中国科学: 地球科学 2013 年 第 43 卷 第 5 期: 824 ~ 830
www.scichina.com earth.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

论 文

澳门可吸入颗粒物的氧化性损伤能力及原因探讨

邵龙义[①*], 沈蓉蓉[①], 王静[①], 王志石[②], 邓宇华[②], 杨书申[③]

① 中国矿业大学煤炭资源与安全开采国家重点实验室, 地球科学与测绘工程学院, 北京 100083;
② 澳门大学科技学院, 澳门 000853;
③ 中原工学院, 郑州 450007
* E-mail: ShaoL@cumtb.edu.cn

收稿日期: 2012-08-16; 接受日期: 2012-12-08; 网络版发表日期: 2013-04-19
国家自然科学基金(批准号: 41030213)和澳门科技发展基金(编号: 023/2006/A)资助

摘要 运用质粒 DNA 评价法对澳门半岛的中山公园及高士德马路采样点以及氹仔岛的澳门大学采样点的冬季和夏季可吸入颗粒物(PM_{10})的氧化性损伤能力进行研究, 同时利用电感耦合等离子质谱(ICP-MS)对可吸入颗粒物的重金属元素组成进行分析. 结果表明: 澳门大学和高士德马路采样点的 PM_{10} 氧化性损伤能力表现为冬季>夏季, 中山公园采样点显示出冬季和夏季氧化性损伤能力基本相同; 而同一季节不同采样点的大气 PM_{10} 的氧化性损伤能力为中山公园采样点最高, 其次是高士德马路采样点, 澳门大学采样点相对较低, 说明澳门半岛采样点的 PM_{10} 的氧化性损伤能力大于氹仔岛采样点. ICP-MS 分析结果显示, 全样和水溶微量元素总含量在澳门大学和高士德马路均呈现冬季>夏季, 而在中山公园采样点 PM_{10} 的水溶性微量元素却是冬季<夏季. 总体上澳门三个采样点的 PM_{10} 的全样及水溶样的氧化性损伤能力相似, 说明氧化性损伤能力主要来自于水溶组分. 通过微量元素含量与颗粒物水溶部分和全样 DNA 损伤率的对比得出, 在 95%置信度上, 在所有 PM_{10} 样品中与氧化性损伤能力相关性最明显的是 Zn 元素. 其他的重金属元素如 As, Cd, Cr, Cu, Ni 和 Pb 等, 因具有较高的含量, 亦值得今后研究重视.

关键词
可吸入颗粒物(PM_{10})
氧化性损伤
重金属元素
澳门

澳门位于中国南部海岸线上, 在 32.8 km^2 的狭小地区集中了约 55.8 万居民, 人口密度极高. 澳门属典型的热带海洋性气候, 气候温暖潮湿, 年均温度 22.3℃, 平均风速 3.5 m s^{-1}, 夏季以东南风为主导风向, 冬季以北风和西北风为主导风向. 澳门作为珠江三角洲城市群一个重要的组成部分, 近年来随着经济的发展, 其城市机动车保有量以年平均约 9.8%的速度快速增长[1], 直至 2007 年, 澳门总用电量已达到 2984 GWh、车辆数量则超过 17 万辆[2]. 随着来自能源、人口及交通等方面的压力的增大, 澳门地区发电厂的烟气、汽车尾气的排放及居民生活废气的排放等都有大幅度增加, 由此造成的环境污染问题已日益突出, 澳门地区因呼吸系统感染引起的患病率由 1998 年的 8.8%增加到 2000 年的 11.6%[1].

中文引用格式: 邵龙义, 沈蓉蓉, 王静, 等. 澳门可吸入颗粒物的氧化性损伤能力及原因探讨. 中国科学: 地球科学, 2013, 43: 824–830
英文引用格式: Shao L Y, Shen R R, Wang J, et al. A toxicological study of inhalable particulates in Macao: Results from plasmid DNA assay. Science China: Earth Sciences, 2013, 56: 1037–1043, doi: 10.1007/s11430-013-4581-x

大量流行病学研究已经显示大气可吸入颗粒物与疾病发病率和死亡率有关, 能引起哮喘、肺功能下降、呼吸系统炎症, 甚至累及心血管系统、神经系统和免疫系统, 促使癌症发生[3~5], 但是到目前为止, PM_{10} 的致病机制仍不清楚, 一种被广泛接受的观点是颗粒物氧化性损伤假说[6,7], 即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(OH)是颗粒物能够产生氧化性损伤的原因[8,9]. 当前用于大气颗粒物毒理学研究的方法较多, 如灌洗法、Ames 试验法、微核实验法、染色体畸变实验和彗星实验等. 而近年来, 国内外很多研究者使用质粒 DNA 评价法来研究大气颗粒物[6,7,9~11]. 与其他方法比较, 它是一种操作更为简便、相对稳定、快速、敏感性高的评价不同颗粒物遗传损伤的评价技术, 可以通过半定量地评价颗粒物对 DNA 的损伤作用而获得大气颗粒物的毒性评价结果[12]. 本文使用质粒 DNA 评价法对澳门大气 PM_{10} 的氧化性损伤能力进行研究, 查明澳门地区大气 PM_{10} 对质粒 DNA 的损伤率, 试图探讨造成 DNA 损伤的原因.

1 采样与实验

1.1 采样

本次针对澳门地区共设 3 个采样点: 氹仔岛澳门大学采样点、澳门半岛高士德马路采样点以及中山公园采样点. 其中, 氹仔岛采样点设在澳门大学内, 代表澳门氹仔岛的污染状况; 高士德马路以及中山公园采样点均位于澳门半岛, 高士德马路采样点用来监测机动车排放; 而中山公园采样点毗邻珠海, 用于监测珠海对澳门半岛的影响. 各采样点均用采样流量为 100 L min^{-1} 的 KB120E TSP-PM_{10} 中流量采样器(北京地质仪器厂·迪克公司), 采样高度为距离地面 1.5 m, 所用滤膜分别为直径为 90 mm 的聚碳酸酯滤膜(Millipore, UK). 采样时间为 2008 年冬季(1 月)和 2008 年夏季(7 月). 样品信息列于表 1.

1.2 实验方法

1.2.1 质粒 DNA 评价

质粒 DNA 评价法是一种研究颗粒物表面的自由基对超螺旋 DNA 产生氧化性损伤的体外方法[11~14]. 基本原理是颗粒物表面携带的自由基对超螺旋 DNA 产生氧化性损伤, 最初的损伤是引起超螺旋 DNA 松弛; 进一步的损伤表现为使 DNA 线化. 这种损伤变化引起 DNA 在电泳仪中电泳淌度的变化, 利用这一原理可以将这些不同形态的 DNA 在琼脂糖凝胶中分离开来, 然后使用灵敏的显像测密术(densitometry)测量线状的和松弛状(被破坏的)DNA 在所有 DNA 中占的比例, 就可得出颗粒物对质粒 DNA 破坏的程度,

表 1 样品信息

样品号	采样地点	采样日期	质量浓度(μg/m^3)	温度(℃)	压强(kPa)	湿度(%)
No1	澳门大学	2008-01-24	191.8	15.7	1016.4	62.3
No2	澳门大学	2008-01-25	410.4	14.1	1013.4	79.9
No3	澳门大学	2008-01-26	213.3	13.3	1013.9	82.3
No4	澳门大学	2008-01-26	325.8	12.1	1014.4	80.3
No5	澳门大学	2008-01-26	548.7	11.8	1014.7	79.5
No6	澳门半岛高士德马路	2008-01-25	226.2	13.5	1021.7	71.0
No7	澳门半岛高士德马路	2008-01-25	379.1	13.7	1021.8	71.8
No8	澳门半岛高士德马路	2008-01-25	712.0	12.8	1020.5	75.1
No9	澳门半岛中山公园	2008-01-26	214.9	12.1	1019.4	86.8
No10	澳门半岛中山公园	2008-01-26	210.7	11.7	1018.0	86.9
No11	澳门半岛高士德马路	2008-07-26	215.1	32.2	1005.7	64.9
No12	澳门半岛高士德马路	2008-07-26	399.7	33.8	1003.7	58.3
No13	澳门半岛中山公园	2008-07-28	113.6	37.9	998.4	47.8
No14	澳门半岛中山公园	2008-07-28	141.6	39.8	996.4	41.2
No15	澳门大学	2008-07-28	227.3	31.7	990.0	77.0
No16	澳门大学	2008-07-29	261.3	31.6	990.7	74.0

从而可以定量评价颗粒物对质粒 DNA 造成的损伤. 具体实验步骤参见文献[12].

样品分为全样样品和水溶部分. 剪取滤膜置于 15 mL 的洁净离心管中, 加入 5 mL HPLC 级水(Fisher 化学公司, UK), 再将其放在涡旋震荡器上轻轻地震荡 6 h, 以使滤膜上的颗粒物尽可能从滤膜上分离下来, 后取出滤膜; 而后将离心管放于冻干机中 24 h (防止样品挥发), 待样品完全冻干后将样品取出, 称重后加入适量的高压灭菌 HPLC 级水, 将其配成浓度为 500 μg mL^{-1} 的样品, 取出其中的 2/3 液体置于 1.5 mL 的离心管中, 在涡旋震荡器上轻轻震荡 16 h 后, 再超声震荡 2 min, 以使样品中的水溶部分充分溶解, 取出 1/2 作为全样进行质粒 DNA 损伤评价实验, 另外 1/2 置于 1.5 mL 的离心管中, 在离心机上以 13000 r min^{-1} 离心速度离心 80 min, 取上清液作为水溶样, 进行质粒 DNA 损伤评价实验.

1.2.2 微量元素分析

本研究使用 ICP-MS(高分辨电感耦合等离子质谱仪)(Perkin Elmer Elan 5000)对 PM_{10} 中的微量元素进行分析, 仪器检测限为 1 ppt~1 ppb(10^{-12}~10^{-9}). 相关实验在核工业北京地质研究院分析测试研究中心完成. 水溶性的微量元素的分析是将前述从离心机上分离出的上清液直接上机测试, 实验结果转换为 PM_{10} 全样中所含的水溶性微量元素的 ppm 值(1 ppm= 1 μg g^{-1}). 全样样品进行 ICP-MS 分析前需要先加硝酸消解, 然后加水稀释后, 才能上机操作[11], 全样样品的前处理过程具体如下: 剪取滤膜(包括带样品膜和空白膜)的 1/4 称重后放于已编号的微波消解系统(CEM MDS-2000)的特制清洁容器中, 在通风橱中加入 10 mL 浓硝酸(Fisher Primar, 比重为 1.48)加入容器中, 开启微波消解系统约 20 h 后使样品完全消解, 然后将容器放在通风橱中的电热板上, 待其中的硝酸挥发完毕后, 在容器中加入 2 mL 10%的硝酸溶液, 后转入样品瓶中, 加入去离子水(电导率>18 MΩ)稀释为 20 mL. 从制备好的溶液中取出 1 mL, 与 0.5 mL 的 50 ppb 铑标准液混合, 并加入 2%硝酸至 10 mL, 然后上机进行微量元素实验测试, 实验结果转换为全样 PM_{10} 中的实际微量元素含量, 以 ppm 值给出. 本实验中微波消解系统参数为额定工作压力 1.4 MPa(耐压 4.0 MPa), 额定工作温度 200℃, 功率为 800 W.

2 讨论与结果

2.1 澳门地区 PM_{10} 的氧化性损伤能力

2.1.1 澳门地区 PM_{10} 氧化性损伤能力的空间变化规律

本次实验中所有样品都选择同样的 5 个剂量等级 500, 300, 100, 50 和 25 μg mL^{-1} 进行实验, 每个剂量水平进行 4 个平行样品实验. 由于每个样品的线性相关性都比较好, 以下以 500 μg mL^{-1} 时的不同地点不同时间的 PM_{10}DNA 损伤率为例说明之. 表 2 是 500 μg mL^{-1} 时样品的 DNA 损伤率信息.

澳门地区夏季和冬季 PM_{10} 样品的 DNA 损伤率如图 1 所示. 对于同一采样点的样品, 分别对不同剂量下的损伤率进行统计学分析.

通过图 1 中(a)和(b)可以看出, 夏季全样和水溶样品均是中山公园采样点样品的氧化性损伤能力最高, 其次是高士德马路采样点, 氹仔岛澳门大学采样点样品的氧化性损伤能力最弱. 因为中山公园采样点和高士德马路采样点都位于澳门半岛, 可见, 整体来看冬季澳门半岛 PM_{10} 样品的氧化性损伤能力要高于氹仔岛澳门大学采样点.

澳门地区冬季 PM_{10} 样品的全样和水溶部分 DNA 损伤率如图 1 中(c)和(d)所示. 中山公园采样点样品全样的氧化性损伤能力整体来说大于高士德马路采样点, 而氹仔岛澳门大学采样点样品的氧化性损伤能力相对要低一些. 对于水溶样来说, 中山公园和高士德马路采样点 PM_{10} 氧化性损伤能力大小相当, 而氹仔岛澳门大学采样点仍是最低. 可见, 冬季澳门地区 PM_{10} 样品的氧化性损伤能力与夏季具有相同的空间规律.

2.1.2 澳门地区 PM_{10} 样品氧化性损伤能力季节变化规律

从以上对冬季和夏季 PM_{10} 样品进行质粒 DNA 评价的结果来看, 不同季节的 PM_{10} 样品对 DNA 的氧化性损伤能力之间存在很大的差异, 这主要是由于大气颗粒物的复杂成分决定的. 图 2 是不同季节澳门大学、高士德马路和中山公园三个采样点的 PM_{10} 全样和水溶样在 500 μg mL^{-1} 剂量时的 DNA 损伤率和相对偏差.

从图 2 上可以看出, 不论是全样还是水溶样, 澳

表 2　澳门地区 PM_{10} 在 500 μg mL^{-1} 剂量下的 DNA 损伤率

样品号	采样时间	采样地点	500 μg/mL 时的 DNA 损伤率(%)	
			全样	水溶
No.1	冬季	澳门大学	53.9	44.3
No.2			37.5	31.2
No.3			45.6	34.0
No.4			34.7	34.7
No.5			43.1	36.8
平均值及标准偏差			43.0±3.3	36.2±2.2
No.6	冬季	高士德马路	40.5	38.7
No.7			53.7	51.6
No.8			37.0	36.6
平均值及标准偏差			43.7±5.1	42.3±4.7
No.9	冬季	中山公园	39.6	37.6
No.10			49.7	37.6
平均值及标准偏差			44.7±5.1	37.6±0.0
No.11	夏季	高士德马路	34.7	32.3
No.12			31.8	26.1
平均值及标准偏差			33.2±1.5	29.2±3.1
No.13	夏季	中山公园	44.6	36.5
No.14			44.0	32.0
平均值及标准偏差			44.3±0.3	34.2±2.2
No.15	夏季	澳门大学	30.5	25.7
No.16			29.8	23.1
平均值及标准偏差			30.1±0.4	24.4±1.3

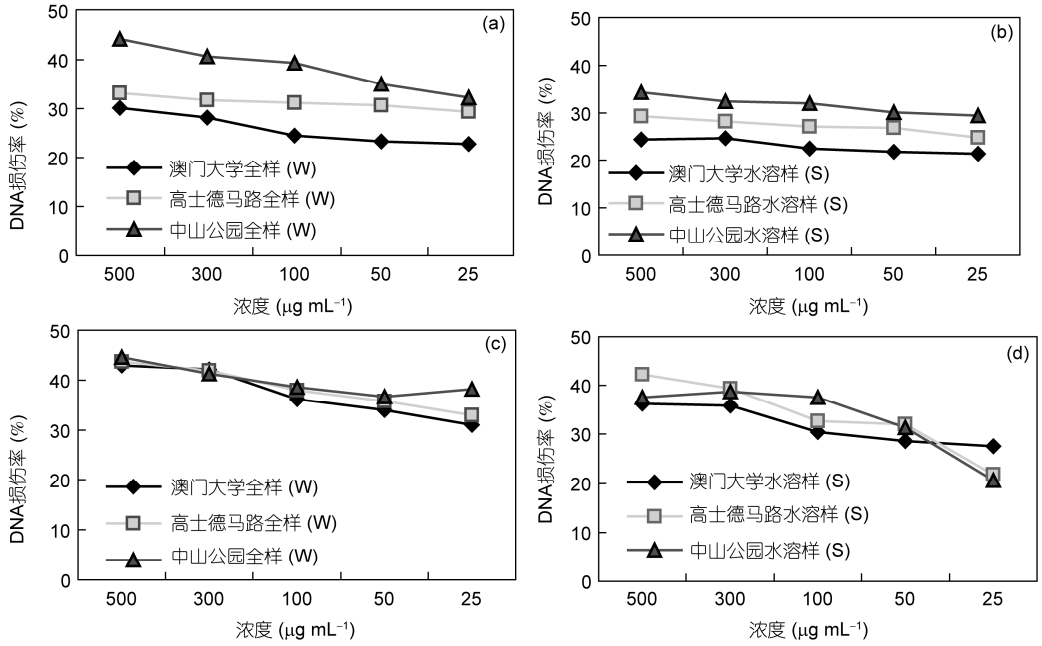


图 1　澳门不同采样点的 PM_{10} 在不同剂量下的质粒 DNA 损伤平均百分比

(a)和(b)代表夏季; (c)和(d)代表冬季

门大学和高士德马路采样点的 PM_{10} DNA 损伤率均呈现出冬季大于夏季, 而中山公园采样点冬季和夏季区别不是很大. 此外, 从表 1 和图 2 还可看出, 总体上澳门 PM_{10} 的水溶样对质粒 DNA 的损伤率占全

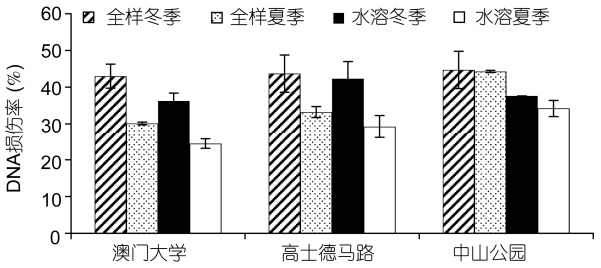


图 2　不同季节澳门地区 PM_{10} 剂量为 500 μg mL^{-1} 时的 DNA 损伤率

样对质粒 DNA 的损伤率的 80%以上, 说明颗粒物氧化性损伤能力主要来自于水溶组分, 这与沈蓉蓉等[15]对澳门冬季 PM_{10} 的毒理研究结果相同.

2.2　澳门地区 PM_{10} 中的微量元素含量变化规律

作者分别对不同季节氹仔岛澳门大学、澳门半岛的高士德马路和中山公园采集的 PM_{10} 样品的全样和相应样品的水溶样进行了 As, Ba, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Ni, Pb, Sb, V 和 Zn 等 12 种微量元素的含量的测定, 表 3 和 4 分别是 PM_{10} 全样中的微量元素组成及全样中水溶性的微量元素组成.

总体而言, PM_{10} 全样中每种微量元素的总含量均高于相应的水溶性组分的含量. 从不同季节氹仔岛澳门大学、澳门半岛的高士德马路和中山公园大气 PM_{10} 全样微量元素含量及水溶性微量元素含量组成来看(表 3 和 4), As, Ba, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Ni, Pb, Sb, V 和 Zn 等 12 种微量元素的含量具有明显的季节性差异. 澳门大学采样点和高士德马路采样点 PM_{10} 全样微量元素的总含量均呈现冬季>夏季, 中山公园这种变化不明显; 水溶微量元素总含量澳门大学采样点和高士德马路呈现冬季>夏季, 但是中山公园却是冬季<夏季, 原因可能是中山公园毗邻珠海, 海洋气候对中山公园采样点的影响与陆地有所不同. 另外, 就单个元素含量来说, 澳门地区三个采样点中全样中的单个微量元素, 无论是总含量和水溶性组分的含量, 都是 Cr, Ni, Cu, Zn, As 和 Pb 等元素的含量相对较高, 其中 Zn 元素含量最高. 邵龙义等[12]对城市大气可吸入颗粒物的研究中也指出这几种重金属元素的含量高, 不容忽视.

2.3　PM_{10} 对质粒 DNA 的损伤与微量元素之间的相关性分析

越来越多的毒理学研究表明[10,12], 大气颗粒物中有害元素严重地威胁着人类健康, 其中的一些微量元素, 如 As, Be, Cd, Co, Cr, Hg, Ni, Pb, Rn 和 Se 被认为是对人体健康有明显负面影响的元素. 国外大量的体内外实验证明了金属元素的毒性, 但至于哪一种金属元素的毒性更强仍存在着很大的争议. Costa 和 Dreher[9]研究认为生物活性金属(特别是 Fe)直接或通过自由基形式和其他分子作用产生氧化性损伤. Adamson 等[16,17]利用活体实验的研究发现, 造成小鼠肺损伤的是水溶性的 Zn. 而且后来更多的研

表 3　澳门 PM_{10} 全样微量元素含量

元素	冬季全样(ppm)										夏季全样(ppm)					
	澳门大学					高士德马路			中山公园		澳门大学		高士德马路		中山公园	
	No1	No2	No3	No4	No5	No6	No7	No8	No9	No10	No11	No12	No13	No14	No15	No16
V	22.9	22.6	9.01	19.5	27.7	24.5	9.79	9.88	27.4	26.3	7.15	6.35	35.6	9.03	31.5	13.8
Cr	380	259	211	265	884	1347	210	122	357	370	69.5	56	421	37.4	143	95.1
Co	7.34	5.85	5.08	8.37	4.53	20.2	5.77	3.18	5.74	6.46	3.1	1.68	3.85	1.39	11.9	3.2
Ni	64.4	71.1	76.8	203	51.1	223	58.1	78	74.9	444	26.9	22.5	47.8	21.3	94.3	39.7
Cu	567	111	298	182	174	605	166	76.9	346	296	1428	726	244	366	5615	1215
Zn	7652	5567	3110	5755	6653	10578	8874	4928	4434	5020	1263	816	943	756	4326	2263
As	31.4	54.3	12.4	16.7	21.9	50.5	21.7	10.2	28.4	27	84.2	70.5	65	24.7	169	80.9
Cd	19.7	20.2	8.59	14.9	13.7	25.9	16	7.9	17.5	14.7	11.5	12.4	13.2	10.3	30.3	15.4
Sb	10.4	19.1	3.49	5.43	11	11.8	7.89	5.3	11.9	21.2	5.45	6.77	8.42	5.13	43.4	13.8
Cs	1.12	4.46	0.4	0.786	0.975	2	1.13	0.346	2.63	2.21	1.12	1.21	0.742	0.383	4.76	2.17
Ba	249	191	86.2	145	141	372	153	90.1	141	174	82.9	72.7	140	78.3	208	134
Pb	130	265	61.9	74.1	107	213	98.4	50.6	228	180	79.4	97.3	78.7	52.3	392	159
总和	9135	6591	3883	6689.8	8089.9	13472.9	9621.8	5382.4	5674.5	6581.9	3062.2	1889.4	2001.3	1362.2	11069.2	4035.1

表 4　澳门 PM_{10} 中水溶微量元素含量

元素	冬季水溶元素(ppm)										夏季水溶元素(ppm)					
	澳门大学					高士德马路			中山公园		澳门大学		高士德马路		中山公园	
	No1	No2	No3	No4	No5	No6	No7	No8	No9	No10	No11	No12	No13	No14	No15	No16
V	7.84	11	2.1	7.86	10.86	4.66	2.66	1.19	13.2	11.24	2.48	1.832	2.54	5.26	15.18	4.68
Cr	25	12.5	13.8	16.84	16.88	19.88	10.48	7.68	12.86	7.72	35.2	16.3	1.398	9.52	33.8	21.8
Co	0.722	1.15	0.29	0.7	0.69	0.784	0.956	0.238	0.57	0.718	0.32	0.188	0.052	0.226	1.252	0.486
Ni	11.96	13.4	3.88	11.6	16.7	19.64	7.08	3.02	12.52	12.12	9.24	7.12	1.75	6.78	31.8	15.86
Cu	42.8	38	31.2	15.86	15.42	134.8	21.8	0.836	30	27.4	630	262	1.766	70.4	3228	404
Zn	3060	998	96	1578	1578	458	4752	1252	544	1290	528	286	16.36	208	3252	1260
As	6.5	37	1.51	3.1	6.36	9.26	4.08	1.568	14.66	17.92	1.09	2.62	–	–	7.86	6.56
Cd	0.788	5.52	0.17	0.826	1.534	1.02	0.946	0.262	3.64	4.1	0.406	0.566	–	–	5.58	1.822
Sb	4.86	11.1	1.19	3.32	4.72	6.42	2.64	1.452	6.3	6.28	3.28	3.28	0.37	2.4	20.2	7.08
Cs	0.526	3.4	0.13	0.41	0.592	1.062	0.61	0.144	1.852	1.696	0.646	0.714	0.018	0.128	3.34	1.35
Ba	29.8	48.6	9.2	15.32	27.8	47.2	29.4	14.2	28.4	43.4	13.34	15.98	4.22	32.6	46	28.8
Pb	10.6	30.6	1.3	4.56	6.62	7.64	2.22	1.01	11.8	10.64	6.02	3.42	0.048	–	43.8	11.2
总和	3201	1210	161	1658.4	1686.2	710.4	4834.9	1283.6	679.8	1433.2	1230	600.02	28.522	335.31	6688.8	1763.6

表 5　PM_{10} 在 500 μg mL^{-1} 时 DNA 损伤率与单个微量元素含量之间的相关系数

全样微量元素	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn
全样 500 μg mL^{-1} 时 DNA 损伤率	0.262	0.176	0.240	0.342	0.014	**0.521**
全样微量元素	As	Cd	Sb	Cs	Ba	Pb
全样 500 μg mL^{-1} 时 DNA 损伤率	–0.050	0.332	0.434	**0.513**	0.296	0.452
水溶性微量元素	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn
水溶样 500 μg mL^{-1} 时 DNA 损伤率	0.226	–0.246	**0.646**	0.136	–0.050	**0.580**
水溶性微量元素	As	Cd	Sb	Cs	Ba	Pb
水溶样 500 μg mL^{-1} 时 DNA 损伤率	0.484	0.404	0.225	0.356	0.435	0.268

究表明, Zn 元素, 特别是水溶性的 Zn 对肺有负效应影响[4,12,14,18,19]. 对北京市可吸入颗粒物的研究得出 DNA 的氧化性损伤与颗粒物中的水溶性的 Zn 相关[12,13,18], Fe 和 Zn 被认为是引起肺损伤的重要的微量元素. 更进一步的研究表明, 颗粒物的毒性与 PM_{10} 中的水溶性金属元素的含量具正相关性[18].

为查明澳门地区 PM_{10} 氧化性损伤能力的来源, 本文将澳门地区 16 个 PM_{10} 样品的全样中 As, Ba, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Ni, Pb, Sb, V 和 Zn 等 12 种元素的含量和相应的水溶性元素含量测定结果与相应样品全样和水溶样对质粒 DNA 实验得到的在 500 μg mL^{-1} 剂量下的损伤率进行相关分析, 所得的相关系数见表 5. 根据相关系数检验临界值表, 当样品数量 n=16 时, 在 0.05 的置信水平下, 相关系数 R>0.497 时才具有相关性.

从表 5 中可以看出, 剂量水平 500 μg mL^{-1} 时澳门地区大气 PM_{10} 全样的 DNA 损伤率与 Zn 和 Cs 元素的相关性系数达到了 0.497 以上, 说明在 95%置信度上, 具有正相关性, 即 Zn 和 Cs 元素的含量越高, PM_{10} 氧化性损伤能力越大; 水溶性元素 Co 和 Zn 的含量与其相应水溶样 PM_{10} 的 DNA 损伤率的相关系数亦高于 0.497, 说明两种水溶性元素在 95%置信度上具有正相关性. 但由于表 3 和 4 显示 Co 和 Cs 元素的含量相对很低, 所以 Co 和 Cs 对 DNA 损伤率的影响还需今后进一步的工作证实. 诸多研究表明, Zn 是大气可吸入颗粒物中氧化性损伤能力较强的一种元素[9,15], 在本次研究中, Zn 的含量很高, 并且全样和水溶样中 Zn 元素与 PM_{10} 的 DNA 损伤率相关性都比较高, 这也说明 Zn 对大气可吸入颗粒物的氧化性损伤能力有较大的贡献. 另外, 重金属元素 Cr, Ni, Cu, Cd, As 和 Pb 虽然与 DNA 损伤率没有统计学意义上相关性, 但是由于在全样和水溶样中含量均较高, 故也应受到重视.

3　结论

(1) 澳门不同季节三个采样点 PM_{10} 的氧化性损

伤能力差异较大, 澳门大学和高士德马路 PM_{10} 的氧化性损伤能力均表现为冬季>夏季, 中山公园冬季和夏季 PM_{10} 的氧化性损伤能力基本相同; 同一季节, 各采样点 PM_{10} 的氧化性损伤能力表现为中山公园>高士德马路>氹仔岛.

(2) 澳门大气 PM_{10} 中 As, Ba, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Ni, Pb, Sb, V 和 Zn 等 12 种微量元素的总含量具有季节性变化, 其中在氹仔岛和高士德马路, 全样和水溶性微量微量元素总含量均呈现冬季>夏季, 在中山公园表现为全样微量元素含量表现为冬季>夏季, 而水溶性微量元素则表现为冬季<夏季.

(3) 颗粒物水溶部分和全样 DNA 损伤率与 Zn 含量呈明显的正相关关系, 说明 Zn 是导致澳门地区 PM_{10} 氧化性损伤的主要元素, 另外, 其他的重金属元素如 Cr, Cu, Cd, Ni, As 和 Pb 等, 因其具有较高的含量, 值得今后研究重视.

致谢 感谢审稿专家提出的宝贵意见.

参考文献

1 王志石. 澳门半岛城市交通污染模拟. 城市发展研究, 2003, 20: 15–17
2 中华人民共和国统计局. 2008 年中国统计年鉴. 北京: 中国统计出版社, 2008
3 Ostro B, Broadwin R, Green S, et al. Fine particulate air pollution and mortality in nine California counties: Result from CALFINE. Environ Health Perspect, 2006, 114: 29–33
4 林治卿, 袭著革, 晁福寰. 纳米颗粒物毒性效应研究进展. 解放军预防医学杂志, 2007, 25: 383–386
5 张文丽, 徐东群, 崔九思. 大气细颗粒物污染监测及其遗传毒性研究. 环境与健康杂志, 2003, 1: 3–4
6 Shao L Y, Li J J, Zhao H Y, et al. Associations between particle physicochemical characteristics and oxidative capacity: An indoor PM_{10} study in Beijing, China. Atmos Environ, 2007, 41: 5316–5326
7 Li X Y, Gilmour P S, Donaldson K, et al. *In vivo* and *in vitro* proinflammatory effects of particulate air pollution (PM_{10}). Environ Health Perspect, 1997, 105(Suppl 5): 1279–83
8 Greenwell L L, Moreno T, Richard R J. Pulmonary antioxidants exert differential protective effects against urban and industrial particulate matter. J Biosci, 2003, 28: 101–107
9 Costa D L, Dreher K L. Bioavailable transition metals in particulate matter mediate cardiopulmonary injury in healthy and compromised animal models. Environ Health Perspect, 1997, 105(Suppl): 1053–1060
10 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. 科学通报, 2004, 49: 673–678
11 Whittaker A G. Black smokes: Past and present. Doctoral Dissertation. Cardiff: Cardiff University, 2003
12 邵龙义, 杨书申, 时宗波, 等. 城市大气可吸入颗粒物物理化学特征及生物活性研究. 北京: 气象出版社, 2006. 1–209
13 吕森林, 邵龙义, 吴明红, 等. 北京 PM_{10} 的生物活性与微量元素的相关性研究. 中国科学 D 辑: 地球化学, 2006, 36: 777–784
14 Moreno T, Merolla L, Gibbons W, et al. Variations in the source, metal content and bioreactivity of technogenic aerosols: A case study from Port Talbot, Wales, UK. Sci Total Environ, 2004, 333: 59–73
15 沈蓉蓉, 邵龙义, 王志石, 等. 澳门冬季大气 PM_{10} 基于 DNA 损伤的毒理学研究. 中国环境科学, 2009, 29: 991–996
16 Adamson I Y R, Prieditis H, Vincent R. Pulmonary toxicity of an atmospheric particulate sample is due to the soluble fraction. Toxicol Appl Pharmacol, 1999, 157: 43–50
17 Adamson I Y R, Prieditis H, Hedgecock C, et al. Zinc is the toxic factor in the lung response to an atmospheric particulate sample. Toxicol Appl Pharmacol, 2000, 166: 111-9
18 Shao L Y, Shi Z B, Jones T P, et al. Bioreactivity of particulate matter in Beijing air: Results from plasmid DNA assay. Sci Total Environ, 2006, 367: 261–272
19 Richards R J, Atkins J, Marrs T C, et al. The biochemical and pathological changes produced by the intratracheal instillation of certain components of zinc-hexachloroethane smoke. Toxicol Lett, 1989, 54: 79–88