

·综述·

臭氧与人体皮肤油脂反应的研究进展

黄煜,芮丽燕,郅志,沈佳磊

南京大学建筑与城市规划学院,江苏 南京 210093

摘要:人体表面周围含有丰富的不饱和有机化合物,能与室内臭氧发生反应,导致人体周围挥发性有机物(VOCs)、半挥发性有机化合物(SVOCs)和二次有机气溶胶(SOAs)等反应产物的浓度升高。这些臭氧产物会对人体呼吸系统、心血管系统及皮肤产生刺激,其危害程度可能会超出臭氧对人体的危害。该文介绍了臭氧与人体皮肤油脂的反应过程及其对人体的潜在危害,对臭氧沉降速度与反应概率的实验研究进行了回顾与总结,讨论了现有研究中存在的问题,并对未来臭氧暴露研究方向进行展望。

关键词:臭氧;人皮肤油脂;角鲨烯;副产物

中图分类号:R994.6 文献标志码:A 文章编号:1001-5914(2019)02-0182-06

Research progress on reaction between ozone and human skin oils

HUANG Yu, RUI Li-yan, GAO Zhi, SHEN Jia-lei

School of Architecture and Urban Planning, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210093, China

Corresponding author: GAO Zhi, E-mail: zhgao@nju.edu.cn

Abstract: The surface of the human body is abundant in organic compounds containing unsaturated carbon-carbon bonds, squalene and the fatty acids in skin oil, covering the human body, which can readily react with ozone. Ozone-initiated chemical reactions produce volatile organic compounds (VOCs), semi-volatile organic compounds (SVOCs), and secondary organic aerosols (SOAs). There is evidence that these reaction products have adverse effects on human skin, pulmonary function, cardiovascular function, and may even be more harmful than ozone itself. Firstly, this article focuses on the reaction between ozone and human skin oils and lists the main by-products and harms to human beings. Secondly, the experimental studies on ozone deposition velocities and reaction probabilities are reviewed in detail. Finally, the existing problems are discussed and direction of future research on ozone exposure is presented.

Key words: Ozone; Human skin oil; Squalene; By-products

随着我国城市化进程的加速和机动车保有量的增长,大气环境中的氮氧化物(nitrogen oxide, NO_x)、挥发性有机化合物(volatile organic compounds, VOCs)等臭氧(ozone, O_3)前体物的排放量急剧增加。臭氧污染已经成为影响夏季京津冀、长三角、珠三角等地区空气质量的一个重要原因^[1-2]。除了建筑通风及渗透作用导致室外高浓度臭氧进入室内^[3]外,室内的一些办公设备及净化消毒设备(如复印机、打印机、静电除尘器、紫外线消毒灯、臭氧发生器和离子发生器等^[4-14])也可能产生臭氧,使人体暴露于高臭氧浓度的环境下。臭氧由于其强氧化性,与人接触后可对呼吸道、肺部^[15-16]及心血管组织^[17]造成危害并引发各种疾病。此外,臭氧还极易与不饱和有机化合物发生反应^[18],产生VOCs、半挥发性有机化合物(semi-volatile organic

compounds, SVOCs)和二次有机气溶胶(secondary organic aerosols, SOAs)等^[19-23]。这些产物会恶化室内空气质量^[3, 24-26],引发过敏性肺炎、哮喘、过敏性鼻炎和病态建筑综合征(sick building syndrome, SBS)^[27]等,其危害程度甚至可能会超过臭氧对人体的影响^[28],已成为环境流行病学领域的研究热点之一。人体的皮肤油脂中含有较多不饱和有机化合物,能与臭氧迅速反应^[29],产生各类反应产物,改变周围环境中的化学成分,这些产物同臭氧一样会对人体产生严重的健康影响。在室外足球场^[30]、室内办公室^[31-33]、教室^[34-35]及机舱环境中均可观察到人员变化对臭氧及其产物的浓度具有明显影响,如在飞机机舱的环境下,由于人员密度较高及室内换气次数较多等原因,室内人员对臭氧的去除贡献率高达50%~60%^[36],且机舱内约有70%的VOCs来源于臭氧与人的反应^[37]。此外,相关研究发现,室内有无居住者对臭氧在建材表面的沉降速度具有明显影响。当房间无人居住时,臭氧在室内如木材、乳胶漆、玻璃、棉花、羊毛和合成纤维等各种材质表面的沉降速度均不相同,差异较明显^[38-40]。但在室内有居住者

DOI:10.16241/j.cnki.1001-5914.2019.02.024

基金项目 科技部“绿色建筑及建筑工业化”重点专项(2016YFC070050)

作者简介 黄煜(1995-),男,硕士研究生,从事室内空气品质与健康研究。

通讯作者 郅志, E-mail: zhgao@nju.edu.cn

时,在不同室内环境中测得的各建材表面的臭氧沉降速度会有所增加且彼此接近,通常在 0.025~0.040 cm/s 范围内^[41-42]。这是由于人体脱屑^[43-45]将含有油脂成分的皮屑大量散播于室内环境中^[46-47],材料表面附着人体油脂和皮屑后,臭氧再次扩散到建材表面时会首先与皮屑及皮肤油脂反应,再沉降到建材表面。鉴于臭氧与人体皮肤油脂反应的常见性及对人体健康的危害性,近十几年国外已经针对该反应进行了一系列的实验与模拟研究。笔者对当前臭氧与人体皮肤油脂反应的研究现状进行综述,旨在为室内环境与健康相关领域科研工作者提供借鉴与参考。

1 臭氧与皮肤油脂的反应

成年人皮肤表面油脂的化学组成包含约 25% 三酰甘油、25% 未酯化脂肪酸、22% 蜡酯、10% 角鲨烯和 10% 单、二酰甘油及 8% 的其他物质^[48]。在与臭氧反应的过程中,甘油、脂肪酸、蜡酯和角鲨烯均为反应提供了碳键。其中,含有 6 个碳键、表面浓度约 10~15 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的角鲨烯为反应提供了 50% 的碳键,在臭氧与皮肤油脂的反应中起到了关键性作用。臭氧与角鲨烯的反应符合克里吉(Criegee)烯烃臭氧化反应^[49]的机制,即臭氧与角鲨烯反应先是产生初级臭氧产物,然后不稳定的初级臭氧产物会分解为羰基和羰基氧化物(Criegee 中间体),活跃的羰基氧化产物能进一步分解、异构或与其他羰基结合形成次级臭氧化物^[32]。臭氧与角鲨烯反应产生的主要挥发性初级产物是丙酮、6-甲基-5-庚烯-2-酮(6-methyl-5-hepten-2-one, δ -MHO)和香叶基丙酮及高分子醛等。此外,鉴于角鲨烯的高度不饱和性,不饱和初级产物还会进一步与臭氧反应,产生含有羰基、羧基或 α -羟基酮的末端基团的双官能团次级产物。Wisthaler 等^[32]检测到 4 种主要次级产物 4-戊酮醛(4-oxopentanal, 4-OPA)、琥珀二醛(succinic dialdehyde)、4-甲基-8-氧代-4-壬烯醛(4-methyl-8-oxo-4-nonenal, 4-MON)和 4-甲基-4-辛烯-1,8-二醇(4-methyl-4-octene-1,8-diol, 4-MOD),少量的挥发次级产物 5-羟基-4-氧代戊醛(5-hydroxy-4-oxopentanal)和(或)其异构体乙酰丙酸(levulinic acid)和 4-氧代丁酸(4-oxobutanoic acid),以及不易挥发的二羧酸[如琥珀酸(succinic acid)]等。此外,Wang 等^[50]研究臭氧与角鲨烯的反应时,观察到了 SOAs 的产生;Rai 等^[51]也指出,在典型室内环境条件下,服饰上的皮肤油脂与臭氧的反应是室内超细颗粒物的潜在来源。

2 臭氧与皮肤油脂反应产物对人体的潜在危害

臭氧与皮肤油脂反应的气相、颗粒相和凝聚相产物均会对人体产生潜在危害。气相产物包括单羰基(如 δ -MHO)、二羰基化合物(如 4-OPA)等,其中二羰

基化合物被认为是最可能使室内人员产生眼、鼻、喉疼痛并刺激人体皮肤和呼吸系统的物质^[52-53]。Anderson 等^[54]采用小鼠模型测试了皮肤和肺部暴露于 4-OPA 后的炎症和过敏反应,表明当人体皮肤和肺部暴露于 4-OPA 时会引起刺激性和过敏反应,对人体健康产生不良影响。Wolkoff 等^[55]确定了 δ -MHO 和 4-OPA 的气流受限参考值和感觉刺激值,结果显示,人体对 4-OPA 和 δ -MHO 的气流受限(即当人产生呼吸道炎症、黏液蓄积和支气管收缩)参考值分别为 0.06 mg/m^3 和 1.0 mg/m^3 ,人体对 δ -MHO 的感觉刺激(即三叉神经的刺激)参考值为 0.6 mg/m^3 。

颗粒相产物 SOAs 主要由细颗粒和超细颗粒组成,也是室外 $\text{PM}_{2.5}$ 的主要成分^[24,56],超细颗粒物不仅会引起肺泡炎症、肺部疾病恶化,还会影响凝血指标,增加个体对心血管疾病急性发作的敏感性^[57-58]。Rai 等^[51]估算人体服饰与臭氧反应产生的超细颗粒物约占室内总超细颗粒物的 5%,占人体全天超细颗粒物总摄入量的 2%。此外,臭氧与人体皮肤油脂反应的产物中的 SVOCs 也会吸附在颗粒物上,加剧对人体的危害^[59-61]。与主要沉积于人体鼻部、口腔等区域的气相 SVOCs 不同,与亚微米颗粒相结合的颗粒相 SVOCs 可以通过呼吸作用进入支气管、肺泡,且在进入呼吸系统的过程中伴随着颗粒相 SVOCs 脱附^[62-63]。这种含有 SVOCs 的颗粒可能携带过敏物质,对健康的影响不仅取决于所携带 SVOCs 的量^[64],还取决于脱附位置。在不同呼吸系统区域脱附的 SVOCs 可与不同细胞、组织发生反应,有不同的去除机制和去除时间,这些也均影响其潜在毒性^[65]。

保留于皮肤表面上的凝聚相产物中含有 SVOCs 和低挥发性产物(如乙酰丙酸、4-氧代丁酸等),其中部分高度氧化的成分被认为是皮肤刺激物,且能通过角质层和真皮层扩散到血液,对人体造成潜在的不良影响^[67]。Fu 等^[68]发现,臭氧与人体皮肤油脂反应后的凝聚相产物的氧化还原性及亲水性有所加强。氧化还原性有助于各种其他产物在生物体中产生一系列氧化还原反应,导致活性氧(ROS)的形成。亲水性将有助于各种其他产物穿透皮肤角质层和细胞膜,促进细胞中的 ROS 形成。过高的 ROS 水平会导致体内发生氧化应激反应,破坏细胞结构。

此外,臭氧与皮肤油脂的反应可能会消耗皮肤表面微生物的营养源(如脂肪酸),从而影响宿主与微生物之间的共生关系^[69-70]。而其中一部分微生物可在抗击疾病和皮肤感染方面发挥有利作用,因此该反应还可能导致有益细菌减少,诱发皮肤病等^[71-72]。

臭氧及臭氧与人体皮肤油脂反应产物的人体暴露关系见图 1。

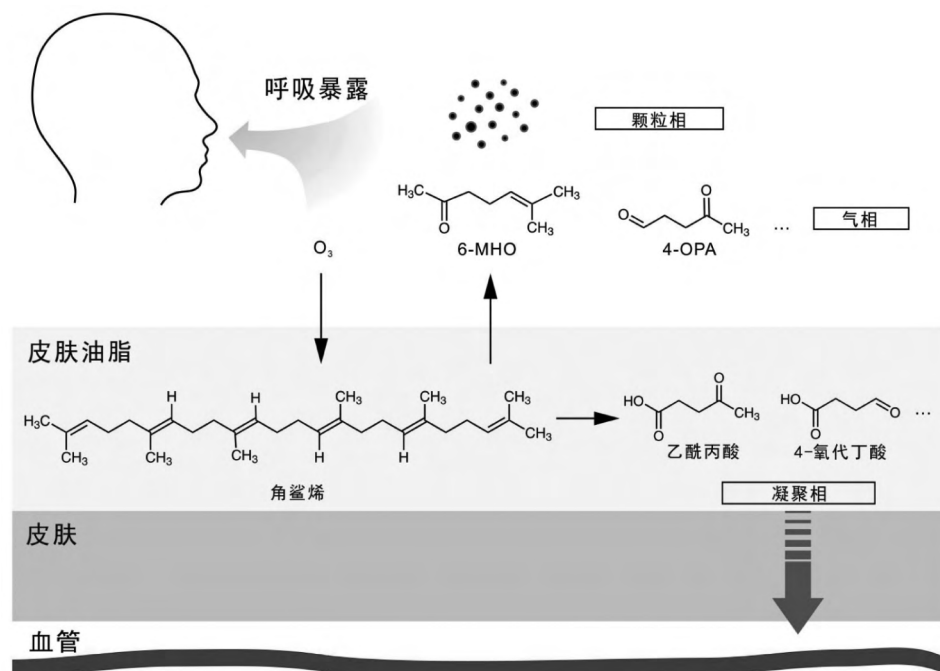


图 1 臭氧及臭氧与人体皮肤油脂反应产物的人体暴露示意图^[32 65-66]

3 皮肤油脂与臭氧的实验研究

室内环境中的臭氧会通过空气传输和化学反应沉降于人体及服饰表面,其沉降快慢可用沉降速度衡量。臭氧在人体及服饰表面的沉降速度与服饰面料附近的空气流动情况及服饰面料本身化学活性有关,而服饰面料的化学活性又可用反应概率衡量。反应概率仅与面料本身的化学组成及表面孔隙率等有关,与空气流动情况无关,可以定义为臭氧和材料表面之间的反应速率与碰撞速率的比值。

臭氧沉降速度的大小主要是由质量传输和表面反应控制,与物体表面附近的空气流动情况及物体表面的化学活性相关。已有多项实验研究了臭氧在不同物体表面上的沉降速度,如人体皮肤、头发及服饰表面。目前,人体的研究对象包含成年人和未成年人、男性和女性,头发的研究对象涉及不同地区的人的头发、使用不同洗发水清洗过的头发和未洗过的头发,服饰表面的测量包含了被皮肤油脂污染或未污染的棉、羊毛、涤纶。实验研究的方法包括场地测量、环境舱测量、管状反应器测量及实验室排放单元测量(field and laboratory emission cell, FLEC)。见表 1。场地测试及环境舱中臭氧沉降速度的测量一般可根据公式(1)计算得出^[31]:

$$V_d = \frac{Q}{A} \times \frac{C_{inlet} - C_{outlet}}{C_{cabin}} \quad (1)$$

式中 Q 为送风流量 m^3/s ; A 为臭氧沉降的表面积 m^2 ; C_{inlet} 、 C_{outlet} 和 C_{cabin} 分别为送风口、出风口和室内平均臭氧浓度 mg/m^3 。

沉降速度的实验结果见图 2。臭氧在人体皮肤表面的沉降速度范围为 $0.03 \sim 0.68 \text{ cm/s}$,主要是通过实地

测量办公室、教室、居住建筑以及环境舱模拟典型办公室、机舱环境工况得到。臭氧在头发表面的沉降速度通过文献中的反应概率值和典型室内空气流动数值估计约为 $0.19 \sim 0.31 \text{ cm/s}$;基于环境舱^[75]和 FLEC^[77]测得的臭氧在干净服饰材料表面的沉降速度范围分别为 0.13 cm/s 和 $0.38 \sim 0.62 \text{ cm/s}$,而臭氧在污染的服饰材料表面的沉降速度分别为 $0.15 \sim 0.29 \text{ cm/s}$ 和 $0.54 \sim 1.12 \text{ cm/s}$,其中存在较明显差异的原因可能是使用 FLEC 测量的是臭氧在上衣胸前一小块布料的沉降速度,相比于环境舱测量臭氧在整件上衣的平均沉降速度,这块区域可能被皮肤油脂污染得较为均匀且充分。臭氧在被油脂污染的服饰表面的沉降速度会比干净的服饰高,且在环境舱测得的数值与在人体皮肤表面沉降速度接近,表明臭氧与被污染服饰的反应占人体对臭氧消耗的很大一部分,臭氧与服饰表面上的皮肤油脂的反应是影响人体周围臭氧浓度的主要因素。此外,在相同工况下,臭氧在不同材质面料表面的沉降速度不同,表明服饰材料对沉降速度的高低可能有一定影响^[74, 77],但目前此类研究较少,以目前实验数据还无法得到完整的结论。

目前已有文献研究了臭氧沉降速度的影响因素,其中服饰是否被皮肤油脂污染是决定沉降速度高低的关键因素,但当人穿着大于 6 h 后,穿着时长将不是影响沉降速度的主要因素^[77]。此外,由于臭氧与含有大量反应物质的服饰表面反应时遵守一阶反应速率,室内的臭氧浓度理论上应该与相对湿度、温度一样对表面沉降没有影响^[36, 75, 77],但实验中可能存在反应饱和而造成沉降速度减小的情况^[75]。Rai 等^[75]及 Di 等^[77]分别使

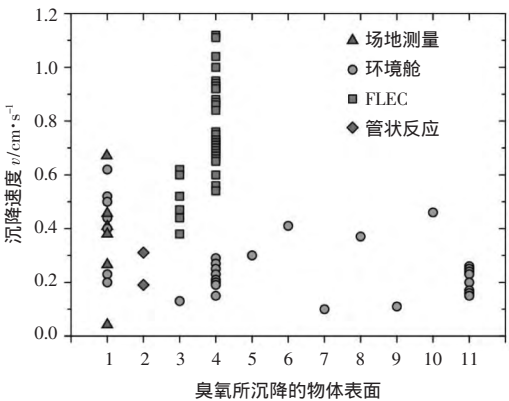
用环境舱和 FLEC 研究了室内空气流动状态对臭氧沉降速度的影响,前者通过控制室内换气次数(0.5、2.7 次/h)、后者通过控制材料表面风速(0.07~0.14 cm/s)

分别得到了不同结论,前者认为室内换气次数增加后臭氧沉降速度升高,后者认为在室内典型空气流动条件下空气流速对表面沉降速度的影响很小。

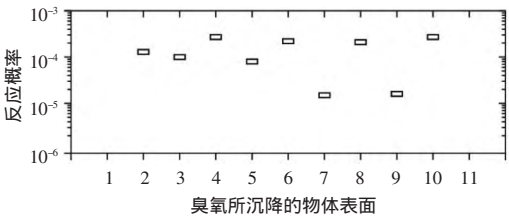
表 1 臭氧与人体及服饰的沉降速度与反应概率研究

作者及文献	实验环境	容积	温度 (℃)	相对湿度 (%)	换气次数 (次/h)	臭氧浓度 (mg/m ³)	研究对象或沉降部位	沉降速度 (cm/s)
Bakó-Biró 等 ^[31]	办公室	108 m ³	23	50	1、3	70[11.2、37.8] ^a	6 名成年女性	0.41、0.38
Tamas 等 ^[36]	环境舱模拟机舱环境	31 m ³	23.3±0.3	2~24	23	260(160) ^b 220(150) ^b	16 名年轻女性 17 件污染的上衣	0.20~0.23 0.19~0.27
Wisthaler 等 ^[32]	环境舱模拟办公室环境	28.5 m ³	23	20~25	1	64(34) ^b	2 名室内人员	0.40~0.50
Fadeyi 等 ^[33]	环境舱模拟办公室环境	240 m ³	N/A	N/A	8	120(70~80) ^b	18~20 名成年人	0.40~0.62
Fischer 等 ^[34]	教室	182 m ³	N/A	N/A	N/A	34~70[26~54] ^a	24 名小学生和 1 名教师	0.46
Pandurangi 等 ^[73]	管状反应器	32 ml	N/A	50	3 700	240 ^c	头发 ^d	0.19~0.31
Coleman 等 ^[74]	小型环境舱	10.5 L	23	10	23	240(50/46) ^b 240(60/50) ^b 240(60/44) ^b	洗净、污染的棉 洗净、污染的羊毛 洗净、污染的涤纶	0.30/0.41 0.10/0.30 0.11/0.46
Rai 等 ^[75]	环境舱	5.2 m ³	N/A	10~49	0.5~2.7	170~1 080(80~296) ^b	洗净、污染的棉质上衣	0.15~0.29
Yang 等 ^[76]	环境舱	53 L	25±5	50±5	1	160(26) ^b	污染的棉质上衣 ^e	0.15±0.02
Di 等 ^[77]	FLEC	35 ml	21.3~31.1	25.1~69.8	3 400~6 500	<340(42~336) ^b	洗净、污染的棉质上衣	0.38~0.62/0.54~1.12
Carlson 等 ^[78]	可活动的平板教室	156~183 m ³	20~22	N/A	0.3~1.65	51.4~95.8[7.0~32.8] ^a	25 名学生	0.27~0.68
Yao 等 ^[79]	居住建筑	A/V=(2.6±0.5)/m ^f	N/A	N/A	0.3±0.3	N/A	1~2 名成年人	0.03±0.01
Wang 等 ^[80]	环境舱	37.1 L	22	21~51	5.42	250~1 754(114~1 000) ^b	角鲨烯	0.15~0.27

注: N/A 为文献中未明确提到; 场地实测数据, A[B]中 A 为室外臭氧浓度, B 为室内臭氧浓度; 实验测量数据, A(B)中 A 为臭氧入口浓度, B 为室内混合后的臭氧排出浓度; 反应器的入口浓度; ^d 头发样品, 分别采集于中国人、非裔美国人、欧洲人和印度人未洗过的头发丝及其分别用不同洗发水洗过的头发丝; 从皮肤油脂污染过的上衣萃取皮肤油脂成分抹在干净上衣上, 可能有部分皮肤油脂成分损失, 数值可能偏小; ^f A/V 指房间的表面积与体积之比。表中换气次数、臭氧浓度和沉降速度的数值一一对应。



A 沉降速度



B 反应概率(纵轴为对数刻度)

注: 1 为人体表面, 2 为头发, 3 为洗净的棉质上衣, 4 为污染的棉质上衣, 5 为洗净的棉, 6 为污染的棉, 7 为洗净的羊毛, 8 为污染的羊毛; 9 为洗净的涤纶, 10 为污染的涤纶, 11 为角鲨烯。

图 2 臭氧至人体及各种服饰材料上的沉降速度^[31-34, 36, 80, 73-79]与反应概率^[73-74, 77]

不同于臭氧在人体皮肤表面的沉降速度, 臭氧与服饰面料表面的反应概率不依赖于外部传输条件与臭氧浓度。当表面反应概率大于 10^{-4} 时, 臭氧与服饰面料表面的反应非常快速, 臭氧浓度水平将迅速降低且接近零, 沉降速度倾向于由边界层传输控制^[73, 80], 即臭氧沉降的快慢与人体对臭氧及其产物的暴露、吸入剂量和人体周围的气流流动状况密切相关。在实验中测量在服饰及头发表面上皮肤油脂与臭氧的反应概率, 首先需要测量出臭氧在服饰及头发表面的沉降速度与传输限制沉降速度, 然后根据公式(2)得到其反应概率。测量传输限制沉降速度与测量沉降速度的实验方法相同, 在实验中常通过在材料表面涂覆强还原性物质(如碘化钾材料等)来消除材料表面的反应阻力(即反应限制沉降速度无限大)^[74, 77], 此时测得的沉降速度值即为传输限制的沉降速度。

$$\gamma = \frac{v}{4} \times \left(\frac{1}{v_d} - \frac{1}{v_t} \right) - 1 \quad (2)$$

式中: γ 为材料表面的反应概率; v_d 为沉降速度, $\mu\text{m/s}$; v_t 为传输限制沉降速度, $\mu\text{m/h}$; v 为臭氧的玻尔兹曼速度, 360 m/s 。

图 2 显示了实验测量反应概率的数值, 未受皮肤油脂污染的衣服反应概率低于 10^{-4} , 未洗过的头发及被皮肤油脂污染服饰的反应概率大于 10^{-4} , 该数值与以往学者直接测量臭氧与角鲨烯的反应概率结论基

本一致^[66-82]。

4 总结与展望

臭氧可与人体头发、皮肤和服饰等发生反应,且该反应十分迅速,其生成的不饱和和初级产物还会再次与臭氧发生反应,产生次级产物等。无论在室内还是室外环境,上述一系列反应后的高度氧化产物(如香叶基丙酮等)总是存在于人体周围,对人体呼吸道、肺功能、心血管系统和皮肤造成损害。

对于臭氧与人体皮肤油脂的反应产物及产物危害,还有待进一步深入研究。未来研究可从以下方面入手:(1)次级气相产物对人体呼吸系统、皮肤等的危害程度及阈值还需进一步确定,尤其是含有多个含氧官能团的次级产物,可能比初级产物更有害。(2)目前对于保留在皮肤表面的低挥发性及半挥发性成分的组成及对皮肤健康的危害研究较少,还需要深入研究。皮肤油脂的组成会随人的年龄、身体部位、性别、季节的不同而变化,因此研究不同情况下人体对臭氧去除的贡献率很有意义。目前实验测量的臭氧在服饰表面的沉降速度与反应概率均未考虑服饰的孔隙度及粗糙度的影响,今后可以尝试研究不同服饰材料对臭氧沉降的影响。此外,对于人员密集或臭氧浓度高的场所,可以考虑多发挥 CFD 模拟在实际工程上的应用,通过合理组织室内气流组织来减少呼吸带内有害化学产物的浓度。如何安全减少室内臭氧浓度、避免臭氧及臭氧反应产物对人体产生不利影响,还需多个领域或方向的学者继续研究和关注。

参考文献

- [1] 陈浪,赵川,关茗洋,等.我国大气臭氧污染现状及人群健康影响[J].环境与健康杂志,2017,34(11):1025-1030.
- [2] 阮武忠孝.南京市臭氧和 PM_{2.5} 浓度的变化特征及其室内外(I/O)比例关系研究[D].南京:南京大学,2016.
- [3] Fadeyi MO. Ozone in indoor environments: research progress in the past 15 years[J]. Sust Cities Soc, 2015, 18: 78-94.
- [4] 易忠芹,王宇,田小兵,等.室内环境臭氧污染与净化技术研究进展[J].科技导报,2014,32(33):75-78.
- [5] Leovic K, Whitaker D, Norheim C, et al. Evaluation of a test method for measuring indoor air emissions from dry-process photocopiers[J]. Air Repair, 1998, 48: 915-923.
- [6] Brown SK. Assessment of pollutant emissions from dry-process photocopiers[J]. Indoor Air, 1999, 9: 259-267.
- [7] Tapani T, Bernt E, Raimo N, et al. Emission of ozone and organic volatiles from a selection of laser printers and photocopiers[J]. Appl Occup Environ Hyg, 2000, 15: 629-634.
- [8] Lee SC, Lam S, Fai HK. Characterization of VOCs, ozone and PM₁₀, emissions from office equipment in an environmental chamber[J]. Build Environ, 2001, 36: 837-842.
- [9] Niu JL, Tung TCW, Burnett J. Quantification of dust removal and ozone emission of ionizer air-cleaners by chamber testing [J]. J Electrostat, 2001, 51: 20-24.
- [10] Nicole B, Ahmad A, Nizkorodov S. Quantification of ozone levels in indoor environments generated by ionization and ozonolysis air purifiers[J]. Air Repair, 2006, 56: 601-610.
- [11] 潘祥凯,高衍新,王德军,等.室内激光打印机污染物的释放特性[J].环境与职业医学,2017,34(11):953-957.
- [12] 傅平丰,陈双基.臭氧引起的室内污染及消毒净化中存在的问题[J].北京联合大学学报,2006,20(3):73-75.
- [13] Zhang Q, Jenkins PL. Evaluation of ozone emissions and exposures from consumer products and home appliances[J]. Indoor Air, 2016, 27: 386-397.
- [14] 柏倩.关于室内臭氧浓度变化规律及来源的研究[D].天津:天津大学,2003.
- [15] Bromberg PA. Mechanisms of the acute effects of inhaled ozone in humans[J]. Biochim Biophys Acta, 2016, 1860: 2771-2781.
- [16] 尹学钧,董苍转.臭氧的毒性及其毒作用机理研究进展[J].国外医学(卫生学分册),1994,21(5):277-281.
- [17] Day DB, Xiang J, Mo J, et al. Association of ozone exposure with cardiorespiratory pathophysiologic mechanisms in healthy adults[J]. JAMA Intern Med, 2017, 177: 1344-1353.
- [18] 王继永.臭氧引发的化学反应对室内空气品质影响的研究[D].天津:天津大学,2007.
- [19] Weschler CJ, Shields HC. Indoor ozone/terpene reactions as a source of indoor particles[J]. Atmos Environ, 1999, 33: 2301-2312.
- [20] 徐江兴,姜安玺.臭氧引起的室内化学污染[J].哈尔滨建筑大学学报,1999(6):74-77.
- [21] Rohr AC, Weschler CJ, Petros K, et al. Generation and quantification of ultrafine particles through terpene/ozone reaction in a chamber setting[J]. Aerosol Sci Technol, 2003, 37: 65-78.
- [22] Corsi RL, Siegel J, Karamalegos A, et al. Personal reactive clouds: Introducing the concept of near-head chemistry[J]. Atmos Environ, 2007, 41: 3161-3165.
- [23] 刘俊杰,李艳菊,裴晶晶.室内臭氧与甲苯相互反应产生超细颗粒物的研究[J].天津大学学报(自然科学与工程技术版),2008,41(10):1258-1262.
- [24] Weschler CJ. Ozone's impact on public health: contributions from indoor exposures to ozone and products of ozone-initiated chemistry [J]. Environ Health Perspect, 2006, 114: 1489-1496.
- [25] Fan Z, Weschler CJ, Han IK, et al. Co-formation of hydroperoxides and ultra-fine particles during the reactions of ozone with a complex VOC mixture under simulated indoor conditions[J]. Atmos Environ, 2005, 39: 5171-5182.
- [26] Weschler CJ, Shields HC. Production of the hydroxyl radical in indoor air[J]. Environ Sci Technol, 2004, 30: 1423-1430.
- [27] Sundell J. Reflections on the history of indoor air science, focusing on the last 50 years[J]. Indoor Air, 2017, 27: 708-724.
- [28] Weschler CJ. New directions: ozone-initiated reaction products indoors may be more harmful than ozone itself[J]. Atmos Environ, 2004, 38: 5715-5716.
- [29] Weschler CJ. Roles of the human occupant in indoor chemistry[J]. Indoor Air, 2016, 26: 6-24.
- [30] Veres PR, Faber P, Drewnick F, et al. Anthropogenic sources of VOC in a football stadium: assessing human emissions in the atmosphere [J]. Atmos Environ, 2013, 77: 1052-1059.
- [31] Bakó B, Weschler CJ, Wargocki P, et al. Effects of indoor pollution sources and ventilation rate on ozone's surface removal rate and the occurrence of oxygenated VOCs in an office space[J]. Indoor Air, 2005, 38: 129-142.
- [32] Wisthaler A, Weschler CJ. Reactions of ozone with human skin lipids: sources of carbonyls, dicarbonyls and hydroxycarbonyls in indoor air[J]. Proc Natl Acad Sci USA, 2010, 107: 6568-6575.
- [33] Fadeyi MO, Weschler CJ, Tham KW, et al. Impact of human presence on secondary organic aerosols derived from ozone-initiated chemistry in a simulated office environment [J]. Environ Sci Technol, 2013, 47: 3933-3941.
- [34] Fischer A, Jungström E, Langer S. Ozone removal by occupants in a classroom[J]. Atmos Environ, 2013, 81: 11-17.
- [35] Liu S, Li R, Wild RJ, et al. Contribution of human-related sources to indoor volatile organic compounds in a university classroom [J]. Indoor Air, 2016, 26: 925-938.
- [36] Tamás G, Weschler CJ, Bakó-Biró Z, et al. Factors affecting ozone

- removal rates in a simulated aircraft cabin environment[J]. *Atmos Environ* 2006 *40* :6122–6133.
- [37] Gao K ,Xie J ,Yang X. Estimation of the contribution of human skin and ozone reaction to volatile organic compounds (VOC) concentration in aircraft cabins[J]. *Build Environ* 2015 *94* :12–20.
- [38] Grøntoft T ,Raychaudhuri MR. Compilation of tables of surface deposition velocities for O₃, NO₂ and SO₂ to a range of indoor surfaces[J]. *Atmos Environ* 2004 *38* :533–544.
- [39] Klenø JG ,Clausen PA ,Weschler CJ et al. Determination of ozone removal rates by selected building products using the FLEC emission cell[J]. *Environ Sci Technol* 2001 *35* :2548.
- [40] Shen J ,Gao Z. Ozone removal on building material surface :a literature review[J]. *Build Environ* 2018 *134* :205–217.
- [41] Nazaroff WW ,Gadgil AJ ,Weschler CJ. Critique of the use of deposition velocity in modeling indoor air quality[J]. *Mod Indoor Air Quality Exp* ,1993 *1205* :81–103.
- [42] Weschler CJ. Ozone in indoor environments :concentration and chemistry[J]. *Indoor Air* 2000 *10* :269–288.
- [43] Jansen LH ,Hojyo-Tomoko MT ,Kligman AM . Improved fluorescence staining technique for estimating turnover of the human stratum corneum[J]. *Br J Dermatol* 2010 *90* :9–12.
- [44] Milstone LM. Epidermal desquamation[J]. *J Dermatol Sci* 2004 *36* :131–140.
- [45] Gowadia HA ,Settles GS. The natural sampling of airborne trace signals from explosives concealed upon the human body [J]. *J Forensic Sci* 2001 *46* :1324–1331.
- [46] Fox K ,Castanha E ,Fox A et al. Human K10 epithelial keratin is the most abundant protein in airborne dust of both occupied and unoccupied school rooms[J]. *J Environ Monit* 2008 *10* :55–59.
- [47] Weschler CJ ,Langer S ,Fischer A et al. Squalene and cholesterol in dust from danish homes and daycare centers[J]. *Environ Sci Technol* , 2011 *45* :3872–3879.
- [48] Kawaguchi M ,Midori YA ,Kato T. Polymer adsorption induced pattern formation in lipid monolayers spread at the air–water interface [J]. *Langmuir* ,1998 *14* :2582–2584.
- [49] Criegee R. Mechanism of ozonolysis[J]. *Angew Chem Int Ed Engl* , 1975 *14* :745–752.
- [50] Wang C ,Waring MS. Secondary organic aerosol formation initiated from reactions between ozone and surface –sorbed squalene [J]. *Atmos Environ* 2014 *84* :222–229.
- [51] Rai AC ,Guo B ,Lin CH et al. Ozone reaction with clothing and its initiated particle generation in an environmental chamber[J]. *Atmos Environ* 2013 *77* :885–892.
- [52] Anderson SE ,Wells J ,Fedorowicz A et al. Evaluation of the contact and respiratory sensitization potential of volatile organic compounds generated by simulated indoor air chemistry[J]. *Toxicol Sci* 2007 *97* :355–363.
- [53] Anderson SE ,Jackson LG ,Franko J et al. Evaluation of dicarbonyls generated in a simulated indoor air environment using an in vitro exposure system[J]. *Toxicol Sci* 2010 *115* :453–461.
- [54] Anderson SE ,Franko J ,Jackson LG et al. Irritancy and allergic responses induced by exposure to the indoor air chemical 4 –oxopentanal[J]. *Toxicol Sci* 2012 *127* :371–381.
- [55] Wolkoff P ,Larsen ST ,Hammer M et al. Human reference values for acute airway effects of five common ozone –initiated terpene reaction products in indoor air[J]. *Toxicol Lett* 2013 *216* :54–64.
- [56] Delfino RJ ,Sioutas C ,Malik S. Potential role of ultrafine particles in associations between airborne particle mass and cardiovascular health[J]. *Environ Health Perspect* 2005 *113* :934–946.
- [57] Seaton A ,Macnee W ,Donaldson K et al. Particulate air pollution and acute health effects[J]. *Lancet* ,1995 *345* :176.
- [58] Donaldson K ,Li XY ,Macnee W. Ultrafine (nanometre) particle mediated lung injury[J]. *J Aerosol Sci* ,1998 *29* :553–560.
- [59] 王立鑫 ,赵彬 ,刘聪 ,等.中国室内 SVOC 污染问题评述[J].*科学通报* 2010(11) :967–977.
- [60] Weschler CJ ,Nazaroff WW. Semivolatile organic compounds in indoor environments[J]. *Atmos Environ* 2008 *42* :9018–9040.
- [61] Liu C ,Zhang Y ,Weschler CJ. Exposure to SVOCs from inhaled particles :the impact of desorption[J]. *Environ Sci Technol* 2017 *51* :6220–6228.
- [62] Lazaridis M ,Broday DM ,Hov O et al. Integrated exposure and dose modeling and analysis system :3 deposition of inhaled particles in the human respiratory tract[J]. *Environ Sci Technol* 2001 *35* :3727–3734.
- [63] Wallace LA ,Ott WR ,Weschler CJ et al. Desorption of SVOCs from heated surfaces in the form of ultrafine particles [J]. *Environ Sci Technol* 2017 *51* :1140–1146.
- [64] Davidson CI ,Phalen RF ,Solomon PA. Airborne particulate matter and human health :a review[J]. *Aerosol Sci Technol* 2005 *39* :737–749.
- [65] Lippmann M ,Yeates DB ,Albert RE. Deposition ,retention and clearance of inhaled particles[J]. *Br J Ind Med* ,1980 *37* :337–362.
- [66] Zhou S ,Forbes MW ,Abbatt JP. Kinetics and products from heterogeneous oxidation of squalene with ozone [J]. *Environ Sci Technol* 2016 *50* :11688–11697.
- [67] Lakey PSJ ,Wisthaler A ,Berkemeier T et al. Chemical kinetics of multiphase reactions between ozone and human skin lipids : Implications for indoor air quality and health effects [J]. *Indoor Air* , 2017 *27* :816–828.
- [68] Fu D ,Leng C ,Kelley J et al. ATR –IR study of ozone initiated heterogeneous oxidation of squalene in an indoor environment [J]. *Environ Sci Technol* 2013 *47* :10611–10618.
- [69] Cramer J. Fatty acid metabolism by cutaneous bacteria and its role in axillary malodour[J]. *World J Microbiol Biotechnol* 2004 *20* :787–793.
- [70] Naik S ,Bouladoux N ,Wilhelm C et al. Compartmentalized control of skin immunity by resident commensals[J]. *Science* 2012 *337* :1115–1119.
- [71] Grice E A ,Segre JA. The skin microbiome [J]. *Nat Rev Microbiol* , 2011 *9* :244–253.
- [72] Mańkowska –Wierzbicka D ,Karczewski J ,Dobrowolska –Zachwieja A et al. The microbiome and dermatological diseases [J]. *Postepy Hig Med Dosw* 2015 *69* :978–985.
- [73] Pandrangi LS ,Morrison GC. Ozone interactions with human hair : ozone uptake rates and product formation [J]. *Atmos Environ* 2008 *42* :5079–5089.
- [74] Coleman BK ,Hodgson DAT ,Nazaroff WW. Ozone consumption and volatile byproduct formation from surface reactions with aircraft cabin materials and clothing fabrics [J]. *Atmos Environ* 2008 *42* :642–654.
- [75] Rai AC ,Guo B ,Lin CH et al. Ozone reaction with clothing and its initiated VOC emissions in an environmental chamber [J]. *Indoor Air* , 2014 *24* :49–58.
- [76] Yang S ,Gao K ,Yang X. Volatile organic compounds (VOCs) formation due to interactions between ozone and skin–oiled clothing : meas –urements by extraction –analysis –reaction method [J]. *Build Environ* 2016 *103* :146–154.
- [77] Di Y ,Mo J ,Zhang Y et al. Ozone deposition velocities on cotton clothing surface determined by the field and laboratory emission cell [J]. *Indoor Built Environ* 2017 *26* :631–641
- [78] Carlson J. Assessment of ozone initiated chemistry in portable classrooms [DB/OL]. <https://repositories.lib.utexas.edu/handle/2152/65092> 2018.
- [79] Yao M ,Zhao B. Surface removal rate of ozone in residences in China [J]. *Build Environ* 2018 *142* :101–106.
- [80] Cano–Ruiz JA ,Kong D ,Balas RB et al. Removal of reactive gases at indoor surfaces :combining mass transport and surface kinetics [J]. *Atmos Environ* ,1993 *27* :2039–2050.
- [81] Petrick L ,Dubowski Y. Heterogeneous oxidation of squalene film by ozone under various indoor conditions [J]. *Indoor Air* 2009 *19* :381–391.
- [82] Wells JR ,Morrison GC ,Coleman BK et al. Kinetics and reaction products of ozone and surface –bound squalene [J]. *J Astm Int* , 2008 *5* :101629–101640.

收稿日期 2018–12–05 责任编辑 黄丽媛