

大气颗粒物溶剂萃取物及其日变化 和致突变的初步研究

陈宗良 竺迺恺 徐振全

陈乐恬 赵立新

(中国科学院环境化学研究所)

摘 要

本工作测定了北京市大气颗粒物的苯溶物、乙醇溶物、水溶物、固体渣及元素碳和挥发分的含量。同时测定了上述三次溶剂萃取物的红外光谱和离子色谱,发现有机物集中于苯溶物和乙醇溶物中, NO_3^- 集中于乙醇溶物中, SO_4^{2-} 集中于水溶物中。研究了颗粒物总量及其某些成分的日变化规律,在盛夏的中午采集的颗粒物苯溶物中发现了含氧有机二次污染物质。根据沙米氏菌实验发现了市区三个采样点的颗粒物苯溶物都具有直接致突变活性。

近年来,在我国的某些大、中城市和工业区中大气颗粒物的污染还是相当严重的,其日平均浓度均超过国家最高允许浓度标准(0.15 毫克/米^3)。就本实验室今年在北京市测定的结果来看,颗粒物的平均浓度冬春季为 0.400 毫克/米^3 、夏秋季为 0.285 毫克/米^3 。然而,属于这个粒径范围的大气颗粒物不仅极易于富集有害的污染物质,而且又最易于侵入和停留在人们的呼吸系统中。仅就有机污染物质而言,据统计不下1000多种,还有大量的硫酸盐、硝酸盐、金属氧化物和元素碳等,其化学组成是相当复杂的,其中包括相当多的代谢致突变物和直接致突变物⁽¹⁾。近年来,根据我国对上海、北京、沈阳等十几个城市及其周围农村所进行的调查,发现大气污染与肺癌的发病率有极其密切的关系。本文仅就大气颗粒物的苯溶物、乙醇溶物、水溶物及它们的日变化规律和致突性的关系等方面进行了一些初步研究。

一、实 验 部 分

于一九八一年三、四月和八月分别在北京的中关村、环化所、东单以及怀柔水库等地区使用 HV-1000型大容量采样器(日本柴油化学器械工业株式会社),流量为 $1 \text{ 米}^3/\text{分}$,进行昼夜二十四小时分四次连续采集大气颗粒物。然后,在实验室内用重蒸的分析纯苯、无水乙醇和去离子水等作为溶剂,在索氏脂肪抽提器内依次对样品进行三次萃取,进而再将萃取的分离混合物分别转移至旋转挥发器中浓缩2—3毫升,再将浓缩溶液转移至铝舟中,在微温高纯氮气流中挥发至恒重,称取各分离混合物即得苯溶物、乙醇溶物、水溶物的重量,并将样品萃取后的残留物放在 800°C 的马福炉中氧化挥发处理2小时,用称重法测定固体渣的重量,氧化挥发前的量与固体渣的量之差即为元素碳和挥发组分的量,为了

鉴别混合物中的主要化学组成,又将分离混合物用 Perkin Elmer 377型红外分光光度计和离子色谱进行了红外光谱和离子色谱分析,从而推断了某些有机功能团和无机离子。还对其中一些分离混合物用沙米氏菌法测定了致突变活性。

二、结果和讨论

1. 大气颗粒物的主要成分

在去年对北京和天津所做的工作基础上^[2],今年又对北京的中关村、环化所、东单以及怀柔水库等地区的大气颗粒物的分离混合物的含量进一步进行了测定,将其结果列于表1:

表1 大气颗粒物主要成分的含量

采 样 点	采样日期	颗 粒 物 (毫克)	苯 溶 物 (%)	乙醇溶物 (%)	水 溶 物 (%)	固 体 渣 (%)	元素碳及 挥发分 (%)
环 化 所	81.4.2—3	552.6	5.8	4.5	9.1	47.4	33.2
	81.8.12—13	259.0	6.9	7.0	16.0	49.9	20.2
中 关 村	81.3.16—17	613.7	9.5	6.6	11.9	36.9	33.1
	81.8.21—22	388.8	5.3	6.0	8.2	58.8	21.7
东 单	81.3.14—15	427.2	12.4	6.6	9.1	37.4	34.5
	81.8.17—18	479.0	8.7	6.8	11.4	51.8	21.3
怀 柔 水 库	—	—	—	—	—	—	—
	81.8.25—26	78.2	12.8	7.4	17.7	28.4	33.7

综合表1的实验结果可以得出,北京大气颗粒物成分是相当复杂的,从主要化学成分来看,城区三个采样点颗粒物各分离混合物占颗粒物总量的平均百分数分别为:冬、春季的苯溶物9.2%,乙醇溶物5.9%,水溶物10.0%,固体残渣41.2%,元素碳和挥发组分33.6%;夏、秋季的苯溶物7.0%,乙醇溶物6.6%,水溶物11.9%,固体残渣53.5%,元素碳和挥发性组分21.1%;然而,远郊区的怀柔水库夏秋季采样的上述分离混合物占颗粒物总量的平均百分数依次为:12.8%,7.4%,17.7%,28.4%和33.7%。为了探讨分离组分的化学组成成分,分别对各分离混合物进行了红外光谱分析,示于图1。从图中可以看出一些功能团的特征谱带,现将苯溶物、乙醇溶物和水溶物的红外光谱特征谱带及其归属分别列于表2中。

从表2中可以看到,苯溶物的主要化学组成可能是各种烃类和部分含氧有机化合物;乙醇溶物的主要化学组成中可能是包括硝酸铵在内的硝酸盐和部分含氧有机化合物;水溶物的主要化学组成中可能是包括硫酸铵在内的硫酸盐。

为了进一步证明二次萃取的乙醇溶物和三次萃取的水溶物中硝酸盐和硫酸盐的存在,分别测定了它们的离子色谱,如图2所示。

从图2中可以明显看出硝酸根集中存在于乙醇溶物中,硫酸根集中存在于水溶物中。

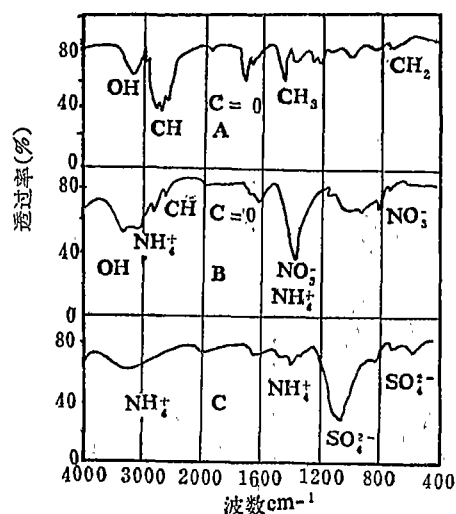


图 1 溶剂萃取物的红外光谱

A—苯溶物 B—乙醇溶物 C—水溶物

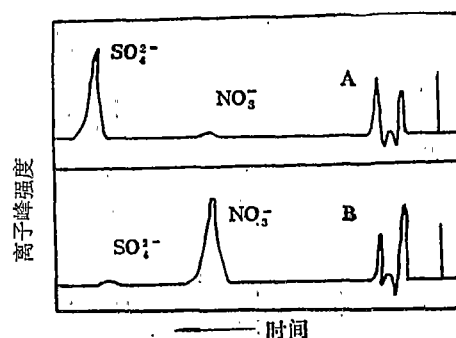


图 2 溶剂萃取物的离子色谱

A—水溶物 B—乙醇溶物

表 2 溶剂萃取物的红外光谱特征谱带及其归属

苯 溶 物	乙 醇 溶 物	水 溶 物
2900cm ⁻¹ ν_{CH}	3150cm ⁻¹ $\nu_{NH_4^+}$	3030—3300cm ⁻¹ $\nu_{NH_4^+}$
1380cm ⁻¹ $\delta_{CH_3}^{as}$	2900cm ⁻¹ ν_{CH}	1390—1430cm ⁻¹ $\delta_{NH_4^+}$
1460cm ⁻¹ $\delta_{CH_3}^s, \delta_{CH_2}$	1720—1740cm ⁻¹ $\nu_{C=O}$	1080—1130cm ⁻¹ SO_4^{2-}
1720—1740cm ⁻¹ $\nu_{C=O}$	1380cm ⁻¹ NO_3^- , $\delta_{NH_4^+}$	600—680cm ⁻¹ SO_4^{2-}
720cm ⁻¹ ρ_{CH_2}	830cm ⁻¹ NO_3^-	

用离子色谱法测得了大气中 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的浓度并分别求出占颗粒物的百分比以及 NO_3^- 占乙醇溶物的百分比和 SO_4^{2-} 占水溶物的百分比。现将所得的值列于表 3 中：

表 3 NO_3^- , SO_4^{2-} 在颗粒物上和分别在乙醇溶物和水溶物中的含量 (%)

采样地点 SO_4^{2-} 或 NO_3^- 的含量 (%)	东 单*	环 化 所**	平 均
NO_3^- /颗粒物	0.9	1.2	1.1
NO_3^- /乙醇溶物	10.9	11.0	11.0
SO_4^{2-} /颗粒物	2.2	3.0	2.6
SO_4^{2-} /水溶物	26.5	27.0	26.8

* 样品数 $n=8$ ** 样品数 $n=4$

2. 颗粒物及其某些分离组分的日变化

对不同地点、不同季节、一天内早、午、晚、夜四次连续采样，分别测定了颗粒物总量和

它的三次萃取物,即苯溶物、乙醇溶物、水溶物等在大气中的浓度,并将其测定结果示于图3—6中。

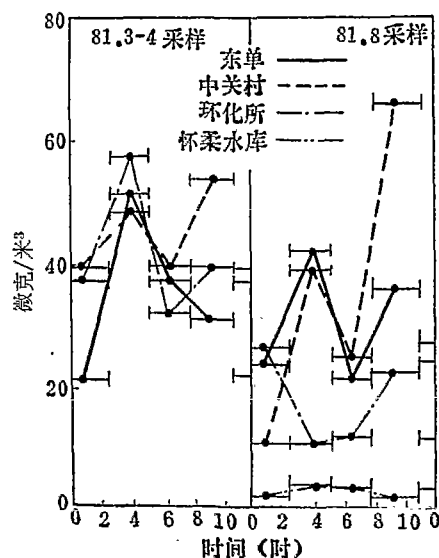


图 3 颗粒物浓度的日变化

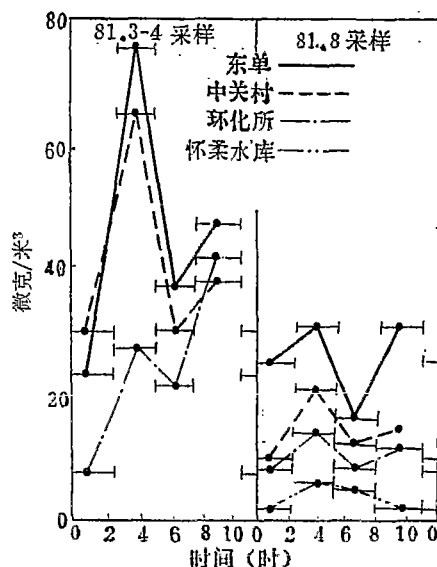


图 4 苯溶物浓度的日变化

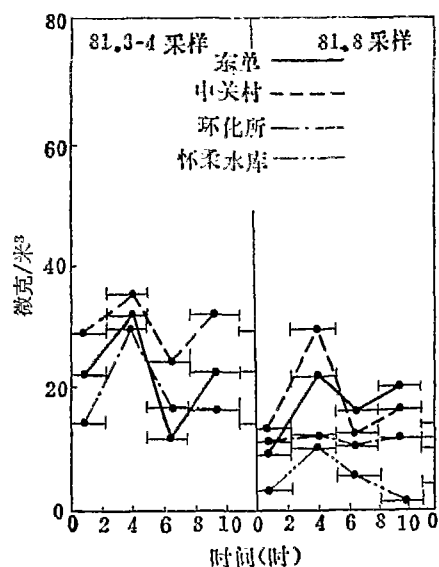


图 5 乙醇溶物浓度的日变化

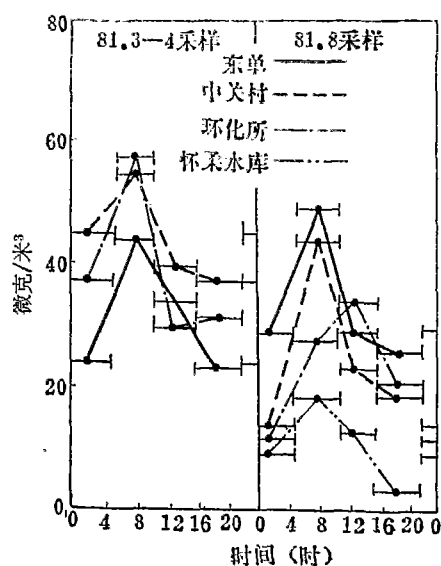


图 6 水溶物浓度的日变化

从图4可以看到城区苯溶物的浓度在早晨和傍晚偏高,中午和夜间偏低。这一点与城市居民一天内的活动和能源使用的两次高潮是相一致的。特别是还可以看到苯溶物的浓度冬春季大大地高于夏秋季,这一点与冬春季采暖能源的排放远较夏秋季的排放为高也是相一致的。因此,可以说苯溶物中的大部分成分主要是来源于污染源的一次排放。

从图5及图6中可以看到乙醇溶物和水溶物在大气中的浓度,夏秋季与冬春季相比都不象苯溶物那样,低得那么多。这一现象说明在夏秋季太阳光强,气温较高易于发生大

气光化学反应,很可能是导致产生乙醇溶物和水溶物中的二次污染成分的重要原因之一。

Robert J. O' Brien^[3]和 Dennis Schuetzle^[4]等人曾提出大气颗粒物中的含氧有机化合物是二次污染物的重要成分之一。为了进一步探讨在北京的大气颗粒物中是否也存在二次有机污染物质,定量的测定了苯溶物的红外光谱并计算了C=O基与C—H基的光密度比($A_{C=O}/A_{C-H}$)的日变化规律,其结果示于图7中。从图7中可以看出在盛夏的中午不论是东单、中关村还是环化所其相应的光密比均出现明显的高峰值。然而,在本实验范围内,相应的一些地区冬春季并不明显的出现该光密度比的高峰值。这与夏秋之间的气温较高阳光较强容易发生大气化学反应有关,产生二次含氧有机污染物质是有可能的。

从图3中还可以看到1981年夏秋季在环化所采样的颗粒物浓度的日变化规律并不符合24小时内出现两个峰值的情况,然而,苯溶物却仍然在一天中出现两次峰值。这是因为,采样前半夜落了一场雨,从而洗涤了大气,打湿了地面,导致第二天上午和中午的颗粒物浓度大为降低。然而,苯溶物浓度的日变化规律却不受落雨等天气条件的影响。这说明在采集的颗粒物中除了受降雨影响不大的富集有苯溶物等的小颗粒物外,还有可能存在着受降雨影响明显的被风卷起的尘土组成的较大颗粒物。

再者,从图3~图6中可以看到不同地区的污染程度是不同的。特别是苯溶物,它的污染程度依顺序为:东单>中关村>环化所>怀柔水库。可见,城区各处的苯溶物污染大大地重于远较区的污染。

3. 大气颗粒物溶剂萃取物致突变性的初步探讨

Ames法^[5]检验致突变性是目前国际广泛接受的方法之一。近年来国外一些科学工作者报导用此法研究大气颗粒物的致突变性的论文很多^[6]。在东单、中关村、环化所和怀柔水库等地区采集了大气颗粒物,对其苯溶物、乙醇溶物、水溶物做了致突变试验。将苯溶物的溶剂蒸出,再用二甲基亚砜重新溶解苯提取物,配成一定浓度的溶液。采用标准平板法,分五个剂量组进行试验。

早已被证实的代谢致突变物质苯并(a)芘等多环芳烃类化合物几乎集中存在于苯溶物中^[7],并已很容易的用分析方法测定。本实验的主要目的是考察一下北京地区的大气颗粒物中是否还存在直接致突变物质。所以对苯溶物的样品均只加菌株TA98*,未加S-9**等代谢剂进行实验。

二甲基亚砜及平板的平均本底值为 his^+ 回变数53,本实验结果均已扣除了本底值

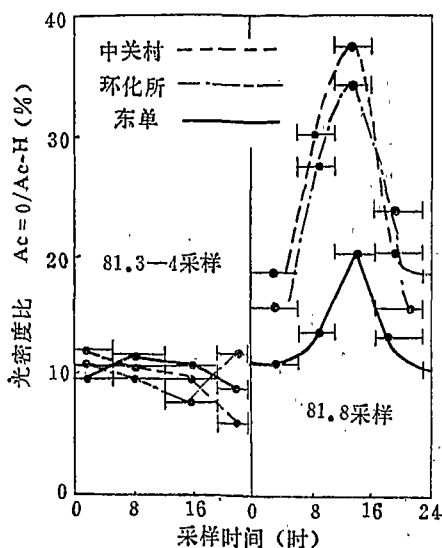


图7 C=O基与C—H基光密度的比值

* 菌株TA98直接来源于Ames实验室

** S-9是一种代谢试剂,成分为大白鼠肝匀浆辅酶Ⅱ6磷酸葡萄糖混合物。

图 8 中示出了 his⁺ 回变数与苯溶物量的关系. 从图可以看出: A 为东单大气颗粒物的

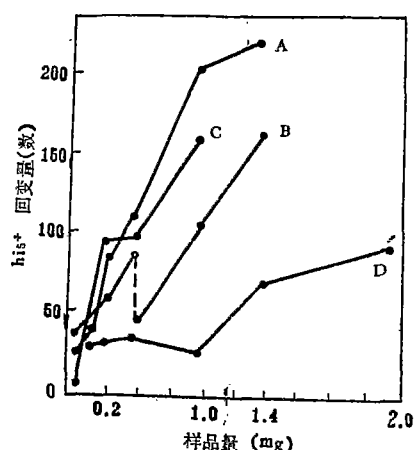


图 8 his⁺ 回变数与苯溶物量的关系

A—东单 81.8, 18—19 采样

B—环化所 81.8, 12—13 采样

C—中关村 81.8, 21—22 采样

D—怀柔水库 81.8, 24—26 采样

1.2 毫克苯溶物, 其 his⁺ 回变数是 213, 超出了本底值的 4 倍; B 为环化所大气颗粒物的 1.2 毫克苯溶物, 其 his⁺ 回变数为 161, 超出本底值 3 倍; C 为中关村大气颗粒物的 0.8 毫克苯溶物, 其 his⁺ 回变数是 157, 超出本底值 3 倍. 上述三处大气颗粒物中 his⁺ 回变数都随苯溶物量的增加而增加, 所以它们均属致突变阳性. 但是, D 怀柔水库大气颗粒物的苯溶物直至 2.0 毫克其 his⁺ 回变数也仅为 91, 尚小于本底值的两倍, 其 his⁺ 回变数与苯溶物量之间的关系曲线的斜率也很小, 所以, 在本实验的范围内为致突变阴性.

此外, 对中关村大气颗粒物的乙醇溶物和水溶物的 his⁺ 回变数, 在 0.02—2.0 毫克提取物的范围内, 不管加 S-9 和不加 S-9, 其 his⁺ 回变数均在一个不太高的水平上波动, 其最高值均不超过本底值的 2 倍, 所以在本实验的范围内, 对这些提取物

来讲, 不论是代谢致突变还是直接致突变均不象苯溶物那样明显.

上述北京市区三个采样点大气颗粒物苯溶物的致突变阳性与远郊区怀柔水库大气颗粒物的致突变阴性的结果与 James N. Pitts Jr. 等人^[6]的结果是一致的, 如表 4 所示.

表 4 his⁺ 回变数与采样点、萃取剂的关系

采 样 点	萃 取 剂	总颗粒物 (微克/米 ³)	his ⁺ x
东 单	苯	362.9	0.26
中 关 村		196.2	0.17
环 化 所		294.5	0.26
怀 柔 水 库		59.2	无 活 性
Los Angeles**	甲醇: 苯: 二氯甲烷 = 1: 1: 1	39.8	0.44
Banning**		64.5	0.15
Riverside**		140.2	0.19
Camp Paivika**		27.8	无 活 性

* 每板每微克有机碳的 his⁺ 回变数

** 参见文献 [6]

为了进一步说明可能存在于环境空气中的致突变性, 把苯溶物的量与 his⁺ 回变数的关系换算成用米³表示的采样空气量与 his⁺ 回变系数的关系, 如表 5 所示.

从表 5 中可以看出, 如果以同样量的采样空气作为比较标准的话, 那么, 其致突变活性以东单为最高, 中关村次之, 环化所再次之. 但在所测量的范围内, 市区三个采样点的采样空气均为致突变阳性. 但是, 怀柔水库的采样空气直至 600 米³, 其致突变性 仍为阴性.

表 5 采样空气量与his⁺回变数的关系

采 样 点	东 单	中 关 村	环 化 所	怀 柔 水 库
空 气 (米 ³)	60	108	198	624
his ⁺ 回 变 数	192	157	159	80

三、小 结

1. 北京市区大气中的某些污染成分浓度,在不同地区、不同季节,甚至一天24小时内都是不同的。大气颗粒物中不仅存在着硝酸盐、硫酸盐等二次无机污染物质,而且在盛夏的中午,很可能存在着二次含氧有机污染物质。

2. 在北京市区的大气颗粒物中,发现了颗粒物的苯溶物具有明显的直接致突变活性。

(1981年12月21日收到)

参 考 文 献

- (1) 松下秀鹤, エアロソルの有机成分, 第十九回大气污染学术会议, 札幌市, 9, 6—8 (1978).
- (2) 陈宗良等, 京津地区大气颗粒物的初步研究, 待发表.
- (3) Robert, J. O'Brien et al., Environ. Sci. & Tech., 9 (6), 568 (1975).
- (4) Dennis, Schnetzie et al., Environ. Sci. & Tech., 9 (9), 838 (1975).
- (5) McCann, J. and Ames, B. N., Proc. Nat. Acad. Sci (U. S. A.), 73, 950—954 (1976).
- (6) James, N. Pitts Jr. et al., Toxicology Letters, 1, 65 (1977).
- (7) Robert, J. Gorden, Atmos. Environ.—An International J., 8 (2), 189 (1974).