

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019032502

甄晓龙, 刘刚, 李久海, 等. 南京化工园区道路尘中邻苯二甲酸酯的时空变化和风险评估[J]. 环境化学, 2020, 39(2): 531-541.

ZHEN Xiaolong, LIU Gang, LI Jiuhai, et al. Spatial-temporal variation and risk assessment of phthalic acid esters in road dust of Nanjing chemical industry park[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(2): 531-541.

南京化工园区道路尘中邻苯二甲酸酯的 时空变化和风险评估*

甄晓龙^{1,2,3} 刘刚^{1,2,3**} 李久海^{1,2,3}
徐慧^{1,2,3} 吴丹^{1,2,3}

(1. 大气环境与设备技术协同创新中心, 南京, 210044; 2. 江苏省大气环境监测与污染控制重点实验室, 南京, 210044;
3. 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 南京, 210044)

摘要 在秋季和冬季节分别在南京化工园区主、次干道采集道路尘, 采集的道路尘经 200 目筛子过筛后经分离装置采集道路尘中 PM_{2.5}, 用二氯甲烷和甲醇(2:1, V/V)提取有机物, 用气质联用仪(GC-MS)测定了 6 种邻苯二甲酸酯(phthalate esters, PAEs)类化合物, 分析了 PAEs 化学组成的时空变化, 确定了 PAEs 的潜在来源和评估了 PAEs 的健康风险. 结果表明: 秋季和冬季道路尘中 PAEs 含量分别为 106.47±67.54 μg·g⁻¹ 和 51.19±30.88 μg·g⁻¹. 秋季, PAEs 污染物主要以邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯(di(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP)和邻苯二甲酸二异丁酯(di-isobutyl phthalate, DiBP)为主; 而冬季, PAEs 污染物主要以 DEHP 和邻苯二甲酸二丁酯(di-n-butyl phthalate, DnBP)为主. 秋季, 邻苯二甲酸二甲酯(dimethyl phthalate, DMP)含量最少; 而冬季, 邻苯二甲酸二乙酯(diethyl phthalate, DEP)含量最少. 通过进一步分析发现, 秋季和冬季 PAEs 的来源有所不同, 秋季来源于人类日常生活的占比高于冬季, 而冬季来源于增塑剂的占比高于秋季. 这种差异主要集中在高分子量 PAEs. 秋季, 次干道和主干道道路尘中 PAEs 含量分别为 120.69±79.21 μg·g⁻¹ 和 97.58±71.99 μg·g⁻¹; 而冬季, 次干道和主干道道路尘中 PAEs 含量分别为 60.02±46.88 μg·g⁻¹ 和 45.67±24.11 μg·g⁻¹. 主、次干道中 PAEs 的浓度差异是由 PAEs 的物理化学性质和降解、采样点位置、道路特点和排放源等多种因素协同影响. 主成分分析(principal component analysis PCA)结果表明, PAEs 污染物主要来源于塑料产品中的增塑剂和人类日常生活. 使用美国环境保护署(US. EPA 1989, 1996, 2001)建立的评估体系评价儿童和成人的非致癌和致癌风险. 儿童和成人的非致癌总风险(HI)均低于安全阈值 1.0, 说明化工园区道路尘中 PAEs 非致癌风险较小. 人体暴露于化工园区道路尘中 DEHP 致癌风险分别为 9.16×10⁻⁷、1.15×10⁻⁶、4.26×10⁻⁷ 和 5.78×10⁻⁷ (秋季主干道、秋季次干道、冬季主干道和冬季次干道), 除秋季次干道道路尘 PM_{2.5} 中 DEHP 的致癌风险大于 1×10⁻⁶, 其他均小于 1×10⁻⁶, 表明该地区的致癌风险处于可接受范围, 但仍不能忽视 DEHP 致癌风险的长期效应.

关键词 道路尘, PM_{2.5}, 邻苯二甲酸酯(PAEs), 源解析, 健康风险评估.

Spatial-temporal variation and risk assessment of phthalic acid esters in road dust of Nanjing chemical industry park

ZHEN Xiaolong^{1,2,3} LIU Gang^{1,2,3**} LI Jiuhai^{1,2,3} XU Hui^{1,2,3} WU Dan^{1,2,3}

(1. Collaborative Innovation Center of Atmospheric Environment and Equipment Technology, Nanjing, 210044, China;
2. Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control, Nanjing, 210044, China;
3. School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing, 210044, China)

2019 年 3 月 25 日收稿(Received: March 25, 2019).

* 国家自然科学基金(41073019)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(41073019).

** 通讯联系人, Tel: 13404127736, E-mail: liugang650104@sina.com

Corresponding author, Tel: 13404127736, E-mail: liugang650104@sina.com

Abstract: In autumn and winter, road dust was collected on the arterial roads and sub-arterial roads of Nanjing Chemical Industry Park and sieved with 200 mesh. The PM_{2.5} in road dust was collected subsequently by using separation device. Then, the organics in PM_{2.5} were extracted with dichloromethane and methanol (2:1, V/V); Finally, the six phthalates (PAEs) were determined by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) to further analyzed the spatio-temporal variation of PAEs chemical composition, determine the potential sources of PAEs and evaluate the carcinogenic risk of industrial residents exposed to PAEs. Results showed that the concentrations of PAEs in autumn and winter were 106.47±67.54 μg·g⁻¹ and 51.19±30.88 μg·g⁻¹, respectively. In autumn, di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and di-isobutyl phthalate (DiBP) were main PAEs; while DEHP and di-n-butyl phthalate (DnBP) were dominant in winter. In autumn, the content of dimethyl phthalate (DMP) was the least; while, diethyl phthalate (DEP) was the least in winter. The sources of PAEs in autumn and winter were different, especially for high molecular weight PAEs. The proportion of human daily activities was higher than that in winter, and the proportion of plasticizers in winter was higher than that in autumn. In autumn, the PAEs content in road dust of sub-arterial road and arterial road were 120.69 ± 79.21 μg · g⁻¹ and 97.58 ± 71.99 μg · g⁻¹, respectively. In winter, the PAEs content in road dust of sub-arterial road and arterial road were 60.02±46.88 μg · g⁻¹ and 45.67 ± 24.11 μg · g⁻¹, respectively. Besides, the difference of PAEs between arterial and sub-arterial roads were synergistically influenced by various factors, such as the physicochemical properties and degradation of PAEs, samplings site location, road characteristics and emission sources. Principal Component Analysis (PCA) results showed that the sources of PAEs were: the plasticiser in plastic products; human daily activities. Non-carcinogenic and carcinogenic risks for children and adults were assessed by using evaluation system established by the United States Environmental Protection Agency (US.EPA 1989, 1996, 2001). The non-carcinogenic total risk (HI) of PAEs for children and adults were below the safety threshold of 1.0. It showed that the non-carcinogenic risk of PAEs in road dust at chemical industry park was less. The cancer risk exposed to DEHP of human at chemical park were 9.16×10⁻⁷, 1.15×10⁻⁶, 4.26×10⁻⁷ and 5.78×10⁻⁷(arterial road in autumn, sub-arterial road in autumn, arterial road in winter and sub-arterial road in winter). Except for the cancer risk in road dust of sub-arterial road in autumn, the others were less than 1×10⁻⁶ that indicated the cancer risk was within the acceptable range in this areas, but the long-term effects of cancer risk could not be ignored.

Keywords:road dust, PM_{2.5}, phthalate esters, source analysis, health risk assessment.

道路尘是道路表面上有机和无机污染物以颗粒物的形式沉积后形成的,也是表征城市环境质量的重要指标之一^[1].道路尘来源广泛,产生机理复杂,主要来源为大气降尘、路面老化破损、土壤飘散、机动车行驶及尾气排放、生物残骸、城市垃圾和工业排放等^[2-3].道路尘通过风或车辆再次悬浮到大气中,影响大气环境质量和危害人体健康^[4].研究表明小粒径的细颗粒物,极易通过人体呼吸道进入并沉积在肺泡内,进而引发人体内的呼吸道疾病及心血管疾病^[5-6].此外,细颗粒物粒径小,但具有较大的比表面积和较强的吸附性,吸附了大量重金属、有机物和病毒的道路尘将增加人体患癌机率^[7].所以控制道路尘已成为治理城市大气颗粒物污染和提高局部地区空气质量的重点^[8].有研究表明街道类型不同道路尘间存在显著差异^[9-10],道路尘也具有一定的季节差异^[11].Amato 等^[8]研究发现,交通区道路尘中细颗粒物含量持续增加,工业区内道路尘污染日趋严重.研究表明颗粒物引起的环境污染不仅与其浓度有关,而且还与颗粒物的粒径大小有关.一般而言,粒径较小的颗粒物具有更大的比表面积容易吸附更多污染物并最终富集于肺泡^[12].

邻苯二甲酸酯(PAEs)是一类广泛应用于塑料、化妆品、建筑材料、家居装饰、交通运输、服装、食品包装和医疗等的有机化合物^[13-14].由于人类活动日益剧烈和塑料制品的广泛使用导致 PAEs 广泛存在于

大气^[12,15]、水体^[16]、空气^[14,17]、道路尘^[18-19]和土壤^[20].研究表明,PAEs 的同系物破坏哺乳动物的激素平衡,PAEs 对人的生殖和分泌系统效应产生干扰效应.PAEs 是一类具有致畸、致癌和致突变的环境激素类污染物^[21].美国环境保护署已将邻苯二甲酸二甲酯(dimethyl phthalate, DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(diethyl phthalate, DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(di-n-butyl phthalate, DnBP)、邻苯二甲酸丁苄酯(benzyl butyl phthalate, BBP)、邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯(di(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP)和邻苯二甲酸二正辛酯(di-n-octyl phthalate, DnOP)列为优先环境污染物.PAEs 及其污染防治成为大气污染研究的重点和难点.

到目前为至,对化工园区内的道路尘 PM_{2.5} 中 PAEs 化学组成的时空变化和健康风险评估未展开过研究.华东地区第二大化工园区,是工业区与交通区的复合区域,不仅工业生产会产生大量颗粒物,而且工业交通运输也会增加颗粒物的排放量.本文研究了南京化工园区道路尘 PM_{2.5} 中 6 种 PAEs (DMP、DEP、DnBP、邻苯二甲酸二异丁酯(di-isobutyl phthalate, DiBP)、DEHP 和 DnOP)化学组成、时空分布、潜在污染来源及人体健康风险,对探究工业区 PAEs 污染水平及人体健康风险具有重要意义,也为该区域今后污染治理提供一定的理论依据.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 采样点

南京作为中国东部第二大城市,是一个发展快速和经济发达的工业城市.该地区属亚热带季风气候,气候相对温和,秋季气温和降水量分别为 19.2—27.3 ℃ 和 88 mm;而冬季气温和降水量分别为 2.1—11.5 ℃ 和 40 mm.南京化学工业园作为中国第二大石化基地,位于南京市六合区.本研究区域选定的南京市化学工业园,是以发展石油化工为主的化学工业园区.园区总面积 45 平方公里,主要生产石油与天然气化工、基本有机化工原料、精细化工、高分子材料、生命医药、新型化工材料六大领域的系列产品.本研究在南京化工园区内根据道路类型,分别在主、次干道上每隔 500—1000 m 布置 1 个采样点,主干道布置 16 个采样点,次干道布置 12 个采样点,一共布置 28 个采样点采集道路尘(图 1).

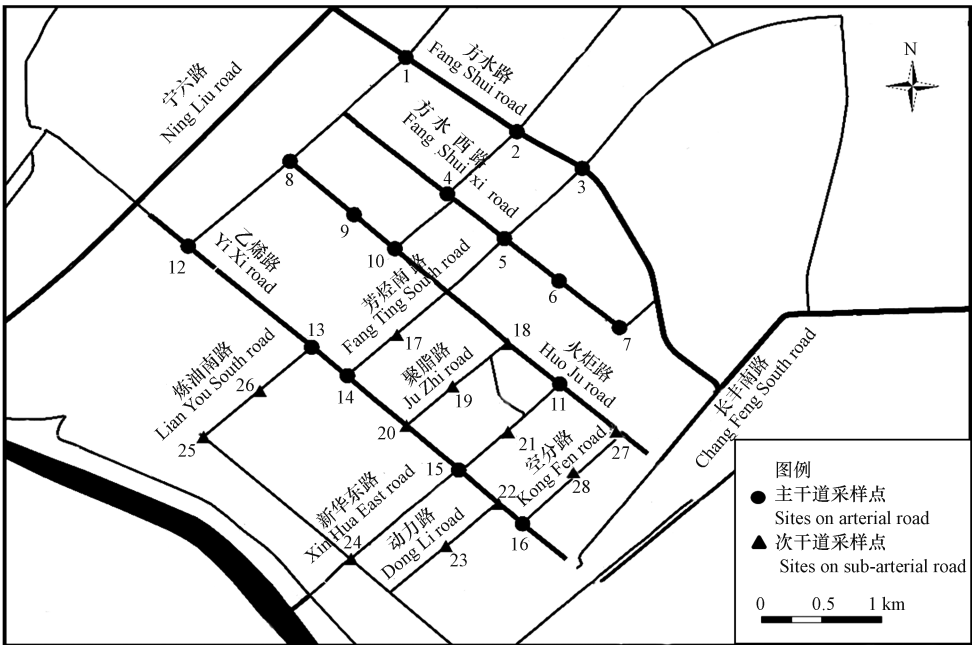


图 1 采样点分布

Fig.1 The distribution of sampling sites

1.2 样品采集和 PM_{2.5} 分离

在秋季(2017 年 11 月 1—2 日)和冬季(2018 年 1 月 14—15 日)沿着机动车道或非机动车道的边缘

宽(0.5 m)×长(30 m)的范围内用清洗干净的芒草扫把和不锈钢簸箕采集 5—8 个不连续的小样,后将小样制成混合样,秋季和冬季共采集 56 个道路尘样品.采样前至少连续 7 d 没有降水,除去道路尘样中各种杂物后,将其用清洗烘干的聚乙烯密封袋包装.尘样经筛分(粒径≤75 μm)处理后冷冻保存.然后,将 100 g 尘样放入再悬浮系统,保持风机风速和采样流量分别为 21.9 m·s⁻¹和 28.3 L·min⁻¹采集 15min,将 PM_{2.5}分离到玻璃纤维滤膜(孔径 0.22 μm).最后,将 PM_{2.5}样品用铝箔包裹冷冻保存在冰箱中.再悬浮系统主要由风机、集尘器、安德森八级颗粒物撞击采样器和抽气泵组成.

1.3 PAEs 提取与测定

用于萃取和气相色谱/质谱(GC-MS)分析的二氯甲烷、甲醇、乙酸乙酯均为色谱纯级.邻苯二甲酸二甲酯(dimethyl phthalate, DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(diethyl phthalate, DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(di-*n*-butyl phthalate, DnBP)、邻苯二甲酸二异丁酯(di-*n*-isobutyl phthalate, DiBP)、邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯(di(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP)和邻苯二甲酸二正辛酯(di-*n*-octyl phthalate, DnOP)标准样品由上海阿拉丁生化科技股份有限公司提供.将玻璃微纤维滤膜放入离心管并加入 15 mL 二氯甲烷/甲醇(2/1, V/V),在室温下超声 15min,以 2500 r·min⁻¹离心 3 min 后将上清液移入 50 mL 圆底烧瓶中,重复提取 3 次.然后,通过旋转蒸发仪将提取物浓缩至约 3 mL,用氮吹仪在 40 ℃氮吹至近干.最后,用乙酸乙酯定容至 100 μL.GC-MS 所用色谱柱为 Agilent HP-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm)非极性石英毛细管色谱柱,载气(He)流量 1 mL·min⁻¹,气化温度 300 ℃,进样量 2 μL.升温程序:初始温度 100 ℃,保持 1 min,以 8 ℃·min⁻¹升温至 300 ℃,保持 39 min.根据目标化合物质谱图的匹配度定性,选择其特征离子色谱峰用外标法定量.

1.4 主成分分析与风险评估

主成分分析(principal component analysis PCA)作为一种多元统计方法已被广泛应用于识别环境污染物的来源,如多环芳烃^[19]、PAEs^[22]和持久性有机污染物^[23].本研究是通过 PCA 对 6 种 PAEs 含量进行分析,并推断道路尘 PM_{2.5}中 PAEs 污染物来源.基于 PCA 分析需要 $n > 30 + (V+3)/2$ (其中 n = 样本数和 V = 变量数)以获得更可靠的结果^[24].考虑本研究样本数有限,所以将所有采样点进行 PCA 分析.主成分分析提取解释样本总体方差的主要因子,选择各因子中荷载较大的 PAEs 单体为源示踪剂^[25].

在 6 种优先 PAEs 中,DMP,DEP,DBP 和 DnOP 被认为是非癌症化合物,而 DEHP 存在癌症风险.人体暴露于吸附了大量 PAEs 的道路尘中,污染物通过摄入、吸入和皮肤接触等途径进入人体并对人体健康产生一定的危害.使用美国 EPA(1989,1996,2001)建立的评估体系评价儿童和成人的非致癌和致癌风险.用(1)—(3)公式计算 PAEs 摄入、吸入和皮肤接触等 3 种暴露途径的日均暴露量(average daily dose ADD).

$$ADD_{\text{摄入}} = C \times \frac{\text{IngR} \times \text{EF} \times \text{ED}}{\text{BW} \times \text{AT}} \times \text{CF}$$

(1)

$$ADD_{\text{吸入}} = C \times \frac{\text{InhR} \times \text{EF} \times \text{ED}}{\text{BW} \times \text{AT} \times \text{PEF}}$$

(2)

$$ADD_{\text{皮肤}} = C \times \frac{\text{SA} \times \text{AF} \times \text{ABS} \times \text{EF} \times \text{ED}}{\text{BW} \times \text{AT}} \times C$$

(3)

$$\text{HQ} = \frac{\text{ADD}}{\text{RfD}}$$

(4)

$$\text{HI} = \sum \text{HQ}$$

(5)

ADD_{摄入}, ADD_{吸入}和 ADD_{皮肤}分别表示经过摄入、吸入和皮肤接触途径的日均暴露量(mg·kg⁻¹·d⁻¹); C 表示各种 PAEs 含量(mg·kg⁻¹);IngR 表示摄取率(mg·d⁻¹);EF 表示暴露频率(d·a⁻¹);ED 表示暴露年限(a);BW 表示平均体重(kg);AT 表示平均暴露时间(d);CF 为转换因子;InhR 表示吸入率(m³·d⁻¹);PEF 为颗粒物排放因子(m³·kg⁻¹);SA 为暴露皮肤面积(cm²);AF 为皮肤黏着度[mg·(cm²·d)⁻¹];ABS 为皮肤吸收因子;健康风险评估模型所涉及的各项数值见表 1.对于非致癌风险利用 HQ(hazard quotient 危害值)和 HI(hazard index 危害指数)度量,根据公式(5)和(6)计算 HQ 和 HI.式中,RfD 是参考剂量(mg·kg⁻¹·d⁻¹).当 HI ≤ 1 时非致癌风险较小或可以忽略;当 HI>1 时,存在非致

癌风险.

对于致癌性风险,只考虑 DEHP 这类有致癌风险物质在个体从儿童到成人整个生命周期造成的风险.本研究通过终生日均暴露量(lifetime average daily dose LADD)和致癌风险(cancer risk)对 DEHP 摄入、吸入和皮肤接触等 3 种暴露途径致癌风险进行评估.

$$LADD=C\times \frac{EF}{AT}\times \left(\frac{CR_{\text{儿童}}\times ED_{\text{儿童}}}{BW_{\text{儿童}}}+\frac{CR_{\text{成人}}\times ED_{\text{成人}}}{BW_{\text{成人}}}\right)$$

(6)

Cancerrisk=LADD×CSF

(7)

式中,CR 为吸附或接触速率(摄入、吸入和皮肤接触中分别为 $CR=IngR$ 、 $CR=InhR$ 和 $CR=SA\times AF\times ABS$);CSF 为致癌斜率因子(CSF_{DEHP} 为 $0.014\text{ kg}\cdot\text{d}\cdot\text{mg}^{-1}$).当低于 10^{-6} 时,致癌风险是可以忽略的;当为 10^{-6} — 10^{-4} 时,致癌风险是可以接受的和当高于 10^{-4} 时;较高致癌风险.

表 1 健康风险评估模型中使用的参数值

Table 1 Parameter values used in health risk assessment models

参数 Parametric	单位 Unit	儿童 Children	成人 Adult	参考文献 References
IngR	$\text{mg}\cdot\text{d}^{-1}$	200	100	[26]
EF	$\text{d}\cdot\text{a}^{-1}$	180	180	[27]
ED	a	6	24	[26]
BW	kg	15	58.6	[26,28,29]
AT	d	非致癌性 $ED\times 65$ 致癌性 70×365	非致癌性 $ED\times 65$ 致癌性 70×365	[27] [26]
InhR	$\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$	7.6	12.8	[28,30]
PEF	$\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$	1.36×10^{-9}	1.36×10^{-9}	[26]
SA	cm^2	1150	2145	[28,31]
AF	$\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$	0.2	0.07	[26]
ABS	无单位	1	1	[32]

1.5 质量控制和质量保证

在道路尘重悬浮过程中,在相同的实验条件下收集 3 个空白样以扣除背景值.DMP、DEP、DiBP、DnBP、DEHP 和 DnOP 的空白值分别为 13.8、12.00、56.51、34.00、68.68、11.01 ng,本文结果中都经过空白扣除.将 100 μL 的 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 标准 PAEs 加入滤膜以计算 PAEs 的回收率,加标空白样品中 PAHs 的回收率为 62%—99%.对于定量用的标准物质采用相同的实验方法处理,并依据测定结果绘制工作曲线,PAEs 通过外标法定量,PAEs 回归曲线的相关系数 R 均大于 0.99,且定量和检出依据分别为信噪比 10:1 和 3:1.样品中 6 种 PAEs 的检出限范围为 0.04—8 pg(表 2),低于检出限的测定值按未检出统计.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 秋、冬季 PAEs 含量

秋季和冬季化工园区道路尘 $\text{PM}_{2.5}$ 中 PAEs 的平均浓度和变化范围分别为 $106.47\pm 67.54\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, $320.78\text{—}40.75\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $51.19\pm 30.88\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, $143.11\text{—}16.69\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.秋季 PAEs 浓度高于冬季,且秋/冬浓度比为 2.08.秋季,化工园区主干道和次干道道路尘中 PAEs 含量分别为 $120.69\pm 79.21\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $97.58\pm 71.99\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$;冬季,化工园区主干道和次干道道路尘中 PAEs 含量分别为 $60.02\pm 46.88\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $45.67\pm 24.11\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.研究发现 PAEs 的浓度与温度呈正相关,PAEs 是半挥发性化合物,环境温度升高会增加塑料产品的排放率,这使得 PAEs 在气温较高的月份中含量较高^[33].此外,冬季季风有利于污染物扩散^[18].因此,秋季道路尘中 PAEs 浓度高于冬季.秋季道路尘中 PAEs 污染物主要以 DEHP 和 DiBP 为主,而冬季道路尘中 PAEs 污染物主要以 DEHP 和 DnBP 为主,DEHP、DnBP 和 DiBP 是化工园区道路尘中主要 PAEs,如表 2 所示.这与中国长期将 DEHP 和 DBP 广泛地用于化工、建筑和农业等有关^[34-36].此外,PAEs 辛醇-水分配系数随着 PAEs 支链烷基碳数的增大而增加,而 PAEs 的水溶性、挥发性以及光化学分解性和微生物降解性降低^[37].因此,PAEs 中高分子量的 DEHP、DnBP 和 DiBP 在道路尘中有较高

残留特征^[24].秋季 DMP 含量最少,而冬季 DEP 含量最少.这主要是由于 DMP 和 DEP 为低分子量 PAEs 其在环境中残留少,其次 DMP 和 DEP 广泛用于化妆品和个人护理产品,化工园区主要以工业活动为主而人类日常活动不明显.秋季 6 种 PAEs 含量均大于冬季,但冬季 DEHP、DnBP 和 DnOP 对 PAEs 占比却大于秋季,说明秋季和冬季 PAEs 的来源有所不同,秋季来源于人类日常生活的占比高于冬季,而冬季来源于增塑剂的占比高于秋季.且这种差异主要集中在高分子量 PAEs.将本研究结果与其他粒径道路尘中 PAEs 污染程度进行比较,本文研究道路尘粒径为 2.5 μm ,而其他研究的道路尘粒径主要集中在 250 μm ^[38-39]和 150 μm ^[40].南京居民区的屋顶降尘 PAEs 污染水平(520 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)远高于本研究.本研究化工园区的 PAEs 污染水平高于高雄工业区(91 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$),但低于高雄商业区(435 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$).这与本研究中道路尘的粒径小有关,小粒径的颗粒物有较大的比表面积大,可以吸收更多的污染物,而细颗粒物只是道路尘中质量很小的一部分,所以本研究结果存在被高估的风险.PAEs 常归因于工业,而 Lee 等^[38]认为道路尘中 PAEs 污染水平与人类活动强度呈现正相关.

表 2 秋、冬季化工园区 PAEs 含量
Table 2 PAHs concentration in road dust of chemical industry park during autumn and winter

化合物 Compounds	检出限 Limit of detection/pg	秋季 Autumn			冬季 Winter		
		占比 Proportion	平均值±标准偏差 Mean ±standard deviation/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	中间值 Median/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	占比 Proportion	平均值±标准偏差 Mean ±standard deviation/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	中间值 Median/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
DMP	8.00	1.20	1.28±0.70	1.25	1.17	0.60±0.17	0.57
DEP	1.00	2.17	2.31±4.50	1.51	0.23	0.12±0.21	0.00
DiBP	1.00	9.96	10.60±6.22	8.80	5.80	2.97±0.80	2.83
DnBP	1.00	6.49	6.91±3.56	6.32	11.53	5.90±4.90	4.21
DEHP	0.04	78.71	83.80±60.03	64.71	78.82	40.35±28.17	30.88
DnOP	4.00	1.47	1.56±0.96	1.67	2.44	1.25±0.41	1.26
PAEs		100.00	106.47±67.54	86.62	100.00	51.19±30.88	40.97

2.2 主、次干道 PAEs 化学组成

次干道道路尘中 PAEs 的含量均高于主干道,秋季和冬季次干道道路尘中 PAEs 的中位数和主干道的比值分别为 1.78 和 1.31,表明在秋季次干道道路尘中 PAEs 的污染水平更严重.主、次干道中的 PAEs 的浓度差异是由多种因素协同影响.由于主干道道路宽阔和快速行驶的车辆有利于污染物的扩散,主干道车流量大对 PAEs 气相-固相吸附过程干扰较大.同时,主导风向与主干道路走向一致,有利于污染物向外扩散.而次干道车流量小、车辆行驶缓慢和道路狭窄限制了空气扩散不利于污染物的扩散.化工园区内大量工业生产管道和附属建筑物分布在次干道两侧,这将使得局部 PAEs 污染变的更严重.且主干道清扫频率大于次干道,这使得次干道道路尘不断累积并长期吸收 PAEs.对主干道和次干道中 6 种 PAEs 进行独立样本 T 检验,检验结果表明主、次干道间 6 种 PAEs 间具有显著差异($P<0.05$).不同样品类型中 PAEs 同系物的污染水平如图 3 所示.DEHP 是含量最高 PAEs 同系物,分别占秋季主、次干道和冬季主、次干道中 PAEs 的 88.2%—60.6%、89.0%—58.9%、88.6%—60.0%和 92.8%—63.7%,且均为次干道大于主干道.该值远大于西安的 54.50%^[18],这说明不同城市间的 PAEs 污染来源有一定的差异性.在秋季 DiBP 是含量第二的 PAEs 同系物占主干道和次干道 PAEs 的 25.2%—5.7%和 17.1%—4.1%,且主干道大于次干道.而在冬季 DnBP 是含量第二的 PAEs 同系物占主干道和次干道 PAEs 的 33.0%—4.0%和 20.9%—2.5%,且主干道大于次干道.有研究在工业区空气中发现较高浓度的 DEHP 和 DBP.秋季 DMP 的含量最少,占主干道和次干道 PAEs 的 3.5%—0.0%和 3.3%—0.0%,且主干道大于次干道^[41].冬季 DEP 的含量最少,占主干道和次干道 PAEs 的 1.3%—0.0%和 1.4%—0.0%,且次干道大于主干道.这说明在冬季主次干道间 PAEs 的来源差异较小,而秋季主次干道间 PAEs 的来源差异较大.

2.3 主成分分析

PCA 按最大方差旋转后提取了南京化工园道路尘中 PAEs 的 2 个主要因子,其因子载荷如图 3 所示.PC1 和 PC2 分别解释了总体方差的 38.1%和 28.3%,累积贡献率为 66.4%.PC1 为 DnBP、DEHP 和 DnOP,PC2 为 DMP、DEP 和 DiBP.PC1 主要集中在 PAEs 高分子量,DEHP 和 DnBP 多作为增塑剂被广泛用于塑料制品和 PVC 中,以提高柔韧性和可加工性,约占有 PAEs 的 80%^[42-43].DnOP 还用于建筑

材料和家居装饰,如乙烯基地板、壁纸、合成皮革和粘合剂^[43].此外,Cai 等^[44]在中国 11 个污水处理厂的污泥中发现 DEHP 占 24%—95%.Liu 等^[45]也报道了城市固体垃圾填埋场周边环境中检测到的 16 种 PAEs 物种中 DEHP 和 DBP 占 78%和 10%^[42].DEHP 和 DBP 可能来自工业生产过程中涉及塑料制品或 PVC 的磨损、挥发和降解等.所以,PC1 指示 PAEs 来源于增塑剂.PC2 主要为 PAEs 低分子量,DMP、DEP 主要来源于如化妆品和个人护理产品,而 DiBP 归因于塑料材料潜在投入的多样性^[46].PC2 指示 PAEs 来源于人类的日常生活.应进一步研究 PAEs 的排放源特征,以更好地了解 PAEs 在不同季节和区域的来源和分布.

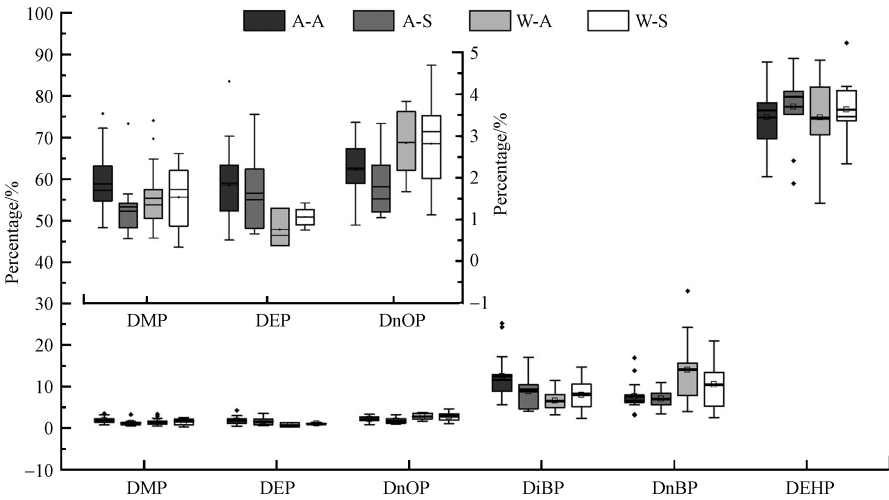


图 2 不同类型样品中 PAEs 同系物污染水平
(A—A、A—S、W—A 和 W—S 分别为秋季主干道、秋季次干道、冬季主干道和冬季次道)
Fig.2 Contamination levels of PAEs congeners in different types of samples
(A—A、A—S、W—A and W—S are arterial road in autumn, sub-arterial road in autumn, arterial road in winter and sub-arterial road in winter, respectively)

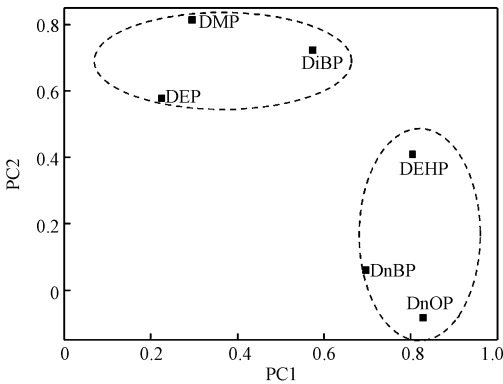


图 3 道路尘中 PAEs 主成分分析的因子载荷
Fig.3 Factor loadings of principal component analysis of PAEs in road dust

2.4 PAEs 健康风险评估

6 种 PAEs 中,DMP,DEP,DnBP,DiBP 和 DnOP 被认为是非致癌化合物,而 DEHP 存在致癌风险.人体暴露于吸附了大量 PAEs 的道路尘中,污染物通过摄入,吸入和皮肤接触等途径进入人体并对人体健康产生危害.儿童和成人通过摄入、吸入和皮肤接触途径暴露于道路尘 PM_{2.5}中 PAEs 的日均暴露量 (ADD)存在显著差异(表 3).结果表明,摄入和皮肤接触是人体暴露于化工园区道路尘 PM_{2.5}中 PAEs 的主要途径.儿童经过摄入和吸入途径的非致癌风险均高于成人,这与高雄^[38]相似.这可能与儿童有较多的手—口活动有关,且对于经常咀嚼塑料汤勺或其他塑料玩具的幼儿来说风险更高.

表 3 人类暴露道路尘中 PAEs 的健康风险
Table 3 Health risk of human exposure to PAEs in road dust

PAEs	秋季主干道 Arterial road in autumn					秋季次干道 Sub-arterial road in autumn					冬季主干道 Arterial road in winter					冬季次干道 Sub-arterial road in winter				
	HQ _{吸入}	HQ _{皮肤接触}	HI	HQ _{吸入}	HQ _{皮肤接触}	HI	HQ _{吸入}	HQ _{皮肤接触}	HI	HQ _{吸入}	HQ _{皮肤接触}	HI	HQ _{吸入}	HQ _{皮肤接触}	HI	HQ _{吸入}	HQ _{皮肤接触}	HI		
儿童	DMP	9.13×10 ⁻⁷	2.55×10 ⁻¹¹	1.05×10 ⁻⁶	1.96×10 ⁻⁶	7.33×10 ⁻⁷	2.05×10 ⁻¹¹	8.43×10 ⁻⁷	1.58×10 ⁻⁶	3.73×10 ⁻⁷	1.04×10 ⁻¹¹	4.29×10 ⁻⁷	8.03×10 ⁻⁷	4.25×10 ⁻⁷	4.89×10 ⁻⁷	1.19×10 ⁻¹¹	4.89×10 ⁻⁷	9.14×10 ⁻⁷		
	DEP	1.15×10 ⁻⁵	3.22×10 ⁻¹⁰	1.33×10 ⁻⁵	2.48×10 ⁻⁵	3.09×10 ⁻⁵	8.63×10 ⁻¹⁰	3.55×10 ⁻⁵	6.64×10 ⁻⁵	6.15×10 ⁻⁷	1.72×10 ⁻¹¹	7.08×10 ⁻⁷	1.32×10 ⁻⁶	1.50×10 ⁻⁶	1.73×10 ⁻⁶	4.20×10 ⁻¹¹	1.73×10 ⁻⁶	3.23×10 ⁻⁶		
	DiBP	7.11×10 ⁻⁴	1.99×10 ⁻⁸	8.18×10 ⁻⁴	1.53×10 ⁻³	6.74×10 ⁻⁴	1.88×10 ⁻⁸	7.75×10 ⁻⁴	1.45×10 ⁻³	1.73×10 ⁻⁴	4.84×10 ⁻⁹	1.99×10 ⁻⁴	3.73×10 ⁻⁴	2.31×10 ⁻⁴	2.65×10 ⁻⁴	6.45×10 ⁻⁹	2.65×10 ⁻⁴	4.96×10 ⁻⁴		
	DnBP	4.02×10 ⁻⁴	1.12×10 ⁻⁸	4.62×10 ⁻⁴	8.64×10 ⁻⁴	5.39×10 ⁻⁴	1.51×10 ⁻⁸	6.20×10 ⁻⁴	1.16×10 ⁻³	3.78×10 ⁻⁴	1.06×10 ⁻⁸	4.34×10 ⁻⁴	8.12×10 ⁻⁴	4.04×10 ⁻⁴	4.65×10 ⁻⁴	1.13×10 ⁻⁸	4.65×10 ⁻⁴	8.69×10 ⁻⁴		
	DNOP	2.57×10 ⁻⁵	7.19×10 ⁻¹⁰	2.96×10 ⁻⁵	5.53×10 ⁻⁵	2.56×10 ⁻⁵	7.15×10 ⁻¹⁰	2.94×10 ⁻⁵	5.50×10 ⁻⁵	1.96×10 ⁻⁵	5.46×10 ⁻¹⁰	2.25×10 ⁻⁵	4.20×10 ⁻⁵	2.21×10 ⁻⁵	2.54×10 ⁻⁵	6.18×10 ⁻¹⁰	2.54×10 ⁻⁵	4.76×10 ⁻⁵		
	DEHP-非致癌	2.51×10 ⁻²	7.01×10 ⁻⁷	2.88×10 ⁻²	5.39×10 ⁻²	3.15×10 ⁻²	8.80×10 ⁻⁷	3.62×10 ⁻²	6.77×10 ⁻²	1.17×10 ⁻²	3.26×10 ⁻⁷	1.34×10 ⁻²	2.51×10 ⁻²	1.58×10 ⁻²	1.82×10 ⁻²	4.43×10 ⁻⁷	1.82×10 ⁻²	3.41×10 ⁻²		
	合计	2.62×10 ⁻²	7.33×10 ⁻⁷	3.02×10 ⁻²	5.64×10 ⁻²	3.28×10 ⁻²	9.16×10 ⁻⁷	3.77×10 ⁻²	7.05×10 ⁻²	1.22×10 ⁻²	3.42×10 ⁻⁷	1.41×10 ⁻²	2.63×10 ⁻²	1.65×10 ⁻²	1.90×10 ⁻²	4.61×10 ⁻⁷	1.90×10 ⁻²	3.55×10 ⁻²		
成人	DMP	1.17×10 ⁻⁷	1.10×10 ⁻¹¹	1.75×10 ⁻⁶	1.87×10 ⁻⁶	9.38×10 ⁻⁸	8.83×10 ⁻¹²	1.41×10 ⁻⁶	1.50×10 ⁻⁶	4.78×10 ⁻⁸	4.50×10 ⁻¹²	7.18×10 ⁻⁷	7.65×10 ⁻⁷	5.44×10 ⁻⁸	8.17×10 ⁻⁷	5.12×10 ⁻¹²	8.17×10 ⁻⁷	8.72×10 ⁻⁷		
	DEP	1.48×10 ⁻⁶	1.39×10 ⁻¹⁰	2.22×10 ⁻⁵	2.36×10 ⁻⁵	3.95×10 ⁻⁶	3.72×10 ⁻¹⁰	5.94×10 ⁻⁵	6.33×10 ⁻⁵	7.88×10 ⁻⁸	7.41×10 ⁻¹²	1.18×10 ⁻⁶	1.26×10 ⁻⁶	1.92×10 ⁻⁷	2.89×10 ⁻⁶	1.81×10 ⁻¹¹	2.89×10 ⁻⁶	3.08×10 ⁻⁶		
	DiBP	9.11×10 ⁻⁵	8.57×10 ⁻⁹	1.37×10 ⁻³	1.46×10 ⁻³	8.62×10 ⁻⁵	8.11×10 ⁻⁹	1.29×10 ⁻³	1.38×10 ⁻³	2.22×10 ⁻⁵	2.09×10 ⁻⁹	3.33×10 ⁻⁴	3.55×10 ⁻⁴	2.95×10 ⁻⁵	4.43×10 ⁻⁴	2.78×10 ⁻⁹	4.43×10 ⁻⁴	4.73×10 ⁻⁴		
	DnBP	5.14×10 ⁻⁵	4.84×10 ⁻⁹	7.72×10 ⁻⁴	8.24×10 ⁻⁴	6.90×10 ⁻⁵	6.50×10 ⁻⁹	1.04×10 ⁻³	1.11×10 ⁻³	4.83×10 ⁻⁵	4.55×10 ⁻⁹	7.26×10 ⁻⁴	7.74×10 ⁻⁴	5.17×10 ⁻⁵	7.77×10 ⁻⁴	4.87×10 ⁻⁹	7.77×10 ⁻⁴	8.29×10 ⁻⁴		
	DNOP	3.29×10 ⁻⁶	3.10×10 ⁻¹⁰	4.95×10 ⁻⁵	5.28×10 ⁻⁵	3.28×10 ⁻⁶	3.08×10 ⁻¹⁰	4.92×10 ⁻⁵	5.25×10 ⁻⁵	2.50×10 ⁻⁶	2.36×10 ⁻¹⁰	3.76×10 ⁻⁵	4.01×10 ⁻⁵	2.83×10 ⁻⁶	4.25×10 ⁻⁵	2.66×10 ⁻¹⁰	4.25×10 ⁻⁵	4.53×10 ⁻⁵		
	DEHP-非致癌	3.21×10 ⁻³	3.02E-07	4.82×10 ⁻²	5.14×10 ⁻²	4.03×10 ⁻³	3.79×10 ⁻⁷	6.05×10 ⁻²	6.46×10 ⁻²	1.49×10 ⁻³	1.40×10 ⁻⁷	2.24×10 ⁻²	2.39×10 ⁻²	2.03×10 ⁻³	3.04×10 ⁻²	1.91×10 ⁻⁷	3.04×10 ⁻²	3.25×10 ⁻²		
	合计	3.36×10 ⁻³	3.16×10 ⁻⁷	5.04×10 ⁻²	5.38×10 ⁻²	4.19×10 ⁻³	3.95×10 ⁻⁷	6.30×10 ⁻²	6.72×10 ⁻²	1.57×10 ⁻³	1.47×10 ⁻⁷	2.35×10 ⁻²	2.51×10 ⁻²	2.11×10 ⁻³	3.17×10 ⁻²	1.99×10 ⁻⁷	3.17×10 ⁻²	3.38×10 ⁻²		
致癌风险	9.1×10 ⁻⁷	8.48×10 ⁻¹¹	5.32×10 ⁻⁹	9.16×10 ⁻⁷	9.16×10 ⁻⁷	1.14×10 ⁻⁶	1.06×10 ⁻¹⁰	6.68×10 ⁻⁹	1.15×10 ⁻⁶	4.23×10 ⁻⁷	3.94×10 ⁻¹¹	2.47×10 ⁻⁹	4.26×10 ⁻⁷	5.75×10 ⁻⁷	3.36×10 ⁻⁹	5.35×10 ⁻¹¹	3.36×10 ⁻⁹	5.78×10 ⁻⁷		

成人经皮肤接触的非致癌风险高于儿童,这可能与成人有较大的体表面积和较长的户外活动有关.皮肤接触是最大的非致癌风险途径.可能是由于人体长期与塑料制品和其他受 PAEs 污染的材料接触,以及大面积皮肤暴露于受污染的衣服或个人护理产品^[47-48].如表 3 所示,秋季道路尘 PM_{2.5} 中 PAEs 对人体非致癌风险较高,次干道道路尘 PM_{2.5} 中 PAEs 对人体的非致癌风险较高.儿童和成人的非致癌总风险(HI)均低于安全阈值 1.0,表明化工园区道路尘 PM_{2.5} 中 PAEs 非致癌风险较小.人体暴露于化工园区道路尘 PM_{2.5} 中 DEHP 致癌风险分别 9.16×10^{-7} 、 1.15×10^{-6} 、 4.26×10^{-7} 和 5.78×10^{-7} (秋季主干道、秋季次干道、冬季主干道和冬季次干道),除秋季次干道道路尘 PM_{2.5} 中 DEHP 的致癌风险大于 1×10^{-6} ,其他均小于 1×10^{-6} ,表明该地区的致癌风险处于可接受范围,但仍不能忽视 DEHP 致癌风险的长期效应.本研究致癌风险结果远大于西安,表明南京化工园区的致癌风险高于西安工业区^[18].化工园区道路尘 PM_{2.5} 中 PAEs 污染水平和健康风险相对其他地区较高,对于化工园区 PAEs 的富集过程、对外输送机制和化工园区人体暴露风险急需开展研究.

3 结论 (Conclusion)

PAEs 广泛地存在于南京化工园区道路尘中,道路尘 PM_{2.5} 中 PAEs 的季节分布主要与气象条件和 PAEs 的物理、化学性质有关.由于 DEHP、DnBP 和 DiBP 的高使用量及其物理、化学性质使其在道路尘中有较高残留特征.主、次干道中 PAEs 的浓度差异是由 PAEs 的物理、化学性质和降解、采样点位置、道路特征(道路走向、道路宽度和清扫频率等)以及排放源等多种因素协同影响.秋季,主干道和次干道间 PAEs 的来源差异大于冬季.基于 PCA 分析表明 PAEs 污染物主要来源于:塑料制品中的增塑剂;人类日常生活.儿童经摄入和吸入途径的非致癌风险均高于成人,成人经过皮肤接触的非致癌风险高于儿童,人体的非致癌总风险(HI)均低于安全阈值 1.0.秋季次干道道路尘中 DEHP 的致癌风险大于 1×10^{-6} ,其他均小于 1×10^{-6} ,表明该地区的致癌风险处于可接受范围,但仍不能忽视 DEHP 致癌风险的长期效应.

参考文献 (References)

[1] LIU E, YAN T, BIRCH G, et al. Pollution and health risk of potentially toxic metals in urban road dust in Nanjing, a mega-city of China [J]. Science of the Total Environment, 2014, 476-477: 522-531.

[2] 李钢, 樊守彬, 钟连红, 等. 北京交通扬尘污染控制研究[J]. 城市管理与科技, 2004, 6(4): 151-152, 158.
LI G, FAN S B, ZHONG L H, et al. The Study of road dust controlling in Beijing City[J]. Urban Management and Technology, 2004, 6(4): 151-152, 158 (in Chinese).

[3] 张猛. 城市道路扬尘排放特性及控制技术研究[D]. 济南: 山东建筑大学, 2011.
ZHANG M. Research on emission characteristic and control technology of urban road dust [D]. Jinan: School of Municipal and Environmental Engineering, 2001 (in Chinese).

[4] MORENO, KARANASIOU, AMATO, et al. Daily and hourly sourcing of metallic and mineral dust in urban air contaminated by traffic and coal-burning emissions[J]. Atmospheric Environment, 2013, 68: 33-44.

[5] BRUNEKREEF B, FORSBERG B. Epidemiological evidence of effects of coarse airborne particles on health[J]. European Respiratory Journal, 2005, 26(2): 309-318.

[6] POPE C A, DOCKERY D W. Health effects of fine particulate air pollution: Lines that connect[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2006, 56(6): 709-742.

[7] 翟立群, 郑祥民, 周立旻, 等. 上海市交通主干道沿线大气颗粒物及其重金属含量分布特征[J]. 城市环境与城市生态, 2010, 23(1): 10-13.
ZHAI L G, ZHENG X M, ZHOU L M, et al. Distribution characteristics about atmospheric particulate and content of heavy metal along traffic mainliner in Shanghai[J]. Urban Environment & Urban Ecology, 2010, 23(1): 10-13 (in Chinese).

[8] AMATO F, ALASTUEY A, DE LA ROSA J, et al. Trends of road dust emissions contributions on ambient air particulate levels at rural, urban and industrial sites in southern Spain[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2014, 14(7): 3533-3544.

[9] DIONISIO K L, ROONE M S, ARKU R E, et al. Within-neighbourhood patterns and sources of particle pollution: mobile monitoring and Geographic Information System analysis in four communities in Accra, Ghana[J]. Environmental Health Perspectives, 2010, 118(5): 607-613.

[10] PIRJOLA L, JOHANSSON C, KUPIAINEN K, et al. Road dust emissions from paved roads measured using different mobile systems[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2010, 60(12): 1422-1433.

- [11] ZHU D, KUHNS H D, BROWN S, et al. Fugitive dust emissions from paved road travel in the Lake Tahoe Basin[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2009, 59(10): 1219-1229.
- [12] KONG S, JI Y, LIU L, et al. Spatial and temporal variation of phthalic acid esters (PAEs) in atmospheric PM₁₀ and PM_{2.5} and the influence of ambient temperature in Tianjin, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 74: 199-208.
- [13] CAI Q Y, MO C H, WU Q T, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalic acid esters in the soil-radish (*Raphanus sativus*) system with sewage sludge and compost application[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(6): 1830-1836.
- [14] XU G, LI F, WANG Q. Occurrence and degradation characteristics of dibutyl phthalate (DBP) and di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in typical agricultural soils of China[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 393(2): 333-340.
- [15] WANG P, WANG S L, FAN C Q. Atmospheric distribution of particulate- and gas-phase phthalic esters (PAEs) in a Metropolitan City, Nanjing, East China[J]. *Chemosphere*, 2008, 72(10): 1567-1572.
- [16] WANG W-L, QIAN-YUANWU, CHAOWANG, et al. Health risk assessment of phthalate esters (PAEs) in drinking water sources of China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22: 3620-3630.
- [17] HE M J, LU J F, MA J Y, et al. Organophosphate esters and phthalate esters in human hair from rural and urban areas, Chongqing, China: Concentrations, composition profiles and sources in comparison to street dust[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 237: 143-153.
- [18] WANG L, ZHANG W, TAO W, et al. Investigating into composition, distribution, sources and health risk of phthalic acid esters in street dust of Xi'an City, Northwest China[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2017, 39(4): 865-877.
- [19] ZHENG X, YANG Y, LIU M, et al. PAH determination based on a rapid and novel gas purge-microsyringe extraction (GP-MSE) technique in road dust of Shanghai, China: Characterization, source apportionment, and health risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 557-558: 688-696.
- [20] SUN J, PAN L, ZHAN Y, et al. Contamination of phthalate esters, organochlorine pesticides and polybrominated diphenyl ethers in agricultural soils from the Yangtze River Delta of China[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 544: 670-676.
- [21] BORNEHAG C G, LUNDGREN B, WESCHLER C J, et al. Phthalates in indoor dust and their association with building characteristics [J]. *Environmental Health Perspective*, 2005, 113: 1399-1404.
- [22] ZHAO J, JI Y, ZHU Z, et al. PAEs occurrence and sources in road dust and soil in/around parks in May in Tianjin, China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 147: 238-244.
- [23] MANZ M, WENZEL K D, DIETZE U, et al. Persistent organic pollutants in agricultural soils of central Germany[J]. *Science of the Total Environment*, 2001, 277(1): 187-198.
- [24] CALLÉN M S, DE LA CRUZ M T, LÓPEZ J M, et al. Comparison of receptor models for source apportionment of the PM₁₀ in Zaragoza (Spain)[J]. *Chemosphere*, 2009, 76(8): 1120-1129.
- [25] FANG G C, CHANG C N, WU Y S, et al. Characterization, identification of ambient air and road dust polycyclic aromatic hydrocarbons in central Taiwan, Taichung[J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 327(1): 135-146.
- [26] U.S. EPA. Supplemental guidance for developing soil screening levels for superfund sites. OSWER; 2001 [9355.4-24].
- [27] FERREIRA-BAPTISTA L, DE MIGUEL E. Geochemistry and risk assessment of street dust in Luanda, Angola: A tropical urban environment[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(25): 4501-4512.
- [28] 李如忠, 周爱佳, 童芳, 等. 合肥市城区地表灰尘重金属分布特征及环境健康风险评价[J]. *环境科学*, 2011, 32(9): 2661-2668.
- [29] 王宗爽, 段小丽, 刘平, 等. 环境健康风险评价中我国居民暴露参数探讨[J]. *环境科学研究*, 2009, 22(10): 1164-1170.
- [30] 王宗爽, 武婷, 段小丽, 等. 环境健康风险评价中我国居民呼吸速率暴露参数研究[J]. *环境科学研究*, 2009, 22(10): 1171-1175.
- [31] 王喆, 刘少卿, 陈晓民, 等. 健康风险评价中中国人皮肤暴露面积的估算[J]. *安全与环境学报*, 2008, 8(4): 152-156.
- [32] JI Y, WANG F, ZHANG L, et al. A comprehensive assessment of human exposure to phthalates from environmental media and food in Tianjin, China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 279: 133-140.
- [33] STAPLES C A, PETERSON D R, PARKERTON T F, et al. The environmental fate of phthalate esters: A literature review [J]. *Chemosphere*, 1997, 35(4): 667-749.
- [34] LIU X, SHI J, BO T, et al. Occurrence of phthalic acid esters in source waters: a nationwide survey in China during the period of 2009-2012[J]. *Environmental Pollution*, 2014, 184: 262-270.
- [35] ZENG F, CUI K, XIE Z, et al. Phthalate esters (PAEs): Emerging organic contaminants in agricultural soils in peri-urban areas around

- Guangzhou, China[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 156(2): 425-434.
- [36] ZHANG L, WANG F, JI Y, et al. Phthalate esters (PAEs) in indoor PM10/PM2.5 and human exposure to PAEs via inhalation of indoor air in Tianjin, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 85: 139-146.
- [37] 陈丽旋, 曾锋, 罗丹玲, 等. 城市道路灰尘中邻苯二甲酸酯污染特征研究[J]. *环境科学学报*, 2005, 25(3): 409-413.
CHEN L X, ZENG F, LUO D L, et al. Study of the distribution characteristics of phthalate esters in road dust of the city[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(3): 409-413 (in Chinese).
- [38] LEE S T, LIN C, VU C T, et al. How human activities in commercial areas contribute to phthalate ester pollution in street dust of Taiwan[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 647: 619-626.
- [39] SKRBIC B D, JI Y, DURISIC-MLADENOVIC N, et al. Occurrence of the phthalate esters in soil and street dust samples from the Novi Sad city area, Serbia, and the influence on the children's and adults' exposure[J]. *J Hazard Mater*, 2016, 312: 272-279.
- [40] ZHANG Q, LU X M, ZHANG X L, et al. Levels of phthalate esters in settled house dust from urban dwellings with young children in Nanjing, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 69: 258-264.
- [41] PEIJNENBURG W J G M, STRUIJS J. Occurrence of phthalate esters in the environment of the Netherlands[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2006, 63(2): 204-215.
- [42] ABDEL DAIEM M M, RIVERA-UTRILLA J, OCAMPO-PéREZ R, et al. Environmental impact of phthalic acid esters and their removal from water and sediments by different technologies-A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2012, 109: 164-178.
- [43] GÓMEZ-HENS A, AGUILAR-CABALLOS M P. Social and economic interest in the control of phthalic acid esters[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2003, 22(11): 847-857.
- [44] CAI Q Y, MO C H, WU Q T, et al. Occurrence of organic contaminants in sewage sludges from eleven wastewater treatment plants, China[J]. *Chemosphere*, 2007, 68(9): 1751-1762.
- [45] LIU H, LIANG Y, ZHANG D, et al. Impact of MSW landfill on the environmental contamination of phthalate esters[J]. *Waste Management*, 2010, 30(8): 1569-1576.
- [46] ZENG F, CUI K, XIE Z, et al. Distribution of phthalate esters in urban soils of subtropical city, Guangzhou, China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164(2-3): 1171-1178.
- [47] CHEN S C, YOU S Z, CHANG I Y. Probabilistic risk assessment of consumer exposure to particle-bound PAHs at a taiwanese night market[J]. *International Journal of Environmental Research*, 2014, 8(3): 643-652.
- [48] YING G, LEI W, KANNAN K. Phthalates and parabens in personal care products from China: Concentrations and human exposure[J]. *Archives of Environmental Contamination & Toxicology*, 2014, 66(1): 113-119.