ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第6期

Vol.38 No.6

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

中国期刊方阵 双奖期刊 中华人民共和国新闻出版总署

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第38卷 第6期
2017年6月15日

目 次

$PM_{2.5}$浓度空间分异模拟模型对比:以京津冀地区为例 …… 吴健生, 王茜,李嘉诚,涂媛杰(2191)
北京地区近35年大气污染扩散条件变化 …… 郭淳薇,孙兆彬,李梓铭,张小玲,杨慧玲(2202)
北京市典型区域夏季降水及其对大气污染物的影响 …… 韩力慧,张海亮,向欣,张鹏,程水源,魏巍(2211)
北京山谷风环流特征分析及其对$PM_{2.5}$浓度的影响 …… 董群, 赵普生, 王迎春, 苗世光, 高健(2218)
北京市建筑施工扬尘排放特征 …… 薛亦峰,周震,黄玉虎,王堃,聂滕,聂磊,秦建平(2231)
生物质成型燃料锅炉挥发性有机物排放特征 …… 吴昌达,张春林,白莉,沈丽冉,王伯光,刘军,杨立辉(2238)
广州番禺大气成分站复合污染过程VOCs对O_3与SOA的生成潜势…… 邹宇,邓雪娇,李菲,殷长秦(2246)
南京北郊大气臭氧周末效应特征分析 …… 王俊秀,安俊琳,邵平,邹嘉南,林旭,张玉欣(2256)
亚热带稻区大气氨/铵态氮污染特征及干湿沉降 …… 王杰飞,朱潇,沈健林,曾冠军,王娟,吴金水,李勇(2264)
宣威肺癌高发区燃煤排放颗粒物中铁的价态及其氧化性 …… 王强翔,谭正莹,赵慧,李继华,田林玮,王青躍,米持真一,吕森林(2273)
垃圾焚烧厂区二噁英污染及厂区工人呼吸暴露评估 …… 杜国勇,汪倩,张姝琳,张素坤,邓春萍,张洪铭,朱盟翔,蒋昕,朱成旺,任燕玲(2280)
重庆市新型干法水泥厂汞排放特征 …… 张成,张雅惠,王永敏,王定勇,罗程钟,徐凤,何秀清(2287)
轻型汽油车简易瞬态工况法与定容全流稀释采样法(CVS)的排放相关性 … 王鸿宇,黄成,胡磬遥,李莉,陈勇航,徐健(2294)
不同排放标准公交车燃用生物柴油颗粒物排放特性 …… 楼狄明,赵成志,徐宁,谭丕强,胡志远(2301)
西江水氢氧同位素组成的空间变化及环境意义 …… 许琦,李建鸿,孙平安, 何师意,于奭(2308)
基于SWAT与DNDC模型对比研究亚热带流域氮淋溶与输出过程…… 韩宁,陈维梁,高扬,郝卓,于贵瑞(2317)
三峡库区澎溪河与磨刀溪电导率等水质特征与水华的关系比较 …… 姜伟,周川,纪道斌,刘德富,任豫霜,Douglas Haffner,谢德体,张磊(2326)
滇池草海间隙水与上覆水氮磷时空变化特征 …… 王一茹,王圣瑞,焦立新,张云,高秋生,杨枫(2336)
香溪河沉积物、间隙水的磷分布特征及释放通量估算 …… 罗玉红,聂小倩,李晓玲,戴泽龙,胥焘,黄应平(2345)
大冶湖表层水和沉积物中重金属污染特征与风险评价 … 张家泉,田倩,许大毛,占长林,刘婷,姚瑞珍,刘先利,肖文胜(2355)
海水淡化低温多效蒸馏工艺(LT-MED)沿程溴代消毒副产物的生成…… 齐菲,孙迎雪,杨哲,胡春芳,常学明,胡洪营(2364)
两种水体铜配合容量测试方法的适用性比较及应用 …… 王晨烨,姜括,谢文龙,汪磊(2373)
高地下水位地区透水铺装控制径流污染的现场实验 …… 金建荣,李田,时珍宝(2379)
稳定型纳米零价铁去除地下水中2,4-二氯苯酚…… 张永祥,常杉,李飞,徐毅,高维春(2385)
超声、紫外增强H_2O_2/KI降解磺胺甲基嘧啶 …… 魏红,孙博成,杨小雨,李克斌(2393)
不同锆负载量锆改性膨润土对水中磷酸盐吸附作用的对比 … 姜博汇, 林建伟, 詹艳慧, 邢云青, 黄宏,储鸣,王星星(2400)
铁炭内电解垂直流人工湿地对污水厂尾水深度脱氮效果 …… 郑晓英,朱星,周翔,徐亚东,王菊,韦诚,高雅洁,周橄(2412)
组合生物滤池对养殖废水的净化效率及影响因素分析 …… 张世羊, 张胜花, 张翔凌, 王广军(2419)
温度对聚磷菌活性及基质竞争的影响 …… 张玲,彭党聪,常蝶(2429)
海洋厌氧氨氧化菌的富集培养及其脱氮特性 …… 冯莉,于德爽,李津,单晓静,杨振琳(2435)
不同生物过滤系统铵态氮转化速率及生物膜特性分析 …… 周洪玉,韩梅琳,仇天雷,高敏,孙兴滨,王旭明(2444)
磷酸盐对厌氧氨氧化活性污泥脱氮效能的影响 …… 周正,刘凯,王凡,林兴,李祥,黄勇,顾澄伟(2453)
碳源胁迫下脱氮除磷颗粒污泥性能变化及其机制 …… 秦诗友,陈威,马兆瑞,刘小英,陈晓国,余文韬,夏媛媛,黄健(2461)
外源Ca^{2+}对SBR启动期活性污泥胞外多聚物的动态影响 …… 任丽飞,杨新萍,张雯雯(2470)
膨胀污泥中丝状菌的分离鉴定与特性分析 …… 张崇淼,牛全睿,徐丽梅,王陇梅,王岱,武少华(2477)
反硝化悬浮填料适用性及其微生物群落结构解析 …… 谭阳,李激,徐巧,付磊,尤世界,王硕(2486)
硫代硫酸钠对排硫硫杆菌固碳能力的影响及其作用机制 …… 李欢,王磊,王亚楠(2496)
关帝山森林土壤真菌群落结构与遗传多样性特征 …… 乔沙沙,周永娜, 柴宝峰,贾彤,李毳(2502)
基于受体模型与地统计的城市居民区土壤重金属污染源解析 …… 陈秀端,卢新卫(2513)
基于蒙特卡罗模拟的土壤环境健康风险评价:以PAHs为例 …… 佟瑞鹏,杨校毅(2522)
Eh、pH和铁对水稻土砷释放的影响机制 …… 钟松雄,尹光彩, 陈志良,林亲铁,黄润林,刘德玲,彭焕龙,黄玲,王欣,蒋晓璐(2530)
典型土壤不同提取态Cd与水稻吸收累积的关系…… 陈齐,邓潇,陈珊,侯红波,彭佩钦,廖柏寒(2538)
复合改良剂对Cd污染稻田早晚稻产地修复效果…… 陈立伟,杨文弢,辜娇峰,周航,高子翔,廖柏寒(2546)
两种钝化剂对土壤Pb、Cd、As复合污染的菜地修复效果 …… 田桃, 雷鸣, 周航, 杨文弢, 廖柏寒, 胡立琼, 曾敏(2553)
大豆和小麦根系对菲的吸持作用及其生物有效性 …… 王红菊,李倩倩,沈羽,顾若尘,盛好,占新华(2561)
源自腐殖土的溶解性有机质组分对棕壤和黑土吸附苯并三唑的影响 …… 杨宁伟,毕二平(2568)
地形、树种和土壤属性对喀斯特山区土壤胞外酶活性的影响 …… 罗攀,陈浩,肖孔操,杨利琼,文丽,李德军(2577)
长期定位有机物料还田对关中平原冬小麦-玉米轮作土壤N_2O排放的影响…… 郝耀旭,刘继璇,袁梦轩,周应田,杨学云,顾江新(2586)
基于大气被动式采样的人体头发中类二噁英多氯联苯暴露的途径 …… 袁浩东,白瑶,李秋旭, 王英, 金军(2594)
广西刁江野生鱼类重金属积累特征及其健康风险评价 …… 王俊能,马鹏程,张丽娟,陈棉彪,黄楚珊,柳晓琳,胡国成,许振成(2600)
活性炭在中高温条件下对玉米秸秆厌氧发酵的影响 …… 甘荣,葛明民,刘勇迪,贾红华,闫志英,雍晓雨,吴夏芜,周俊(2607)
工艺过程源和溶剂使用源挥发性有机物排放成分谱研究进展 …… 王红丽,杨肇勋,景盛翱(2617)
《环境科学》征稿简则(2452) 《环境科学》征订启事(2560) 信息(2201, 2230, 2384)

宣威肺癌高发区燃煤排放颗粒物中铁的价态及其氧化性

王强翔[1],谭正莹[1],赵慧[1],李继华[2],田林玮[3],王青躍[4],米持真一[5],吕森林[1]*
(1. 上海大学环境与化学工程学院,上海 200444; 2. 云南曲靖疾病预防控制中心,曲靖 555000; 3. 香港大学公共卫生学院,香港; 4. 琦玉大学理工学研究科,日本;5. 琦玉环境科学国际研究中心,日本)

摘要: 云南宣威地区的高肺癌死亡率被认为是与居民室内燃烧烟煤有关. 为探明宣威地区高肺癌死亡率的原因,在宣威 4 个不同区域采集了原煤样品并在室内利用一套自行设计的烟气采集装置对所采集的原煤样品模拟当地燃烧条件进行了燃烧,获取燃煤排放颗粒物样品. 使用 BCR 连续提取法(community bureau of reference, BCR)获取原煤、底灰和燃煤排放颗粒物中铁的赋存形态及分布特征,用高效液相色谱(HPLC)检测燃煤颗粒物在替代肺液 (surrogate lung fluid, SLF)中产生·OH水平的变化. 结果显示,原煤中存在大量的可氧化态铁,经过燃烧后,飞灰颗粒物中生物可利用的铁(酸可提取态、可还原态、可氧化态)占了很大的比重(46% ~78%);燃煤颗粒物 24 h 所产生·OH的量在不同粒径颗粒物之间存在一定差异,在细粒径段(<1 μm、1.1 ~2 μm、2 ~3.3 μm)和粗粒径段(3.3 ~7 μm、>7 μm)均表现为·OH的量随粒径减小而增加;同时,燃煤颗粒物中可氧化态 Fe 的含量与产生·OH能力具有一定的线性相关性(R^2 =0.32).

关键词:肺癌;室内燃煤;铁;BCR 连续提取;·OH
中图分类号: X513 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2017)06-2273-07 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201611110

Species of Iron in Size-resolved Particle Emitted from Xuanwei Coal Combustion and Their Oxidative Potential

WANG Qiang-xiang[1], TAN Zheng-ying[1], ZHAO Hui[1], LI Ji-hua[2], TIAN Lin-wei[3], WANG Qing-yue[4], Shinich Yonemochi[5], LÜ Sen-lin[1]*
(1. School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. Yunnan Qujing Municipal Center For Disease Control and Prevention, Qujing 555000, China; 3. School of Public Health, The University of Hong Kong, Hong Kong, China; 4. Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, Japan; 5. Center for Environmental Science in Saitama, Japan)

Abstract: Many reports have claimed that high lung cancer mortality rate in Xuanwei is associated with the residential coal combustion. Considering iron is the main chemical element in the particles emitted from Xuanwei coal combustion, and especially, reactive oxygen species (ROS) could be generated by redox-active transition metals (TM) such as iron (Fe) in particles, therefore, raw coal samples from 4 coal mines in Xuanwei were sampled, and size-resolved particles emitted from the raw coal samples were collected by using of Andersen Five-stage High Volume Sampler. Species of iron in the raw coal sample, size-resolved particles and bottom ashes were analyzed by BCR sequential extraction method (community bureau of reference, BCR). The generation potential of ·OH free radicals from coal emission particles in the surrogate lung fluid (SLF) solution was measured by using high pressure liquid chromatography (HPLC). Our results demonstrated that a large fraction of oxidizable Fe could be found in raw coal samples. However, the acid extractable, reducible and oxidizable fractions of Fe in the fly ash particles accounted for a large proportion (46%-78%) in the size-resolved particles after coal combustion. There was difference in levels of ·OH free radicals generated from coal emission particles in the SLF for 24 hours among particles with different sizes. The concentration of ·OH increased in both fine particles (<1 μm, 1.1-2 μm, 2-3.3 μm) and coarse particles (3.3-7 μm, >7 μm) as the particles size decreased. Linear correlation could be found between the oxidizable fractions of iron and the generation of ·OH in particles emitted from coal combustion (R^2 =0.32).

Key words: lung cancer; indoor coal combustion; iron; BCR sequential extraction; ·OH

室内燃煤空气污染与肺癌死亡率之间的关系一直是相关领域研究的热点. 流行病学研究证实,颗粒物暴露水平与人群呼吸系统和心血管系统疾病的发病率与死亡率存在关联[1]. 云南省宣威是肺癌死亡率最高的地区之一[2],研究表明,苯并(a)芘(BaP)为主的多环芳烃类物(PAH)污染是宣威肺癌高发的主要原因之一[3,4]. 此外,还有一些研究表明,宣威肺癌高发与室内烟煤燃烧产生的纳米级 SiO_2 有关[5]. 李光剑等[6]研究得出宣威 C1 煤尘燃烧粉尘中 SiO_2 颗粒物赋存金属元素与肺癌组织中 SiO_2 颗粒物赋存金属元素相同,表明 SiO_2 与某些金

收稿日期: 2016-11-14; **修订日期**: 2016-12-23
基金项目: 国家自然科学基金项目(21477073, 41273127, 41272180);NSFC-JSPS 合作交流项目(41511140096)
作者简介: 王强翔(1991 ~),男,硕士研究生,主要研究方向为大气颗粒物,E-mail:jasonwang0814@163.com
* 通信作者,E-mail:senlinlv@staff.shu.edu.cn

属元素在肺癌的发生发展中起重要作用.

铁是煤中主要的金属元素之一[7,8],目前煤中已识别出至少 45 种含铁矿物,煤中的铁一般以硫化物如黄铁矿和白铁矿(FeS_2)的形式存在,还有一部分以菱铁矿和铁白云石($FeCO_3$)的形式存在,含铁硅酸盐矿物(如绿泥石)也是煤中的重要组成部分. 高阶煤(无烟煤)中铁主要以各种矿物形式存在,而低阶煤(褐煤、烟煤)中,铁可以通过化学键与煤本体结合,即以复杂的有机复合物的形式存在于煤母体中[9]. Bonn 等[10]研究表明长期的吸入大量含 Fe 等金属元素和 SiO_2 晶体的粉尘,在肺内堆积及其它致癌因素的参与,导致细胞反复损伤、修复,最终导致细胞癌变. 陈小波等[11]比较宣威肺癌患者正常肺部组织中金属元素及 SiO_2 含量的差别,推断 Fe 作为有害元素参与了癌变过程. 颗粒物致毒过程的关键阶段均是颗粒物进入呼吸道后引发的机体氧化应激(oxidative stress)和炎症[12,13],这个过程中会产生大量的活性氧(reactive oxygen species, ROS),如·O_2^-、HOOH、·OH,是引起 DNA 氧化损伤的一个重要因素[14]. 还原形态的 Fe, Cu 等金属可以介导人体内的溶解氧产生 ROS,并且这一反应可以通过体内的还原剂(抗坏血酸 Asc)实现再循环[15,16].

为查明宣威地区燃煤排放颗粒物中铁的种态与产生 ROS 的关系,本文在宣威的 4 个不同地区(瓦元冲、光明、赵家冲、雁塘)采集了原煤样品,通过一套自行设计的燃煤及烟气采集装置对这些煤样品进行模拟当地室内燃烧条件并对其燃烧产生的燃煤颗粒物进行采集,对原煤、底灰和燃煤颗粒物中的铁的种态进行分类分析,并对其氧化活性进行了探讨与分析,揭示了不同地区煤种不同粒径燃煤排放颗粒物氧化活性的差异,以期为揭示宣威肺癌高发率提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 原煤采集

本文采集了肺癌高发区宣威市来宾镇赵家冲煤矿、雁塘煤矿、光明煤矿和富源县后所镇瓦元冲煤矿的原煤样品. 原煤的主要采样点位置[17]及采样点所对应的煤矿、主要煤层见表 1.

表 1 原煤样品信息[1)]

Table 1 Information of raw coal samples

煤矿	位置	海拔/m	纬度	经度	煤层编号
赵家冲	来宾镇	2 050	26°19′33. 724″	104°06′59. 211″	C3
雁塘	来宾镇	1 956	26°18′21. 132″	104°08′14. 824″	B1、B3
光明	来宾镇	1 987	26°19′46. 551″	104°09′36. 435″	B1、B2、B3
瓦元冲	后所镇	2 117	25°47′24. 621″	104°16′55. 494″	C17、C18

1)煤层编号代表不同煤矿对所开采煤层的编号

1.2 样品处理与燃烧颗粒物采集

烟气采集系统由一套自行设计的烟道装置和采样器组成. 烟道装置包括一个密闭的喇叭形烟罩,两根弯管和一根冷却水套管组成. 另外在烟道的末端连接一个密闭烟气停留室,其中放置 Andersen 大流量五级采样器(柴田科学株式会,日本). 采样系统的几个部分均可拆卸,便于清洗,它们之间用法兰连接. 为了避免烟道材料对烟气的污染,整套烟道装置采用不锈钢制成,连接部分使用的密封垫为 Teflon 材料(图 1).

在模拟燃煤之前,采样系统各部分均仔细清洗. 将用酒精引燃的煤块移至煤炉中,将煤炉放置在喇叭烟罩正下方,密闭的喇叭形烟罩通过鼓风机引入清洁的空气,整个装置可视为一个完全密闭纯净的系统,从而能最大限度地减小采样时的背景污染,便于实验分析. 烟气通过采样器的泵以及鼓风机的作用,经过烟道装置充分混合,并在冷却水套管处进行降温,最后在采样器处的烟气温度控制在 40℃ 左右. 实验中确保整个燃煤过程中没有烟气泄漏,在管道中也没有明显的颗粒物沉积.

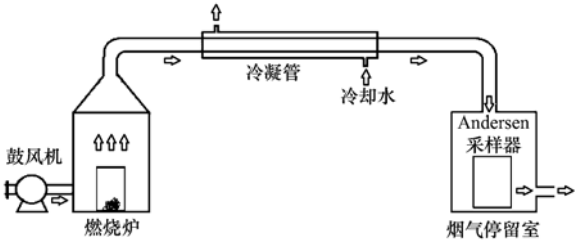


图 1 烟气采样系统示意

Fig. 1 Sketch of sampling system for flue gas

用于燃煤颗粒物采集的石英膜在采样前先在马弗炉中(450℃)焙烧 4 h,在恒温恒湿箱中以 25℃ 温度和 50% 湿度条件放置 24 h,用电子天平准确称重,然后用干净的铝箔纸包裹放置在 -4℃ 的冰箱中

保存. 整个采样过程持续 2 h,包括点火阶段、焦炭燃烧阶段、燃烬阶段. Andersen 采样器水平置于烟气停留室内,采样器能将烟气中的颗粒物根据空气动力学直径分别采集到 5 张石英滤膜上,工作流速为 566 $L\cdot min^{-1}$,五级的切割粒径分别为 >7、3.3 ~ 7、2 ~ 3.3、1.1 ~ 2 和 <1 μm. 采样结束后,滤膜用原来的铝箔纸包裹好,滤膜样品经恒温恒湿 24 h 后称重,然后密封包装放置在冰箱中保存,以待分析测试.

1.3　燃烧颗粒物中 Fe 的提取与·OH测定

1.3.1　BCR 连续提取

BCR 三步提取法是欧共体标准局在 Tessier 分析方法的基础上提出的[18],经过多次实验和改进,方法日益成熟和完善,加之步骤相对较少,提取精度较高,不同研究结果具有可比性,稳定性及重现性较好,目前该方法已在国内外广泛应用于土壤、沉积物和颗粒物重金属污染的研究中[19,20]. BCR 法把重金属赋存形态分成 4 种,乙酸可提取态、可还原态、可氧化态及残渣态,其中:①醋酸可提取态(水溶态、可交换态与碳酸盐结合态):存在的 Fe 以沉淀和共沉淀的形式存在于碳酸盐中; ②可还原态(铁氧化物结合态):以较强的结合力形成铁氧化物,在还原条件下稳定性较差;③可氧化态(有机物和硫化物结合态):Fe 主要以络合和吸附的形式存在于样品中,萃取剂能通过氧化将 Fe 萃取出来;④残渣态:残渣态的重金属是试样中最重要的组成部分,一般存在于样品的一些稳定矿物中 (如原生、次生硅酸盐和其他稳定矿物),这部分的 Fe 主要被束缚在矿物晶体结构中.

具体实验步骤如下.

取干净的 100.0 mL 聚丙烯离心管,用 5% 稀硝酸冲洗干净后加入 1.0 g 原煤或 1.0 g 燃煤残留底灰或直径为 40.0 mm 采集有燃煤颗粒物的石英膜.

(1)酸提取态(可交换态和碳酸盐态)　在各离心管中加入 40.0 mL CH_3COOH(0.11 $mol\cdot L^{-1}$)溶液,25℃,250 $r\cdot min^{-1}$ 摇床上连续振荡 16 h 后,于 4 000 $r\cdot min^{-1}$ 的离心机离心 15 min,分离上清液,置于 4℃冰箱保存. 在残余样品中加入 20.0 mL 蒸馏水振荡 15 min,4 000 $r\cdot min^{-1}$ 离心 15 min,弃去洗涤液,残余样品供下一步实验使用.

(2)可还原态(铁氧化物)　在上一步残留的样品中加入 40.0 mL NH_2OHHCl(0.5 $mol\cdot L^{-1}$)溶液,用 HNO_3(50.0 $mmol\cdot L^{-1}$)将 pH 调节至 1.5, 25℃, 250 $r\cdot min^{-1}$ 连续振荡 16 h,4 000 $r\cdot min^{-1}$ 离心 15 min,分离上清液,置于 4℃保存,残余样品供下一步测定.

(3)可氧化态(有机物和硫化物结合态)　在上一步残留的样品中加入 10.0 mL H_2O_2,用 HNO_3 (0.05 $mol\cdot L^{-1}$)调节 pH = 2.0,盖子松盖,在室温下放置 1 h(玻棒搅拌)后,于 85℃恒温水浴中保持 1 h,打开离心管盖子继续加热至体积不多于 3.0 mL,继续添加 10.0 mL H_2O_2,于 85℃恒温水浴保持 1 h,打开盖子加热至体积 1.0 mL,冷却后加入 50.0 mL CH_3COONH_4 (1.0 $mol\cdot L^{-1}$、pH = 2.0) 溶液,250 $r\cdot min^{-1}$ 连续振荡 16 h 后,4 000 $r\cdot min^{-1}$ 离心过滤即得可氧化态试液,置于 4℃保存.

(4)残渣态　16.0 mL HNO_3、$HClO_4$、HF,按 5∶2∶1 加入残渣中,在消解炉上消解至澄清.

以上提取液,用 0.22 μm 滤头过滤后放置在 4℃冰箱中保存,用 ICP-AES(LEEMAN 公司,美国)分析.

1.3.2　燃煤颗粒物产生·OH检测

整个实验在无细胞替代肺液(surrogate lung fluid, SLF)中进行,配制 100.0 mL SLF 包括 114.0 $mmol\cdot L^{-1}$ NaCl、10.0 $mmol\cdot L^{-1}$ 总磷酸盐 (7.8 $mmol\cdot L^{-1}$ Na_2HPO_4 和 2.2 $mmol\cdot L^{-1}$ KH_2PO_4),pH 7.2 ~ 7.4. 向替代肺液中加入 10.0 $mmol\cdot L^{-1}$ 苯甲酸钠 NaBA 作为之后检测·OH的化学探针. 在实验进行前,替代肺液需要用 Chelex-100 的填充柱滤过[21,22],以去除其中的过渡金属. 替代肺液保存在 4℃的冰箱中,并在一个月之内使用.

将采集得到的石英膜用裁膜器截取一个直径为 40.0 mm 的圆,用 5% HNO_3 浸洗过的塑料剪刀剪成条状,放入之前用 5% HNO_3 润洗过的 10.0 mL 聚乙烯离心管中. 加入 6.0 mL SLF,并加入最终浓度为 50.0 $\mu mol\cdot L^{-1}$ 的抗坏血酸 Asc,避光 37℃下振荡 24 h. 每次实验设置: ①SLF 的空白对照;②未采集到颗粒物的空白膜对照;③1 μg Fe^{2+} 的阳性对照.

·OH在本实验中用 10.0 $mmol\cdot L^{-1}$ 苯甲酸钠(NaBA)作为化学探针检测,因为·OH在颗粒物提取液中与苯甲酸根反应生成对羟基苯甲酸(ρ-HBA),是一种能被 HPLC 检测到的稳定物质. 取 0.5 mL 颗粒物提取液,用 0.22 μm 的滤头过滤后转移到 HPLC 进样瓶中,加入 100.0 $\mu mol\cdot L^{-1}$ DSF 和 50.0 $\mu mol\cdot L^{-1}$ HSO_3^- 终止·OH的生成. 避光放置 10 min 后加入 5.0 μL H_2SO_4 (1.0 $mol\cdot L^{-1}$),待 HPLC (WATERS CHINA LIMITED,美国)检测. ·OH的浓度从以下公式得到:

$$[\cdot OH] = [\rho\text{-HBA}]/(Y_{\rho\text{-HBA}} \times \xi_{BA})$$

式中,[ρ-HBA]表示从标准曲线得到的浓度;$Y_{\rho\text{-HBA}}$是BA在SLF中的摩尔收率(0.215±0.018)[23];ξ_{BA}表示·OH在加入Asc后与BA的反应分数(0.997 2)[24].

1.4 统计检验方法

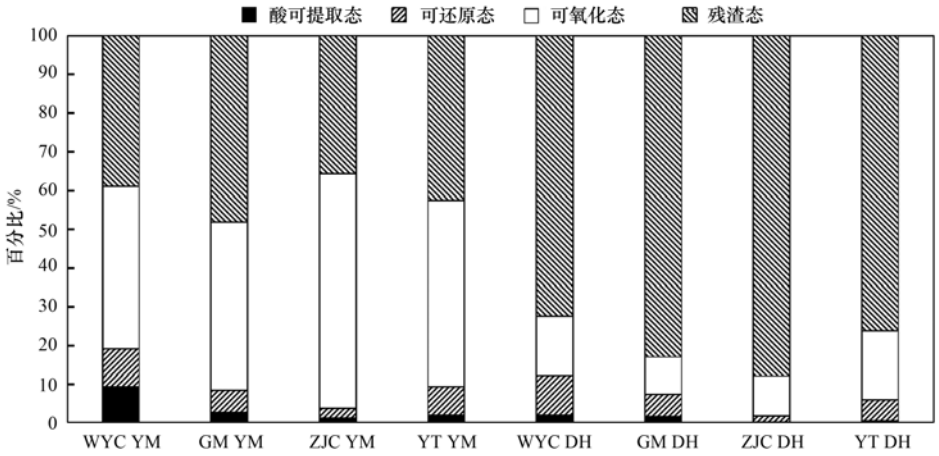
采用单样本杜克克莱默多重比较(Tukey-Kramer Multiple Comparisons Test)检验数据是否具有显著性差异,检验时取显著性水平 $\alpha = 0.05$. 数据分析均利用SPSS 17.0软件进行.

2 结果与讨论

2.1 原煤及底灰中Fe的种态分布

原煤和底灰中Fe的赋存形态存在差异. 如图2所示,4个地区原煤Fe的形态主要以可氧化态和残渣态为主,二者占总Fe含量的80%~95%,其中可氧化态占比重大于残渣态,约占总Fe含量的40%~50%,说明原煤中存在极大部分的具有生物有效性的Fe物质,多为可燃烧的有机质,易被生物利用. 原煤中弱酸可提取态的Fe占总量的比重极小,说明原煤中可溶于水相的Fe含量很少.

在4个地区煤样品燃烧后残留的底灰的BCR连续提取分析结果中可见,残渣态的Fe占了最大的比重,占总Fe含量的72%~87%,对比同地区原煤数据,酸可提取态铁和可还原态铁的含量变化不大,但可氧化态铁所占比重下降明显,在瓦元冲、光明、赵家冲、雁塘煤样中的比例分别为26%、32%、51%、30%,说明原煤中具有生物有效性的可被氧化的Fe形态经过燃烧后转变为不易被生物利用的残渣态.



WYC表示瓦元冲,GM表示光明,ZJC表示赵家冲,YT表示雁塘;YM表示原煤,DH表示底灰

图2 瓦元冲、光明、赵家冲、雁塘的原煤、底灰颗粒物中Fe的赋存形态分布

Fig. 2 Fractions of Fe in coal and bottom ash from WYC, GM, ZJC, YT

2.2 燃煤颗粒物中Fe的种态分布

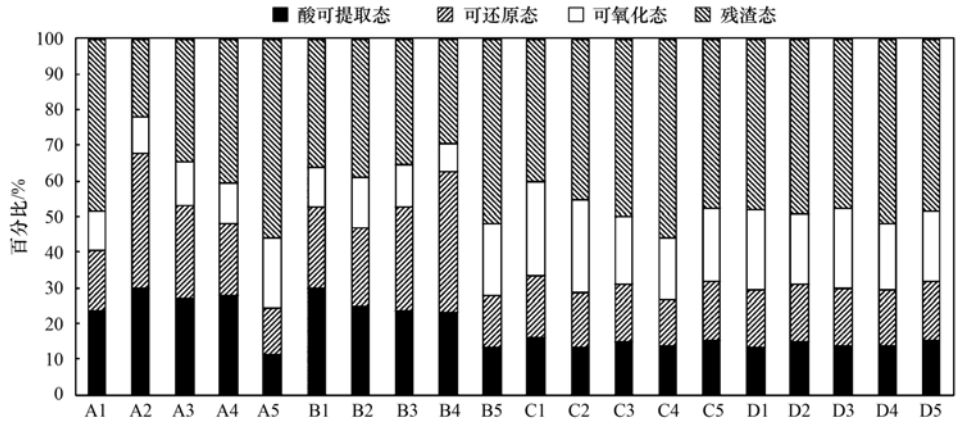
从图3中燃煤产生飞灰颗粒物Fe的BCR连续提取结果来看,同一地区不同粒径段的飞灰中Fe的赋存形态分布没有显著性的差异($P > 0.05$),瓦元冲样品的飞灰中酸可提取态的Fe所占总含量的比例要高于其他3个地区煤飞灰样品且不同粒径段飞灰中Fe的赋存形态存在显著差异($P < 0.05$),同时瓦元冲和光明的飞灰中可还原态的Fe所占总含量的比例要高于赵家冲和雁塘燃煤产生的飞灰颗粒物.

对比图2原煤和底灰中Fe的赋存形态分布,可以发现燃煤颗粒物中残渣态的Fe比例明显下降,其他3种赋存形态比例增加,其中弱酸可提取态的Fe占总含量的11%~28%,这部分的Fe极易通过呼吸进入人体肺部,沉积溶解在肺泡肺液中,对人体产生危害;可还原态和可氧化态的Fe也占总含量的很大的比例(28%~42%),这部分的Fe具有很强的氧化还原能力,被人体吸入后,在肺液中通过Fenton反应[25],引起肺细胞产生氧化应激,对人体健康产生影响,这可能是造成肺癌的主要原因[26].

2.3 燃煤颗粒物产生·OH水平

本实验用标准曲线法定量·OH产生的量,每次实验都用相同条件的SLF溶液配置ρ-HBA(99.9%)标液,绘制标准曲线(图4).

对4个地区原煤燃烧所产生的颗粒物在模拟肺液中24 h产生的·OH的量进行了测定(图5),结果表明燃煤颗粒物细粒径段(<1 μm、1.1~2 μm、2~3.3 μm)24 h产生·OH的量随粒径减小而增加,而粗粒径段(3.3~7 μm、>7 μm)24 h产生·OH的量同样表现为随粒径减小而增加. $PM_{2.5}$或更细小



1 ~5 代表颗粒物粒径为 >7、3.3 ~7、2 ~3.3、1.1 ~2 μm 和 <1 μm，A、B、C、D 分别代表瓦元冲、光明、赵家冲、雁塘

图 3　瓦元冲、光明、赵家冲、雁塘燃煤飞灰颗粒物中 Fe 赋存形态分布

Fig. 3　Fractions of Fe in fly ash from WYC, GM, ZJC, YT

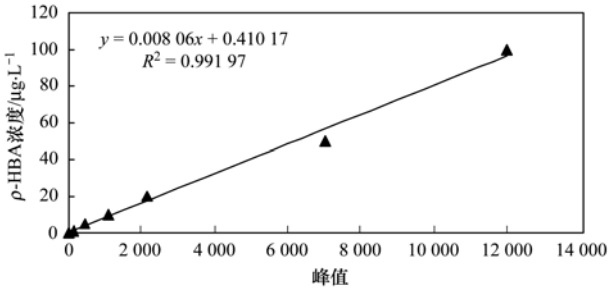


图 4　ρ-HBA 标准曲线

Fig. 4　Calibration curve of ρ-HBA

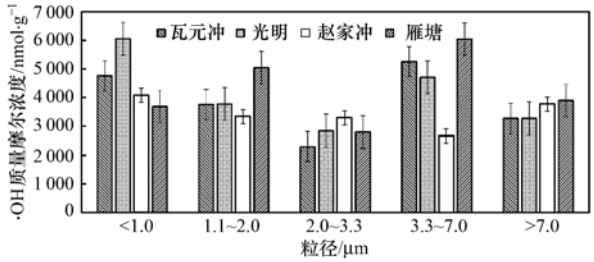


图 5　燃煤产生的不同粒径飞灰 24 h 生成的·OH

Fig. 5　·OH generated by fly ash with different diameter from coal combustion in 24 hours

的颗粒物可沉积在肺泡或穿透肺泡进入血液循环系统，且颗粒物粒径越小其氧化性越强.

2.4　Asc 浓度对·OH的影响

抗坏血酸 Asc 作为人体肺液中一种重要的抗氧化剂，可以将过渡金属从氧化态转变为还原态，同时作为助氧化剂促进 ROS 的生成. 比较不同浓度 Asc 对瓦元冲不同粒径颗粒物产生·OH的量的影响(图 6)，发现 Asc 的存在对燃煤飞灰颗粒物产生·OH的能力起正相关的促进作用. Shen 等[27]研究发现，Asc 作为一种促氧化剂能够促进 Fe 及过渡金属产生 ROS 的能力，主要反应过程为：

$$M(red) + O_2 \longrightarrow M(ox) + \cdot O_2^- \quad (1)$$

$$M(red) + \cdot O_2^- + 2H^+ \longrightarrow M(ox) + HOOH \quad (2)$$

$$M(red) + HOOH \longrightarrow M(ox) + \cdot OH + OH^- \quad (3)$$

$$M(ox) + Asc(red) \longrightarrow M(red) + Asc(ox) \quad (4)$$

式中，M(red)、M(ox)分别代表还原态和氧化态的过渡金属.

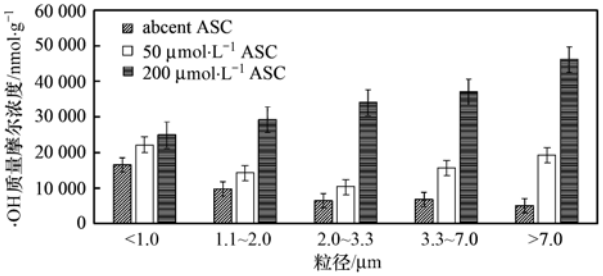


图 6　不同浓度 Asc 燃煤颗粒物产生·OH

Fig. 6　·OH generated by different concentrations of Asc from coal combustion particles

2.5　相关性分析

对燃煤飞灰颗粒物产生·OH的量与4种 Fe 的种态做相关性分析(图 7)，酸可溶态、可还原态、可氧化态以及残渣态的铁含量与·OH自由基的浓度之间的相关系数分别是0.01、0.02、0.31、0.09，由此可见仅可氧化态 Fe 与·OH的量呈现一定的线性相关性，而其他 3 种种态的 Fe 与产生·OH的量没有相关性，而可氧化态 Fe 含量与产生·OH的量相关性不高(R^2 = 0.318 1)，说明 Fe 与产生 ROS 有关，但不是唯一产生 ROS 的过渡金属，有研究表明[28,29]，Fe、Cu 是颗粒物在人体肺部产生·OH的主要过渡金属，另外 Mn、V 在特定的环境下也会对产生·OH具有

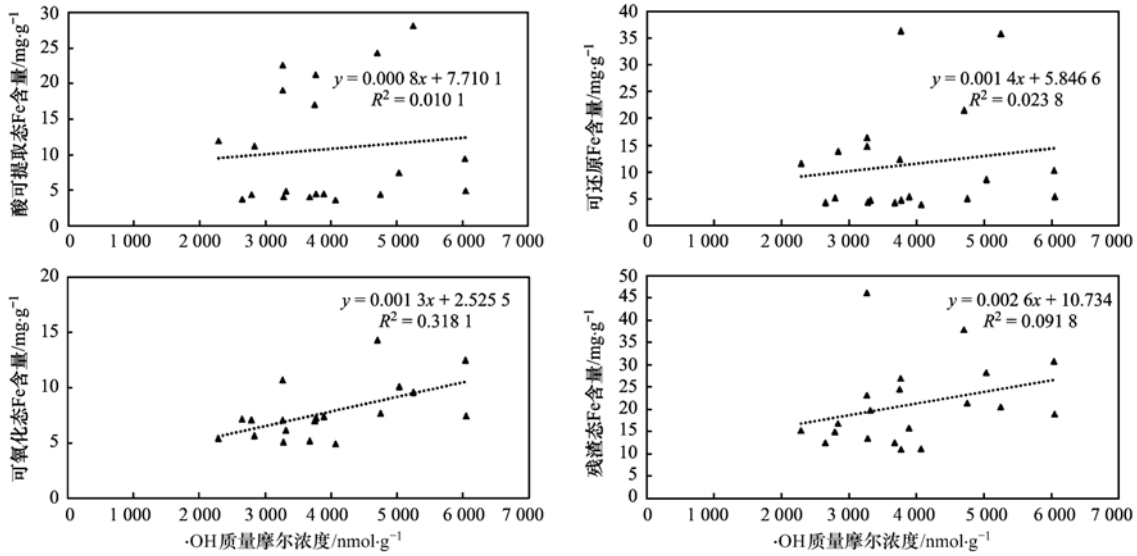


图 7 燃煤颗粒物中 4 种 Fe 种态含量与产生·OH的水平的相关性

Fig. 7 Correlation between the four fractions of iron and the generation of ·OH in particles emitted from coal combustion

少量贡献.

3 结论

(1)原煤、底灰以及颗粒物的 BCR 连续提取实验显示,原煤燃烧产生的飞灰颗粒物过程中,原煤中存在的大量易被生物利用的可氧化态的 Fe,会转变为残渣态在底灰中蓄存下来,同时在飞灰颗粒物中转变为具有生物有效性的可还原态与酸可提取态;

(2)利用 HPLC 对燃煤排放不同粒径颗粒物产生·OH的浓度进行分析的结果显示,·OH产生的量存在较大的颗粒物粒径差异,在细粒径段与粗粒径段都表现为随颗粒物粒径的减小产生·OH的能力增大,说明易进入人体肺部深处的 $PM_{2.5}$ 或更细颗粒物氧化毒性比大颗粒更大,还原剂 Asc 的浓度对燃煤颗粒物产生·OH的能力有促进作用;

(3)燃煤飞灰颗粒物中可氧化态的 Fe 含量与产生·OH的能力具有一定的相关性,但是相关性不高,说明颗粒物氧化毒性是由多种其他物质共同作用的结果,仍然需要后续研究验证.

参考文献:

[1] Pope C A, Burnett R T, Thurston G D, *et al*. Cardiovascular mortality and long-term exposure to particulate air pollution: epidemiological evidence of general pathophysiological pathways of disease[J]. Circulation, 2004, **109**(1): 71-77.

[2] 周林, 邵龙义, 刘君霞, 等. 宣威肺癌高发区室内 PM_{10} 对肺泡上皮细胞凋亡的影响[J]. 中国环境科学, 2010, **30**(7): 1004-1008.
Zhou L, Shao L Y, Liu J X, *et al*. Affects of indoor PM_{10} in Xuanwei on lung cell apoptosis [J]. China Environmental Science, 2010, **30**(7): 1004-1008.

[3] Lan Q, Mumford J L, Shen M, *et al*. Oxidative damage-related genes AKR1C3 and OGG1 modulate risks for lung cancer due to exposure to PAH-rich coal combustion emissions [J]. Carcinogenesis, 2004, **25**(11): 2177-2181.

[4] 海婷婷, 陈颖军, 王艳, 等. 民用燃煤源中多环芳烃排放因子实测及其影响因素研究[J]. 环境科学, 2013, **34**(7): 2533-2538.
Hai T T, Chen Y J, Wang Y, *et al*. Emission factors of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in residential coal combustion and its influence factors[J]. Environmental Science, 2013, **34**(7): 2533-2538.

[5] Tian L W. Coal combustion emissions and lung cancer in Xuan Wei, China[D]. Berkeley: University of California, 2005.

[6] 李光剑, 黄云超, 田林玮, 等. 云南省宣威地区非吸烟女性肺癌与 C1 烟煤中二氧化硅的关系[J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2013, **31**(1): 30-36.
Li G J, Huang Y C, Tian L W, *et al*. Relationship between high incidence of lung cancer among non-smoking women and silica in C1 bituminous coal in Xuanwei, Yunnan Province, China[J]. Chinese Journal of Industrial Hygiene and Occupational Diseases, 2013, **31**(1): 30-36.

[7] 王靖楠, 刘章现, 李荣, 等. 燃煤电厂原煤和粉煤灰中元素含量分析及迁移研究[J]. 河南城建学院学报, 2014, **23**(1): 27-31.
Wang J N, Liu Z X, Li R, *et al*. Analysis of element content and discussion on migration of coal and flyash in coal-fired power plant[J]. Journal of Henan University of Urban Construction, 2014, **23**(1): 27-31.

[8] 侯聪, 邵龙义, 王静, 等. 燃煤排放可吸入颗粒物中微量元素的分布特征[J]. 煤炭学报, 2016, **41**(3): 760-768.
Hou C, Shao L Y, Wang J, *et al*. Distribution of trace elements in inhalable particulate matter emitted from coal burning[J]. Journal of China Coal Society, 2016, **41**(3): 760-768.

[9] 卓文钦. 燃煤飞灰细颗粒磁特性及其铁相物质形成机理研究[D]. 南京: 东南大学, 2010.

[10] Bonn P J A, Driscoll K. Particles, inflammation and respiratory tract carcinogenesis[J]. Toxicology Letters, 1996, **88**(1-3):

109-113.

[11] 陈小波，毛承毅，李光剑，等. 金属元素及 SiO_2 与云南宣威地区肺癌高发的关系[J]. 现代肿瘤医学，2015，**23**(20)：2926-2929.
Chen X B，Mao C Y，Li G J，*et al*. The relationship between the high incidence of lung cancer in Xuanwei county of Yunnan Province and silicon dioxide and metal elements[J]. Journal of Modern Oncology，2015，**23**(20)：2926-2929.

[12] González-Flecha B. Oxidant mechanisms in response to ambient air particles[J]. Molecular Aspects of Medicine，2004，**25**(1-2)：169-182.

[13] Li N，Xia T，Nel A E，*et al*. The role of oxidative stress in ambient particulate matter-induced lung diseases and its implications in the toxicity of engineered nanoparticles[J]. Free Radical Biology and Medicine，2008，**44**(9)：1689-1699.

[14] Valavanidis A，Fiotakis K，Vlachogianni T，*et al*. Airborne particulate matter and human health：toxicological assessment and importance of size and composition of particles for oxidative damage and carcinogenic mechanisms [J]. Journal of Environmental Science and Health，Part C，2008，**26**(4)：339-362.

[15] Padayatty S J，Katz A，Wang Y H，*et al*. Vitamin C as an antioxidant：evaluation of its role in disease prevention [J]. Journal of the American College of Nutrition，2003，**22**(1)：18-35.

[16] McGregor G P，Biesalski H K. Rationale and impact of vitamin C in clinical nutrition[J]. Current Opinion in Clinical Nutrition and Metabolic Care，2006，**9**(6)：697-703.

[17] 郝晓洁. 宣威肺癌高发区燃煤排放颗粒物的物化特征与生物活性的研究[D]. 上海：上海大学，2014.

[18] Ure A M，Quevauviller P，Muntau H，*et al*. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry，1993，**51**(1-4)：135-151.

[19] Thomas R P，Ure A M，Davidson C M，*et al*. Three-stage sequential extraction procedure for the determination of metals in river sediments[J]. Analytica Chimica Acta，1994，**286**(3)：423-429.

[20] Davidson C M，Duncan A L，Littlejohn D，*et al*. A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land [J]. Analytica Chimica Acta，1998，**363**(1)：45-55.

[21] Grotti M，Soggia F，Abelmoschi M L，*et al*. Temporal distribution of trace metals in Antarctic coastal waters [J]. Marine Chemistry，2001，**76**(3)：189-209.

[22] Öztürk M，Steinnes E，Sakshaug E. Iron speciation in the Trondheim Fjord from the perspective of iron limitation for phytoplankton[J]. Estuarine，Coastal and Shelf Science，2002，**55**(2)：197-212.

[23] Jung H，Guo B，Anastasio C，*et al*. Quantitative measurements of the generation of hydroxyl radicals by soot particles in a surrogate lung fluid[J]. Atmospheric Environment，2006，**40**(6)：1043-1052.

[24] Zepp R G，Faust B C，Hoigne J. Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron (Ⅱ) with hydrogen peroxide：the photo-Fenton reaction[J]. Environmental Science & Technology，1992，**26**(2)：313-319.

[25] 高迎新，张昱，杨敏，等. Fe^{3+} 或 Fe^{2+} 均相催化 H_2O_2 生成羟基自由基的规律[J]. 环境科学，2006，**27**(2)：305-309.
Gao Y X，Zhang Y，Yang M，*et al*. Comparison of hydroxyl radical production rates in H_2O_2 solution under homogeneous catalysis of Fe^{3+} or Fe^{2+}[J]. Environmental Science，2006，**27**(2)：305-309.

[26] Dellinger B，Pryor W A，Cueto R，*et al*. Role of free radicals in the toxicity of airborne fine particulate matter[J]. Chemical Research in Toxicology，2001，**14**(10)：1371-1377.

[27] Shen H，Barakat A I，Anastasio C. Generation of hydrogen peroxide from San Joaquin Valley particles in a cell-free solution [J]. Atmospheric Chemistry and Physics，2011，**11**(2)：753-765.

[28] Lu S L，Hao X J，Liu D Y，*et al*. Mineralogical characterization of ambient fine/ultrafine particles emitted from Xuanwei C1 coal combustion[J]. Atmospheric Research，2016，**169**：17-23.

[29] Charrier J G，Anastasio C. Impacts of antioxidants on hydroxyl radical production from individual and mixed transition metals in a surrogate lung fluid[J]. Atmospheric Environment，2011，**45**(40)：7555-7562.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 38 No. 6

Jun. 15, 2017

CONTENTS

Comparison of Models on Spatial Variation of $PM_{2.5}$ Concentration: A Case of Beijing-Tianjin-Hebei Region ····· WU Jian-sheng, WANG Xi, LI Jia-cheng, *et al.* (2191)

Change of Atmospheric Pollution Diffusion Conditions in Beijing in Recent 35 Years ····· GUO Chun-wei, SUN Zhao-bin, LI Zi-ming, *et al.* (2202)

Precipitation and Its Effects on Atmospheric Pollutants in a Representative Region of Beijing in Summer ····· HAN Li-hui, ZHANG Hai-liang, XIANG Xin, *et al.* (2211)

Impact of Mountain-Valley Wind Circulation on Typical Cases of Air Pollution in Beijing ····· DONG Qun, ZHAO Pu-sheng, WANG Ying-chun, *et al.* (2218)

Fugitive Dust Emission Characteristics from Building Construction Sites of Beijing ····· XUE Yi-feng, ZHOU Zhen, HUANG Yu-hu, *et al.* (2231)

Characteristics of Volatile Organic Compounds Emitted from Biomass-pellets-fired Boilers ····· WU Chang-da, ZHANG Chun-lin, BAI Li, *et al.* (2238)

Effect of VOCs on O_3 and SOA Formation Potential During the Combined Pollution Process in Guangzhou Panyu Atmospheric Composition Station ····· ZOU Yu, DENG Xue-jiao, LI Fei, *et al.* (2246)

Characteristic Study on the "Weekend Effect" of Atmospheric O_3 in Northern Suburb of Nanjing ····· WANG Jun-xiu, AN Jun-lin, SHAO Ping, *et al.* (2256)

Atmospheric Ammonia/Ammonium-nitrogen Concentrations and Wet and Dry Deposition Rates in a Double Rice Region in Subtropical China ····· WANG Jie-fei, ZHU Xiao, SHEN Jian-lin, *et al.* (2264)

Species of Iron in Size-resolved Particle Emitted from Xuanwei Coal Combustion and Their Oxidative Potential ····· WANG Qiang-xiang, TAN Zheng-ying, ZHAO Hui, *et al.* (2273)

Dioxin Pollution and Occupational Inhalation Exposure of PCDD/Fs in Municipal Solid Waste Incinerator ····· DU Guo-yong, WANG Qian, ZHANG Shu-lin, *et al.* (2280)

Characteristics of Mercury Emissions from Modern Dry Processing Cement Plants in Chongqing ····· ZHANG Cheng, ZHANG Ya-hui, WANG Yong-min, *et al.* (2287)

Correlations of Light-duty Gasoline Vehicle Emissions Based on VMAS and CVS Measurement Systems ····· WANG Hong-yu, HUANG Cheng, HU Qing-yao, *et al.* (2294)

Emission Characteristics of Particulate Matter from Diesel Buses Meeting Different China Emission Standards Fueled with Biodiesel ····· LOU Di-ming, ZHAO Cheng-zhi, XU Ning, *et al.* (2301)

Spatial Variation and Environmental Significance of $\delta^{18}O$ and δD Isotope Composition in Xijiang River ····· XU Qi, LI Jian-hong, SUN Ping-an, *et al.* (2308)

Comparative Study of SWAT and DNDC Applied to N Leach and Export from Subtropical Watershed ····· HAN Ning, CHEN Wei-liang, GAO Yang, *et al.* (2317)

Comparison of Relationship Between Conduction and Algal Bloom in Pengxi River and Modao River in Three Gorges Reservoir ····· JIANG Wei, ZHOU Chuan, JI Dao-bin, *et al.* (2326)

Temporal and Spatial Variation Characteristics of Nitrogen and Phosphorus in Sediment Pore Water and Overlying Water of Dianchi Caohai Lake ····· WANG Yi-ru, WANG Sheng-rui, JIAO Li-xin, *et al.* (2336)

Distribution and Emission Flux Estimation of Phosphorus in the Sediment and Interstitial Water of Xiangxi River ····· LUO Yu-hong, NIE Xiao-qian, LI Xiao-ling, *et al.* (2345)

Pollution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in Water and Sediment from Daye Lake ····· ZHANG Jia-quan, TIAN Qian, XU Da-mao, *et al.* (2355)

Formation of Brominated Disinfection By-products in Low Temperature Multi-effect Distillation (LT-MED) Process for Seawater Desalination ····· QI Fei, SUN Ying-xue, YANG Zhe, *et al.* (2364)

Applicability Comparison and Application Study of Two Methods for Determination of the Copper Complexing Capacity of Waters ····· WANG Chen-ye, JIANG Kuo, XIE Wen-long, *et al.* (2373)

Performance of Applying Scale Permeable Pavements for Control of Runoff Pollution in an Area with High Groundwater Level ····· JIN Jian-rong, LI Tian, SHI Zhen-bao (2379)

Removal of 2,4-dichlorophenol in Underground Water by Stabilized Nano Zero-valent Iron ····· ZHANG Yong-xiang, CHANG Shan, LI Fei, *et al.* (2385)

Enhancement of Sulfamerazine Degradation Under H_2O_2/KI System by Ultrasound and UVA Irradiation ····· WEI Hong, SUN Bo-cheng, YANG Xiao-yu, *et al.* (2393)

Comparison of Phosphate Adsorption onto Zirconium-Modified Bentonites with Different Zirconium Loading Levels ····· JINAG Bo-hui, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, *et al.* (2400)

Removal of Nitrogen in Municipal Secondary Effluent by a Vertical Flow Constructed Wetland Associated with Iron-carbon Internal Electrolysis ····· ZHENG Xiao-ying, ZHU Xing, ZHOU Xiang, *et al.* (2412)

Purification Efficiency and Influencing Factors of Combined Bio-filters for Aquaculture Wastewater ····· ZHANG Shi-yang, ZHANG Sheng-hua, ZHANG Xiang-ling, *et al.* (2419)

Effect of Temperature on PAO Activity and Substrate Competition ····· ZHANG Ling, PENG Dang-cong, CHANG Die (2429)

Enrichment and Nitrogen Removal Characteristics of Marine Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria ····· FENG Li, YU De-shuang, LI Jin, *et al.* (2435)

Ammonia Removal Rate and Microbial Community Structures in Different Biofilters for Treating Aquaculture Wastewater ····· ZHOU Hong-yu, HAN Mei-lin, QIU Tian-lei, *et al.* (2444)

Influence of Phosphate on Nitrogen Removal Efficiency of ANAMMOX Sludge ····· ZHOU Zheng, LIU Kai, WANG Fan, *et al.* (2453)

Characteristics and Mechanism of Biological Nitrogen and Phosphorus Removal Granular Sludge Under Carbon Source Stress ····· QIN Shi-you, CHEN Wei, MA Zhao-rui, *et al.* (2461)

Evolution of Extracellular Polymeric Substances of the Activated Sludge with Calcium Ion Addition During Set-up Period of Sequencing Batch Reactors ····· REN Li-fei, YANG Xin-ping, ZHANG Wen-wen (2470)

Isolation, Identification and Characterization of the Filamentous Microorganisms from Bulking Sludge ····· ZHANG Chong-miao, NIU Quan-rui, XU Li-mei, *et al.* (2477)

Applicability and Microbial Community Structure of Denitrification Suspended Carriers ····· TAN Yang, LI Ji, XU Qiao, *et al.* (2486)

Effect of Thiosulfate on the Carbon Fixation Capability of *Thiobacillus thioparus* and Its Mechanism ····· LI Huan, WANG Lei, WANG Ya-nan (2496)

Characteristics of Fungi Community Structure and Genetic Diversity of Forests in Guandi Mountains ····· QIAO Sha-sha, ZHOU Yong-na, CHAI Bao-feng, *et al.* (2502)

Source Apportionment of Soil Heavy Metals in City Residential Areas Based on the Receptor Model and Geostatistics ····· CHEN Xiu-duan, LU Xin-wei (2513)

Environmental Health Risk Assessment of Contaminated Soil Based on Monte Carlo Method: A Case of PAHs ····· TONG Rui-peng, YANG Xiao-yi (2522)

Influencing Mechanism of Eh, pH and Iron on the Release of Arsenic in Paddy Soil ····· ZHONG Song-xiong, YIN Guang-cai, CHEN Zhi-liang, *et al.* (2530)

Correlations Between Different Extractable Cadmium Levels in Typical Soils and Cadmium Accumulation in Rice ····· CHEN Qi, DENG Xiao, CHEN Shan, *et al.* (2538)

Remedying Effects of a Combined Amendment for Paddy Soil Polluted with Cd for Spring and Autumn Rice ····· CHEN Li-wei, YANG Wen-tao, GU Jiao-feng, *et al.* (2546)

Effects of Two Amendments on Remedying Garden Soil Complexly Contaminated with Pb, Cd and As ····· TIAN Tao, LEI Ming, ZHOU Hang, *et al.* (2553)

Sorption of Phenanthrene to Soybean and Wheat Roots and the Bioavailability of Sorbed Phenanthrene ····· WANG Hong-ju, LI Qian-qian, SHEN Yu, *et al.* (2561)

Effects of Dissolved Organic Matter Fractions Extracted from Humus Soil on Sorption of Benzotriazole in Brown Soil and Black Soil ····· YANG Ning-wei, BI Er-ping (2568)

Effects of Topography, Tree Species and Soil Properties on Soil Enzyme Activity in Karst Regions ····· LUO Pan, CHEN Hao, XIAO Kong-cao, *et al.* (2577)

Effects of Long-term Organic Amendments on Soil N_2O Emissions from Winter Wheat-maize Cropping Systems in the Guanzhong Plain ····· HAO Yao-xu, LIU Ji-xuan, YUAN Meng-xuan, *et al.* (2586)

Exposure Route of Dioxin-like Polychlorinated Biphenyls in Hair Based on Passive Sampling ····· YUAN Hao-dong, BAI Yao, LI Qiu-xu, *et al.* (2594)

Accumulation Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Wild Fish Species from Diaojiang River, Guangxi ····· WANG Jun-neng, MA Peng-cheng, ZHANG Li-juan, *et al.* (2600)

Effect of Activated Carbon Addition on the Anaerobic Fermentation of Corn Straw in Mesophilic and Thermophilic Conditions ····· GAN Rong, GE Ming-min, LIU Yong-di, *et al.* (2607)

Volatile Organic Compounds(VOCs) Source Profiles of Industrial Processing and Solvent Use Emissions: A Review ····· WANG Hong-li, YANG Zhao-xun, JING Sheng-ao (2617)