

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2020022802

张玉洁, 云洋. 环境中的氧化多环芳烃综述[J]. 环境化学, 2021, 40(1): 150-163.

ZHANG Yujie, YUN Yang. Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: A review [J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(1): 150-163.

环境中的氧化多环芳烃综述*

张玉洁 云 洋**

(山西大学环境与资源学院, 太原, 030006)

摘 要 氧化多环芳烃(OPAHs)是芳环上具有至少一个羰基氧($C=O$)的PAH衍生物,广泛存在于环境中. 氧化多环芳烃主要通过含碳燃料的燃烧和PAHs的转化释放到环境中,且其较稳定难降解,因此OPAHs被称为生物和化学降解的“末端产物”.目前,在多种动物组织样本中都可检测出OPAHs,并发现OPAHs可能比亲代PAHs具有更强的毒性.本文阐述了OPAHs的理化性质、来源、测定方法、环境分布、转运和转化、(生态)毒理学效应及其毒性作用机制,并对今后的研究方向进行了展望,进而为该类化合物的环境污染及生态风险评估提供相应参考.

关键词 氧化多环芳烃,环境污染,毒性作用.

Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: A review

ZHANG Yujie YUN Yang**

(College of Environment & Source Science of Shanxi University, Taiyuan, 030006, China)

Abstract: Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (OPAHs) as the derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), which contain at least one functional groups (carbonyl-functional groups) attached with hydrogen on the aromatic ring, prevalent in the environment. OPAHs are mainly formed and released into the environment from the incomplete combustion of carbon-based materials. OPAHs have been proposed to be ‘end products’ of many biological and chemical degradation due to its stability. OPAHs could be detected in many different animal tissues samples. Meanwhile, limited studies demonstrated that the toxicity of OPAHs were more than their parent PAHs. Here, we presented a systematic review on the physicochemical properties, methods of determination, formation and migration in environment, (eco) toxicity and its mechanisms. Furthermore, we looked to the future research directions on OPAHs, and provided reference for this kind of persistent organic pollutants assessment of environmental pollution and ecological risk.

Keywords: oxygenated PAHs, environmental pollution, toxic effects.

氧化多环芳烃是环境中普遍存在的污染物多环芳烃(PAHs)的衍生物,一般是指在PAHs的芳族苯环上含有一个或多个羰基氧,或是含有其他化学基团,如烷基和羟基的一类化合物(图1)^[1].与其它衍生物相比,OPAHs较稳定难降解,因此氧化多环芳烃被称为许多生物和化学降解的“末端产物”,容易在不同环境中累积.

2020年2月28日收稿(Received: February, 28, 2020).

* 国家自然科学基金(21677091, 21477070, 91543203)和山西省奖学金委员会(2015-006)资助.

Supported by the National Science Foundation of China (21677091, 21477070, 91543203) and Shanxi Scholarship Council of China (2015-006).

** 通讯联系人 Corresponding author, Tel: 13834647626, E-mail: yunyang@sxu.cn

氧化多环芳烃主要通过化石燃料和生物质的不完全燃烧和热解产生,环境中的多环芳烃可以通过化学氧化、光氧化及生物转换等方式形成氧化多环芳烃.在大气、土壤、水体及生物体中均可以检测到多种 OPAHs 的存在,通常 OPAHs 总浓度与总 PAHs 相似或低 1 个数量级,而某些 OPAHs 含量甚至比其亲代 PAHs 含量更高.环境中的 OPAHs 由于其稳定难降解且极性更强,因此可能比亲代 PAHs 诱导的毒性作用更强.然而,人们在检测环境中污染物时往往会忽略掉 OPAHs,尤其是国内关于 OPAHs 的检测数据很少.

本研究主要对氧化多环芳烃的理化性质、来源、生成机制,以及空气、土壤、水体等不同环境和生物体中氧化多环芳烃的检测及其浓度进行了归纳和总结,并对其诱发的生态毒性效应和毒性机理进行了探讨.

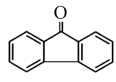
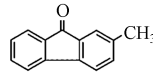
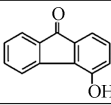
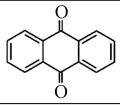
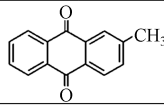
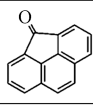
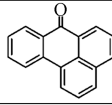
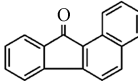
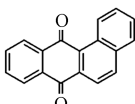
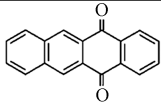
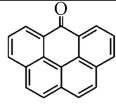
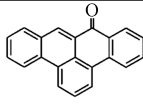
					
1,2-acenaphthyl enedione	1,8-naphthalic anhydride	1-indanone	1-acenaphth enone	9-fluorenone	2-methyl-9-fluor enone
					
4-hydroxy-9-fluorenone	Anthracene-9,10-dione	2-methylanthracenedione	4H-cyclopenta[def] phenanthrenone	7H-benz[de] anthracen-7-one	
					
Benzo[a] fluorenone	Benz[a]anthracene-7, 12-dione	Naphthacene-5, 12-dione	6H-benzo[cd] pyren-6-one	9H-dibenz[b,de] anthracen-9-one	

图 1 部分氧化多环芳烃的结构

Fig.1 Structures of selected oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons

1 氧化多环芳烃理化性质及其来源 (Physico-chemical properties and sources of OPAHs)

1.1 氧化多环芳烃的理化性质

OPAHs 含有氧原子,因此比仅含有碳原子和氢原子的多环芳烃更具极性.这种结构差异直接导致氧化多环芳烃比具有相同芳环数的多环芳烃亲脂性更低而更易溶于水(表 1).物理化学性质与分子量(MW)和氧化官能团的数量及种类相关.从表 1 可以发现,随着分子量的增加,OPAHs 具有更高的熔点(MP)、辛醇-空气分配系数(K_{OA})和水溶性(S),但蒸汽压(VP)、和亨利常数(H)、辛醇-水分配系数(K_{OW})和有机碳-水分配系数(K_{OC})均有所下降.

OPAHs 含有更具极性的氧原子,与其对应 PAHs 相比,具有更低的 K_{OW} , K_{OC} 和 H .OPAHs 的水溶性通常比其亲代高 1—3 个数量级, K_{OW} 值均比相应多环芳烃的低,因此具有较高的水溶性,易通过水介质进行转移,所以在理论上环境中的 OPAHs 迁移能力比 PAHs 强.OPAHs 的 K_{OC} 值低于其亲代 PAHs,其溶解到水相中的量远高于其亲代.

然而,与对应的 PAHs 相比,OPAHs 的 K_{OA} 值升高,表明氧原子的引入导致更多的污染物分配到更疏水的辛醇相,导致污染物更易沉积于环境中的有机物中.由于多重因素的影响,在物理和分配性质上氧原子的存在对 PAHs 的影响十分复杂.Parnis 等 2015 年发表的论文中已经提出了这个问题^[2].表 1 中列出的物理化学性质(OPAHs 及其相关 PAHs)由不同的实验方法和建模方法确定,也导致不一致的趋势,并使数据集不完全可比.

表 1 氧化多环芳烃及其亲代 PAHs 的理化性质

Table 1 Physicochemical properties of OPAHs and their parent PAHs

化合物 Compound	编号 CAS	分子质量 Molecular weight/ (g·mol ⁻¹)	熔点 Melting point/°C	蒸气压 Vapour pressure/ P _a (25 °C)	水溶性 Water solubility/ (mg·L ⁻¹) 25 °C	亨利常数 Henry LC/ (atm·m ³ ·mol ⁻¹)	辛醇/水分 分配系数 lg K _{OW}	辛醇-空气 分配系数 lg K _{OA}	有机碳-水 分配系数 lg K _{OC}
Naphthalene (PAH)	91-20-3	128.18	80.2	8.5×10 ⁻²	31	4.40×10 ⁻⁴	3.3	5.19	2.864
1-indanone	83-33-0	132.16	1427 ^a	0.0267 ^b	1654 ^c	4.77×10 ^{-6d}	2.11 ^e	132.16 ^f	2.013
Acenaphthylene (PAH)	208-96-8	152.2	92.5	6.68×10 ⁻³	16.1	1.14×10 ⁻⁴	3.94	6.272	3.701
1-acenaphthenone	2235-15-6	132.16	42	0.0267 ^b	1654 ^c	4.77×10 ^{-6d}	2.11 ^e	5.82 ^f	2.013
Acenaphthene (PAH)	83-32-9	154.21	93.4	2.15×10 ⁻³	3.9	1.84×10 ⁻⁴	3.92	6.31	3.701
1,2-acenaphthylenedione	82-86-0	182.18	261	3.40×10 ^{-7b}	90.14 ^e	3.43×10 ^{-9d}	1.95	8.803 ^f	1
1,8-naphthalic anhydride	81-84-5	198.18	270	4.12×10 ^{-7b}	5.878 ^e	6.19×10 ^{-7d}	3.24 ^e	7.837 ^f	1.181
Fluorene (PAH)	86-73-7	166.22	114.8	6.00×10 ⁻⁴	1.69	9.62×10 ⁻⁵	4.18	6.79	3.962
9-fluorenone	486-25-9	180.21	84	5.72×10 ^{-5b}	3.737 ^e	6.77×10 ^{-7d}	3.58	8.138 ^f	3.056
2-methyl-9-fluorenone	2840-51-9	194.23	112.13	2.57×10 ^{-5b}	1.15 ^e	7.47×10 ^{-7d}	4.1 ^e	8.615 ^f	3.261
4-hydroxy-9-fluorenone	1986-00-1	196.21	250	4.55×10 ^{-8b}	32.22 ^e	7.05×10 ^{-11d}	3.07 ^e	11.61 ^f	3.173
Anthracene (PAH)	120-12-7	178.24	215	6.536	0.0434	5.56×10 ⁻⁵	4.45	7.55	4.214
Anthracene-9,10-dione	84-65-1	208.22	286	1.16×10 ⁻⁷	1.35	3.18×10 ^{-9d}	3.39	10.733 ^f	3.905
2-methylanthracenedione	84-54-8	222.25	177	8.73×10 ^{-7b}	1.234 ^e	3.51×10 ^{-9d}	3.89 ^e	10.733 ^f	3.905
Phenanthrene (PAH)	085-01-8	178.24	99.2	1.21×10 ⁻⁴	1.15	4.23×10 ⁻⁵	4.46	7.57	4.223
4H-cyclopenta[def]phenanthrenone	5737-13-3	204.23	132.46 ^a	2.67×10 ^{-6b}	0.9438 ^e	8.40×10 ^{-8d}	4.14 ^e	9.604 ^f	3.568
Fluoranthene (PAH)	206-44-0	202.26	107.8	9.22×10 ⁻⁶	0.26	8.86×10 ⁻⁶	5.16	8.88	4.744
7H-benz[de]anthracen-7-one	82-05-3	230.27	170	2.21×10 ⁻⁷	0.1837 ^e	6.61×10 ^{-8d}	4.81 ^e	10.378 ^f	4.09
Pyrene (PAH)	129-00-0	202.26	151.2	4.50×10 ⁻⁶	0.135	1.19×10 ⁻⁵	4.88	8.8	4.735
Benzo[a]anthracene (PAH)	56-55-3	228.3	84	2.10×10 ⁻⁷	0.002	5.23×10 ⁻⁶	5.76		5.778
Benzo[a]fluorenone	479-79-8	230.27	148.49 ^a	3.87×10 ^{-7b}	0.2164 ^c	6.61×10 ^{-8d}	4.7 ^{3e}	10.298 ^f	4.09
Benzo[a]anthracene-7,12-dione	2498-66-0	258.28	169-171	3.88×10 ^{-8b}	0.2885 ^c	3.10×10 ^{-10d}	4.4	12.297 ^f	4.734
Benzo[b]anthracene (PAH)	92-24-0	228.30	357	2.49×10 ⁻⁹	0.00151	2.49×10 ⁻⁹	5.76	2.49×10 ^{-9f}	5.239
Naphthacene-5,12-dione	1090-13-7	258.28	172.97 ^a	3.50×10 ^{-8b}	0.2277 ^c	8.20×10 ^{-9d}	4.52 ^e	12.417 ^f	4.725
Benzo[a]pyrene (PAH)	50-32-8	252.32	176.5	5.49×10 ⁻⁹	0.00162	4.57×10 ⁻⁷	6.13	10.859 ^f	5.769
6H-benzo[cd]pyren-6-one	3074-00-8	254.29	178.3 ^a	1.51×10 ^{-8b}	0.05027 ^c	8.20×10 ^{-9d}	5.31 ^e	11.785 ^f	4.602
9H-dibenz[b, de]anthracen-9-one	86854-05-9	280.33	194.32 ^a	2.05×10 ^{-9b}	0.01127 ^c	6.45×10 ^{-9d}	5.9 ^e	12.479 ^f	5.123

注:数据来自于 EPI Suite v.3.12, US Environmental Protection Agency.a 为估算值(使用 Mean or Weight MP);b 为估算值(使用 Modified Grain method);c 为估算值(使用 HENRYWIN V3.20; e 为估算值(使用 KOWWIN V1.68);f 为估算值(使用 KOAWIN V.1.10).

Note: The data were found in EPI Suite v.3.12, US Environmental Protection Agency. a was estimated (used by Mean or Weight MP); b was estimated (used by Modified Grain method); c was estimated (used by KSKOW V.1.41); d was estimated (used by HENRYWIN V3.20); e was estimated (used by KOWWIN V1.68); f was estimated (used by KOAWIN V.1.10).

这些物理化学特性对 OPAHs 在环境(气相、颗粒相、水溶解相、水悬浮颗粒、沉积物、生物群和土壤)内部和相互的运输、分配和转移以及(生态)毒理学产生影响.研究发现,与非极性提取物相比,含 OPAHs 的极性颗粒物具有更强的致突变性^[3].

1.2 氧化多环芳烃的来源

OPAHs 主要通过化石燃料和生物质的不完全燃烧和热解产生.因此,使用农作物秸秆、木柴和煤炭作为家庭燃料是 OPAHs 的主要来源之一^[5-6].同时,汽车尾气^[7-9]和工厂废气^[10]排放也是 OPAHs 的主要来源.表 2 显示了多种家用住宅燃料以及不同汽车燃油的 OPAHs 排放量.根据 2008 年中国住宅市场的统计分析,2007 年住宅蜂窝煤压块的 OPAHs 排放量高达 0.47 Gg^[11].Karavalakis 等在 2011 年发现,生物柴油的使用可以减少 PAH 排放量,但同时也使得几种 OPAHs 的排放浓度增加^[9].研究表明,燃烧装置(家用灶台,柴油或汽油车辆和发电厂)排放的 OPAHs 浓度可能与某些 PAHs 的浓度一样高或低 1 个数量级,并且比硝基-PAHs 的浓度高 1—2 个数量级.Akimoto 等从城市垃圾焚烧炉中检测出了 97 种 OPAHs^[12].

表 2 燃烧源产生的 OPAHs 排放
Table 2 Emissions of OPAHs from combustion sources

氧化多环芳烃 OPAH	颗粒相和气相			柴油机 Diesel ^c / (ng·km ⁻¹)	生物柴油		
	Particle- and gas-phase/(mg·kg ⁻¹)				Biodiesel ^c /(ng·km ⁻¹)		
	无烟煤 Anthracite ^a	煤炭 Bituminous coal ^a	木材 Wood ^b		UFOME-10	UFOME-20	UFOME-30
9-fluorenone	4.1	8.28—14.9	2.9—4.1	4.749	5.684	5.677	3.017
anthraquinone	0.23	2.65—4.97	1.5—2	3.52	6.41	6.954	7.348
cyclopenta[def]phenanthrene-4-one	0.05	0.21—0.50	ND	ND	ND	ND	ND
benzanthrone	0.01	0.21—1.70	3.44—3.89	3.821	4.49	5.978	6.993
benz(a)anthracene-7,12-dione	0.08	0.22—0.57	0.096—0.15	2.63	3.294	3.017	3.691
9-Phenanthrenecarboxaldehyde	ND	ND	ND	2.44	1.356	1.257	1.209

注:ND,未检测出.ND,not detected. a 无烟煤和煤的排放数据来自 Huang 等(2014)^[19];b 木材的排放数据来自 Shen 等(2013)^[5];c 柴油和生物柴油的排放数据(UFOME=used frying oil methyl esters 用过的煎炸油甲酯)来自 Karavalakis 等(2011)^[9].

Note: ND, not detected. a Emission data of anthracite and coal was taken from Huang et al. (2014)^[19]. b Emission data of wood was taken from Shen et al. (2013)^[5]. c Emission data of diesel and biodiesel (UFOME=used frying oil methyl esters) was taken from Karavalakis et al. (2011)^[9].

PAHs 污染土壤的有氧生物修复也会产生 OPAHs,导致土壤遗传毒性和发育毒性增加^[13].目前修复 PAHs 污染土壤通常采用化学氧化法或利用微生物、植物降低土壤中的多环芳烃浓度,从而降低其相关风险^[14-16].然而,在某些条件下,PAHs 浓度的降低并不一定意味着与土壤毒性的降低,反而可能形成更具极性和迁移性的 PAHs 转化产物,其中包括 OPAHs.PAHs 的累积效应已经在多个土壤修复研究中得到证实.例如,Andersson 等发现采用各种真菌人工修复 PAHs 污染土壤,土壤中的蒽几乎都转变成了 9,10-蒽基二酮并产生累积^[17].Lundstedt 等在研究过程中发现 OPAHs 经在生物污泥法、木质腐蚀真菌处理、乙醇和 Fenton 试剂联合处理 3 种修复过程中均发生了 OPAHs 累积^[1].同样,植物辅助修复土壤过程中,OPAHs 也可能在土壤发生积累^[18].土壤中的 OPAHs 可能比 PAHs 对土壤具有更强的破坏能力.Chibwe 等使用生物修复方法在处理天然气厂煤焦油污染的土壤,产生 3-和 4-环 PAHs 的羟基化和羧化转化产物致使遗传毒性和发育毒性增加^[13].

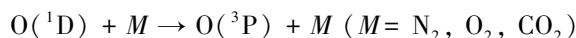
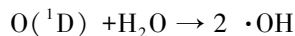
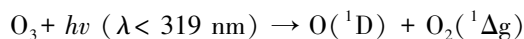
在土壤修复时,人们通常只对 PAHs(主要为优先控制的 PAHs)进行监测,而 PAHs 转化产物则没有列入检测指标.因此,在今后降解土壤中 PAHs 时,不能仅关心 PAHs 的降解率,更要关注其降解产物 OPAHs 的含量,单纯地用 PAHs 的降解率来评估土壤的修复效果并不科学,氧化方式来降解 PAHs 可能会带来更大的环境危害.

1.3 氧化多环芳烃的形成

大气、水和土壤中的 PAHs 主要由 3 种不同的方式转化为 OPAHs^[19].首先,第一种方式是环境中的 PAHs 在氧气、过氧化物、过氧自由基和羟基自由基作用下经过化学氧化的方式转化为 OPAHs^[20].在对流层中,较低分子量(LMW)的 PAHs 主要存在于气相中,因为它们具有相对高的蒸气压(VP)^[21].PAHs

在大气中与大气氧化剂即 $\cdot\text{OH}$ 、 NO_3 和 O_3 的化学反应是其重要的沉积方式^[22]。

其次,通过光氧化反应,当臭氧以基态存在时,通过羟基自由基将 PAHs 转化为 OPAHs^[23]。在对流层中,在水蒸气存在下,臭氧光解产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基引发的一系列反应形成^[21]:



由于其形成和化学的性质, $\cdot\text{OH}$ 浓度取决于时间和气象因素,包括时间、季节、纬度、云层和相对湿度以及 O_3 的浓度,据估计,全球形成 $\cdot\text{OH}$ 的平均浓度为 $8.0 \times 10^6 \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ ^[22]。同样,水体中的 PAHs 可以通过光氧化反应转化为 OPAHs,例如,在光照射下蒽和苯并[a]蒽都与氧反应形成内过氧化物,内过氧化物经过重排和进一步氧化从而形成醌^[23]。

第三种方法是在微生物存在下进行生物转化,微生物(真菌和某些细菌)通过其胞内胞外代谢的酶系统将 PAHs 转化为 OPAHs^[1]。某些微生物能够将 PAHs 作为碳源和能源,进而将污染物转化成能够进入机体中心代谢的分子物质。PAHs 也可以通过微生物协同代谢的方式转化为 OPAHs^[1]。木质素过氧化物酶使芳香族化合物离子化,形成芳基阳离子自由基,进一步氧化生成醌。纯化形式的木质素过氧化物酶和锰过氧化物酶也已被证明能够将蒽、芘、芴和苯并[a]芘氧化成相应的醌类^[24]。研究表明,PAHs 污染的土壤通过有氧生物转化,也是产生 OPAHs 的主要来源,导致遗传毒性和发育毒性增加^[13]。

2 氧化多环芳烃的测定 (Determination of OPAHs)

样品中 OPAHs 的测定与 PAHs 类似,由 3 个主要步骤组成(图 2)。首先,提取收集的样品,然后进行净化和分馏步骤,第三步是鉴定和定量目标化合物。

2.1 样品的采集及预处理

目前,人们已经在不同的空气相(气相,总悬浮颗粒(TSP),特定尺寸组分($\text{PM}_{1.0}$ 、 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10})中检测出 OPAHs 的存在。收集气相和颗粒相 OPAHs 通常采用高/低容量空气采样器、配有聚氨酯泡沫(PUF)的级联撞击器或石英纤维过滤器^[25-30]。样品采集后,通常用铝箔包裹石英过滤器和 PUF 并储存在 -20°C 直至分析^[25-30]。

采集土壤样本时,可从地表(0—55、0—510 cm)或深层(10—520 cm)挖取土壤放于封闭容器中送至实验室。将采集的土壤进行空气干燥或冷冻干燥并过筛($<2 \text{ mm}$),土壤样品可储存于冷冻室(-20°C)中直至分析。在提取前,通常采用添加干燥剂(例如 Na_2SO_4 、硅藻土)的方法除去水分^[31-33]。

采浅层水样时,可用容器直接采取;采取深层水样时,则需要使用专制的深层采样器。在水样分析前,通常用玻璃纤维过滤器(孔径 $0.7 \mu\text{m}$)或膜过滤器(孔径: $0.45 \mu\text{m}$)过滤收集的水样,以将溶解相与颗粒相分离。收集过滤器上的悬浮颗粒,可立即提取或用铝箔包裹并储存在 -18°C 直至分析。溶解相也立即进一步处理或储存在 $4-5^\circ\text{C}$ 之间直至进一步分析^[33-34]。

采集沉积物样品时通常 4°C 条件下运输并在实验室 -20°C 条件下。提取 OPAHs 之前,可将收集的沉积物冷冻干燥或空气干燥并筛分($\leq 63 \mu\text{m}$)。人们在湖泊、河流和海洋环境中采集的鱼类、牡蛎、贻贝以及水体沉积物中检测出 OPAHs 的存在^[34-36]。这些样品通常在新鲜时(通过混合或研磨)均质化或冷冻干燥后再进行研磨均化^[34-35]。

固体样品(土壤、沉积物、鱼类)和固相富集器(过滤器、PUF、XAD 树脂)中的 OPAHs 通常采用索氏、超声波、加压液体萃取、微波萃取、临界流体萃取等方法进行萃取。常用的萃取溶剂有:二氯甲烷(DCM)或丙酮和溶剂混合物[甲醇/丙酮(1:1, V/V);己烷/丙酮(1:1, V/V);正己烷/丙酮(1:1, V/V)]^[30,38-39]。

2.2 样品前处理

与 PAHs 相比,环境样品中的 OPAHs 浓度较低,而采集到的样品(特别是土壤、沉积物和生物群材料)成分复杂,为了提高色谱信号和信噪比的质量,因此需要通过前处理对样品进行净化,以去除其他化合物干扰^[37,40-41]。根据其极性对样品进行分级分离。常用的有固相萃取(SPE)、开放柱色谱(使用硅胶)、半制备 HPLC 和凝胶渗透色谱(GPC)。使用固相萃取时,将浓缩的提取液(第一次提取步骤)转移至

柱上,用不同极性的溶剂洗脱.SPE 技术可使用 C18^[42-43]、氨基丙基柱^[44],氧化铝二氧化硅盒^[36]或填充有硅胶的柱子(10%去活化)^[33].采用类似的溶剂组合,从非极性溶剂开始,至高极性溶剂(戊烷、己烷、二氯甲烷、丙酮、甲醇)结束^[33,45-46].分离过程也可采用更自动化的分级分离技术(正相半制备 HPLC 或凝胶渗透色谱(GPC))^[30,44].

2.3 样品的检测

气相色谱(GC)和液相色谱(LC)法是分析环境样品中 OPAHs 的常用方法.GC 通常与其他仪器联合使用,如质谱仪(MS)、电子捕获检测器、电子捕获串联质谱.GC 与 MS 联合使用为鉴定单个化合物提供了强大的工具,是鉴定 OPAHs 最常用的方法^[10,30,38,45-47],MS 的离子源常使用电子轰击电离(EI)^[10,42,47]或负离子化学电离(NICI)^[44,48-49].此外,GC-MS/MS 也可用于测定环境中的 OPAHs^[50].

高效液相色谱仪(HPLC)通常与 UV、二极管阵列检测器(DAD)、荧光检测和单质谱仪(MS)或 MS / MS 联合使用.HPLC 系统相对于 GC-MS 的主要优点是在室温下进行测量,室温条件下 OPAHs 更稳定.分子量较小的挥发性分子和分子量较大的不稳定分子都可以很好地分离.APCI(大气压化学电离)、ESI(电子喷雾电离)和 APPI(大气压光电离)电离系统可用于 U(HPLC)-MS 或 MS/MS 系统中分析 OPAHs^[41,53-54].

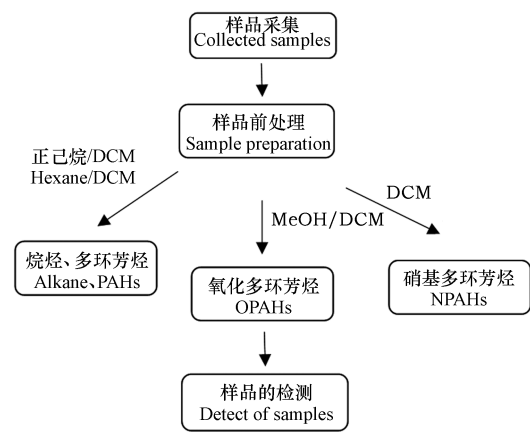


图 2 氧化多环芳烃检测方案
Fig.2 Scheme for the determination of OPAHs

3 环境中的氧化多环芳烃 (Occurrence in the environment of OPAHs)

3.1 大气中的 OPAHs

近些年来,人们已经深入研究了大气中的 OPAHs,特别是颗粒相物质中的,但对气相中 OPAHs 浓度的研究较少(表 3).一般来说,大气中 OPAHs 的总浓度范围为零点几至数百 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$,与 PAHs 含量相似或低约 1 个数量级.分子量较小的 OPAHs 更多地存在于气相中,而分子量较大的化合物(等于或多于 4 个芳环)可能在颗粒物上附着.OPAHs 的气体/颗粒分配取决于 MW、VP 和环境温度^[10,39,60].实验测定的 OPAHs 的 K_p 值低于其对应的 PAHs,这是因为 OPAHs 与其对应 PAHs 相比其分子量更高而 VP 更低^[39].由于冬季温度较低,OPAHs 比夏季更易附着于颗粒相上^[27,39,60].通常用实验 K_p 数据与 VP 产生线性方程作图来研究 OPAHs 的吸附机理^[10,19],也可以用模型预测(Junge-Pankow 吸附模型, K_{OA} 吸收模型,双模型单(spLFER)和多参数线性自由能模式(ppLFER))来定量表征 OPAHs 在气相和颗粒相上的吸附^[27,63-64].

表 3 显示了从不同区域和季节收集的空气中,气体和颗粒相中的 OPAHs 的浓度.冬季 OPAHs 的浓度通常高于夏季,因为与夏季相比,家庭供暖增加,大气混合高度降低,光化学反应和热降解较少^[10,25,27].无论冬季还是夏季,大气颗粒相中最丰富的 OPAHs 是 9-芴酮和 9,10 蒽醌^[11,57-58].与郊区相比,城市汽车排放大量尾气、工厂排放废气,含有大量的 OPAHs,故含量高于郊区,交通网点测得的 OPAHs 含量通常也高于其他城市地区.

表 3 大气中 OPAHs 的浓度
Table 3 Atmospheric concentrations of OPAHs

	地点 Location	浓度 Concentration/($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)	种类 Kinds	时间 Sampling time	类型 Phase	地区类型 Site description	文献 Reference
中国	西安	5—208	15	2008 年 7 月—2009 年 8 月	PM _{2.5}	城市	Bandowe 等 (2014) ^[25]
中国	北京	0.2—2.2	5	2008 年 7 月—10 月	PM _{2.5}	城市	Wang 等 (2011) ^[4]
中国	清远	0.52—0.93	6	2009 年 8 月	PM _{2.5}	工业园区	Wei 等 (2012) ^[10]
中国	清远	0.69—1.25	6	2010 年 2 月	PM _{2.5}	工业园区	Wei 等 (2012) ^[10]
中国	重庆	0.51—1.26	6	2009 年 8 月及 2010 年 1 月和 2 月	PM _{2.5}	工厂	Tian 等 (2017) ^[35]
中国	珠江三角洲	13	6	2010 年 9 月—10 月	TSP+gas	城市	Huang 等 (2014) ^[49]
中国	济南	23 ± 20	4	2010 年 4 月—2011 年 3 月	PM ₁₀ +gas	城市	Li 等 (2015) ^[39]
中国	济南	9.1	4	2015 年夏	PM _{2.5}	城市	张俊美 (2019) ^[32]
中国	西安	113.8 ± 46.1	15	2012 年 3 月	TSP+gas	城市	Wei 等 (2015) ^[31]
中国	西安	67.4 ± 9.8	15	2012 年 9 月	TSP+gas	城市	Wei 等 (2015) ^[31]
中国	泰山	4.20 ± 5.53	5	2014 年 10 月	PM _{2.5}	山区	Gao 等 (2018) ^[56]
中国	泰山	2.71 ± 0.64	5	2014 年 10 月	PM _{1.0}	山区	Gao 等 (2018) ^[56]
希腊	雅典	12.6—0.704	15	2013 年 1 月—2014 年 2 月	PM _{2.5}	郊区	Alves 等 (2017) ^[57]
葡萄牙	波尔图	41.8—19.0	15	2013 年 1 月—2014 年 2 月	PM _{2.5}	交通网点	Alves 等 (2017) ^[57]
意大利	佛罗伦萨	11.3—3.10	15	2013 年 1 月—2014 年 2 月	PM _{2.5}	城市	Alves 等 (2017) ^[57]
韩国	首尔	8.70 ± 3.90	7	2006 年 9 月—2007 年 2 月	PM ₁₀	城市	Lee 等 (2018) ^[58]
韩国	首尔	1.47 ± 0.73	7	2007 年 3 月—8 月	PM ₁₀	城市	Lee 等 (2018) ^[58]
智利	拉斯康迪斯	4.3—6.1	12	2000 年 7 月和 9—10 月	PM ₁₀	城市	Rosario 等 (2006) ^[59]
智利	普罗维登斯	6.0—12.3	12	2000 年 7 月和 9—10 月	PM ₁₀	城市	Rosario 等 (2006) ^[59]
法国	巴黎	1.45—1.50	9	2009 年夏及 2010 年夏	PM ₁₀	交通网点	Ringuet 等 (2012) ^[60]
法国	巴黎	0.11—0.22	9	2009 年夏及 2010 年夏	PM ₁₀	郊区	Ringuet 等 (2012) ^[60]
法国	高山峡谷	17.3	8	2003 年 1 月	TSP+gas	郊区	Albinet 等 (2008) ^[61]
法国	高山峡谷	4.6	8	2003 年 6 月—7 月	TSP+gas	郊区	Albinet 等 (2008) ^[61]
法国	格勒诺布尔	10.3	27	2013 年 1 月—2014 年 1 月	PM ₁₀ +gas	城市遗址	Tomaz 等 (2016) ^[27]
英国	伯明翰	29.1	16	2010 年 1 月	PM ₁₀ +gas	交通网点	Delgado 等 (2013) ^[62]

排放到大气中或在大气中产生的 OPAHs 可以通过土壤/植被-空气交换或干湿沉降沉积到土壤、水环境和植被上^[19,30,65].大气沉降是城市表土、植被和水环境中 OPAHs 污染的主要来源.在重庆城市地区 OPAHs 的沉降通量高达 $(221\pm118)\text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$,郊区的沉降通量也达到 $(160\pm112)\text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$,重庆相对湿度较高可能在促进 OPAHs 与大气气溶胶的分配方面发挥了重要作用,并导致 OPAHs 水平相对较高^[55].与大气中 OPAHs 含量一致,9-芴酮 $(72.0\text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}) > 9,10\text{-蒽醌}(56.0\text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}) > \text{BcdPQ}(28.8\text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1})$ 是含量较高的 3 种 OPAHs^[56].与其他 OPAHs 物种相比,这些 OPAHs 化合物的较高通量可能与较高的大气浓度或较高的水溶性有关,这有利于湿沉降^[66].

3.2 土壤中的 OPAHs

在城市地区、工业区、农业用地和森林土壤中均检测到 OPAHs 的存在(表 4).Sun 等对中国东部 26 个省份的农业土壤进行了调查,结果显示农业土壤中 ΣOPAHs 的平均浓度为 $(9\pm8)\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,其中辽宁地区 OPAHs 水平最高 $(42\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1})$ ^[67].工业污染是土壤 OPAHs 的主要来源,在法国东北地区的焦化厂址 OPAHs 浓度高达 113120—543360 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[68],即使是工厂附近的森林也会受到严重污染^[69].研究表明,植物可以通从土壤中吸收 OPAHs,随后在根部积累或通过木质部运输到枝条中^[70].

OPAHs 的累积效应已经在多个土壤修复研究中的到证实.例如,Andersson 等发现采用各种真菌人工修复多环芳烃污染土壤,土壤中的蒽几乎都转变成了 9,10-蒽基二酮并产生累积^[17].Lundstedt 等在研究过程中发现 OPAHs 在生物污泥法、木质腐蚀真菌处理、乙醇和 Fenton 试剂联合处理 3 种修复过程中均发生了 OPAHs 累积^[1].Chibwe 等使用生物修复方法在处理天然气厂煤焦油污染的土壤,产生 3-和 4-环PAHs 的羟基化和羧化转化产物致使土壤的遗传毒性和发育毒性增加^[13].

表 4 土壤中 OPAHs 的浓度
Table 4 Concentrations of OPAHs in surface soils

地点 Location		浓度 Concentration/ ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)	种类 Kinds	土壤类型 Tape	文献 Reference
中国	西安	523—1692	15	郊区	Wei 等(2015) ^[31]
中国	东部多省	1—42	4	农业土壤	Sun 等(2017) ^[67]
中国	长江三角洲	2.1—834.1	4	多种地区	Cai 等(2017) ^[33]
日本	仓敷	520—3000	16	城市	Oda 等(2001) ^[71]
法国	东北地区	113120—543360	8	焦化厂址	Biache 等(2008) ^[68]
德国	柏林	23	18	煤气厂场旧址	Bandowe 等(2010) ^[38]
德国	美因茨	206	18	城市公园	Bandowe 等(2010) ^[38]
巴西	马瑙斯	16—208	18	乡村	Bandowe 等(2010) ^[38]
泰国	曼谷	12—269	15	城市	Bandowe 等(2014) ^[72]
美国	佛罗里达州	6 ± 6	9	森林有机土壤	Obrist 等(2015) ^[18]
美国	华盛顿州	39 ± 25	9	森林有机土壤	Obrist 等(2015) ^[18]
美国	佛罗里达州	3 ± 1	9	森林矿物质土壤	Obrist 等(2015) ^[18]
美国	华盛顿州	11 ± 3	9	森林矿物质土壤	Obrist 等(2015) ^[18]
斯洛伐克	布拉迪斯拉发	88—2692	14	城市	Bandowe 等(2011) ^[73]
斯洛伐克	中部地区	430—2900	14	铝厂附近的森林	Bandowe 等(2018) ^[69]

3.3 水体中的 OPAHs

关于水体中 OPAHs 的研究十分有限.2010 年 4 月深水地平线灾难是美国历史上最大的石油泄漏事件,同年 6 月路易斯安那州的总 OPAHs 达到顶峰($\Sigma_{22\text{air}}\text{ OPAH}(17\pm1)\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$; $\Sigma_{22\text{water}}\text{ OPAH}(635\pm60)\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)^[74].在近期的一项研究中,Qiao 等对天津海河的河水进行了检测,研究发现水体溶解相的 OPAHs 含量为 $0.06\text{—}0.19\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,颗粒相的 OPAHs 含量为 $0.41\text{—}17.98\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,与水体中 PAHs 含量相似(溶解相 $0.02\text{—}0.40\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;颗粒相 $0.32\text{—}16.54\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)^[35].废水处理厂(WWTP)污水是河流中 OPAHs 的主要来源,在供暖季和非供暖季分别占总 OPAHs 的 93.2%和 80.3%.同样,在北京的纳污河中检测出大量 OPAHs 的存在,占总 SPAHs 质量分数的 75%^[75].而这些河流用于灌溉中国北方的农田,这

可能会将污染物引入该地区的农田,从而导致土壤以及农作物受到污染。

Machala 等对捷克共和国摩拉瓦河流域收集的 9 个表层沉积物进行了检测,5 种常见的 OPAHs (9-芴酮、蒽酮、蒽醌、苯并蒽酮和苯并[a]蒽-7,12-二酮)均在河流沉积物中发现,其浓度范围为 2.1—165.2 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[76]。Witter 等在美国宾夕法尼亚州的城市河流沉积物中检测出 8 种 OPAHs 的存在,其中苯并[a]蒽-7,12-二酮的平均含量高达 103.3 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[77]。Layshock 等在纽约和纽瓦克湾的海洋沉积物的混合物检测中 9 种 OPAHs,平均浓度为 2.9 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[36]。

3.4 水生生物中的 OPAHs

水生生物可从受污染的水相、悬浮颗粒和沉积物中吸收 OPAHs。在巴西瓜纳巴拉湾(PAHs 污染区域)的贻贝组织中检测出 9 种 OPAHs,总浓度高达 $(374\pm 59) \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[36]。在瑞典多地的鱼类肌肉组织中检测出 OPAHs 的存在,浓度为 26—946 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[78];在几内亚湾沿岸多地的鱼类组织中检测出 $\Sigma 15\text{OPAH}$ 的平均浓度为 422 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ dw (范围:28—1715 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ dw)^[79]。研究发现,鱼类组织中的 OPAHs 的浓度高于 $\Sigma 16\text{US-EPA PAH}$,这可能是由于 OPAHs 比亲代 PAHs 水溶性更高,因此与亲代 PAHs 相比,OPAHs 具有更高的生物利用度和更高的摄取率^[78-79]。此外,Dasgupta 等在暴露于纽约海湾的沉积物提取液的本青鲑鱼卵中检测到 OPAHs 的存在^[37]。

目前关于 OPAHs 的生物富集机制方面的研究十分有限。Bandowe 等在对鱼类组织 OPAHs 生物富集进行研究时发现,只有部分样品 OPAHs 的浓度与其对应的 K_{ow} 值之间存在相关性,但亲代 PAHs 则与对应 K_{ow} 值均具有显著相关性^[79]。这可能是因为 OPAHs 在水中的真实溶解度高于 KOWWIN v1.68 的估计值,或者 OPAHs 是通过鱼类体内的 PAHs 通过代谢转化形成的,此现象可能表明 OPAHs 未在鱼类中达到稳态浓度^[79]。

4 毒性研究 (Toxicological effects)

人们对 PAHs 的毒性效应进行了广泛研究,但对 OPAHs 的毒理效应知之甚少。本文对 OPAHs 毒性效应的研究进行了汇总(表 5),研究发现 OPAHs 对细胞及多种不同生物(发光细菌、浮萍、斑马鱼和青鲑鱼)均具有不同程度的毒害作用。

已有体外研究发现了 OPAHs 在细胞水平上的毒性作用。美国东北部的可吸入空气颗粒中 OPAHs 衍生物可作为人类细胞高致突变的诱变剂^[80]。7,12-Benz[a]蒽醌可通过激活大鼠肝癌细胞系中芳香烃受体(AhR)介导雌激素产生^[76]。蒽醌通过 $\text{NF-}\kappa\text{B}$ 途径诱导人肺细胞氧化应激反应的发生^[81]。1,4-苯醌、1,2-萘醌、1,4-萘醌和 9,10-菲醌诱导人肺泡和支气管细胞代谢调节紊乱造成 DNA 损伤^[82]。UMU-Chromo 试验发现从含有蒽醌的光修饰沉积物制备的提取物部分具有极强遗传毒性^[83]。Lundstedt 等通过 Ames 试验发现,从木材保存植物收集的沉积物发现半极性(含 OPAHs)部分的有机提取物几乎与非极性(含 PAHs)部分一样具有诱变性^[1]。另一项 Ames 试验的研究发现,从巴西圣保罗采集的城市颗粒物的 OPAHs 部分与 PAHs 部分相比,致突变活性几乎增加了 4 倍^[3]。

关于 OPAHs 毒效应的动物研究较少。Lundstedt 等发现 OPAHs 暴露诱导大型蚤半致死浓度为 2—200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,与亲代多环芳烃的水平相当^[1]。Dasgupta 等使用彗星试验检测了两种环境相关 OPAHs(ace 醌和 7,12-苯并[a]蒽醌)的遗传毒性潜力,研究发现青鲑鱼暴露于两种 OPAHs 较低浓度($5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 48 h 后,均可导致 DNA 损伤^[37]。使用斑马鱼模型对 OPAHs 的毒理效应进行研究,发现子代出现发育缺陷(形态畸变,影响神经发育、血管发育、内分泌腺发育和心脏功能)^[84-88],造成鱼卵基因表达异常^[84-88],诱导氧化应激效应^[84],发生发挥结构依赖性诱变活性并激活 AhR 和细胞色素 p450 代谢途径^[84-85]。

OPAHs 的毒性机制比较复杂,人们对其的了解较少。一些 OPAHs,如苯醌,可以被转化成亲电子的中间体并与蛋白质 DNA 等大分子物质形成聚合物,从而产生基因毒性,也可通过消耗还原型谷胱甘肽产生细胞毒性^[89]。醌是高度氧化还原活性分子,其可以与其半醌基团进行氧化还原循环导致形成活性氧物质(ROS),包括超氧化物、过氧化氢和最终的羟基自由基。ROS 可通过形成氧化的细胞大分子(包括脂质、蛋白质和 DNA)在细胞内引起严重的氧化应激,此外,ROS 可以激活许多信号传导途径,包括蛋白激酶 C 和 RAS^[89]。在另一项研究中发现,与亲代 PAHs 一样,OPAHs 发挥结构依赖性诱变活性并激活芳

烃受体(AhR)和细胞色素 p450 代谢途径,敲低 *AhR2* 可以抑制 OPAHs 所介导的毒性反应^[84].

表 5 OPAHs 毒性效应数据的汇总

Table 5 Compilation of the published data on the effect of toxicity of OPAHs			
	OPAHs	影响 Effect	文献 Reference
埃姆斯试验	燃烧排放物的 OPAHs	具有致突变性	Ramdahl 等(1985) ^[90]
	城市颗粒物的 OPAHs	致突变活性比 PAHs 增加了 4 倍	Umbuzeiro 等(2008) ^[3]
UMU-Chromo	Anthracene-9,10-dione	具有极强遗传毒性	Brack 等(2003) ^[83]
发光细菌	9,10-phenanthrenequinone	EC50 为 0.06 mg·L ⁻¹ 至 0.10 mg·L ⁻¹ ,细菌对其及其亲代同样敏感	McConkey 等(1997) ^[91]
体外	8 种 OPAHs(空气颗粒)	可吸入空气颗粒中 OPAHs 可作为人类细胞高致突变的诱变剂	Pedersen 等(2004) ^[92]
	benz[a]anthracene-7,12-dione	具有可检测水平的体外 AhR 介导活性	Machala 等(2001) ^[76]
	Benzanthrone 等	体外雌激素活性的弱诱导剂	
	Acenaphthenequinone	通过激活氧化应激和 NFκB 途径诱导人肺细胞氧化应激反应的发生	Chung 等(2007) ^[81]
细胞	1,4-benzoquinone 等	诱导人肺泡和支气管细胞代谢调节紊乱造成 DNA 损伤	Gurbani 等(2013) ^[82]
	9,10-phenanthrenequinone	对浮萍的毒性比其亲代大,且不依赖于光	McConkey 等(1997) ^[91]
	anthraquinone	化合物被快速光氧化,并且所得的光产物比亲代化合物毒性更大	Mallakin(1999) ^[93]
	1,9-benz-10-anthrone 等	引起卵卵发生形态畸变并诱导氧化应激效应,发生发挥结构依赖性诱变活性并激活 AhR 和细胞色素 p450 代谢途径	Goodale 等(2010) ^[84]
植物	工厂土壤提取物	含有 OPAHs 的混合物可以作为有效的 AhR 活化剂和细胞色素 P450 抑制剂的.	Wincent 等(2015) ^[85]
	斑马鱼胚胎	38 种不同的 OPAHs	引起发育缺陷,造成基因表达异常
	benz[a]anthracene-7,12-dione	暴露 5 d 后 63 种代谢物显著改变.影响蛋白质的合成,线粒体功能,神经发育,血管发育和心脏功能.	Knecht 等(2013) ^[86]
	9-fluorenone	低剂量 OPAHs 胚胎暴露可通过增加 pdx-1 启动子区域的 DNA 甲基化来损害内分泌腺发育	Elie 等(2015) ^[87]
动物	Acenaphthenequinone 等	幼鱼头颈部区域不完全发育、卵黄囊肿大、轴向曲率改变、游泳能力差,并可导致 DNA 损伤	Yun 等(2019) ^[88]
	青鳉鱼		Kawano 等(2015) ^[94]

5 结论与展望 (Conclusion and Prospect)

OPAHs 作为 PAHs 的氧化产物,主要通过化石燃料和生物质的不完全燃烧和热解产生.此外,OPAHs 可以通过后多种氧化反应由 PAHs 在环境(空气、水和土壤)中转化形成.在大气、土壤、水体及生物体中均可以检测到多种 OPAHs 的存在,通常 OPAHs 总浓度与总 PAHs 相似或低 1 个数量级,而某些 OPAHs 含量甚至比其亲代 PAHs 含量更高.用 OPAHs 进行的试验(体内和体外)证明其具有细胞毒性、诱变性和遗传毒性.环境中的 OPAHs 由于其稳定难降解且极性更强,因此可能比亲代 PAHs 诱导的毒性作用更强.

虽然人们对环境中的 OPAHs 有了一定的了解,但仍需进一步对其进行深入研究.通过以下几点,对今后研究工作提出展望:

- (1) 在现阶段,OPAHs 研究主要借助于估算数据的物理化学特性进行识别及建模,通常缺乏实验生成的数据(*S*、*H*、*K_{OW}*、*K_{OA}*、*K_{OC}*等).因此,需要更多关于 OPAHs 的实验数据.
- (2) 目前关于环境中 OPAHs 的测定大多数都是关于大气细颗粒物,而土壤、水体环境和动植物(溶解相、沉积物、水生生物、叶子、茎、根等)中缺乏测量数据.因此,今后要重点关注土壤、水体环境和动植物中的 OPAHs 浓度.
- (3) 已有的 OPAHs 毒性效应研究主要使用的动物模型为斑马鱼模型,因此未来可以使用其他的动物模型(尤其是哺乳动物)对 OPAHs 进行毒性效应研究.
- (4) 目前仅有几项关于生物体中 OPAHs 的研究主要集中在水体中的贝类和鱼类,缺乏陆生生物

(蚯蚓、植物、哺乳动物等)中 OPAHs 的研究数据.之前关于水生生物体 OPAHs 研究时仅测定了鱼类组织中的浓度,未来的研究应同时调查水和沉积物中 OPAHs 的浓度并将生物浓缩/生物蓄积因子与 K_{ow} 联系起来.此外,动植物是否和微生物一样存在相关酶可以将体内的 PAHs 转化为 OPAHs 仍是未知的.因此,需要对此方向进行深入研究,以更好地了解 OPAHs 在陆地和水生环境中的生态富集效应及生物毒理效应.

参考文献 (References)

- [1] LUNDSTEDT S, WHITE P A, LEMIEUX C L, et al. Sources, fate, and toxic hazards of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at PAH-contaminated sites[J]. *Ambio*, 2007, 36(6):475-485.
- [2] PARNIS J M, MACKAY D, HARNER T. Temperature dependence of Henry's law constants and KOA for simple and heteroatom-substituted PAHs by COSMO-RS[J]. *Atmospheric Environment*, 2015, 110: 27-35.
- [3] UMBUZEIRO G A, FRANCO A, MARTINS M H, et al. Mutagenicity and DNA adduct formation of PAH, nitro-PAH, and oxy-PAH fractions of atmospheric particulate matter from Sao Paulo, Brazil [J]. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 2008, 652(1): 72-80.
- [4] WANG W, JARIYASOPIT N, SCHRLAU J, et al. Concentration and photochemistry of PAHs, NPAHs, and OPAHs and toxicity of PM_{2.5} during the Beijing Olympic Games[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(16): 6887-6895.
- [5] SHEN G, TAO S, WANG W, et al. Emission of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons from indoor solid fuel combustion[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(8): 3459-3465.
- [6] SOUZA K F, CARVALHO L R F, ALLEN A G, et al. Diurnal and nocturnal measurements of PAH, nitro-PAH, and oxy-PAH compounds in atmospheric particulate matter of a sugar cane burning region[J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 83: 193-201.
- [7] LI X, ZHENG Y, GUAN C, et al. Effect of biodiesel on PAH, OPAH, and NPAH emissions from a direct injection diesel engine[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25:34131-34138.
- [8] JAKOBER C A, RIDDLE S G, ROBERT M A, et al. Quinone emissions from gasoline and diesel motor vehicles[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(13): 4548-4554.
- [9] KARAVALLAKIS G, BOUTSIKA V, STOURNAS S, et al. Biodiesel emissions profile in modern diesel vehicles. Part 2: Effect of biodiesel origin on carbonyl, PAH, nitro-PAH and oxy-PAH emissions[J]. *Science of the total Environment*, 2011, 409(4): 738-747.
- [10] WEI S, HUANG B, LIU M, et al. Characterization of PM_{2.5}-bound nitrated and oxygenated PAHs in two industrial sites of South China [J]. *Atmospheric Research*, 2012, 109: 76-83.
- [11] SHEN H, HUANG Y, WANG R, et al. Global atmospheric emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons from 1960 to 2008 and future predictions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(12):6415-6424.
- [12] AKIMOTO Y, AOKI T, NITO S, et al. Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons from MSW incinerator fly ash[J]. *Chemosphere*, 1997, 34(2): 263-273.
- [13] CHIBWE L, GEIER M C, NAKAMURA J, et al. Aerobic bioremediation of PAH contaminated soil results in increased genotoxicity and developmental toxicity[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(23): 13889-13898.
- [14] 王宏亮,陈雨,夏凡.化学氧化法对多环芳烃污染土壤修复应用探讨[J].*绿色科技*, 2019(12):139-141.
WANG H L, CHEN Y, XIA F. Discussion on application of chemical oxidation to remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated soil[J]. *Journal of Green Science and Technology*, 2019, (12):139-141(in Chinese).
- [15] 侯梅芳,潘栋宇,黄赛花,等.微生物修复土壤多环芳烃污染的研究进展[J].*生态环境学报*, 2014(7):1233-1238.
HOU M F, PAN D Y, HUANG S H. Microbial remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated soil: A review[J]. *Ecology and Environment Sciences*, 2014(7): 1233-1238(in Chinese).
- [16] 范淑秀,李培军,何娜,等.多环芳烃污染土壤的植物修复研究进展[J].*农业环境科学学报*, 2007, 26(6):2007-2013.
FAN S X, LI P J, HE N, et al. Research of phytoremediation on contaminated soil with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(6):2007-2013(in Chinese).
- [17] ANDERSSON B E, HENRYSSON T. Accumulation and degradation of dead-end metabolites during treatment of soil contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons with five strains of white-rot fungi[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1996, 46(5/6): 647-652.
- [18] OBRIST D, ZIELINSKA B, PERLINGER J A. Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and oxygenated PAHs (OPAHs) in organic and mineral soil horizons from four US remote forests[J]. *Chemosphere*, 2015, 134: 98-105.
- [19] HUANG W, HUANG B, BI X, et al. Emission of PAHs, NPAHs and OPAHs from residential honeycomb coal briquette combustion[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(1): 636-642.
- [20] AZURE L E. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs and Oxy-PAHs) in house dust samples in relation to smoking behavior in the home[D]. San Diego: San Diego State University, 2016.
- [21] KEYTE I J, HARRISON R M, LAMMEL G. Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons-a review[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(24): 9333-9391.
- [22] ATKINSON R, AREY J. Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: Formation of atmospheric mutagens[J]. *Environmental Health Perspectives*, 1994, 102(suppl 4): 117-126.
- [23] YU H. Environmental carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons: Photochemistry and phototoxicity[J]. *Journal of Environmental*

- Science and Health, Part C, 2002, 20(2): 149-183.
- [24] CERNIGLIA C E. Fungal metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons; Past, present and future applications in bioremediation[J]. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 1997, 19(5): 324-333.
- [25] BADOWE B A M, MEUSEL H, HUANG R, et al. PM_{2.5}-bound oxygenated PAHs, nitro-PAHs and parent-PAHs from the atmosphere of a Chinese megacity: Seasonal variation, sources and cancer risk assessment[J]. Science of the Total Environment, 2014, 473: 77-87.
- [26] ALVES C A, VICENTE A M P, GOMES J, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their derivatives (oxygenated-PAHs, nitrated-PAHs and azaarenes) in size-fractionated particles emitted in an urban road tunnel[J]. Atmospheric Research, 2016, 180: 128-137.
- [27] TOMAZ S, SHAHPOURY P, JAFFREZO J L, et al. One-year study of polycyclic aromatic compounds at an urban site in Grenoble (France): Seasonal variations, gas/particle partitioning and cancer risk estimation[J]. Science of the Total Environment, 2016, 565: 1071-1083.
- [28] 姜盼. 济南春季大气细颗粒物 PM_{2.5} 中多环芳烃 (PAHs) 及其衍生物 (NPAHs, OPAHs) 的污染特征和来源解析[D]. 济南: 山东大学, 2018.
- JIANG P. Characteristics and source of PM_{2.5}-bound PAHs, NPAHs and OPAHs in Jinan in spring[D]. Jinan: Shandong University, 2018 (in Chinese).
- [29] 李岩岩. 济南冬季室内外大气 PM_{2.5} 中多环芳烃 (PAHs) 及其衍生物 (NPAHs, OPAHs) 的污染特征和来源解析[D]. 济南: 山东大学, 2018.
- LI Y Y. Characteristics and source of PM_{2.5}-bound PAHs, NPAHs and OPAHs in outside of Jinan in winter[D]. Jinan: Shandong University, 2018(in Chinese).
- [30] NIEDERER M. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and substitutes (nitro-, oxy-PAHs) in urban soil and airborne particulate by GC-MS and NCI-MS/MS[J]. Environmental Science and Pollution Research, 1998, 5(4): 209-225.
- [31] WEI C, HAN Y, BADOWE B A M, et al. Occurrence, gas/particle partitioning and carcinogenic risk of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygen and nitrogen containing derivatives in Xi'an, central China[J]. Science of the Total Environment, 2015, 505: 814-822.
- [32] 张俊美. 山东典型地区 PM_{2.5} 中无机元素、多环芳烃及其衍生物污染特征和氧化潜势[D]. 济南: 山东大学, 2019.
- ZHANG J M. Pollution characteristics and oxidation potential of inorganic elements, polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives in PM_{2.5} in typical areas of Shandong [D]. Jinan: Shandong University, 2019(in Chinese).
- [33] CAI C Y, LI J Y, WU D, et al. Spatial distribution, emission source and health risk of parent PAHs and derivatives in surface soils from the Yangtze River Delta, eastern China[J]. Chemosphere, 2017, 178: 301-308.
- [34] DSIKOWITZKY L, SCHWARZBAUER J, KRONIMUS A, et al. The anthropogenic contribution to the organic load of the Lippe River (Germany). Part I: qualitative characterisation of low-molecular weight organic compounds [J]. Chemosphere, 2004, 57(10): 1275-1288.
- [35] QIAO M, QI W, LIU H, et al. Oxygenated, nitrated, methyl and parent polycyclic aromatic hydrocarbons in rivers of Haihe River System, China: Occurrence, possible formation, and source and fate in a water-shortage area[J]. Science of the Total Environment, 2014, 481: 178-185.
- [36] LAYSHOCK J A, WILSON G, ANDERSON K A. Ketone and quinone - substituted polycyclic aromatic hydrocarbons in mussel tissue, sediment, urban dust, and diesel particulate matrices[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2010, 29(11): 2450-2460.
- [37] DASGUPTA S, CAO A, MAUER B, et al. Genotoxicity of oxy-PAHs to Japanese medaka (*Oryzias latipes*) embryos assessed using the comet assay[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21(24): 13867-13876.
- [38] BADOWE B A M, WILCKE W. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygen-containing derivatives and metabolites in soils[J]. Journal of Environmental Quality, 2010, 39(4): 1349-1358.
- [39] LI W, WANG C, SHEN H, et al. Concentrations and origins of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons and oxy-polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air in urban and rural areas in northern China[J]. Environmental Pollution, 2015, 197: 156-164.
- [40] LUNDSTEDT S, BADOWE B A M, WILCKE W, et al. First intercomparison study on the analysis of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (oxy-PAHs) and nitrogen heterocyclic polycyclic aromatic compounds (N-PACs) in contaminated soil[J]. TRAC Trends in Analytical Chemistry, 2014, 57: 83-92.
- [41] MIRIVEL G, RIFFAULT V, GALLOO J C. Simultaneous determination by ultra-performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization time-of-flight mass spectrometry of nitrated and oxygenated PAHs found in air and soot particles[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2010, 397(1): 243-256.
- [42] 乔梦, 齐维晓, 赵旭, 等. 多环芳烃及其衍生物在北京典型污水处理厂中的存在及去除[J]. 环境科学, 2016, 37(4): 1451-1459.
- QIAO M, QI W X, ZHAO X, et al. Occurrence and removal of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives in typical wastewater treatment plants in Beijing[J]. Environmental Science, 2016, 37(4): 1451-1459(in Chinese).
- [43] 曹巍, 乔梦, 张一心, 等. 典型污水处理厂对多环芳烃及其衍生物的去除及再生水健康风险研究[J]. 生态毒理学报, 2016, 11(3): 173-179.
- CAO W, QIAO M, ZHANG Y X, et al. Removal of parent and substituted polycyclic aromatic hydrocarbons in typical wastewater treatment plants and health risk assessment of re-claimed water[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2016, 11(3): 173-179(in Chinese).
- [44] ALBINET A, NALIN F, TOMAZ S, et al. A simple QuEChERS-like extraction approach for molecular chemical characterization of organic aerosols; Application to nitrated and oxygenated PAH derivatives (NPAH and OPAH) quantified by GC-NICIMS[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2014, 406(13): 3131-3148.
- [45] COCHRAN R E, DONGARI N, JEONG H, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxy-, nitro-, and hydroxy-oxidation products[J]. Analytica Chimica Acta, 2012, 740: 93-103.

- [46] 付晓芳, 刘煜, 李伟. GC-MS 测定大气中的硝基和含氧多环芳烃[C]//第二十届全国色谱学术报告会及仪器展览会, 2015.
FU X F, LIU Y, LI W. Determination of nitro and oxygen-containing polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere by GC-MS[C]//Proceedings of the 20th National Chromatographic Symposium and Instrument Exhibition, 2015(in Chinese).
- [47] 魏崇, BANDOWE B A M, MEUSEL H, 等. 同时测定大气中气态和颗粒态多环芳烃及其含氧/氮衍生物的新方法[C]//十一届全国气溶胶会议暨第十届海峡两岸气溶胶技术研讨会, 2013.
WEI C, BANDOWE B A M, MEUSEL H, et al. New method for simultaneous determination of gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygen / nitrogen derivatives in the atmosphere[C]//The 11th National Aerosol Conference cum the 10th Strait Seminar on Aerosol Technology, 2013(in Chinese).
- [48] RINGUET J, ALBINET A, LEOZ-GARZIANDIA E, et al. Reactivity of polycyclic aromatic compounds (PAHs, NPAHs and OPAHs) adsorbed on natural aerosol particles exposed to atmospheric oxidants[J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 61: 15-22.
- [49] HUANG B, LIU M, BI X, et al. Phase distribution, sources and risk assessment of PAHs, NPAHs and OPAHs in a rural site of Pearl River Delta region, China[J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2014, 5(2): 210-218.
- [50] 马英歌, 戴海夏, 李莉, 等. GC-MS/MS 法测定 PM_{2.5} 中的氧基多环芳烃含量[J]. *环境化学*, 2017, 36(8): 195-197.
MA Y G, DAI H X, LI L, et al. The contents of PM_{2.5}-bound PAHs by GC-MS/MS[J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(8): 195-197 (in Chinese).
- [51] 许丹丹, 饶竹, 梁汉东. 气相色谱-质谱法同时测定地下水中 36 种多环芳烃及其衍生物[J]. *理化检验(化学分册)*, 2019, 55(1): 31-38.
XU D D, RAO Z, LIANG H D. Simultaneous determination of 36 kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives in groundwater by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*, 2019, 55(1): 31-38 (in Chinese).
- [52] MANZANO C, HOH E, SIMONICH S L M. Quantification of complex polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in standard reference materials using comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1307: 172-179.
- [53] FUJIWARA F, GUÍÑEZ M, CERUTTI S, et al. UHPLC-(+) APCI-MS/MS determination of oxygenated and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulate matter and tree barks collected in Buenos Aires city[J]. *Microchemical Journal*, 2014, 116: 118-124.
- [54] GHISLAIN T, FAURE P, MICHELS R. Detection and monitoring of PAH and Oxy-PAHs by high resolution mass spectrometry: comparison of ESI, APCI and APPI source detection[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2012, 23(3): 530-536.
- [55] TIAN M, YANG F M, CHEN S J, et al. Atmospheric deposition of polycyclic aromatic compounds and associated sources in an urban and a rural area of Chongqing, China[J]. *Chemosphere*, 2017, 187: 78-87.
- [56] GAO Y, YANG L, CHEN J, et al. Nitro and oxy-PAHs bounded in PM_{2.5} and PM_{1.0} under different weather conditions at Mount Tai in Eastern China: Sources, long-distance transport, and cancer risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 622: 1400-1407.
- [57] ALVES C A, VICENTE A M, CUSTÓDIO D, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives (nitro-PAHs, oxygenated PAHs, and azaarenes) in PM_{2.5} from Southern European cities[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 595: 494-504.
- [58] LEE H H, CHOI N R, LIM H B, et al. Characteristics of oxygenated PAHs in PM₁₀ at Seoul, Korea[J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2018, 9(1): 112-118.
- [59] ROSARIO SIENRA M M. Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulate matter[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(13): 2374-2384.
- [60] RINGUET J, ALBINET A, LEOZ-GARZIANDIA E, et al. Diurnal/nocturnal concentrations and sources of particulate-bound PAHs, OPAHs and NPAHs at traffic and suburban sites in the region of Paris (France) [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 437: 297-305.
- [61] ALBINET A, LEOZ-GARZIANDIA E, BUDZINSKI H, et al. Nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys: Part 1: Concentrations, sources and gas/particle partitioning[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(1): 43-54.
- [62] DELGADO-SABORIT J M, ALAM M S, POLLITT K J G, et al. Analysis of atmospheric concentrations of quinones and polycyclic aromatic hydrocarbons in vapour and particulate phases[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 77: 974-982.
- [63] LAMMEL G, SEHILI A M, BOND T C, et al. Gas/particle partitioning and global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons: a modelling approach[J]. *Chemosphere*, 2009, 76(1): 98-106.
- [64] LI W, SHEN G, YUAN C, et al. The gas/particle partitioning of nitro-and oxy-polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of northern China[J]. *Atmospheric Research*, 2016, 172: 66-73.
- [65] WEI C, BANDOWE B A M, HAN Y, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their derivatives (alkyl-PAHs, oxygenated-PAHs, nitrated-PAHs and azaarenes) in urban road dusts from Xi'an, Central China[J]. *Chemosphere*, 2015, 134: 512-520.
- [66] WILCKE W, BANDOWE B A M, LUESO M G, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their polar derivatives (oxygenated PAHs, azaarenes) in soils along a climosequence in Argentina[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 473: 317-325.
- [67] SUN Z, ZHU Y, ZHUO S, et al. Occurrence of nitro-and oxy-PAHs in agricultural soils in eastern China and excess lifetime cancer risks from human exposure through soil ingestion[J]. *Environment International*, 2017, 108: 261-270.
- [68] BIACHE C, MANSUY-HUAULT L, FAURE P, et al. Effects of thermal desorption on the composition of two coking plant soils: Impact on solvent extractable organic compounds and metal bioavailability[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 156(3): 671-677.
- [69] BANDOWE B A M, BIGALKE M, KOBZA J, et al. Sources and fate of polycyclic aromatic compounds (PAHs, oxygenated PAHs and azaarenes) in forest soil profiles opposite of an aluminium plant[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 630: 83-95.

- [70] MCKONE T E, MADDALENA R L. Plant uptake of organic pollutants from soil; Bioconcentration estimates based on models and experiments[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2007, 26(12): 2494-2504.
- [71] ODA J, NOMURA S, YASUHARA A, et al. Mobile sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel[J]. Atmospheric Environment, 2001, 35(28): 4819-4827.
- [72] BANDOWE B A M, LUESO M G, WILCKE W. Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons and azaarenes in urban soils; A comparison of a tropical city (Bangkok) with two temperate cities (Bratislava and Gothenburg)[J]. Chemosphere, 2014, 107: 407-414.
- [73] BANDOWE B A M, SOBOCKA J, WILCKE W. Oxygen-containing polycyclic aromatic hydrocarbons (OPAHs) in urban soils of Bratislava, Slovakia: patterns, relation to PAHs and vertical distribution[J]. Environmental Pollution, 2011, 159(2): 539-549.
- [74] TIDWELL L G, ALLAN S E, O'CONNELL S G, et al. PAH and OPAH flux during the deepwater horizon incident[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(14): 7489-7497.
- [75] 付璐婧, 李一兵, 乔梦, 等. 多环芳烃及其衍生物在北京纳污河流中的分布及健康风险[J]. 环境科学, 2019, 40(1): 258-264.
- FU Y L, LI Y B, QIAO M, et al. Distribution and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives in wastewater-receiving rivers in Beijing[J]. Environmental Science, 2019, 40(1): 258-264 (in Chinese).
- [76] MACHALA M, CIGANEK M, BLÁHA L, et al. Aryl hydrocarbon receptor-mediated and estrogenic activities of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons and azaarenes originally identified in extracts of river sediments[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2001, 20(12): 2736-2743.
- [77] WITTER A E, NGUYEN M H. Determination of oxygen, nitrogen, and sulfur-containing polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban stream sediments[J]. Environmental Pollution, 2016, 209: 186-196.
- [78] BRORSTRÖM-LUNDÉN E, REMBERGER M, KAJ L, HANSSON K, et al. Results from the Swedish National Screening Programme 2008: Screening of unintentionally produced organic contaminants[R]. Swedish Environmental Research Institute (IVL) report B1944. Göteborg, Sweden: IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd, 2010.
- [79] BANDOWE B A M, BIGALKE M, BOAMAH L, et al. Polycyclic aromatic compounds (PAHs and oxygenated PAHs) and trace metals in fish species from Ghana (West Africa): Bioaccumulation and health risk assessment[J]. Environment International, 2014, 65: 135-146.
- [80] BEESON W L, ABBEY D E, KNUTSEN S F. Long-term concentrations of ambient air pollutants and incident lung cancer in California adults; results from the AHSMOG study. Adventist Health Study on Smog[J]. Environmental Health Perspectives, 1998, 106(12): 813.
- [81] CHUNG S W, TORIBA A, CHUNG H Y, et al. Activation of 5-lipoxygenase and NF- κ B in the action of acenaphthenequinone by modulation of oxidative stress[J]. Toxicological Sciences, 2007, 101(1): 152-158.
- [82] GURBANI D, BHARTI S K, KUMAR A, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and their quinones modulate the metabolic profile and induce DNA damage in human alveolar and bronchiolar cells[J]. International journal of Hygiene and Environmental Health, 2013, 216(5): 553-565.
- [83] BRACK W, ALTENBURGER R, KÜSTER E, et al. Identification of toxic products of anthracene photomodification in simulated sunlight[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2003, 22(10): 2228-2237.
- [84] GOODALE B C, LA DU J, TILTON S C, et al. Ligand-specific transcriptional mechanisms underlie aryl hydrocarbon receptor-mediated developmental toxicity of oxygenated PAHs[J]. Toxicological Sciences, 2015, 147(2): 397-411.
- [85] WINCENT E, JONSSON M E, BOTTAI M, et al. Aryl hydrocarbon receptor activation and developmental toxicity in zebrafish in response to soil extracts containing unsubstituted and oxygenated PAHs[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(6): 3869-3877.
- [86] KNECHT A L, GOODALE B C, TRUONG L, et al. Comparative developmental toxicity of environmentally relevant oxygenated PAHs[J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2013, 271(2): 266-275.
- [87] ELIE M R, CHOI J, NKURUMAH-ELIE Y M, et al. Metabolomic analysis to define and compare the effects of PAHs and oxygenated PAHs in developing zebrafish[J]. Environmental Research, 2015, 140: 502-510.
- [88] YUN Y, ZHANG Y, LI G, et al. Embryonic exposure to oxy-polycyclic aromatic hydrocarbon interfere with pancreatic β -cell development in zebrafish via altering DNA methylation and gene expression[J]. Science of the Total Environment, 2019, 660: 1602-1609.
- [89] BOLTON J L, TRUSH M A, PENNING T M, et al. Role of quinones in toxicology[J]. Chemical Research in Toxicology, 2000, 13(3): 135-160.
- [90] RAMDAHL T. Characterization of polar compounds such as polycyclic aromatic ketones in air pollution including wood smoke[J]. Environment International, 1985, 11(2/4): 197-203.
- [91] MCCONKEY B J, DUXBURY C L, DIXON D G, et al. Toxicity of a PAH photooxidation product to the bacteria *Photobacterium phosphoreum* and the duckweed *Lemna gibba*: Effects of phenanthrene and its primary photoproduct, phenanthrenequinone[J]. Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal, 1997, 16(5): 892-899.
- [92] PEDERSEN D U, DURANT J L, PENMAN B W, et al. Human-cell mutagens in respirable airborne particles in the northeastern United States. 1. Mutagenicity of fractionated samples[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(3): 682-689.
- [93] MALLAKIN A, MCCONKEY B J, MIAO G, et al. Impacts of structural photomodification on the toxicity of environmental contaminants: Anthracene photooxidation products[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 1999, 43(2): 204-212.
- [94] KAWANO M, UNO S, KOYAMA J, et al. Effects of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons on the early life stages of Japanese Medaka[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 24(36): 27670-27677.