

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2020042905

朱红霞, 覃晓媚, 薛荔栋, 等. 京津冀及周边六城市环境空气 $PM_{2.5}$ 中高氯酸盐的分布特征及健康风险评估[J]. 环境化学, 2021, 40(9): 2762-2767.

ZHU Hongxia, QIN Xiaomei, XUE Lidong, et al. Distribution characteristics and health risk assessment of perchlorate in $PM_{2.5}$ in ambient air from six cities in Beijing-Tianjin-Hebei and its surrounding regions[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40 (9): 2762-2767.

京津冀及周边六城市环境空气 $PM_{2.5}$ 中高氯酸盐的分布特征及健康风险评估*

朱红霞¹ 覃晓媚² 薛荔栋¹ 张霖琳¹ 袁 懋^{1**}

(1. 中国环境监测总站, 北京 100012; 2. 广西壮族自治区崇左生态环境监测中心, 崇左, 532200)

摘要 采集京津冀及周边6个城市春季的环境空气 $PM_{2.5}$ 样品, 用离子色谱法测定其中的高氯酸盐, 分析浓度水平和空间分布特征, 并与 $PM_{2.5}$ 浓度和现有研究成果进行对比, 初步分析了高氯酸盐经呼吸暴露对六类人群的潜在健康风险. 结果表明, 高氯酸盐的城市间浓度范围为 $1.72\text{—}94.5\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 7日浓度均值范围为 $20.4\text{—}52.1\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 其中保定和北京的7日浓度均值偏高, 均值分别为 $52.1\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $37.4\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 天津和石家庄次之, 均值分别为 $26.5\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $27.9\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 郑州和济南相对较低, 均值分别为 $20.4\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $23.7\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$. 环境空气中的高氯酸盐在不同人群中的日均暴露剂量的差异与浓度的差异一致, 且儿童的暴露剂量高于成人, 虽然经计算呼吸暴露所贡献的健康风险较小, 但鉴于处于发育期的儿童暴露剂量较高, 亟需关注各类环境介质中的高氯酸盐含量, 综合分析暴露剂量和健康风险, 适时采取管控和治理措施.

关键词 高氯酸盐, 京津冀及周边六城市, 浓度水平, 呼吸暴露剂量, 健康风险.

Distribution characteristics and health risk assessment of perchlorate in $PM_{2.5}$ in ambient air from six cities in Beijing-Tianjin-Hebei and its surrounding regions

ZHU Hongxia¹ QIN Xiaomei² XUE Lidong¹ ZHANG Linlin¹ YUAN Mao^{1**}

(1. China National Environmental Monitoring Center, Beijing, 100012, China; 2. Chongzuo Ecological and Environmental Monitoring Center of the Guangxi Zhuang Autonomous Region, Chongzuo, 532200, China)

Abstract Air $PM_{2.5}$ samples from Beijing-Tianjin-Hebei and six surrounding cities were collected in spring. Perchlorate were analyzed by ion chromatography. The concentrations and distribution characteristics of perchlorate with $PM_{2.5}$ and previous data were compared. The results indicated that the concentration of perchlorate varied from city to city, the average daily concentration range was $1.72\text{—}94.5\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, and the average 7-day concentration range was $20.4\text{—}52.1\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$. The average 7-day concentration in Baoding and Beijing was higher, the mean values were $52.1\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ and $37.4\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ respectively. The average 7-day concentrations in Tianjin and Shijiazhuang were the next highest, with the mean values of $26.5\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ and $27.9\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively. The average 7-day concentration in Zhengzhou and Jinan was relatively low, the mean values were $20.4\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ and

2020年4月29日收稿(Received: April 29, 2020).

* 国家重点研发计划项目(2017YFC0212702)资助.

Supported by the National Key Research and Development Projects (2017YFC0212702).

** 通讯联系人 Corresponding author, Tel: 010-84943040, E-mail: yuanmao@cnemc.cn

23.7 ng·m⁻³, respectively. Comparing the daily breathing exposure dose of perchlorate in the six city, the difference of daily exposure dose was consistent with the difference of concentration. At the same time, infants, the exposure dose of children was higher than that of adults. The health risks contributed by the calculated respiratory exposure were relatively small, but children in the developmental stage were exposed to higher doses. So it is urgent to pay attention to the perchlorate content in various environmental media, make comprehensive analysis on exposure dose and health risks, and take control and treatment measures.

Keywords perchlorate(ClO₄⁻), six cities in Beijing-Tianjin-Hebei and its surrounding regions, concentration level, inhalation exposure, health risk.

高氯酸盐(ClO₄⁻)稳定性高,是一种持久性无机污染物,在自然环境条件下,需要几十年甚至更长时间才能降解^[1-2].其水剪性强、有毒,可刺激人的皮肤、眼睛和黏液膜,引起咳嗽和呼吸障碍等症状,可通过皮肤接触被人体吸收,抑制人体对碘的吸收^[3],干扰甲状腺激素水平,影响新陈代谢及生长发育^[4-5].基于高氯酸盐的强氧化性和高稳定性,其常被用于烟花制造^[6]、火箭固体燃料、安全气囊的爆炸物、军火工业、爆破作业等,也被作为添加剂应用于电镀、制革、橡胶制品、燃料涂料等行业^[7-8].

现阶段研究发现,高氯酸盐在很多环境介质都有检出^[5-6],大气颗粒物也不例外.有研究表明,除夕当晚兰州烟花爆竹燃放过后,PM₁₀₋₁₀₀中的高氯酸盐含量高达 39.16 ng·m⁻³,PM₁₀中的高氯酸盐浓度为 9.89 ng·m⁻³^[9].也有研究者测试了秋冬季长沙某点位环境空气 PM_{2.5}中的高氯酸盐,浓度范围为 3.09—5.86 ng·m⁻³,且 PM_{2.5}中的高氯酸盐浓度普遍高于 PM_{2.5-10}中的高氯酸盐浓度,在粒径小于 10 μm 的颗粒物中,高氯酸盐主要积累在 PM_{2.5}等细颗粒上^[10].PM_{2.5}是以有害化学物质为主体的微小粒子^[11],可以经呼吸进入肺部,引发肺部炎症^[12].由于高氯酸盐水溶性极强,经呼吸随 PM_{2.5}进入人体后很容易被吸收,故本研究主要围绕环境空气 PM_{2.5}中的高氯酸盐开展.

ClO₄⁻的测定方法主要有离子色谱-电导检测法^[13-14]、离子色谱质谱法^[15-16]、液相色谱质谱法^[17]和表面增强拉曼散射法^[18],其中离子色谱电导检测法简便且适用范围广.京津冀区域的大气污染问题是近些年来备受关注的热点.本研究采集了京津冀及周边 6 个城市(北京、天津、保定、石家庄、济南和郑州)的春季 PM_{2.5}样品,用离子色谱电导检测法测定其中的高氯酸盐含量,分析了空间分布特征;计算儿童和成人的经口和经呼吸的高氯酸盐日均暴露剂量,对潜在的健康风险进行了初步评价,为北京及周围 6 个城市的细颗粒物来源解析和健康风险评价,以及甲状腺疾病高发病率的现状溯源,提供一定的科学依据.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 采样点位和采样时间

在京津冀及周边 6 个城市(北京、天津、保定、石家庄、济南和郑州)采集 PM_{2.5}样品,采样点位于城市腹地,采样时间均为早上 9:00 到次日早上 8:00,采样日期为:2017 年 3 月 28 日—4 月 6 日,每个城市采集 7 d.共 42 个样品.

1.2 样品采集与保存

采样器均为武汉天虹四通道采样器,采样流量为 16.7 L·m⁻³,采样体积约为 22 m³.采样滤膜为直径 47 mm 的石英纤维滤膜,采样结束后置于滤膜盒中,0—4 °C 运输,到实验室后于 -18 °C 冷冻保存.

1.3 测定方法

ClO₄⁻的测定:截取面积为 1.5 cm²的滤膜样品放入 20 mL PET 塑料瓶中,加入 5 mL 超纯水后常温超声 30 min,萃取液用 0.22 μm 针式滤器(上海安普)和 Ba/Ag/H 型离子净化柱(天津博纳艾吉尔)过滤,弃去初滤液后,转入 1.5 mL 样品瓶,用离子色谱 ICS-5000⁺(Thermo, 美国)进行分析测试,检测器为电导检测器,色谱柱为 Dionex IonPacAG11 HC 分析柱(4 mm × 250 mm)和 Dionex IonPacAG11 HC 保护柱(4 mm × 50 mm),进样体积 200 μL.

工作曲线浓度范围 0.005—0.5 mg·L⁻¹, 线性相关系数为 0.9999; 每 7 个样品插入 1 个标准溶液样 0.02 mg·L⁻¹, 确保测量误差小于 15%, 加标回收率 81.3%—130%。将 0.01 mg·L⁻¹ 的标准溶液平行测定 9 次, 计算得检出限为 0.004 mg·L⁻¹。实验室空白的测定浓度为未检出。

PM_{2.5} 的测定: 参照标准方法, 用丹东瑞特自动称膜天平 (RT-AWS, 中国), 对滤膜样品进行平衡和称重, 恒重时两次称量的重量差小于 0.04 mg。

1.4 健康风险评价模型

高氯酸盐对人体的暴露主要有经口、呼吸吸入和皮肤接触的 3 种途径, 考虑到环境空气 PM_{2.5} 对人体的暴露途径一般为呼吸吸入^[19], 故主要通过呼吸暴露剂量评估环境空气 PM_{2.5} 中高氯酸盐的健康风险。选用国内外常用的呼吸暴露剂量的计算模型^[20-21], 计算经呼吸摄入 PM_{2.5} 中高氯酸盐的不同人群 (儿童、成人男性和成人女性) 的日均暴露剂量 (DI, μg·kg⁻¹·d⁻¹)。再与高氯酸盐的人体安全摄入量的对比, 评估颗粒物中高氯酸盐对不同人群造成的健康风险。

$$DI = (C \times InhR \times EF \times ED) / (BW \times AT)$$

式中, DI 指呼吸颗粒物中高氯酸盐的日均暴露剂量, μg·kg⁻¹·d⁻¹; C 为环境空气中高氯酸盐浓度, μg·m⁻³; InhR 为呼吸速率, m³·d⁻¹; EF 为暴露频率, 350 d·a⁻¹; ED 为暴露年限, a; BW 为体重, kg; AT 为平均暴露时间 (AT=ED×365 d·a⁻¹)。各参数取值参照我国人群暴露参数^[22-23], 具体见表 1。

表 1 不同人群暴露参数取值

Table 1 Exposure parameters for different populations

参数 Parameters	儿童 Children	成人男性 Adult male	成人女性 Adult female
Inh R/(m ³ ·d ⁻¹)	10.8	17.7	14.5
ED/a	6	24	24
BW/kg	32.2	66.1	57.8
EF/(d·a ⁻¹)	365	365	365

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 6 座城市 PM_{2.5} 中高氯酸盐的浓度水平

现阶段针对我国大气颗粒物中高氯酸盐的相关研究较少, 王晨雨^[10]对秋冬季长沙大气颗粒物 PM_{2.5} 中的高氯酸盐进行了测定, 采样期间 16 个 PM_{2.5} 样品中的高氯酸盐浓度范围为 3.09—5.86 ng·m⁻³, 同时 PM_{2.5} 的浓度范围为 44.7—125.5 μg·m⁻³。Yao 等^[24]研究了 1 月中旬到 2 月初济南室外 PM_{2.5} 细颗粒物中的高氯酸盐浓度, 室外 PM_{2.5} 中高氯酸盐的均值为 4.18 ng·m⁻³, 最高值在除夕夜为 173.76 ng·m⁻³, 对应 PM_{2.5} 的浓度范围是 180—800 μg·m⁻³。

6 个城市同一采样时间内 PM_{2.5} 中的高氯酸盐浓度如图 1 所示, 浓度范围在 1.72—94.5 ng·m⁻³, 均值为 31.4 ng·m⁻³, 浓度高于已有研究。城市间比较后显示, 保定和北京的高氯酸盐浓度偏高, 均值分别为 52.1 ng·m⁻³ 和 37.4 ng·m⁻³, 其他 4 个城市天津、石家庄、郑州和济南的高氯酸盐浓度差异不大, 均值分别为 26.5、27.9、20.4、23.7 ng·m⁻³。

6 个城市同时段 PM_{2.5} 的浓度分布情况如图 2 所示, 可以看出 PM_{2.5} 的城市间差异并不明显, 日均值在 20.7—146.6 μg·m⁻³ 之间, 北京、天津、郑州、济南、保定和石家庄的 7 日均值分别为 75.2、74.3、83.7、88.6、83.1、59.7 μg·m⁻³。

选用 6 个城市 7 日均值分析高氯酸盐在 PM_{2.5} 中的占比情况, 北京、天津、郑州、济南、保定和石家庄的比值分别为 0.50×10⁻⁶、0.36×10⁻⁶、0.25×10⁻⁶、0.27×10⁻⁶、0.63×10⁻⁶、0.47×10⁻⁶, 保定、北京和石家庄的比值偏高。综合分析 6 个城市高氯酸盐和 PM_{2.5} 浓度的相关性, 相关系数为 0.342, 相关性较弱; 而北京、保定和石家庄的高氯酸盐与 PM_{2.5} 浓度的相关系数 *r* 分别为 0.846、0.731 和 0.680, 相关性较强; 天津和济南的高氯酸盐与 PM_{2.5} 浓度的相关系数 *r* 分别为 0.536 和 0.311, 相关性较弱。

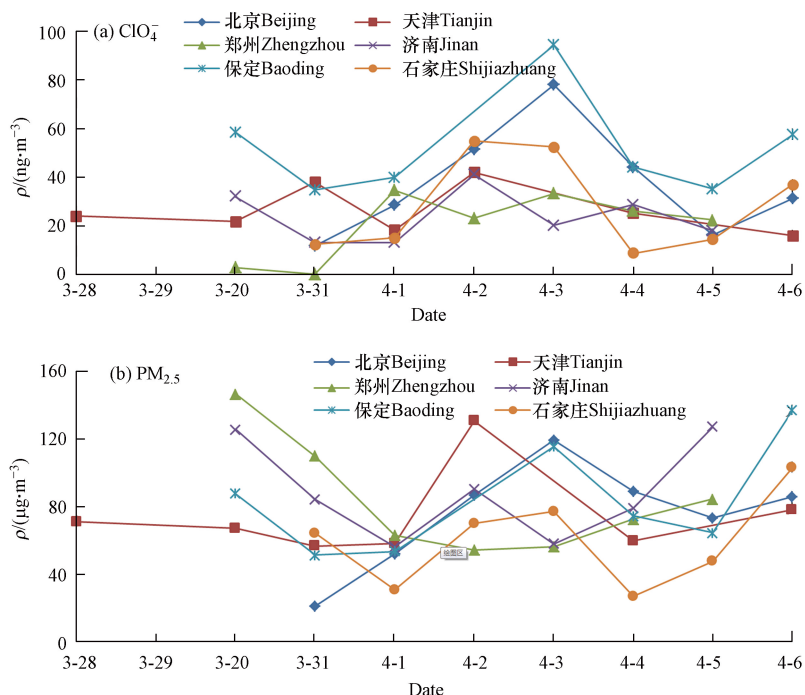


图 1 采样时间内六城市 PM_{2.5} 中高氯酸盐(a)和 PM_{2.5}(b)的浓度分布

Fig.1 Concentration distribution of PM_{2.5} around six cities in the sampling period

环境空气中的高氯酸盐的来源分为自然来源和人为来源. 对于自然来源, 有研究表明大气环境中存在自然产生的高氯酸盐的背景值^[25], 主要因为大气中的臭氧会和氯反应会生成高氯酸盐^[26], 不同价态的含氯酸盐在紫外光照射情况下也会反应生成高氯酸盐^[27]; 对于人为来源, 烟花燃放、火箭发射、爆炸爆破、军火等领域都存在高氯酸盐的人为释放, 但却不是长期排放的. 本研究监测到的高氯酸盐浓度, 较现有国内对环境空气 PM_{2.5} 中高氯酸盐的测定浓度偏高, 且不同城市的高氯酸盐浓度与 PM_{2.5} 的相关性也不尽相同, 鉴于采样时间、地点等存在一定差异, 且目前国内针对环境空气中高氯酸盐的研究较少, 因此需要进一步结合当地的高氯酸盐相关的污染源调查结果, 对环境空气中高氯酸盐进行分布特征的深入研究和来源解析.

2.2 6城市环境空气 PM_{2.5} 中高氯酸盐的健康风险评价

高氯酸盐对人体内分泌、神经、生殖、遗传有毒性作用, 其内分泌和神经毒性体现在抑制甲状腺素合成, 影响骨骼、大脑、其他腺体和生殖器官的正常功能, 引起生长激素分泌减少, 可在分娩前后导致幼儿神经系统发育不良; 其生殖毒性体现在对精子和胚胎的致畸、致死和致突变作用, 可导致部分脊椎动物雌雄同体, 导致胚胎孵化率降低, 使幼虫发育迟缓, 性别比例失衡; 其遗传毒性体现在改变细胞结构, 抑制甲状腺球蛋白和甲状腺过氧化物酶的基因表达, 导致甲状腺分泌减少^[28].

根据 1.4 节的健康风险评价模型, 以每个城市采样时间段内的 7 天日均值, 结合我国儿童和成人的人群暴露手册, 计算高氯酸盐在儿童、成年男性和成年女性 3 类人群中的日均呼吸暴露量, 结果如表 2 所示. 从表 2 可以看出, 儿童的日均暴露剂量均高于成人男性和成人女性. 从空间上看, 环境空气中的高氯酸盐在不同人群中的日均暴露剂量的差异与浓度的差异一致, 保定、北京、石家庄、天津、济南、郑州的人群日均暴露剂量均值为 0.0149、0.0106、0.0080、0.0075、0.0068、0.0059 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$.

表 2 6城市 3类人群的高氯酸盐日均呼吸暴露量($\times 10^{-2}$, $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)

Table 2 Average daily intake of perchlorate via inhalation for three different populations in six cities($\times 10^{-2}$, $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)

	北京Beijing	天津Tianjin	郑州Zhengzhou	济南Jinan	保定Baoding	石家庄Shijiazhuang
儿童Children	1.25	0.89	0.69	0.80	1.75	0.94
成人男性Adult male	1.00	0.71	0.55	0.64	1.40	0.75
成人女性Adult female	0.94	0.66	0.52	0.60	1.31	0.70

可见各城市各类人群在环境空气中暴露的高氯酸盐剂量远低于参考剂量 0.7 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ ^[4], 所贡献

的健康风险较小.但随着近年来食品、水、土壤等介质中高氯酸盐的频繁检出^[2,5],高氯酸盐对人类的健康风险也在增加,尤其是正处于发育阶段的儿童.

3 结论(Conclusion)

(1)采样时间段内,6个城市环境空气PM_{2.5}中的高氯酸盐含量保定和北京偏高,天津和石家庄次之,郑州和济南相对较低.综合分析6个城市高氯酸盐和PM_{2.5}浓度的相关性,相关性较弱,其中北京、保定和石家庄的高氯酸盐与PM_{2.5}浓度相关性较强,天津和济南的相关性较弱.6个城市PM_{2.5}中高氯酸盐的浓度与已有研究的测定浓度有一定差异,故需要进一步结合当地的高氯酸盐相关的污染源调查结果,对环境空气中高氯酸盐进行分布特征的深入研究和来源解析.

(2)环境空气中的高氯酸盐在不同人群中的日均暴露剂量的差异与浓度的差异一致,各类人群在环境空气中暴露的高氯酸盐剂量远低于参考剂量,儿童的日均暴露剂量均高于成人,存在一定的健康风险.随着近年来食品、水、土壤等介质中高氯酸盐的频繁检出,亟需关注各类环境介质中的高氯酸盐的浓度,综合分析暴露剂量和健康风险,及时出台有效的管控和治理措施.

参考文献 (References)

- [1] GHOSH A, PAKSHIRAJAN K, GHOSH P K, et al. Perchlorate degradation using an indigenous microbial consortium predominantly *Burkholderia* sp. [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 187(1-3): 133-139.
- [2] 闻自强,郑雯静,沈昊宇,等.高氯酸盐的危害、水污染现状与去除技术研究进展[J].*环境化学*, 2019, 38(1): 209-216.
WEN Z Q, ZHENG W J, SHEN H Y, et al. Research progress on the hazards, water pollution status and removal technique of perchlorate [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(1): 209-216(in Chinese).
- [3] MOTZER W E. Perchlorate problems, detection and solutions [J]. *Environmental Forensics*, 2001, 2(4): 301-311.
- [4] CLEWELL H J, GENTRY P R, HACK C E, et al. An evaluation of the USEPA proposed approaches for applying a biologically based dose-response model in a risk assessment for perchlorate in drinking water [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2019, 103: 237-252.
- [5] 姜苏,李院生,马红梅,等.环境中高氯酸盐的来源、污染现状及其分析方法[J].*地球科学进展*, 2010, 25(6): 617-624.
JIANG S, LI Y S, MA H M, et al. Source pollution status and analytical methods of perchlorate in the environment [J]. *Advances in Earth Science*, 2010, 25(6): 617-624(in Chinese).
- [6] HAN Z Y, JIANG Q, DU Z M, et al. A novel environmental-friendly and safe unpacking powder without magnesium, aluminum and sulphur for fireworks[J]. *Journal of Hazardous Materials*. 2019, 373: 835-843.
- [7] 方齐乐,陈宝梁.环境中高氯酸盐的自然来源、形成机制及其归宿行为[J].*化学进展*, 2012, 24(10): 2040-2053.
FANG Q L, CHEN B L. Natural origins, formation mechanisms, and fate of environmental perchlorate [J]. *Progress in Chemistry*, 2012, 24(10): 2040-2053(in Chinese).
- [8] PLEUS R C, COREY L M. Environmental exposure to perchlorate: A review of toxicology and human health [J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2018, 358: 102-109.
- [9] SHI Y L, ZHANG N, GAO J M, et al. Effect of fireworks display on perchlorate in air aerosols during the Spring Festival. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(6): 1323-1327.
- [10] 王晨雨.大气颗粒物中高氯酸盐的污染特征及其健康风险研究[D].长沙:湖南大学,2018.
WANG C Y. Pollution characteristics and health risk of perchlorate in atmospheric particulates[D]. Changsha: Hunan University, 2018.
- [11] 齐文启,陈光,孙宗光,等.大气颗粒物监测分析及今后研究课题[J].*中国环境监测*, 2003, 19(1): 51-61.
QI W Q, CHEN G, SUN Z G, et al. The pollution activity, monitoring and researching aspect of gas granule [J]. *Environment Monitoring in China*, 2003, 19(1): 51-61(in Chinese).
- [12] 邢硕,梁刚,武美琼,等.不同城市PM_{2.5}对易感小鼠线粒体损伤的影响[J].*中国环境科学*, 2019, 31(12): 5319-5325.
XING Q S, LIANG G, WU M Q, et al. Effects of PM_{2.5} from different cities on mitochondrial injury in susceptible mice [J]. *China Environment Science*, 2019, 31(12): 5319-5325(in Chinese).
- [13] HAUTMAN D P, MUNCH D J. USEPA Method 314.0 Determination of perchlorate in drinking water using ion chromatography, November 1999. Revision 1.0[S].
- [14] JACKSON P E, LAIKHIMAN M, ROHRER J S. Determination of trace level perchlorate in drinking water and ground water by ion chromatography [J]. *Journal of chromatography A*, 1999, 850: 131-135.
- [15] 张萍,史亚利,蔡亚岐,等.离子色谱-质谱联用测定牛奶中的高氯酸盐、溴酸盐和碘离子[J].*分析测试学报*, 2007, 26(5):

690-693.

ZHANG P, SHI Y L, CAI Y Q, et al. Analysis of perchlorate, bromate and iodide in milk using ion chromatography - electrospray tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2007, 26(5): 690-693(in Chinese).

- [16] 张萍, 史亚利, 蔡亚岐, 等. 离子色谱-质谱联用测定瓶装水中的高氯酸盐和溴酸盐 [J]. *环境化学*, 2007, 26(4): 544-546.
ZHANG P, SHI Y L, CAI Y Q, et al. The determination of perchlorate and bromate in bottled-water by ion chromatography - electrospray tandem mass spectrometry [J]. *Environmental Chemistry*, 2007, 26(4): 544-546(in Chinese).
- [17] LI Y, GEORGE E J. Reversed-phase liquid chromatography/electrospray ionization tandem mass spectrometry for analysis of perchlorate in water [J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1133: 215-220.
- [18] GU B H, RUAN C M, WANG W. Perchlorate detection at nanomolar concentrations by surface-Enhanced Raman scattering [J]. *Applied Spectroscopy*, 2009, 63(1): 98-102.
- [19] 中华人民共和国国家卫生健康委员会, WS/T666-2019大气污染人群健康风险评估技术规范 [J]. 北京: 中国标准出版社, 2019.
- [20] 杨昕蕊, 胡吉成, 王冉, 等. 北京市一次重污染天气下大气颗粒物中PCDD/Fs、PCNs、PCBs 粒径分布特征及呼吸暴露风险评估 [J]. *环境化学*, 2019, 38(7): 1600-1608.
YANG X R, HU J C, WANG R, et al. Size distribution of PCDD/Fs, PCNs and PCBs and risk assessment of respiratory exposure in atmospheric particulate matter during a heavy pollution episode in Beijing [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(7): 1600-1608(in Chinese).
- [21] 何瑞东, 张轶舜, 陈永阳, 等. 郑州市某生活区大气PM_{2.5}中重金属污染特征及生态、健康风险评估 [J]. *环境科学*, 2019, 40(11): 4774-4782.
HE R D, ZHANG Y S, CHEN Y Y, et al. Heavy metal pollution characteristics and ecological and health risk assessment of atmospheric PM_{2.5} in a living area of Zhengzhou city [J]. *Environmental Science*, 2019, 40(11): 4774-4782(in Chinese).
- [22] 环境保护部. 中国人群暴露参数手册(成人卷)[M]. 北京: 中国环境出版社, 2013.
Ministry of Environmental Protection. Exposure factor handbook of Chinese population (adults)[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2013(in Chinese).
- [23] 环境保护部. 中国人群暴露参数手册(儿童卷)[M]. 北京: 中国环境出版社, 2016.
Ministry of Environmental Protection. Exposure factor handbook of Chinese population (children)[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2016(in Chinese).
- [24] YAO L, YANG L X, CHEN J M, et al. Levels, indoor-outdoor relationships and exposure risks of airborne particle-associated perchlorate and chlorate in two urban areas in Eastern Asia [J]. *Chemosphere*, 2015, 135: 31-37.
- [25] RENNER R. Atmospheric processes may create perchlorate [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39: 120A.
- [26] DASGUPTA P K, MARTINELANGO P K, JACKSON W A, et al. The origin of naturally occurring perchlorate: The role of atmospheric processes [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(6): 1569-1575.
- [27] KANG N, ANDERSON T A, JACKSON W A. Photochemical formation of perchlorate from aqueous oxychlorine anions [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 567(1): 48-56.
- [28] 宋正规, 沈坚, 张爱芝, 等. 高氯酸盐毒性及其检测方法研究进展 [J]. *食品工业科技*, 2018, 39(8): 341-351.
SONG Z G, SHEN J, ZHANG A Z, et al. Research progress in toxicological effects of perchlorate and its detection methods [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2018, 39(8): 341-351(in Chinese).