

● 环境样品中多环芳烃分析

● (英) H. 伊甘 主编

○ 繇引林 赵炳成 王敢峰 译

02

● 人民卫生出版社

环境样品中多环芳烃分析

[英] H·伊甘 主编

索引 林成峰 译
赵炳成
王敢峰

人 民 卫 生 出 版 社

内 容 提 要

本书为世界卫生组织(WHO)国际肿瘤研究中心(IARC)出版的“环境致癌物分析方法选集”的第三卷,专门介绍大气、水、土壤、食品、汽车废气等样品中多环芳烃(PAH)的分析方法。前半部分为总论,叙述了PAH的致癌性、命名和结构、污染物来源和存在;对PAH的取样、提取和富集、分离、检测和鉴定也做了概括的叙述。后半部详细叙述了各类环境样品中PAH分析的具体方法。本书各章的原著者都是国际知名的专家,所介绍的方法都是比较成熟的方法,大部分方法适合我国的实验室条件。可供从事病因学研究、环境监测、环境卫生和劳动卫生工作者参考。

Environmental Carcinogens Selected Methods of Analysis (Volume 3—Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples)

Editor-In-Chief H. EGAN

IARC Publication No 29

World Health Organization
International Agency for Research on Cancer
LYON
1979

环境样品中多环芳烃分析

[英] H. 伊甘 主编

绿引林 赵炳成 王敢峰 译

人民卫生出版社出版

(北京市崇文区天坛西里10号)

北京印刷一厂印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米32开本 8 $\frac{3}{8}$ 印张 173 千字
1984年7月第1版 1984年7月第1版第1次印刷
印数: 00,001—5,600

统一书号: 14048·4591 定价: 1.30 元

[科技新书目 66 - 75]

前 言

接触环境有害物质与人类癌的关系的一项最早观察就是 200 多年以前 Percivall Pott 报告的扫烟囱工的阴囊癌发病率。引起阴囊癌的煤烟灰肯定是富含多环芳烃的，但这一点直到十九世纪三十年代 Kennaway 及其同事报告了他们的工作才为人所知。

有充分证据说明，做为人类利用矿物性燃料的结果，多环芳烃存在于人类环境中虽然浓度甚微，但分布甚广。在工业场所，这些致癌物质的点接触浓度常常会高得多。

流行病学家已在证实是否慢性接触低剂量的致癌物质，例如在环境中无所不在的多环芳烃以及亚硝酸胺，明显地促发癌症；当然分析化学家为解决这一问题也做出了很重要的贡献。

这本多环芳烃分析方法手册的出版为从事病因学研究、环境监测、环境卫生和劳动卫生工作者提供了进一步的材料，我为本书加入这一丛书，向编辑和评审委员会致以祝贺。

国际肿瘤研究中心主任

医学博士 John Higginson

于法国，里昂

序

评价化学物质对人的致癌危害时，微量分析是一种判断接触程度的最重要的技术。虽然多环芳烃化合物已被公认可能是潜在致癌物质，但大多数单个的化合物或某些组化化合物的作用和重要性仍有待充分评价。

本书中所载的方法是由一个专家评审组与此书的总编委会密切工作所选的。他们的目标是在现实的环境水平上做实际的分离、鉴定和评价。这些方法的大部分已经做过实验室间协作研究；另外的方法因在实际工作中一般能被接受而选取的。这些方法有的测定某一个化合物，有的测定一组可以做为接触多环芳烃（PAH）指标的化合物。测定时选定的PAH化合物倒不一定是由于它们的致癌活性水平，而是从致癌性角度看，它们能做为代表一组化合物的指标。苯并[a]芘浓度常被选做一种量度，这不仅因为它的致癌性是已知的，还因为苯并[a]芘的水平可以指示一个由多种PAH化合物所形成的混合物的存在，而这种混合物整个代表着一种公认的或潜在的环境危害。现在这本PAH分析方法选集的提出，会促进对它们致癌作用的更详细的了解。

在分析方法本身之前还有PAH化合物的致癌性来源和存在、采样和收集、溶剂提纯等概论的几章。另外，各分析方法是以前国际标准化组织指南18(International Organization for Standardization Guide 18)所推荐的格式编写的。本书采用国际理论与应用化学联合会(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)

推荐的命名法。这一点，就像痕量分析本身一样，也是一个专业性很强的问题：尽管名称的选择主要以IUPAC的规则为依据，但当使用系统命名法可能搞错的情况下就遵循一般的用法。虽然严格地按IUPAC规则来解释苯并〔a〕芘这个化合物应叫做苯并〔cde〕蒽，但考虑到已经广为应用，就保留了这个名字。

BaP之类的缩写字一般不应当使用，除非在专门的著作（如本书）中也许可以；但即使在专著中也应在词汇表中或在正文中解释清楚。

编委会感谢各章的著者，也感谢国际肿瘤研究中心的M. Castegnaro博士，他承担了完成本书定稿的大量编辑工作。

主编：H. EGAN

“环境致癌物分析方法选集”编委成员

- P. BOGOVSKI 爱沙尼亚共和国实验医学与临床医学研究所, 塔林。
- E. BOYLAND 伦敦卫生学与热带医学院, 联合王国, 伦敦。
- W. DAVIS 技术编辑, 国际肿瘤研究中心, 法国, 里昂。
- H. EGAN(主席与主编) 联合王国政府化学家实验室, 伦敦。
- L. GRICUTE 国际肿瘤研究中心, 环境致癌物研究室, 法国, 里昂。
- H. KUNTE 德意志联邦共和国 Johannes Gutenberg 大学卫生研究所, 梅因斯。
- R. PREUSSMANN 德国肿瘤研究中心, 毒理学和化学疗法研究所, 西德, 海德堡。
- P. L. SCHULLER 荷兰国家公共卫生研究所, 毕尔托文。
- L. STOLOFF 美国卫生、教育与福利部, 食品和药品局, 华盛顿。
- R. TRUHAUT Ville-Evrard 医院, 法国, Neuilly sur Marne.
- V. P. VOUK 世界卫生组织, 环境卫生部, 环境污染和危害控制科, 瑞士, 日内瓦。
- E. A. WALKER 国际肿瘤研究中心, 环境致癌物研究室, 法国, 里昂。

目 录

前言	[1]
序	[3]
编委会名单	[5]
多环芳烃的致癌性	1
第一章 多环芳烃的致癌性	
L. Gričiute	1
多环芳烃的命名、来源和存在	13
第二章 多环芳烃的结构和命名	
J. Jacob & G. Grimmer	13
第三章 多环芳烃的来源和存在	
G. Grimmer	27
第四章 环境样品中多环芳烃化合物的分布	
G. Grimmer	57
多环芳烃分离方法的综述	68
第五章 采样	
E. A. Walker & M. Castegnaro	68
第六章 分析多环芳烃用的空气中飘尘样品的 收集方法	
M. Katz	72
第七章 溶剂：纯度和提纯方法	
E. A. Walker	79
第八章 环境材料中多环芳烃的提取和富集	
J. Jacob & G. Grimmer	84

第九章 多环芳烃的分离、检测和鉴定

H. Kunte99

参考文献 112

第十章 分析方法 153

I 薄层层析和荧光分光光度法分析水中多环芳烃

J. Borneff & H. Kunte 153

II 汽车废气冷凝物中多环芳烃的气相色谱轮廓分析

G. Grimmer, A. Hildebrandt &
H. Böhnke 162

III 润滑油、切削油和燃料中多环芳烃的气相 色谱轮廓分析

G. Grimmer & H. Böhnke 176

IV (I) 高蛋白食物, (II) 脂肪和植物油, (III) 植物、土壤和污泥中多环芳烃的气 相色谱轮廓分析

G. Grimmer & H. Böhnke 184

V 食品中苯并〔a〕芘和其他多环芳烃的分析

J. Howard 194

VI 大气飘尘中多环芳烃的分析

M. Katz 211

VII 用发光分光光度法测定各种提取物中的苯并〔a〕芘

A. Ya Khesina 233

VIII 半线性发光分析法测定空气中苯并〔a〕芘

N. Ya. Yanyшева & I. S. Kireeva 247

多环芳烃的致癌性

第一章 多环芳烃的致癌性

Leima Griciute

多环芳烃(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH)代表一类非常重要的化学致癌物质。PAH的检测、合成和生物学的历史与煤焦油致癌性的确定有密切关系。1775年,一个英国外科医生, Percivall Pott发现扫烟囱工人的阴囊癌是由煤烟引起的。在Pott的发现之后有人进行了几项煤焦油的生物学研究,但都不大成功。然后1916年, Yamagiwa和Ichigawa在兔耳上成功地诱发了皮肤癌。后来,一个英国的化学家小组进行了煤焦油的化学分析。1930年 Kennaway 确定了第一个纯PAH, 二苯并[a, h]蒽的致癌性。1933年Cook等由煤焦油中分离出纯的苯并[a]芘(BaP)。

BaP被认为是环境材料中有PAH类化合物存在的指标,因为只要检测PAH,从来没发现过不存在BaP的。但BaP却不一定是这一类化合物的主要成份。

根据国际肿瘤研究中心(International Agency for Research on Cancer, IARC)关于化学物质对人的致癌危害性评价的专题文章(IARC, 1973),下列化合物已由动物实验得到了致癌性的数据:

苯并[a]蒽 二苯并[h, rst]戊省

苯并[b]荧蒽 二苯并[a, e]芘

苯并 [j] 蒽	二苯并 [a,h] 苊
苯并 [a] 苊	二苯并 [a,i] 苊
苯并 [e] 苊	二苯并 [a,l] 苊
蒽	蒽并 [1,2,3-cd] 苊
二苯并 [a,h] 蒽	

这些物质的致癌性程度各不相同，而且并非所有化合物都很好地研究过。动物实验做得最多的是BaP，在九种动物身上试验过（小鼠、大鼠、仓鼠、兔、豚鼠、鸭、蝶螈、狗和猴），且对所有这些动物都有致癌性。其它在动物身上广为试验过的PAH有7,12-二甲基苯并[a]蒽和甲基胆蒽(MC)（IARC专题文章中还没包括这两种化合物）。

PAH一般作用于局部，就是说肿瘤长在PAH摄入的部位，然而也有一些远处作用的例子。如：BaP, 7,12-二甲基苯并[a]蒽和MC不论什么途径摄入之后都使小鼠诱发肺的腺瘤，而7,12-二甲基苯并[a]蒽喂给大鼠足够量即诱发乳腺癌。

一般都认为肿瘤最容易发生在接触PAH已经有一段时间的组织上。有几次未观察到这种情况，很可能是因为给实验动物气管内注入BaP或其他PAH想要诱发肺癌没有成功。Pylev（见Shabad, 1962）和Saffiott等（1964）给大鼠和仓鼠注入BaP或7,12-二甲基苯并[a]蒽时把它们和墨汁或赤铁矿等能固着在肺中的物质混在一起，成功地诱发了支气管癌。后来，有些作者不用载体粉尘，只用大剂量BaP颗粒成功地用仓鼠诱发了支气管肿瘤（Davis等, 1975; Henry等, 1973）。这种做法中，实验的潜伏期比用了载体粉尘的潜伏期要长（Feron等, 1973），且有的作者未能建立剂量-反应关系（Ketnar等, 1978）。在狗身上曾成功地诱发

支气管癌，固着在支气管壁上的BaP或MC导致长出形态学上和生物学上都与人的肺部肿瘤非常相似的肺部肿瘤（Hayata等，1978；Okita等，1974）。

致癌性PAH也可经胎盘作用而诱发后代的肿瘤（Bulay & Wattenburg, 1971；Shabad等，1975；Tomatis等，1971）。

虽然一次摄入致癌物质也能在实验动物身上诱发癌的生长，但一般认为反复给药更为有效。

剂量-反应关系对PAH来说是无可怀疑地确定了。一次给大鼠皮下注射橄榄油中0.05、0.1、0.5、1毫克BaP，各有1/7、4/31、9/17和64/69产生肿瘤（Oberling等，1939）。Yanesheva（1970）在气管内10次摄入总量为25.0、2.5、0.5和0.1毫克的BaP之后也观察到相同的现象。各造成42.5、30.7、15.6和0%恶性支气管肿瘤。

不同种属的实验动物对这类物质的致癌反应是不一样的。

BaP和其他致癌烃被认为是“致癌前身物”；即，已经阐明它们只有在哺乳动物细胞中代谢后才能诱发恶性变性。

在代谢激活作用中至少有两个不同的酶系统：（1）微粒体加单氧酶系统（芳烃羟化酶），可以把BaP转变成7,8-环氧-苯并[a]芘，（2）环氧水化酶系统，使环氧化物转变成t-7,8-二羟基苯并[a]芘。后者又受到微粒体加单氧酶的作用，结果形成7,8-二羟基，9,10-环氧-7,8,9,10-四氢苯并[a]芘，“最终致癌物”（Thakkar等，1976）。

可能有很多种酶参加各种PAH的氧化而酶的确切数目是未知的。然而，它们的作用随实验动物的种属而异，甚至随组织的不同而异。而且，它们还能被不同的物质如苯巴比

妥，多氯联苯，PAH等诱发（Ho等，1974；Kouri等，1974）。这些情况的起因是由于不同的动物对PAH的感受性不同。有某些迹象存在着人的肝和肺的芳烃水解酶活性的个体差异，可以对同等的PAH接触引起不同的反应（Bartsch，1978）。然而，已知有其他的酶参加PAH的转变，如巯氨基硫-S-环氧化物转移酶、尿甘酸转移酶、硫酸酯酶等，这些酶也可以决定PAH在细胞中的命运（Sims & Grover，1974）。

多种致癌物的联合作用了解得还不充分。Schmähl 和 Schmidt(1974) 证明在机动车辆中燃烧产生的焦油对动物有致癌作用，但按照这种焦油中检出的BaP的量以纯的形式给动物用药时是没有活性的。用给小鼠用药有致癌作用的香烟焦油做实验，也观察到相同的现象（Wynder & Hoffmann，1964）。

Grimmer(1977)和Grimmer等(1977)假定在废气浓缩物的致癌作用当中，未知PAH起着主要作用，因为BaP的含量仅承担了总致癌性的9%，另外的10~15%由另外六种已知致癌物引起（苯并[a]蒽，蒽，苯并[b]荧蒽，苯并[j]荧蒽，茚并[1,2,3-cd]芘和二苯并[a,h]蒽）。因此，浓缩物中存在的六种未知PAH可能是致癌性的其余部分的主要起因。根据最近的研究，15种已知和未知的致癌烃形成了焦油的总致癌性的50%（Brune & Grimmer，未发表结果）。

要证明废气浓缩物中引起致癌性的主要成份是未知物质是很困难的，因为既无法排除联合致癌作用也无法排除非致癌物质的促癌作用。其他因素能促进PAH的致癌性早已为人所知。Horie等（1965）观察到仅当用乙醇溶解BaP通过

食道给药时能诱发小鼠的食道癌，而其他溶剂都不行。在 Bingham 和 Falk (1969) 做的实验中，当使用正十二烷做溶剂时，低剂量的 BaP 和苯并[a]蒽的致癌性增加了一千倍，在很多项小鼠肺的发癌研究中都看到类似的现象。含有酚类的煤焦油气溶胶比无酚气溶胶作用更强 (Tye & Stemmer, 1967)。

众多的皮肤癌病例都叙述了在处理烟灰、煤焦油、沥青及矿物油等的工厂中有职业性接触 (Bogovski, 1960; IARC, 1973)。在这些工厂中也观察到别种癌(特别是肺癌)的过高的患病率。

Sawicki (1967) 测量了各种工作环境大气中 BaP 的浓度，表明按照职业的不同，工人们接触了不同水平的 BaP。修屋顶工人接触浓度最高，为 6 毫克/立方米。Hammond 等 (1976) 对美国瓦房和合成材料房顶修理工、防潮防水工协会的会员进行了癌症患病率的流行病学调查。他们发现在接触 BaP 超过 20 年以后肺癌和其他癌症的发病率增高。然而，由于热沥青烟中含有好几种活性物质，即 BaP 之外还有其他 PAH，所以这一患病率可能单由其他 PAH 引起，也可能是由其他 PAH 加上 BaP 共同引起的。

很低水平的 PAH 类化合物的非职业性接触，其危害应当是很小的。然而 PAH 应当认真地考虑为与吸烟有关系，由于早已确知重吸烟者的肺癌患病率比不吸烟者要高得多 (Doll & Hill, 1952, 1964; Fletcher & Horn, 1970)。但同样地，人不仅接触 BaP 或 PAH 类化合物，还接触其他的活性化学物质，因此值得提出注意的是，在吸烟者的病理学观察中得到了联合致癌作用的现象。Selikoff 等 (1968) 在一次流行病学调查中观察到石棉工业中重吸烟者是肺癌高度危险

组，而不吸烟的石棉工人危险性相当低。饮酒增加了重吸烟者患口腔癌及食道癌的危险性（Tuyns 等，1977；Wynder 等，1957）。在埃及也观察到相同的现象，重吸烟者当中地方性膀胱癌特别多（Makyoun, 1974）。

用 PAH 做动物实验的结果，结合接触这些物质的流行病学调查恶性肿瘤的数据，迫使我们考虑 PAH 是人类的潜在致癌物质。不幸的是无法把 PAH 从人类环境中完全除掉，只能做到努力限制其扩散。

Shabad (1975年) 根据剂量反应关系的实验研究和环境中 BaP 的分布以及某些工业工人的癌症患病率提出了 BaP 的最高容许浓度 (MAC) 如下：

环境空气中 0.1 微克/100 立方米

生产场所空气中 15 微克/100 立方米

这些极限值在苏联已经定在法规当中。

欧洲饮用水中 PAH 的 MAC 已按照 Borneff 对 6 种 PAH 的建议确定为 0.2 微克/升 (WHO, 1970)。

苏联饮用水中 BaP 的 MAC 为 0.005 微克/升 (Shabad, 1978)。

确定了 BaP 的 MAC 对限定 PAH 总量来说是不够的，因为 BaP 的相对含量并不是固定不变的，而是占 PAH 总量的 1~20% (Suess, 1976)。目前，对这一类化合物还没有一个定量的指标。然而 BaP 的水平在某一特定情况中还是可以做指标的（例如汽车废气的污染）。

很重要的一点要认识到，在我们目前的知识阶段中，MAC 只不过是一个工作建议，而研究工作必须继续进行。例如 Borneff (1978) 现在建议，饮用水中 6 种 PAH 的 MAC 应降为 0.1 微克/升。

通过有效地对环境中的这类化合物进行监测而限制人类的接触将是预防癌症的重要步骤。因此获得可靠的分析技术是至关重要的。

参 考 文 献

- Bartsch, H. (1978) Carcinogen metabolism with human and experimental animal tissues: interindividual and species differences. *XII International Cancer Congress, Buenos Aires, 5-11 October 1978* (abstracts)
- Bingham, E. & Falk, H.L. (1969) Environmental carcinogens: the modifying effect of cocarcinogens on the threshold response. *Arch. Environ. Health*, 19, 779-783
- Bogovski, P. (1960) Occupational skin tumours due to fuel processing products. *Leningrad, Medgiz* (in Russian)
- Borneff, J. (1978) Occurrence of carcinogens in surface water and drinking water. In: Hutzinger, O., van Lelyveld, I.H. & Zoeteman, B.C.J., eds, *Aquatic Pollutants: Transformation and Biological Effects*. Oxford, Pergamon Press, pp. 125-133
- Bulay, O.M. & Wattenberg, L.W. (1971) Carcinogenic effects of polycyclic hydrocarbon carcinogen administration to mice during pregnancy on the progeny. *J. Natl Cancer Inst.*, 46, 397-402
- Cook, J.W., Hewett, C.L. & Hieger, I. (1933) The isolation of a cancer-producing hydrocarbon from coal tar. *J. Chem. Soc.*, 395
- Davis, B.R., Whitehead, J.K., Gill, M.E., Lee, P.N., Butterworth, A.D. & Roe, J.R. (1975) Response of rat lung to 3,4-benzpyrene administered by intratra-

- cheal instillation in infusine with or without carbon black. *Br. J. Cancer*, 31, 443-452
- Doll, R. & Hill, A. B. (1952) A study of the aetiology of carcinoma of the lung. *Br. Med. J.*, 11, 1271-1286
- Doll, R. & Hill, A. B. (1964) Mortality in relation to smoking. Ten years observations of British doctors. *Br. Med. J.*, 1, 1460-1467
- Feron, V. J., De Jong, D. & Emmelot, P. (1973) Dose-response correlation for the induction of respiratory tract tumours in Syrian Golden hamsters by intra-tracheal instillations of benzo(a)pyrene. *Eur. J. Cancer*, 9, 387-390
- Fletcher, C. M. & Horn, D. (1970) Smoking and health. *WHO Chronicle*, 24, 345-370
- Grimmer, C. (1977) *Analysis of automobile exhaust condensates*. In: Mohr, U., Schmähel, D. & Tomatis, L., eds, *Air Pollution and Cancer in Man*, Lyon, International Agency for Research on Cancer (IARC Scientific Publications No. 16), pp. 29-39
- Grimmer, G., Böhnke, H. & Glaser, A. (1977) Investigation on the carcinogenic burden by air pollution in man. XV: polycyclic aromatic hydrocarbons in automobile exhaust gas-an inventory. *Zentralbl. Bakteriол. Hyg., Abt. 1 (Orig. B)*, 164, 218-234
- Hammond, E. C., Selikoff, I. J., Lawther, P. L. & Seidman, H. (1976) Inhalation of benzpyrene and cancer in man. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 271, 116-124
- Hayata, Y., Kato, H., Chow, M. C., Masanon, T., Tabara, M., Hayashi, N., Kavvandu, T., Seo, Y. & Amemya, R. (1978) Studies of the carcinogenetic process in experimental squamous cell carcinoma in canine