

DOI:10.11918/202101053

# 粒径影响下多溴联苯醚皮肤暴露摄入量预测方法

胡鹏转<sup>1,2,3</sup>, 张子峰<sup>1,2,3</sup>, 马万里<sup>1,2,3</sup>, 刘丽艳<sup>1,2,3</sup>, 宋维薇<sup>1,2,3</sup>, 李一凡<sup>1,2,3</sup>

(1. 哈尔滨工业大学 环境学院, 哈尔滨 150090; 2. 城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学), 国际持久性有毒物质联合研究中心, 哈尔滨 150090; 3. 哈尔滨工业大学 极地研究院, 北极生态与环境国际联合研究中心, 哈尔滨 150090)

**摘要:** 为改善污染物人体暴露的评估方法, 研究了哈尔滨大气环境中多溴联苯醚(PBDEs)的暴露情况, 评估各形态PBDEs 单体的经皮肤每日摄入量, 利用多粒径气/粒分配公式与皮肤摄入量公式, 实现对粒径影响下颗粒态 PBDEs 经皮肤每日摄入量的预测。结果表明, 哈尔滨大气 PBDEs 经皮肤摄入量为 71.6 pg/d, 颗粒态和气态 PBDEs 的经皮肤摄入量相当, 分别为 32.8 和 38.8 pg/d, BDE-209 是经皮肤摄入的主要单体。受颗粒物质量浓度影响, 供暖期的 PBDEs 经皮肤摄入量高于非供暖期。颗粒态 PBDEs 的经皮肤摄入量由粗颗粒主导, 其中传质系数为主要影响因素。本研究首次提出预测粒径影响下颗粒态 PBDEs 经皮肤摄入量的方法, 并应用哈尔滨、上海和广州的监测数据进行验证, 证明之前推导的恒稳态多粒径气/粒分配公式可以很好地预测粒径影响下颗粒态 PBDEs 的经皮肤摄入量。

**关键词:** 多溴联苯醚; 粒径; 皮肤暴露; 气/粒分配

**中图分类号:** X131.1

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0367-6234(2022)02-0067-06

## A predicting method for size-dependent dermal intake of polybrominated diphenyl ethers

HU Pengtuan<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Zifeng<sup>1,2,3</sup>, MA Wanli<sup>1,2,3</sup>, LIU Liyan<sup>1,2,3</sup>, SONG Weiwei<sup>1,2,3</sup>, LI Yifan<sup>1,2,3</sup>

(1. School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. International Joint Research Center for Persistent Toxic Substances, State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment (Harbin Institute of Technology), Harbin 150090, China; 3. International Joint Research Center for Arctic Environment and Ecosystem, Polar Academy, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

**Abstract:** To improve the assessment of human exposure to pollutants, the exposure of atmospheric polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Harbin was investigated, and the daily dermal intake of PBDEs with various phases and particle sizes was evaluated. Using size-resolved G/P partitioning equation and dermal intake formula, a method that can predict the size-dependent daily dermal intake of particulate PBDEs in atmosphere was proposed. The daily dermal intake of atmospheric PBDEs in Harbin was 71.6 pg/d, where the dermal intake of particulate PBDEs was similar to that of gaseous PBDEs, with their intakes 32.8 and 38.8 pg/d respectively. The dermal intake of BDE-209 was dominant. Considering the effects of the total suspended particle concentrations, the dermal intake of PBDEs was higher during heating period than that during non-heating period. The dermal intake of particulate PBDEs was dominated by the coarse particles, and the mass transfer coefficient was the main factor. It was the first time that this study explored a method to predict the size-dependent dermal intake of particulate PBDEs. The method was verified by using the monitored data in Harbin, Shanghai, and Guangzhou, which proves that the derived size-resolved G/P partitioning equation under steady state can be well applied to predict the size-dependent dermal intakes of particulate PBDEs.

**Keywords:** polybrominated diphenyl ethers; size; dermal exposure; gas/particle partition

多溴联苯醚(PBDEs)是一种被广泛使用的商用阻燃剂, 由于具有持久性、毒性和长距离迁移的特性, 其商用五溴、八溴和十溴产品已被斯德哥尔摩公约列入消除名册<sup>[1]</sup>。与其他持久性有机污染

(POPs)一样, 即使被禁止使用, PBDEs 也会数十年甚至数百年残留在环境介质中, 持续对人类健康造成潜在威胁<sup>[2]</sup>。

大气环境是污染物远距离传输和对人体暴露的一个重要途径。研究表明, PBDEs 可以以气态和颗粒态的形式广泛存在于全球的大气环境, 如城市、乡村, 甚至两极地区<sup>[3-4]</sup>。气态和颗粒态的 PBDEs 均可通过呼吸作用和皮肤暴露的方式进入人体, 进而对人体的健康造成危害<sup>[5-7]</sup>。与气态 PBDEs 不同,

收稿日期: 2021-01-14

基金项目: 城市水资源与水环境国家重点实验室自主课题(2019DX04)

作者简介: 胡鹏转(1989—), 男, 博士;

李一凡(1949—), 男, 教授, 博士生导师

通信作者: 李一凡, dr\_li\_yifan@163.com

颗粒态 PBDEs 在大气中的分布是非均一的,较多地分布在 1 μm 左右或者样品采集过程中获得的最小粒径区间<sup>[8-11]</sup>,因此,颗粒态 PBDEs 对人体的危害机制十分复杂。

目前,对颗粒态 PBDEs 的健康风险评估主要依靠监测数据,但获取颗粒物的监测数据是非常耗费人力和财力的过程,并且依赖于采样设备和监测技术。目前只有作者之前的一篇研究提出了一个预测粒径影响下 PBDEs 呼吸暴露摄入剂量的可靠方法<sup>[12]</sup>。由于评价皮肤暴露需要考虑颗粒物中 PBDEs 通过皮肤亲脂界面和皮肤组织多层阻力的过程<sup>[13-14]</sup>,尚没有研究给出可预测考虑到粒径影响下 PBDEs 皮肤暴露剂量的方法。本研究首先评估了哈尔滨大气中 PBDEs 的人体经皮肤每日摄入量,利用作者所建立的多粒径 PBDEs 气/粒分配公式,预测粒径影响下 PBDEs 经皮肤每日剂量,并与监测数据的皮肤摄入量对比,评估预测的可靠性。

1 皮肤暴露预测

1.1 皮肤暴露模型

人体经由皮肤摄入大气中颗粒态 PBDEs( $I_p$ )和气态 PBDEs( $I_g$ )每日摄入量分别可由式(1)和(2)计算<sup>[13-14]</sup>:

$$I_p = \sum (\rho_{pi} \times k_{p,pi}) \times A_s \times f \times t \tag{1}$$

$$I_g = \rho_g \times k_{p,g} \times A_s \times f \times t \tag{2}$$

式中: $\rho_{pi}$ 为大气颗粒态 PBDEs 在粒径区间  $i$  颗粒物中的质量浓度( $\text{pg}/\text{m}^3$ ), $\rho_g$ 为大气中气态 PBDEs 的质量浓度( $\text{pg}/\text{m}^3$ )(见 Hu 等<sup>[12]</sup>), $A_s$ 为人体皮肤表面积( $\text{m}^2$ ), $f$ 为人体皮肤暴露在空气中的比例(只考虑头部和手部, $A_s \times f = 0.2 \text{ m}^2$ )<sup>[15]</sup>, $t$ 为每日暴露时长(假设为 8 h/d)。 $k_{p,pi}$ 和  $k_{p,g}$ 分别为粒径区间  $i$  颗粒态 PBDEs 和气态 PBDEs 的经皮渗透系数,分别由式(3)和(4)计算<sup>[14,16]</sup>:

$$k_{p,pi} = 1 / \left[ \frac{2.6 + (M_w^{0.5} \times k_{p,cw})}{0.026 (RT/H) \times k_{p,cw}} + \frac{1}{v_{d(pi)}} \right] \tag{3}$$

$$k_{p,g} = 1 / \left[ \frac{2.6 + (M_w^{0.5} \times k_{p,cw})}{0.026 (RT/H) \times k_{p,cw}} + \frac{1}{v_{d(g)}} \right] \tag{4}$$

式中:PBDEs 相关参数见表 1。 $M_w$ 为 PBDEs 摩尔质量( $\text{g}/\text{mol}$ ), $k_{p,cw}$ 为当皮肤表面覆盖水时 PBDEs 穿透皮肤角质层的渗透系数(见表 1, $\text{cm}/\text{h}$ ), $R$ 为理想气体常数( $8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/(\text{K} \cdot \text{mol})$ ), $T$ 为皮肤温度(305 K), $H$ 为 PBDEs 亨利系数( $\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$ ), $v_{d(pi)}$ 和  $v_{d(g)}$ 分别为粒径区间  $i$  颗粒态 PBDEs(大于 3.2 μm、0.56 ~ 3.2 μm、0.1 ~ 0.56 μm 和 0.56 ~ 0.1 μm 粒径区间  $v_{d(pi)}$  分别为 1.65、0.015 7、0.037 2

和 0.603 m/h)和气态 PBDEs 的传质速率( $6 \text{ m}/\text{h}$ )<sup>[25]</sup>。

1.2 气/粒分配公式

多粒径气/粒分配公式可通过气态 PBDEs 质量浓度预测不同粒径区间颗粒物中 PBDEs 质量浓度。现有平衡态下的预测公式<sup>[17-18]</sup>:

$$\log K_{PEi} = \log K_{OA} + \log f_{OMi} - 11.91 \tag{5}$$

作者近期得到的恒稳态预测公式<sup>[12]</sup>:

$$\log K_{PS-OMi} = \log K_{PS} + \Delta \log K_{POMi} \tag{6a}$$

$$\Delta \log K_{POMi} = 0.52 \log f_{OMi} + 0.56 \tag{6b}$$

式中: $\log K_{PEi}$ 和  $\log K_{PS-OMi}$ 分别为平衡态和恒稳态下粒径区间  $i$  中 PBDEs 的气/粒分配配额, $K_{OA}$ 为正辛醇-空气分配系数( $\log K_{OA} = A + B/T$ , $A$ 和  $B$ 为克劳修斯克拉佩龙方程系数,见表 1; $T$ 为大气温度, K), $f_{OMi}$ 为粒径区间  $i$  颗粒物有机质质量分数, $\Delta \log K_{POMi}$ 为各粒径区间  $\log K_{PSi}$ 与  $\log K_{PS}$ 的偏离量, $\log K_{PS}$ 为全颗粒态(总悬浮颗粒物, TSP) PBDEs 的气/粒分配配额<sup>[19]</sup>,即

$$\log K_{PS} = \log K_{OA} + \log f_{OM} - 11.91 + \log \alpha \tag{7}$$

式中: $\log \alpha = -\log(1 + 2.09/C \times 10^{-10} f_{OM} K_{OA})$ , $f_{OM}$ 为 TSP 有机质质量分数( $=0.1$ ), $C$ 为常数( $=5$ )。

表 1 8 种 PBDEs 摩尔质量( $M_w$ )、亨利常数( $H$ )、角质层渗透系数( $k_{p,cw}$ )及克劳修斯克拉佩龙方程系数( $A$ 和  $B$ )

Tab. 1 Mole weight ( $M_w$ ), Henry constant ( $H$ ), permeability coefficient through the stratum corneum ( $k_{p,cw}$ ), and Clausius-Clapeyron coefficients ( $A$  and  $B$ ) of eight PBDE congeners

| PBDEs   | $M_w/$<br>( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) | $H/$<br>( $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) | $k_{p,cw}/$<br>( $\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$ ) | $A$   | $B$   |
|---------|------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-------|-------|
| BDE-17  | 406.98                                         | 1.020 0                                                        | 0.03                                               | -5.29 | 4 286 |
| BDE-28  | 406.98                                         | 1.020 0                                                        | 0.03                                               | -4.84 | 4 286 |
| BDE-47  | 485.80                                         | 0.408 0                                                        | 0.04                                               | -5.64 | 4 722 |
| BDE-66  | 485.80                                         | 0.408 0                                                        | 0.04                                               | -5.42 | 4 722 |
| BDE-85  | 564.69                                         | 0.162 0                                                        | 0.05                                               | -6.21 | 5 157 |
| BDE-99  | 564.69                                         | 0.162 0                                                        | 0.05                                               | -6.21 | 5 157 |
| BDE-100 | 564.69                                         | 0.162 0                                                        | 0.05                                               | -6.21 | 5 157 |
| BDE-138 | 643.59                                         | 0.064 7                                                        | 0.08                                               | -6.78 | 5 592 |
| BDE-153 | 643.59                                         | 0.064 7                                                        | 0.08                                               | -6.78 | 5 592 |
| BDE-154 | 643.59                                         | 0.064 7                                                        | 0.08                                               | -6.78 | 5 592 |
| BDE-183 | 722.48                                         | 0.025 8                                                        | 0.13                                               | -7.44 | 6 027 |
| BDE-209 | 959.17                                         | 0.001 63                                                       | 0.57                                               | -9.50 | 7 333 |

注: $H$ 为 30 ℃ 下由 EPI Suite v4.1 计算得, $k_{p,cw}$ 计算过程见文献[13], $A$ 和  $B$ 见文献[20]。

## 2 结果讨论

### 2.1 哈尔滨大气中 PBDEs 人体每日摄入量

使用 Hu 等<sup>[12]</sup>报道的哈尔滨 2017—2018 年 11 个粒径区间(0.056~0.1、0.1~0.18、0.18~0.32、0.32~0.56、0.56~1、1~1.8、1.8~3.2、3.2~5.6、5.6~10、10~18 和 >18  $\mu\text{m}$ )颗粒态 PBDEs 以及气态 PBDEs 的质量浓度数据,评估哈尔滨大气中 PBDEs 的人体经皮肤每日摄入量。如图 1 所示,哈尔滨全年大气环境中 PBDEs 的人体经皮肤日摄入量为 71.6  $\text{pg/d}$ ,其中气态 PBDEs 日摄入量为 38.8  $\text{pg/d}$ ,略高于颗粒态(32.8  $\text{pg/d}$ )。BDE-209 是人体经皮肤摄入的主要单体,其每日摄入量为 66.2  $\text{pg/d}$ ,占 8 种 PBDEs 摄入量的 91.3%。此外,8 种 PBDEs 均表现为气态摄入量高于颗粒态,且颗粒态 PBDEs 摄入量与气态 PBDEs 摄入量比例随相对分子质量的增大而增高,最小为 BDE-17(0.09),最大为 BDE-209(0.92)。由于相对分子质量较大的 PBDEs 单体亲脂性高,且与皮肤油脂性表面亲和力较强<sup>[21]</sup>,在空气中颗粒态 PBDEs 所占比例较大<sup>[3]</sup>,经皮肤摄入的颗粒态质量浓度也较高。

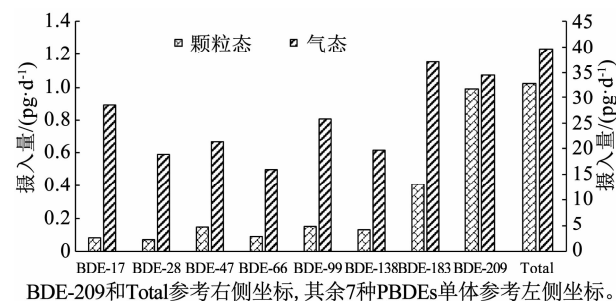


图1 8种颗粒态和气态 PBDEs 的人体经皮肤每日摄入量

Fig.1 Daily dermal intakes of eight particulate and gaseous PBDEs

### 2.2 经皮肤摄入量季节变化

如图 2 所示,供暖期(10 月 15 日—次年 4 月 15 日)人体经皮肤每日摄入 PBDEs 量为 118  $\text{pg/d}$ (颗粒态 56.6  $\text{pg/d}$ ,气态 61.6  $\text{pg/d}$ ),远高于非供暖期(41.7  $\text{pg/d}$ ,颗粒态 9.99  $\text{pg/d}$ ,气态 31.8  $\text{pg/d}$ ),说明供暖期大气环境中 PBDEs 对人体危害更为严重。值得注意的是,PBDEs 多数是以气态的形式从被添加产品中挥发至大气环境中的<sup>[22-23]</sup>,供暖期锅炉燃烧并不会向大气环境中释放更多的 PBDEs。但是,供暖产生的颗粒物造成供暖期大气环境中颗粒物质量浓度大大升高,为气态 PBDEs 的吸附(被颗粒态吸收)提供了条件。根据 PBDEs 气/粒分配理论,温度降低时,气态 PBDEs 更容易被大气颗粒物吸收<sup>[19,24]</sup>。供暖期温度较低,且空气中颗粒物质量浓

度较高,大量的气态 PBDEs 被颗粒物所吸收。此外,供暖期哈尔滨室内温度并不低于非供暖期,气态 PBDEs 的源释放较供暖期并未减弱,可能会更强,更多的气态 PBDEs 挥发至大气环境中,绝大多数被大气颗粒物所吸收,并且由于供暖期室外温度较低,颗粒物吸收气态 PBDEs 能力较非供暖期更强,进而造成供暖期 PBDEs 人体经皮肤摄入量高于供暖期。从图 2 中亦可得到,尽管供暖期和非供暖期气态 PBDEs 人体经皮肤每日摄入量均高于颗粒态 PBDEs,但非供暖期气态 PBDEs 摄入量是颗粒态 PBDEs 的 3.18 倍,而供暖期该比例仅为 1.09,供暖期颗粒态 PBDEs 经皮肤摄入量较非供暖期大大提高,解释了供暖期大气 PBDEs 人体经皮肤摄入量较高是由颗粒物质量浓度较高引起的。

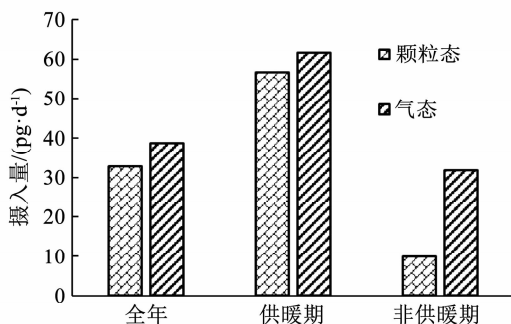


图2 哈尔滨全年、供暖期和非供暖期颗粒态和气态 PBDEs 的人体经皮肤每日摄入量

Fig.2 Daily dermal intakes of particulate and gaseous PBDEs in Harbin throughout the year, and during heating and non-heating periods

### 2.3 经皮肤摄入量粒径分布

大气中颗粒态 PBDEs 粒径分布较为广泛,且非均一分布,因此,对颗粒态 PBDEs 人体经皮肤摄入量的评估较为复杂<sup>[14,25]</sup>。如图 3 所示,粒径区间大于 3.2  $\mu\text{m}$  的颗粒态 PBDEs 的人体经皮肤摄入量,占总颗粒态 PBDEs 人体经皮肤摄入量的比例最大(93.7%),其次是 0.056~0.1  $\mu\text{m}$ (3.93%)、0.1~0.56  $\mu\text{m}$ (1.58%)和 0.56~3.2  $\mu\text{m}$ (0.81%),且 8 种 PBDEs 人体经皮肤摄入量均表现为相同的粒径分布规律。由式(1)和(3)可知,各粒径区间 PBDEs 皮肤摄入量差异主要是由  $v_{d(pi)}$  和  $\rho_{pi}$  粒径分布引起的,各粒径区间颗粒态 PBDEs 的经皮肤摄入量分布与  $v_{d(pi)}$  在各粒径区间分布规律一致,而各粒径区间  $\rho_{pi}$  大小则为大于 3.2  $\mu\text{m}$  > 0.56~3.2  $\mu\text{m}$  > 0.1~0.56  $\mu\text{m}$  > 0.056~0.1  $\mu\text{m}$ ,说明  $v_{d(pi)}$  对不同粒径区间 PBDEs 皮肤摄入量影响是主要的。

### 2.4 皮肤摄入量预测方法

受 PBDEs 粒径分布的影响,颗粒态 PBDEs 的人体经皮肤摄入量与气态 PBDEs 相比更加难以评估。

与气态 PBDEs 相比,获取颗粒态 PBDEs 的监测数据需要精密度更高的样品采集设备和灵敏度更高的检测设备。因此,制定预测人体经皮肤摄入颗粒态 PBDEs 摄入量方法,将进一步促进持久性有机毒污染物皮肤暴露健康风险的研究进程。

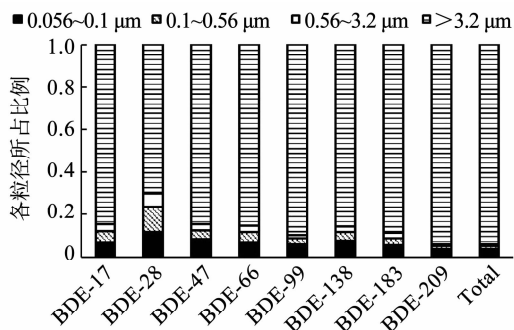


图 3 8 种 PBDEs 人体经皮肤每日摄入量的粒径分布

Fig. 3 Particle size-distribution of daily dermal intakes for eight PBDEs

恒稳态多粒径气/粒分配公式( $K_{PS-OMi}$ )和平衡态气/粒分配公式( $K_{PEi}$ )均可由大气中气态 PBDEs 质量浓度预测不同粒径颗粒态中 PBDEs 质量浓度,进而可用于对不同粒径颗粒态 PBDEs 经皮肤摄入量的预测。根据多粒径气/粒分配的定义式( $K_{Pi} = \rho_{Pi}/(M_{Pi} \times \rho_G)$ ,  $M_{Pi}$  为粒径区间  $i$  的颗粒物质量浓度)和式(1),粒径影响下颗粒态 PBDEs 的皮肤每日摄入量可由下式预测:

$$I_p = \sum (K_{Pi} \times M_{Pi} \times k_{p, Pi}) \times \rho_G \times A_s \times f \times t \quad (8)$$

式中  $K_{Pi}$  为任意预测公式得到的粒径区间  $i$  气/粒分配配额,可以为  $K_{PS-OMi}$ ,也可以为  $K_{PEi}$ 。为方便,  $M_{Pi}$  也可使用预测地点的经验数据。

## 2.5 预测方法评估

利用文献[12]的哈尔滨大气环境中 8 种 PBDEs 气态质量浓度数据、 $M_{Pi}$  和平均温度(2.6 °C),分别将恒稳态多粒径气/粒分配公式和平衡态气/粒分配公式代入式(8)中,预测恒稳态下和平衡态下颗粒态 PBDEs 经皮肤每日摄入量。由于预测本身允许与监测结果存在误差,本研究认为预测结果和监测结果在一个数量级内即为预测成功。预测结果如图 4 所示,应用  $K_{PS-OMi}$  预测的哈尔滨大气环境中颗粒态 PBDEs 经皮肤每日摄入量为 9.76 pg/d,与监测数据的经皮肤暴露摄入量较为接近(在一个数量级内, 32.8 pg/d);应用  $K_{PEi}$  预测的颗粒态 PBDEs 经皮肤暴露摄入量为 4.72 μg/d,远高于监测数据得到的摄入量,与 Hu 等<sup>[12]</sup>使用  $\log K_{PS-OMi}$  和  $\log K_{PEi}$  对颗粒态 PBDEs 呼吸暴露摄入量的预测结果一致,说明恒稳态多粒径气/粒分配公式可以很好地预测粒径

影响下的颗粒态 PBDEs 人体摄入量。

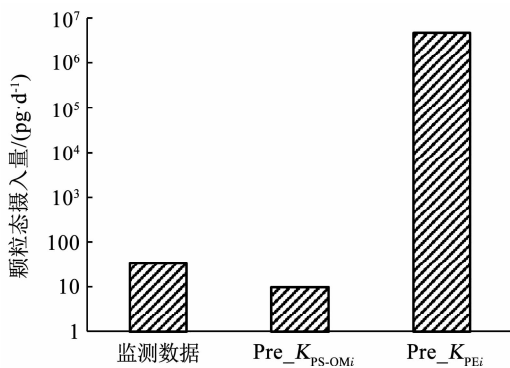


图 4 粒径影响下颗粒态 PBDEs 经皮肤每日摄入量的预测结果与哈尔滨监测结果对比

Fig. 4 Comparison between predicting and monitoring results of daily dermal intakes of PBDEs in Harbin

Su 等<sup>[11]</sup>测量了上海大气环境中 6 个粒径区间( $<0.4$ 、 $0.4 \sim 1.1$ 、 $1.1 \sim 2.1$ 、 $2.1 \sim 5.8$ 、 $5.8 \sim 9$  和  $>9 \mu m$ ) 9 种颗粒态和气态 PBDEs (BDE-17、BDE-28、BDE-47、BDE-85、BDE-99、BDE-100、BDE-153、BDE-154 和 BDE-183) 的质量浓度以及  $M_{Pi}$ 。利用式(8)以及恒稳态和平衡态多粒径气/粒分配公式,由 9 种气态 PBDEs 的检测数据,预测了上海大气环境中颗粒态 PBDEs 经皮肤每日摄入量,并且根据 Su 等研究中的监测数据,评估了其实际大气环境中颗粒态 PBDEs 经皮肤每日摄入量。如图 5 所示,上海大气环境中 9 种颗粒态 PBDEs 经皮肤每日摄入量为 72.2 pg/d (监测数据),  $K_{PS-OMi}$  很好地预测了上海大气环境中颗粒态 PBDEs 经皮肤每日摄入量 (103 pg/d),  $K_{PEi}$  预测的上海颗粒态 PBDEs 经皮肤每日摄入量为 1 710 pg/d,高于实际监测值一个数量级以上。

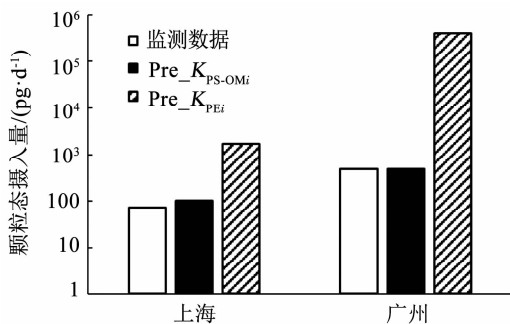


图 5 粒径影响下颗粒态 PBDEs 经皮肤每日摄入量的预测结果与上海、广州监测结果对比

Fig. 5 Comparison between predicting and monitoring results of daily dermal intakes of PBDEs in Guangzhou and Shanghai

Zhang 等<sup>[26]</sup>报道了广州距离地面 50 和 150 m 大气环境 11 个粒径区间(与哈尔滨颗粒物粒径区间相同) 5 种颗粒态和气态 PBDEs (BDE-47、BDE-

99、BDE-183、BDE-207 和 BDE-209) 质量浓度。由于没有  $M_{Pi}$  数据,假设 TSP 质量浓度为  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,广州大气中  $M_{Pi}$  由哈尔滨大气中各粒径区间  $M_{Pi}$  占 TSP 百分比估算得来;同样,由于缺乏 BDE-207 的相关参数,无法估算其皮肤摄入量,故只讨论其余 4 种 PBDEs 经皮肤摄入量。应用  $K_{PS-OMi}$  和  $K_{PEi}$  于式(8),由 4 种气态 PBDEs 监测质量浓度预测的广州颗粒态 PBDEs 经皮肤每日摄入量分别为 49 和  $0.412 \mu\text{g}/\text{d}$ 。广州大气颗粒物 4 种 PBDEs 经皮肤每日摄入量的监测值为  $481 \text{ pg}/\text{d}$ ,与  $K_{PS-OMi}$  预测的 PBDEs 经皮肤摄入量基本一致,远低于  $K_{PEi}$  预测的摄入量,说明  $K_{PS-OMi}$  很好地应用于预测广州大气环境中颗粒态 PBDEs 的经皮肤摄入量。

值得注意的是,平衡态公式  $K_{PEi}$  是通过将全颗粒态(TSP)的平衡态气粒分配公式( $K_{PE}$ )中颗粒物的  $f_{OM}$  改变为对应粒径区间颗粒物的  $f_{OMi}$  得到的。而恒稳态公式( $K_{PSi}$ )是通过理论推导并结合颗粒物和 PBDEs 的粒径分布与  $f_{OMi}$  的关系,获取各粒径区间  $K_{PSi}$  与全颗粒态恒稳态公式( $K_{PS}$ )的偏离量得到的。此外,平衡态理论的发现过程是在实验室条件下,没有考虑实际环境中各因素的影响,而恒稳态理论充分考虑了实际环境中颗粒态 PBDEs 和气态 PBDEs 的环境行为,这很可能是恒稳态( $K_{PSi}$ )预测结果更接近于实际摄入量的一个重要原因。

## 2.6 不确定性分析与环境意义

本研究给出了基于多粒径气/粒分配的预测粒径影响下颗粒态 PBDEs 经皮肤摄入量的方法和公式。利用恒稳态多粒径气/粒分配公式与摄入量预测公式相结合,很好地预测哈尔滨、上海和广州的监测数据,预测摄入量与监测值得到的摄入量非常接近,差异远低于预测误差允许的范围。式(1)和(2)中,本研究使用的参数为长期暴露参数,对于特殊群体和特定环境,计算结果可能存在差异。然而,差异不可避免,本研究的目的是尝试确定一种可预测粒径影响下颗粒态 PBDEs 经皮肤摄入量的方法,并尽可能推广应用。从事人体健康暴露研究的学者们可以在接下来对特定人群或环境的研究中使用更合适的参数来计算。

从事健康风险评估工作的学者可以仅从气态质量浓度、颗粒物质量浓度和有机质质量分数(颗粒物质量浓度和有机质质量分数可以是经验值),直接评估粒径影响下颗粒态 PBDEs 的人体经皮肤摄入量,大大节省了获取不同粒径区间颗粒态污染物质量浓度所消耗的巨大人力和财力。值得注意的是,本研究首次预测了粒径影响下颗粒态 PBDEs 经皮肤摄入量,弥补了目前健康风险评估严重依赖监

测数据的不足,对健康风险评估工作有重要推动作用。

## 3 结 论

1) 监测数据表明,哈尔滨全年大气环境中 PBDEs 的人体经皮肤每日摄入量为  $71.6 \text{ pg}/\text{d}$ ,BDE-209 为人体经皮肤摄入的主要物质,占 8 种 PBDEs 摄入量的 91.3%,颗粒态 PBDEs 经皮肤每日摄入量略小于气态 PBDEs,且颗粒态 PBDEs 摄入量占比随 PBDEs 相对分子质量增大而增大。

2) 受 PBDEs 气/粒分配和 PBDEs 污染源影响,供暖期 PBDEs 人体经皮肤每日摄入量大于非供暖期。受传质系数影响,颗粒态 PBDEs 人体经皮肤摄入量由大于  $3.2 \mu\text{m}$  颗粒物主导。

3) 利用气粒分配理论与皮肤摄入量计算公式相结合,给出了可预测粒径影响下颗粒态 PBDEs 摄入量的公式,利用哈尔滨、上海和广州不同种类 PBDEs 在划分的不同粒径区间内的监测数据,证明了恒稳态气粒分配理论较好地应用于本研究提出的预测粒径影响下颗粒态 PBDEs 摄入量的公式,准确地预测了粒径影响下颗粒态 PBDEs 人体经皮肤摄入量。

## 参考文献

- [1] 李文龙. 亚洲五国土壤和大气中溴代阻燃剂的时空分布和健康风险[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016  
LI Wenlong. Spatiotemporal variations and human health risks of brominated flame retardants in soils and air of five Asian countries [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016
- [2] 李圆圆. 东海持久性有机污染物多溴联苯醚的“源—汇”作用研究[D]. 上海: 复旦大学, 2014  
LI Yuan Yuan. From source to sink of polybrominated diphenyl ethers, one group of persistent organic pollutants in the East China Sea [D]. Shanghai: Fudan University, 2014
- [3] YANG Meng, QI Hong, JIA Hongliang, et al. Polybrominated diphenyl ethers in air across China: levels, compositions, and gas-particle partitioning [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(15): 8978. DOI: 10.1021/es4022409
- [4] LI Yifan, QIAO Lina, REN Nanqi, et al. Decabrominated diphenyl ethers (BDE-209) in Chinese and global air: levels, gas/particle partitioning, and long-range transport is long-range transport of BDE-209 really governed by the movement of particles? [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(2): 1035. DOI: 10.1021/acs.est.6b05395
- [5] 白春蕾, 解春宵, 李科. 室内环境中多溴联苯醚的污染特征和暴露风险研究进展[J]. 环境化学, 2019, 38(12): 2736  
BAI Chunlei, XIE Chunxiao, LI Ke. The pollution characteristics and exposure risk of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in indoor environment [J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(12): 2736. DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019072802
- [6] HU Yuanjie, BAO Lianjun, HUANG Chunli, et al. A comprehensive

- risk assessment of human inhalation exposure to atmospheric halogenated flame retardants and organophosphate esters in an urban zone[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 252: 1902. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.06.010
- [7] 刘锋平, 朱英. 室内环境中多溴联苯醚污染及人体暴露研究进展[J]. *卫生研究*, 2018, 47(2): 335
- LIU Fengping, ZHU Ying. Research progress on contamination of polybrominated diphenyl ethers in indoor environment and human exposure[J]. *Journal of Hygiene Research*, 2018, 47(2): 335. DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019072802
- [8] LUO Pei, NI Hongang, BAO Lianjun, et al. Size distribution of airborne particle-bound polybrominated diphenyl ethers and its implications for dry and wet deposition[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(23): 13793. DOI: 10.1021/es5042018
- [9] BESIS A, BOTSAROPOULOU E, VOUTSA D, et al. Particle-size distribution of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the urban agglomeration of Thessaloniki, northern Greece [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, 104: 176. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2015.01.019
- [10] CAO Zhiguo, ZHAO Leicheng, MENG Xuejie, et al. Amplification effect of haze on human exposure to halogenated flame retardants in atmospheric particulate matter and the corresponding mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 359: 491. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.07.109
- [11] SU Penghao, TOMY G T, HOU Chunyan, et al. Gas/particle partitioning, particle-size distribution of atmospheric polybrominated diphenyl ethers in southeast Shanghai rural area and size-resolved predicting model[J]. *Chemosphere*, 2018, 197: 251. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.01.005
- [12] HU Pengtuan, SU Penghao, MA Wanli, et al. New equation to predict size-resolved gas-particle partitioning quotients for polybrominated diphenyl ethers[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 400: 123245. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123245
- [13] WESCHLER C J, NAZAROFF W W. SVOC exposure indoors: fresh look at dermal pathways[J]. *Indoor Air*, 2012, 22(5): 356. DOI: 10.1111/j.1600-0668.2012.00772.x
- [14] LAO Jiayong, XIE Shanyi, WU Chenchou, et al. Importance of dermal absorption of polycyclic aromatic hydrocarbons derived from barbecue fumes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(15): 8330. DOI: 10.1021/acs.est.8b01689
- [15] 中华人民共和国生态环境部. 中国人群暴露参数手册(成人卷)[M]. 北京: 中国环境出版社, 2013: 766
- Ministry of Ecology and Environmental of the People's Republic of China. Exposure factors handbook of Chinese population [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2013: 766
- [16] WESCHLER C J, NAZAROFF W W. Dermal uptake of organic vapors commonly found in indoor air[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(2): 1230. DOI: 10.1021/es405490a
- [17] VENKATARAMAN C, THOMAS S, KULKARNI P. Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons: gas/particle partitioning to urban aerosols[J]. *Journal of Aerosol Science*, 1999, 30(6): 759. DOI: 10.1016/s0021-8502(98)00761-7
- [18] LÜ Yan, XU Tingting, LI Xiang, et al. Size distribution of particle-associated polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and their implications for health [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2016, 9(3): 1025. DOI: 10.5194/amt-9-1025-2016
- [19] LI Yifan, MA Wanli, YANG Meng. Prediction of gas/particle partitioning of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in global air: a theoretical study[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, 15(4): 1669. DOI: 10.5194/acp-15-1669-2015
- [20] YANG Meng, LI Yifan, QIAO Lina, et al. Estimating subcooled liquid vapor pressures and octanol-air partition coefficients of polybrominated diphenyl ethers and their temperature dependence [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 628/629: 329. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.02.054
- [21] CAO Zhiguo, ZHAO Leicheng, ZHANG Yacai, et al. Influence of air pollution on inhalation and dermal exposure of human to organophosphate flame retardants: a case study during a prolonged haze episode[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(7): 3880. DOI: 10.1021/acs.est.8b07053
- [22] BJORKLUND J A, THURESSON K, COUSINS A P, et al. Indoor air is a significant source of tri-decabrominated diphenyl ethers to outdoor air via ventilation systems[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(11): 5876. DOI: 10.1021/es204122v
- [23] WONG F, DE WIT C A, NEWTON S R. Concentrations and variability of organophosphate esters, halogenated flame retardants, and polybrominated diphenyl ethers in indoor and outdoor air in Stockholm, Sweden [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 240: 514. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.04.086
- [24] HARNER T, BIDDLEMAN T F. Octanol-air partition coefficient for describing particle/gas partitioning of aromatic compounds in urban air[J]. *Environmental Science and Technology*, 1998, 32(10): 1494. DOI: 10.1021/es970890r
- [25] SHI Shanshan, ZHAO Bin. Deposition of indoor airborne particles onto human body surfaces: a modeling analysis and manikin-based experimental study[J]. *Aerosol Science and Technology*, 2013, 47(12): 1363. DOI: 10.1080/02786826.2013.843772
- [26] ZHANG Baozhong, ZHANG Kai, LI Shaomeng, et al. Size-dependent dry deposition of airborne polybrominated diphenyl ethers in urban Guangzhou, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(13): 7207. DOI: 10.1021/es300944a

(编辑 刘 彤)