

10.7524/AJE.1673-5897.20171129001

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)

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

曹治国^{1,2,*}, 王萌萌¹, 王小颖¹, 李逍逍¹, 孟雪洁¹, 王世华¹, 节建业¹,
董夏妍¹, 苗正¹, 袁广轩¹, 沈墨海^{1,#}

1. 河南师范大学环境学院, 黄淮水环境污染与防治教育部重点实验室, 河南省环境污染控制重点实验室, 新乡 453007

2. 清华大学环境学院, 新兴有机污染物控制北京市重点实验室, 北京 100084

收稿日期: 2017-11-29 录用日期: 2018-04-02

摘要: 为探究室内地面灰尘中 15 种多环芳烃(PAHs)污染的时间变化规律,于 2012 年 3—7 月对北京市一座办公楼内的某办公室进行了每周一次的连续高密度灰尘样品采集。利用高效液相色谱-荧光检测器检测 15 种 PAHs 含量。结果表明,该办公室内灰尘样品中 Σ PAHs 浓度范围为 $1\text{ }180\sim24\text{ }300\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均浓度为 $8\text{ }960\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。总体上,检出的 PAHs 以 3 环 PAHs 为主, 其中菲占 PAHs 总量的 59% 以上,其次是 4 环和 5 环 PAHs, 4 环 PAHs 中䓛占的比重最高,约占 4 环 PAHs 总量的 34%。该办公室内灰尘中 Σ PAHs 的浓度存在显著的时间变化差异, 总体表现为 Σ PAHs 浓度随气温升高而降低的趋势。源解析结果显示, 机动车排放源、石油源、木材与煤燃烧是北京市室内灰尘中 PAHs 的主要来源。健康风险评估结果显示, $ILCR_{\text{皮肤接触}} > ILCR_{\text{手口摄入}}$, 且 CR 均值大于 10^6 , 说明该采样点的 PAHs 污染存在“潜在致癌风险”。

关键词: 室内地面灰尘; 多环芳烃; 时间变化; 健康风险; 北京市

文章编号: 1673-5897(2018)3-209-11 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Time Variation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Floor Dust from Office and Corresponding Human Health Risks

Cao Zhiguo^{1,2,*}, Wang Mengmeng¹, Wang Xiaoying¹, Li Xiaoxiao¹, Meng Xuejie¹, Wang Shihua¹,
Jie Jianye¹, Dong Xiayan¹, Miao Zheng¹, Yan Guangxuan¹, Shen Mohai^{1,#}

1. Henan Key Laboratory for Environmental Pollution Control, Key Laboratory for Yellow River and Huai River Water Environment and Pollution Control, Ministry of Education, School of Environment, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China

2. Beijing Key Laboratory for Emerging Organic Contaminants Control, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Received 29 November 2017 accepted 2 April 2018

Abstract: In order to explore the time variation of fifteen polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) pollution in floor surface dust, dust samples were collected once a week from Mar to July in typical Beijing office in 2012. Fif-

基金项目: 国家自然科学基金(21607038); 中国博士后科学基金(2015M570629, 2016T90668); 河南师范大学科学基金(5101219170802); 河南师范大学国家级科研项目培育基金(2016PL14); 河南省高等学校重点科研项目(16A610002, 17A610007)

作者简介: 曹治国(1984-), 男, 博士, 研究方向为持久性污染物的环境行为与人体暴露, E-mail: wq11ab@163.com

* 通讯作者(Corresponding author), E-mail: wq11ab@163.com

共同通讯作者(Co-corresponding author), E-mail: mohaishen@163.com

teen types of PAHs were detected by means of HPLC-FLD (High Performance Liquid Chromatography-Fluorescence Detector). The results showed that Σ PAHs concentrations ranged from 1 180 to 24 300 ng·g⁻¹, and the average concentration was 8 960 ng·g⁻¹. In a word, detected PAHs were mainly composed of 3 ring congeners, in which PHE accounted for more than 59% of the total content, followed by the 4-ring and 5-ring congeners, and CHR accounted for the highest proportion (34%) of 4-ring PAHs. Additionally, Σ PAHs concentrations of floor surface dust decreased with the increase of temperature for the investigated office, indicating its significant time course. The results of source apportionment showed that the emission of motor vehicles, petroleum sources, the combustion of wood and coal were the primary sources of PAHs present in floor surface dust. Health risk assessment results indicated that $ILCR_{dermal\ contact} > ILCR_{ingestion}$, and the mean value of CR was higher than 10^{-6} . In conclusion, PAHs pollution in the sampling site has potential carcinogenic risk to the staffs in the office.

Keywords: office dust; polycyclic aromatic hydrocarbons; time variation; health risk; Beijing

多环芳烃(PAHs)是一类广泛分布于大气、沉积物、土壤、灰尘、植被、水体等环境介质中含有2个或2个以上苯环的痕量有机污染物^[1],难降解、可长期滞留在各种环境介质中并且具有致癌、致畸、致突变作用^[2]。人可通过呼吸、皮肤接触及手-口摄食等多种途径对灰尘中蕴含的PAHs产生暴露^[3]。

室内灰尘是一种复杂的混合物,室外颗粒物流动进入室内环境是室内灰尘的一个极为重要的来源,从而也使得灰尘成为各种污染物的“储藏库”^[4]。由于人们的绝大多数时间在室内度过,所以室内灰尘中的PAHs污染对人体暴露的贡献可能远高于室外环境介质。一些PAHs被美国环境保护署(USEPA)和中国列为优先污染物,其在环境中的污染特征及潜在环境风险引起了人们的持续关注。

随着我国社会经济的发展,室内灰尘中PAHs的污染呈加重趋势^[5],近年来针对污染严重的北京、上海、广州、天津等地区各环境介质中PAHs的污染特征、来源解析、影响因素及健康风险等内容的研究日趋增多^[6-12]。关于大气颗粒物中PAHs污染随季节变化规律的相关研究也见于数篇报道^[7, 9, 13-15],但是关于室内灰尘中PAHs随时间变化规律的相关研究却鲜见报道。PAHs在环境介质中赋存特征的时间变化,直接影响其人体暴露及健康风险随时间的变化规律,因而亟需加强室内灰尘中PAHs污染随时间变化规律的相关研究,从而获得人体健康风险的时间变化规律以提高风险评价结果的准确性和完整性。

本研究选取北京市某办公大楼的办公室内地面降尘为研究对象,于2012年3—7月进行每周一次的连续高密度灰尘样品采集,系统探讨了办公室内灰尘中PAHs随时间变化的污染特征、污染来源、人

体暴露特征及健康风险,为PAHs的室内污染防治提供参考数据。

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 样品采集

限于长期采样过程中采样点选取的实际困难及其他客观因素,本研究选取一间大型办公室为采样点,该采样点位于北京市四环与五环之间的海淀区成府路临街写字楼8楼。周围主要是住宅区和教学区,无工业污染排放源。办公室面积为140 m²,有办公人员25人,室内没有特定PAHs污染源、无人抽烟且通风状况良好。依据该办公室的除尘习惯,对该办公室每周进行一次采样,采样时间为2012年3月—7月。灰尘样品直接从办公室吸尘器除尘袋中取得,共采集了22个样品,每次获得样品大约为20 g。记录每一个样品的采集日期并将其放入食品级聚乙烯塑料袋中,放入冰箱密封保存。

1.2 实验仪器与试剂

仪器:1252型高效液相色谱仪(美国Waters公司);RV-05型旋转浓缩蒸发仪(德国IKA有限公司);KQ-502B型高功率数控超声波清洗器(昆山超声仪器有限公司);干式氮吹仪(上海比朗仪器制造有限公司);PAHs专用色谱柱(美国Accustandard Co有限公司)。试剂:15种PAHs的混合标准溶液(美国Ultra Scientific Inc公司);甲醇、丙酮、二氯甲烷、正己烷,色谱纯(美国Dikma公司);无水硫酸钠、层析硅胶,分析纯(北京化学试剂有限公司),无水硫酸钠使用前经450℃灼烧6 h,保存在干燥器中备用;氧化铝(天津大学科威公司)。

1.3 样品处理及PAHs的测定

将采集的22个灰尘样品用尼龙筛进行筛分并取粒径<50 μm部分,然后从每个样品中准确称取

0.5 g, 置于离心管中, 加入回收率指示物200 ng和30 mL体积比为1:1的正己烷/丙酮的混合液, 然后进行30 min的超声萃取, 超声萃取后的样品以4 000 r·min⁻¹进行20 min的离心分离。将上述的超声萃取操作重复2次, 取3次超声萃取后的上清液于旋转蒸发器蒸馏瓶中蒸发至约1 mL。后将溶剂置换为正己烷并用滴管将样品加入层析柱(自上而下依次为1 cm的无水硫酸钠、12 cm的硅胶和6 cm氧化铝)。用0.5 mL正己烷清洗样品瓶3次, 然后把清洗液转移到层析柱, 用40 mL体积比为1:1的正己烷/二氯甲烷的混合液对层析柱进行洗脱, 将洗脱液于30 °C条件下恒温旋转蒸发至约1 mL, 用柔和的氮气吹至近干, 最后用甲醇定容至1 mL待测。

利用高效液相色谱-荧光检测器检测分析PAHs, 以甲醇-水作为流动相, 在流速为1 ml·min⁻¹的梯度洗脱程序下运行。对于每一次运行, 考虑到单个PAH的各种荧光特性, 荧光检测器的波长程序如下($\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}$): 280/334 nm 0~9 min (NAP); 292/324 nm 9~10.8 min (ACE); 268/308 nm 10.8~11.6 min (FLO); 292/366 nm 11.6~13.0 min (PHE); 253/402 nm 13.0~14.2 min (ANY); 360/460 nm 14.2~15.2 min (FLA); 336/376 nm 15.2~17.5 min (PYR); 268/383 nm 17.5~22.0 min (BaA, CHR); 296/408 nm 22.0~29.0 min (BbF, BkF, BaP); 300/410 nm 29.0~36.0 min (DahA, BghiP); 302/506 nm 36.0 min 直到结束(IcdP)。注射量为20 μL, 基于六点校正曲线进行PAHs的定量分析。

1.4 数据的质量保证和质量控制

PAHs的测定过程遵守严格的质量控制。试剂空白未检出待测物, 各PAHs基质的加标回收率和检出限的具体数值如表2所示。

1.5 暴露模型与参数

不同室内介质中的污染物会通过不同的途径进入人体而产生人体暴露风险。室内灰尘中的PAHs主要通过皮肤接触、手口摄入、呼吸吸入这3种途径产生暴露^[16]。本研究采用增量终生致癌风险评价(IL-CRs)模型法对北京市办公室内地面灰尘中PAHs的健康风险进行评估^[10, 17], 由于地面降尘的粒径一般由纳米级至2 mm, 悬浮粒子的粒径为0至100 μm, 因此降尘不能用来表示悬浮颗粒, 使用降尘中的PAHs浓度评估呼吸途径是不适当的, 因此本文对皮肤接触和摄入的风险评估进行了研究, 具体计算方式如下:

皮肤接触暴露途径:

$$\text{ILCR}_{\text{皮肤接触}} = \text{CSF}_{\text{皮肤接触}} \times \sqrt[3]{\frac{\text{BW}}{70}} \times \frac{\text{CS} \times (\text{SA} \times \text{AF}) \times (\text{EF} \times \text{ED} \times 10^{-6}) \times \text{ABS}}{\text{BW} \times \text{AT}}$$

手口摄入暴露途径:

$$\text{ILCR}_{\text{手口摄入}} = \text{CSF}_{\text{手口摄入}} \times \sqrt[3]{\frac{\text{BW}}{70}} \times \frac{\text{CS} \times \text{IR}_{\text{手口摄入}} \times (\text{EF} \times \text{ED} \times 10^{-6})}{\text{BW} \times \text{AT}}$$

$$\text{CS} = \sum C_i \times \text{TEF}_i$$

$$\text{CR} = \sum (\text{ILCR}_{\text{皮肤接触}} + \text{ILCR}_{\text{手口摄入}})$$

上式中的各个变量取值如表1所示, 在计算PAHs混合物的致癌风险时, 采用各种PAHs相对于BaP的毒性当量因子(TEFs), 将PAHs混合物的浓度转化为BaP当量浓度^[18], 各PAH单体的毒性当量因子值如表2所示。CS表示灰尘中PAHs的当量浓度之和, CSF_{皮肤接触}、CSF_{手口摄入}分别取值25.0、7.30 (mg·kg⁻¹·d⁻¹)⁻¹^[19-22], 参照美国EPA关于室内灰尘中PAHs的相关健康风险评估标准^[23-25]。

表1 风险评估相关参数

Table 1 Parameters for risk assessment

| 参数 Parameter | 物理意义 Physical meaning | 单位 Unit | 取值 Short-cut process |
|--------------------|-----------------------------------|----------------------------------|----------------------|
| BW | 体重 Body weight | kg | 55.9 |
| ED | 暴露时间 Exposure duration | year | 7 |
| EF | 暴露频率 Exposure frequency | d·year ⁻¹ | 350 |
| IR _{手口摄入} | 灰尘摄入率 Intake rate | mg·d ⁻¹ | 100 |
| SA | 暴露皮肤表面积 Dermal surface exposure | cm ² ·d ⁻¹ | 5 000 |
| AF | 皮肤附着因子 Dermal adherence factor | mg·cm ⁻² | 0.2 |
| ABS | 皮肤吸收因子 Dermal adsorption fraction | 无量纲 Dimensionless | 0.1 |
| AT | 平均暴露时间 Averaging life span | year | 70 |

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 办公室内灰尘中PAHs的浓度与组分特征

表2列出了15种PAHs浓度分布的统计数据,15种PAHs的检出率均为100%。22个室内灰尘样品中PHE所占比重最高,平均浓度为 $5\text{ 310 ng}\cdot\text{g}^{-1}$,占PAHs总量的59.3%。ANT和FLO所占比重较低,平均浓度分别为 $24.7\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $50.5\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,分别占PAHs总量的0.28%、0.56%。较强致癌物质BaP的浓度范围为 $65.1\sim 590\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,平均浓度为 $195\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,占PAHs总量的2.18%。

本研究根据苯环的数目将上述15种PAHs分成2环、3环、4环、5环和6环五类。有研究表明,PAHs的致癌毒性会随着苯环数目的增多而增强^[26]。由图1可知,采集的22个北京市办公室内灰尘样品中PAHs组成呈现为3环>4环>5环>6环>2环,其中3环高达23.5%~80.6%,即低环类占PAHs总量的比重较大。Mai等^[27]的研究显示,通常低环类PAHs来源于石油类污染和木柴、生物质、煤等在低温条件下的不完全燃烧。

表2 办公室内灰尘中PAHs的浓度水平
Table 2 The concentrations of PAHs in office dust

| PAHs | 最大值 | 最小值 | 平均值 | 检出率 Relevance ratio | 毒性当量因子 Toxic equivalence factor | 检出限/(ng·g ⁻¹) | 加标回收率/% The tagged recovery/% |
|---|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|
| | /($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) | /($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) | /($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) | | | Detection limit/(ng·g ⁻¹) | |
| | Max | Min | Mean | | | | |
| 萘(NAP) Naphthalene | 668 | 47.4 | 292 | 100% | 0.001 | 0.13 | 57.1 |
| 二氢苊(ANY) Acenaphthylene | 731 | 16.2 | 203 | 100% | 0.001 | 0.18 | 60.4 |
| 芴(FLO) Fluorene | 160 | 12.2 | 50.5 | 100% | 0.001 | 0.09 | 64.7 |
| 菲(PHE) Phenanthrene | 13 300 | 447 | 5 310 | 100% | 0.001 | 0.08 | 93.6 |
| 蒽(ANT) Anthracene | 60 | 6.5 | 24.7 | 100% | 0.01 | 0.06 | 84.5 |
| 荧蒽(FLA) Fluoranthene | 732 | 76.5 | 257 | 100% | 0.001 | 0.08 | 91.2 |
| 芘(PYR) Pyrene | 989 | 82.5 | 384 | 100% | 0.001 | 0.04 | 103 |
| 苯并[a]蒽(BaA) Benzo[a]anthracene | 771 | 92.4 | 308 | 100% | 0.1 | 0.06 | 94 |
| 䓛(CHR) Chrysene | 1 190 | 83.4 | 484 | 100% | 0.01 | 0.06 | 94.8 |
| 苯并[b]荧蒽(BbF) Benzo[b]fluoranthene | 1 920 | 42.7 | 401 | 100% | 0.1 | 0.07 | 91.7 |
| 苯并[k]荧蒽(BkF) Benzo[k]fluoranthene | 447 | 19.2 | 181 | 100% | 0.1 | 0.06 | 89.4 |
| 苯并[a]芘(BaP) Benzo[a]pyrene | 590 | 65.1 | 195 | 100% | 1 | 0.11 | 86.6 |
| 二苯并[a,h]蒽(DahA) Dibenz[a,h]anthracene | 954 | 68.9 | 315 | 100% | 1 | 0.09 | 83.3 |
| 苯并[1,2,3-cd]芘(IcdP) Indeno[1,2,3-cd]pyrene | 1 630 | 98.4 | 485 | 100% | 0.1 | 0.11 | 82.8 |
| 苯并[ghi]芘(BghiP) Benzo[ghi]pyrene | 154 | 19.4 | 66.3 | 100% | 0.01 | 0.11 | 84.9 |
| Σ PAHs | 24 300 | 1 180 | 8 960 | - | - | - | - |

国内外几个城市关于室内PAHs的平均浓度数值见表3。张凤^[34]和Qi等^[35]的研究表明,我国23个省市81个不同地区室内灰尘中16种PAHs浓度均值范围为400~30 900 ng·g⁻¹。本研究所涉及的办公室内灰尘中ΣPAHs浓度范围为1 180~24 300 ng·g⁻¹,平均浓度为8 960 ng·g⁻¹,处于全国中等水平。与国内某些地区相比,本研究室内灰尘中PAHs平均浓度低于上海(12 500 ng·g⁻¹)、安徽(20 700 ng·g⁻¹)、南京(21 100 ng·g⁻¹)等地,而高于河南省新乡市家庭灰尘(2 100 ng·g⁻¹)。与国外某些城市相比,本

研究所涉及办公室内灰尘中PAHs的平均浓度远低于加拿大渥太华地区(12 900 ng·g⁻¹)、美国德克萨斯州(27 400 ng·g⁻¹)、美国俄亥俄州(47 400 ng·g⁻¹)等,高于意大利巴勒莫地区(5 110 ng·g⁻¹)、美国加利福尼亚州南部(911 ng·g⁻¹)等,与美国华盛顿地区室内灰尘中PAHs的污染水平相当(8 380 ng·g⁻¹)。

2.2 PAHs的时间变化规律

本研究通过连续高密度采集的22个灰尘样品中ΣPAHs浓度随时间变化规律如图2所示。结果表明,ΣPAHs浓度在北京市办公室灰尘中呈现明显

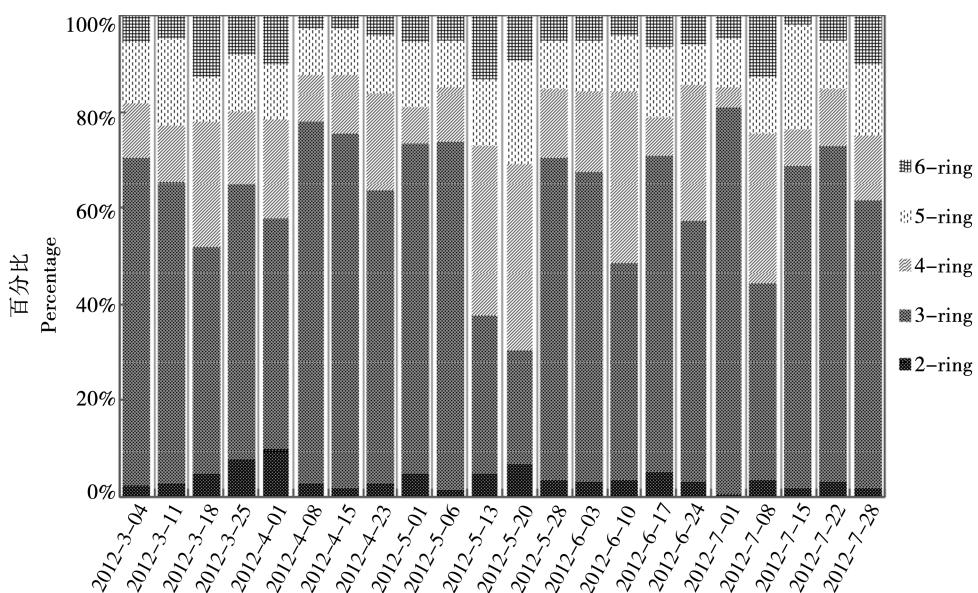


图1 办公室灰尘样品中PAHs的组分特征

Fig. 1 The component characteristics of PAHs in the office dust

表3 国内外不同城市室内灰尘中PAHs平均浓度比较

Table 3 Comparison of average PAHs concentration in indoor dust from China and abroad

| 国家 Country | 城市/省份 City/Province | 最小值/(ng·g ⁻¹) Min/(ng·g ⁻¹) | 最大值/(ng·g ⁻¹) Max/(ng·g ⁻¹) | PAHs的平均浓度/(ng·g ⁻¹) The mean concentration of PAHs/(ng·g ⁻¹) | 数据来源 Data sources |
|---------------|--------------------------|--|--|---|----------------------|
| 中国 China | 北京 Beijing | 1 180 | 24 300 | 8 960 | 本研究 This study |
| 中国 China | 上海 Shanghai | 9 840 | 21 400 | 12 500 | [11] |
| 中国 China | 安徽 Anhui | 5 200 | 89 300 | 20 700 | [5] |
| 中国 China | 南京 Nanjing | 184 | 280 395 | 21 100 | [28] |
| 中国 China | 新乡 Xinxiang | 203 | 9 500 | 2 100 | [2] |
| 美国 America | 德克萨斯州 Texas | 1 040 | 194 000 | 27 400 | [29] |
| 美国 America | 俄亥俄州 Ohio | 500 | 500 000 | 47 400 | [30] |
| 美国 America | 华盛顿 Washington | 5 400 | 22 800 | 8 380 | [30] |
| 美国 America | 加州南部 Southern California | 163 | 4 390 | 911 | [31] |
| 加拿大 Canada | 渥太华 Ottawa | 1 500 | 325 000 | 12 900 | [32] |
| 意大利 Italy | 巴勒莫地区 Palermo region | 36 | 34 500 | 5 110 | [33] |

的时间变化,即随着气温的升高办公室内 Σ PAHs 浓度逐渐降低,3—4 月份与 5—7 月份室内灰尘中 Σ PAHs 浓度存在显著性差异。从整体来看,3—4 月份的 Σ PAHs 浓度较高,而这个时间段气温较低,平均气温在 18 ℃左右, Σ PAHs 浓度变化范围为 5 400 ~18 500 ng·g⁻¹, Σ PAHs 平均浓度为 12 800 ng·g⁻¹。而 5—7 月份的 Σ PAHs 浓度较低,而这个时间段气温较高,平均气温在 31 ℃左右, Σ PAHs 浓度变化范围为 2 520~9 670 ng·g⁻¹, Σ PAHs 平均浓度为 5 730 ng·g⁻¹。这种时间差异产生的原因可能有:冬季城市供暖等人为活动产生的 PAHs 提高了大气环境 PAHs 的污染程度,外源 PAHs 通过通风系统进入室内,致使 PAHs 在室内的积累量增加。同时,由于 PAHs 总体上挥发性较弱,较低的气温会导致这类污染物更多地分配到地面灰尘中。此外,冬季雾霾频发,静稳的气象条件不利于污染物扩散,这也有可能增加了地面 PAHs 的沉积和积累。本研究针对同一采样点进行连续高密度采样,增加了实验数据的可靠性。同时,由图 2 可知,除了整体的时间变化规律之外,PAHs 浓度也呈现出一定的基于某些偶然因素的不规律波动,出现这种不规律波动的原因可能是:第一,污染源源强度发生变化,进而通过通风系统,导致地面灰尘中 PAHs 的浓度发生了变化。第二,室内灰尘的量在人为的干扰下发生了变化,进而导

致 PAHs 的浓度发生了量变。第三,气象变化因素,导致 PAHs 的浓度偏高或偏低。第四,其他随机性误差,如采样过程中存在的某些不确定因素可能会引起 PAHs 定量发生偏差。由于其产生原因的复杂性,本研究不做过多的讨论。由此也说明众多研究通常使用的单点瞬时采样的方法获取数据具有一定的不确定性^[5, 11],甚至可能存在数倍的误差(图 2)。

2.3 来源解析

多环芳烃的来源分为自然来源与人为来源,其中人为来源是其主要来源^[15]。目前用于解析各种环境介质中 PAHs 来源的方法主要有比值法、主成分分析法(PCA)、CMB 受体模型以及比值法与 PCA 联用法等。其中,比值法、主成分分析法(PCA)简单易行,应用广泛,能定性识别 PAHs 污染来源^[14]。如周颖等^[15]用比值法与 PCA 联用法判别武汉秋冬季大气 PM_{2.5} 中多环芳烃的来源,Franco 等^[36]利用比值法与 PCA 联用法分析里约热内卢道路灰尘中 PAHs 的来源,Peng 等^[22]利用比值法与 PCA 联用法解析北京城市土壤中 PAHs 的来源,段二红等^[37]利用比值法分析石家庄市大气颗粒物中 PAHs 的来源。本研究采用 PAHs 特征比值法与 PCA 联用法分析北京市办公室灰尘中 PAHs 的来源。Contini 等^[38]研究发现,选择较易挥发的 PAHs 进行比值法来源分析时,其结果存在显著差异。因此本研究选择较难挥

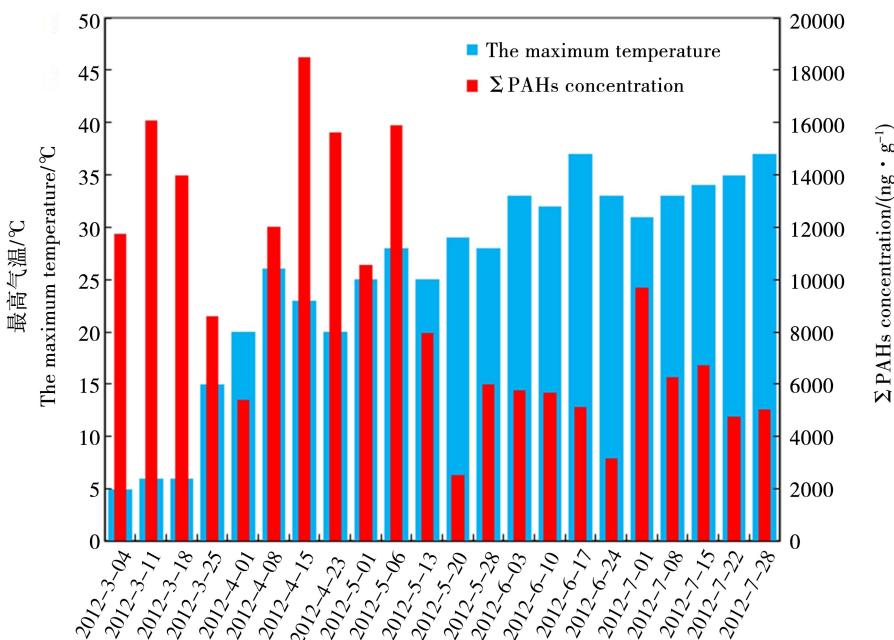


图 2 办公室灰尘中 PAHs 总含量的时间变化及其与气温变化的关系

Fig. 2 Seasonal variation of PAHs in office dust and its relationship with air temperature

发、吸附在颗粒物上的PAHs(如BaA和Chr、InP和BghiP、Flu和Pyr、BaP和BghiP)降低实验分析误差^[39-41]。结果如表4所示,本研究冬春季节与夏季BaA/(BaA+Chr)的特征比值均大于0.24,说明北京市办公室内灰尘中PAHs受到明显的机动车排放源的影响。夏季BaP/BghiP的比值为3.01,同样说明交通源对造成PAHs污染有重要影响。冬春季节与夏季Flu/(Flu+Pyr)的比值均接近0.4,所以石油源为主要污染源。由此说明,交通过程的油品泄露及燃烧是该办公室内灰尘中PAHs的主导性来源。本研究

冬春季节与夏季InP/(InP+BghiP)的比值均大于0.5,表明PAHs在一定程度上也受到木材、煤燃烧排放源的影响。

根据PCA分析结果显示(图3),主成分1和主成分2分别占总变量的50.2%和20.9%。采集的大部分灰尘样品与主成分1有显著相关性,因子1中FLA、PYR、BaA、CHR等组分具有较高的载荷值,因此因子1可能为机动车尾气排放源,即交通源是其主要来源。因子2中,PHE、Ant等组分具有较高的载荷值,因子2可能是煤、木材燃烧排放源。PCA分

表4 办公室内灰尘中PAHs的特征比值

Table 4 The characteristic ratios of PAHs in office dust

| PAHs特征比值 Characteristic ratios of PAHs | 比值 Ratio | 污染来源 Pollution source | 冬春季节 Winter and spring season | 夏季 Summer | 数据来源 Data sources |
|---|-------------|--|----------------------------------|--------------|----------------------|
| BaA/(BaA+Chr) | < 0.2 | 石油源 Petroleum source | | 0.37 | 0.39 [15] |
| | 0.2~0.35 | 煤燃烧 Coal combustion | | | |
| | > 0.35 | 机动车排放源 Vehicle emission source | | | |
| BaP/BghiP | 0.3~0.44 | 交通源 Traffic source | 2.60 | 3.01 | [37] |
| | 0.46~0.81 | 柴油车排放源 Diesel vehicle emission source | | | |
| | 0.9~6.6 | 燃煤 Coal combustion | | | |
| Fla/(Fla+Pyr) | < 0.4 | 石油泄漏挥发 Evaporation of petroleum spills | 0.38 | 0.41 | [42] |
| | 0.4~0.5 | 石油燃烧 Oil combustion | | | |
| | > 0.5 | 煤和生物质燃烧 Coal and biomass combustion | | | |
| InP/(InP+BghiP) | < 0.2 | 石油源 Petroleum source | 0.91 | 0.86 | [42] |
| | 0.2~0.5 | 燃烧、机动车排放 Combustion, motor vehicle emission | | | |
| | > 0.5 | 木材、煤燃烧 Wood, coal combustion | | | |

表5 办公室人员在不同暴露情形下的ILCRs值和CR值

Table 5 The ILCRs value and CR value for office staff under different exposure scenarios

| | CS/(ng·g ⁻¹) | ILCR _{皮肤接触} | ILCR _{手口摄入} | CR |
|----------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 最小值 Min | 161 | 6.41×10 ⁻⁷ | 1.87×10 ⁻⁷ | 8.28×10 ⁻⁷ |
| 最大值 Max | 2 050 | 8.16×10 ⁻⁶ | 2.38×10 ⁻⁶ | 1.05×10 ⁻⁵ |
| 平均值 Mean | 660 | 2.63×10 ⁻⁶ | 7.66×10 ⁻⁷ | 3.40×10 ⁻⁶ |

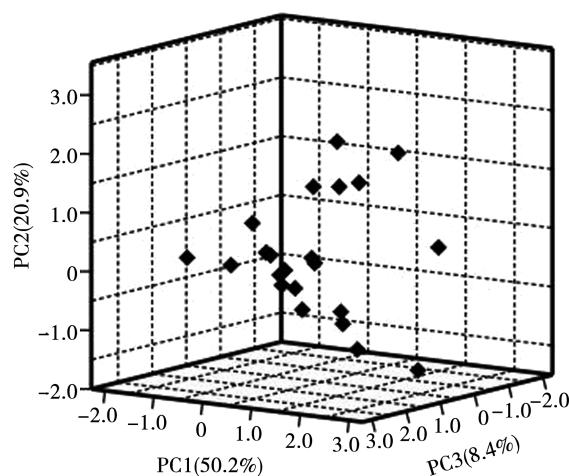


图3 办公室灰尘中PAHs的主成分分析

Fig. 3 Results of principal component analysis (PCA) for PAHs in office dust

析结果与比值法结果一致。由此可见,在没有室内污染源的情况下,来自室外的PAHs同样会在室内积累并对室内环境造成污染,故而要降低室内环境PAHs的暴露风险,需要加强对室外PAHs排放的控制。冬春季节与夏季中PAHs污染来源未呈现显著的时间变化规律,说明冬春季节与夏季办公室灰尘中PAHs的主要污染源变化不大。

2.4 污染评价及人体健康风险评估

根据美国EPA相关规定^[23-25],致癌风险安全范围为ILCRs<10⁻⁶,潜在致癌风险范围为10⁻⁶<ILCRs<10⁻⁴。2种暴露途径的ILCRs值如表5所示,ILCR_{皮肤接触}值范围为6.41×10⁻⁷~8.16×10⁻⁶,ILCR_{手口摄入}值范围为1.87×10⁻⁷~2.38×10⁻⁶,皮肤接触、手口摄入这2种暴露途径的ILCRs值在10⁻⁶左右,属于潜在致癌风险范围。办公室人员的CR值在8.28×10⁻⁷~1.05×10⁻⁵,且CR均值大于10⁻⁶,表明有潜在致癌风险。由表5可以看出ILCR_{皮肤接触}>ILCR_{手口摄入},说明皮肤接触是办公室灰尘中PAHs暴露的主要途径。ILCRs数据的波动范围即人体致癌风险范围,反映了致癌风险随时间变化的波动情况,同时也反映了人体对PAHs的暴露风险具有时间变化,不同时段采样分析所获得的数据之间可能存在较大的偏差,进而说明在室内降尘中PAHs污染及人体健康风险研究中通过单点单次采样所获得的评估数据存在一定的随机性,仅仅以一个样品来进行风险评估的相关研究需要考虑到这个问题,这也是本研究对今后研究的一点启示。

综上所述:

(1)北京市室内灰尘中15种PAHs全部检出,ΣPAHs浓度范围为1180~24300 ng·g⁻¹,平均浓度为8960 ng·g⁻¹,处于国内不同地区室内灰尘中PAHs平均浓度的中等水平,其中PHE的含量及污染水平明显高于其他单体PAH。

(2)北京市室内灰尘中PAHs组成以3环为主,占PAHs总量的62.4%,其次是4环,占PAHs总量的16.0%,2环所占比例最低。多特征比值法与PCA结果显示,北京市室内灰尘中PAHs主要受交通源和燃烧源的影响,且冬春季节与夏季中PAHs污染来源未呈现显著的时间变化。

(3)通过持续高密度采样,发现了北京市室内灰尘中PAHs污染更加细致连贯的时间变化规律,3—4月PAHs的含量较高,6—7月PAHs的含量较低,总体呈现:春、冬季>夏季。

(4)北京市室内灰尘中的PAHs暴露的3种途径中ILCRs值表现为ILCR_{皮肤接触}>ILCR_{手口摄入},皮肤接触是该办公室内灰尘中PAHs的主要暴露途径,健康风险评价结果表明,北京市办公室内灰尘中PAHs存在潜在致癌风险。同时,办公室内灰尘中PAHs的污染及相应健康风险存在明显时间和不规律波动,说明瞬时单点采样所得的风险评估结果存在可能高达数倍的误差。

通讯作者简介:曹治国(1984-),男,博士,主要研究方向为持久性污染物的环境行为与人体暴露,发表学术论文50余篇。

共同通讯作者:沈墨海(1984-),女,博士,主要研究方向为新型污染物环境过程与效应,发表学术论文10余篇。

参考文献(References):

- [1] Buehler S S, Hites R A. The Great Lakes' integrated atmospheric deposition network [J]. Environmental Science and Technology, 2002, 36(17): 354-359
- [2] 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)
- [3] Whitehead T, Metayer C, Buffler P, et al. Estimating exposures to indoor contaminants using residential dust [J]. Journal of Exposures Science and Environmental Epidemiology, 2002, 12(1): 1-10

- miology, 2011, 21: 549-564
- [4] Jing Y, Hu X, Yves U J, et al. Status source and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in street dust of an industrial city, NW China [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2014, 106: 11-18
- [5] 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)
- [6] 吴水平, 左谦, 兰天, 等. 天津地区冬季总悬浮颗粒物中PAHs污染特征[J]. 环境科学, 2004, 25(4): 13-17
- Wu S P, Zuo Q, Lan T, et al. PAHs in airborne particles from Tianjin in winter season [J]. Environmental Science, 2004, 25(4): 13-17 (in Chinese)
- [7] 谭吉华, 毕新慧, 段菁春, 等. 广州市大气可吸入颗粒物(PM_{10})中多环芳烃的季节变化[J]. 环境科学学报, 2005, 25(7): 855-862
- Tan J H, Bi X H, Duan J C, et al. Seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmospheric inhalable particulate matter (PM_{10}) in Guangzhou [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2005, 25(7): 855-862 (in Chinese)
- [8] 魏志成, 常彪, 邱炜珣, 等. 北京市民居室内气态PAHs浓度及其影响因素[J]. 环境科学, 2007, 28(9): 2074-2079
- Wei Z C, Chang B, Qiu W X, et al. Concentrations and influencing factors of gaseous polycyclic aromatic hydrocarbons in residential air in Beijing [J]. Environmental Science, 2007, 28(9): 2074-2079 (in Chinese)
- [9] 王英锋, 张姗姗, 李杏茹, 等. 北京大气颗粒物中多环芳烃浓度季节变化及来源分析[J]. 环境化学, 2010, 29(3): 369-374
- Wang Y F, Zhang S S, Li X R, et al. Seasonal variation and source analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons concentrations in atmospheric particulates in Beijing [J]. Environmental Chemistry, 2010, 29(3): 369-374 (in Chinese)
- [10] Wang W, Huang M, 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
- [11] Peng H, Yang L, 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: 587-596
- [12] Feng J L, Li X Y, Zhao J H, et al. Distribution, transfer, and health risks of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil-wheat systems of Henan Province, a typical agriculture province of China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 24: 18195-18203
- [13] 李军, 张干, 郜士华. 广州市大气中多环芳烃分布特征、季节变化及其影响因素[J]. 环境科学, 2004, 25(3): 7-13
- Li J, Zhang G, Qi S H. Characteristics and seasonal variations and influence factors on polycyclic aromatic hydrocarbons in Guangzhou City [J]. Environmental Science, 2004, 25(3): 7-13 (in Chinese)
- [14] 李志刚, 周志华, 李少艾, 等. 深圳市大气中多环芳烃的污染特征与来源识别[J]. 中国环境科学, 2011, 31(9): 1409-1415
- Li Z G, Zhou Z H, Li S A, et al. Pollutant characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Shenzhen atmosphere [J]. China Environmental Science, 2011, 31(9): 1409-1415 (in Chinese)
- [15] 周颖, 周家斌, 王磊, 等. 武汉秋冬季大气 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃的分布特征及来源[J]. 生态环境学报, 2013, 22(3): 506-511
- Zhou Y, Zhou J B, Wang L, et al. Spatial distribution and source apportionment of PAHs in $PM_{2.5}$ during autumn and winter in Wuhan [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2013, 22(3): 506-511 (in Chinese)
- [16] Soltani N, Keshavarzi B, Moore F, et al. Ecological and human health hazards of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in road dust of Isfahan metropolis, Iran [J]. Science of the Total Environment, 2015, 505: 712-722
- [17] Cao Z G, Liu J Q, Luan Y, et al. Distribution and ecosystem risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Luan River, China [J]. Ecotoxicology, 2010, 19: 827-837
- [18] 刘薇薇, 塔娜, 赵星华, 等. 内蒙古呼和浩特市大气TSP和 PM_{10} 中PAHs的健康风险评价[J]. 生态毒理学报, 2015, 10(6): 154-158
- Liu W W, Tana, Zhao X H, et al. Health risk assessment of PAHs in atmospheric TSP and PM_{10} of Hohhot of Inner Mongolia [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2015, 10(6): 154-158 (in Chinese)
- [19] Jamhari A A, Sahani M, Latif M T, et al. Concentration and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in PM_{10} of urban, industrial and semi-urban areas in Malaysia [J]. Atmospheric Environment, 2014, 86: 16-27

- [20] Hu G, Luo X, Li F, et al. Organochlorine compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediment from Baiyangdian Lake, North China: Concentrations, sources profiles and potential risk [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(2): 176-183
- [21] Saeedi M, Li L Y, Salmanzadeh M. Heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons: Pollution and ecological risk assessment in street dust of Tehran [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 227: 9-17
- [22] Peng C, Chen W P, Liao X L, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils of Beijing: Status, sources, distribution and potential risk [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(3): 802-808
- [23] Tao S, Li X, 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 and Technology*, 2006, 40(15): 4586-4591
- [24] Shi G, Chen Z, Bi C, 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
- [25] 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
- [26] 张树才, 张巍, 王开颜, 等. 北京东南郊大气中多环芳烃的相分配及其致癌毒性表征[J]. 生态环境, 2006, 15(6): 1165-1169
Zhang S C, Zhang W, Wang K Y, et al. Phase distribution and carcinogenic of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in the southeastern suburb of Beijing, China [J]. *Ecology and Environment*, 2006, 15(6): 1165-1169 (in Chinese)
- [27] Mai B X, Qi S H, Zeng E Y, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the coastal region off Macao, China: Assessment of input sources and transport pathways using compositional analysis [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(21): 4855-4863
- [28] 崔媛, 刘茂, 陈悦娇, 等. 南京市某城区部分居室室内降尘中多环芳烃的污染水平及其影响因素[J]. 南京医科大学学报:自然科学版, 2012, 32(9): 1328-1333
Cui Y, Liu M, Chen Y J, et al. Levels and influence factors of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban house dust of Nanjing [J]. *Acta Universitatis Medicinalis Nanjing: Natural Science*, 2012, 32(9): 1328-1333 (in Chinese)
- [29] Mahler B J, Metre P C V, Wilsonil J T, et al. Coal-tar-based parking lot sealcoat: An unrecognized source of PAH to settled house dust [J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44(3): 894-900
- [30] 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): 401-425
- [31] Hoh E, Hunt R N, Quintana P J, et al. Environmental tobacco smoke as a source of polycyclic aromatic hydrocarbons in settled household dust [J]. *Environmental Science and Technology*, 2012, 46: 4174-4183
- [32] Maertens R M, Yang X F, Zhu J P, et al. Mutagenic and carcinogenic hazards of settled house dust: Polycyclic aromatic hydrocarbon content and excess lifetime cancer risk from preschool exposure [J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42: 1747-1753
- [33] 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: 1801-1817
- [34] 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[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011: 1-74
Zhang F. Residue characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons and evaluation of human exposure in China [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011: 1-74 (in Chinese)
- [35] 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
- [36] Franco C F J, de Resende M F, de Almeida Furtado L, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in street dust of Rio de Janeiro and Niteroi, Brazil: Particle size distribution, sources and cancer risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 599-600: 305-313
- [37] 段二红, 张微微, 李璇, 等. 石家庄市采暖期大气颗粒物中PAHs污染特征[J]. 环境科学研究, 2017, 30(2): 193-201
Duan E H, Zhang W W, Li X, et al. Characteristics of PAHs in fine atmospheric particulate matter in Shijiazhuang City in heating season [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2017, 30(2): 193-201 (in Chinese)
- [38] Contini D, Gambaro A, Belosi F, et al. The direct influence of ship traffic on atmospheric PM_{2.5}, PM₁₀ and PAH in Venice [J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92(9): 2119-2129
- [39] 李杏茹, 郭雪清, 刘欣然, 等. 2007年春节期间北京大

- 气颗粒物中多环芳烃的污染特征[J]. 环境科学, 2008, 29(8): 2099-2104
- Li X R, Guo X Q, Liu X R, et al. Pollution characteristic of PAHs in atmospheric particles during the spring festival of 2007 in Beijing [J]. Environmental Science, 2008, 29(8): 2099-2104 (in Chinese)
- [40] Akyuz M, Cabuk H. Gas-particle partitioning and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Zonguldak, Turkey [J]. Science of the Total Environment, 2010, 408(22): 5550-5558
- [41] 王超, 张霖琳, 刀谞, 等. 京津冀地区城市空气颗粒物中多环芳烃的污染特征及来源[J]. 中国环境科学, 2015, 35(1): 1-6
- Wang C, Zhang L L, Dao X, et al. Pollution characteristics and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates of Beijing-Tianjin-Hebei Region, China [J]. China Environmental Science, 2015, 35 (1): 1-6 (in Chinese)
- [42] 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 ◆