

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



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, 沈雨冉, 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, 殷长泰 (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, 王青曜, 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, 胡馨遥, 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, 于爽 (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 ₂ O ₂ /KI降解磺胺甲基嘧啶	魏红, 孙博成, 杨小雨, 李克斌 (2393)
不同铅负载量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	张崇森, 牛全睿, 徐雨梅, 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, 李鑫 (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和铁对水稻土钾释放的影响机制	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, 杨文骏, 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, 杨文骏, 廖柏寒, 胡立琼, 曾敏 (2553)
大豆和小麦根系对非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 ₂ O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, 吴夏荒, 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)	

生物质成型燃料锅炉挥发性有机物排放特征

吴昌达¹, 张春林^{1*}, 白莉², 沈丽冉¹, 王伯光¹, 刘军², 杨立辉²

(1. 暨南大学环境与气候研究院, 广州 511443; 2. 广东省环境监测中心, 广州 510308)

摘要:以5台燃成型生物质燃料锅炉为研究对象, 基于预浓缩-GC-MS/FID的测量方法, 对成型生物质燃烧产生的烟气进行了挥发性有机物(VOCs)排放特征研究, 同时还测定颗粒物、NO_x、SO₂和汞及其化合物的排放浓度。结果表明, 5台锅炉所排放的SO₂和汞及其化合物均低于排放标准要求, 而氮氧化物和颗粒物的排放存在高于国标排放限值现象。56种VOCs总质量浓度在(872.43 ± 293.80) ~ (6 929.66 ± 1 137.25) μg·m⁻³之间, 影响因素分析表明VOCs浓度与炉膛中心温度及负荷有较强负相关性。VOCs的排放中烯烃占比最大, 达41% ~ 59%, 其次是烷烃和芳香烃, 分别为27% ~ 49%和6% ~ 18%。烯烃的排放以乙烯、1-丁烯、顺-2-丁烯和1-己烯为主, 烷烃以正己烷、异戊烷和环戊烷为主, 芳香烃则以苯和甲苯为主。臭氧生成潜势采用最大增量反应活性法进行分析, 5台锅炉的臭氧生成潜势贡献主要来自于烯烃, 高达76% ~ 90%, 而烷烃也可占6% ~ 19%。

关键词:挥发性有机物; 生物质成型燃料; 排放特征; 臭氧生成潜势; 锅炉

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)06-2238-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201611209

Characteristics of Volatile Organic Compounds Emitted from Biomass-pellets-fired Boilers

WU Chang-da¹, ZHANG Chun-lin^{1*}, BAI Li², SHEN Li-ran¹, WANG Bo-guang¹, LIU Jun², YANG Li-hui²

(1. Institute for Environmental and Climate Research, Jinan University, Guangzhou 511443, China; 2. Guangdong Environmental Monitoring Center, Guangzhou 510308, China)

Abstract: A pre-concentrator-GC-MS/FID was used to investigate the characteristics of volatile organic compounds (VOCs) based on the flue gases emitted from five biomass-pellets-fired boilers in this study. And the concentrations of particle matter, nitrogen oxides (NO_x), sulfur dioxides (SO₂) and mercury and its compounds were also measured. Results demonstrated that the concentrations of SO₂ and mercury and its compounds emitted from all five boilers were relatively low, which were lower than the national emission standard, while NO_x and particles from some boilers were higher than the standard. The mass concentration of 56 VOC species was in the range of (872.43 ± 293.80) ~ (6 929.66 ± 1 137.25) μg·m⁻³, and the analysis of influencing factors implied that the furnace temperatures and loads had strong negative correlations with the concentration of total VOCs. The emission components of VOCs were mainly composed of alkenes (41% - 59%) including ethylene, 1-butene, cis-2-butene and 1-hexene; alkanes (27% - 49%) including hexane, isopentane and cyclopentane; and aromatics (6% - 18%) including benzene and toluene. Moreover, the maximum incremental reactivity (MIR) method was applied to analyze ozone formation potential (OFP) of VOCs. The contribution of OFP of five boilers was mainly from alkenes, occupying a relatively high percentage of 76% - 90%, and that of alkanes was in the range of 6% to 19%.

Key words: volatile organic compounds (VOCs); biomass pellet fuels; emission profiles; ozone formation potential; boilers

因具有CO₂零排放, SO₂、NO_x排放低, 灰分低等特点, 生物质能被认为是一种洁净的可再生能源^[1]。我国具有丰富的生物质资源, 据统计, 2011年中国生物质可收集量达到8.5亿t^[2]。我国大力发展生物质能源, 生物质成型燃料是重要形式之一。生物质成型燃料具有热值高、体积小等优点。2015年, 我国生物质成型燃料用量可达1 000万t^[3]。据规划, 到2020年, 生物质成型燃料使用量将达到5 000万t^[4]。据本文不完全统计, 广东省燃生物质锅炉可占工业锅炉总量的25%左右。生物质燃料虽被认为是一种环境友好型燃料, 但生物质燃料在燃烧利用过程中与化石燃料一样, 可产生挥发性有机化合物(VOCs)^[5]。

挥发性有机物是具有低沸点和高蒸气压的有机化合物, 是形成光化学烟雾和二次有机气溶胶的重要前体物, 其包含大量有毒有害化学成分, 可直接或间接严重危害人体健康^[6~8]。VOCs可分为天然源和人为源, 其中人为源是城市地区VOCs主要来源^[9~11]。而生物质燃烧对VOCs来源有着重要贡献, 对空气质量和能见度的降低等产生影响^[12]。据研究, 2005年中国生物质燃烧排放对大气VOCs贡献率达18%^[13], 而潘月云等^[14]估算珠江三角洲地区

收稿日期: 2016-11-25; 修订日期: 2017-01-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(41403115, 41373116); 国家科技支撑计划项目(2014BAC21B04)

作者简介: 吴昌达(1991~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为大气环境污染与控制, E-mail: 1991wcd@163.com

* 通信作者, E-mail: zhchunlin@163.com

生物质排放 VOCs 贡献率也可达 8% 以上. 但是这些研究仅考虑了生物质野外焚烧和民用燃烧对 VOCs 的贡献,而忽略了生物质作为工业燃料可能带来的影响. 少量文献研究了我国生物质燃烧利用中 VOCs 排放特征. 在民用炉灶方面,燃薪柴、小麦秸秆和玉米秸秆、木材等非成型生物质释放出的烟气中,检出了 90 多种 VOC 组分^[15,16]. 而生物质锅炉排放特征的测试处于起步阶段,耿春梅等^[17]测试了生物质锅炉 PM_{2.5}、SO₂ 和 NO_x 这 3 种污染物的排放特征. 生物质成型燃料锅炉燃烧 VOCs 排放研究更是十分稀少,其中姚宗路等^[18]在燃烧试验平台上对 4 种秸秆生物质成型燃料进行模拟燃烧,在烟气中检测出 63 种 VOCs 组分. 生物质燃烧过程中 VOCs 的形成复杂,燃料差异、燃烧工况等都是重要的影响因素. 目前的研究尚少,且与实际工业锅炉中燃烧状况有较大差别,难以反映我国生物质成型燃料燃烧的真实 VOCs 排放特征.

为此,本文选取 5 台广东省燃成型生物质的锅炉为研究对象,获得生物质成型燃料在工业炉烟气排放中的挥发性有机物源谱特征;估算了 VOC 组分对环境臭氧生成潜势,并讨论炉膛温度、负荷变化等运行参数对 VOC 排放特征的影响,以期控制燃生物质锅炉烟气 VOCs 排放及制定相关排放标准提供参考.

1 材料与方法

1.1 采样点介绍

本研究采样地点属于珠江三角洲城市,是使用生物质成型燃料较多的地区. 对 5 家正常生产企业的 5 台锅炉进行实地采样. 由于生物质中硫含量一般较低^[1],因而生物质锅炉一般都不设置脱硫装置. 少数锅炉采取选择性非催化还原技术(Selective Non-Catalytic Reduction, SNCR)进行脱硝. 锅炉详细信息如表 1 所示.

表 1 生物质锅炉信息表
Table 1 Information of the selected biomass-fired boilers

锅炉编号	额定蒸发量 /t·h ⁻¹	实际负荷 /%	炉排类型	除尘设备类型	炉膛温度 /℃	氧浓度 /%	脱硝技术
1	15	7	链条炉排	布袋除尘(有破损)	365	18.2	无
2	12	55	往复炉排	旋风、布袋除尘	670	15.2	SNCR
3	12	36	往复炉排	旋风、布袋除尘	634	16.9	SNCR
4	15	29	链条炉排	布袋除尘	582	15.1	无
5	10	10	链条炉排	水膜除尘	399	15.4	无

1.2 样品采集及分析

1.2.1 样品采集

采样口位于烟气处理设施后,烟囱排放口前,所有采样口均符合常规监测要求. 对烟气使用气袋经真空采样箱采集,气袋在使用前用高纯氮气清洗,所有连接管线均为 Teflon 材质以减少其对 VOC 组分的影响. 在正式采样前,先抽数分钟烟气并将管线中空气排走. 每个点位采集 3~4 次以进行平行试验,同时用氮气作空白对照. 所有采集好的样品皆在 48 h 内分析完毕. 同时,使用烟气分析仪(KM9109, Kane Co.)和自动烟尘测试仪(3012,青岛崂应)分

别对烟气中 SO₂、NO_x 和颗粒物进行监测,而汞及其化合物则依据 HJ 543-2009《固定污染源废气汞的测定》进行分析(锅炉常规污染物),以便更好地分析生物质燃烧过程的烟气排放特征. 为消除过量空气对污染物的稀释,文中包括 VOCs 在内的所有污染物浓度均转化为基准氧含量为 9% 时的浓度.

此外,为了解燃料基本性质,取一定量成型生物质燃料用密封袋封好并带回实验室进行元素分析(EA2400,Perkin Elmer Co.)和工业分析(GB/T 28731-2012《固体生物质燃料工业分析方法》). 工业分析及元素分析均进行 3 次平行测试,结果如表 2 所示.

表 2 成型生物质燃料工业分析和元素分析(以空气干燥基计)/%

Table 2 Proximate and ultimate analysis of the biomass pellet samples (on air dry basis)/%

样品	工业分析				元素分析					
	水分	挥发分	灰分	固定碳	C	H	N	S	O ¹⁾	HHV ²⁾
1	7.96 ± 0.06	74.91 ± 0.10	1.15 ± 0.03	15.99 ± 0.02	45.74 ± 0.04	5.57 ± 0.09	2.91 ± 0.30	0.39 ± 0.01	36.28 ± 0.31	20.03
2	7.69 ± 0.08	79.02 ± 0.21	0.95 ± 0.01	12.35 ± 0.16	46.46 ± 0.06	6.53 ± 0.11	0.58 ± 0.05	0.53 ± 0.03	37.26 ± 0.17	21.42
3	8.63 ± 0.10	73.64 ± 0.11	2.07 ± 0.02	15.66 ± 0.09	44.17 ± 0.14	6.21 ± 0.03	3.60 ± 0.08	0.56 ± 0.04	34.76 ± 0.03	20.25
4	8.77 ± 0.08	79.23 ± 2.90	0.68 ± 0.03	11.32 ± 3.60	47.23 ± 0.07	6.19 ± 0.65	0.22 ± 0.04	0.51 ± 0.07	36.40 ± 0.67	21.31
5	8.53 ± 0.05	74.26 ± 0.09	0.86 ± 0.03	16.35 ± 0.16	45.79 ± 0.92	6.15 ± 0.05	2.83 ± 0.08	0.39 ± 0.02	35.45 ± 1.10	20.77

1) O=100%-C-H-N-S-A-M; 2) HHV=0.394 91C+1.178 3H+0.100 5S-0.103 4O-0.015 1N-0.021 1A^[19], 单位: MJ·kg⁻¹ (以干燥基计)

1.2.2 VOCs 样品分析

使用超低温预浓缩 (TH-PKU-300B)-气相色谱质谱仪 (Agilent 7820A-5977E) 联用分析系统对样品中 VOCs 进行组分及其质量浓度的测定. 标准气体为 56 种 PAMS (photochemical assessment monitoring stations, 光化学评估监测站) VOCs (Spectra Gases Inc., NJ, USA), 其分类如表 3 所示. 检测系统包括 MSD 和 FID 检测器, 其中 MSD 检测器采用 60 m × 0.25 mm × 1.4 μm 型号为 DB- 624 (Agilent Technologies Inc., USA) 的色谱柱, FID 检测器则连接 PLOT 色谱柱 (20 m × 0.32 mm × 3 μm, Dikma Technologies Inc., USA). 柱箱初始温度为 40℃, 保

持 5 min 后以 6℃ · min⁻¹ 的速度升至 180℃ 并保持 4 min, 整个分析过程用时 32.333 min. 质谱条件中离子源为 EI, 温度为 230℃, 使用全扫描方式, 扫描范围为 27 ~ 200 u^[11].

为保证数据的有效性及准确性, 每次进样后检查进样流量等基本参数是否达标, 在仪器分析程序结束后对数据进行初步分析, 查看样品的响应是否正常, 同时检查内标的稳定性, 每周还选取一定浓度标气进样以检查仪器的稳定性, 若差距高于 ± 20% 则对峰进行校正. 而对于 VOCs 定量使用的标准曲线是用 56 种 PAMS 标准气体的 5 点标线法所获得, 标准曲线相关性均达到 0.99.

表 3 56 种 VOC 组分及其分类

Table 3 56 targeted VOC species in this study and their classification					
类别	编号	名称	类别	编号	名称
直链烷烃	1	乙烷	烯烃/炔烃	29	甲基环己烷
	2	丙烷		30	乙烯
	3	正丁烷		31	丙烯
	4	正戊烷		32	1-丁烯
	5	正己烷		33	反-2-丁烯
	6	正庚烷		34	顺-2-丁烯
	7	正辛烷		35	1-戊烯
	8	壬烷		36	反-2-戊烯
	9	正癸烷		37	顺-2-戊烯
	10	正十一烷		38	异戊二烯
	11	正十二烷		39	1-己烯
支链烷烃	12	异丁烷	芳香烃	40	乙炔
	13	异戊烷		41	苯
	14	2,2-二甲基丁烷		42	甲苯
	15	2,3-二甲基丁烷		43	间/对二甲苯
	16	2-甲基戊烷		44	邻二甲苯
	17	3-甲基戊烷		45	对乙基甲苯
	18	2,3-二甲基戊烷		46	邻乙基甲苯
	19	2,4-二甲基戊烷		47	间乙基甲苯
	20	2,2,4-三甲基戊烷		48	乙苯
	21	2,3,4-三甲基戊烷		49	间二乙苯
	22	2-甲基己烷		50	对二乙苯
	23	3-甲基己烷		51	丙苯
	24	2-甲基庚烷		52	异丙苯
	25	3-甲基庚烷		53	1,2,3-三甲基苯
环烷烃	26	环戊烷		54	1,2,4-三甲基苯
	27	甲基环戊烷		55	1,3,5-三甲基苯
	28	环己烷		56	苯乙烯

2 结果与讨论

2.1 常规污染物排放特征

5 台生物质成型燃料排放的常规污染物如图 1 所示. SO₂ 的排放与生物质中硫含量密切相关^[20], 由表 2 可知, 所有生物质成型燃料含 S 量都低于 1%, 其排放的 SO₂ 浓度在 6 ~ 30 mg · m⁻³, 远远低于

GB 13271-2014《锅炉大气污染物排放标准》中规定的 400 mg · m⁻³ 排放限值. 颗粒物的排放受到燃料种类、运行工况、除尘器类型及除尘效率等多种条件影响^[20]. 如图 1 所示, 1、3、5 号炉颗粒物的排放都高于国标中排放浓度限值 80 mg · m⁻³ 的规定, 其中 1 号炉颗粒物排放浓度最高, 超过排放限值 10 倍左右. 可见对生物质成型燃料的颗粒物排放

必须充分重视. 一般认为, 当炉温低于 1300℃ 时, 燃料型 NO_x 占主导地位, 而燃料中氮和燃烧室中氧气含量是 NO_x 产生的主要因素^[21], NO_x 排放还受脱硝技术的使用及其脱硝效率影响. 2 号炉因使用 SNCR 脱硝技术且燃料氮含量低, 其氮氧化物浓度最低; 3 号炉所用燃料氮含量虽然高, 但

使用了 SNCR 脱硝技术使得 NO_x 的排放不高; 而 1、5 号炉因燃料中含氮量高且未使用脱硝技术, NO_x 浓度不同程度地高出国标中规定的 400 mg·m⁻³ 限值. 此外, 5 台锅炉的汞及其化合物的排放浓度都低于国家标准中规定的燃煤锅炉 0. 05 mg·m⁻³ 排放限值.

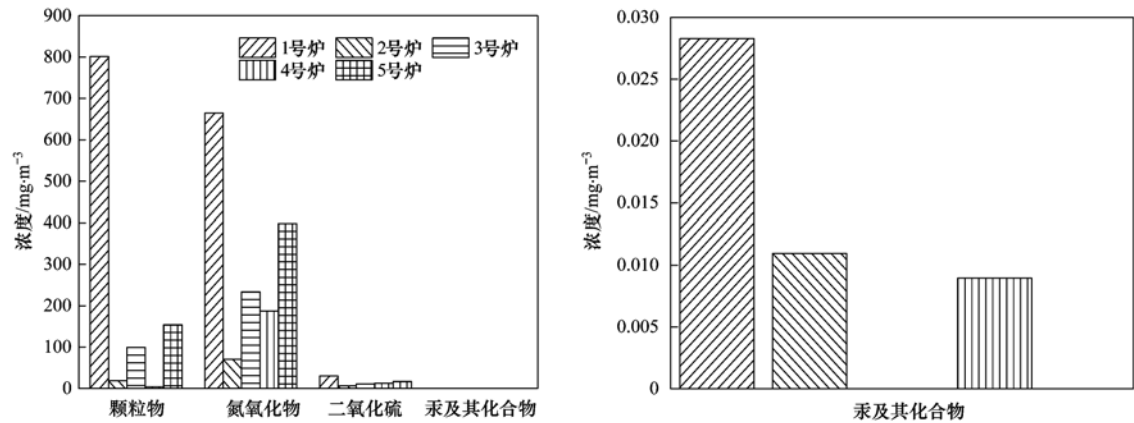


图1 锅炉常规污染物排放浓度(以9%基准氧含量计)

Fig. 1 Emission concentrations of traditional contaminants from the boilers (on 9% O₂ content)

2.2 VOCs 浓度及其影响因素

表4 给出5 台锅炉排放的56 种 VOCs 总质量浓度(NMHC), 可以看出不同炉之间, NMHC 的浓度有较大差别. 1 号炉 NMHC 浓度最高, 达到(6 929. 66 ± 1 137. 25) μg·m⁻³, 最低的是3 号炉, 为(872. 43 ± 293. 80) μg·m⁻³, 两者相差可达8 倍左右. 在民用炉灶的研究中^[16], 烹调用炉 VOCs 总浓度(90 种)为1. 6 × 10⁻⁶ ~ 1 917. 15 × 10⁻⁶ (体积分数, 氧浓度未知), 炕的 VOCs 总浓度为1. 8 × 10⁻⁶ ~ 16. 7 × 10⁻⁶ (体积分数, 氧浓度未知). 煤与木屑在流化床中混燃时, 旋风分离器出

口检测出 VOCs 浓度(以 CH₄ 计)达1 ~ 71 mg·m⁻³ (8% 氧浓度)^[22]. 而对于燃煤电厂, Shi 等^[23] 测得107 种 VOCs 排放总浓度达到16 287 μg·m⁻³ (氧浓度未知). 可发现包括本研究在内的不同研究中, VOCs 排放浓度有非常大的差异, 工业锅炉(包括电站锅炉)的 VOCs 排放总浓度一定程度上不低于民用炉灶, 是生物质燃烧 VOCs 排放的重要来源. 由于工业锅炉数量庞大, 燃料消耗量大, 且集中在污染比较集中的城区或工业区, 因此, 在大气复合污染的防治中, 对工业锅炉的 VOCs 排放必须加以重视.

表4 不同锅炉排放 NMHC (PAMS) 的总质量浓度(9% 基准氧含量)

Table 4 Mass concentration of NMHC (PAMS) emitted from different boilers (on 9% O₂ content)

项目	1 号炉	2 号炉	3 号炉	4 号炉	5 号炉
NMHC/μg·m ⁻³	6 929. 66 ± 1 137. 25	1 180. 70 ± 257. 72	872. 43 ± 293. 80	2 211. 31 ± 267. 38	3 258. 82 ± 416. 26

VOCs 的浓度差异可能与燃料的种类以及锅炉燃烧的工况有关. 锅炉负荷在一定程度上综合体现了燃烧状况, 包括燃料/风, 炉膛温度等. 图2 给出了负荷与 NMHC 排放浓度的相关性分析. 可见负荷对 NMHC 都具有较强的负相关性. 从表1 中可知, 5 台锅炉的烟气中氧气浓度都在15% 以上, 因而燃烧中氧量供给是充足的. 而当锅炉负荷较低时, 即使在设计合理、运行正常的情况下, 负荷降低情况下, 炉膛温度也会降低, 燃料不完全燃烧将会增加. 图2 中也

给出了炉膛温度与 NMHC 浓度的相关性, 可见温度对 NMHC 的相关系数更大, 其影响更重要. 生物质燃料挥发分高, 在较低温度下就容易析出燃烧, 当炉温不高时, 即使在氧气供给充足的情况下, 燃烧也会不充分, 有机化合物被氧化成 CO₂ 和 H₂O 的几率就小, VOC 的排放浓度则越高^[24].

2.3 VOCs 源谱特征分析

为了表征生物质燃料锅炉 VOC 源谱特征, 源谱的指纹特征信息是非常重要的. VOCs 具体组分质

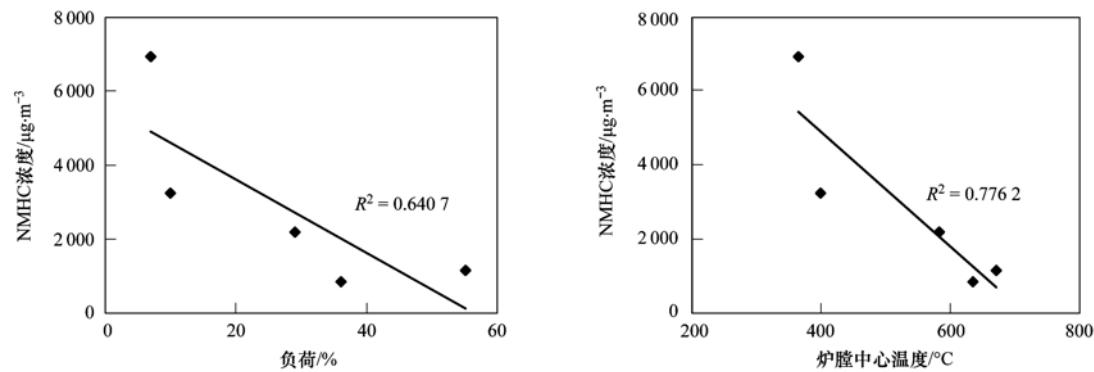


图2 炉膛中心负荷、温度与 NMHC 相关性分析

Fig. 2 Correlation analysis of the loads and temperatures of boilers against the concentration of NMHC

量分数及 VOCs 按组分类别划分质量分数如图 3、图 4 所示. 从图 3 可看出, 尽管 5 台锅炉燃料和燃烧工况等有所不同, 但其所排放的 VOCs 组分相似. 其中, 烯烃的排放最高, 占 41% ~ 58%, 其次为直链烷烃(7% ~ 24%)、芳香烃(6% ~ 18%)、支链烷烃(4% ~ 16%)以及环烷烃(3% ~ 15%). 如图 4 所示, 5 台锅炉中烯烃的排放以乙烯、1-丁烯、顺-2-丁烯和 1-己烯为主, 而烷烃类则以正己烷和环戊烷等为主, 苯系物则为苯, 甲苯, 乙苯和二甲苯为主, 其占苯系物排放 80% 以上. 而在燃玉米秸秆发电厂的研究中^[25]可检出烯烃和苯系物为主要 PAMS 排放物种, 其中主要以丙烯, 1-丁烯, 乙炔, 乙烯等的排放为主, 而烷烃的排放则较低, 仅有 20%; 在民用炉燃烧的秸秆中^[16], 主要以丙烯、苯、甲苯和苯乙烯等排放为主; 而 Zhang 等^[26]用甘蔗叶模拟野外燃烧, 其排放主要以烷烃和烯烃为主, 其中乙烷最高. 因此, 不同生物质燃料在不同燃烧设备中燃烧, 受原料, 燃烧工况条件的影响, 其产生的 VOCs 物种会有所区别, 但烯烃都有较大比例. 有研究认为, 乙炔是生物质燃烧的标识物^[27], 在所测试的 5 台锅炉中, 其质量百分比为 0.48% ~ 0.78%, 与燃玉米秸秆电厂研

究相比较低 (9.36%), 但高于燃煤电厂 (0.18%)^[25].

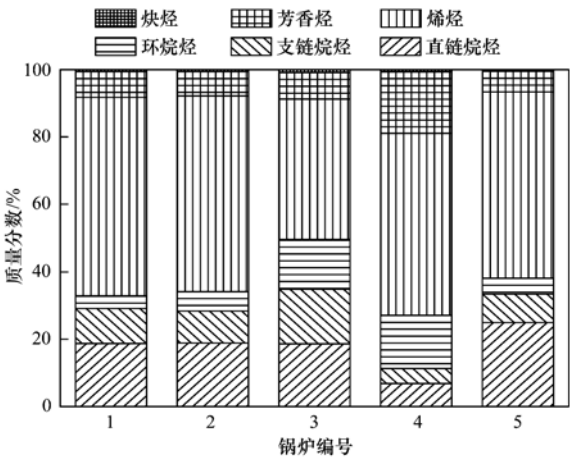


图3 不同锅炉各组 VOCs 质量百分比

Fig. 3 Group mass percentages of VOCs of different boilers

表 5 列出了 5 台锅炉前十位 VOC 排放组分及其质量分数. 前十位 VOC 排放物种相加所得质量分数都达到 85% 以上. 其中烯烃比例最大, 乙烯、1-丁烯、1-己烯、顺-2-丁烯是其中最主要物种. 烷烃中, 主要以异戊烷、环戊烷为主. 芳香烃中的苯、甲苯也是其中特征物质.

表 5 各锅炉中特征 VOC 排放物种

Table 5 Characteristic VOC species emitted from different boilers

1 号炉		2 号炉		3 号炉		4 号炉		5 号炉	
物种	质量分数 /%	物种	质量分数 /%	物种	质量分数 /%	物种	质量分数 /%	物种	质量分数 /%
乙烯	45.9	1-丁烯	44.6	1-己烯	25.6	顺-2-丁烯	43.3	1-己烯	47.4
正癸烷	11.2	正辛烷	6.7	1-丁烯	13.2	环戊烷	15.7	正己烷	14.8
1-戊烯	5.3	正己烷	6.2	环戊烷	11.7	苯	10.8	异戊烷	4.8
1-己烯	5.1	环戊烷	5.9	正己烷	9.8	1-丁烯	5.7	环戊烷	4.4
苯	4.2	乙烯	5.4	异戊烷	7.7	甲苯	4.8	正癸烷	4.3
异戊烷	3.9	顺-2-丁烯	4.9	丙烷	4.1	异戊烷	2.7	顺-2-丁烯	4.2
环戊烷	3.6	苯	3.9	苯	3.6	乙烯	2.5	苯	3.6
异丁烷	2.7	3-甲基庚烷	3.8	乙苯	2.6	1-己烯	2.3	乙烯	2.4
正辛烷	2.6	异戊烷	3.4	甲苯	2.0	正十一烷	2.0	正辛烷	2.1
甲苯	2.2	正癸烷	3.2	3-甲基戊烷	1.9	正癸烷	1.7	甲苯	1.3

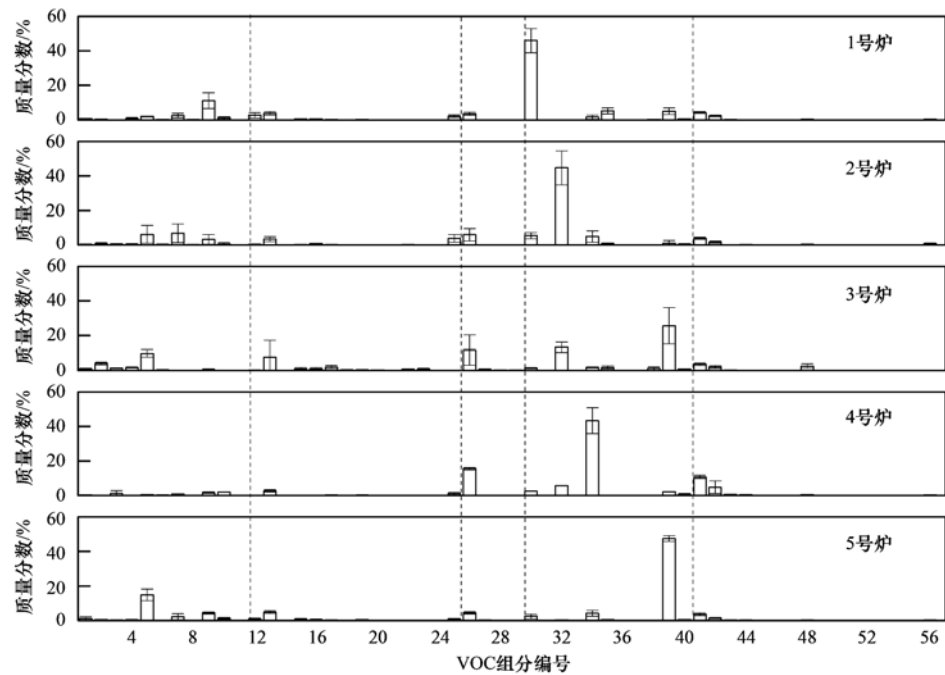


图 4 不同锅炉的 VOC 组分占总 VOCs 的质量分数

Fig. 4 Mass fraction of the VOC emitted from different boilers in total VOCs

2.4 BTEX 特征比例分析

BTEX(苯,甲苯,乙苯,二甲苯)是大气中最常见的 VOCs, B/T 和 X/E 常用于辨识不同的排放源^[25,28,29]. 表 6 给出 5 台锅炉 B/T 和 X/E 值与已有研究结果的对比. 可以看出, 5 台锅炉 B/T 值差距并不大, 最高的是 5 号炉, 达 2.72 ± 0.19 , 1 号炉最低,

为 1.92 ± 0.37 . 根据研究, 当 B/T 大于 1 则可视作为生物质燃料燃烧、木炭或煤燃烧^[15], 5 台锅炉的 B/T 值均高于 1, 与 Wang 等^[16]和 Yan 等^[25]的研究一致. 对于 X/E 值, 在本研究中, X/E 值最高的是 4 号炉, 达 1.92 ± 0.093 , 而 3 号炉最低, 为 0.13 ± 0.073 , 其差别可达 10 倍以上.

表 6 燃成型生物质锅炉 B/T 和 X/E 及文献对比

Table 6 B/T and X/E ratios from biomass-pellets-fired boilers and the comparison with references

项目	燃料类型	B/T	X/E	文献
1 号炉	成型燃料	1.92 ± 0.37	0.92 ± 0.46	本研究
2 号炉	成型燃料	2.64 ± 0.73	1.01 ± 0.51	本研究
3 号炉	成型燃料	2.04 ± 0.91	0.13 ± 0.073	本研究
4 号炉	成型燃料	2.64 ± 1.16	1.92 ± 0.093	本研究
5 号炉	成型燃料	2.72 ± 0.19	1.48 ± 0.38	本研究
烹调用炉	小麦秸秆、玉米秸秆等	2.36	0.69	[16]
烹调用炉	灌木	1.55	0.89	[16]
电厂	玉米秸秆	2.61	1.90	[26]

2.5 臭氧生成潜势分析

本研究测量的 56 种目标化合物是常见 VOCs 组分, 可占环境空气碳氢化合物 70% ~ 80%, 并且其可产生臭氧和光化学烟雾而被列入美国环保署 PAMS 计划中^[30]. 而 VOCs 的臭氧生成潜势 (OFP) 与其浓度和反应活性有关, 目前对于 OFP 的研究方法主要有等效丙烯浓度、光化学臭氧生成潜势和最大增量反应活性等^[31]. 本研究采用最大增量反应活性 (MIR), 将 VOCs 的排放与 MIR 系数^[32]相乘, 其

计算公式如下:

$$OFP_i = MIR_i \times c_i \tag{1}$$

式中, OFP_i 为物种 i 臭氧生成潜势, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; MIR_i 为物种 i 的最大增量反应活性系数; c_i 为物种 i 的质量浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 源谱的 MIR 值表征了排放源在不考虑 VOCs 排放源强度的情况下所生成臭氧的能力^[9], 其计算公式如下:

$$MIR = MIR_i \times x_i \tag{2}$$

式中, MIR 为某源谱的最大增量反应活性, x_i 为源谱

中组分 i 的质量分数.

图 5 给出了不同锅炉的各 VOCs 组分对臭氧生成潜势的贡献、最大增量反应活性以及臭氧生成潜势. 可以看出, 5 台锅炉 VOCs 排放对臭氧生成潜势的贡献大致相同. 其中, 烯烃是对臭氧生成潜势贡献最大的物种, 其贡献可达 76% ~ 90%. 3 号炉由于环戊烷的浓度较高, 使得环烷烃的贡献达 8.4%, 其他锅炉中烷烃类物种 OFP 贡献在 6% ~ 18%, 与燃玉米秸秆发电厂的研究^[25]相似. 芳香烃

的贡献为 2.8% ~ 5.6%. 对于臭氧生成潜势而言, 由式(1)可知其主要是受 MIR 值以及 VOCs 质量浓度影响, 因而不同锅炉间差异较大. 1 号炉最高, 可达 $39\,403\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 而 3 号炉最低, 较 1 号炉低 10 倍左右, 为 $3\,548\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 而源谱最大增量反应活性值由于不考虑 VOCs 排放浓度, 按物种所占质量分数进行计算, 而 5 台锅炉间各类 VOCs 占比差别不大, 因而生物质燃烧源谱的最大增量反应活性差距并不大.

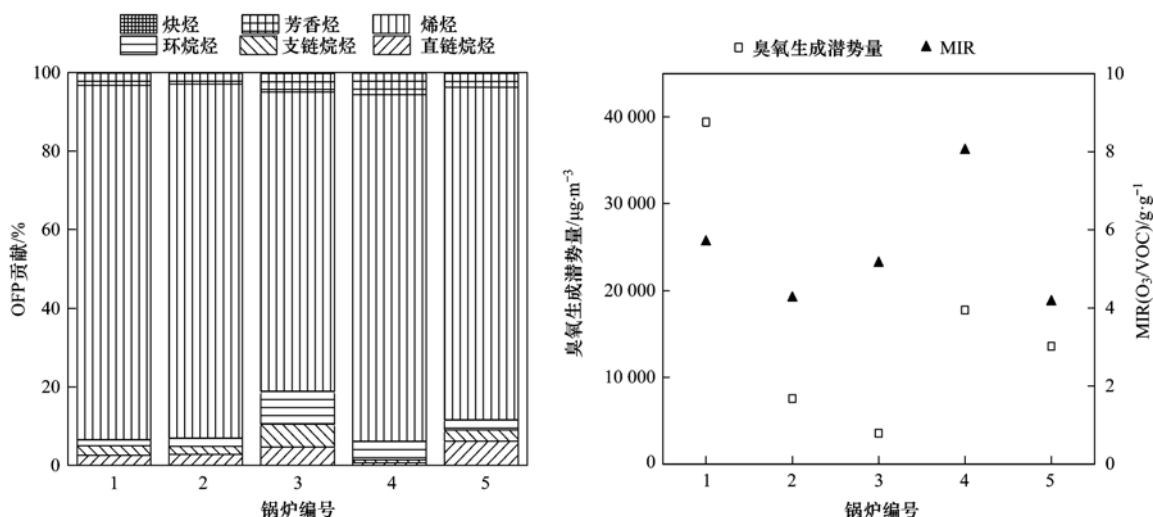


图 5 不同锅炉 VOCs 组分对臭氧生成潜势的贡献、臭氧生成潜势量 (OFP) 及最大增量反应活性 (MIR)

Fig. 5 Contribution of VOCs components from different boilers to OFP, the productivity of OFP and MIR

3 结论

(1) 5 台生物质成型燃料锅炉排放的常规大气污染物中, SO_2 和汞及其化合物的排放都较低. 而颗粒物和氮氧化物则因炉而异, 有部分锅炉的排放较高, 在燃烧过程中需加以控制.

(2) 5 台锅炉的 56 种 VOCs 的总浓度在 $(872.43 \pm 293.80) \sim (6\,929.66 \pm 1\,137.25)\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 之间. 炉膛温度与总浓度之间存在较强的负相关关系, 适当增加炉温有利于控制 VOCs 排放. 而 5 台锅炉 VOCs 源谱大致相似, 其中, 烯烃是最为丰富的物种, 其含量达 41% ~ 59%, 主要以乙烯、1-丁烯、顺-2-丁烯和 1-己烯的排放为主.

(3) 不同锅炉的 VOCs 组分对臭氧生成潜势贡献大致相同, 其中贡献最高的是烯烃, 高达 76% ~ 90%. 而臭氧生成潜势量因受 VOCs 浓度等影响, 不同锅炉相差较大, 源谱的最大增量反应活性值则由于不考虑 VOCs 浓度, 各锅炉间差距不大.

参考文献:

[1] Vassilev S V, Vassileva C G, Vassilev V S. Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in

comparison with coal: an overview[J]. Fuel, 2015, **158**: 330-350.

[2] 刘志彬, 任爱胜, 高春雨, 等. 中国农业生物质资源发电潜力评估[J]. 中国农业资源与区划, 2014, **35**(4): 133-140.

Liu Z B, Ren A S, Gao C Y, et al. Power generation potential assessment of agricultural biomass resources in China [J]. Chinese Journal of Agricultural Resources and Regional Planning, 2014, **35**(4): 133-140.

[3] 国家能源局. 可再生能源发展“十二五”规划[EB/OL]. http://www.nea.gov.cn/2012-08/08/c_131767651.htm, 2012-08-08.

[4] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. 可再生能源中长期发展规划[EB/OL]. <http://www.ndrc.gov.cn/zcfb/zcfbghwb/200709/W020140220601800225116.pdf>, 2007-08-31.

[5] Ashworth K, Wild O, Hewitt C N. Impacts of biofuel cultivation on mortality and crop yields[J]. Nature Climate Change, 2013, **3**(5): 492-496.

[6] Boeglin M L, Wessels D, Henshel D. An investigation of the relationship between air emissions of volatile organic compounds and the incidence of cancer in Indiana counties [J]. Environmental Research, 2006, **100**(2): 242-254.

[7] Bo Y, Cai H, Xie S D. Spatial and temporal variation of historical anthropogenic NMVOCs emission inventories in China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2008, **8**(23): 7297-7316.

[8] 王伯光, 张远航, 邵敏, 等. 广州地区大气中 C2 ~ C9 非甲烷

- 碳氢化合物的人为来源[J]. 环境科学学报, 2008, **28**(7): 1430-1440.
- Wang B G, Zhang Y H, Shao M, *et al.* Sources apportionment of anthropogenic C₂ ~ C₉ non-methane hydrocarbons in the atmosphere of Guangzhou, China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, **28**(7): 1430-1440.
- [9] 莫梓伟, 牛贺, 陆思华, 等. 长江三角洲地区基于喷涂工艺的溶剂源 VOCs 排放特征[J]. 环境科学, 2015, **36**(6): 1944-1951.
- Mo Z W, Niu H, Lu S H, *et al.* Process-based emission characteristics of volatile organic compounds (VOCs) from paint industry in the Yangtze River Delta, China[J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(6): 1944-1951.
- [10] 王刚, 魏巍, 米同清, 等. 典型工业无组织源 VOCs 排放特征[J]. 中国环境科学, 2015, **35**(7): 1957-1964.
- Wang G, Wei W, Mi T Q, *et al.* Characteristics of VOCs emitted from typical industrial fugitive[J]. *China Environmental Science*, 2015, **35**(7): 1957-1964.
- [11] 高洁, 张春林, 王伯光, 等. 基于包扎法的石化乙烯装置挥发性有机物排放特征[J]. 中国环境科学, 2016, **36**(3): 694-701.
- Gao J, Zhang C L, Wang B G, *et al.* Emission characteristics of volatile organic compounds emitted from an ethylene process unit in petrochemical industry based on blow-through method [J]. *China Environmental Science*, 2016, **36**(3): 694-701.
- [12] 郭松, 胡敏, 尚冬杰, 等. 基于外场观测的大气二次有机气溶胶研究[J]. 化学学报, 2014, **72**(2): 145-157.
- Guo S, Hu M, Shang D J, *et al.* Research on secondary organic aerosols basing on field measurement[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2014, **72**(2): 145-157.
- [13] Wei W, Wang S X, Chatani S, *et al.* Emission and speciation of non-methane volatile organic compounds from anthropogenic sources in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(20): 4976-4988.
- [14] 潘月云, 李楠, 郑君瑜, 等. 广东省人为源大气污染物排放清单及特征研究[J]. 环境科学学报, 2015, **35**(9): 2655-2669.
- Pan Y Y, Li N, Zheng J Y, *et al.* Emission inventory and characteristics of anthropogenic air pollutant sources in Guangdong Province [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, **35**(9): 2655-2669.
- [15] 李兴华, 王书肖, 郝吉明. 民用生物质燃烧挥发性有机化合物排放特征[J]. 环境科学, 2011, **32**(12): 3515-3521.
- Li X H, Wang S X, Hao J M. Characteristics of volatile organic compounds (VOCs) emitted from biofuel combustion in China [J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(12): 3515-3521.
- [16] Wang S X, Wei W, Du L, *et al.* Characteristics of gaseous pollutants from biofuel-stoves in rural China [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(27): 4148-4154.
- [17] 耿春梅, 陈建华, 王歆华, 等. 生物质锅炉与燃煤锅炉颗粒物排放特征比较[J]. 环境科学研究, 2013, **26**(6): 666-671.
- Geng C M, Chen J H, Wang X H, *et al.* Comparative study on the particle emission characteristics of biomass boiler with coal-fired industrial boiler [J]. *Research of environmental Sciences*, 2013, **26**(6): 666-671.
- [18] 姚宗路, 吴同杰, 赵立欣, 等. 生物质成型燃料燃烧挥发性有机物排放特性试验[J]. 农业机械学报, 2015, **46**(10): 235-240.
- Yao Z L, Wu T J, Zhao L X, *et al.* Emission characteristic of VOCs from biomass molding fuel combustion [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2015, **46**(10): 235-240.
- [19] Channiwala S A, Parikh P P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels [J]. *Fuel*, 2002, **81**(8): 1051-1063.
- [20] 龚金科. 热动力设备排放污染及控制 [M]. 北京: 中国电力出版社, 2007. 18-177.
- [21] 张磊, 杨学民, 谢建军, 等. 循环流化床燃煤过程 NO_x 和 N₂O 产生-控制研究进展 [J]. 过程工程学报, 2006, **6**(6): 1004-1010.
- Zhang L, Yang X M, Xie J J, *et al.* Investigation progress on release and control of NO_x and N₂O during coal combustion in circulating fluidized bed combustor [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2006, **6**(6): 1004-1010.
- [22] Gulyurtlu I, Abella P, Gregório A, *et al.* The emissions of VOCs during co-combustion of coal with different waste materials in a fluidized bed [J]. *Energy & Fuels*, 2004, **18**(3): 605-610.
- [23] Shi J W, Deng H, Bai Z P, *et al.* Emission and profile characteristic of volatile organic compounds emitted from coke production, iron smelt, heating station and power plant in Liaoning Province, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **515-516**: 101-108.
- [24] 魏巍. 中国人为源挥发性有机化合物的排放现状及未来趋势 [D]. 北京: 清华大学, 2009.
- [25] Yan Y L, Yang C, Peng L, *et al.* Emission characteristics of volatile organic compounds from coal-, coal gangue-, and biomass-fired power plants in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, **143**: 261-269.
- [26] Zhang Y S, Shao M, Lin Y, *et al.* Emission inventory of carbonaceous pollutants from biomass burning in the Pearl River Delta Region, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **76**: 189-199.
- [27] Scheeren H A, Lelieveld J, Roelofs G J, *et al.* The impact of monsoon outflow from India and Southeast Asia in the upper troposphere over the eastern Mediterranean [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2003, **3**(5): 1589-1608.
- [28] Zou S C, Lee S C, Chan C Y, *et al.* Characterization of ambient volatile organic compounds at a landfill site in Guangzhou, South China [J]. *Chemosphere*, 2013, **51**(9): 1015-1022.
- [29] Wang X M, Sheng G Y, Fu J M, *et al.* Urban roadside aromatic hydrocarbons in three cities of the Pearl River Delta, People's Republic of China [J]. *Atmosphere Environment*, 2002, **36**(33): 5141-5148.
- [30] Fujita E M. Hydrocarbon source apportionment for the 1996 Paso del Norte Ozone Study [J]. *Science of the Total Environment*, 2001, **276**(1-3): 171-184.
- [31] Zeinali M, McConnell L L, Hapeman C J, *et al.* Volatile organic compounds in pesticide formulations: methods to estimate ozone formation potential [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(14): 2404-2412.
- [32] Carter W P L. Development of the saprc-07 chemical mechanism and updated ozone reactivity scales [R]. California: Center for Environmental Research and Technology College of Engineering University of California Riverside, 2010. 1-7.

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, <i>et al.</i> (2191)
Change of Atmospheric Pollution Diffusion Conditions in Beijing in Recent 35 Years	GUO Chun-wei, SUN Zhao-bin, LI Zi-ming, <i>et al.</i> (2202)
Precipitation and Its Effects on Atmospheric Pollutants in a Representative Region of Beijing in Summer	HAN Li-hui, ZHANG Hai-liang, XIANG Xin, <i>et al.</i> (2211)
Impact of Mountain-Valley Wind Circulation on Typical Cases of Air Pollution in Beijing	DONG Qun, ZHAO Pu-sheng, WANG Ying-chun, <i>et al.</i> (2218)
Fugitive Dust Emission Characteristics from Building Construction Sites of Beijing	XUE Yi-feng, ZHOU Zhen, HUANG Yu-hu, <i>et al.</i> (2231)
Characteristics of Volatile Organic Compounds Emitted from Biomass-pellets-fired Boilers	WU Chang-da, ZHANG Chun-lin, BAI Li, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (2246)
Characteristic Study on the "Weekend Effect" of Atmospheric O ₃ in Northern Suburb of Nanjing	WANG Jun-xiu, AN Jun-lin, SHAO Ping, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (2273)
Dioxin Pollution and Occupational Inhalation Exposure of PCDD/Fs in Municipal Solid Waste Incinerator	DU Guo-yong, WANG Qian, ZHANG Shu-lin, <i>et al.</i> (2280)
Characteristics of Mercury Emissions from Modern Dry Processing Cement Plants in Chongqing	ZHANG Cheng, ZHANG Ya-hui, WANG Yong-min, <i>et al.</i> (2287)
Correlations of Light-duty Gasoline Vehicle Emissions Based on VMAS and CVS Measurement Systems	WANG Hong-yu, HUANG Cheng, HU Qing-yao, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (2301)
Spatial Variation and Environmental Significance of δ ¹⁸ O and δD Isotope Composition in Xijiang River	XU Qi, LI Jian-hong, SUN Ping-an, <i>et al.</i> (2308)
Comparative Study of SWAT and DNDC Applied to N Leach and Export from Subtropical Watershed	HAN Ning, CHEN Wei-liang, GAO Yang, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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-ru, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (2345)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in Water and Sediment from Daye Lake	ZHANG Jia-quan, TIAN Qian, XU Da-mao, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (2379)
Removal of 2,4-dichlorophenol in Underground Water by Stabilized Nano Zero-valent Iron	ZHANG Yong-xiang, CHANG Shan, LI Fei, <i>et al.</i> (2385)
Enhancement of Sulfamerazine Degradation Under H ₂ O ₂ /KI System by Ultrasound and UVA Irradiation	WEI Hong, SUN Bo-cheng, YANG Xiao-yu, <i>et al.</i> (2393)
Comparison of Phosphate Adsorption onto Zirconium-Modified Bentonites with Different Zirconium Loading Levels	JINAG Bo-hui, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (2412)
Purification Efficiency and Influencing Factors of Combined Bio-filters for Aquaculture Wastewater	ZHANG Shi-yang, ZHANG Sheng-hua, ZHANG Xiang-ling, <i>et al.</i> (2419)
Effect of Temperature on PAO Activity and Substrate Competition	ZHANG Ling, PENG Dang-cong, CHANG Die, <i>et al.</i> (2429)
Enrichment and Nitrogen Removal Characteristics of Marine Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria	FENG Li, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (2435)
Ammonia Removal Rate and Microbial Community Structures in Different Biofilters for Treating Aquaculture Wastewater	ZHOU Hong-yu, HAN Mei-lin, QIU Tian-lei, <i>et al.</i> (2444)
Influence of Phosphate on Nitrogen Removal Efficiency of ANAMMOX Sludge	ZHOU Zheng, LIU Kai, WANG Fan, <i>et al.</i> (2453)
Characteristics and Mechanism of Biological Nitrogen and Phosphorus Removal Granular Sludge Under Carbon Source Stress	QIN Shi-you, CHEN Wei, MA Zhao-nui, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (2470)
Isolation, Identification and Characterization of the Filamentous Microorganisms from Bulking Sludge	ZHANG Chong-miao, NIU Quan-rui, XU Li-mei, <i>et al.</i> (2477)
Applicability and Microbial Community Structure of Denitrification Suspended Carriers	TAN Yang, LI Ji, XU Qiao, <i>et al.</i> (2486)
Effect of Thiosulfate on the Carbon Fixation Capability of <i>Thiobacillus thioparus</i> and Its Mechanism	LI Huan, WANG Lei, WANG Ya-nan, <i>et al.</i> (2496)
Characteristics of Fungi Community Structure and Genetic Diversity of Forests in Guandi Mountains	QIAO Sha-sha, ZHOU Yong-na, CHAI Bao-feng, <i>et al.</i> (2502)
Source Apportionment of Soil Heavy Metals in City Residential Areas Based on the Receptor Model and Geostatistics	CHEN Xiu-duan, LU Xin-wei, <i>et al.</i> (2513)
Environmental Health Risk Assessment of Contaminated Soil Based on Monte Carlo Method; A Case of PAHs	TONG Rui-peng, YANG Xiao-yi, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (2530)
Correlations Between Different Extractable Cadmium Levels in Typical Soils and Cadmium Accumulation in Rice	CHEN Qi, DENG Xiao, CHEN Shan, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (2546)
Effects of Two Amendments on Remedying Garden Soil Complexly Contaminated with Pb, Cd and As	TIAN Tao, LEI Ming, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (2553)
Sorption of Phenanthrene to Soybean and Wheat Roots and the Bioavailability of Sorbed Phenanthrene	WANG Hong-ju, LI Qian-qian, SHEN Yu, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (2568)
Effects of Topography, Tree Species and Soil Properties on Soil Enzyme Activity in Karst Regions	LUO Pan, CHEN Hao, XIAO Kong-cai, <i>et al.</i> (2577)
Effects of Long-term Organic Amendments on Soil N ₂ O Emissions from Winter Wheat-maize Cropping Systems in the Guanzhong Plain	HAO Yao-xu, LIU Ji-xuan, YUAN Meng-xuan, <i>et al.</i> (2586)
Exposure Route of Dioxin-like Polychlorinated Biphenyls in Hair Based on Passive Sampling	YUAN Hao-dong, BAI Yao, LI Qiu-xu, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (2617)