

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.hjxk.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,适合于同步辐射实验。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 ($150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 和国家环境空气质量标准(GB 3095-2012) PM_{10} 二级日均浓度限值 ($150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、 $PM_{2.5}$ 日均二级限值 ($75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 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 $1\,500 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 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 / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

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

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 $67 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (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] / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

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

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 $5 \mu\text{m}$ 的颗粒物大多沉积在上呼吸道,

粒径小于 $5 \mu\text{m}$ 的大多沉积在细支气管和肺泡, 粒径小于 $2.5 \mu\text{m}$ 的颗粒能够进入人体肺部的气体交换系统; 粒径小于 $1 \mu\text{m}$ 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,

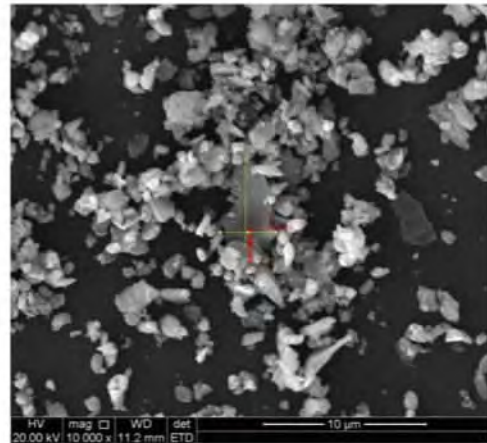
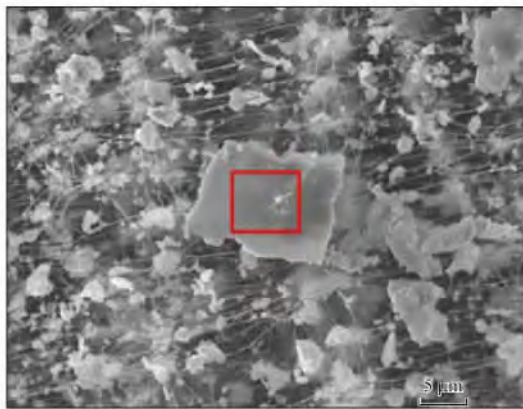


图 1 典型地铁内大气颗粒物的 SEM 图像

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].

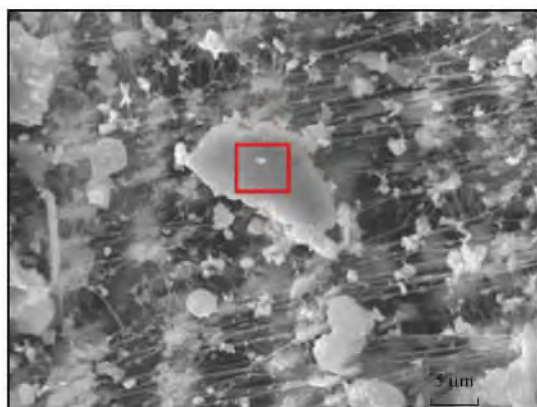
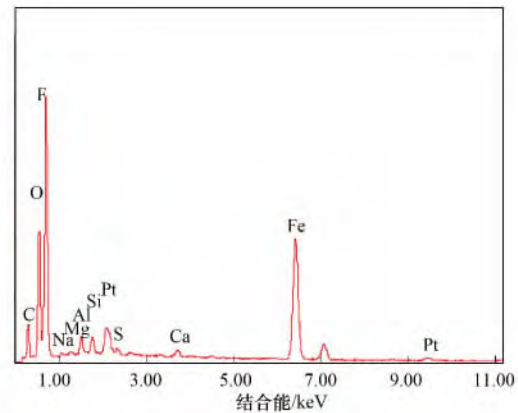
图 3 是地铁中含 Ba 颗粒物的 SEM 图和 EDX 能谱



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

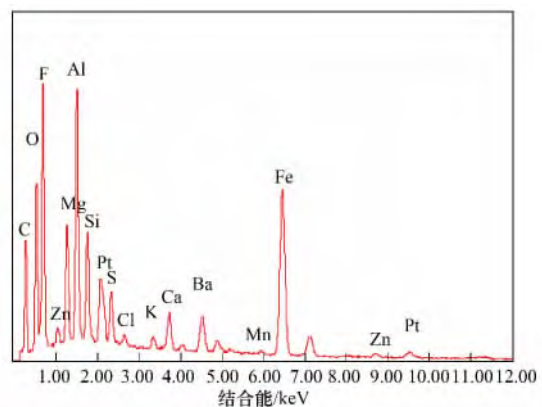
Fig. 2 SEM images and EDX spectrum of Fe-containing particles from subway station



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 $BaSO_4$. 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 PM_{10} 中元素浓度比较/ $ng \cdot m^{-3}$

Table 3 Comparison of elemental concentrations in PM_{10} , $PM_{2.5}$ samples from Shanghai subway station and outdoor/ $ng \cdot m^{-3}$

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 PM_{10} 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

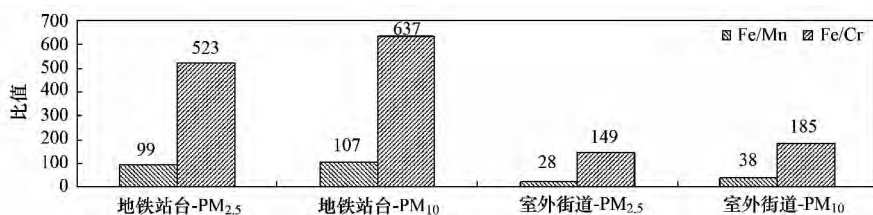


图 4 地铁站台和室外街道 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 样品中 Fe/Mn、Fe/Cr 质量浓度比值

Fig. 4 Fe/Mn, Fe/Cr mass concentration ratios in PM_{10} 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 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[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。

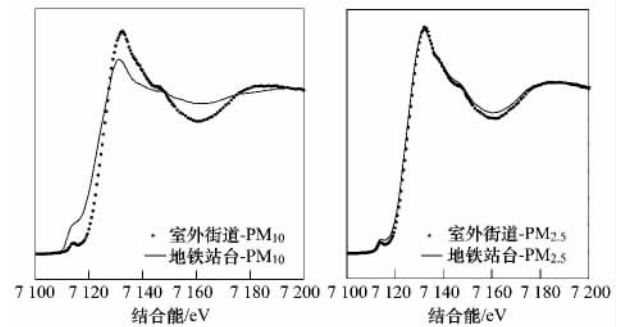


图 5 地铁站台和室外大气颗粒物 PM₁₀和 PM_{2.5}中 Fe 的 K 边 XANES 谱

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-Úvarez 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 (PM₁₀ 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 PM₁₀, 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.