距北四环大约 600 m,周围没有发现大型局地工业污染源。采集 PM₁₀样品的采样仪器由 Negeretti 采样头、转子流量计、真空泵组成,采样滤膜为聚碳酸酯膜(直径为 47 mm,孔径为 0. 6 mm),采样器的流量设为 30 L/min,采样时间为 24 h。用 Kestral NK 4500 型气象测量仪测量记录采样过程的气象要素。滤膜放入恒温恒湿箱中平衡 24 h。用十万分之一的精密电子天平(artorius CPA225D 德国产)称重。采样后的滤膜恒温恒湿 48 h,再次称重。通过差减法(采样后的滤膜质量减去采样前的滤膜质量)计算出颗粒物的质量浓度,具体采样信息如表 1 所示。

表 1 样品信息

Table 1 Sample information

项目	编号	采样日期	采样时间	温度/℃	湿度/%	压强/hPa	风力	PM ₁₀ 质量 浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	AQI	空气质量 类别
雾霾前期	3-10	2016.03.10	9:00~9:00	4.6	23.9	1 023.2	北风 3~4 级	16.37	48	优
	3-15	2016.03.15	9:00~9:00	13.7	25.6	1 003.4	微风	128.36	185	中度污染
雾霾期间	3-16	2016.03.16	9:00~9:00	7.3	39.0	1 007.4	微风	222.57	302	严重污染
	3-17	2016.03.17	8:30~9:00	9	48.2	1 005.6	微风	191.99	352	严重污染
	3-18	2016.03.18	9:00~9:00	10.7	49.2	1 001.2	微风	180.04	253	重度污染
雾霾	3-19	2016.03.19	9:00~9:00	9.9	27.9	1 015.5	微风	56.68	93	良
后期	3-20	2016.03.20	8:30~9:00	10.5	33.7	1 013.3	微风	43.35	84	良

1.2 质粒 DNA 损伤评价实验

DNA 评价法是一种定量测量活性氧对质粒 DNA 的氧化性损伤能力的体外方法,基本原理是颗粒物表面的生物可利用的过渡金属离子所产生的自由基会对超螺旋 DNA 产生氧化性损伤,最初引起超螺旋 DNA 松弛,进一步损伤会导致 DNA 线化(Sun

et al., 2014)。超螺旋、松弛、线化等 3 种形态的 DNA 在电泳仪中的电泳淌度不同,可在电泳仪中将 3 种 DNA 在琼脂糖凝胶中分离开来定量。详细实验步骤见文献(胡颖等, 2013)。本文对每个样品进行全样与水溶样品的 DNA 损伤率数据比较,并按不同剂量水平进行分析。使用紫外凝胶成像系统

对凝胶成像,并使用 Syngene Genetools 软件对凝胶中不同形态 DNA 的光密度进行定量分析和统计,从而得到不同剂量的颗粒物对 DNA 的损伤率。每组剂量水平的样品均设置平行样,以便对照检验实验的准确性,另外为排除客观因素的影响,每个样品均设置一个空白滤膜样品作为对照组,实验结果取两个平行样品的平均值,再扣除空白对照的影响(郭茜等,2016)。

2 结果与讨论

2.1 雾霾前后 PM₁₀ 的质量浓度变化规律

本研究对样品分析了 PM₁₀ 的质量浓度。结果表明,雾霾前期 PM₁₀ 质量浓度为 16.37 μg/m³,后期为 43.35 ~ 56.68 μg/m³,雾霾期间 PM₁₀ 质量浓度日均最大值为 222.57 μg/m³,平均质量浓度为 180.74 μg/m³,高于环境空气质量标准(GB3095-2012)中规定的 PM₁₀ 的日均二级浓度限值 150 μg/m³。这与很多研究组的报道结果相一致。Sun 等(2013)采集了 2010 年 4 月和 10 月北京大气重污染过程中的颗粒物样品,采样期间颗粒物质量浓度在 117.6 ~ 378.6 μg/m³ 之间。刘庆阳等(2014)分析了 2013 年 1 月份的北京大气重污染天气的 PM₁₀ 的质量浓度,结果表明,PM₁₀ 的质量浓度最高高达 675.5 μg/m³。上述结果均表明大气重污染过程中,北京市大气颗粒物污染严重。

2.2 雾霾前后 PM₁₀ 的氧化损伤能力

2.2.1 PM₁₀ 全样和水溶部分在不同剂量水平下对 DNA 损伤率的对比

选取雾霾前期的大气 PM₁₀ 样品(编号 3-10)、雾霾期间(编号 3-15、3-16、3-17、3-18)、雾霾后期(编号 3-19、3-20),分别按 50、100、150、250、500 μg/mL 的剂量水平进行质粒 DNA 损伤评价实验,将结果汇总成表 2。对所得结果运用 SPSS 17.0 软件(孙逸敏,2007)对实验结果进行检验。结果显示,信度系数为 0.931。信度系数大于 0.9 说明结果信度很好,即本实验结果稳定可靠。

对比表 2 中的不同 PM₁₀ 样品造成的损伤,发现样品全样品和自身同剂量水平水溶样的 DNA 损伤率数据接近,而水溶样损伤率总是等于或略小于全样品损伤率,说明全样品的损伤大于或近乎等于水溶样的损伤,颗粒物氧化性损伤成分多来自于水溶组分。由表 2 可见,无论是正常天气还是污染天气,此次研究期间 PM₁₀ 对质粒 DNA 的氧化性损伤均具有随剂量水平依次递增的规律,当最大剂量设置为 500 μg/mL 时,损伤率达到最大值 89.67%。

2.2.2 不同时间段 PM₁₀ 的氧化损伤能力对比

从表 2 中可以看出,雾霾期间的样品对质粒 DNA 的损伤率明显高于雾霾前期和雾霾后期。TD₂₀ 为引起 20% 的 DNA 损伤率所需要的颗粒物剂量(μg/mL),TD₂₀ 值越低,颗粒物氧化性损伤能力越强。TD₂₀ 阶段均值对比,雾霾期间的值最小为 7.09

表 2 雾霾前后不同剂量水平下 PM₁₀ 对 DNA 的氧化性损伤能力

%

Table 2 Percentages of DNA damage induced by the PM₁₀ emitted from different samples during a high air pollution episode

样品编号	样品状态	50 μg/mL	100 μg/mL	200 μg/mL	300 μg/mL	500 μg/mL	TD ₂₀ /μg · mL ⁻¹
3-10	全样品	3.37	6.09	8.76	13.03	15.52	625.53
	水溶样	2.51	4.59	6.02	10.00	12.85	788.01
3-15	全样品	16.07	20.41	26.02	30.02	35.49	96.09
	水溶样	14.46	18.21	24.35	25.43	32.02	151.52
3-16	全样品	21.52	31.07	54.99	73.96	89.67	8.91
	水溶样	21.24	27.83	40.99	68.40	80.70	31.05
3-17	全样品	20.73	29.46	52.34	64.24	79.30	7.09
	水溶样	18.15	25.15	48.63	60.18	73.97	30.62
3-18	全样品	19.45	27.60	38.53	64.10	73.56	34.06
	水溶样	18.40	21.96	32.57	51.91	64.66	65.72
3-19	全样品	9.11	12.82	20.39	23.15	35.20	227.58
	水溶样	7.13	8.13	9.10	14.32	19.73	517.06
3-20	全样品	12.09	15.40	20.56	24.79	30.51	213.26
	水溶样	10.63	12.73	14.90	18.24	21.07	423.73

μg/mL,即雾霾期间颗粒物的氧化性最大,有害程度最高。从此次重污染过程的气候原因看,3月10日有偏北风3~4级,有利于污染物扩散,能见度较好。到了3月14日偏北风逐渐减弱,有轻微污染情况出现,随后3月15日湿度明显升高,几乎处于静风状态,在逆温条件下不利于污染物的扩散,形成了较强的雾霾,这种天气条件一直持续到3月18日,到3月19日,天气条件逐渐好转,有偏北风出现,有利于污染物的扩散,雾霾逐渐减退。

2.3 雾霾前后 PM₁₀的暴露毒性指数特征

生物活性不仅与采集到的样品质量浓度有关,也与实验中显示出来的对DNA的氧化损伤有明显关系。在此引入一个PM₁₀暴露毒性指数TI(toxicity index)的概念,PM₁₀的暴露毒性是指其单位体积气体所含颗粒物表现出来的对DNA的氧化性损伤程度,即暴露毒性指数越大,人们暴露健康风险越高。 $TI = \rho \times P_{DNA}$,其中 ρ 为PM₁₀的质量浓度(μg/m³), P_{DNA} 为PM₁₀全样品在500 μg/mL剂量水平对DNA的损伤率(%)。

取表2中不同样品质量浓度数据和对质粒DNA氧化性损伤最大损伤率作为样品损伤率的代表值,即500 μg/mL,运用毒性指标公式进行换算,结果(图1)显示,雾霾前期清洁天气的毒性指数为254.08,雾霾逐渐减退的天气毒性指数均值为1658.87,而雾霾期间,毒性指数均值为13245.06,严重超过清洁天气的值。

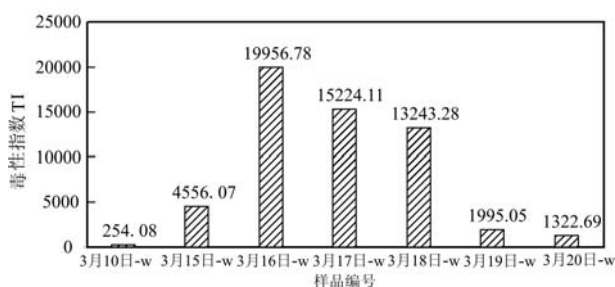


图1 全样在500 μg/mL剂量水平下的暴露毒性指数 TI

Fig. 1 TI of the whole samples under 500 μg/mL concentration

3 结论

(1) 本次重污染过程中大气PM₁₀质量浓度日均最大值为222.57 μg/m³,平均质量浓度为180.74 μg/m³,高于环境空气质量标准(GB3095-2012)中规定的PM₁₀的日均二级浓度限值150 μg/m³,说明北

京市大气中存在较为严重的颗粒物污染。

(2) 北京市PM₁₀对质粒DNA的氧化性损伤均具有在50、100、200、300、500 μg/mL剂量水平下依次递增的规律,并在500 μg/mL剂量下达到最大值;雾霾期间下DNA损伤率出现最高值,在500 μg/mL剂量水平下,损伤率最高达89.67%,明显高于雾霾前和雾霾后。北京市大气颗粒物全样部分的毒性均大于并近似于水溶部分的毒性,说明颗粒物毒性多来自于水溶组分。

(3) 此次大气重污染过程中,比较暴露毒性指数TI发现,雾霾前期清洁天气的TI为254.08,雾霾逐渐减退的天气TI均值为1658.87,而雾霾期间,TI均值为13245.06,严重超过清洁天气的值,即TI(雾霾期间) > TI(雾霾逐渐消退时期) > TI(雾霾前清洁天),说明雾霾期间大气颗粒物的毒性越大,对人体的危害就越大。

References

- Arrieta O, Campos-Parra A D, Zuloaga C, *et al.* 2012. Clinical and pathological characteristics, outcome and mutational profiles regarding non-small-cell lung cancer related to wood-smoke exposure[J]. *J. Thorac Oncol.*, 7: 1228~1234.
- Bian Hai, Han Sufen, Zhang Yufen, *et al.* 2012. Relationship between atmospheric visibility and particulate matter pollution in Tianjin[J]. *China Environmental Science*, 32(3): 406~410(in Chinese with English abstract).
- Bitterle E, Karg E, Schroepel A, *et al.* 2006. Dose-controlled exposure of A549 epithelial cells at the air-liquid interface to airborne ultrafine carbonaceous particles[J]. *Chemosphere*, 65: 1784~1790.
- Boldo E, Medina S, Le Tertre A, *et al.* 2006. Apehis: Health impact assessment of long-term exposure to PM_{2.5} in 23 European cities[J]. *European Journal of Epidemiology*, 21: 449~458.
- Charrier J G, McFall A S, Richards-Henderson N K, *et al.* 2011. Hydrogen peroxide formation in a surrogate lung fluid by transition metals and quinones present in particulate matter[J]. *Environmental Science and Technology*, 48: 7010~7017.
- Chen Renjie, Chen Bingheng and Kan Haidong. 2010. A health-based economic assessment of particulate air pollution in 113 Chinese cities[J]. *China Environmental Science*, 30(3): 410~415(in Chinese with English abstract).
- Chuang H C, Jones T P and Bérubé K A. 2011. Combustion particles emitted during church services: Implications for human respiratory health[J]. *Environment International*, 40: 137~142.

- Guo Qian, Shao Longyi, Wang Wenhua, *et al.* 2016. Oxidative capacity of the PM₁₀ and PM_{2.5} in Beijing during 2014 APEC[J]. *Environmental Science*, 37(10): 3 708 ~ 3 713(in Chinese with English abstract).
- Hao Jiming, Cheng Zhen and Wang Shuxiao. 2012. Study on the current situation and prevention measures of atmospheric pollution in China [J]. *Environment Protection*, (9): 17 ~ 20(in Chinese).
- Hu Ying, Shao Longyi, Shen Rongrong, *et al.* 2013. Analysis of oxidative capacity of PM_{2.5} in Beijing[J]. *China Environmental Science*, 33(10): 1 863 ~ 1 868(in Chinese with English abstract).
- Li J H, Zhang D Z, Shao L Y, *et al.* 2011. Individual particle analysis of aerosols collected under haze and non-haze conditions at a high-elevation mountain site in the North China plain[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11: 11 733 ~ 11 744.
- Li Jinjuan, Shao Longyi, Li Hui, *et al.* 2010. Microscopic characteristics and biractivity of PM₁₀ collected in haze weather[J]. *Earth and Environment*, 38(2): 165 ~ 169(in Chinese with English abstract).
- Liu Qingyang, Liu Yanju, Yang Zheng, *et al.* 2014. Daily variations of chemical properties in airborne particulate matter during a high pollution winter episode in Beijing[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 34(1): 12 ~ 18(in Chinese with English abstract).
- Ma Yanjun, Liu Ningwei, Hong Ye, *et al.* 2012. The impacts on various particle sizes and the air quality caused by a dust weather process in Spring 2011 in Liaoning[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 32(5): 1 160 ~ 1 167(in Chinese with English abstract).
- Shao Longyi, Shen Rongrong, Wang Jing, *et al.* 2013. A toxicological study of inhalable particulates in Macao: Results from plasmid DNA assay[J]. *Science China: Earth Sciences*, 56: 1 037 ~ 1 043(in Chinese with English abstract).
- Song Yu, Tang Xiaoyan, Fang Chen, *et al.* 2002. Source apportionment on fine particles in Beijing[J]. *Environmental Science*, 23(6): 11 ~ 16(in Chinese with English abstract).
- Sun Y L, Zhuang Y L, Zhuang G S, *et al.* 2013. Chemical characteristics of PM_{2.5} and PM₁₀ in haze-fog episodes in Beijing[J]. *Environmental Science and Technology*, 40: 3 148 ~ 3 155.
- Sun Yimin. 2007. Using SPSS software to analyze the correlation between variables [J]. *Journal of Xinjiang Education Institute*, 23(2): 120 ~ 123(in Chinese with English abstract).
- Sun Z Q, Shao L Y, Mu Y J, *et al.* 2014. Oxidative capacities of size-segregated haze particles in a residential area of Beijing[J]. *J. Environ. Sci.*, 26: 167 ~ 174.
- Wang Shuxiao, Chen Yaosheng, Xu Jiayu, *et al.* 2010. Study on air quality impacts and control strategies of coal combustion in Beijing [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 4(1): 151 ~ 158(in Chinese with English abstract).
- Wu Dui. 2012. Hazy weather research in China in the last decade: A review[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 32(2): 257 ~ 269(in Chinese with English abstract).
- Ye Xingnan and Chen Jianmin. 2009. Advances in the mechanism of secondary fine particulate matters formation[J]. *Progress in Chemistry*, 21(2/3): 288 ~ 296(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 边海, 韩素芬, 张裕芬, 等. 2012. 天津市大气能见度与颗粒物污染的关系[J]. *中国环境科学*, 32(3): 406 ~ 410.
- 陈仁杰, 陈秉衡, 阚海东. 2010. 我国113个城市大气颗粒物污染的健康经济学评价[J]. *中国环境科学*, 30(3): 410 ~ 415.
- 郭茜, 邵龙义, 王文华, 等. 2016. 2014年APEC期间北京市PM₁₀和PM_{2.5}氧化性损伤能力研究[J]. *环境科学*, 37(10): 3 708 ~ 3 713.
- 郝吉明, 程真, 王书肖. 2012. 我国大气环境污染现状及防治措施研究[J]. *环境保护*, (9): 17 ~ 20.
- 胡颖, 邵龙义, 沈蓉蓉, 等. 2013. 北京市PM_{2.5}对DNA的氧化性损伤规律分析[J]. *中国环境科学*, 33(10): 1 863 ~ 1 868.
- 李金娟, 邵龙义, 李慧, 等. 2010. 阴霾天气PM₁₀的微观特征及生物活性研究[J]. *地球与环境*, 38(2): 165 ~ 169.
- 刘庆阳, 刘艳菊, 杨峥, 等. 2014. 北京城郊冬季一次大气重污染过程颗粒物的污染特征[J]. *环境科学学报*, 34(1): 12 ~ 18.
- 马雁军, 刘宁微, 洪也, 等. 2012. 2011年春季辽宁一次沙尘天气过程及其对不同粒径颗粒物和空气质量的影响[J]. *环境科学学报*, 32(5): 1 160 ~ 1 167.
- 邵龙义, 沈蓉蓉, 王静, 等. 2013. 澳门可吸入颗粒物的氧化性损伤能力及原因探讨[J]. *中国科学: 地球科学*, 43(5): 824 ~ 830.
- 宋宇, 唐孝炎, 方晨, 等. 2002. 北京市大气细粒子的来源分析[J]. *环境科学*, 23(6): 11 ~ 16.
- 孙逸敏. 2007. 利用SPSS软件分析变量间的相关性[J]. *新疆教育学院学报*, 23(2): 120 ~ 123.
- 王书肖, 陈瑶磊, 许嘉钰, 等. 2010. 北京市燃煤的空气质量影响及其控制研究[J]. *环境工程学报*, 4(1): 151 ~ 158.
- 吴兑. 2012. 近十年中国灰霾天气研究综述[J]. *环境科学学报*, 32(2): 257 ~ 269.
- 叶兴南, 陈建民. 2009. 大气二次细颗粒物的形成机理的前沿研究[J]. *化学进展*, 21(2/3): 288 ~ 296.