

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第6期

Vol.35 No.6

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

北京地区冬夏季持续性雾-霾发生的环境气象条件对比分析·····	廖晓农, 张小玲, 王迎春, 刘伟东, 杜佳, 赵玲慧 (2031)
阜康大气气溶胶中水溶性无机离子粒径分布特征研究·····	苗红妍, 温天雪, 王跃思, 刘子锐, 王丽, 兰中东 (2045)
上海地铁站台大气颗粒物中过渡金属研究·····	包良满, 雷前涛, 谈明光, 李晓林, 张桂林, 刘卫, 李燕 (2052)
七一冰川地区苔藓中重金属元素含量研究·····	马娟娟, 李真 (2060)
冬季东海、南黄海中 DMS 和 DMSP 浓度分布及影响因素研究·····	宋以柱, 张洪海, 杨桂朋 (2067)
大亚湾石化排污海域重金属污染及生态风险评价·····	徐姗姗, 李纯厚, 徐娇娇, 肖雅元, 林琳, 黄小平 (2075)
深圳水库群表层水中全氟化合物的分布特征·····	王鑫璇, 张鸿, 何龙, 沈金灿, 柴之芳, 杨波, 王艳萍 (2085)
表层岩溶泉水中多环芳烃污染特征及来源解析·····	孙玉川, 沈立成, 袁道先 (2091)
桂江主要离子及溶解无机碳的生物地球化学过程·····	唐文魁, 陶贞, 高全洲, 毛海若, 姜光辉, 焦树林, 郑雄波, 张乾柱, 马赞文 (2099)
汾河源区不同景观带水文过程研究·····	杨永刚, 李彩梅, 秦作栋, 邹松兵 (2108)
北京市通州区地下水分层质量评价及水化学特征·····	郭高轩, 琚宜文, 翟航, 许亮, 沈媛媛, 纪轶群 (2114)
光透法定量两相流中流体饱和度的模型及其应用·····	章艳红, 叶淑君, 吴吉春 (2120)
紫色土坡耕地氮淋溶过程及其环境健康效应·····	陈维梁, 高扬, 林勇明, 朱波, 徐亚娟, 于贵瑞, 吴承祯 (2129)
基于非点源溶解态氮负荷估算的率水流域土地利用结构优化研究·····	陆宇超, 毕孟飞, 李泽利, 沙健, 王玉秋, 钱丽萍 (2139)
镇江老城区古运河沉积物氮及有机质垂向分布及污染评价·····	周晓红, 李义敏, 周艺, 卫安平, 周广顺, 肖思思 (2148)
两种沉水植物对上覆水和间隙水中可溶性无机氮的影响·····	杨文斌, 李阳, 孙共献 (2156)
湖泊沉积物短时间反复扰动下悬浮物上生物有效磷的动态变化·····	武晓飞, 李大鹏 (2164)
不同扰动强度下城市重污染河道底泥对磷吸收和固定的影响·····	王尚, 李大鹏 (2171)
池塘残饵对底泥氮、磷释放影响的模拟研究·····	吕元蛟, 李瑞娇, 张念, 赵峰, 谢从新, 张敏 (2178)
再悬浮过程中河流底泥 PAHs 的迁移与释放·····	王晓慧, 毕春娟, 韩景超 (2185)
低分子有机酸对汞氧化还原反应的影响·····	赵士波, 孙荣国, 王定勇, 王小文, 张成 (2193)
活性炭催化过氧化氢去除荧光增白剂·····	刘海龙, 张忠民, 赵霞, 焦茹媛 (2201)
准分子灯光照降解水中烷基酚的动力学·····	刘玉海, 叶招莲, 文颖频, 毕承路 (2209)
AF + BAF 用于处理树脂化工集中区废水厂尾水的研究·····	涂勇, 刘伟京, 张耀辉, 徐军, 唐敏, 陈勇, 白永刚 (2216)
镉(II)-8-羟基喹啉分子印迹聚合物微球的合成及吸附性能研究·····	杨春艳, 陈复彬, 赵慧, 常自强, 章竹君 (2223)
微气泡曝气生物膜反应器同步硝化反硝化研究·····	刘春, 年永嘉, 张静, 张明, 张磊, 龚鹏飞, 肖太民, 李星 (2230)
聚乳酸/淀粉固体缓释碳源生物反硝化研究·····	唐丹琦, 王娟, 郑天龙, 刘建国, 汪群慧 (2236)
丝状菌膨胀对无纺布生物反应器处理效果及膜污染特征的影响·····	侍宽, 薛罡, 高品, 吴凡 (2241)
聚合氯化铝去除污泥水中磷的工艺优化·····	周振, 胡大龙, 乔卫敏, 陈冠翰, 蒋玲燕, 李震, 麦穗海 (2249)
鄱阳湖持久性有机污染物 (POPs) 长距离传输潜力模拟·····	弓晓峰, 向洪锐, 陈春丽, 周文斌, 王佳佳, 刘春英, 曾艳 (2256)
基于不确定性分析的垃圾焚烧烟气中重金属的土壤沉积及生态风险评估·····	廖志恒, 孙家仁, 吴兑, 范绍佳, 任明忠, 吕家扬 (2264)
农药企业场地土壤中苯系物污染风险及管理对策·····	谭冰, 王铁宇, 李奇峰, 张海燕, 庞博, 朱朝云, 王道涵, 吕永龙 (2272)
渤海湾海域 10 种鱼类中二噁英类及指示性多氯联苯的污染特征研究及风险评价·····	王莎莎, 高丽荣, 田益玲, 朱帅, 张芹 (2281)
基于荧光传感器 Frex 的特性检测水质环境中生物毒性物质·····	赵巍, 汪钊, 蔡强, 欧文斌, 孟凡国 (2287)
对苯二酚抑制铜绿微囊藻生长下藻毒素的产生与释放·····	张元春, 梁文艳, 赵远, 李飞贞, 曹敬灿, 胡绍杰 (2294)
基于沼液的培养基及产油小球藻藻种选育·····	赵凤敏, 梅帅, 曹有福, 丁进锋, 徐嘉杰, 李树君 (2300)
酸性矿山废水库周边土壤微生物多样性及氨氧化菌群落研究·····	刘莹, 王丽华, 郝春博, 李璐, 李思远, 冯传平 (2305)
河蚬 (<i>Corbicula fluminea</i>) 扰动对表层沉积物中氨氧化菌群落结构和丰度的影响·····	王雪, 赵大勇, 曾巾, 余多慰, 吴庆龙 (2314)
海洋油气田沉积物产甲烷活性及微生物生态·····	田琪, 王佳, 范晓蕾, 罗生军, 郭荣波, 邱艳玲 (2322)
DGGE 及 T-RFLP 分析光照下电位对细菌群落的影响·····	吴义诚, 邓欢, 肖勇, 赵峰 (2328)
重金属抗性解磷细菌的磷溶解特性研究·····	田江, 彭霞薇, 李霞, 孙雅君, 冯红梅, 江泽平 (2334)
1 株耐冷兼性嗜碱好氧反硝化菌的分离鉴定及反硝化特性·····	王兆阳, 陈国耀, 姜珂, 许培雅 (2341)
黑麦草-丛枝菌根对不同番茄品种抗氧化酶活性、镉积累及化学形态的影响·····	江玲, 杨芸, 徐卫红, 王崇力, 陈蓉, 熊仕娟, 谢文文, 张进忠, 熊治庭, 王正银, 谢德体 (2349)
黄河三角洲区土壤活性氮对盐分含量的响应·····	李玲, 仇少君, 陈印平, 赵西梅, 刘京涛, 陆兆华 (2358)
宁南山区不同草地土壤原位矿化过程中氮素的变化特征·····	蒋跃利, 赵彤, 闫浩, 黄懿梅 (2365)
长期施用四环素残留猪粪对土壤中耐药菌及抗性基因形成的影响·····	张俊, 杨晓洪, 葛峰, 王娜, 焦少俊, 叶波平 (2374)
长期不同耕作方式对紫色水稻土重金属含量及有效性的影响·····	常同举, 崔孝强, 阮震, 赵秀兰 (2381)
伊犁河流域土壤重金属环境地球化学基线研究及污染评价·····	赵新儒, 特拉津·那斯尔, 程永毅, 詹江渝, 杨剑虹 (2392)
江苏如东互花米草盐沼湿地重金属分布及其污染评价·····	张龙辉, 杜永芬, 王丹丹, 高抒, 高文华 (2401)
小流域农业面源氮污染时空特征及与土壤呼吸硝化关系分析·····	欧阳威, 蔡冠清, 黄浩波, 耿晓君 (2411)
保护性耕作下小麦田土壤呼吸及碳平衡研究·····	张赛, 王龙昌, 黄召存, 贾会娟, 冉春燕 (2419)
米楮天然林和人工林土壤呼吸的比较研究·····	吴君君, 杨智杰, 翁发进, 刘小飞, 陈朝琪, 林伟盛, 王小红, 陈坦 (2426)
水力停留时间对复合式厌氧折流板反应器乙醇型发酵制氢系统的影响·····	刘晓桦, 张洪, 李永峰 (2433)
《环境科学》征订启事 (2208)	
《环境科学》征稿简则 (2400)	
信息 (2084, 2200, 2229, 2391)	

上海地铁站台大气颗粒物中过渡金属研究

包良满^{1,2}, 雷前涛^{1,2}, 谈明光¹, 李晓林^{1,2}, 张桂林¹, 刘卫^{1,2}, 李燕¹

(1. 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800; 2. 中国科学院核辐射与核能技术重点实验室, 上海 201800)

摘要: 采集了上海市地铁站台大气颗粒物 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 样品, 研究了颗粒物的形貌、化学元素组成和过渡金属特征. 实验发现, 地铁站台大气颗粒物 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 质量浓度明显高于室外, 超过了国家标准限值. 元素组成与室外街道大气颗粒物存在明显差异, 过渡金属 Fe、Cr、Mn 等质量浓度高于室外, Fe 是室外含量的 8 倍, Mn 和 Cr 质量浓度为室外的 2 倍. 扫描电子显微镜 (SEM) 结果显示地铁内大气颗粒物粒径较大, 形状不规则, 具有片状刮擦特性. X 射线能谱分析 (EDX) 表明, 其主要成分为 Fe 和 O. X 射线吸收近边谱 (XANES) 结果表明, 地铁内大气颗粒物 PM₁₀ 中 Fe 部分以纯 Fe (>26%) 形态存在, 室外街道大气颗粒物 PM₁₀ 中一大部分 Fe 以 Fe(III) 形态存在. 结果显示, 对于每天乘坐上海地铁的乘客和在地铁站台内工作的人员, 地铁站台是一个重要的存在过渡金属颗粒物暴露的微环境, 金属颗粒物对人体健康的影响需要引起重视.

关键词: 大气颗粒物; 地铁; 过渡金属; X 射线吸收近边谱; Fe; Cr; Mn

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)06-2052-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2014.06.003

Study on Transition Metals in Airborne Particulate Matter in Shanghai City's Subway

BAO Liang-man^{1,2}, LEI Qian-tao^{1,2}, TAN Ming-guang¹, LI Xiao-lin^{1,2}, ZHANG Gui-lin¹, LIU Wei^{1,2}, LI Yan¹

(1. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China; 2. Key Laboratory of Nuclear Radiation and Nuclear Energy Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract: PM₁₀ and PM_{2.5} aerosol particle samples were collected at a subway station in Shanghai and their morphology, chemical composition and transition metal species were studied. The mass concentrations of PM₁₀ and PM_{2.5} inside the subway station were significantly higher than those measured in aboveground ambient air. The PM levels inside subway were much higher than the state control limit. The aerosol composition in the metro station was quite different from that of the aboveground urban particles. Concentrations of Fe, Mn and Cr were higher than the averages of aboveground urban air particles by factors of 8, 2, and 2, respectively, showing a substantial enrichment in subway. Scanning electron microscope (SEM) analysis showed that the subway particles had flat surfaces in combination with parallel scratches and sharp edges and looked like metal sheets or flakes. Furthermore, analysis of the atomic composition of typical subway particles by energy dispersive X-Ray (EDX) spectroscopy showed that oxygen and iron dominated the mass of the particles. The X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectroscopy results showed that a fraction (>26%) of the total iron in the PM₁₀ was in the form of pure Fe, while in the street particles Fe(III) was shown to be a significant fraction of the total iron. The work demonstrated that the underground subway stations in Shanghai were an important microenvironment for exposure to transition metal aerosol for the people taking subway train for commuting every day and those who work in the subway stations, and the metal particle exposure for people in the subway station should not be ignored.

Key words: airborne particulate matter; subway; transition metal; X-ray absorption near-edge structure (XANES); iron; chromium; manganese

公共交通中, 地铁由于快速、便捷而成为人们出行的首选. 城市地下轨道交通是一个特殊的微环境, 具有封闭性、空气流通受限、排放源特殊等特征, 污染物易堆积而造成空气质量恶化. 国外学者就地铁内大气颗粒物污染水平、粒径分布、成分、形貌、来源以及毒性等进行了研究, 发现地铁内大气颗粒物无论在形貌、粒径分布、浓度, 还是在化学组成上都与室外大气颗粒物存在差异, 地铁内大气颗粒中 Fe、Mn、Cr 等金属元素显示出富集特性, 比室外大气颗粒物更具毒性^[1~6]. 在地铁大气颗粒物分析中, 除使用整体法 (Bulk) 之外, 还采用了单

颗粒分析. 单颗粒分析所需采样时间短, 样品用量少, 可提供整体法不具备的丰富信息. 常用的单颗粒分析方法包括扫描电子显微镜、透射电子显微镜、原子力显微镜等微观形貌的手段, 以及微区成分分析的手段, 如带能谱仪的电子探针等^[7,8]. 目前, 有超过 2 380 万人居住和生活在上海地区, 地铁

收稿日期: 2013-10-26; 修订日期: 2013-12-10

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目 (11005141); 中国博士后科学基金项目 (20100470747); 国家自然科学基金项目 (11079049)

作者简介: 包良满 (1979~), 男, 博士研究生, 副研究员, 主要研究方向为核分析及同步辐射技术的应用, E-mail: baoliangman@sinap.ac.cn

交通成了上海市主要的公共交通。截止 2013 年 10 月,上海地铁已开通运营 12 条线、303 座车站,运营里程 469 km,规模居世界首位。目前,上海地铁工作日日均客流达 670 万人次^[9]。中国科学院可持续发展战略研究组的一项研究表明,上海人上班单程耗时 47 min^[10]。对于上海地铁空气质量研究鲜有报道,早前仅有羰基化合物、甲醛、CO、CO₂ 以及可吸入颗粒物质量浓度的报道^[11,12]。本研究使用便携式采样器,采集了上海地铁地下站台大气颗粒物样品,结合整体法和单颗粒法,采用了电感耦合等离子体质谱、扫描电子显微镜及能谱仪,以及同步辐射 X 射线吸收近边谱(XANES)等技术,分析了颗粒物 PM₁₀、PM_{2.5} 的元素成分、质量浓度差异,颗粒物中元素组成以及 Fe 的种态,以期对评价上海地铁颗粒物对人体健康影响和控制地铁内污染提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

选择上海市一地铁地下站台采样,此站台位于市区中心繁华地段,交通密集,人流量大。同时在站台外街道边采样。使用 SioustasTM 个人撞击采样器(美国 SKC 公司),采样泵为 Leland Legacy 泵(美国 SKC 公司),抽气速率 10 L·min⁻¹,滤膜为 PTFE (Teflon)膜。采样高度和人体身高一致,采样时间为交通高峰期(07:00~09:00)和非高峰时期(10:00~12:00)。采样前后,使用气体流量表和转子流量计对采样体积和流速进行校正。采样前后滤膜在相同温度和湿度条件下平衡 24 h 后称重(德国 Sartorius 天平,精度 0.01 mg),根据滤膜质量差和采样空气体积计算颗粒物质量浓度。

1.2 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)

颗粒物样品保存在冰箱中(4℃),消解样品时用陶瓷剪刀取 PTFE 采样膜的 1/4,每个样品平行取两份。使用 Ethos 高压密闭微波消解系统(意大利 Milestone 公司)进行样品消解。使用 HNO₃-H₂O₂ 体系,每个样品再加 0.2 mL HF,参考 Milestone 推荐的微波消解程序进行样品的消解处理。使用 1% HNO₃ 进行样品的稀释定容。实验去离子水(18.2 MΩ)由 A-10 型 MiniQ 超纯水装置(美国 Millipore 公司)制备。高纯硝酸(67%)、高纯过氧化氢(30%)和高纯 HF 均为超纯级(苏州精瑞公司)。空白膜和颗粒物标准物质 SRM1648(NIST,美国国家标准研究院)参照 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 样品同步处理,以便进行分析的质量控制。采用 VG X-7 电感耦合等

离子体质谱仪(美国热电公司)进行样品的多元素含量测定。

1.3 扫描电子显微镜及 X 射线能谱分析(SEM-EDX)

使用 LEO 公司 1530 VP 场发射扫描电子显微镜(配 X 射线能谱仪),在高真空模式下,加速电压 20 kV,工作距离 WD 2 mm,最高分辨率达到 1.0 nm;在低真空模式下,加速电压 20 kV,最高分辨率达到 1.2 nm。将采有颗粒物样品的 PTFE 膜剪下一小块(约 1 cm²),用导电双面胶粘在金属桩上,用于扫描电镜的观察。在样品表面镀 Au(<10 nm),以便获得较高分辨率的二次电子图像。

1.4 X 射线吸收近边谱(XANES)

X 射线吸收近边谱是产生在元素吸收边附近几十 eV 范围的精细结构谱。XANES 谱受原子物理结构及化学环境的影响,对元素的氧化态十分灵敏,可作为鉴别化合物的指纹谱。由于 XANES 信号通常比扩展 X 射线吸收精细结构谱(EAXFS)振荡强烈,XANES 更适合低含量元素形态的分析。实验发现,吸收边的位置,在化合物中,相对于纯元素的吸收边位置,有向正或向负的移动。吸收边位置与吸收原子的氧化态有一定的关系,不同价态的原子,吸收边位置不同,随着氧化程度的增加,吸收边能量增加。吸收边能量的增加随氧化态的升高而增大,二者存在一定的线性关系。定量分析近边区峰位的形状、位置和强度,可以获得氧化态等信息^[13]。本实验中 Fe 的 XANES 谱测量在上海光源 SSRF 的 BL14W1 实验站进行。储存环电子能量 3.5 GeV、流强 150~250 mA。采用 Si(111)平面双晶单色器做 X 射线能量选择。使用 32 单元 Ge 探测器获取 Fe 的 K 边荧光 XANES 谱,固体探测器垂直于束流入射方向。大气颗粒物样品 XANES 分析时用陶瓷剪刀剪取一小片 PTFE 采样膜(约 1 cm²),每个样品平行取 3 份。Fe 的标样有纯 Fe、FeSO₄、Fe₄O₃、Fe₂(SO₄)₃、FeCl₃、Fe(NO₃)₃、Fe₂O₃ 等。为了减少样品中 X 射线的自吸收效应,Fe 标样和氮化硼充分混合(质量分数 1%),均匀涂在 3M 胶带(Scotch Magic Tape)上。3M 胶带不含金属杂质,耐热、耐辐射,合适于同步辐射实验。用 IFEFFIT 软件分析 XANES 谱,经自吸收效应校正、背景扣除、归一化和拟合后得到分析结果^[14]。

2 结果与讨论

2.1 颗粒物质量浓度

表 1 列出了地铁站台内外大气颗粒物质量浓

度. 交通高峰时, 站台内 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 质量浓度是室外街道大气颗粒物的 2 倍, 均超过了国家室内空气质量标准 (GB/T 18883-2002) PM_{10} 日均浓度限值 ($150 \mu g \cdot m^{-3}$) 和国家环境空气质量标准 (GB 3095-2012) PM_{10} 二级日均浓度限值 ($150 \mu g \cdot m^{-3}$)、 $PM_{2.5}$ 日均二级限值 ($75 \mu g \cdot m^{-3}$), 也超过了美国及欧盟标准限值.

地铁颗粒物质量浓度的大小与其来源密切相关, 与地铁投入运营时间、地铁内建筑装修、通风情况、人流量等因素相关. 此外, 还与实验方法、实验环境有关, 如采样地点、定点采样还是运动采样、采样持续时间、室外颗粒物浓度及室外天气等因素相关. 表 2 比较了世界不同城市地铁内大气颗粒物的质量浓度^[15]. 可见质量浓度值差异很大. 如伦敦地铁内大气颗粒物质量浓度高达 $1\,500 \mu g \cdot m^{-3}$. 伦敦地铁运营于 1863 年, 是世界上开通最早的地铁.

表 1 地铁和室外街道大气颗粒物 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 质量浓度比较/ $\mu g \cdot m^{-3}$

Table 1 Comparison of the PM_{10} , $PM_{2.5}$ mass concentrations in subway station and outdoor/ $\mu g \cdot m^{-3}$

项目	PM_{10}	$PM_{2.5}$
上海地铁站台 (非交通高峰)	360	273
上海地铁站台 (交通高峰)	457	352
街道 (采样点在地铁站台外)	190	116
GB/T 18883-2002	150	—
GB 3095-2012 (二级)	150	75
US EPA 初级限值 (24 h)	150	35
EU 限制 (24 h)	50	25

1997 年开通的我国广州地铁, PM_{10} 平均浓度为 $67 \mu g \cdot m^{-3}$ (2.5 h 测量值)^[16]. 与现行的国内外颗粒物质量标准限值比较, 大多地铁内大气颗粒物质量浓度超过了限定值.

表 2 不同地铁系统大气颗粒物 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 质量浓度比较^[15]/ $\mu g \cdot m^{-3}$

Table 2 Comparison of the PM_{10} , $PM_{2.5}$ mass concentrations for different subway systems/ $\mu g \cdot m^{-3}$

地点	PM_{10}		$PM_{2.5}$	
	范围	平均值	范围	平均值
北京	—	325	—	113
柏林	141 ~ 153	147	—	—
布达佩斯	25 ~ 232	155	—	51
开罗	794 ~ 1 096	983	—	—
广州	26 ~ 123	67	—	44
赫尔辛基	—	—	23 ~ 103	47 ~ 60
香港	23 ~ 85	44	21 ~ 48	33
伦敦	500 ~ 1 120	795	—	246
	1 100 ~ 1 500	—	270 ~ 480	—
墨西哥城	—	—	8 ~ 68	39
纽约	—	—	—	62
巴黎	—	320	—	93
布拉格	10 ~ 210	103	—	—
罗马	71 ~ 877	407	—	—
首尔	238 ~ 480	359	82 ~ 176	129
斯德哥尔摩	212 ~ 722	468	105 ~ 388	258
	105 ~ 388	357	220 ~ 440	288
台北	11 ~ 137	32 ~ 66	7 ~ 100	27 ~ 44
东京	32 ~ 120	72	—	—

上海地铁站台内 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 的质量浓度比值为 0.75 ~ 0.76, 而且 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 值大于室外, 细颗粒物贡献率比较大. 其他地铁 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 质量浓度比值也较高 (0.6 ~ 0.8)^[17]. 颗粒物粒径是影响健康的重要因素, 粒径大小决定了颗粒物能够进入到呼吸道的深度、沉积部位、人体清除机制的有效性. 粒径大于 $5 \mu m$ 的颗粒物大多沉积在上呼吸道,

粒径小于 $5 \mu m$ 的大多沉积在细支气管和肺泡, 粒径小于 $2.5 \mu m$ 的颗粒能够进入人体肺部的气体交换系统; 粒径小于 $1 \mu m$ 的颗粒物可沉积在肺泡, 50 nm 以下的颗粒物还能穿透肺泡与血管的屏障, 进入血液循环, 到达其他组织和器官^[18]. 颗粒物粒径越小, 其比表面积也越大, 物理化学活性越高, 容易吸附有害物质, 如有害气体和重金属. 地铁颗粒物中

细颗粒占优,增加了健康风险.

2.2 地铁颗粒物形貌特征

图 1 是典型的地铁内大气颗粒物的 SEM 图像. 地铁内大气颗粒物形状具有多棱角性质、尺寸较大, 往往很多粒径小于 1 μm 的颗粒物聚集在一起. 典型的颗粒物具有扁平的表面, 带有尖角和长的刮痕, 有的如同金属碎片. 图 2 是地铁含 Fe 颗粒物的 SEM 图和 EDX 能谱. EDX 能谱测得颗粒物元素组成主要有 Fe、O、C、N、Mg、Al、Si、Ca 等. 研究表明含铁颗粒物是地铁内最多的颗粒物. 如伦敦地铁中 Fe/Si 颗粒物占到总颗粒物数目的 53%^[19]. 纽约地铁的 PM_{2.5} 中^[20], 含铁颗粒物数量达 42%, 赫尔辛基地铁内的大气颗粒物中含铁颗粒物数目占到了 PM_{2.5} 的 88% ~ 92%^[21]. 东京地铁颗粒物中含铁颗粒物数目占总悬浮颗粒物的 74%^[22], 布达佩斯地铁 PM₁₀ 中含铁颗粒物数目为总数的 40% ~ 46%^[23]. 金属 Fe 颗粒物主要来自于机械摩擦过程, 如铁轨-车轮-刹车系统界面,

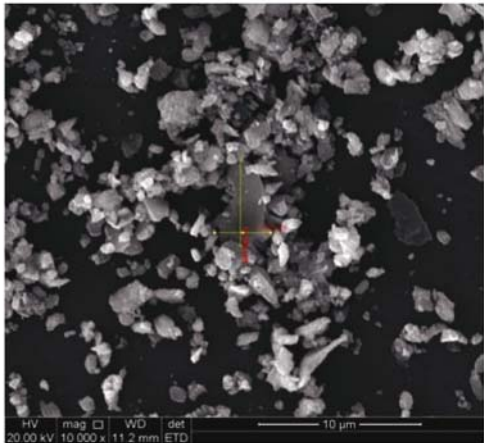
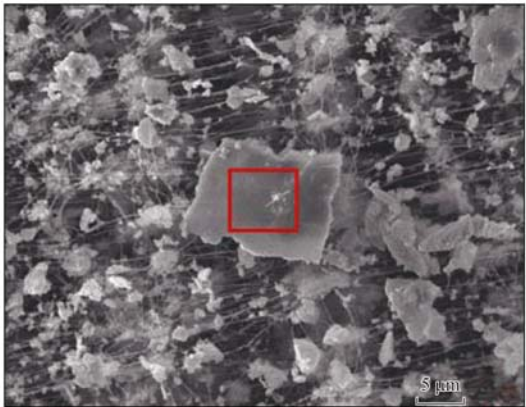


图 1 典型地铁内大气颗粒物的 SEM 图像

Fig. 1 Typical SEM images of particles from subway station

触网电缆及接触轨界面之间的摩擦. 机械摩擦产生的金属颗粒物表面具有活性, 和空气中的氧气容易反应, 形成氧化物^[24].

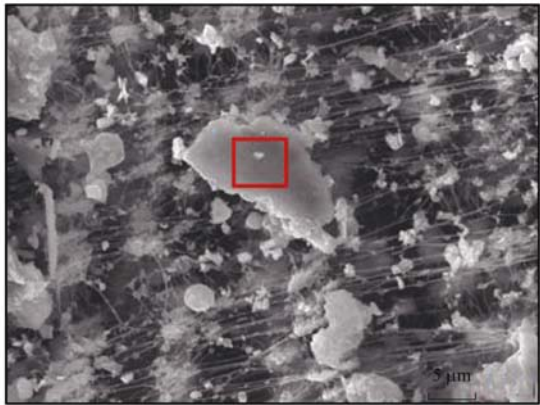
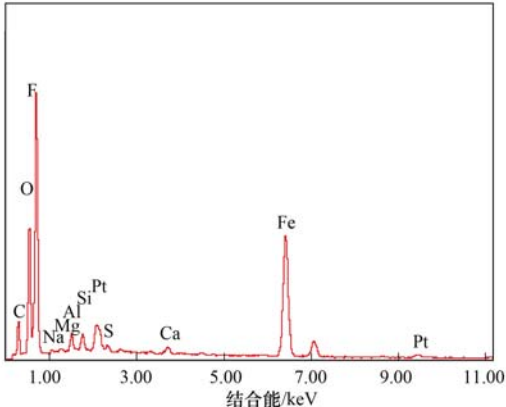
图 3 是地铁中含 Ba 颗粒物的 SEM 图和 EDX 能谱



颗粒物成分(质量分数%): C-9.6%, O-17.9%, Al-1.9% Si-1.9%, Fe-66.5%

图 2 地铁含 Fe 大气颗粒物的 SEM 图和 EDX 能谱

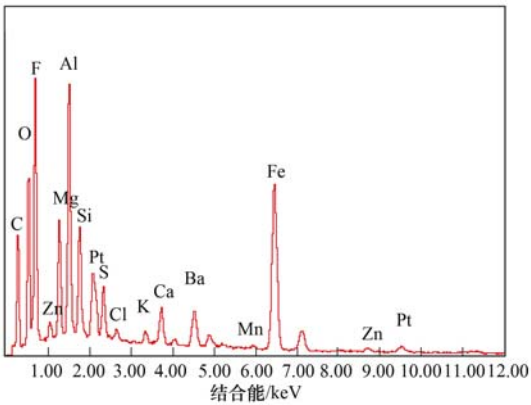
Fig. 2 SEM images and EDX spectrum of Fe-containing particles from subway station



颗粒物成分(质量分数%): C-24.4%, O-19.6%, Mg-6.2%, Al-11.9%, Si-4.8%, S-1.88%, Ca-1.0%, Ba-6.27%, Fe-20.8%, Zn-1.2%

图 3 地铁含 Ba 大气颗粒物的 SEM 图和 EDX 能谱

Fig. 3 SEM images and EDX spectrum of Ba-containing particles from subway station



谱. 在含 Fe 颗粒物中,往往同时可以检测出 Ba 和 S 元素,原子数比接近 1:1,推测为 BaSO₄. 硫酸钡是铁路系统刹车闸皮中重要的成分,作为摩擦稳定剂,可以改变刹车片的内部结构,提高刹车片的气孔率,增加其耐高温性能、材料的内剪切强度. 如美国公开的专利介绍^[25],刹车闸皮的材料成分如下:含 39% 铸铁、23% 氧化铁、8.6% 硫酸钡、9.1% 炭黑、0.5% ~ 0.9% 氧化锌、0.4% ~ 0.6% 硫、3.3% 碳酸钙、5.4% ~ 6.6% 石英. 刹车闸皮每 9 个月磨损 3.8 cm,可见对颗粒物的贡献不容忽视. 在韩国的地铁颗粒物中

也发现了含 Ba 颗粒物^[24]. 含 Ba 颗粒物推测来自于刹车时刹车闸皮和车轮摩擦产生^[19].

2.3 地铁颗粒物元素含量

比较地铁站台内外大气颗粒物元素质量浓度(表 3),可见地铁站台内大气颗粒物中 Fe、Cr、Mn 含量都高于室外,Fe 是室外含量的 8 倍,Mn 和 Cr 浓度为室外的 2 倍. 此外,Zn、Ga、Mo、Ba 的含量也高于室外. Mo 和 Ba 的浓度,比室外高一个数量级. Mo 用于炼钢或铸铁,如低合金钢中的钼含量约 1%. Ba 是刹车闸皮中常见的元素.

表 3 地铁站台和室外街道 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 中元素浓度比较/ng·m⁻³

Table 3 Comparison of elemental concentrations in PM ₁₀ , PM _{2.5} samples from Shanghai subway station and outdoor/ng·m ⁻³				
元素	地铁 PM _{2.5}	地铁 PM ₁₀	街道 PM _{2.5}	街道 PM ₁₀
Na	1 227	1 181	1 968	2 996
Mg	866	904	1 341	2 943
Al	2 696	2 733	4 666	13 082
K	1 637	1 541	3 279	4 732
Ca	7 839	8 098	7 125	13 508
Ti	216	232	451	655
V	15	15	20	25
Cr	77	61	35	48
Mn	405	362	190	229
Fe	40 179	38 840	5 283	8 825
Co	6.8	6.9	4.0	4.8
Ni	17	32	15	27
Cu	97	86	66	67
Zn	1 246	1 036	895	663
Ga	937	862	360	408
As	36	35	139	128
Se	5	7	14	8
Sr	48	49	52	73
Mo	28	31	3.5	3.2
Cd	4	3	14	12
Ba	749	688	76	109
La	1.7	2.0	4.5	7.0
Ce	3.5	4.1	8.4	13.0
Nd	1.2	1.4	3.1	5.1
Pb	122	102	376	564

图 4 比较了地铁站台和街道外 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 样品的 Fe 含量和 Mn、Cr 含量的比值,地铁站台 Fe/Mn 值约 100,远大于室外,Fe/Cr 值也大于室外

的比值. U71Mn 钢轨属于主干线铁路大量使用的钢轨型号之一,我国地铁用到了此种型号的钢轨. 我国国家标准 GB 2585-81 规定的 U71Mn 钢中元素化

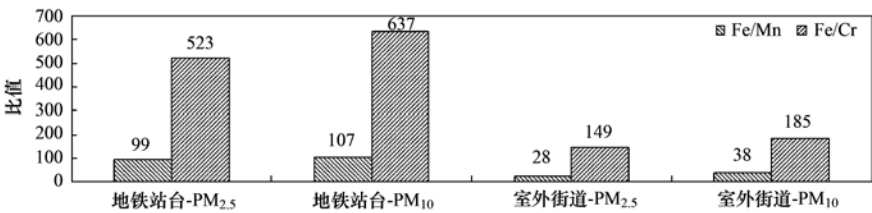


图 4 地铁站台和室外街道 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 样品中 Fe/Mn、Fe/Cr 质量浓度比值

Fig. 4 Fe/Mn, Fe/C mass concentration ratios in PM₁₀ and PM_{2.5} samples from subway station and outdoor

学成分: C 0.65% ~ 0.77%、Si 0.15% ~ 0.35%、Mn 1.10% ~ 1.50%、P 小于 0.04%、S 小于 0.04%。地铁站台 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 样品的 Fe/Mn 的比值接近于地铁钢轨中 Fe/Mn 的比值,表明地铁颗粒物中 Fe、Cr、Mn、Cu、Zn、Ba 等元素浓度的升高,与地铁运行过程中车轮与铁轨、制动系统等的机械摩擦产生的金属颗粒物相关。

地铁内大气颗粒物中 Na、As、Pb 等元素浓度小于室外,As、Pb 约为室外浓度的 1/3,这是由于地铁站台环境的密封性所决定。上海处于东海之滨,大气容易受到海盐影响,Na 是海盐颗粒物的标识元素,室外 Na 的含量较高。上海市为我国重要的工业城市,能源结构中煤炭占了很大部分,年消耗煤炭达 5 000 万 t 以上,燃煤污染对上海大气有重要的影响,As、Pb 是燃煤污染的标识元素^[26,27]。地铁站台由于处于地下,具有密封特性,空气交换不畅,所以室外大气的污染元素(Na、As、Pb 等)浓度较低,而室内污染产生的元素(Fe、Cr、Mn 等)浓度高。

虽然世界不同城市地铁内大气颗粒物中元素的浓度数据差异较大,但一个普遍的现象是地铁内大气颗粒物中与钢铁组成相关的元素 Fe、Cr、Mn、Cu 等浓度均有较高的值,如伦敦地铁的 Fe 达到 87 μg·m⁻³^[2]。有研究表明,Fe 贡献了地铁颗粒物 PM₁₀ 质量的 40%^[23],对 PM_{2.5} 的质量贡献高达 65% ~ 70%^[19]。

2.4 地铁颗粒物 Fe 的种态

图 5 为地铁站台和室外街道大气颗粒物中 Fe 的 K 边 XANES 谱。从中可知,室外 PM_{2.5} 和地铁站台内 PM_{2.5} 样品的 XANES 谱差别不大,表明其氧化态差异不明显。但地铁 PM₁₀ 样品和室外 PM₁₀ 样品的 XANES 谱差异较大,地铁 PM₁₀ 样品的 XANES 谱有一个较强的边前峰,表明地铁站台内、外 Fe 种态差异大。EXAFS 研究表明上海大气颗粒物 PM₁₀ 中 Fe 种态主要为 Fe₂O₃、Fe₃O₄ 和 Fe₂(SO₄)₃^[28]。这意味着地铁站台内的 PM₁₀ 颗粒物中还存在其他种态的 Fe。在利用 XANES 谱分析元素种态中,常用的方法有标样线性拟合。标样线性拟合中认为复杂样品的吸收谱是各吸收组分的叠加,这样的体系可用最

小二乘法拟合来计算各组分的含量。选择了 Fe、FeSO₄、Fe₄O₃、Fe₂(SO₄)₃、FeCl₃、Fe(NO₃)₃ 和 Fe₂O₃ 等作为标样。

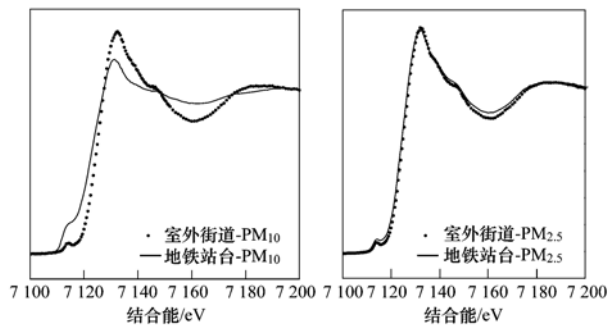


图 5 地铁站台和室外大气颗粒物 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中 Fe 的 K 边 XANES 谱

Fig. 5 Fe K-edge XANES spectra of PM₁₀ and PM_{2.5} samples from subway station and outdoor

IFEFFIT 软件拟合结果如表 4 所示。可见地铁内外颗粒物 PM₁₀ 中 Fe 的种态存在较大差异,在地铁颗粒物中,存在 Fe,硫酸铁含量低。室外颗粒物中不含 Fe,硫酸铁含量高。Karlsson 等^[5]用 XRD 发现地铁内大气颗粒物中的 Fe 主要以 Fe₃O₄ 形态存在,室外街道大气颗粒物 Fe 主要是 Fe₂O₃。Salma 等^[29]使用穆斯堡尔谱研究了布达佩斯地铁颗粒物中 Fe 的种态,发现存在 α-Fe₂O₃、Fe₃O₄、α-Fe、Fe₃C、FeOOH 和 Fe-Mn 碳化物。Kang 等^[30]用电子探针发现含 Fe 颗粒可以分为三类:Fe 颗粒、部分氧化颗粒(Fe/FeO_x)、氧化颗粒(FeO_x)。地铁颗粒物中 Fe 化学种态与室外街道明显不同,其原因一为排放源不同,地铁中 Fe 来自于列车系统机械摩擦产生的金属颗粒物,室外来自于钢铁工业、石化燃料以及扬尘等^[31,32]。另一方面是由于颗粒物迁移过程中随着环境(湿度、阳光、温度等)和时间的变化发生了一些化学反应的结果。在气相-固相界面上,颗粒物化学吸附 SO₂ 或 NO_x 后,在水和一定温度下经氧化和酸化作用后转化为硫酸铁或硝酸铁^[33]。虽然室内外大气反应基本原理一致,但地铁内环境不同于室外,如颗粒物浓度室内一般高于室外,臭氧浓度低于室外,室内缺乏光照,光化学反应地位降低,热化学反

表 4 地铁站台内和室外街道大气颗粒物 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 样品中 Fe 组分质量分数

Table 4 Percentages of Fe compound in PM₁₀ and PM_{2.5} samples from subway station and outdoor

样品	组成/%					
	Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ (SO ₄) ₃	Fe(NO ₃) ₃
地铁 PM ₁₀	26.8 ± 0.9	15.0 ± 0.8	24.4 ± 3.0	14.0 ± 2.9	14.2 ± 2.2	5.5 ± 5.0
室外 PM ₁₀	—	13.5 ± 6.6	13.6 ± 0.4	31.5 ± 0.3	23.4 ± 2.3	18 ± 3.7

应提升;室内温度、湿度不同于室外^[34]. 这些因素决定了室内颗粒物化学反应不同于室外. 从而决定了地铁内外颗粒物中 Fe 的种态存在差异.

毒理学研究表明,地铁内大气颗粒物毒性的增加与 Fe、Mn、Ni、Cu、Cr 等金属含量高有关. 地铁内大气颗粒物对 DNA 的损伤是街道大气颗粒物的 8 倍,氧化性损伤是街道大气颗粒物的 4 倍^[5,6]. 地铁内大气颗粒物的毒性也高于柴油、木材燃烧产生的颗粒物以及轮胎磨损颗粒物^[35].

金属颗粒物的浓度与健康风险之间的相关性. 在纽约地铁中,Fe、Cr、Mn 等元素含量是室外颗粒物浓度的 100 倍;为了评估纽约地铁内大气颗粒物对健康的影响,分析了地铁工作人员血液和尿液中因金属颗粒暴露引起的氧化性损伤、DNA 损伤. 发现地铁工作人员的 DNA-蛋白质交联和血浆中 Cr 的浓度超过了公交车驾驶员,尿液中前列腺素浓度与在地铁工作时间长短显著正相关,地铁工作人员尿液中前列腺素的浓度要高于公交车驾驶员和办公室工作人员^[36]. 一般的乘客,在地铁站台候车、行走、换乘的时间较少,存在颗粒物暴露的短期健康效应. 地铁工作人员滞留在地铁中时间较长,颗粒物暴露对其健康有较大风险.

地铁站台具有封闭特性,空气流通受到限制. 地铁站内产生的金属颗粒物易导致毒性增大. 为了减少地铁内大气颗粒物的浓度,建议改善地铁站内通风设施,加装地铁站台屏蔽门,减少进入候车区的列车运行时产生的金属颗粒物污染,从而保护地铁站台内工作人员和乘客的健康. 如韩国首尔地铁,在加装了站台屏蔽门后,PM₁₀ 质量浓度下降了 16%,PM_{2.5} 质量浓度下降了 12%^[37].

3 结论

研究结果表明,上海地铁站台中存在颗粒物污染,颗粒物质量浓度超过了国内外相关空气质量标准. 地铁站台内 PM_{2.5}/PM₁₀ 质量浓度比值大于室外. 地铁列车运行中机械摩擦产生的金属颗粒物,在元素组成、形貌以及过渡金属种态方面和室外颗粒物存在显著差异. 地铁中含 Fe 颗粒物粒径较大,形状不规则,有扁平的表面,有尖角和长的刮痕,如同金属碎片,含有较多的 Fe 和 Fe 的氧化物. 颗粒物中 Fe、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Mo、Ba 的含量高于室外颗粒物,且 Fe、Cr、Mn 三元素含量更高. 地铁内大气颗粒物 Fe 等过渡金属含量的增加,加大了颗粒物毒性,对人体健康的影响需要引起重视.

参考文献:

- [1] Sahin Ü A, Onat B, Stakeeva B, *et al.* PM₁₀ concentrations and the size distribution of Cu and Fe-containing particles in Istanbul's subway system [J]. *Transportation Research Part D*, 2012, **17**(1): 48-53.
- [2] Nieuwenhuijsen M J, Gómez-Perales J E, Colville R N. Levels of particulate air pollution, its elemental composition, determinants and health effects in metro systems [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(37): 7995-8006.
- [3] Mugica-Álvarez V, Figueroa-Lara J, Romero-Romo M, *et al.* Concentrations and properties of airborne particles in the Mexico city subway system [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, **49**: 284-293.
- [4] Park D, Oh M, Yoon Y, *et al.* Source identification of PM₁₀ pollution in subway passenger cabins using positive matrix factorization [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, **49**: 180-185.
- [5] Karlsson H L, Nilsson L, Moller L. Subway particles are more genotoxic than street particles and induce oxidative stress in cultured human lung cells [J]. *Chemical Research in Toxicology*, 2005, **18**(1): 19-23.
- [6] Karlsson H L, Ljungman A G, Lindbom J, *et al.* Comparison of genotoxic and inflammatory effects of particles generated by wood combustion, a road simulator and collected from street and subway [J]. *Toxicology Letters*, 2006, **165**(3): 203-211.
- [7] Midander K, Elihn K, Wallén A, *et al.* Characterisation of nano- and micron-sized airborne and collected subway particles, a multi-analytical approach [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, **427-428**: 390-400.
- [8] Eom H J, Jung H J, Sobanska S, *et al.* Iron speciation of airborne subway particles by the combined use of energy dispersive electron probe X-ray microanalysis and Raman microspectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 2013, **85**(21): 10424-10431.
- [9] <http://zh.wikipedia.org/wiki/%E4%B8%8A%E6%B5%B7%E5%9C%B0%E9%93%81>, 2013-10-19.
- [10] 牛文元. 中国新型城市化报告 [M]. 北京: 科学出版社, 2010. 153-173.
- [11] Feng Y, Mu C, Zhai J, *et al.* Characteristics and personal exposures of carbonyl compounds in the subway stations and in-subway trains of Shanghai, China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **183**(1-3): 574-582.
- [12] 叶晓江, 连之伟, 蒋淳潇, 等. 上海地铁站台环境质量分析 [J]. *建筑热能通风空调*, 2009, **28**(5): 61-63.
- [13] Bao L M, Lin J, Liu W, *et al.* Investigation of sulfur speciation in particles from small coal-burning boiler by XANES spectroscopy [J]. *Chinese Physics C*, 2009, **33**(11): 1001-1005.
- [14] Ravel B, Newville M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT [J]. *Journal of Synchrotron Radiat*, 2005, **12**(4): 537-541.
- [15] Hester R E, Harrison R M. Air quality in urban environments

- [M]. London: The Royal Society of Chemistry, 2009. 65-84.
- [16] Chan L Y, Lau W L, Zou S C, *et al.* Exposure level of carbon monoxide and respirable suspended particulate in public transportation modes while commuting in urban area of Guangzhou, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36** (38): 5831-5840.
- [17] Kim K Y, Kim Y S, Roh Y M, *et al.* Spatial distribution of particulate matter (PM_{10} and $PM_{2.5}$) in Seoul Metropolitan Subway stations [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **154** (1-3): 440-443.
- [18] Oberdörster G. Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles [J]. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 2001, **74**(1): 1-8.
- [19] Sitzmann B, Kendall M, Watt J, *et al.* Characterization of airborne particles in London by computer-controlled scanning electron microscopy [J]. *Science of the Total Environment*, 1999, **241**(1-3): 63-73.
- [20] Chillrud S N, Epstein D, Ross J M, *et al.* Elevated airborne exposures of teenagers to manganese, chromium, and iron from steel dust and New York city's subway system [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, **38** (3): 732-737.
- [21] Aarnio P, Yli-Tuomi T, Kousa A, *et al.* The concentrations and composition of and exposure to fine particles ($PM_{2.5}$) in the Helsinki subway system [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(28): 5059-5066.
- [22] Furuya K, Kudo Y, Okinaga K, *et al.* Seasonal variation and their characterization of suspended particulate matter in the air of subway stations [J]. *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, 2001, **19**(4): 469-485.
- [23] Salma I, Weidinger T, Maenhaut W. Time-resolved mass concentration, composition and sources of aerosol particles in a metropolitan underground railway station [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(37): 8391-8405.
- [24] Jung H J, Kim B W, Ryu J Y, *et al.* Source identification of particulate matter collected at underground subway stations in Seoul, Korea using quantitative single-particle analysis [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(19): 2287-2293.
- [25] John Charles Adelmann. Less abrasive composition railroad brake shoe material [P]. U. S Patent 3959194A, 1976-5-25.
- [26] Chen J M, Tan M G, Li Y L, *et al.* Characteristics of trace elements and lead isotope ratios in $PM_{2.5}$ from four sites in Shanghai [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **156** (1-3): 36-43.
- [27] Tan M G, Zhang G L, Li X L, *et al.* Comprehensive study of lead pollution in Shanghai by multiple techniques [J]. *Analytical Chemistry*, 2006, **78**(23): 8044-8050.
- [28] Tong Y P, Li A G, Cai Y, *et al.* Mössbauer study of atmospheric aerosols of Shanghai [J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, **35**(7): 1432-1436.
- [29] Salma I, Pósfai M, Kovács K, *et al.* Properties and sources of individual particles and some chemical species in the aerosol of a metropolitan underground railway station [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(22-23): 3460-3466.
- [30] Kang S, Hwang H J, Park Y M, *et al.* Chemical compositions of subway particles in Seoul, Korea determined by a quantitative single particle analysis [J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, **42** (24): 9051-9057.
- [31] 芦亚玲, 常加敏, 赵立宁, 等. 庐山地区大气气溶胶单颗粒研究 [J]. *中国科技论文*, 2013, **8**(3): 255-259.
- [32] Yue W, Li Y, Li X, *et al.* Source identification of PM_{10} , collected at a heavy-traffic roadside, by analyzing individual particles using synchrotron radiation [J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2004, **11**(5): 428-31.
- [33] Li W, Wang T, Zhou S, *et al.* Microscopic observation of metal-containing particles from Chinese continental outflow observed from a non-industrial site [J]. *Environmental Science and Technology*, 2013, **47**(16): 9124-9131.
- [34] 唐孝炎, 张远航, 邵敏, 等. 大气环境化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2006. 641-706.
- [35] Karlsson H L, Holgersson Å, Möller L. Mechanisms related to the genotoxicity of particles in the subway and from other sources [J]. *Chemical Research in Toxicology*, 2008, **21** (3): 726-731.
- [36] Grass D S, Ross J M, Family F, *et al.* Airborne particulate metals in the New York city subway: A pilot study to assess the potential for health impacts [J]. *Environmental Research*, 2010, **110**(1): 1-11.
- [37] Kim K H, Ho D X, Jeon J S, *et al.* A noticeable shift in particulate matter levels after platform screen door installation in a Korean subway station [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, **49**: 219-223.

CONTENTS

Comparative Analysis on Meteorological Condition for Persistent Haze Cases in Summer and Winter in Beijing	LIAO Xiao-nong, ZHANG Xiao-ling, WANG Ying-chun, <i>et al.</i> (2031)
Size Distributions of Water-Soluble Inorganic Ions in Atmospheric Aerosols in Fukang	MIAO Hong-yan, WEN Tian-xue, WANG Yue-si, <i>et al.</i> (2045)
Study on Transition Metals in Airborne Particulate Matter in Shanghai City's Subway	BAO Liang-man, LEI Qian-tao, TAN Ming-guang, <i>et al.</i> (2052)
Heavy Metal Concentrations in Mosses from Qiyi Glacier Region	MA Juan-juan, LI Zhen (2060)
Distributions of Dimethylsulfide and Dimethylsulfoniopropionate and Influencing Factors in the East China Sea and the Southern Yellow Sea During the Winter	SONG Yi-zhu, ZHANG Hong-hai, YANG Gui-peng (2067)
Pollution by Heavy Metals in the Petrochemical Sewage Waters of the Sea Area of Daya Bay and Assessment on Potential Ecological Risks	XU Shan-nan, LI Chun-hou, XU Jiao-jiao, <i>et al.</i> (2075)
Distribution of Perfluorinated Compounds in Surface Water of Shenzhen Reservoir Groups	WANG Xin-xuan, ZHANG Hong, HE Long, <i>et al.</i> (2085)
Contamination and Source of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Epikarst Spring Water	SUN Yu-chuan, SHEN Li-cheng, YUAN Dao-xian (2091)
Biogeochemical Processes of the Major Ions and Dissolved Inorganic Carbon in the Guijiang River	TANG Wen-kui, TAO Zhen, GAO Quan-zhou, <i>et al.</i> (2099)
Hydrologic Processes of the Different Landscape Zones in Fenhe River Headwater Catchment	YANG Yong-gang, LI Cai-mei, QIN Zuo-dong, <i>et al.</i> (2108)
Assessment of Groundwater Quality of Different Aquifers in Tongzhou Area in Beijing Plain and Its Chemical Characteristics Analysis	GUO Gao-xuan, JU Yi-wen, ZHAI Hang, <i>et al.</i> (2114)
Models for Quantification of Fluid Saturation in Two-Phase Flow System by Light Transmission Method and Its Application	ZHANG Yan-hong, YE Shu-jun, WU Ji-chun (2120)
Nitrogen Leaching and Associated Environmental Health Effect in Sloping Cropland of Purple Soil	CHEN Wei-liang, GAO Yang, LIN Yong-ming, <i>et al.</i> (2129)
Research on Land Use Structure Optimization Based on Nonpoint Source Dissolved Nitrogen Load Estimation in Shuashui Watershed	LU Yu-chao, BI Meng-fei, LI Ze-li, <i>et al.</i> (2139)
Nitrogen and Organic Matter Vertical Distribution Characteristics and Evaluation in Ancient Canal Sediments of Zhenjiang Old Town	ZHOU Xiao-hong, LI Yi-min, ZHOU Yi, <i>et al.</i> (2148)
Effects of Two Submerged Macrophytes on Dissolved Inorganic Nitrogen in Overlying Water and Interstitial Water	YANG Wen-bin, LI Yang, SUN Gong-xian (2156)
Bioavailable Phosphorus on Suspended Solids of Lake Under Short-term and Repeated Sediment Disturbance	WU Xiao-fei, LI Da-peng (2164)
Influence of Different Disturbance Intensity on the Phosphorus Adsorption and Immobilization by the Sediments from an Inner City Heavily Polluted Canal	WANG Shang, LI Da-peng (2171)
Effect of Feed Residues on the Release of Nitrogen and Phosphorus of Pond Sediment	LÜ Yuan-jiao, LI Rui-jiao, ZHANG Nian, <i>et al.</i> (2178)
Delivery and Release of Sediment PAHs During Resuspension	WANG Xiao-hui, BI Chun-juan, HAN Jing-chao (2185)
Effects of Low Molecular Weight Organic Acids on Redox Reactions of Mercury	ZHAO Shi-bo, SUN Rong-guo, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (2193)
Removal of Fluorescent Whitening Agent by Hydrogen Peroxide Oxidation Catalyzed by Activated Carbon	LIU Hai-long, ZHANG Zhong-min, ZHAO Xia, <i>et al.</i> (2201)
Kinetics of Alkylphenols Degradation in Aqueous Phase with Excilamp Irradiation	LIU Yu-hai, YE Zhao-lian, WEN Ying-pin, <i>et al.</i> (2209)
AF + BAF for Treating Effluent in the Sewage Plant of the Resin and Chemical Industry Park	TU Yong, LIU Wei-jing, ZHANG Yao-hui, <i>et al.</i> (2216)
Synthesis and Adsorption Property of Cd(II)-8-hydroxyquinoline Molecularly Imprinted Polymer Microspheres	YANG Chun-yan, CHEN Fu-bin, ZHAO Hui, <i>et al.</i> (2223)
Simultaneous Nitrification and Denitrification in a Microbubble-aerated Biofilm Reactor	LIU Chun, NIAN Yong-jia, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (2230)
Effect of PLA/Starch Slow-Release Carbon Source on Biological Denitrification	TANG Dan-qi, WANG Juan, ZHENG Tian-long, <i>et al.</i> (2236)
Impacts of Filamentous Bulking on Treatment Effect and Fouling Characteristics of Nonwoven Bioreactor	SHI Kuan, XUE Gang, GAO Pin, <i>et al.</i> (2241)
Optimization for Phosphorous Removal in Thickening and Dewatering Sludge Water by Polyaluminum Chloride	ZHOU Zhen, HU Da-long, QIAO Wei-min, <i>et al.</i> (2249)
Simulation of Long-Range Transport Potential of POPs in Poyang Lake	GONG Xiao-feng, XIANG Hong-rui, CHEN Chun-li, <i>et al.</i> (2256)
Uncertainty Analysis of Ecological Risk Assessment Caused by Heavy-metals Deposition from MSWI Emission	LIAO Zhi-heng, SUN Jia-ren, WU Dui, <i>et al.</i> (2264)
Risk Assessment and Countermeasures of BTEX Contamination in Soils of Typical Pesticide Factory	TAN Bing, WANG Tie-yu, LI Qi-feng, <i>et al.</i> (2272)
Levels Distribution and Risk Assessment of the Indicator and Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls in Ten Different Species of Marine Fish of Bohai Bay, China	WANG Sha-sha, GAO Li-rong, TIAN Yi-ling, <i>et al.</i> (2281)
Detection of Biohazardous Materials in Water upon the Characteristics of Fluorescent Sensor Frex	ZHAO Wei, WANG Zhao, CAI Qiang, <i>et al.</i> (2287)
Generation and Release of Microcystin-LR by <i>Microcystis aeruginosa</i> Under Hydroquinone Inhibition	ZHANG Yuan-chun, LIANG Wen-yan, ZHAO Yuan, <i>et al.</i> (2294)
Culture Medium Based on Biogas Slurry and Breeding of Oil Chlorella	ZHAO Feng-min, MEI Shuai, CAO You-fu, <i>et al.</i> (2300)
Microbial Diversity and Ammonia-Oxidizing Microorganism of a Soil Sample Near an Acid Mine Drainage Lake	LIU Ying, WANG Li-hua, HAO Chun-bo, <i>et al.</i> (2305)
Effects of <i>Corbicula fluminea</i> Bioturbation on the Community Composition and Abundance of Ammonia-Oxidizing Archaea and Bacteria in Surface Sediments	WANG Xue, ZHAO Da-yong, ZENG Jin, <i>et al.</i> (2314)
Methanogenic Activity and Methanogen Diversity in Marine Gas Field Sediments	TIAN Qi, WANG Jia, FAN Xiao-lei, <i>et al.</i> (2322)
Effect of the Potential on Bacterial Community Under Illumination by DGGE and T-RFLP	WU Yi-cheng, DENG Huan, XIAO Yong, <i>et al.</i> (2328)
Isolation and Characterization of Two Bacteria with Heavy Metal Resistance and Phosphate Solubilizing Capability	TIAN Jiang, PENG Xia-wei, LI Xia, <i>et al.</i> (2334)
Identification and Denitrification Characteristics of a Psychrotolerant Facultative Basophilic Aerobic Denitrifier	WANG Zhao-yang, CHEN Guo-yao, JIANG Ke, <i>et al.</i> (2341)
Effects of Ryegrass and Arbuscular Mycorrhiza on Activities of Antioxidant Enzymes, Accumulation and Chemical Forms of Cadmium in Different Varieties of Tomato	JIANG Ling, YANG Yun, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (2349)
Response of Active Nitrogen to Salinity in a Soil from the Yellow River Delta	LI Ling, QIU Shao-jun, CHEN Yin-ping, <i>et al.</i> (2358)
Variation of Soil Nitrogen During <i>in situ</i> Mineralization Process Under Different Grasslands in the Mountainous Area of Southern Ningxia, Northwest China	JIANG Yue-li, ZHAO Tong, YAN Hao, <i>et al.</i> (2365)
Effects of Long-Term Application of Pig Manure Containing Residual Tetracycline on the Formation of Drug-Resistant Bacteria and Resistance Genes	ZHANG Jun, YANG Xiao-hong, GE Feng, <i>et al.</i> (2374)
Long-Term Effects of Tillage Methods on Heavy Metal Accumulation and Availability in Purple Paddy Soil	CHANG Tong-ju, CUI Xiao-qiang, RUAN Zhen, <i>et al.</i> (2381)
Environmental Geochemical Baseline of Heavy Metals in Soils of the Ili River Basin and Pollution Evaluation	ZHAO Xin-ru, Telajin Nasier, CHENG Yong-yi, <i>et al.</i> (2392)
Distribution Patterns and Pollution Assessments of Heavy Metals in the <i>Spartina alterniflora</i> Salt-Marsh Wetland of Rudong, Jiangsu Province	ZHANG Long-hui, DU Yong-fen, WANG Dan-dan, <i>et al.</i> (2401)
Temporal-Spatial Distribution of Agricultural Diffuse Nitrogen Pollution and Relationship with Soil Respiration and Nitrification	OUYANG Wei, CAI Guan-qing, HUANG Hao-bo, <i>et al.</i> (2411)
Soil Respiration and Carbon Balance in Wheat Field Under Conservation Tillage	ZHANG Sai, WANG Long-chang, HUANG Zhao-cun, <i>et al.</i> (2419)
Comparison of Soil Respiration in Natural <i>Castanopsis carlesii</i> Forest and Plantation Forest	WU Jun-jun, YANG Zhi-jie, WENG Fa-jin, <i>et al.</i> (2426)
Influences of Hydraulic Retention Time on the Ethanol Type Fermentation Hydrogen Production System in a Hybrid Anaerobic Baffled Reactor	LIU Xiao-ye, ZHANG Hong, LI Yong-feng (2433)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2014年6月15日 第35卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 6 Jun. 15, 2014

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行