

交通源奈米 / 超細微粒上金屬、PAHs 粒徑分佈特性及微粒萃取物之細胞毒性



環境工程與科學系教授 陳瑞仁

一、交通源大氣微粒特性

流行病學之研究已證實大氣環境中之超細微粒 (ultrafine particles, $D_p < 0.1 \mu m$, 簡稱 UFPs) 對人們呼吸系統及心血管有負面影響, 致常暴露於 UFPs 者增加上述疾病之罹患率及死亡率。吸入之大的微粒會沉降在人的上呼吸道, 而小的粒子會進入肺部, 且極微小的粒子更可到達肺泡區。許多模擬呼吸環境之體外試驗或動物試驗研究之結果均證實微粒上金屬會造成肺的毒性。由於微粒之大小影響其在呼吸道之沉降位置及沉降率, 而且微粒之化學成分與微粒之專一及非專一毒性有關, 致吸入之微粒對人健康可能之影響與微粒之粒徑大小及其化學組成有很大關係。在相同質量下, UFPs 之表面積是 $0.1\sim 2.5 \mu m$ 粒徑粒子之 $100\sim 1000$ 倍, 且為 $2.5\sim 10 \mu m$ 粗粒子之 10^5 倍。因較小粒子其有較大的表面積-質量比值, 且超細粒子易進入肺末端之肺泡區, 故表面積-質量比會影響微粒對呼吸系統之相對毒性。由於同一質量下, 超細粒子引起之毒性效應較粗粒子大, 大氣中或車輛排放之奈米粒子 (nanoparticles) 引起大家重視與研究, 然而大部分研究著重於奈米粒子數目濃度之探討。

超細粒子比較大粒子能更有效地將刺激性粒子表面之催化金屬傳至肺部。在汽油及柴油車廢氣可測到不同量之 Pb、Fe、Cu、Zn、Ni 及 Cd 金屬, 輪胎橡膠之磨損是 Zn 之另一排放源。雖然來自人為活動產生具毒性之金屬 (如 Ag、Ba、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Mo、Ni、Pb、Sb、Sr、Ti、V 及 Zn 等元素) 的量較地殼元素少很多, 然在汽油 / 柴油油品及汽柴油車廢氣中經常可測到上述金屬。除車輛排氣外, 輪胎磨損及煞車來令片亦貢獻部份交通源大氣微粒上 Cu、

Mo、Sb 及 Zn。

交通源通常是都會區高濃度多環芳香烴化合物 (polycyclic aromatic hydrocarbons, 簡稱 PAHs) 之主要貢獻源, 柴油和汽油引擎排放大量之 PAHs 會分佈於氣相和微粒相上。一般而言, 微孔均勻沉積衝擊器 (micro-orifice uniform deposition impactor, 簡稱 MOUDI) 採得 $0.10\sim 0.18$ 、 $0.18\sim 0.32$ 及 $0.32\sim 0.56 \mu m$ 之次微米微粒 (submicrometer particles) 上之 PAHs 主要為半揮發性及不易揮發之 4~6 環 PAHs。車行隧道內空氣中部分 PAH 成分有相當量存於 $0.05\sim 0.12 \mu m$ 之超細粒徑上。而重型柴油車在低轉速時會排放大量含 coronene 之 3~6 環 PAHs; 反之, 在高轉速下則會產生相當量 3~4 環之 PAHs。

肺泡內之巨噬細胞 (alveolar macrophages, 簡稱 AMs) 在肺泡之發炎反應扮演重要角色。AMs 可清除感染的病原體或外來的微粒萃取物, 吞噬細菌及環境中的特定受體; 大氣微粒進入肺泡時會被 AMs 吞噬。超細凝聚碳微粒可被人或鼠的 AMs 吞噬。兒童的 AMs 被發現有含碳的 UFPs; 在不吸煙健康成年人的 AMs 中亦可發現 UFPs, 因此 AMs 是 UFPs 之標靶細胞。

二、本實驗室最近交通源大氣微粒研究

由於有關車輛引擎排放微粒 (尤其奈米 / 超細微粒) 及微粒成分 (金屬及 PAHs) 對人體健康影響之研究較少, 因此筆者前幾年在國科會補助下執行大氣奈米微粒上多環芳香烴化合物粒徑分佈特性探討 (NSC 93-2211-E-020-008、NSC 94-2211-E-020-001) 及大氣微粒多環芳香烴化合物與主要物種之組成及細胞毒性探討 (NSC 94-2211-E-020-008) 等研究計

畫, 由本系博士班研究生林志忠執行, 本系黃國林教授及獸醫系莊秀琪教授參與指導進行上述研究。本研究以 MOUDI 及 Nano-MOUDI 採集交通源路旁大氣包含奈米 / 超細微粒之 13 粒徑範圍 ($0.01\sim 18 \mu m$) 微粒, 以探討交通源路旁大氣不同粒徑微粒金屬成分及微粒上 4~7 環 15 種 PAHs 濃度、PAHs 致癌潛勢 (以 BaP 毒性當量 (即 BaP_{eq}) 表示) 及微粒萃取物對豬 AMs 之細胞毒性。

三、重要研究成果

1. 微粒上 Metals 粒徑分佈特性

筆者近幾年甫完成交通源附近大氣粗 (coarse, $PM_{2.5-10}$, $2.5 \mu m < dp < 10 \mu m$)、細 (fine, $PM_{2.5}$, $dp < 2.5 \mu m$)、超細 (ultrafine, $0.01 \mu m < dp < 0.1 \mu m$) 及奈米 (nanoparticle, $0.01 \mu m < dp < 0.056 \mu m$) 微粒金屬及 PAHs 粒徑分佈特性及微粒萃取物細胞毒性探討, 研究結果顯示: 雖各粒徑微粒上所測 19 種金屬元素其地殼元素 (Na、K、Mg、Ca、Fe、Al 及 Si 等) 之比例達 90% 以上, 但奈米微粒上來自交通工具排放之金屬 (Pb、Cd、Cu、Zn、Ba 及 Ni), 其含量明顯地較其他粒徑範圍之值高; 由於交通工具會排放大部分之地殼元素及 Ba、Ni、Pb 與 Zn 等指標元素, 因此在超細粒徑範圍上前述金屬元素均有明顯的 Aitken modes。在所分析之 $0.01\sim 18 \mu m$ 粒徑範圍上, Ag、Cd、Cr、Ni、Pb、Sb、V 及 Zn 等 8 種金屬在超細粒徑 ($< 0.1 \mu m$) 之質量累積分率依序分別為 37、50、28、30、24、64、38 及 22%; 除 Zn 外, 其餘 7 種金屬元素之質量中數粒徑 (MMDs) 值均在次微米 ($dp < 1 \mu m$) 粒徑上; 尤其 Cd 及 Sb 之 MMDs 值更小 (位於超細粒徑範圍內), 其對人體健康之影響更值得重視。Zn 在 accumulation mode 之

含量較其 nucleation/condensation mode 為高，而 Ag、Cd 及 Sb 則相反。由 UCC (normalized to upper continental crust) 分析之結果顯示，含於奈米微粒上之 Ag、Ba、Cd、Pb、Sb、V 及 Zn 等 7 種金屬元素與柴油車之排氣有較大之相關性，而超細微粒上之 Cu、Mn 及 Sr 則與汽油車之排氣有較大之相關性；奈米微粒上含高 Si 含量，此與柴油車之排氣較有關，其對人體健康之影響值得加以重視。

2. 微粒上 PAHs 粒徑分佈及微粒萃取物之細胞毒性

在交通源路旁大氣所測粒徑範圍 ($PM_{0.01-10}$)，其微粒上 Total-PAHs 濃度約有一半是存於超細微粒 ($PM_{0.01-0.1}$) 上。各粒徑微粒上 Total-PAHs 或 Total-BaP_{eq} 濃度大小之順序均依序為 fine ($PM_{0.01-2.5}$) > ultrafine ($PM_{0.01-0.1}$) > nano ($PM_{0.01-0.056}$) > coarse ($PM_{2.5-10}$)；反之，微粒上 Total-PAHs 或 Total-BaP_{eq} 含量 ($\mu\text{g-PAHs}$ or BaP_{eq} per g particle mass) 大小之順序則均為 nano > ultrafine > fine > coarse。雖然奈米與超細微粒上毒性當量較高 (TEF ≥ 0.1) 之 BaP、IND 及 DBA 等三 PAHs 僅佔極少量，然此微粒上 Total-BaP_{eq} (致癌潛勢) 卻有將近 90% 是由此三成分所貢獻。本研究以 AMs 死亡率 (expressed as reduction in cell viability, 簡稱 RCV 值) 表示細胞毒性大小，各粒徑微粒萃取物之 RCV (%) 值、Total-PAHs 及 Total-BaP_{eq} 濃度比較如圖 1。由圖 1 可知：0.01~0.18 及 5.6~18 μm 各粒徑微粒萃取物之 RCV 值較 0.18~5.6 μm 者高 ($P < 0.05$)。0.18~0.32、0.32~0.56、0.56~1.0、1.0~1.8、1.8~3.2 及 3.2~5.6 μm 等六種粒徑範圍微粒之 RCV 值在統計上並無差異，RCV 值較高之 0.018~0.032、0.032~0.056、0.056~0.1 及 0.1~0.18 μm 等四種粒徑微粒之 RCV 值亦無顯著差異。值得注意的是 Bleomycin (簡稱 BLM) 試驗之 RCV 值 ($128 \pm 21\%$)，在統計上與 0.032~0.056、0.056~0.1 及 0.1~0.18 μm 之結果類似；所試驗之 13 粒徑中以最小奈米微粒 ($PM_{0.01-0.018}$) 之 RCV 值 ($381 \pm 75\%$) 最高，其值在統計上 ($P < 0.05$) 亦比 BLM 之結果高。再者，各

粒徑微粒萃取物 (含有 PAHs 成分) 對 AMs 之毒性，以來自 10~18 μm 奈米微粒最強 (其毒性亦高於 BLM)，而 0.032~0.056、0.056~0.1 及 0.1~0.18 μm 等三種粒徑微粒萃取物對 AMs 之毒性則與 BLM 相近。各粒徑微粒萃取物之細胞毒性以奈米及超細微粒較高，尤以最小奈米粒子 ($PM_{0.01-0.018}$) 萃取物對豬 AMs 之毒性最強，其毒性明顯地高於 BLM。

圖 1 亦顯示各粒徑微粒上 Total-PAHs 濃度與其 Total-BaP_{eq} 有類似的變化趨勢，然其與細胞毒性之試驗結果卻有明顯地不同。 $PM_{0.18-0.32}$ 、 $PM_{0.32-0.56}$ 、 $PM_{0.56-1.0}$ 及 $PM_{1.0-1.8}$ 之 BaP_{eq} 值雖明顯地大於 $PM_{0.01-0.18}$ 五粒徑之值，然前面四種粒徑微粒萃取物對 AMs 之毒性卻較後者低，其差異以 $PM_{0.01-0.018}$ 更明顯。PAHs (尤其 BaP) 已被發現會改變巨噬細胞之噬菌能力，UFPs 及 $PM_{2.5-10}$ 亦被證實會對 AMs 造成傷害，但 UFPs 之毒性遠高於 $PM_{2.5-10}$ ；且 UFPs 對 AMs 吞噬能力之抑制比較粗粒子者大。本研究微粒 PAHs 引起之致癌潛勢 (BaP_{eq}) 與細胞毒性試驗結果不太一致之現象顯示，前述之差異可能與萃取物中含有奈米粒子，或萃取物中除 PAHs 外可能尚有其它會引起 AMs 毒性之成分有關，此未來值得進一步深入研究。

四、結語

交通源廢氣引起之空氣污染問題一直受到大家重視，本研究上述成果

分別於 2005 年 11 月及 2008 年 6 月在美國化學學會出版之 Environmental Science and Technology 上發表 (如下)：

1. Lin, C. C.; Chen, S. J.*; Huang, K. L.; Hwang, W. I.; Chang-Chien, G. P.; Lin, W. Y. Characteristics of metals in nano/ultrafine/fine/coarse particles collected beside a heavily-trafficked road. Environ. Sci. Technol. 2005, 39 (21), 8113-8122. [SCI; IF: 4.458 (in 2008); Ranking in Environ. Sci.: 7/163 = 4.3%, in Environ. Eng.: 2/38 = 5.3%; *Corresponding author]
2. Lin, C. C.; Chen, S. J.*; Huang, K. L.; Lee, W. J.; Lin, W. Y.; Tsai, J. H.; Chaung, H. C.* PAHs, PAH-Induced carcinogenic potency, and particle-extract-induced cytotoxicity of traffic-related nano/ultrafine particles. Environ. Sci. Technol. 2008, 42 (11), 4229-4235. [SCI; IF: 4.458 (in 2008); Ranking in Environ. Sci.: 7/163 = 4.3%, in Environ. Eng.: 2/38 = 5.3%; *Corresponding author]

其中第 1 篇論文被 E.S.T 列為該 issue (2005 年 11 月初出版) 之首篇文章 (Research paper)；該論文自刊登後，除常有歐美學者及研究單位來函索取此論文之 reprint 外，至目前 (2009 年 12 月) 已被國際期刊引用 43 次 (含自己引用 3 次)；顯示此論文獲國際相關研究者之重視，此在本校學術研究成果之國際化上將有所助益。◆

