

医学科研资料

肿瘤专辑

5

一九七七

上海第一医学院

医学科研资料

(内部资料)

一九七七 5 (总7)

1977年9月出版

编辑者

上海第一医学院《肿瘤专辑》编写组
上海第一医学院科技情报研究室

印刷者

上海第一医学院印刷厂

成本费: 2.41元

1.00元

目 录

病因学调查

大气烟尘中 3,4-苯并芘分离测定方法实验研究	(1)
上海市部分地区大气中致癌物质 3,4-苯并芘的污染情况及采用不同燃料对污 染影响的卫生评价	(7)
上海市大气降尘中 3,4-苯并芘的调查	(11)
××市××区肺癌流行病学调查报告	(15)
××市××区 1952~75 年恶性肿瘤死亡率分析(摘要)	(23)
环境中致癌因素研究概况(综述)	(24)

肝癌

上海市 2,731 例病毒性肝炎病例的转归及发生肝癌情况的调查	(33)
乙型肝炎抗原与原发性肝癌关系的研究	(40)
44 例普查发现原发性肝癌病人临床分析	(47)
启东县肝癌家族性调查	(50)
胚胎性人肝癌细胞膜抗原的研究	(55)
原发性肝癌和病毒性肝炎(摘要)	(65)
影响原发性肝癌预后因素的探讨	(67)
乙型肝炎抗原(HB _{Ag})和肝细胞肝癌(摘要)	(79)
原发性肝癌病理形态和甲胎蛋白的关系	(81)
原发性肝癌临床型、期的病理基础	(86)
γ-谷氨酰转肽酶测定及临床观察	(90)
甲胎蛋白阴性的原发性肝癌诊断问题的探讨	(99)
甲胎蛋白测定方法的改进	(105)
琼脂糖制备及对流免疫电泳检测乙型肝炎表面抗原(HB _{Ag})和甲胎蛋白灵敏 度的观察	(110)
超声诊断肝癌的分析讨论	(117)
原发性肝癌肝动脉插管化疗 27 例的临床观察	(122)
原发性肝癌肝叶切除术后代谢变化的临床观察	(126)
原发性肝癌的冷冻治疗	(134)
旧结核菌素皮肤迟缓超敏反应与原发性肝癌病程和预后关系	(137)
近年来肝癌外科治疗的进展(综述)	(143)
原发性肝癌的病因、诊断与治疗(综述)	(152)

白血病

白血病和淋巴瘤患者皮肤结核菌素试验(OT)的反应	(168)
血液细胞浓缩涂片对恶网诊断的价值(摘要)	(170)

发热型淋巴瘤·····	(172)
连续轮换化疗结合中医中药治疗急性白血病的临床初步报告·····	(175)
应用中药养阴活血配合抗白血病的化学疗法·····	(179)
三尖杉酯碱治疗急性非淋巴细胞性白血病 13 例的初步疗效观察·····	(182)
三尖杉和高三尖杉酯碱治疗急性非淋巴细胞性白血病的临床观察·····	(190)
苯丁酸氮芥治疗淋巴瘤及慢性淋巴细胞性白血病的临床观察·····	(194)
链霉素治疗淋巴瘤七例及慢粒二例报导·····	(197)
87 例小儿急性白血病临床诊治小结·····	(201)
血片荧光染色判断抗白血病疗效的观察·····	(206)
影响急性白血病疗效的因素分析·····	(210)
全身性淀粉样变性伴有骨髓瘤(文献综述附二例报告)·····	(214)
慢性苯中毒合并急性红白血病一例报告·····	(218)
放射工作者和白血病——一例报导和文献综述(摘要)·····	(219)
原发性骨髓纤维化转化为急性白血病一例报导·····	(220)
在早期慢性粒细胞性白血病中出现高雪氏细胞一例报导·····	(223)
眼耳鼻喉科恶性肿瘤	
鼻咽癌的病毒病因和血清学诊断的研究	
I. 鼻咽癌组织的体外培养和建立类淋巴母细胞株·····	(226)
II. 类淋巴母细胞株的显微和超微结构及病毒形态的观察·····	(229)
III. 鼻咽癌病人血清抗类疱疹病毒 VCA 抗体的检测·····	(233)
IV. 鼻咽癌的血清学诊断初步报告·····	(238)
迷路一枕下联合进路摘除听神经瘤·····	(243)
眼睑肿瘤 1,800 例的病理分类·····	(249)
眼眶嗜伊红性肉芽肿——7 例临床病理诊断和治疗总结·····	(258)
睫状体睫状上皮肿瘤——4 例临床病理诊断和治疗总结·····	(262)
65 例葡萄膜黑色素瘤的临床与病理分析·····	(268)
脉络膜转移癌 8 例总结·····	(276)
视网膜母细胞瘤 390 例临床总结·····	(280)
妇科恶性肿瘤	
掌叶半夏治疗宫颈癌的研究·····	(288)
子宫颈癌的手术治疗·····	(292)
卵巢恶性肿瘤 424 例临床分析(摘要)·····	(300)
卵巢无性细胞瘤·····	(301)
卵巢女性化间叶细胞瘤·····	(307)
其他部位恶性肿瘤	
中枢神经系统肿瘤的频发性——4,541 例病理分析·····	(318)
关于胶质瘤的命名和分类的几点建议·····	(323)
唾腺局限性淋巴上皮病及其恶变(附 8 例报告)(摘要)·····	(334)
我们对于几种甲状腺肿瘤的认识和体会·····	(335)

甲状腺隐灶癌(综述).....	(341)
支气管癌的临床诊断(摘要).....	(346)
早期胃癌的X线诊断.....	(347)
选择性肾动脉造影对肾脏肿瘤的诊断.....	(352)
直肠恶性肿瘤的冷冻治疗.....	(358)
肢段截除再植治疗上肢低度恶性肿瘤.....	(361)
抗癌药物	
治疗宫颈癌中药天南星的原植物鉴定.....	(366)
长春碱、长春新碱生产工艺和操作.....	(371)
长春花中抗癌生物碱研究的最近进展.....	(380)
棉酚片治疗肿瘤的观察	
一、临床阶段小结.....	(388)
二、棉酚片对癌症免疫球蛋白的影响.....	(390)
附：棉酚副反应及其克服可能性的探讨.....	(393)
细胞增殖动力学在肿瘤化学治疗中的应用.....	(395)
其他	
巨噬细胞电泳试验诊断恶性肿瘤与脑瘤.....	(405)
巨噬细胞电泳试验诊断肿瘤的操作方法.....	(410)
冷冻免疫初步观察.....	(418)
肿瘤免疫 RNA 的体外实验研究.....	(423)
“免疫”核糖核酸及其在治疗肿瘤中的应用(综述).....	(428)

大气烟尘中 3,4-苯并芘分离 测定方法实验研究

环境卫生学教研组 卫生化学组 上海市普陀区卫生防疫站

在现代工业城市大气中,由于煤炭、汽油等含碳燃料不完全燃烧的结果,常含有一系列多环烃类物质(简称多环烃),其中所含 3,4-苯并芘是一强烈致癌物质。动物实验证明:3,4-苯并芘对实验鼠以皮下给药途径诱发肿瘤的有效致癌剂量为 4~25 微克,半数致癌剂量为 80~200 微克。近数十年来,国外城市居民肺癌发病率显著上升,经研究证明:大气受致癌物质 3,4-苯并芘等的污染是其重要原因之一。

3,4-苯并芘化学式 $C_{20}H_{12}$, 结构式



分子量 252, 熔点 179°C, 沸点 500°C, 在常温下为黄色针状结晶, 易溶于有机溶剂, 它是含碳燃料及有机物质在温度高于 400°C 经热解、环化、聚合作用而生成的产物, 最适生成温度约 600~900°C, 温度高达一千数百度, 则分解成 CO_2 和水蒸气。它的分布范围极广。大气烟尘、汽车废气、烟草烟气、沥青烟气、炼焦和炼油工业废水、烟熏食品、受污染的土壤及水体中均存在。因此, 开展对环境中致癌物质的调查研究, 对保障广大居民健康, 具有重大的现实意义。

本测定方法包括以下几个步骤: (1) 采样; (2) 提取; (3) 分离; (4) 定量; (5) 样品分离过程回收率测定。现分别叙述如下:

(一) 样品采集

致癌物质的采样与通常大气采样方法不同。因城市大气中 3,4-苯并芘含量, 通常为每 100 立方米空气 0.1~10 微克。紫外吸收光谱分析法测定 3,4-苯并芘的灵敏度要求样品中能有 1.0 微克以上的 3,4-苯并芘绝对量, 因此需要采集数百立方米左右的空气量。如按通常吸尘机每分钟 25 升的流量计算, 需采集数百小时, 这是不现实的。为此, 我们采用高流量空气压缩机作为采样动力设备, 它能够克服采样系统较大的阻力, 达到每分钟采气 500~1000 升以上的效率。集尘滤膜采用: (1) 以硝化纤维溶于冰醋酸中制成的静电滤膜, 它的优点是在有较好衬垫条件下能耐受 500~1000 升/分的空气流量, 对烟尘吸附力强, 阻留率高, 100 平方厘米滤膜表面的烟尘负荷量为 0.1 克, 缺点是滤膜抑留烟尘不能用苯提取(因滤膜本身溶解于苯), 只能用环己烷提取, 提取效率较差; (2) 采用上海红光造纸厂生产的玻璃纤维滤膜, 样品可以直接用苯提取, 提取效率较高, 缺点是滤膜吸附烟尘效能稍差, 滤膜耐压强度较差, 流量大易破裂, 但可以垫细铜筛网及纱布予以改善。集尘滤膜采样时系加工细铜筛网固定于专门的滤膜夹中, 再将滤膜夹通过稳压瓶及塑胶管同空气压缩机的吸气口紧密相连接, 空气采样速度以孔口流量计

或转子流量计测定, 每个样品的采样时间为 10~24 小时。

(二) 样品提取

吸附于烟尘中的多环烃组分, 需用有机溶剂提取, 常用溶剂为乙醚、苯、二氯甲烷、丙酮、环己烷。提取效率乙醚>苯和二氯甲烷>丙酮>环己烷, 但乙醚沸点低, 不安全, 以苯为佳。但如采用静电滤膜, 因其本身溶解于苯和丙酮, 则需改用环己烷提取。

为加强提取效率, 提取应分数次进行。方法是将集尘滤膜先在天平上称取烟尘重量, 然后剪成碎片, 用滤纸松松包裹, 置玻璃烧杯中, 加入 50 毫升有机溶剂, 加盖后置 50℃ 水浴上加温提取, 每次浸提 1~2 小时后, 即倒出浸提液, 再加入新鲜试剂, 如此重复数次, 合并每次浸提液, 约达 250 毫升。此时, 吸附于烟尘中的多环烃已极大部分转移至溶剂中, 此时溶剂呈棕黄色或深黄色。再将溶剂在减压条件下通入氮气流低温蒸干, 残渣为棕褐色物质, 称“焦油”, 多环烃即包含在焦油中。我们将大气烟尘中提取的焦油物质采用氧化铝薄层层析法进行了分离试验, 发现在 3600 埃紫外线照射下, 在焦油分离后的荧光谱构成中, 含有 11 个斑点, 其中有的斑点尚重叠有二种以上成分, 说明在焦油中至少含有十余种常见多环烃组分。

在这十余种多环烃组分中, 据国外报导, 通常含有下述成分, 如按其致癌活性大小顺序排列为: 3,4-苯并芘+++; 1,2,5,6-二苯并蒽+++; 1,2-苯并蒽+; 蒽+; 9,10-苯并萤蒽+; 1,2-苯并芘土; 芘-; 蒽-; 萤蒽-; 芘-; 1,12-苯并芘-; 晕苯一等。但鉴于 3,4-苯并芘的致癌作用最为强烈, 且在大气烟尘中普遍存在, 所以, 通常仅以测定大气中 3,4-苯并芘的含量作为鉴定大气受致癌物质污染的指标。

(三) 样品分离

大气烟尘的溶剂提取物中, 由于所含多环烃组分, 多为同系物, 其中很多是由 3~7 个苯环耦合而成的同分异构体, 它们的物理化学性质十分近似, 因此要完全分离较为困难。国外目前在分离多环烃工作中较广泛使用的方法是薄层层析法。开始时, 我们也试验了薄层层析法, 发现在层析板上虽然能分离到 11 个斑点, 但最后测定结果仍不够满意。这是因为在氧化铝层析板上相当于 3,4-苯并芘斑点的部位, 仍有几种物质重叠。据文献记载, 在氧化铝层析板上, 3,4-苯并芘、3,4-苯并萤蒽、芘, 1,2-苯并芘这几种物质的 R_f 值十分接近, 容易互相干扰, 加以薄层操作样品浓缩滴定过程损耗较大, 回收率较低, 因而存在一定缺点。

在实验过程中, 经过比较, 我们决定用柱层析法代替薄层层析法分离多环烃, 并对柱层析法分离多环烃的具体过程进行了分析。我们认为, 多环烃在柱上的分离效果, 基本上取决于氧化铝对多环烃各组分的“吸附力”和展开剂对各组分的“洗脱力”这两个互相矛盾对立力量的相互作用。我们的实验发现: (1) 如果氧化铝活性过强而展开剂洗脱力过弱, 则多环烃各个组分在层析柱上荧光带互相融合, 难以分开; (2) 如果氧化铝吸附力过弱, 而展开剂洗脱力过强, 则多环烃各个组分在层析柱上很快一起移动, 荧光带同样互相干扰, 难以得到满意结果。我们在实践的基础上, 采用部分脱活性的较弱吸附力氧化铝结合较弱洗脱力溶剂 (称弱-弱分离系统) 作为初级分离; 再结合强吸附力氧化铝结合强洗脱力溶剂 (称强-强分离系统) 作为二级分离, 这样由于适当调整了“吸附”和“解吸”的过程, 使多环烃中同 3,4-苯并芘相邻的各个成份在分离时受到“吸附”和“解吸”这两种矛盾对立力量在不同条件下的互相作用, 从而显著改善了分离效果。

1. 多环烃的初级分离 (弱-弱分离系统) 取上海试剂厂生产粒度 100~200 目、 7.0 ± 0.5 的中性氧化铝, 用 140 号以上的铜筛筛去约 1/6 的极细颗粒 (留作第二步分离用), 再用 130 号铜

筛筛去约 3/6 的较粗颗粒,保留 3/6 的中间部分,作为初级分离用吸附剂。初级分离用吸附剂的含水率为 5.5~6.0%,符合活性Ⅲ级。分离前,将其装填于内径 1 厘米的层析管中,装填时要做到均匀,高度为 20 厘米,所制成的层析柱,以纯 3,4-苯并芘-环己烷溶液作展开试验时,3,4-苯并芘在柱上的移动速率为每小时 6~7 厘米,它的荧光色层在柱上的宽度相应为 2.2~2.8 厘米。分离样品时,将前述第二步骤的烟尘样品提取物(焦油)加入 1.5~2.0 毫升环己烷溶液加温溶解(应在烟尘样品苯提取液浓缩至将干时即加入环己烷),然后将其滴入所制备层析柱的上端,使其吸附。吸附完毕后,陆继加入环己烷溶液作为展开剂,在暗室中让吸附物慢慢展开,每隔一定时间在紫外线灯照射下观察层析柱上荧光色层显层情况,直至明显分层为止(约需 90 分钟左右)。初级分离的分层应达 6~7 层以上(图 1),发亮紫蓝荧光的色层即为含有 3,4-苯并芘色层(如初次分离时定位困难,可用纯 3,4-苯并芘溶液在层析柱上作一移动距离对照试验,但需注意纯 3,4-苯并芘的荧光与层析柱上分离样品中含 3,4-苯并芘色层所发荧光不完全相同)。



图 1 初级分离柱上荧光谱构成
(分离时间约 90 分钟)

- ①环己烷: A.褐色; B.淡咖啡色;
C.淡红色; D.黄绿荧光; E.紫
蓝荧光(含 3,4-苯并芘); F.蓝
绿荧光; G.紫荧光。
②层析柱氧化铝

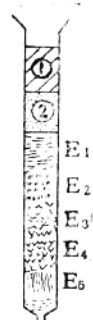


图 2 二次分离柱上荧光谱构成
(分离时间 30~40 分钟)

- ① 1,2-二氯乙烷; ②层析柱氧化铝:
E₁.紫荧光; E₂.黄绿荧光; E₃.暗
紫荧光; E₄.亮紫荧光(3,4-苯并
芘荧光色层)。E₅.浅蓝荧光或浅黄绿
荧光。

2. 多环烃的二次分离(强-强分离系统): 取内径 6 毫米的层析管一支,临用前置 120℃ 烘箱中烘烤,将上述用细铜筛网筛下的粒径极细的层析氧化铝,于使用前取 10 克置蒸发皿内,铺成薄层,于煤气灯上以猛火高温灼烤半小时以上,务使完全脱去水分,然后未待氧化铝和层析管完全冷却即装填层析柱,不仅要求均匀,而且要求密实(高度 30 厘米以上)。层析柱装填完毕后,将初级分离柱中发亮紫蓝荧光的 E 层氧化铝用玻璃锯刀小心锯断取出,并直接装入本层析柱的上端,然后在层析管上端不断加入 1,2-二氯乙烷展开剂,进行再次分离,至柱上荧光物的下缘将行到达柱的末端为止。一般应再分层达 4 层以上(图 2),时间约 30~40 分钟。其中发亮紫荧光的 E₄ 层为含 3,4-苯并芘的色层(其提取液在 3600 埃紫外线照射下系发紫蓝荧光)。

将 E₄ 层以红色腊笔勾出,并用玻璃锯刀小心锯断取出,避免和上、下邻接色层混淆。将取出的氧化铝装入一底部具有狭窄开口(开口端垫少量玻璃棉)的玻璃管中,加入 1,2-二氯乙烷将吸附物洗下,于水浴上蒸干,再加入 5 毫升环己烷溶解残渣,即可至分光光度计测定样品自

350~410 毫微米波段的吸收光谱曲线。3, 4-苯并芘在 364、384、403 毫微米处有三个吸收波峰, 可作为定性参考依据。

我们根据上述步骤, 分别在大气污染地区采集沉降灰尘和悬浮烟尘样品, 将最后分离物在 SP 700 分光光度计上测得 350~410 毫微米波段的吸收光谱曲线如图 3。

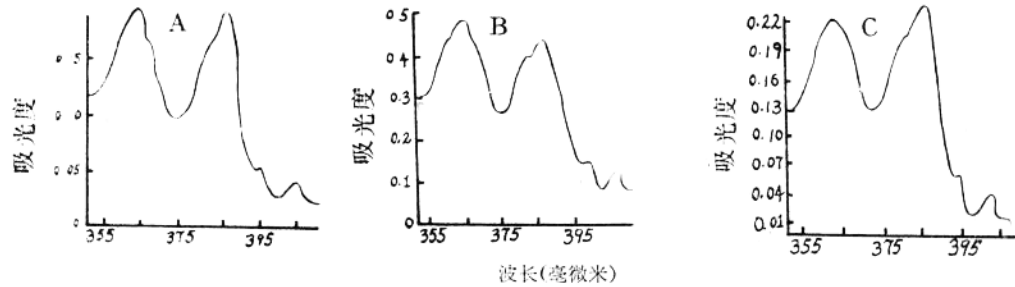


图 3 一些样品在 SP700 型分光光度计上的吸收光谱曲线

A. 沉降灰尘分离样品, B. 悬浮烟尘分离样品, C. 3,4-苯并芘标准样品(2 微克-毫升)

(四) 样品中 3,4-苯并芘定量

从上述测定结果可见, 沉降灰尘样品的 3,4-苯并芘分离效果似比悬浮烟尘样品更好, 这是由于悬浮烟尘中成分较复杂, 杂质较多, 故虽经二次分离, 尚难完全排除有关成分的吸收干扰所致。但干扰物质的吸收通常系随波长的增加而递减(见图 4), 致使测定样品 364 毫微米的波峰值常高于 384 毫微米的波峰值。为了排除有关杂质的干扰, 实践中通常以测定 384 毫微米的波峰值作为定量依据, 并按“底线法”将波峰值加以校正。

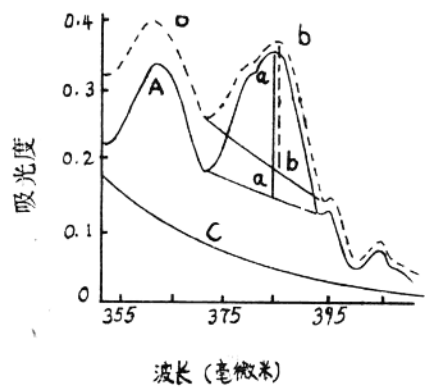


图 4 样品的吸收光谱曲线及波峰高度

A. 3,4-苯并芘标准吸收光谱曲线(a-a 为波峰高度);
B. 被测样品吸收光谱曲线(b-b 为波峰高度);
C. 干扰物质吸收光谱曲线。

图 4 以实线表示为 3,4-苯并芘的吸收光谱曲线, 以虚线表示大气悬浮烟尘分离样品的吸收光谱曲线, 底部按波长递减的斜线 C 代表干扰物质的吸收。a-a 和 b-b 分别为按“底线法”表示的标准 3,4-苯并芘和分离样品按“底线法”表示的 384 毫微米波峰值。最后定量时系按 b-b 值(换算成吸光度)作为定量依据。关于 3,4-苯并芘的标准曲线, 也需相应地按上法绘制, 方法如下。

将 3,4-苯并芘标准试剂溶于环己烷中,按 1~12 微克/5 毫升范围配制一组标准溶液,各测定 350~410 毫微米波段吸收光谱曲线,在 375 与 395 毫微米处划一底线(见图 5),自 384 毫微米波峰处垂直向下划一垂直线与底线相交,即可得出不同浓度标准样品的波峰高度,再将波峰高度在纵坐标上量出吸光度,按波峰高度的吸光度绘制下列标准曲线(见图 6)。

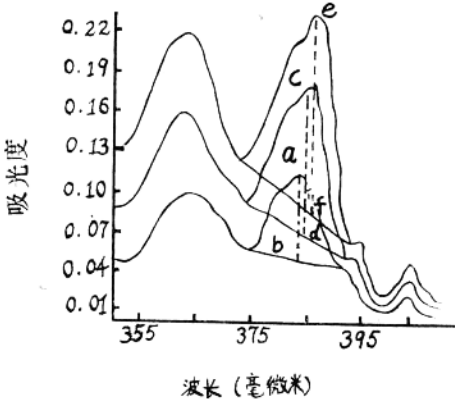


图 5 不同浓度 3,4-苯并芘标准溶液吸收曲线波峰高度

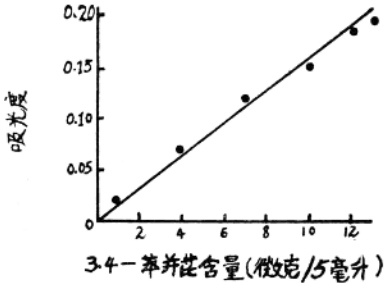


图 6 按“底线法”据 384 毫微米波峰值测得的标准曲线

(五) 样品分离过程回收率测定

为了了解二步柱上分离法对多环烃中 3,4-苯并芘组分的回收率效果,我们采集了大气沉降灰尘样品二个,分别为 1.3 克、0.96 克,以苯溶液加温溶解提取后蒸干。在二个样品残渣中,分别加入 2 毫升环己烷,使灰尘中焦油物质转溶于环己烷中,再将二个样品的环己烷溶液各按等量比一分为二,其中一份直接按上述二步法分离,另一份于分别加入 15 微克及 7.5 微克纯 3,4-苯并芘混合后,再按上述二步分离,将最后分离物溶于环己烷中分别在 Unicam SP 700 型分光光度计中测定吸收光谱曲线,将 384 毫微米波峰高度吸光度在预先制备的 3,4-苯并芘标准曲线中查出各样品的相应浓度值,按下述计算求出分离过程回收率。结果见表 1。

上述结果表明:层析分离过程样品的回收率为 73.3~85.3%,平均 79.3%。

(六) 操作中注意事项

表 1 样品实际分离测定结果

样品编号	3,4-苯并芘加入量 (微克)	波峰吸光度	样品中3,4-苯并 芘实测值(微克)	B A (微克)	样品回收率 (%)	每克灰尘中3,4-苯并芘含量 (微克)
IA	0	0.08	5.3			
IB	15	0.130 (稀释一倍测得)	$8.15 \times 2 = 16.3$	11.0	73.3	8.16
IIA	0	0.10	6.6			
IIB	7.5	0.197	13.0	6.4	85.3	13.8

1. 多环烃各个组分的分离效果,与氧化铝吸附剂的颗粒组成、活性等级、含水率的关系甚大。初级分离时,如氧化铝活性过强,则分离过程很慢;如活性过弱,则含 3,4-苯并芘的荧光

色层过宽。因此,当采用不同规格的层析氧化铝,或初级分离显示荧光色层不够理想(色层不能达到六、七层以上或含3,4-苯并芘的色层过宽)时,应在实验室内将氧化铝的活性加以适当调整。

2. 为了减少杂质干扰,每次分离时应注意将所需要的荧光色层与其上下相邻接位置荧光相似但不完全相同的色层严格区分开来,避免混淆。

3. 实验用试剂,均应严格进行重蒸馏处理。样品的提取、浓缩和分离操作需要在暗室中进行,以免3,4-苯并芘暴露于光线而受到分解。

参 考 资 料

- [1] Hueper, W. C.: Arch. Path., 71: 237 (1961)
- [2] Moore, G. E.: J. Chromatography, 26: 456 (1967)
- [3] Cooper, R. L.: Analyst, 79: 573 (1954)
- [4] E. Sawiski, Anal. Chem., 36: 497 (1964)
- [5] Leithe, W.: The Analysis of Air Pollutants, Ann Arbor Science Publishers, p. 253, 1971

上海市部分地区大气中致癌物质 3,4- 苯并芘的污染情况及采用不同燃 料对污染影响的卫生评价

环境卫生学教研组 普陀区卫生防疫站 普陀区三废调查研究组
卢湾区卫生防疫站 长宁区卫生防疫站

近数十年来,世界范围内肺癌发病率剧增。根据广泛的研究,对于肺癌发病率显著上升的原因,就外因而论,医学上认为与以下三方面有关:(1)烟草消耗量;(2)城市大气污染;(3)接触职业性致癌因素,如石棉,镍化合物,铬化合物,砷化合物,沥青烟等。

就大气污染而论,则属于多环烃族(PAH)的3,4-苯并芘(Bap)是城市大气中最普遍存在的致癌物质。本报告的目的(1)重点调查上海市部份地区大气中致癌物质污染情况,并对污染的程度作一粗略估计;(2)对于采用不同燃料对大气污染的影响作一卫生评价。

一、上海市部份地区大气 3,4-苯并芘污染情况

1. 采样点设置: 共设 23 个采样点,其中普陀区选择 16 个,卢湾区 4 个,长宁区 3 个,23 个采样点中大部份(17 个点)设在三个区分散的工厂区内,设在汽车交通频繁而自然通风条件较差的地点 2 个(12 号,13 号),设在烧油的砖窑附近者 2 个(8 号,9 号),其余两个点设在防疫站的屋顶上(10 号,11 号)。

2. 采样方法: 考虑到测定致癌物质需要采集大量的空气样品,采样设备采用(1)以真空泵作为采样动力,将集尘滤膜夹连接在真空泵的吸气口上,由于真空泵单位时间进气量低故采样时间通常为 3~6 天,(2)以空气压缩机为动力,将集尘滤膜夹连接在空压机的进气口上,采样时间为 7~24 小时。采集空气量以转子流量计,孔口流量计或风速仪进行测定。

3. 分析方法: 将采集的样品按以下步骤测定其中 3,4-苯并芘含量,(1)在天秤上称取滤膜上烟尘重量,换算成每立方米空气中悬浮烟尘浓度(毫克/立方米);(2)用苯提取滤膜烟尘中的焦油物质;(3)用含水率约 6% 的活性Ⅲ级氧化铝为吸附剂环己烷为展开剂,对焦油进行柱层析初级分离;(4)以细粒径完全脱水活性Ⅰ级氧化铝结合 1,2-二氯己烷为展开剂将初级分离物进行二次分离;将最终分离物在自动描记的分光光度计上测定 350~410m μ 波长范围吸收光谱,进行定性定量。

每个点均采样一次,所得结果仅代表采样时间内的平均浓度。

4. 测定结果见表 1。

5. 分析讨论: 分析以上结果,可以说明以下几点:

(1) 上述每个样品,采样时间较长,分别达 1~6 天,故测得的烟尘平均浓度比较能代表大气中的悬浮烟尘含量的真实情况,我国卫生标准规定大气中烟尘日平均浓度为 0.15 毫克/立

表 1 大气中烟尘与 3,4-苯并芘浓度

采样地点	样品编号	采样日期	大气中烟尘浓度 (毫克/立方米)	大气中3,4-苯并芘浓度 (微克/1000 立方米)
× × 区	1	1974 月 2 月	0.45	2.9
× × 区	2	1974 年 2 月	0.31	7.7
× × 区	3	1974 年 3 月	0.23	3.7
× × 区	4	1974 年 3 月	0.23	4.1
× × 区	5	1974 年 4 月	0.26	5.4
× × 区	6	1974 年 1 月	0.16	3.6
× × 区	7	1973 年 1 月	0.33	28.3
× × 区	8	1973 年 1 月	0.49	15.8
× × 区	9	1973 年 1 月	0.43	53.0
× × 区	10	1973 年 1 月	0.36	6.5
× × 区	11	1973 年 1 月	0.40	17.0
× × 区	12	1974 年 6 月	0.45	22.6
× × 区	13	1974 年 6 月	0.26	28.3
× × 区	14	1974 年 6 月	0.40	17.3
× × 区	15	1974 年 6 月	0.77	15.2
× × 区	16	1973 年 1 月	0.48	30.8
× × 区	17	1973 年 1 月		8.9
× × 区	18	1974 年 5 月	0.65	14.7
× × 区	19	1972 年 2 月	0.28	4.2
× × 区	20	1972 年 2 月	0.35	14.2
× × 区	21	1972 年 2 月	0.28	6.9
× × 区	22	1972 年 2 月	0.30	4.9
× × 区	23	1972 年 2 月	0.15	5.1

方米,上述样品的烟尘平均浓度处在 0.15~0.77 毫克/立方米范围,除个别样品外均超过卫生标准,其中约 60% 样品超过国家标准一倍以上,25% 样品超过 2~4 倍。

(2) 大气中致癌物质 3,4-苯并芘的含量,因测定方法不统一及制定标准问题上的观点分歧,国际上目前尚无标准。参考近年来国外城市的调查测定数据,在轻污染地区,大气中 3,4-苯并芘一般低于 10 微克/千立方米,本市部分地区大气中 3,4-苯并芘含量将近一半样品高于 10 微克/千立方米(15.2~53 微克范围),其中少数样品超过 10 微克/千立方米数倍,表明有较严重污染。

3. 根据肺癌流行病学调查资料的统计分析,有人证明大气中 3,4-苯并芘年平均含量以千立方米为单位增加 1 微克可使每 10 万人口居民的肺癌发病数在原有基础上增加约 5%。本市××区自 1958 年至 1973 年的 15 年中居民的总癌症死亡率增加约 2.2 倍,而其中肺癌死亡率则增加 9 倍,××区自 1952 年到 1972 年的 20 年中,总癌症死亡率同样仅增加 2 倍多,而肺癌的死亡率在同时期也增加 9 倍,随着肺癌死亡率的显著上升,肺癌在癌症死亡率中的位次不

断向前推移,例如,1952年,全市肺癌占癌症死因的第6位,其中××区肺癌在癌症死亡率中的位次73年已上升为第一位。国外的研究证明:城市居民肺癌发病率的上升与“烟草消耗量”和“燃料消耗量”呈正相关,因3,4-苯并芘的产生主要来源于烟草和燃料的不完全燃烧。如果烟草消耗量没有大的上升,则燃料不完全燃烧过程引起大气污染及职业接触各种致癌因素就成为可能的病因。有关本市近20年来居民肺癌死亡率显著上升的原因尚有待进一步深入研究。

二、不同燃料燃烧产物中的致癌物质含量

大气中致癌物质污染的来源既然与各种燃料的消耗量有重要关系,就有必要调查了解不同燃料的燃烧过程对大气及致癌物质污染的影响。

1. 样品采集:考虑到本市目前用的燃料主要为煤和油两类。因此,我们主要采集了以下几种类型的样品作比较分析:(1)烧煤烟囱的烟气,(2)烧柴油烟囱的烟气,(3)烧重油烟囱的烟气,(4)煤球炉烟气,(5)火油炉烟气,(6)沥青烟气。

2. 采样及分析方法:基本上同上,但仅用真空泵及吸尘机采样。

3. 测定结果(见表2):

表2 不同燃料燃烧后烟气中3-苯并芘含量测定

样品名称	采样日期	烟尘浓度 (mg/m ³)	烟气中3,4-苯并芘浓度 (微克/1000m ³)	采样条件
烧煤烟气	1974年6月	328	9635.4	以烟煤为主,白煤占20%, 炉温1200~1300°C
烧煤烟气	1974年6月	112	6829	炉温1100~1300°C
柴油炉烟囱烟气	1974年6月	65	2157.4	炉温1000~1300°C
重油炉烟囱烟气	1974年3月	126.6	8889	采样时喷管故障 炉温仅800~900°C
重油炉烟囱烟气	1974年3月	33	2333	炉温1100~1200°C
沥青烟气	1974年6月	10.4	784	沥青锅内温度约280~310°C
煤球炉烟气	1974年6月	26.8	214.6	采用普通民用煤并燃烧,门窗紧闭, 收集烟气
火油炉烟气	1974年6月	0.89	66.8	采用130~350°C馏分用油,采样过程 同上

4. 分析讨论:从上述测定结果,可以看出:

(1) 烧煤燃料所产生的烟气中3,4-苯并芘的含量显著高于烧柴油、重油和民用油所产生的含量,证明两类燃料比较,煤所引起的空气污染较油为严重。

(2) 污染的程度与燃烧的条件有关,同为烧重油燃料的烟囱气,当炉温为1,100~1,200°C时,每1000立方米烟气中含有3,4-苯并芘2,333微克,当炉温仅为800~900°C时,则产生的3,4-苯并芘,即高达8,889微克/千立方米。

(3) 沥青烟气中含有大量3,4-苯并芘,当沥青温度为280~300°C时,从开放性容器散发出的气体中的3,4-苯并芘含量为784微克/千立方米。

根据上述的测定资料,我们认为:

1. 燃料的逐步改革是改善城市大气污染的一个重要途径,煤中含灰分高,不容易充分完全燃烧,因此排出烟尘量较大,而多环烃的产生,多与燃料的不完全燃烧有关。逐步实现以油,以气代煤有利于降低大气污染。

2. 改革锅炉,改善供氧条件,提高燃烧温度,是降低大气污染的重要措施之一,它可以减少烟尘和 3,4-苯并芘的产生,而且还可以节约煤炭。因为 3,4-苯并芘的产生与供氧条件及燃烧温度有关,它是含炭燃料加温裂解,脱氧环化,聚合反应过程的产物,350~400°C 开始产生,最适产生的温度为 600~900°C,一千数百度则产生分解。如供氧充足炉温较高,燃烧完全,能大大降低其排出量。

3. 开展综合利用和消烟除尘,是降低大气污染的积极有效措施。因 3,4-苯并芘大量吸附在粒子较细的烟尘中,除去烟尘后,3,4-苯并芘也就会降低或消失,例如:××区第×印染厂,根据实测资料,在除尘前烟囱烟气中,每立方米含烟尘 112 毫克,每千立方米烟气含 3,4-苯并芘 6,829 微克,经滤膜除尘后,每立方米烟尘含量降为 23.4 毫克,每千立方米烟气中 3,4-苯并芘含量降为 1,860 微克,证明除尘对降低 3,4-苯并芘含量具有显著效果。

上海市大气降尘中3,4-苯并芘的调查

卫生系七届毕业生大气污染调查组

环境卫生学教研组

致癌物 3,4-苯并芘 (以下简称 Bap) 对大气污染已引起广泛注意, 很多国家进行调查研究, 有材料认为大气中 Bap 的含量与居民肺癌死亡率有关系。如英国 26 个居民点所测 PAH (多环芳烃包括 Bap) 的浓度与相应的居民肺癌标化死亡率数关系有明显的正相关。美国作者认为大气中 Bap 年平均含量在每 1000 立方米空气中增加 1 微克则将使每 10 万人口中肺癌死亡数在原有基础上上升 5%, 为了了解上海市 Bap 的污染水平并探索其分布情况和居民肺癌发病的关系, 我们进行了这次调查。分析的样品是大气降尘中的 Bap。有人曾报导降尘和飘尘中的 Bap 含量是密切相关的, 故测定降尘中 Bap 的含量在一定程度上可表示大气受 Bap 污染的程度。

一、调 查 方 法

(一) 设点和采样:

采用上海市卫生防疫站 1974 年沉降灰尘收集点 75 个, 另在郊县市镇和基本不受工业烟尘影响燃煤较少的崇明、奉贤、嘉善等县农村设 10 个点, 便于同市区对照, 共 85 个点。采样方法在每个点收集不受阳光直接照射, 离地面 3 米以上 (一般在二楼) 的门框、窗框内的积灰 2~3 克。

表 1 上海市各区及崇明县大气降尘中 Bap 含量

区 名	测定点数	降尘 g/m ² /天	Bap 含量 μg/g	Bap 含量 μg m ² /天
普陀	10	1.08	4.61	4.64
黄浦	6	0.86	8.25	7.25
长宁	6	1.0	4.27	4.34
闸北	3	0.8	7.28	5.84
杨浦	14	1.03	5.03	5.94
卢湾	4	0.45	4.43	1.89
徐汇	13	1.12	4.42	7.18
静安	4	1.07	3.65	5.13
虹口	3	1.06	8.23	9.47
南市	12	1.02	6.47	7.27
崇明	6	0.15	0.26	0.036

(二) 测定方法:

称取样品 1 克, 用苯提取, 采用二步柱上层析法分离测定 Bap 含量、即用含水率 6% 吸附力较弱的氧化铝, 结合洗脱力较弱的环己烷作初级分离, 再以脱水的吸附力强的氧化铝结合洗脱力强的 1,2 二氯乙烷作二次分离, 取经二次分离的 Bap 色层的洗提液, 水浴上蒸干后用环己烷溶解, 在紫外分光光度计和荧光分光光度计上测定。

二、结 果 和 讨 论

(一) 上海市各区和崇明县大气降尘中 Bap 含量水平

上海市大气降尘中 Bap 含量平均为 $4.84\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{天}$ (见表 1), 同其它国家城市比较, 处于中间水平 (见表 2)。

表 2 各国城市大气降尘中 Bap 含量

城 市	采样时间	Bap $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{天}$	城 市	采样时间	Bap $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{天}$
(苏)列宁格勒	1954—1955	4.43	苏黎士(商业区)	1965~1966	1.17
(匈)布达佩斯	1958—1963	1.9	(日)八幡(工业区)	1964~1965	7.47
(东德)柏林	1958—1963	0.07~11.7	北九州市(工业区)	1964~1969	55.8
(瑞士)苏黎士 (工业区)	1965—1966	1.5	大井田市	1964~1969	129.0

市内各区比较, 经统计学处理区间无显著差别, 但市区与郊县(崇明县)比较则差别有显著意义。方差分析的结果市区十个区间的 $F=1.2$ 无显著差别; 市区和崇明县之间的 $F=6.49$ $P<0.05$ 有显著意义。

从上述结果看来, 城乡之间 Bap 含量有明显差别。

(二) 按功能分区的 Bap 含量比较

将上海市区各采样点按其所在位置的功能分成四类 (此分类系按照上海市区卫生防疫站 74 年大气监测时的划分) 比较其 Bap 的含量。(结果见表 3)

表 3 市区功能分区的 Bap 比较

区 别	降 尘 量 $\text{g}/\text{m}^2/\text{天}$	Bap 微克/克	Bap $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{天}$
商 业 交 通 区	1.02	7.35	7.78
工 业 区	1.15	5.46	6.60
住 宅 区	0.70	5.61	3.92
清 洁 区	0.22	1.31	0.34

从表 3 可见每天每平方米中降下的 Bap 量以商业交通区为最高, 其顺序为商业交通区 > 工业区 > 住宅区 > 清洁区。上述结果用方差分析统计处理 $F=6.42$, $p<0.01$, 说明四个不同区大气降尘中的 Bap 量有极显著差别。组间统计分析结果, 表明商业交通区同住宅区, 清洁区, 及工业区同清洁区比较, 其差别均有统计意义。这说明了不同区内 Bap 的含量不同, 间接反映了 Bap 污染的主要来源为煤、油的燃烧和内燃机的废气, 特别是内燃机废气, 近年来国