

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2020062304

陈琳钰, 陈仙仙, 何欢, 等. 室内灰尘中多环芳烃及其衍生物的赋存与人体暴露研究进展[J]. 环境化学, 2021, 40(2): 404-415.

CHEN Linyu, CHEN Xianxian, HE Huan, et al. Occurrence and human exposure of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives in indoor dust: A review of recent studies[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(2): 404-415.

室内灰尘中多环芳烃及其衍生物的赋存 与人体暴露研究进展*

陈琳钰¹ 陈仙仙¹ 何欢^{1**} 高占啟² 彭英² 胡冠九²
 张艳霞¹ 李慧明¹ 杨绍贵¹ 李时银¹

(1. 南京师范大学环境学院, 南京, 210023; 2. 江苏省环境监测中心, 南京, 210036)

摘 要 多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)作为典型的持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)中的重要类别,具有半挥发性、生物蓄积性、长期残留性和明显的毒性(包括致癌、致畸、致突变)等特点,因此是环境中的一类重要污染物. PAHs 衍生物的赋存浓度通常比 PAHs 母体低,是直接作用的诱变剂和致癌剂,具有比 PAHs 母体更高的致癌性和致畸性,毒性作用也更为直接,近年来 PAHs 衍生物引起了越来越多的关注. 室内灰尘作为污染物的特殊载体,研究其中的 PAHs 及其衍生物的赋存、来源、人体暴露风险有重要意义. 本文基于当前国内外对室内灰尘中 PAHs 及其衍生物的研究,对室内灰尘中 PAHs 及其衍生物的赋存、来源及其人体暴露风险进行了系统综述,最后提出了现有研究的不足,并对室内灰尘中 PAHs 及其衍生物今后的研究方向进行了展望.

关键词 PAHs 及其衍生物, 室内灰尘, 赋存, 来源, 人体暴露.

Occurrence and human exposure of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives in indoor dust: A review of recent studies

CHEN Linyu¹ CHEN Xianxian¹ HE Huan^{1**} GAO Zhanqi² PENG Ying²
 HU Guanjiu² ZHANG Yanxia¹ LI Huiming¹ YANG Shaogui¹ LI Shiyin¹

(1. School of Environment, Nanjing Normal University, Nanjing, 210023, China;

2. Jiangsu Environmental Monitoring Center, Nanjing, 210036, China)

Abstract: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) is an important category of typical persistent organic pollutants (POPs). It is semi-volatile, bioaccumulative, long-term residual and toxic (e.g., carcinogenic, teratogenic, mutagenic); therefore, it is regarded as an important pollutant in the environment. Even though concentration of PAHs derivatives is usually lower than their parent PAHs, some of them have shown direct mutagenic and carcinogenic effects without transformation. In addition, PAHs derivatives exhibit higher carcinogenic and teratogenic effects than their parent PAHs. Therefore, there is an increasing concern on PAHs derivatives. Since indoor dust is one of the major carriers of pollutants into human body, it is of great significance to study the concentration level, source and human exposure risk of PAHs and their derivatives in indoor dust. Based on the

2020 年 6 月 23 日收稿(Received: June 23, 2020).

* 国家自然科学基金(41671493)和中国科学院 B 类战略性先导科技专项(XDB40020100)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41671493) and the B Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences (XDB40020100).

** 通讯联系人 Corresponding author, Tel: 025-85891755; E-mail: huanhe@njnu.edu.cn

current literature data on PAHs and their derivatives in indoor dust around the world, the concentration, source and human exposure risk of PAHs and their derivatives have been comprehensively reviewed in this study. Moreover, the unresolved problems and knowledge gap in the existing studies are identified. Finally, future study of PAHs and their derivatives in indoor dust are suggested.

Keywords: PAHs and their derivatives, indoor dust, concentration, source, human exposure risk.

据估计,成年人每天 60%—90% 的时间处于室内环境中^[1]. 室内污染物主要来源于烹饪油烟、吸烟烟雾、家具释放的有毒有害化学物质等^[2]. 室内灰尘是这些室内污染物的主要载体^[2]. 室内灰尘携带的这些有毒有害污染物可通过吸入、经手口接触摄入或经皮肤直接吸收进入人体,诱发疾病. 从 20 世纪 90 年代开始,室内灰尘中污染物的污染特征就已开始被用于研究评价室内污染物的污染状况^[3].

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是木材、煤、石油、有机高分子化合物等有机物不完全燃烧时产生的挥发性碳氢化合物,是一类典型的持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs). PAHs 具有半挥发性、生物蓄积性、长期残留性和明显的毒性(包括致癌、致畸、致突变)等特点,是环境中的一类重要污染物. 在国际癌症研究中心(IARC)公布的 94 种致癌性化合物中,PAHs 占 15 种^[4]. 在美国环境保护署(USEPA)列出的 129 种优先控制污染物中,PAHs 占 16 种^[4]. 随着对 PAHs 研究的不断深入,研究的重点也逐渐拓展到 PAHs 的衍生物. 目前,PAHs 衍生物的研究主要涉及硝基多环芳烃(nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons, NPAHs)、含氧多环芳烃(oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons, OPAHs)、氯代多环芳烃(chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons, Cl-PAHs)和溴代多环芳烃(brominated polycyclic aromatic hydrocarbons, Br-PAHs). PAHs 衍生物的含量通常比 PAHs 低,但被认为是直接作用的诱变剂和致癌剂^[5]. 与母体 PAHs(parent polycyclic aromatic hydrocarbons, pPAHs)相比,PAHs 衍生物具有更强的致癌性和致畸性,且毒性作用更直接,这使人们对 PAHs 衍生物的关注越来越多.

本文重点综述近年来国内外对室内灰尘中 PAHs 及其衍生物(包括 NPAHs、OPAHs、Cl-PAHs、Br-PAHs)的赋存、来源及人体暴露评价方面的研究,并对其今后的研究趋势进行了展望,以期为 PAHs 及其衍生物的研究提供参考.

1 室内灰尘中 PAHs 及其衍生物的赋存水平 (Concentration of PAHs and their derivatives in indoor dust)

目前,国内外对于环境中 PAHs 及其衍生物的赋存研究均有相关报道,主要集中在大气颗粒物介质,侧重于浓度水平、时空分布、来源及人体暴露风险. 近年来,国内外对室内灰尘中 PAHs 的研究也逐渐增多,但对于 PAHs 衍生物的研究资料极少. 并且,关于 PAHs 衍生物的研究主要涉及 NPAHs、OPAHs、Cl-PAHs 和 Br-PAHs. 国内外室内灰尘中 PAHs 及其衍生物的赋存水平研究见表 1.

1.1 PAHs 的赋存水平

目前,室内灰尘中 PAHs 的研究正逐渐得到重视,国内外许多地区都对室内灰尘中 PAHs 的种类、浓度水平进行了检测. 为了对 PAHs 的来源可能性进行有效的区分,室内样品采集的场所类型丰富,主要包括家庭住宅、办公室、高校、商场、医院、酒店等. 为了使室内灰尘样品更具代表性,部分研究也对是否有吸烟者、周围交通密度、城市区划、烹饪方式、取暖等因素进行了记录和对照. 由于各项研究可能的 PAHs 来源不同,检测到的 PAHs 种类也有差异,这些研究得到的 PAHs 赋存水平差异很大,总浓度跨度高达 6 个数量级. 在对我国 45 个私人住宅和 36 个公共建筑的室内灰尘中 PAHs 的检测分析中发现室内灰尘中 PAHs 的含量与地理位置(经纬度)呈显著正相关^[15]. 纬度分布表明,中国北方的取暖用煤量高于南方;经度分布表明,中国东部地区的石油和矿物燃料的使用量、人口密度和经济发展速度明显高于西部地区^[15]. 在对我国 23 省市自治区中的 45 个家庭和 36 个非家庭场所(公共场所、实验室和办公室等)的室内灰尘中 PAHs 的检测分析中也得到了基本一致的结论,研究表明家庭和非家庭场所的室内灰尘中 PAHs 含量的空间分布均呈现东北和华北地区较高,南方地区较低的趋势^[13].

表 1 国内外室内灰尘中 PAHs 及其衍生物的赋存水平研究

Table 1 The occurrence and concentration of PAHs and their derivatives in indoor dust in previous studies around the world						
地点 Location	采样时间 Year	主要化合物 Main compounds	种类 Species	浓度范围 Concentration range /(ng·g ⁻¹)	平均值(中位数*) Mean value (median)/ (ng·g ⁻¹)	参考文献 Reference
美国,北卡罗来纳州	1994—1995	PAHs	18	1250—15200	4520	[6]
美国,北卡罗来纳州	1999—2007	PAHs	9	54—11170	479 *	[7]
加拿大,渥太华	2002—2003	PAHs	13	1500—325000	29300	[8]
德国,柏林 Steglitz 地区	2004	PAHs	18	2400—21000	6400 *	[9]
科威特	2007	PAHs	15	3—2920	165	[10]
意大利,巴勒莫	2008	PAHs	16	36—34453	5111	[11]
阿塞拜疆,Sumgayit	2008	PAHs (含 18 种烷基化 PAHs)	36	700—49600 ng·m ⁻²	6100 ng·m ⁻² *	[12]
中国,山西	2008	PAHs (含 18 种烷基化 PAHs)	36	42000—6270000 ng·m ⁻²	232000 ng·m ⁻² *	[12]
美国,得克萨斯州	2008	PAHs (含 18 种烷基化 PAHs)	36	240—35300 ng·m ⁻²	1340 ng·m ⁻² *	[12]
中国,23 个省市自治区	2009	PAHs	16	1000—470000	31000	[13]
美国,得克萨斯州	2010	PAHs	16	19600—335000	124300	[14]
中国	2010	PAHs	16	1000—470000	30900	[15]
中国,香港	2010	PAHs	16	1170—25500	6180	[16]
中国,上海	2011	PAHs	18	9630—44130	13300	[2,17]
中国,台湾	2012	PAHs	22	—	107400	[18]
中国,北京	2012	PAHs	15	388—8140	—	[19]
中国,北京	2012	PAHs	15	1180—24300	8960	[20]
美国,南加州	2012	PAHs	15	163—4390	990 *	[21]
尼泊尔,4 个主要城市	2014	PAHs	16	747—4910	1320	[22]
中国,安徽省	2014	PAHs	16	520—89300	20700	[23]
中国,新乡市牧野区	2014	PAHs	15	203—9500	2100	[24]
阿尔及利亚,瓦格拉	2014—2015	PAHs	18	17—89 ng·m ⁻²	—	[25]
中国,贵州	2015	PAHs	18	2180—14200	6780	[26]
约旦,安曼	2015	PAHs	13	641—65422	—	[27]
美国	2015	PAHs	11	6170—1100740	37550	[28]
葡萄牙	2015	PAHs	11	10—8010	260	[28]
澳大利亚,2 个城市	2015	PAHs	13	—	1400	[29]
尼日利亚	2016	PAHs	16	60—111914	42177	[19]
中国,长春	2017	PAHs	16	21800—329600	—	[30]
中国,浙江	2017	PAHs	11	822.82—12740.67	2911.48	[31]
尼泊尔,4 个主要城市	2018	NPAHs	16	402—24583	649 *	[32]
尼泊尔,4 个主要城市	2018	OPAHs	3	92.2—1150	105 *	[32]
沙特阿拉伯,吉达	2018	PAHs	12	2550—9150	4020	[33]
沙特阿拉伯	2019	PAHs	13	55—16297	3715	[34]
中国,哈尔滨	2019	PAHs	12	10090—55480	30720	[35]
中国,南方	2020	Cl-PAHs	16	7.91—137	80.64	[36]
中国,南方	2020	Br-PAHs	18	8.80—399	112.08	[36]

研究表明,PAHs 的存在状态规律为低分子量的 2—3 环 PAHs 的存在方式以气相为主,4 环 PAHs 在气固两相中均有分布,而高分子量的 5—6 环 PAHs 则以颗粒态为主^[37-40]. 在对室内灰尘中 PAHs 的研究中,也证明了这一分布规律. Naspinski 等^[12]研究表明,中国和阿塞拜疆室内灰尘样品中,4 环及以

上 PAHs 的浓度均超过 PAHs 总浓度的 50%。在对我国 23 个省市自治区中的 45 个家庭和 36 个非家庭场所(公共场所、实验室和办公室等)的室内灰尘中 PAHs 的检测分析中也得到了一致的结论^[15]。该研究^[15]表明,室内灰尘中 PAHs 主要以高分子量物质(4 环及以上)为主。同时,该研究^[15]对比了 12 个室内空气与灰尘样品中 PAHs 的赋存水平,其中室内空气中的 PAHs 以低环 PAHs 为主(占总 PAHs 的 85% 以上),高环 PAHs 浓度较低,而室内灰尘中则以高环 PAHs 为主(占总 PAHs 的 66% 以上)。这一结果充分说明了不同环数 PAHs 存在形式的不同,且显著影响其在室内灰尘中的赋存。

同时,各种 PAHs 单体在室内灰尘中的赋存水平不一。Maertens 等^[41]的研究验证了这一观点。赋存浓度最高的 PAHs 包括苯并[b, k]荧蒹(Benzo[b, k]fluoranthene, BbF),荧蒹(Fluoranthene, FLA)和芘(Pyrene, PYR)。PAHs 混合物具有较高的芘(Pyrene, PYR)丰度^[42]。而赋存浓度最低的 PAHs 包括芴(Acenaphthene, ACE),芴烯(Acenaphthylene, ACY)和环戊烯并[c, d]芘(Cyclopenta[c, d]pyrene, CcdP)。造成其低浓度的部分原因可能包括这些 PAHs 的挥发性和反应性。在对我国 23 个省市自治区采集的 81 个室内灰尘样品中,USEPA 列出的 16 种优先控制的 PAHs 都有不同水平的检出,并且研究发现我国不同地域、不同场所类型所采集的室内灰尘中各种 PAHs 单体的浓度水平有明显差异^[13]。其中,苯并[b]荧蒹(Benzo[b]fluoranthene, BbF)、荧蒹(Fluoranthene, FLA)和菲(Phenanthrene, PHE)的赋存水平最高,分别为 $(6.2 \pm 19) \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $(4.3 \pm 8.1) \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $(4.2 \pm 6.9) \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$;而芴烯(Acenaphthylene, ACY)和芴(Acenaphthene, ACE)的赋存水平最低,浓度分别为 $(0.17 \pm 0.32) \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $(0.93 \pm 0.13) \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[13],最高值与最低值相差 2 个数量级,这一结果与 Maertens 等^[41]的研究结论基本一致。

通过对国内外室内灰尘中 PAHs 研究结果的分析,可以得到室内灰尘中 PAHs 在地理和时间尺度上的污染状况。在过去的 30 年中,北美地区室内灰尘中 PAHs 的总浓度有所下降(下降时间: (5.0 ± 2.3) 年)^[43]。相比之下,亚洲地区室内灰尘中 PAHs 赋存浓度保持稳定,且室内空气中 PAHs 的总浓度显著高于北美地区^[43]。其中,我国室内灰尘中的 PAHs 污染尤为突出。我国山西工业区内家庭住宅室内灰尘中 36 种 PAHs(其中包括 18 种烷基化 PAHs)的总浓度范围高达 42000—6270000 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-2}$ ^[12]。该研究同时对阿塞拜疆和美国得克萨斯州的室内灰尘进行了检测,其中 36 种 PAHs 的总浓度范围分别为 700—49600 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-2}$ 和 240—35300 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-2}$ ^[12],远远低于中国。

1.2 PAHs 衍生物的赋存水平

尽管目前国内外都有文献对 PAHs 的归趋和行为进行了研究,但针对 PAHs 衍生物的研究十分有限。此外,大部分的研究集中在 NPAHs 和 OPAHs 上,仅针对空气(携带)颗粒相;并且分析主要基于有限数量的化合物。室内灰尘中 NPAHs、OPAHs、Cl-PAHs 和 Br-PAHs 的环境浓度、归宿和行为还不清楚。

2018 年, Yadav 等^[32]首次针对尼泊尔 4 个主要城市的室内灰尘中 NPAHs 和 OPAHs 的浓度进行了检测。该研究对室内灰尘中的 26 种 NPAHs 进行了检测,仅检测出 16 种 NPAHs,总浓度范围为 402—24583 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (中位数:649 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)。先前在室内灰尘中检测到的 Σ_{16} PAHs 的浓度(1320 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)大约是该研究中 Σ_{16} NPAHs 浓度的 2 倍^[22]。而检测的 3 种 OPAHs 全部被检出,总浓度范围为 92.2—1150 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (中位数:105 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)。同时,在该研究中发现,在靠近城市或郊区居民区和机场的地点采集的室内灰尘样品中测得的 NPAHs 和 OPAHs 浓度水平较高。2020 年, Tang 等^[36]对中国南方一个典型电子垃圾拆解工业园区的 16 种 Cl-PAHs 和 18 种 Br-PAHs 进行了分析,其中 16 种 Cl-PAHs 的总浓度范围为 7.91—137 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (平均数:80.64 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$), 18 种 Br-PAHs 的总浓度范围为 8.80—399 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (平均数:112.08 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)。研究表明, Cl-PAHs 的浓度略低于 Br-PAHs,这可能是由于电子垃圾分解过程中释放了大量溴源(如溴阻燃剂),使得生成 Br-PAHs 相对容易^[44-45]。同时,电子废物拆解车间中 Cl-PAHs 和 Br-PAHs 的浓度也明显高于办公室,这进一步证实了电子废弃物处理过程是影响 Cl-PAHs 和 Br-PAHs 形成的主要因素。

目前,我国对室内灰尘中 PAHs 衍生物鲜有报道,亟需在这方面开展相关研究工作。

2 来源解析(Source apportionment)

2.1 PAHs 及其衍生物的来源分析

由于 PAHs 及其衍生物在各类室内场所的灰尘中表现出巨大的浓度赋存差异,为防止其对人体健

康的损伤和对环境的破坏,对其来源的研究至关重要. PAHs 及其衍生物来源多样,且其来源及形成过程将影响其最终组成和危害程度.

根据 PAHs 的形成过程,其来源可包括生物来源、石油来源和火成来源这 3 类. 生物来源是指 PAHs 在生物过程中产生,包括天然成岩过程. 石油来源是指各地质年代地质条件下形成的沉积物所产生的 PAHs,例如石油. 这些 PAHs 是在中等温度下长时间形成的. 成岩型 PAHs 混合物通常富含低分子量的多环芳烃(2—3 环)^[12]. 同时,这些 PAHs 具有不可替代的母体和烷基同系物. 火成来源则是指在化石燃料的不完全燃烧过程中,在高温条件下产生 PAHs,通过载体颗粒物传输^[12]. 火成来源 PAHs 以母体化合物为主,其中 3—5 环 PAHs 为主要组成部分^[2].

随着 PAHs 衍生物逐渐得到研究关注,其来源也逐渐得到了研究的重视. 但目前关于 PAHs 衍生物的源解析方法和来源的研究仍然鲜有报道,且大多数研究仅针对 NPAHs. 在对 NPAHs 的研究中发现,其与 PAHs 的形成过程相似^[46],都可在化石燃料的不完全燃烧过程中形成,燃烧过程中的高温会使 PAHs 发生亲电硝化反应,生成 NPAHs^[39]. 化石燃料的一次直接排放过程包括汽油和柴油机动车尾气排放、煤炭燃烧排放、烹饪过程和冬季供暖等. 除一次直接排放外,大气中的 PAHs 还可以与自由基发生光化学反应,二次反应主要分为两种方式^[38,47]: (1) 日间反应,PAHs 与 OH· 反应加成后,与 NO₂ 反应生成 NPAHs; (2) 夜间反应,PAHs 与 NO₃· 反应加成后,与 NO₂ 反应生成 NPAHs,其中 N₂O₅ 分解产生 NO₃ 自由基多发生在傍晚以后. 目前,NPAHs 的二次生成来源的分析已引起广泛关注.

2.2 PAHs 及其衍生物的源解析方法

来源于不同形成过程的 PAHs 的结构和组成截然不同,在污染物传输过程中 PAHs 稳定,这一特性可作为区分 PAHs 来源的依据. 根据不同污染源排放的污染物的结构和组成的差异,可以通过源解析 (Source apportionment) 的方法对来源进行定性识别,同时定量评估不同污染源的贡献率^[48]. 在目前的各项研究中,PAHs 的源解析方法主要包括来源一致性分析、特征比值 (包括 LMW/HMW 比值、多特征比值) 法溯源和主成分分析溯源. 在少量针对室内灰尘中 PAHs 衍生物的来源分析研究中,特征比值法和主成分分析法是主要的源解析方法.

来源一致性分析通常用于分析室内外 PAHs 的来源是否一致,并且可用来评估室内污染源对室内灰尘中 PAHs 的影响. 常用室内/室外浓度比 (I/O) 表示污染物迁移梯度方向的指标. 当 I/O > 1 时,表示室内源对浓度的贡献很大;当 I/O < 1 时,表示化合物的存在主要由室外源引起. Gevaio 等^[10] 研究中,I/O < 1 占 75% (范围: 0.2—1.7),表明 PAHs 主要来源于室外源,排除了大多数家庭中室内源作为室外空气源的可能性. 对于 I/O > 1 的 35% 样品,因样本数量有限,来源不明确,且很可能是多种因素的结合.

特征比值法在室内灰尘 PAHs 及其衍生物的源解析过程中运用最多. 利用不同污染源形成的污染物的结构、组成和相对含量的差异,运用特征比值法确定室内灰尘中 PAHs 及其衍生物的各种来源^[49-50]. 但特征比值法只能定性识别污染源,而无法完成定量分析,因此在源解析过程中只能作为辅助手段. 在对室内灰尘中 PAHs 进行特征比值法溯源的过程中,主要包括 LMW/HMW 比值和多特征比值. 根据 2—3 环的低分子量 PAHs 往往在石油燃料的中温不完全燃烧以及天然成岩过程中形成,而 4 环以上的高分子量 PAHs 通常在化石燃料高温燃烧及裂解中产生,可由 LMW/HMW 比值来判断 PAHs 的来源. 室内灰尘中不同成因 PAHs 的浓度和组成特征不同,因此利用室内灰尘中各种 PAHs 单体之间的比值关系,可以对其来源进行定性的确定. 在国内外的研究中,已对不同成因 PAHs 的特征比值进行了测定,结果如表 2. 在对 NPAHs 进行特征比值法源解析时,常用 2-硝基荧蒽与 1-硝基芘的比值 (2-nitrofluoranthene/1-nitropyrene, 2-NFLA/1-NPYR) 来评估一次直接排放源和二次生成来源这两种来源的相对贡献^[51]. 当 2-NFLA/1-NPYR 比值小于 5 时,表示主要来源于一次直接排放;当该比值大于 5 时,表示主要来源于二次生成^[51]. 由于 3-NFLA 在大气中的赋存很低,且远低于 2-NFLA 的赋存,在研究中常用 (2-NFLA+3-NFLA)/1-NPYR 的比值代替 2-NFLA/1-NPYR 的比值进行源解析^[38,52]. 同时,可采用 NPAHs 与 pPAHs 的比值法来分析一次直接排放源的类型,包括 1-NPYR/PYR、6-NCHR/CHR (6-硝基蒽/蒽, 6-nitrochrysene/chrysene) 和 Σ NPAHs/ Σ PAHs^[51]. 当 1-NPYR/PYR 的比值为 0.001 时,指示煤炭燃烧源,比值等于 0.36 时,指示柴油车尾气排放源,6-NCHR/CHR 的比值大于 0.1 时,代表主要来源于柴油车尾气排放源,比值小于 0.001 时,代表主要来源于煤炭燃烧源; Σ NPAHs/ Σ PAHs 代表主要来源

于煤炭燃的比值为 0.0001 时,代表主要来源于煤炭燃烧源,比值等于 0.13 时,代表主要来源于柴油车尾气排放源^[51]. 此外,2-硝基荧蒹与 2-硝基芘的比值(2-nitrofluoranthene/2-nitropyrene, 2-NFLA/2-NPYR)常用于评估由OH·和/或NO₃·引发的氧化途径,以及二次生成的 NPAHs 的气相发生和贡献. 当比值接近 10 时,表示主要来源于白天的OH·反应;当比值大于 100 时,表示主要来源于夜间NO₃·的形成途径.

表 2 各类成因对应污染源中 PAHs 的多特征比值^[2,17,53]

Table 2 Various causes correspond to the multi-feature ratio of PAHs in pollution sources^[2,17,53]

多特征比值 Multi-feature ratio	缩写 Abbreviation	石油类来源 Petroleum source	不完全燃烧来源 Incomplete combustion source	混合来源 Mixed source
荧蒹/芘	FLA/PYR	0—1	>1	—
菲/蒹	PHE/ANT	>10	0—10	—
蒹/178	ANT/178	0—0.1	>0.1	—
荧蒹/(荧蒹+芘)	FLA/(FLA+PYR)	0—0.4	0.4—0.5 ^a , >0.5 ^b	—
苯并[a]蒹/228	BaA/228	0—0.2	>0.35	0.2—0.35
茚并[1,2,3-cd]芘/(茚并[1,2,3-cd]芘+苯并[ghi]芘)	I[1,2,3-cd]P/ (I[1,2,3-cd]P+BghiP)	0—0.2	0.2—0.5 ^a , >0.5 ^b	—

注:a. 主要在石油类产品的不完全燃烧过程中形成;b. 主要在木材、煤炭和草类的不完全燃烧过程中形成.

Note: a. mainly formed during the incomplete combustion of petroleum products; b. mainly formed during the incomplete combustion of wood, coal and grasses.

主成分分析法(principal component analysis, PCA)可以定量评价各种主要污染来源的相对贡献率,是一种研究区域复杂特征源谱的途径. 各种燃烧源产生的 PAHs 都有其各自对应的特征化合物,在研究中几种判别燃烧源常用的特征化合物如表 3 所示. 该方法同样适用于 PAHs 衍生物来源的判别. 有研究表明,大气颗粒物中 NPAHs 赋存水平与车流量呈正相关,这证实了机动车排放是 NPAHs 的主要来源^[46]. 其中,1-NPYR、2-NFLO 和 6-NCHR 主要来源于柴油机排放^[54-55].

表 3 不同 PAHs 来源的特征化合物

Table 3 Diagnostic PAHs components from different PAHs sources

来源 Source	特征化合物 Diagnostic PAHs components	参考文献 Reference
原油,原煤	萘(Naphthalene, NAP)	[56-58]
煤燃烧	菲(Phenanthrene, PHE),蒹(Anthracene, ANT),荧蒹(Fluoranthene, FLA), 芘(Pyrene, PYR),茚并[1,2,3-cd]芘(Indeno[1,2,3-cd]pyrene, I[1,2,3-cd]P),	[59-60]
柴油燃烧	苯并[b/k]荧蒹(Benzo[b/k]fluoranthene, B[b/k]F),苯并[a]芘(Benzo[a]pyrene, BaP)	[61]
交通燃油排放	苯并[ghi]芘(Benzo[ghi]perylene, BghiP),菲(Phenanthrene, PHE)	[59]
焦炉	荧蒹(Fluoranthene, FLA),芴(Acenaphthene, ACT)	[11]

3 人体暴露(Human exposure)

3.1 人体暴露途径

室内灰尘是室内污染物的主要载体之一,PAHs 及其衍生物作为与人类关系密切的环境污染物,大部分高分子量的 PAHs 均具有致癌风险^[15,62-64]. 现阶段,针对室内污染物人体暴露的研究主要涉及多溴联苯醚(polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)等阻燃剂,而对室内灰尘中 PAHs 及其衍生物人体暴露水平及健康风险的评估相对较少^[65-66]. 室内灰尘和污染物的人体暴露主要是通过皮肤吸附(dermal adsorption via dust)、摄入(dust ingestion exposure)和呼吸吸入(inhalation exposure)等 3 种途径. 特别需要注意的是,儿童长时间在地面上玩耍,用手或嘴来接触物品的频率较高,因此与成年人相比,儿童更容易摄入大量的灰尘,更加加以关注.

3.2 人体暴露模型及暴露水平

PAHs 进入人体后,会进入人体不同组织(如脂肪、肝脏、肾脏、脾脏、卵巢等),并在一段时间内累

积^[34]. 长期暴露于这些化学物质中, 将导致各种健康问题, 许多研究表明暴露于多环芳烃与人类肺癌之间存在显著的正相关关系^[34]. 由于 PAHs 的致癌特性, 在研究中常采用模型对 PAHs 的暴露量 and 健康风险进行评价分析.

研究中, 大多应用 USEPA 的风险评估模型, 对儿童和成人通过呼吸吸入、灰尘摄入和皮肤吸附的途径暴露于 PAHs 及其衍生物的量进行评估^[67-71]. 在对上海市部分高校室内灰尘中 PAHs 的研究^[2,17]中, 检测并计算了各年龄人群对室内灰尘中 18 种 PAHs 的暴露风险, 实验数据表明经口摄入大于呼吸吸入. 这一研究结果与 Yadav 等^[32]的结果恰恰相反, 对尼泊尔室内灰尘的研究表明, 成人和儿童接触 NPAH 和 OPAH 的主要途径是通过皮肤接触粉尘(中位数: $13.6 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1} \text{ bw}$ 和 $36.5 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1} \text{ bw}$), 其次是吸入(中位数: $1.34 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1} \text{ bw}$ 和 $5.11 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1} \text{ bw}$)和摄入粉尘(中位数: $0.28 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1} \text{ bw}$ 和 $2.59 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1} \text{ bw}$). 与成人相比, 儿童更容易通过皮肤接触而暴露于 NPAHs 和 OPAHs 中. 同时, 由于儿童的手口行为, 作为污染物(包括 PAHs 及其衍生物)载体的室内灰尘更容易被儿童吞食. 并且, 因为儿童的体重较轻, 污染物的摄入率将高于成人.

目前, 关于室内灰尘中 PAHs 及其衍生物的人体暴露健康风险评价, 我国还存在很大不足, 现普遍用于评估的是增量终生致癌风险评价(incremental lifetime cancer risk, ILCRs)模型法^[24]. 根据 USEPA 的相关规定^[65,72-73], 可接受的致癌风险安全范围为 $\text{ILCRs} < 10^{-6}$, 存在潜在致癌风险的范围为 $10^{-6} < \text{ILCRs} < 10^{-5}$, 有较大潜在致癌风险的范围为 $10^{-5} < \text{ILCRs} < 10^{-4}$. Ali^[34]的研究评估了 PAHs 3 种暴露途径下对当地居民的潜在致癌风险, 研究表明与吸入室内空气相比, 以吸入灰尘和皮肤接触灰尘的途径接触 PAHs 导致的致癌风险较高. 曹治国等^[20]在对北京市办公室地面灰尘中 PAHs 的研究发现, PAHs 的 3 种暴露途径中 ILCRs 值表现为皮肤吸附大于摄入, 皮肤吸附是室内灰尘中 PAHs 的主要暴露途径. 同时, ILCRs 模型评价结果也显示, 办公室室内地面灰尘中 PAHs 存在潜在致癌风险^[20]. 并且, 在曹治国等^[24]对中小学生的室内灰尘中 PAHs 研究中也表明, 皮肤吸附、摄入和呼吸吸入这 3 种途径的 ILCRs 值均低于 10^{-6} , 属于可以接受的致癌风险安全范围, 但成人和儿童的 ILCR 值均在 10^{-5} — 10^{-4} 范围内, 显示有较大潜在致癌风险. 同时, 成人和儿童在 3 种暴露途径的 ILCRs 值上均表现为皮肤吸附 > 摄入 > 呼吸吸入, 这一结果表明皮肤吸附为室内灰尘中 PAHs 的主要暴露途径. 同时该研究也指出, 由于皮肤吸附、摄入和呼吸吸入这 3 种暴露途径对室内灰尘粒径的选择性是截然不同的^[74-75], 仅仅根据 ILCRs 模型分析的结果仍是局限的. 但是, 目前的大部分研究并未意识到该局限性, 仍然以同一灰尘样品中的 PAHs 检测数据来评估 3 种暴露途径的健康风险^[15,53,76], 并未考虑 3 种暴露途径在灰尘粒径选择性和生物有效性方面的差异, 这对研究结果的准确性有一定影响.

此外, 还可以通过毒性当量法对 PAHs 的致癌风险进行评估. 苯并[a]芘(benzo[a]pyrene, BaP)是被发现的第一个环境化学致癌物, 致癌性很强, 且其他高分子量 PAHs 也有致癌潜力, 包括苯并[a]蒽(BaA)、苯并[b]荧蒽(BbF)、苯并[k]荧蒽(BkF)、茚并[1,2,3-cd]芘(InP)和二苯并[a,h]蒽(DBA)^[23]. 因此, 可通过毒性当量法估算与 BaP 相对的单个 PAHs 的毒性, 以获得 BaP 当量(BaPE)^[60]. Masclet 等^[60]提出, 总 PAHs 的致癌潜力为每个单独的等效毒性当量因子(toxic equivalent factors, TEF)的总和. 李法松等^[23]的研究中, 农村家庭室内灰尘的 BaPE 值范围为 0.0048 — $4.86 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (平均浓度: $1.50 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$); 城市家庭的 BaPE 值范围为 0.090 — $5.04 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (平均浓度: $1.92 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$), 略高于农村家庭; 而公共场所的 BaPE 值范围为 0.28 — $14.37 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (平均浓度: $3.92 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$), 是农村家庭和城市家庭的 2 倍多. 分析数据表明, 公共场所的 PAHs 的毒性程度远大于家庭, 原因可能包括两方面, 一是公共场所附近通常有交通要道, 汽车尾气排放量相应增大; 二是公共场所较开放, 室内外空气流通较频繁, 易受室外环境影响. 这一结论在 Qi 等^[15]的研究中更为显著, 该研究中农村室内灰尘的 BaPE 值范围为 0.022 — $3.32 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (平均值: $0.73 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$); 城市室内灰尘的 BaP 值范围为 0.10 — $63.4 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (平均值: $3.63 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$), 其中城市灰尘样品的 BaPE 平均值几乎是农村样品的 50 倍. 同时, 在分析中发现, 3 个地点(一个来自大学, 另两个来自工厂)的 BaPE 值最高, 这表明这些公共场所的致癌风险较高. 并且, 根据这些公共场所附近的交通状况, 其中附近交通密度高的场所的室内灰尘 BaPE 值最高(平均值: $5.48 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 中值: $0.67 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$), 其次是街道(平均值: $3.84 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 中值: $0.67 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$), 然后是街道外(平均值: $0.86 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 中值: $0.51 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$). 分析中也比较了烹调方法, 其中燃煤家庭的室内(平均值:

$6.05 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 中位数: $0.70 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) 高于其他 3 种烹调方法: 生物质燃烧 (平均值: $0.50 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 中位数: $0.44 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)、气体燃烧 (平均值: $0.55 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 中位数: $0.43 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) 和电 (平均值: $0.56 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 中位数: $0.43 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)。这一研究结果表明, 交通和燃煤是影响多环芳烃致癌风险的两个主要因素, 在今后评价人类接触多环芳烃时应考虑这两个因素。

3.3 生物有效性

有机污染物在环境介质中的存在或老化会使其越来越难以被生物吸收、发挥毒性作用以及被微生物降解和修复^[77]。而目前用于测定有机污染物浓度的分析方法没有考虑污染物的有效性以及污染物的各种形态。因此, 这种方法通常高估了受污染场所中有毒化学品的暴露量和健康风险^[77]。为了有效地进行风险评价和修复, 对“生物有效性”的研究是关键^[78]。生物有效性是指污染物被生物吸收利用的程度和潜在的毒性^[2], 既代表了一种化学物质的可能的毒性和可吸收利用性, 又代表了化学物质穿过细胞膜进入细胞的可能性^[77]。污染物生物有效性的评价方法主要包括生物监测法^[2,79]、化学模型法^[80]和化学分析法^[81-82]。目前, 用于 PAHs 及其衍生物的有效性研究多采用化学法^[2,83], 但相关研究较少。

需注意的是, 对于不同生物体, PAHs 及其衍生物的生物暴露途径不同, 因此 PAHs 及其衍生物的生物有效性也有差异^[84]。对于蚯蚓, PAHs 利用的途径主要分为 2 种: 表皮吸收和吞食土壤摄入。其中, 只有那些溶解于水相或弱吸附状态的 PAHs 才会以表皮吸收的方式进入蚯蚓体内, 而较强吸附能力的 PAHs 则通过吞食等途径进入蚯蚓体内^[84]。对于微生物, 其主要暴露于水中溶解的 PAHs。对于植物, 其根部可吸收利用土壤溶液中的 PAHs, 并以被动吸收为主^[84]。而对于植物的地上部分 (包括人类和动物等), PAHs 的暴露途径则主要是通过空气和灰尘等形态进入生物体内, 该途径的生物有效性往往不同于从土壤中吸收的 PAHs 的生物有效性^[84]。因此, 对于室内灰尘中 PAHs 及其衍生物的生物有效性研究对于准确评估其对人类健康造成的风险至关重要。

由于化学方法操作简单, 结果重现性好, 易标准化, 各研究实验结果可比性好, 便于建立相对严格统一的标准化实验方法和提出科学评价体系, 因此采用化学方法模拟生物富集, 进行室内灰尘中 PAHs 的生物有效性评价的研究前景广阔^[83]。在对上海市室内灰尘中 PAHs 的研究中, 首次对室内灰尘中 PAHs 的生物有效性进行了探索^[2]。同时, 结合该研究中室内灰尘中 PAHs 污染较严重这一实际情况, 采用化学分析法, 以市售食用油作为溶剂提取室内灰尘中赋存的 PAHs, 进而模拟室内灰尘中 PAHs 进入生物体的过程, 从而对生物有效性进行预测。该研究^[2]发现, 室内灰尘中 PAHs 在食用油中的溶出量十分有限 (1.50%—2.03%), 室内灰尘中 PAHs 在食用油中的溶出量不高, 这一现象可能与灰尘的颗粒形态、碳黑类物质的性质和分配不平衡等因素有关。目前国内外尚未针对室内灰尘中 PAHs 及其衍生物的生物有效性方面投入大量研究, 可供参考的研究资料稀缺, 尚需进行进一步的研究工作, 以期揭示 PAHs 从灰尘到有机相的溶解动力学机理及其影响因素, 为准确评估室内灰尘中 PAHs 及其衍生物的人体暴露健康分析提供依据。

4 结论与展望 (Conclusion and prospects)

近年来, 室内灰尘中 PAHs 及其衍生物的环境污染问题受到国内外的广泛关注, 相关研究也在不断展开。综上所述, PAHs 及其衍生物在室内灰尘中赋存水平差异大, 来源广泛, 并对生态环境和人体健康具有潜在的威胁, 因此对室内灰尘中 PAHs 及其衍生物进行深入研究具有重要意义。目前, 我国关于室内灰尘中的 PAHs 已有一些研究, 但需要提高研究深度和广度。而对于室内灰尘中的 PAHs 衍生物 (包括 NPAHs、OPAHs、Cl-PAHs 和 Br-PAHs 等) 的研究刚刚起步, 需要投入更多的相关研究。

在整理和分析了目前的研究进展后, 认为今后应加强以下几个方面的工作: (1) 全面系统地研究 PAHs 及其衍生物的环境赋存状况, 为其来源和人体暴露风险的研究提供更全面的数据支撑; (2) 深入研究 PAHs 及其衍生物的形成机理, 为判别其来源提供可靠的科学依据; (3) 通过对室内灰尘中 PAHs 及其衍生物赋存水平和来源的研究, 优化其人体暴露和健康风险的评价方法, 为进一步控制 PAHs 及其衍生物污染提供依据; (4) 加大对室内灰尘中 PAHs 衍生物 (包括 NPAHs、OPAHs、Cl-PAHs 和 Br-PAHs 等) 的生物有效性的研究, 以填补研究中的空白。

参考文献 (References)

- [1] PEY J, QUEROL X, ALASTUEY A, et al. Source apportionment of urban fine and ultra-fine particle number concentration in a Western Mediterranean city[J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(29): 4407-4415.
- [2] 彭欢. 上海市室内灰尘中 PAHs 污染特征、来源及生态风险评估[D]. 上海:华东师范大学, 2011.
PENG H. Pollution characteristics, source identification and ecological risk assessment of PAHs in indoor dust in Shanghai[D]. Shanghai: East China Normal University, 2011 (in Chinese).
- [3] 曹治国,陈惠鑫,赵磊成,等. 室内灰尘中 PBDEs 的污染特征及人体暴露研究展望[J]. *环境科学与技术*, 2017, 40(4): 36-44.
CAO Z G, CHEN H X, ZHAO L C, et al. Pollution characteristics of PBDEs in indoor dust and human exposure: Prospects of research [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 40(4): 36-44 (in Chinese).
- [4] SHEN H Z, 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.
- [5] DURANT J L, BUSBY W F, LAFLEUR A L, et al. Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols[J]. *Genetic Toxicology; Mutation Research*, 1996, 371: 123-157.
- [6] CHUANG J C P, LYU C, WILSON N. Polycyclic aromatic hydrocarbon exposures of children in low-income families[J]. *Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 1999, 2: 85-98.
- [7] WHITEHEAD T, METAYER C, GUNIER R B, et al. Determinants of polycyclic aromatic hydrocarbon levels in house dust[J]. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, 2011, 21(2): 123-132.
- [8] MAERTENS R M, YANG X F, ZHU J P, et al. Mutagenic and carcinogenic hazards of settled house dust I: Polycyclic aromatic hydrocarbon content and excess lifetime cancer risk from preschool exposure[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(5): 1747-1753.
- [9] FROMME H, LAHRZ T, PILOTY A, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons inside and outside of apartments in an urban area[J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 326: 143-149.
- [10] GEVAO B, AL-BAHLOUL M, ZAFAR J, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor air and dust in Kuwait: Implications for sources and nondietary human exposure[J]. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2007, 53(4): 503-512.
- [11] MANNINO M R, ORECCHIO S. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor dust matter of Palermo (Italy) area: Extraction, GC-MS analysis, distribution and sources[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(8): 1801-1817.
- [12] NASPINSKI C, LINGENFELTER R, CIZMAS L, et al. A comparison of concentrations of polycyclic aromatic compounds detected in dust samples from various regions of the world[J]. *Environment International*, 2008, 34(7): 988-993.
- [13] 张凤. 我国室内环境多环芳烃残留特征源解析及人体暴露评估[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2011.
ZHANG F. Residue characteristic, source apportionment and human exposure evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor environment in China[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011 (in Chinese).
- [14] MAHLER B J, VAN M P C, WILSON J T, et al. Coal-tar-based parking lot sealcoat: An unrecognized source of PAH to settled house dust [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(3): 894-900.
- [15] QI H, LI W L, ZHU N Z, et al. Concentrations and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor dust in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 491: 100-107.
- [16] KANG Y A, CHEUNG K C, WONG M H. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different indoor dusts and their potential cytotoxicity based on two human cell lines[J]. *Environment International*, 2010, 36(6): 542-547.
- [17] PENG H, YANG Y, LIU M, et al. PAHs in indoor dust samples in Shanghai's universities: Levels, sources and human exposure[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2012, 34(5): 587-596.
- [18] KUO C Y, CHEN H C, CHENG F C, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in household dust near diesel transport routes[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2012, 34(1): 77-87.
- [19] CAO Z G, WANG M M, CHEN Q Y, et al. Spatial, seasonal and particle size dependent variations of PAH contamination in indoor dust and the corresponding human health risk[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 653: 423-430.
- [20] 曹治国,王萌萌,王小颖,等. 办公室地面灰尘中 PAHs 污染的时间变化规律及人体健康风险[J]. *生态毒理学报*, 2018, 13(3): 209-219.
CAO Z G, WANG M M, WANG X Y, et al. Time variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in floor dust from office and corresponding human health risks[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2018, 13(3): 209-219 (in Chinese).
- [21] HOH E, HUNT R N, QUINTANA P J E, et al. Environmental tobacco smoke as a source of polycyclic aromatic hydrocarbons in settled household dust[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(7): 4174-4183.
- [22] YADAV I C, DEVI N L, LI J, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in house dust and surface soil in major urban regions of Nepal: Implication on source apportionment and toxicological effect[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 616: 223-235.
- [23] 李法松,韩铖,周葆华,等. 安徽省室内降尘中多环芳烃分布及来源解析[J]. *中国环境科学*, 2016, 36(2): 363-369.
LI F S, HAN C, ZHOU B H, et al. Distribution and source analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor dust from Anhui

- Province, China[J]. *China Environmental Science*, 2016, 36(2): 363-369 (in Chinese).
- [24] 曹治国, 赵磊成, 石玉盟, 等. 新乡市家庭室内灰尘中多环芳烃的污染及人体暴露特征[J]. *环境化学*, 2017, 36(3): 463-471.
CAO Z G, ZHAO L C, SHI Y M, et al. Pollution and exposure characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor dust in Xinxiang, China[J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(3): 463-471 (in Chinese).
- [25] BOUDEHANE A, LOUNAS A, MOUSSAOUI Y, et al. Levels of organic compounds in interiors (school, home, university and hospital) of Ouargla City, Algeria[J]. *Atmospheric Environment*, 2016, 144: 266-273.
- [26] YANG Q, CHEN H G, LI B Z. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor dusts of Guizhou, southwest of China: Status, sources and potential human health risk[J]. *Plos One*, 2015, 10(2): 1-17.
- [27] THU H H, SON L T. PAHs in household floor dust collected in Amman, Jordan[J]. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, 2016, 7(2): 1-6.
- [28] ARNOLD K, TEIXEIRA J P, MENDES A, et al. A pilot study on semivolatile organic compounds in senior care facilities: Implications for older adult exposures[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 240: 908-915.
- [29] WANG X Y, BANKS A P W, HE C, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls and legacy and current pesticides in indoor environment in Australia-occurrence, sources and exposure risks[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 693: 133588.
- [30] WANG Z C, WANG S Z, NIE J Q, et al. Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor dust from varying categories of rooms in Changchun city, northeast China[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2017, 39(1): 15-27.
- [31] 张荣军, 乔培培. 室内灰尘中多环芳烃的污染特征研究[J]. *化工管理*, 2017 (3): 172.
ZHANG R J, QIAO P P. Pollution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor dust[J]. *Chemical Enterprise Management*, 2017 (3): 172 (in Chinese).
- [32] YADAV I C, DEVI N L, SINGHD V K, et al. Concentrations, sources and health risk of nitrated- and oxygenated-polycyclic aromatic hydrocarbon in urban indoor air and dust from four cities of Nepal[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 643: 1013-1023.
- [33] KADI M W, ALI N, ALBAR H M S A. Phthalates and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the indoor settled carpet dust of mosques, health risk assessment for public[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 627: 134-140.
- [34] ALI N. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor air and dust samples of different Saudi microenvironments; health and carcinogenic risk assessment for the general population[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 696: 1-7.
- [35] GAO P, LIU D T, GUO L, et al. Ingestion bioaccessibility of indoor dust-bound PAHs: Inclusion of a sorption sink to simulate passive transfer across the small intestine[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 659: 1546-1554.
- [36] TANG J, MA S, LIU R, et al. The pollution profiles and human exposure risks of chlorinated and brominated PAHs in indoor dusts from e-waste dismantling workshops: Comparison of GC-MS, GC-MS/MS and GC×GC-MS/MS determination methods[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 394: 122573-122573.
- [37] TERZI E, SAMARA C. Gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban, adjacent coastal, and continental background sites of western Greece[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(19): 4973-4978.
- [38] BAMFORD H A, BAKER J E. Nitro-polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations and sources in urban and suburban atmospheres of the Mid-Atlantic region[J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(15): 2077-2091.
- [39] HATTORI T, TANG N, TAMURA K, et al. Particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitrated derivatives in three cities in Liaoning Province, China[J]. *Environmental Forensics*, 2007, 8(1/2): 165-172.
- [40] HUANG B, LIU M, BI X H, 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.
- [41] MAERTENS R M, BAILEY J, WHITE P A. The mutagenic hazards of settled house dust: A review[J]. *Mutation Research-Reviews in Mutation Research*, 2004, 567(2/3): 401-425.
- [42] JONGENELEN F J. Benchmark guideline for urinary 1-hydroxypyrene as biomarker of occupational exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Annals of Occupational Hygiene*, 2001, 45(1): 3-13.
- [43] MA Y N, HARRAD S. Spatiotemporal analysis and human exposure assessment on polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor air, settled house dust, and diet: A review[J]. *Environment International*, 2015, 84: 7-16.
- [44] LIU R R, MA S T, LI G Y, et al. Comparing pollution patterns and human exposure to atmospheric PBDEs and PCBs emitted from different e-waste dismantling processes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 369: 142-149.
- [45] NISHIMURA C, HORII Y, TANAKA S, et al. Occurrence, profiles, and toxic equivalents of chlorinated and brominated polycyclic aromatic hydrocarbons in E-waste open burning soils[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 225: 252-260.
- [46] 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.
JANG P. Characteristics and sources of PM_{2.5}-bound PAHs, NPAHs and OPAHs in Jinan in spring[D]. Jinan, Shandong University, 2018 (in Chinese).
- [47] ALBINET A, LEOZGARZANDIA E, BUDZINSKI H, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nitrated PAHs and oxygenated PAHs in ambient air of the Marseilles area (South of France): Concentrations and sources[J]. *Science of the Total Environment*, 2007,

384; 280-292.

- [48] 王静. 杭州市空气中 PAHs 污染源及归宿研究[D]. 杭州:浙江大学, 2004.
WANG J. Sources and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air of Hangzhou[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2004 (in Chinese).
- [49] 田福林. 受体模型应用于典型环境介质中多环芳烃、二噁英和多氯联苯的来源解析研究[D]. 大连:大连理工大学, 2009.
TIAN F L. Source apportionment of persistent toxic substances in typical environmental media by receptor modeling: Polycyclic aromatic hydrocarbons, dioxins and polychlorinated biphenyls[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2009 (in Chinese).
- [50] 王震. 辽宁地区土壤中多环芳烃的污染特征、来源及致癌风险[D]. 大连:大连理工大学, 2007.
WANG Z. Regional study on soil polycyclic aromatic hydrocarbons in Liaoning: Patterns, sources and cancer risks[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2007 (in Chinese).
- [51] HAYAKAWA K. Environmental behaviors and toxicities of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Chemical & Pharmaceutical Bulletin, 2016, 64(2): 83-94.
- [52] ALBINET A, LEOZGARZANDIA 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.
- [53] YUNKER M B, MACDONALD R W, VINGARZAN R, et al. PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition[J]. Organic Geochemistry, 2002, 33(4): 489-515.
- [54] 占洁, 杨颜, 柳杜鹃, 等. 大气中硝基多环芳烃的研究进展[J]. 中国科学:地球科学, 2012, 41(1): 1-9.
ZHAN J, YANG Y, LIU D J, et al. The research progress of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere (in Chinese). Science China: Earth, 2012, 41(1): 1-9 (in Chinese).
- [55] WADA M, KIDO H, KISHIKAWA N, et al. Assessment of air pollution in Nagasaki City: Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitrated derivatives, and some metals[J]. Environmental Pollution, 2001, 115(1): 139-147.
- [56] ZAKARIA M P, TAKADA H, TSUTSUMI S, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rivers and estuaries in Malaysia: A widespread input of petrogenic PAHs[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(9): 1907-1918.
- [57] VIGURI J, VERDE J, IRABIEN A. Environmental assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Santander Bay, Northern Spain[J]. Chemosphere, 2002, 48(2): 157-165.
- [58] WANG X C, SUN S, MA H Q, et al. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao, China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2006, 52(2): 129-138.
- [59] HARRISON R M, SMITH D J T, LUHANA L. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, U. K[J]. Environmental Science Technology, 1996, 30(3): 825-832.
- [60] MASCLÉ P, BRESSON M A, MOUVIER G. Polycyclic aromatic hydrocarbons emitted by power stations, and influence of combustion conditions[J]. Fuel, 1987, 66(4): 556-562.
- [61] LI J, ZHANG G, LI X D, et al. Source seasonality of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a subtropical city, Guangzhou, South China[J]. Science of the Total Environment, 2006, 355: 145-155.
- [62] LIU J, MAN R, MA S, et al. Atmospheric levels and health risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) bound to PM_{2.5} in Guangzhou, China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2015, 100(1): 134-143.
- [63] BARBARA K, WIOLETTA R K O, KRZYSZTOF K. Seasonal variations in health hazards from polycyclic aromatic hydrocarbons bound to submicrometer particles at three characteristic sites in the heavily polluted polish region[J]. Atmosphere, 2015, 6(1): 1-20.
- [64] KHANAL R, FURUMAI H, NAKAJIMA F. Toxicity assessment of size-fractionated urban road dust using ostracod *Heterocypris incongruens* direct contact test[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 264: 53-64.
- [65] SHI G T, CHEN Z L, BI C J, et al. A comparative study of health risk of potentially toxic metals in urban and suburban road dust in the most populated city of China[J]. Atmospheric Environment, 2011, 45(3): 764-771.
- [66] JAMHARI A A, SAHANI M, LATIF M T, et al. Concentration and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in PM₁₀ of urban, industrial and semi-urban areas in Malaysia[J]. Atmospheric Environment, 2014, 86: 16-27.
- [67] YADAV I C, DEVI N L, LI J, et al. Possible emissions of POPs in plain and hilly areas of Nepal: Implications for source apportionment and health risk assessment[J]. Environmental Pollution, 2017, 220: 1289-1300.
- [68] US EPA Exposure factors handbook 2011 edition (Final)[M]. Washington DC: National Center for Environmental Assessment W D, Immediate Office, Moya J, 2011.
- [69] PAWAR G, ABDALLAH A E, SÁA E V D, et al. Dermal bioaccessibility of flame retardants from indoor dust and the influence of topically applied cosmetics[J]. Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology, 2016, 27(1): 100-105.
- [70] CEQUIER E, IONAS A C, COVACI A, et al. Occurrence of a broad range of legacy and emerging flame retardants in indoor environments in Norway[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(12): 6827-6835.
- [71] ABOUELWAF A M, PAWAR G, HARRAD S. Human dermal absorption of chlorinated organophosphate flame retardants; implications for human exposure[J]. Toxicology & Applied Pharmacology, 2016, 291: 28-37.

- [72] TAO S, LI X R, YANG Y, et al. Dispersion modeling of polycyclic aromatic hydrocarbons from combustion of biomass and fossil fuels and production of coke in Tianjin, China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(15): 4586-4591.
- [73] OBIRI S, COBBINA S J, ARMAH F A, et al. Quantification and characterization of vehicle-based polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in street dust from the Tamale metropolis, Ghana[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2011, 18(7): 1166-1173.
- [74] 曹治国,余刚,吕香英,等. 北京市典型室内外灰尘中重金属的粒径和季节变异特征及人体暴露评估[J]. *环境科学*, 2016, 37(4): 1272-1278.
- CAO Z G, YU G, LÜ X Y, et al. Particle size distribution, seasonal variation characteristics and human exposure assessment of heavy metals in typical settled dust from Beijing[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(4): 1272-1278 (in Chinese).
- [75] CAO Z G, YU G, CHEN Y S, et al. Particle size; A missing factor in risk assessment of human exposure to toxic chemicals in settled indoor dust[J]. *Environment International*, 2012, 49: 24-30.
- [76] WANG W, HUANG M J, KANG Y, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban surface dust of Guangzhou, China: Status, sources and human health risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(21): 4519-4527.
- [77] ALEXANDER M. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(20): 4259-4265.
- [78] EHLERS L J, LUTHY R G. Contaminant bioavailability in soil and sediment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(15): 295-302.
- [79] 王海黎,陶澍. 生物标志物在水环境研究中的应用[J]. *中国环境科学*, 1999, 19(5): 421-426.
- WANG H L, TAO S. Application of biomarkers in aquatic environmental research[J]. *China Environmental Science*, 1999, 19(5): 421-426 (in Chinese).
- [80] SIJM D, KRAAIJ R, BELFROID A. Bioavailability in soil or sediment: Exposure of different organisms and approaches to study it[J]. *Environmental Pollution*, 2000, 108(1): 113-119.
- [81] HERMENS J L M, HERINGA M B, TER LAAK T L. Bioavailability in dose and exposure assessment of organic contaminants in (Eco) toxicology[J]. *Journal of Toxicology and Environmental Health-Part a-Current Issues*, 2007, 70(9/10): 727-730.
- [82] SCHIRMER K, TANNEBERGER K, KRAMER N I, et al. Exploring the role of dosing procedure and chemical properties in in vitro assays using a fish gill cell line[J]. *Comparative Biochemistry and Physiology a-Molecular & Integrative Physiology*, 2009, 153(2): S89-S89.
- [83] 陈珊,许宜平,王子健. 有机污染物生物有效性的评价方法[J]. *环境化学*, 2011, 30(1): 158-164.
- CHEN S, XÜ Y P, WANG Z J. Methods for evaluating the bioavailability of organic contaminants in environments[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(1): 158-164 (in Chinese).
- [84] 徐慧,仓龙,周东美,等. 土壤中多环芳烃生物有效性的化学评价方法研究进展[J]. *广东农业科学*, 2010, 37(5): 81-84.
- XÜ H, CANG L, ZHOU D M, et al. Progress on the chemical assessment methods of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) bioavailability in soil[J]. *Guangdong Agricultural Science*, 2010, 37(5): 81-84 (in Chinese).