

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.5
第40卷 第5期

目次

2016年10~11月期间北京市大气颗粒物污染特征与传输规律	张晗宇,程水源,姚森,王晓琦,张俊峰(1999)
餐饮排放有机颗粒物的质量浓度、化学组成及排放因子特征	王红丽,景盛翱,乔利平(2010)
泰山顶(1534 m)夏季气溶胶粒径分布特征	沈利娟,王红磊,银燕,陈魁,陈景华,施双双(2019)
郑州-新乡冬季PM _{2.5} 中元素浓度特征及其源分析	闫广轩,张朴真,黄海燕,高雅,张靖雯,宋鑫,张佳羽,李怀刚,曹治国,姜继韶,樊静,王跃思,金彩霞(2027)
我国PM _{2.5} 浓度分阶段改善目标情景分析	贺晋瑜,燕丽,王彦超,雷宇,汪旭颖(2036)
安阳市典型工业源PM _{2.5} 排放特征及减排潜力估算	杜小申,燕丽,贺晋瑜,汪旭颖,王克,张瑞芹(2043)
郑州市典型工业炉窑细颗粒物排放特征及清单	赵庆炎,韩士杰,张铁舜,杨留明,张瑞芹,燕启社(2052)
2015年南京市城区挥发性有机物组成特征及大气反应活性	乔月珍,陈凤,赵秋月,刘倩(2062)
兰州市化石燃料燃烧源排放VOCs的臭氧及二次有机气溶胶生成潜势	刘镇,朱玉凡,郭文凯,刘晓,陈强(2069)
12种常见落叶果树BVOCs排放清单和排放特征	李双江,袁相洋,李琦,冯兆忠(2078)
我国典型陆地生态系统水化学离子特征及空间分布	黄丽,张心昱,袁国富,朱治林,唐新斋,孙晓敏(2086)
我国典型区域地表水环境中抗生素污染现状及其生态风险评价	刘昔,王智,王学雷,李珍,杨超,厉恩华,位慧敏(2094)
我国七大流域水体多环芳烃的分布特征及风险评价	范博,王晓南,黄云,李霖,高祥云,李雯雯,刘征涛(2101)
大连海域入海污染源中PFASs的赋存、输入通量和季节特征	陈虹,韩建波,张灿,程嘉熠(2115)
干旱内陆河流域降水稳定同位素的时空特征及环境意义	袁瑞丰,李宗省,蔡玉琴,邹海明(2122)
柳林泉域岩溶地下水区域演化规律及控制因素	黄奇波,覃小群,刘朋雨,程瑞瑞,李腾芳(2132)
崇左响水地区岩溶地下水主要离子特征及控制因素	周巾枚,蒋忠诚,徐光黎,覃小群,黄奇波,张连凯(2143)
三峡水库水体溶解磷与颗粒磷的输移转化特征分析	秦延文,韩超南,郑丙辉,马迎群,杨晨晨,刘志超,张雷,赵艳民(2152)
三峡水库蓄水至175 m后干流沉积物磷蓄积特征及释放潜力	黎睿,潘婵娟,汤显强,肖尚斌,李青云,杨文俊(2160)
不同水期洞庭湖水体中磷分布特征及影响因素	李莹杰,王丽婧,李虹,欧阳美凤(2170)
巢湖十五里河沉积物磷平衡浓度对外源磷的响应及释放风险	李如忠,鲍琴,戴源(2178)
闽江上游溪流沉积物有机磷空间分布及其环境意义分析	徐健,袁旭音,叶宏萌,张晓辉,周慧华,韩年(2186)
生态工程综合治理系统对农业小流域氮磷污染的治理效应	蒋倩文,刘锋,彭英湘,王华,姚燃,李红芳,罗沛,刘新亮,吴金水(2194)
太湖流域河流沉积物重金属分布及污染评估	张杰,郭西亚,曾野,邓建才(2202)
三峡水库支流汝溪河口水体汞的时空变化特征	马尉斌,陈秋禹,尹德良,孙涛,王永敏,王定勇(2211)
多功能型城市人工湿地水体汞分布特征及其量变分析	刘伟豪,王永敏,樊宇飞,吕东威,王定勇(2219)
不同类型城市人工湿地水体汞的分布特征	樊宇飞,刘伟豪,孙涛,苑萌,吕东威,李先源,王永敏,王定勇(2226)
微塑料对河口沉积物抗生素抗性基因的影响	黄福义,杨凯,张子兴,苏建强,朱永官,张娟(2234)
上海市郊道路地表径流多环芳烃污染特征对比及源解析	吴杰,熊丽君,吴健,沙晨燕,唐浩,林匡飞,李大雁,沈城(2240)
异龙湖不同湖区浮游植物群落特征及其与环境因子的关系	王振方,张玮,杨丽,徐玉萍,赵凤斌,王丽卿(2249)
水库热分层期藻类水华与温跃层厌氧成因分析	刘雪晴,黄廷林,李楠,杨尚业,李扬,徐进,王涵玥(2258)
绿狐尾藻对铜绿微囊藻和羊角月牙藻的抑藻效应	毕业亮,吴诗敏,周思宁,吴尚华,宿辉,白志辉,徐圣君(2265)
紫外/亚硫酸钠还原降解三氯乙酰胺的效能	伏芝萱,郭迎庆,楚文海(2271)
UV降解水溶液中拉法辛的影响因素及机制	吕娟,许志伟,王言(2278)
铝代水铁矿协同吸附砷的机制	黄博,郭朝晖,肖细元,彭驰,朱惠文,史磊,阳安迪(2287)
新型材料磁性氧化铁的除氟效能	方文侃,李小娣,方菁,吴德意(2295)
羧基改性阴极对微生物电合成系统产乙酸性能的影响机制	祁家欣,曾翠平,骆海萍,刘广立,张仁铎,卢耀斌(2302)
基于分区供氧与溶解氧调控的低C/N比污水短程硝化反硝化	吴春雷,荣懿,刘晓鹏,史会欣,章武首,金鹏康,马文伟(2310)
不同COD浓度下低基质厌氧氨氧化的启动特征	马艳红,赵智超,安芳娇,黄利,师晓娟,慕浩,陈永志(2317)
15℃ SBBR短程硝化快速启动和稳定运行性能	孙艺齐,卞伟,李军,赵青,王文啸,梁东博,吴耀东(2326)
长期低聚磷条件对AO-SBR系统Accumulibacter代谢特性的影响	王少坡,李柱,赵乐丹,于静洁,赵明,郑胜达,孙力平(2333)
厌氧氨氧化颗粒污泥EPS及其对污泥表面特性的影响	杨明明,刘子涵,周杨,祁菁,赵凡,郭劲松,方芳(2341)
HN-AD菌生物强化接触氧化工艺处理猪场沼液	刘向阳,张千,吴恒,李宸,唐健泓,封丽,肖芃颖,赵天涛(2349)
温度对自养型同步脱氮工艺处理猪场废水厌氧消化液性能及微生物群落的影响	黄方玉,邓良伟,杨红男,杨含,肖友乾,王兰(2357)
城市污水处理系统真核微生物群落特性与地域性差异	秦文韬,张冰,孙晨翔,陈湛,文湘华(2368)
三江平原湿地开垦对土壤微生物群落结构的影响	王娜,高婕,魏静,刘颖,庄绪亮,庄国强(2375)
亚高山湖群中真菌群落的分布格局和多样性维持机制	刘晋仙,李鑫,罗正明,王雪,暴家兵,柴宝峰(2382)
生物质炭对双季稻田土壤反硝化功能微生物的影响	刘杰云,邱虎森,王聪,沈健林,吴金水(2394)
地膜覆盖和施肥对菜地CH ₄ 排放的影响	倪雪,江长胜,陈世杰,李晓茜,石孝均,郝庆菊(2404)
亏缺灌溉对冬小麦农田温室气体排放的影响	王晓云,蔡焕杰,李亮,徐家屯,陈慧(2413)
不同施肥模式对热区晚稻田CH ₄ 和N ₂ O排放的影响	田伟,伍延正,汤水荣,胡玉麟,赖倩倩,文冬妮,孟磊,吴川德(2426)
周期性变温对紫色土有机碳矿化的影响	曾蔓蔓,慈恩,樊晶晶,李江文,翁昊璐,李松(2435)
广西高镉异常区水田土壤Cd含量特征及生态风险评价	宋波,王佛鹏,周浪,吴勇,庞瑞,陈同斌(2443)
超富集植物藿香蓟(Ageratum conyzoides L.)对镉污染农田的修复潜力	张云霞,宋波,宾娟,周子阳,陈记玲,陈同斌(2453)
种植油菜麦评价多环芳烃污染土壤的农用风险	焦海华,郭佳佳,张婧旻,张晓霞,茹文明,白志辉(2460)
土壤重金属累积对土地利用与景观格局的响应	舒心,李艳,李锋,冯靖仪,沈嘉瑜,史舟(2471)
某区生活垃圾焚烧发电厂周边及厂区内土壤中重金属元素的污染特征及评价	吕占禄,张金良,陆少游,邹天森,刘凯,张晗,谷亚亚(2483)
《环境科学》征订启事(2018)	《环境科学》征稿简则(2042)
信息(2114, 2348, 2393)	

郑州市典型工业炉窑细颗粒物排放特征及清单

赵庆炎, 韩士杰, 张轶舜, 杨留明, 张瑞芹, 燕启社*

(郑州大学化学与分子工程学院, 环境科学研究院, 郑州 450001)

摘要: 利用稀释通道系统采集郑州市砖瓦、水泥和耐火材料行业典型工业炉窑废气中的细颗粒物样品, 并分析其中 Cr、Mn、Fe、Co、Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Ti、V、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Se、Sr、Cd、Sb、Sn、Ba 和 Pb 等 27 种无机元素. 计算了 PM_{2.5} 中无机元素的排放因子及 2016 年郑州市 3 个行业工业炉窑排放的 PM_{2.5} 中主要无机元素的排放量, 并建立了 1 km × 1 km 的网格化清单. 结果表明, 耐火砖窑排放的总无机元素浓度最高, 为 (609.97 ± 490.97) μg·m⁻³, 3 种炉窑排放的无机元素浓度在 PM_{2.5} 中占比范围分别为 34% ~ 54%、27% ~ 42% 和 23% ~ 53%. 砖窑和水泥窑排放的无机元素主要以地壳元素为主, 浓度最高的元素分别为 Cl 和 Al, 耐火砖窑排放的无机元素主要以重金属元素为主, 浓度最高的元素为 Pb. 砖窑与水泥窑排放的无机元素成分分歧系数为 0.389, 略有差异, 而水泥窑与耐火砖窑的分歧系数为 0.732, 差异性显著. 2016 年郑州市主要工业炉窑排放 PM_{2.5} 中 Pb、S、Zn、Cl、K、As、Fe、Si、Cr、Al、Na 和 Ca 的排放量分别为 919.0、793.1、124.7、378.6、82.6、12.2、60.4、145.4、7.4、86.6、15.8 和 111.4 kg·a⁻¹, 其中新密地区重金属排放量最高, 存在较高的重金属健康风险.

关键词: 工业炉窑; 细颗粒物; 无机元素; 排放因子; 排放清单; 空间分布

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)05-2052-10 DOI: 10.13227/j.hjkk.201810109

Emission Characteristics and List of Inorganic Elements in Fine Particles of Typical Industrial Kilns in Zhengzhou City

ZHAO Qing-yan, HAN Shi-jie, ZHANG Yi-shun, YANG Liu-ming, ZHANG Rui-qin, YAN Qi-she*

(Research Institute of Environmental Science, College of Chemistry and Molecular Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Samples of particulate matter from flue gas emissions of typical brick, cement, and firebrick industrial kilns in Zhengzhou City were collected by dilution channel systems. Cr, Mn, Fe, Co, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Sr, Cd, Sb, Sn, Ba, and Pb were analyzed. The emission factors (EFs) and emissions of inorganic elements of PM_{2.5} from kilns flue gases of three industries in Zhengzhou City during 2016 were calculated. A grid list of 1 km × 1 km was also established. The results show that the highest concentration of total inorganic elements was in the firebrick industry, corresponding to (609.97 ± 490.97) μg·m⁻³. The concentration of inorganic elements in the three industries accounted for 34% - 54%, 27% - 42%, and 23% - 53% of PM_{2.5}. The inorganic elements emitted from industrial kilns in brick and cement industries were mainly crust elements, and the highest concentration elements were Cl and Al. The inorganic elements emitted by industrial furnaces in the firebrick industry were mainly heavy metals, and the highest concentration element was Pb. The coefficient of divergence (CD) of inorganic elements in brick and cement industry was 0.389, that is slightly different. The CD between cement and refractory industry was 0.732, which represents a significant difference between inorganic element emissions. In 2016, the emissions of Pb, S, Zn, Cl, K, As, Fe, Si, Cr, Al, Na, and Ca in PM_{2.5} from major industrial furnaces in Zhengzhou City were 919.0, 793.1, 124.7, 378.6, 82.6, 12.2, 60.4, 145.4, 7.4, 86.6, 15.8, and 111.4 kg·a⁻¹, respectively. Heavy metal emission in the Xinmi area was the highest, representing a high health risk.

Key words: industrial furnace; fine particulates; inorganic elements; emission factors; emission inventories; spatial distribution

工业炉窑作为工业源的主要排放源, 已经成为大气污染主要来源之一, 不仅引起颗粒物污染, 其排放的 NO_x、SO₂ 和 VOCs 等也会引起臭氧污染和加重颗粒物污染^[1~3]. 郑州市工业炉窑主要分布在建材行业, 其中主要包括砖瓦、水泥和耐火材料行业. 卫军华^[4]对 2016 年郑州市固定源大气污染物排放量计算, 结果表明非金属矿物制品业(主要为水泥、砖瓦、耐火材料等行业)对 PM₁₀、PM_{2.5}、SO₂、NO_x 等贡献均超过 50%. 工业炉窑排放的颗粒物中无机元素特别是重金属危害较大^[5,6], 直接

危害人体健康^[7]. 因而开展建材行业炉窑颗粒物中无机元素组成对人体健康风险防控也具有重要意义.

目前, 与欧美国家相比, 我国的区域排放清单构建工作相对比较落后, 本地化排放因子比较匮乏. 民用煤燃烧^[8,9]、钢铁冶炼^[10,11]、炼焦^[12,13]等

收稿日期: 2018-10-17; 修订日期: 2018-12-03

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFC0212400)

作者简介: 赵庆炎(1993~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气污染与防控, E-mail: zhaopingyan1992@163.com

* 通信作者, E-mail: yanqishe@zhu.edu.cn

行业，对碳组分、多环芳烃、重金属等污染物的排放因子已有一些实测研究，但对于郑州市典型工业炉窑（建材行业）排放特征还鲜见报道。开展工业炉窑排放的颗粒物中无机元素排放因子实测及构建相应清单，对相应环境管理部门制定污染控制政策以及精细化源解析均有重大意义。

本文以郑州市水泥窑、砖窑和耐火砖窑为研究对象，通过稀释通道系统采集各炉窑排放的细颗粒物，同时分析颗粒物中 27 种无机元素并计算出相应的排放因子。结合 2016 年郑州市大气污染源调查数据，构建 2016 年 3 种炉窑排放的 $PM_{2.5}$ 中主要无机元素的排放清单，并分析其排放量及空间分布。

1 材料与方法

1.1 采样地点

依据郑州市 3 种炉窑的分布特征（见图 1），选择燃烧正常，运行正常的炉窑进行采样和分析。郑州市砖窑主要生产煤矸石砖，水泥窑主要生产硅酸盐熟料和铝酸盐熟料，而耐火砖窑主要生产中性砖和碱性砖，故本研究选择 2 个煤矸石砖窑、1 个硅酸盐熟料炉窑、1 个铝酸盐熟料炉窑、2 个中性砖炉窑

和 1 个碱性砖炉窑，共 7 台炉窑采集细颗粒物，各采样点的基本信息见表 1。采样期间炉窑运行负荷、燃料及燃烧工况保持不变，排放口烟气中的污染物浓度也相对保持稳定。采样点均设置在除尘和脱硫的排气烟道内，其所得样品基本代表郑州市水泥、耐火材料和砖瓦工业炉窑颗粒物排放情况。

1.2 采样方法

为了采集具有代表性的颗粒物样品，本研究以国标 GB/T 16157-1996 采集颗粒物的技术要求为基础，使用芬兰 DEKATI 公司研发的 Fine particle sampler (FPS) 稀释系统采集烟气。采样设备分为 5 个部分，包括烟气采样装置、洁净空气发生系统、烟气稀释系统、烟气停留室和稀释烟气采集系统。原理为经过等速采样嘴的高温烟气在稀释通道内稀释，以模拟烟气离开烟囱后被大气稀释冷却的过程，经过碰撞式采样器将颗粒物按一定粒度收集，详细的采样原理可参见文献[14,15]。砖窑和耐火砖窑的样品在窑尾采集，水泥窑在窑头采集。每个采样点采集 3 d，每天采集 2 批样品，每个采样点共获得 6 批有效样品。采样器采用多级撞击式采样器（MOUDI, USA），采样流量为 $16.7\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ，采样粒径为 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 。

表 1 耐火材料行业采样点位具体信息
Table 1 Specific information of the sampling site system

采样点	燃烧器类型	燃料类型	产品	原料	产品产量 /t·d ⁻¹	运行 负荷	除尘设备	燃气温度 /℃	烟气量 /m ³ ·h ⁻¹
砖厂-1	环式隧道窑	煤矸石	煤矸石砖	煤矸石、页岩	200 ¹⁾	100	湿式电除尘	60	82 000
砖厂-2	隧道窑	煤矸石	煤矸石砖	煤矸石	150 ¹⁾	100	袋式除尘	57	23 090
水泥-1	回转窑	煤炭	硅酸盐熟料	石灰石、硫酸渣、粘土	4 500	100	袋式除尘	110	104 390
水泥-2	回转窑	煤炭	铝酸盐熟料	石灰石、铝矾土	300	100	袋式除尘	182	52 535
耐材-1	隧道窑	天然气	中性砖	铝矾土、碳化硅、粘土	83	100	无	180	15 470
耐材-2	隧道窑	天然气	中性砖	铝矾土、焦宝石	89	75	袋式除尘	110	12 845
耐材-3	隧道窑	天然气	碱性砖	铝矾土、镁砂	64	100	无	157	12 281

1) 单位为万块·d⁻¹

1.3 样品采集和分析

采样滤膜为直径 47 mm 的聚四氟乙烯膜（Whatman, UK）。聚四氟乙烯膜采集前在恒温恒湿（ $25^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ ； $50\% \pm 2\%$ ）的环境中平衡 48 h 后，用精度为 $10\text{ }\mu\text{g}$ 天平（Mettler Toledo XS205, Switzerland）称量质量，恒重前后膜的质量差值在 $3\text{ }\mu\text{g}$ 以内认为恒重合格，并保存在洁净的膜壳中；采样后的滤膜保存在膜壳中，将其放在相同的环境中平衡 48 h，然后在称量质量，采样前后膜质量差即为膜上颗粒物的质量；最后将膜放到 -20°C 的冰箱中保存，等待分析。

无机元素的分析采用德国布鲁克公司生产的

S8 TIGER 型波长散射 X 射线荧光光谱仪（XRF）完成。分析了 $PM_{2.5}$ 中的 27 种无机元素，分别为 Cr、Mn、Fe、Co、Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Ti、V、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Se、Sr、Cd、Sb、Sn、Ba 和 Pb。分析测试前，使用元素标准膜对仪器进行校准。分析测试时，将聚四氟乙烯膜放入样品杯中，为保证样品膜的完整在其滤膜样品表面覆盖一层聚丙烯膜（PROLENE film $4.0\text{ }\mu\text{m}$ ），用时防止样品或破碎的膜掉入样品室，破坏仪器。用样品杯将滤膜压紧，用陶瓷刀剪掉多余的聚丙烯膜，由于仪器是下照式，放置时应将有颗粒物的一面朝下，同时按照编号将样品杯依次放入相应的位置。空白膜的分

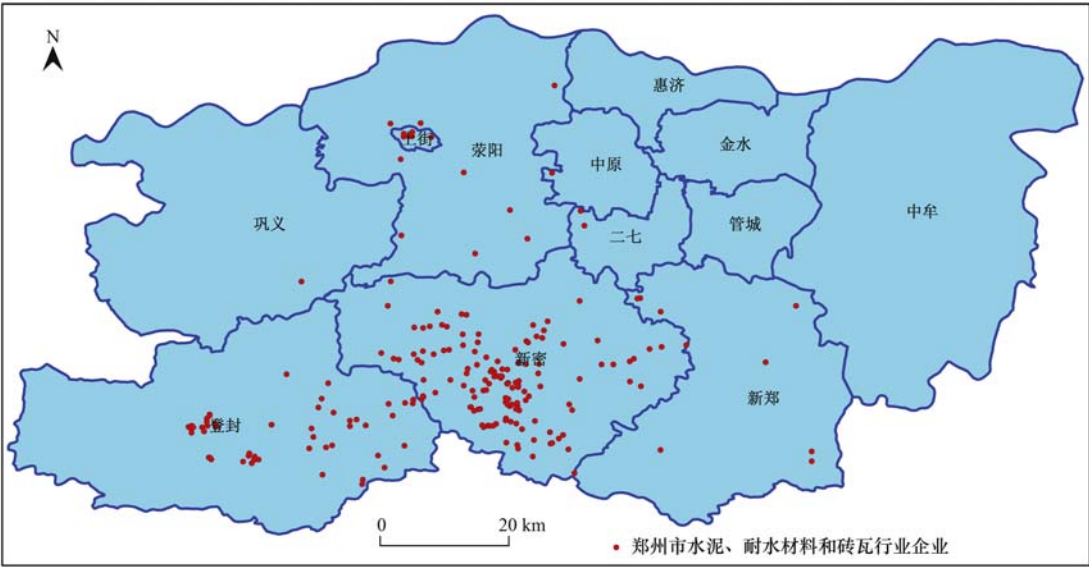


图 1 郑州市水泥、耐火材料和砖瓦行业分布情况

Fig. 1 Distribution of cement, firebrick, and brick industries in Zhengzhou City

析方法步骤同上.

1.4 质量控制

测试前将样品膜放入到 -20°C 的冰箱中保存, 以防止样品的挥发. 样品分析时, 每次开机后均使用标准样品进行仪器调谐校准. 每批样品分析两个空白滤膜, 并且每测 10 个样品, 抽取一个样品重复测定, 验证仪器的稳定性. 样品检测后放入对应膜壳中, 可重复测量, 用于替代异常值. 通过测量单元素标准样品, 获得校准曲线, 表 2 列出了各元素方法检出限.

1.5 排放清单构建

1.5.1 排放因子计算

排放因子按照公式(1)计算:

$$EF_{ij} = \frac{c_{ij} \times Q_j \times t}{M_j} \quad (1)$$

表 2 无机元素检出限

Table 2 Detection limits of inorganic elements

元素	浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	元素	浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Na	0.003	Ga	0.005
Mg	0.002	As	0.008
Al	0.004	Se	0.006
Si	0.005	Sr	0.006
P	0.002	Cd	0.034
S	0.006	Sn	0.016
Cl	0.007	Sb	0.020
K	0.005	Ba	0.022
Ca	0.014	Pb	0.015
Ti	0.010	Cr	0.018
V	0.008	Mn	0.017
Ni	0.006	Fe	0.028
Cu	0.005	Co	0.009
Zn	0.003		

式中, EF_{ij} 为第 j 类产品生产时 i 种无机元素的排放因子, $\mu\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$; c_{ij} 为第 j 类产品生产时滤膜中第 i 类无机元素的质量浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; Q_j 为第 j 类产品生产时烟气流量, $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$; t 为采样时间, h ; M_j 为第 j 类产品的产量, t .

1.5.2 排放总量计算

通过实地调研得到 2016 年郑州市耐火材料行业产品活动水平. 结合实测排放因子, 根据公式 (2) 计算出郑州市耐火材料行业 $\text{PM}_{2.5}$ 中无机元素的排放量.

$$E_i = \sum M_j \times EF_{ij} \times 10^{-6} \quad (2)$$

式中, E_i 为 i 类无机元素的排放量, g ; M_j 为第 j 类产品的产量, t ; EF_{ij} 为第 j 类产品生产时 i 种无机元素的排放因子, $\mu\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 工业炉窑细颗粒物中无机元素的浓度特征

本研究对 7 个工业炉窑进行 $\text{PM}_{2.5}$ 的采集, 并分析了颗粒物中无机元素. 表 3 为 7 个工业炉窑 $\text{PM}_{2.5}$ 中 27 种无机元素的浓度, 可知耐火砖窑排放的无机元素浓度最高, 平均总浓度范围为 $(609.97 \pm 490.97) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 其次是砖窑, 其总无机元素的浓度范围为 $(189.28 \pm 231.82) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 浓度最低为水泥窑, 其浓度仅为耐火窑的 6.7%. 孔少飞^[16]对济南和东营地区固定燃烧源无机组分研究, 得出 $\text{PM}_{2.5}$ 的质量浓度变化范围为 $8.2 \sim 79.4 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 而本研究中 $\text{PM}_{2.5}$ 的变化范围为 $73.75 \sim 2162.18 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 远低于济南和东营地区. 耐材-1 是元素排放总量最高

的厂，但总无机元素在 $PM_{2.5}$ 占比最高的是耐材-3。无论是总无机元素浓度还是在 $PM_{2.5}$ 中占比，最低的均为水泥厂-1。砖窑、水泥窑和耐火砖窑排放的细颗粒物中总无机元素在 $PM_{2.5}$ 中的占比范围分别为 34% ~ 54%、27% ~ 42% 和 23% ~ 53%。3 个行业工业炉窑排放的总无机元素在 $PM_{2.5}$ 中占比差别主要来源于原辅料、燃料类型和烧结温度等^[17]。

表 3 不同行业工业炉窑 $PM_{2.5}$ 的元素浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 3 Element concentration of industrial furnace $PM_{2.5}$ for different industries/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$							
项目	砖厂-1	砖厂-2	水泥-1	水泥-2	耐材-1	耐材-2	耐材-3
Cr	0.02 ± 0.02	0.36 ± 0.09	0.05 ± 0	0.03 ± 0.01	3.31 ± 0.22	2.20 ± 0.5	8.88 ± 8.73
Mn	0.06 ± 0.03	0.31 ± 0.34	0.08 ± 0.01	0.18 ± 0.15	0.07 ± 0.01	0.12 ± 0.05	0.16 ± 0.16
Fe	2.30 ± 1.37	15.82 ± 18.16	1.19 ± 0.27	4.34 ± 2.36	6.18 ± 0.39	4.45 ± 1.5	4.38 ± 3.33
Co	0.01 ± 0	0.03 ± 0.01	0.02 ± 0	0.01 ± 0.01	0.04 ± 0	0.01 ± 0.01	0.03 ± 0
Na	0.46 ± 0.47	3.21 ± 3.6	0.16 ± 0.04	0.71 ± 0	2.53 ± 0.38	0.37 ± 0.32	4.75 ± 3.82
Mg	0.52 ± 0.31	2.18 ± 2.37	0.35 ± 0.08	0.78 ± 0.3	0.26 ± 0	0.54 ± 0.18	0.56 ± 0.35
Al	4.16 ± 3.26	52.04 ± 61.08	2.92 ± 0.58	17.72 ± 3.54	1.11 ± 0.51	0.51 ± 0.43	4.07 ± 5.02
Si	6.14 ± 5.1	66.71 ± 81.93	1.94 ± 0.32	6.54 ± 2.89	4.68 ± 0.74	0.27 ± 0.4	34.13 ± 27.27
P	0.07 ± 0.03	0.24 ± 0.22	0.05 ± 0.01	0.14 ± 0.07	6.49 ± 0.83	5.71 ± 1.18	3.62 ± 3
S	4.53 ± 0.56	32.37 ± 20.34	9.19 ± 4.73	6.76 ± 2.03	258.95 ± 8.82	150.88 ± 44.01	209.39 ± 163.15
Cl	0.28 ± 0.32	137.11 ± 40.5	0.96 ± 0.58	1.4 ± 0.38	68.12 ± 9.75	0.05 ± 0.05	142.25 ± 0.58
K	1.37 ± 0.88	11.00 ± 12.76	0.95 ± 0.39	2.26 ± 0.89	17.7 ± 0.14	12.4 ± 2.94	40.74 ± 32.73
Ca	4.49 ± 3.41	18.63 ± 21.32	3.57 ± 0.31	16.62 ± 6.73	1.7 ± 0.64	0.68 ± 0.82	1.77 ± 1.12
Ti	0.26 ± 0.18	2.78 ± 3.44	0.1 ± 0.04	0.75 ± 0.29	0.15 ± 0.03	0.14 ± 0.06	0.13 ± 0.06
V	0.01 ± 0	0.1 ± 0.1	0.01 ± 0	0.01 ± 0	2.25 ± 0.1	5.5 ± 0.93	2.23 ± 1.94
Ni	0 ± 0	0.19 ± 0.07	0.01 ± 0	0.11 ± 0.04	0.18 ± 0	0.43 ± 0.32	0.12 ± 0.07
Cu	0.19 ± 0.1	0.64 ± 0.44	0.13 ± 0.11	0.09 ± 0.11	1.4 ± 0.15	0.42 ± 0.12	0.83 ± 1.12
Zn	0.18 ± 0.06	3.29 ± 3.14	0.28 ± 0.07	0.35 ± 0.11	82.61 ± 13.43	0.89 ± 0.32	1.23 ± 1.05
Ga	0.01 ± 0	0.11 ± 0.06	0.01 ± 0	0 ± 0	16.29 ± 2.21	0.18 ± 0.05	0.16 ± 0.13
As	0.02 ± 0.01	0.04 ± 0.04	0.01 ± 0	0.03 ± 0.01	6.77 ± 0.62	4.86 ± 4.6	4.72 ± 4.32
Se	0.01 ± 0	0.2 ± 0.19	0.01 ± 0	0.01 ± 0.01	0.04 ± 0.05	0.38 ± 0.08	0.06 ± 0.08
Sr	0.03 ± 0.01	0.15 ± 0.21	0.02 ± 0	0.05 ± 0.03	0.03 ± 0	0.02 ± 0	0.02 ± 0
Cd	0.05 ± 0	0.4 ± 0.1	0.06 ± 0.02	0.07 ± 0	2.18 ± 0.63	0.16 ± 0.03	0.16 ± 0.08
Sn	0.01 ± 0	0.19 ± 0.04	0.06 ± 0.05	0.01 ± 0.01	25.19 ± 0.67	0.86 ± 0.22	0.37 ± 0.29
Sb	0.03 ± 0	0.14 ± 0.19	0.04 ± 0.02	0.07 ± 0.04	1.27 ± 0.05	0.31 ± 0.06	0.41 ± 0.22
Ba	0.08 ± 0.03	0.24 ± 0.25	0.05 ± 0.02	0.12 ± 0.04	0.07 ± 0.07	0.06 ± 0	0.11 ± 0.05
Pb	0.07 ± 0.04	4.67 ± 1.05	0.13 ± 0.04	0.14 ± 0.06	644.77 ± 47.76	8.27 ± 1.76	9.64 ± 7.65
$PM_{2.5}$	73.75 ± 45.22	651.64 ± 283.72	81.73 ± 38.1	140.82 ± 53.14	2 162.18 ± 43.83	818.89 ± 116.50	1 567.51 ± 1 289.10

2.2 不同行业无机元素组分特征

图 2 展示了 3 个行业 27 种元素浓度分布情况。砖窑细颗粒中含量最高的无机元素为 Cl，分别是其它两个行业炉窑的 58 和 0.98 倍。水泥窑含量最高的无机元素为 Al，是其它两个行业的 0.35 和 5.44 倍，说明 3 行业炉窑排放的 Al 浓度差别较大。而耐火砖窑含量最高的无机元素为 Pb，其排放浓度远高于其它两个行业，同时对人体危害也较大。

图 3 展示了每个行业炉窑含量较高的前 10 种元素。砖窑中地壳类元素含量较高，Cl 的占比高达 36%，远高于碱金属的含量。砖窑所用原料为煤矸石，煤矸石中 Cl 的含量大约为 0.0125%，有研究表明 Cl 的含量与碱金属(Na、K、Ca 和 Mg)呈现出负相关^[18]，与本研究结论一致。而王彦辉等^[19]对炼焦炉排放的颗粒物中主要化学组分的研究表明，Cl 含量小于 0.01% 且变化较大，与本文砖窑的排放结果差异较大。水泥窑中含量较高的元素为 Al，

与赵丽等^[17]和郭旻旻等^[20]的研究结果一致，而丁祥^[21]对云南高原地区水泥窑排放的细颗粒物中无机元素分析表明，较高的元素为 Si，与本研究不同。因水泥行业所用原料产地的差异，可导致颗粒物中元素浓度不同。水泥窑排放的 S 占比也较高，其主要来自煤炭。除此之外，Fe 和 Ti 的占比也相对较高，而微量元素占比为 3% 与砖窑相同。耐火砖窑中含量较高的元素为 Pb，其质量分数为 36%，与民用煤燃烧排放的 Pb 基本相同^[9]。Pb 是一种有毒重金属，会对人体的器官造成伤害，引起智力和骨骼发育迟缓等^[22]。由于郑州市耐火砖窑燃料为天然气，故 Pb 主要来源于矿石原料及结合剂。S 和 Cl 的质量分数分别为 34% 和 11%，由于耐火材料行业使用的结合剂主要为白木、木质素和木质磺酸钠等，这些结合剂主要含硫和氯等物质，因此 S 和 Cl 主要来源于结合剂等原辅料。耐火砖窑 As 的排放也是不能忽视的。

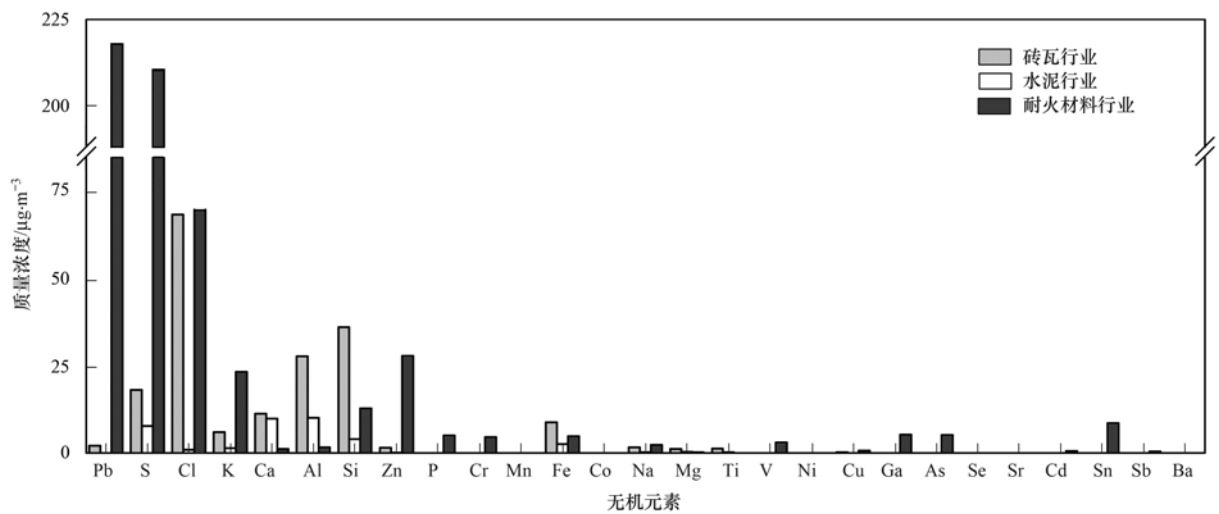


图 2 3 个行业无机元素的浓度分布

Fig. 2 Concentration distribution of inorganic elements in three industries

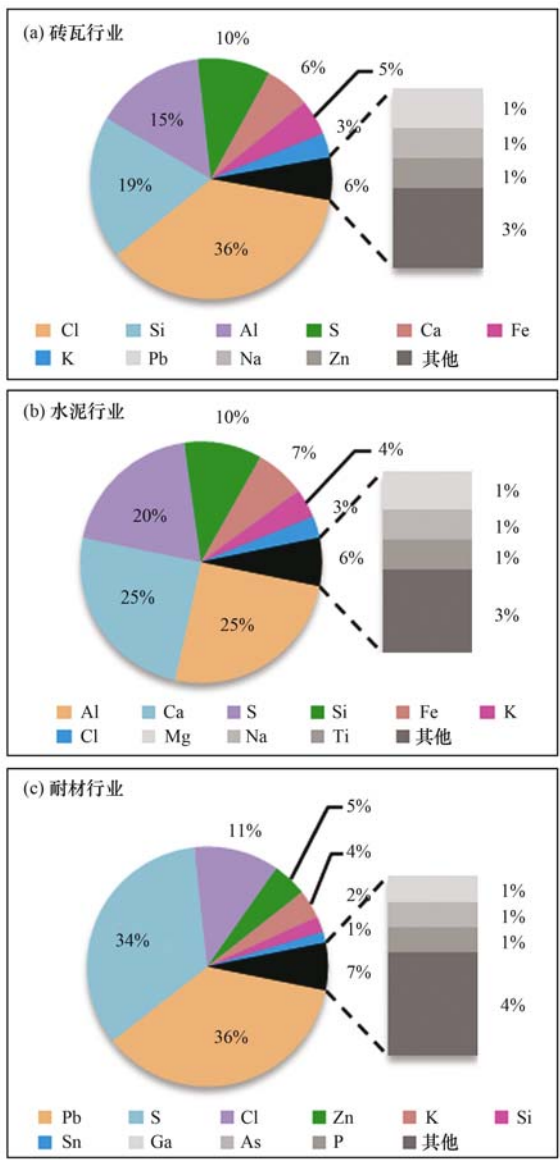


图 3 各采样点 PM_{2.5} 中前 10 种元素组成特征

Fig. 3 Characteristics of the first ten elements in PM_{2.5} at each sampling point

通过对 3 个行业炉窑排放细颗粒物中无机元素分析可知, Cl、Si、S 和 K 在 3 类炉窑中浓度均较高. 而 Al 和 Ca 在砖窑和水泥窑排放浓度高, 其可能主要来源于矿石和煤炭. Zn、Pb 和 As 等重金属在耐火砖窑有较高的排放浓度.

2.3 不同行业无机元素组分特征

分歧系数(coefficient divergence, CD)在生物学上最早得到了应用^[23], 近年来相关研究者将其应用在源成分谱之间的相似性和差异性上^[24,25]. 本研究利用分歧系数探究 3 个行业炉窑排放的无机元素成分谱的差异性, 分歧系数按照以下公式计算^[26]:

$$CD_{jk} = \sqrt{\frac{1}{p} \sum_i \left(\frac{x_{ij} - x_{ik}}{x_{ij} + x_{ik}} \right)^2}$$

式中, CD_{jk} 表示不同行业的分歧系数; p 为参与计算的组分数; x_{ij} 表示组分 i 在 j 类无机元素中的相对含量; x_{ik} 表示组分 i 在 k 类无机元素中的相对含量. CD 值越接近 0 表示两个源成分越相近, 相反越接近 1 表示两个源成分存在显著差异. 先前的相关研究得出 0.3 和 0.6 为相应的阈值^[27], 即当 $CD < 0.3$, 表示两个行业排放的无机元素成分具有一定的相似性; 当 $0.3 < CD < 0.6$, 表示两个行业排放的无机元素成分之间差异性一般; 若 $CD > 0.6$, 表示两个行业排放的无机元素成分之间差异性较大. 图 4 为 3 个行业无机元素成分之间的分歧系数, 结果表明, 水泥窑与砖窑分歧系数 CD 值最小, 仅为 0.389, 除 Ca、S、Al 和 Cl 外其它元素更容易积聚在相关线上, 说明两个行业炉窑无机元素成分略有差异; 砖窑与耐火砖窑分歧系数为 0.708, 说明无机元素成分存在较大差异, 其中 Pb 和 S 与其它元素偏离较远, 使得相关系数较小. 水泥窑和耐火砖窑的分歧系数达到 0.732, 差异性显著. 由离子相

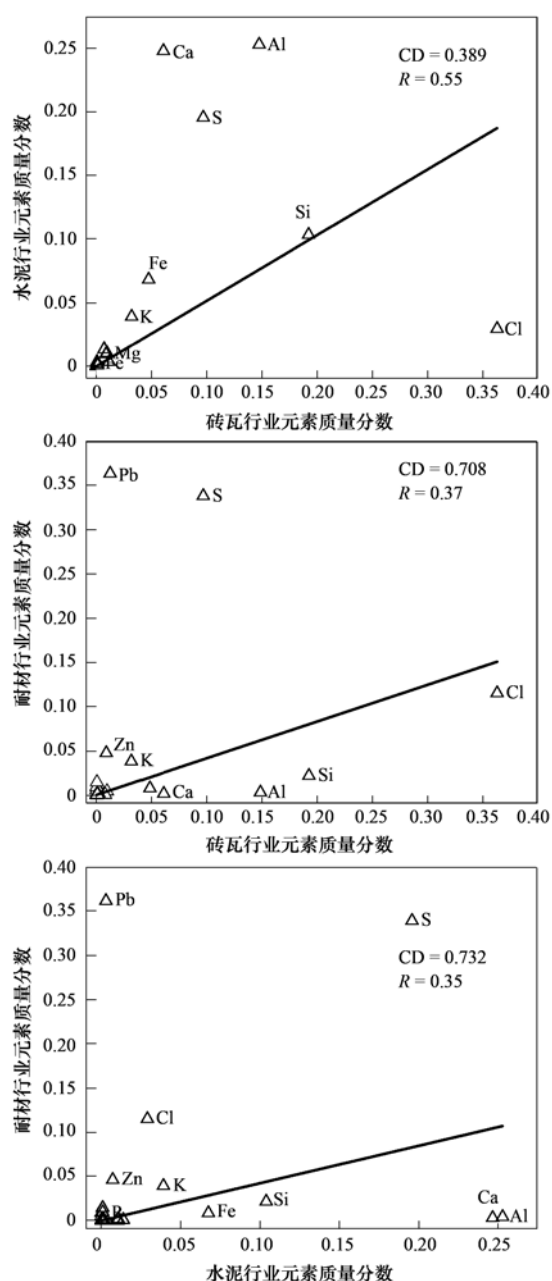


图4 不同行业无机元素的分歧系数对比

Fig. 4 Comparison of coefficients of divergence of inorganic elements in different industries

关性分布可以看出 Pb、Ca 和 Al 较分散, 导致相关系数较小, 成分差异显著, 此结果与元素组分分析结果一致。

2.4 工业炉窑细颗粒物中主要元素的排放清单

2.4.1 排放因子特征

本研究成果无机元素的实测排放因子见表 4。水泥行业工业炉窑中硅酸盐熟料排放的无机元素中 S 排放因子最高, 为 $15.97 \text{ mg} \cdot \text{t}^{-1}$; 其次为 Ca 和 Al, 排放因子分别为 $6.25 \text{ mg} \cdot \text{t}^{-1}$ 和 $5.13 \text{ mg} \cdot \text{t}^{-1}$ 。而铝酸盐熟料排放因子最高的无机元素为 Al, 其次为 Ca 和 S, 其排放因子分别是硅酸盐熟料的 17.2、13.5 和 2.1 倍。两类熟料排放的前 10 种无机元素

除 Zn 和 Ti 以外均相同, 且铝酸盐熟料的排放因子均高于硅酸盐熟料。耐火材料行业中性砖排放的 Pb 排放因子较高, 为 $1159.91 \text{ mg} \cdot \text{t}^{-1}$, 是碱性砖的 17.9 倍。碱性砖排放因子中无机元素 S 的值最高, 是中性砖的 2.6 倍, 其无机元素排放因子均大于中性砖。煤矸石砖排放因子最高的无机元素为 Cl, 其次为 Si、Al 和 S。

2.4.2 排放量

根据推算的排放因子和 2016 年郑州市各地区水泥、砖瓦和耐火材料行业产品的产量(见表 5)计算出 2016 年 3 个行业工业炉窑细颗粒物中主要无机元素的排放量(见图 5)。本节讨论了 Pb、S、Zn、Cl、K、As、Fe、Si、Cr、Al、Na 和 Ca 等排放量较大的 12 种无机元素。Pb 排放量最高的地区是新密, 为 $778.5 \text{ kg} \cdot \text{a}^{-1}$, 远高于排在第二位的登封市 ($74.1 \text{ kg} \cdot \text{a}^{-1}$); 新密地区 As 和 Cr 的排放也很高分别为 $10.2 \text{ kg} \cdot \text{a}^{-1}$ 和 $5.5 \text{ kg} \cdot \text{a}^{-1}$, 其中 As 的排放量是排名第二位的登封 ($1.1 \text{ kg} \cdot \text{a}^{-1}$) 的 9.3 倍, 而 Cr 在其它地区的排放强度均小于 $1.2 \text{ kg} \cdot \text{a}^{-1}$ 。

因 Pb、As 和 Cr 的排放主要来源于耐火砖窑, 由表 5 的生产量信息可知, 新密地区耐火砖产量最高, 故新密地区 Pb、As 和 Cr 的排放量远高于其它地区。同时 S、Zn 和 Cl 排放量最高的地区也为新密, 排放量分别为 538.9 、 100.6 和 $198.0 \text{ kg} \cdot \text{a}^{-1}$, 与砖瓦行业和耐火材料行业在新密地区分布较多有关。新密地区的水泥行业和砖瓦行业的产量较大, 故 Fe、Si、Al 和 Ca 排放量最高的地区均在登封市, 分别为 26.9 、 71.6 、 41.9 和 $60.2 \text{ kg} \cdot \text{a}^{-1}$ 。水泥窑、耐火砖窑和砖窑排放的 $\text{PM}_{2.5}$ 排放量分别为 2.1 、 4.9 和 $1.0 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$, 由于耐火砖窑没有治理措施, 故 $\text{PM}_{2.5}$ 的排放量最高。水泥窑排放的 $\text{PM}_{2.5}$ 排放量也很高, 但与 2011 年北京水泥窑排放的 $\text{PM}_{2.5}$ 量 2068 t 相比^[28], 本研究排放量低。 $\text{PM}_{2.5}$ 排放量最高的地区为新密, 其次为登封地区, 排放量分别为 5.1 和 1.6 t 。整体来说, 郑州地区无机元素排放量最大的地区为新密, 其次为登封市。新密地区工业炉窑排放的重金属远高于其它地区, 存在较高的人群健康风险, 而登封市排放量最高的主要为地壳元素, 其它地区的排放量均低于新密和登封。

2.4.3 空间分布特征

3 个行业炉窑排放的 $\text{PM}_{2.5}$ 中无机元素的 $1 \text{ km} \times 1 \text{ km}$ 空间分布见图 6。Pb 年排放量大于 38.0 kg 的企业主要集中在新密, 其它地区年排放量主要在 8.0 kg 以下, 与耐火材料企业主要集中在新密有关。S ($34.0 \sim 60.0 \text{ kg}$)、As ($0.5 \sim 0.9 \text{ kg}$) 和 Cr ($0.3 \sim 0.5 \text{ kg}$) 年排放量较大的企业也均集中在新

表 4 工业炉窑 PM_{2.5} 中无机元素的排放因子/mg·t⁻¹

Table 4 Emission factors of inorganic elements in industrial furnace PM_{2.5}/mg·t⁻¹

项目	砖厂-1 和砖厂-2 ¹⁾	水泥-1	水泥-2	耐材-1 和耐材-2 ¹⁾	耐材-3
	煤矸石砖 ²⁾	硅酸盐熟料	铝酸盐熟料	中性砖	碱性砖
Cr	7.10	0.08	0.14	7.81	40.54
Mn	7.64	0.13	0.93	0.24	0.72
Fe	357.24	2.08	22.14	15.03	20.02
Co	0.82	0.03	0.06	0.09	0.12
Na	72.33	0.28	3.48	4.73	21.74
Mg	54.92	0.61	3.95	0.88	2.58
Al	1 076.18	5.13	88.24	2.34	18.56
Si	1 403.14	3.39	33.14	8.51	156.12
P	6.57	0.10	0.70	15.93	16.56
S	720.32	15.97	33.93	576.62	957.90
Cl	2 507.84	1.67	7.03	121.93	654.27
K	241.79	1.65	11.44	41.02	186.32
Ca	472.13	6.25	84.01	3.47	8.10
Ti	58.73	0.17	3.78	0.39	0.61
V	2.13	0.03	0.07	8.15	10.17
Ni	3.58	0.02	0.57	0.76	0.54
Cu	17.34	0.22	0.48	2.87	3.79
Zn	65.41	0.49	1.77	148.47	5.61
Ga	2.18	0.02	0.02	29.28	0.75
As	1.27	0.03	0.13	15.22	21.56
Se	3.91	0.01	0.04	0.36	0.29
Sr	3.69	0.03	0.26	0.07	0.09
Cd	8.69	0.10	0.34	4.03	0.71
Sn	3.99	0.11	0.07	45.73	1.68
Sb	3.48	0.06	0.36	2.52	1.87
Ba	6.71	0.09	0.58	0.17	0.50
Pb	87.40	0.22	0.69	1159.91	44.10
PM _{2.5}	14.03	146.62	691.00	5 224.59	7 138.66

1) 表示两个厂的均值; 2) 砖瓦行业无机元素单位是 mg·(万块标砖)⁻¹, PM_{2.5} 排放因子单位为 g·(万块标砖)⁻¹

表 5 2016 年水泥、耐火材料和砖瓦行业产品产量/t

Table 5 Data on the 2016's cement, firebrick, and brick industry activity levels/t

市区	砖瓦行业	耐火砖行业		水泥行业	
	煤矸石砖 ¹⁾	中性砖	碱性砖	硅酸盐熟料	铝酸盐熟料
登封	35 488	51 477	12 314	4 390 825	187 772
新密	27 280	660 578	93 378	0	89 080
荥阳	0	12 150	0	2 524 768	0
上街	0	41 675	0	672 700	33 723
新郑	9 920	0	11 115	0	0
二七区	0	1 280	3 000	0	0

1) 砖瓦行业单位: 万块标砖

密地区, 特别是 S, 其来源主要是耐火材料行业含硫原辅料的使用. Si (7.0 ~ 12.0 kg)、Ca (8.7 ~ 16.0 kg) 和 Al (4.0 ~ 9.0 kg) 年排放量较大的企业主要集中在登封, 与其水泥和砖瓦行业较多有关. K (1.5 ~ 4.1 kg)、Na (0.7 ~ 1.5 kg)、Fe (2.9 ~ 5.2 kg) 和 Cl (10.0 ~ 20.0 kg) 相对于其它无机元素年排放量较大的企业分布较分散. 整体来看, 水泥、砖

瓦和耐火材料企业主要分布在郑州南部和西南部, 这是由于此地矿石物产丰富, 因此无机元素的排放量较大.

2.4.4 清单不确定性分析

影响郑州市典型工业炉窑排放的细颗粒物中无机元素清单的主要因素是无机元素的排放因子和各行业产品产量活动数据的准确性. 本研究与前人研

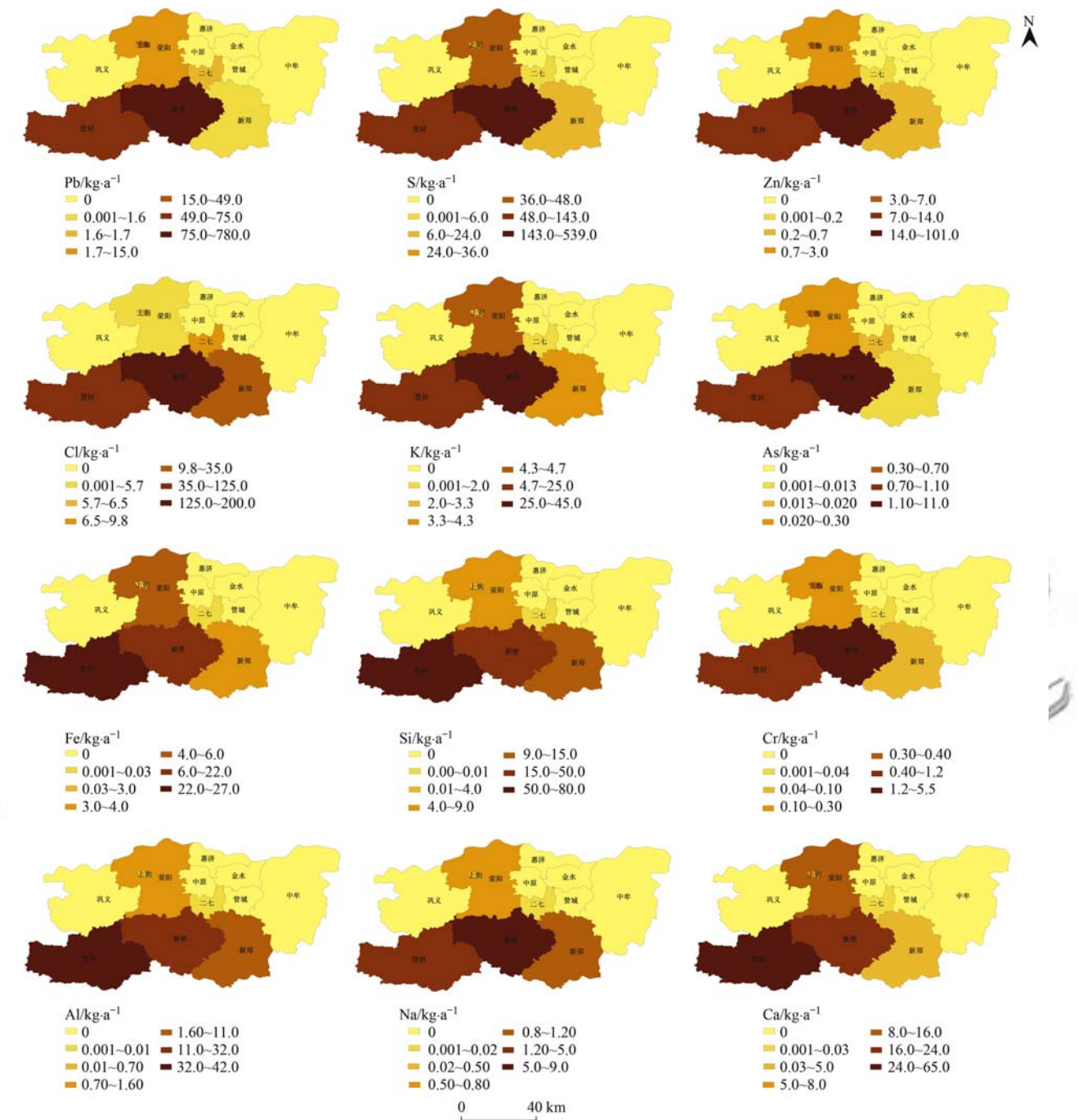


图5 2016年郑州市主要工业炉窑排放PM_{2.5}无机元素的排放量

Fig. 5 Emissions of PM_{2.5} inorganic elements from main industrial furnaces in Zhengzhou during 2016

究的工业源排放清单相比,排放因子为本地化实测的排放因子,在一定程度上可能更适合本地清单的计算. 本研究采用稀释通道方法与其它采样方法相比有显著的进步,减小因采用方法带来的不确定性. 考虑到每个行业产品不同,选取了主要产品硅酸盐熟料、铝酸盐熟料、煤矸石砖、中性砖和碱性砖等,计算出相应的排放因子,以减小清单的不确定性. 同时本研究为基于细颗粒物中无机元素排放清单,这也是有所改进. 但本研究选择的采样企业相对较少,排放因子存在不确定性,后续研究需增加

采样企业,对不同地区无机元素的排放因子进行实测,补充和更新本地化的排放因子库数据.

3 结论

- (1) 耐火砖窑细颗粒物中总无机元素浓度最高,为 $(6.10 \pm 4.91) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,其次是砖窑浓度为 $(1.89 \pm 2.32) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$;水泥、砖瓦和耐火材料行业总无机元素在PM_{2.5}中占比范围分别为34%~54%、27%~42%和23%~53%.
- (2) 水泥窑、砖窑和耐火砖窑细颗粒物中浓度

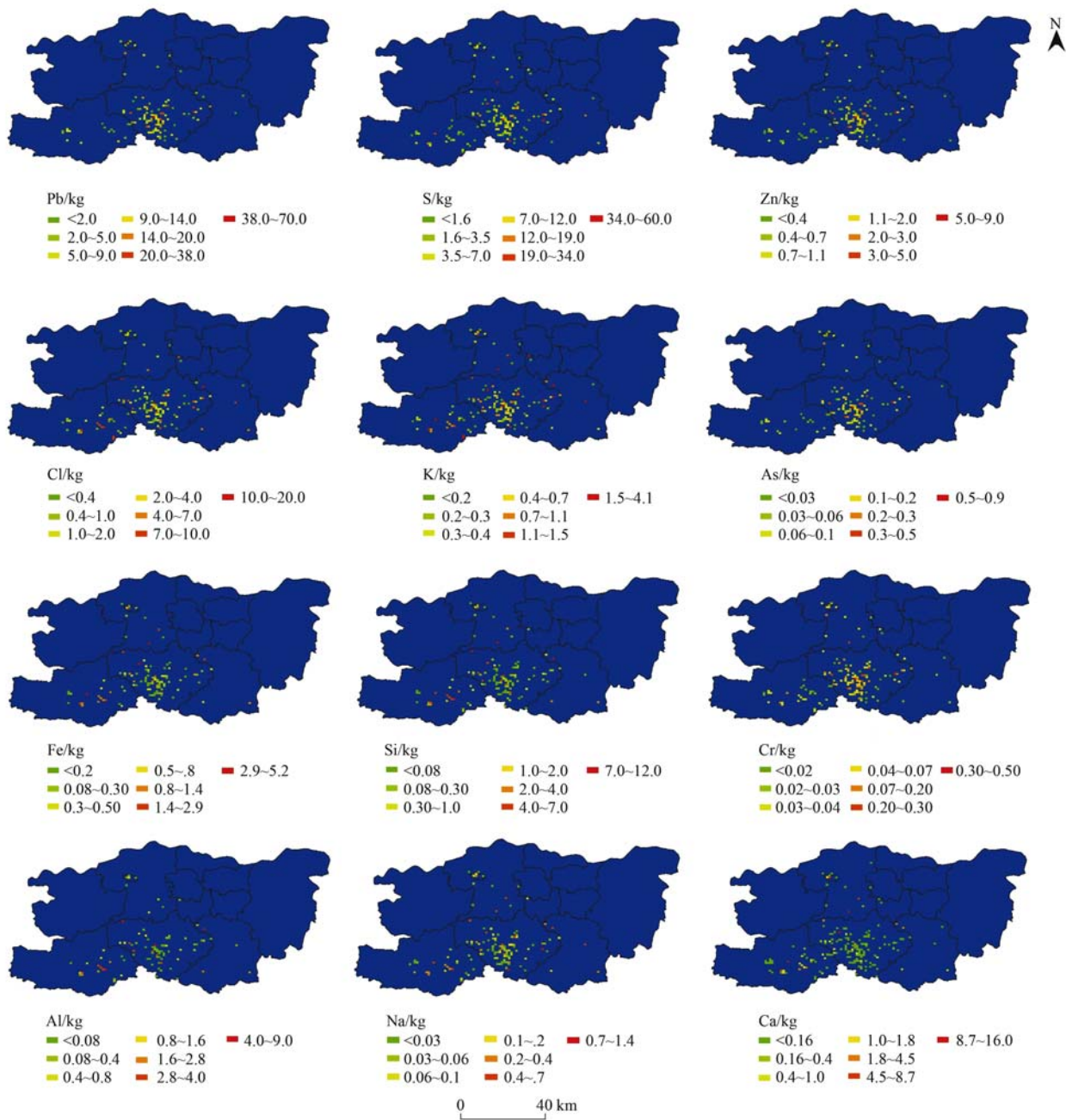


图 6 2016 年郑州市主要工业炉窑排放 $PM_{2.5}$ 中无机元素的空间分布

Fig. 6 Spatial distribution of inorganic elements in $PM_{2.5}$ discharged from major industrial furnaces in Zhengzhou City in 2016

最高的无机元素分别为 Al、Cl 和 Pb，而 Cl、Si、S 和 K 在 3 种炉窑中排放浓度均较高。砖窑和水泥窑排放的无机元素主要以地壳元素为主，而耐火砖窑主要以重金属为主。

(3) 砖窑和水泥窑无机元素的分歧系数为 0.389，表明成分略有差异，差异性元素主要为 Ca、S、Al 和 Cl；水泥窑和耐火砖窑无机元素的分歧系数最大，为 0.732，表明两者差异显著，差异元素为 Pb、Ca 和 Al。

(4) 2016 年郑州市典型工业炉窑排放细颗粒物中 Pb、S、Zn、Cl、K、As、Fe、Si、Cr、Al、Na 和 Ca 的排放量分别为 919.0、793.1、124.7、378.6、

82.6、12.2、60.4、145.4、7.4、86.6、158 和 111.4 $kg \cdot a^{-1}$ 。排放强度最大的地区为新密，主要以重金属排放为主。登封市排放强度较高的元素主要为地壳元素。

致谢：本实验的现场采样工作由本课题组靳梦洁、李晨、司俞杉、陈永阳协助完成，在此表示感谢。

参考文献：

- [1] Yue T, Gao X, Gao J J, *et al.* Emission characteristics of NO_x , CO, NH_3 and VOCs from gas-fired industrial boilers based on field measurements in Beijing city, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2018, **184**: 1-8.
- [2] Tan Z F, Lu K D, Jiang M Q, *et al.* Exploring ozone pollution in

- Chengdu, southwestern China: a case study from radical chemistry to O_3 -VOC- NO_x sensitivity[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **636**: 775-786.
- [3] Geng F H, Zhang Q, Tie X X, *et al.* Aircraft measurements of O_3 , NO_x , CO, VOCs, and SO_2 in the Yangtze River Delta region[J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(3): 584-593.
- [4] 卫军华. 河南省典型城市固定源大气污染物排放清单及特征研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2018.
- Wei J H. Study on the emission inventory of stationary source and its characteristics for the typical cities of Henan province, China [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2018.
- [5] 程永高, 侯素霞, 谷群广, 等. 钢铁企业排放的 $PM_{2.5}$ 等颗粒物中重金属元素分布的实验研究[J]. *材料与冶金学报*, 2014, **13**(1): 71-73, 78.
- Cheng Y G, Hou S X, Gu Q G, *et al.* Experimental study on distributions of heavy metal elements in $PM_{2.5}$ particles from iron and steel enterprises[J]. *Journal of Materials and Metallurgy*, 2014, **13**(1): 71-73, 78.
- [6] Wang J H, Zhang X, Yang Q, *et al.* Pollution characteristics of atmospheric dustfall and heavy metals in a typical inland heavy industry city in China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, **71**: 283-291.
- [7] Ahmed E, Kim K H, Kim J O, *et al.* Pollution of airborne metallic species in Seoul, Korea from 1998 to 2010 [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, **124**: 85-94.
- [8] 严沁, 孔少飞, 刘海彪, 等. 民用燃煤排放分级颗粒物中重金属排放因子[J]. *环境科学*, 2018, **39**(4): 1503-1511.
- Yan Q, Kong S F, Liu H B, *et al.* Emission factors of heavy metals in size-resolved particles emitted from residential coal combustion[J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(4): 1503-1511.
- [9] 刘海彪, 孔少飞, 王伟, 等. 中国民用煤燃烧排放细颗粒物中重金属的清单[J]. *环境科学*, 2016, **37**(8): 2823-2835.
- Liu H B, Kong S F, Wang W, *et al.* Emission inventory of heavy metals in fine particles emitted from residential coal burning in China[J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(8): 2823-2835.
- [10] 王堃, 滑申冰, 贺贺忠, 等. 2011 年中国钢铁行业典型有害重金属大气排放清单[J]. *中国环境科学*, 2015, **35**(10): 2934-2938.
- Wang K, Hua S B, Tian H Z, *et al.* Atmospheric emission inventory of typical heavy metals from iron and steel industry in China, 2011 [J]. *China Environmental Science*, 2015, **35**(10): 2934-2938.
- [11] Jia J, Cheng S Y, Yao S, *et al.* Emission characteristics and chemical components of size-segregated particulate matter in iron and steel industry[J]. *Atmospheric Environment*, 2018, **182**: 115-127.
- [12] Mu L, Peng L, Liu X F, *et al.* Emission characteristics and size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons from coke production in China[J]. *Atmospheric Research*, 2017, **197**: 113-120.
- [13] Zhang W H, Wei C H, Yan B, *et al.* Identification and removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater treatment processes from coke production plants [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, **20**(9): 6418-6432.
- [14] 朱玲, 田秀华, 王同健. 固定源烟气颗粒物稀释采样器的设计及应用[J]. *环境污染与防治*, 2014, **36**(6): 51-54, 64.
- Zhu L, Tian X H, Wang T J. Design of flue gas dilution sampling system and its application at stationary sources [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2014, **36**(6): 51-54, 64.
- [15] Wang G, Cheng S Y, Wei W, *et al.* Chemical characteristics of fine particles emitted from different Chinese cooking styles[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2015, **15**(6): 2357-2366.
- [16] 孔少飞, 姬亚芹, 李志勇, 等. 固定源排放 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 无机组分特征研究[A]. 见: 十一届全国气溶胶会议暨第十届海峡两岸气溶胶技术研讨会论文集[C]. 武汉: 中国颗粒学会, 2013. 2.
- [17] 赵丽, 张丹, 周志恩, 等. 重庆市典型工业源颗粒物排放特征[J]. *环境工程技术学报*, 2015, **5**(6): 447-454.
- Zhao L, Zhang D, Zhou Z E, *et al.* A study on emission characteristics of particulate matters from typical industrial combustion sources in Chongqing City [J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2015, **5**(6): 447-454.
- [18] 徐旭, 蒋旭光, 何杰, 等. 煤中氯赋存形态的试验研究[J]. *煤田地质与勘探*, 2002, **30**(4): 3-6.
- Xu X, Jiang X G, He J, *et al.* Geochemistry behavior of trace elements in bastard coal[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2002, **30**(4): 3-6.
- [19] 王彦辉, 赵亮, 孙文强, 等. 炼焦工序颗粒物排放特征[J]. *环境科学*, 2018, **39**(12): 5359-5364.
- Wang Y H, Zhao L, Sun W Q, *et al.* Characteristics of particulate matters emitting from coking process [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(12): 5359-5364.
- [20] 郭晓畅, 朱廷钰, 高翔, 等. 我国工业源 $PM_{2.5}$ 源谱的建立方法及行业排放特征分析[J]. *环境工程*, 2016, **34**(8): 58-165.
- Guo Y Y, Zhu T Y, Gao X, *et al.* Establishment method and characteristics analysis on industrial $PM_{2.5}$ source profiles in China[J]. *Environmental Engineering*, 2016, **34**(8): 158-165.
- [21] 丁祥. 云南高原典型固定燃烧源烟气排放颗粒物组分特征研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017.
- Ding X. Study on the characteristics of emission for chemical components in particulate matter from typical fixed combustion source in Yunnan plateau[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2017.
- [22] 李凤菊, 邵龙义, 杨书申. 大气颗粒物中重金属的化学特征和来源分析[J]. *中原工学院学报*, 2007, **18**(1): 7-11.
- [23] 姬广超, 王明辉, 高会江, 等. 哺乳动物 MT 基因的进化选择与功能分歧[J]. *东北农业大学学报*, 2010, **41**(9): 82-88.
- [24] 张伟, 姬亚芹, 张军, 等. 辽宁省典型城市道路尘 $PM_{2.5}$ 成分谱研究[J]. *中国环境科学*, 2018, **38**(2): 412-417.
- Zhang W, Ji Y Q, Zhang J, *et al.* Study on the road dust source profile of $PM_{2.5}$ in Liaoning Province typical cities [J]. *China Environmental Science*, 2018, **38**(2): 412-417.
- [25] 刘亚勇, 张文杰, 白志鹏, 等. 我国典型燃煤源和工业过程源排放 $PM_{2.5}$ 成分谱特征[J]. *环境科学研究*, 2017, **30**(12): 1859-1868.
- Liu Y Y, Zhang W J, Bai Z P, *et al.* Characteristics of $PM_{2.5}$ chemical source profiles of coal combustion and industrial process in China [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2017, **30**(12): 1859-1868.
- [26] Wongphatarakul V, Friedlander S K, Pinto J P. A comparative study of $PM_{2.5}$ ambient aerosol chemical databases[J]. *Journal of Aerosol Science*, 1998, **29**(S1): S115-S116.
- [27] Pinto J P, Lefohn A S, Shadwick D S. Spatial variability of $PM_{2.5}$ in urban areas in the United States[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2004, **54**(4): 440-449.
- [28] 田立柱, 刘阳生. 水泥窑 $PM_{2.5}$ 排放量研究[J]. *混凝土世界*, 2013, (3): 88-91.

CONTENTS

Pollution Characteristics and Regional Transport of Atmospheric Particulate Matter in Beijing from October to November, 2016	ZHANG Han-yu, CHENG Shui-yuan, YAO Sen, <i>et al.</i> (1999)
Chemical Compositions, Mass Concentrations, and Emission Factors of Particulate Organic Matters Emitted from Catering	WANG Hong-li, JING Sheng-ao, QIAO Li-ping (2010)
Size Distributions of Aerosol During the Summer at the Summit of Mountain Taishan (1534 m) in Central East China	SHEN Li-juan, WANG Hong-lei, YIN Yan, <i>et al.</i> (2019)
Concentration Characteristics and Source Analysis of PM _{2.5} During Wintertime in Zhengzhou-Xinxiang	YAN Guang-xuan, ZHANG Pu-zhen, HUANG Hai-yan, <i>et al.</i> (2027)
Scenario Analysis of PM _{2.5} Concentration Targets and Milestones in China	HE Jin-yu, YAN Li, WANG Yan-chao, <i>et al.</i> (2036)
PM _{2.5} Emission Characteristics and Estimation of Emission Reduction Potential from Typical Industrial Sources in Anyang	DU Xiao-shen, YAN Li, HE Jin-yu, <i>et al.</i> (2043)
Emission Characteristics and List of Inorganic Elements in Fine Particles of Typical Industrial Kilns in Zhengzhou City	ZHAO Qing-yan, HAN Shi-jie, ZHANG Yi-shun, <i>et al.</i> (2052)
Composition and Atmospheric Reactivity of Ambient Volatile Organic Compounds(VOCs) in the Urban Area of Nanjing, China	QIAO Yue-zhen, CHEN Feng, ZHAO Qiu-yue, <i>et al.</i> (2062)
Formation Potential of Ozone and Secondary Organic Aerosol of VOCs from Fossil Fuel Combustion in Lanzhou City	LIU Zhen, ZHU Yu-fan, GUO Wen-kai, <i>et al.</i> (2069)
Inventory and Characteristics of Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOCs) for 12 Deciduous Fruit Trees	LI Shuang-jiang, YUAN Xiang-yang, LI Qi, <i>et al.</i> (2078)
Ion Concentrations and Their Spatial Variability in Underground Water and Surface Water in Typical Terrestrial Ecosystems in China	HUANG Li, ZHANG Xin-yu, YUAN Guo-fu, <i>et al.</i> (2086)
Status of Antibiotic Contamination and Ecological Risks Assessment of Several Typical Chinese Surface-Water Environments	LIU Xi, WANG Zhi, WANG Xue-lei, <i>et al.</i> (2094)
Distribution and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water Bodies in Seven Basins of China	FAN Bo, WANG Xiao-nan, HUANG Yun, <i>et al.</i> (2101)
Occurrence, Input, and Seasonal Variations of Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFASs) in Rivers and Drain Outlets from the Dalian Coastal Area, China	CHEN Hong, HAN Jian-bo, ZHANG Can, <i>et al.</i> (2115)
Space-time Characteristics and Environmental Significance of Stable Isotopes in Precipitation at an Arid Inland River Basin	YUAN Rui-feng, LI Zong-xing, CAI Yu-qin, <i>et al.</i> (2122)
Regional Evolution and Control Factors of Karst Groundwater in Liulin Spring Catchment	HUNAG Qi-bo, QIN Xiao-qun, LIU Peng-yu, <i>et al.</i> (2132)
Major Ionic Characteristics and Controlling Factors of Karst Groundwater at Xiangshui, Chongzuo	ZHOU Jin-mei, JIANG Zhong-cheng, XU Guang-li, <i>et al.</i> (2143)
Analysis of Transport and Transformation Characteristics Between Dissolved Phosphorus and Particulate Phosphorus in Water of the Three Gorges Reservoir	QIN Yan-wen, HAN Chao-nan, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (2152)
Vertical Distribution Profiles and Release Potential of Mainstream Column Sediments in the Three Gorges Reservoir After Impoundment to 175 m	LI Rui, PAN Chan-juan, TANG Xian-qiang, <i>et al.</i> (2160)
Distribution Characteristics and Influencing Factors of Phosphorus in the Dongting Lake at Different Water Periods	LI Ying-jie, WANG Li-jing, LI Hong, <i>et al.</i> (2170)
Effects of Exogenous Carbon Addition on Equilibrium Phosphate Concentration and Risk of Phosphorus Release from Sediments in the Shiwuli River, Chaohu Lake Basin	LI Ru-zhong, BAO Qin, DAI Yuan (2178)
Spatial Distribution of Organic Phosphorus in Sediment and Its Environmental Implication in the Upper Stream of Minjiang River	XU Jian, YUAN Xu-yin, YE Hong-meng, <i>et al.</i> (2186)
Nitrogen and Phosphorus Removal by Integrated Ecological Engineering Treatment System in a Small Agricultural Watershed	JIANG Qian-wen, LIU Feng, PENG Ying-xiang, <i>et al.</i> (2194)
Spatial Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in River Sediments from Lake Taihu Basin	ZHANG Jie, GUO Xi-ya, ZENG Ye, <i>et al.</i> (2202)
Temporal and Spatial Variation of Mercury in the Water of the Ruxi River Estuary, a Typical Tributary of the Three Gorges Reservoir Area	MA Wei-bin, CHEN Qiu-yu, YIN De-liang, <i>et al.</i> (2211)
Mercury Distribution Characteristics and Its Mass Balance in a Multifunctional Urban Wetland	LIU Wei-hao, WANG Yong-min, FAN Yu-fei, <i>et al.</i> (2219)
Distribution Characteristics of Mercury in Different Urban Constructed Wetlands	FAN Yu-fei, LIU Wei-hao, SUN Tao, <i>et al.</i> (2226)
Effects of Microplastics on Antibiotic Resistance Genes in Estuarine Sediments	HUANG Fu-yi, YANG Kai, ZHANG Zi-xing, <i>et al.</i> (2234)
Comparison and Source Apportionment of PAHs Pollution of Runoff from Roads in Suburb and Urban Areas of Shanghai	WU Jie, XIONG Li-jun, WU Jian, <i>et al.</i> (2240)
Characteristics of Phytoplankton Community and Its Relationship with Environmental Factors in Different Regions of Yilong Lake, Yunnan Province, China	WANG Zhen-fang, ZHANG Wei, YANG Li, <i>et al.</i> (2249)
Algal Bloom and Mechanism of Hypoxia in the Metalimnion of the Lijiahe Reservoir During Thermal Stratification	LIU Xue-qing, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i> (2258)
Allelopathic Effects and Allelochemicals of <i>Myriophyllum elatinoides</i> on <i>Microcystis aeruginosa</i> and <i>Selenastrum capricornutum</i>	BI Ye-liang, WU Shi-min, ZHOU Si-ning, <i>et al.</i> (2265)
Removal Efficiency of Trichloroacetamide by UV/Sodium Sulfite	FU Zhi-xuan, GUO Ying-qing, CHU Wen-hai (2271)
Influencing Factors and Transformation Mechanism of Venlafaxine Degradation by UV	LÜ Juan, XU Zhi-wei, WANG Yan (2278)
Mechanism of Synergistic Adsorption of Arsenic and Cadmium by Aluminium-substituted Ferrihydrites	HUANG Bo, GUO Zhao-hui, XIAO Xi-yuan, <i>et al.</i> (2287)
Fluoride Removal Efficiency of Novel Material: Magnetite Core/Zirconia Shell Nanocomposite	FANG Wen-can, LI Xiao-di, FANG Jing, <i>et al.</i> (2295)
Impact Mechanisms of Carboxyl Group Modified Cathode on Acetate Production in Microbial Electrosynthesis Systems	QI Jia-xin, ZENG Cui-ping, LUO Hai-ping, <i>et al.</i> (2302)
Partial Nitrification and Denitrification of Low C/N Ratio Sewage Based on Zoning Oxygen and Dissolved Oxygen Control	WU Chun-lei, RONG Yi, LIU Xiao-peng, <i>et al.</i> (2310)
Start-up Performance of Low-substrate Anaerobic Ammonium Oxidation Under Different COD Concentrations	MA Yan-hong, ZHAO Zhi-chao, AN Fang-jiao, <i>et al.</i> (2317)
Partial Nitrification Fast Start-up and Stable Performance of 15°C SBBR	SUN Yi-qi, BIAN Wei, LI Jun, <i>et al.</i> (2326)
Effects of Long-term Poly-P Deficiency on the Metabolic Properties of <i>Accumulibacter</i> in AO-SBR System	WANG Shao-po, LI Zhu, ZHAO Le-dan, <i>et al.</i> (2333)
Extracellular Polymeric Substances of ANAMMOX Granular Sludge and Its Effects on Sludge Surface Characteristics	YANG Ming-ming, LIU Zi-han, ZHOU Yang, <i>et al.</i> (2341)
Treatment of Piggery Biogas Slurry by Enhanced Biological Contact Oxidation with HN-AD Bacteria	LIU Xiang-yang, ZHANG Qian, WU Heng, <i>et al.</i> (2349)
Effect of Different Temperatures on the Performance of Autotrophic Nitrogen Removal and Microbial Community from Swine Wastewater	HUANG Fang-yu, DENG Liang-wei, YANG Hong-nan, <i>et al.</i> (2357)
Characteristics and Regional Heterogeneity of Eukaryotic Microbial Community in Wastewater Treatment Plants	QIN Wen-tao, ZHANG Bing, SUN Chen-xiang, <i>et al.</i> (2368)
Effects of Wetland Reclamation on Soil Microbial Community Structure in the Sanjiang Plain	WANG Na, GAO Jie, WEI Jing, <i>et al.</i> (2375)
Distribution Pattern and Diversity Maintenance Mechanisms of Fungal Community in Subalpine Lakes	LIU Jin-xian, LI Cui, LUO Zheng-ming, <i>et al.</i> (2382)
Influence of Biochar Amendment on Soil Denitrifying Microorganisms in Double Rice Cropping System	LIU Jie-yun, QIU Hu-sen, WANG Cong, <i>et al.</i> (2394)
Effects of Plastic Film Mulching and Nitrogen Fertilizer Application on CH ₄ Emissions from a Vegetable Field	NI Xue, JIANG Chang-sheng, CHEN Shi-jie, <i>et al.</i> (2404)
Effects of Water Deficit on Greenhouse Gas Emission in Wheat Field in Different Periods	WANG Xiao-yun, CAI Huan-jie, LI Liang, <i>et al.</i> (2413)
Effects of Different Fertilization Modes on Greenhouse Gas Emission Characteristics of Paddy Fields in Hot Areas	TIAN Wei, WU Yan-zheng, TANG Shui-rong, <i>et al.</i> (2426)
Effects of Cyclical Temperature Fluctuations on Organic Carbon Mineralization in Purple Soil	ZENG Man-man, CI En, FAN Jing-jing, <i>et al.</i> (2435)
Cd Content Characteristics and Ecological Risk Assessment of Paddy Soil in High Cadmium Anomaly Area of Guangxi	SONG Bo, WANG Fo-peng, ZHOU Lang, <i>et al.</i> (2443)
Remediation Potential of <i>Ageratum conyzoides</i> L. on Cadmium Contaminated Farmland	ZHANG Yun-xia, SONG Bo, BIN Juan, <i>et al.</i> (2453)
Evaluation of the Potential Agricultural Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Contaminated Soil by Planting <i>Lactuca sativa</i> L.	JIAO Hai-hua, GUO Jia-jia, ZHANG Jing-min, <i>et al.</i> (2460)
Impacts of Land Use and Landscape Patterns on Heavy Metal Accumulation in Soil	SHU Xin, LI Yan, LI Feng, <i>et al.</i> (2471)
Pollution Characteristics and Evaluation of Heavy Metal Pollution in Surface Soil Around a Municipal Solid Waste Incineration Power Plant	LÜ Zhan-lu, ZHANG Jin-liang, LU Shao-you, <i>et al.</i> (2483)