ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第4期

Vol.39 No.4

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第39卷 第4期
2018年4月15日

目 次

民用燃煤排放分级颗粒物中重金属排放因子

严沁[1], 孔少飞[1,2*], 刘海彪[1], 王伟[1], 吴剑[2], 郑明明[2], 郑淑睿[2], 杨国威[2], 吴方琪[2]
(1. 南京信息工程大学, 中国气象局气溶胶与云降水重点开放实验室, 气象灾害预报预警与评估协同创新中心, 南京 210044; 2. 中国地质大学(武汉), 环境学院大气科学系, 武汉 430074)

摘要: 基于室内模拟燃烧和稀释通道采样, 采用 FA-3 型 9 级撞击采样器采集了 3 种蜂窝煤(考虑明烧和闷烧)和 4 种块煤燃烧排放的不同粒径颗粒物, 并分析其中 V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Sb 和 Pb 等 11 种重金属含量, 计算得到分级颗粒中重金属的排放因子. 结果如下: ①Zn 和 Pb 是民用煤燃烧排放颗粒物中主要的重金属成分, 4 种块煤燃烧排放 Zn 和 Pb 共占重金属总量的 53.16% ~65.76%; 3 蜂窝煤明烧排放 Zn 和 Pb 所占重金属含量最高可达 96.08% (0.43 μm); 蜂窝煤闷烧使得 Ni 排放因子大幅度增加, Ni 成为主要成分之一, 共占重金属总量 30.70% ~52.36%. 因此燃烧方式影响颗粒物中重金属组分含量. ②蜂窝煤明烧与块煤重金属排放因子最高的粒径段都分布在 1.1 μm 以下, 而蜂窝煤闷烧排放的重金属则主要分布在 5.8 ~10 μm 粒径段, 因此在低温闷烧燃烧方式下, 重金属多富集于粗颗粒物上, 而在高温明烧状态下重金属多富集于细颗粒物上. ③根据重金属富集粒径段的不同, 可以将 11 种重金属分为三类, 各自对应的峰值粒径段分别为 5.8 ~10 μm(As 和 V), 1.1 ~2.1 μm(Cr、Mn、Cu、Ni 和 Co) 和≤0.43 μm(Pb、Sb、Cd 和 Zn), 其中第二类元素均属于第四周期过渡金属元素, 表现出相似的燃烧释放特征. ④蜂窝煤使用会降低颗粒物的排放, 但添加剂、氧化剂、黏合剂等的使用, 在不同燃烧条件下, 使颗粒物富集不同有毒物质, 因此蜂窝煤可能不利于某些重金属的减排, 蜂窝煤对多污染物的减排效果(尤其重金属)有待系统评估.

关键词: 民用煤燃烧; 颗粒物; 重金属; 排放因子; 粒径分布
中图分类号: X513 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2018)04-1502-10 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201707063

Emission Factors of Heavy Metals in Size-resolved Particles Emitted from Residential Coal Combustion

YAN Qin[1], KONG Shao-fei[1,2*], LIU Hai-biao[1], WANG Wei[1], WU Jian[2], ZHENG Ming-ming[2], ZHENG Shu-rui[2], YANG Guo-wei[2], WU Fang-qi[2]
(1. Collaborative Innovation Center on Forecast and Evaluation of Meteorological Disasters, Key Laboratory for Aerosol-Cloud-Precipitation of China Meteorological Administration, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China; 2. Department of Atmospheric Sciences, School of Environmental Studies, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China)

Abstract: Based on a dilution sampling system and domestic burning tests, size-segregated particles emitted from burning of three kinds of honeycomb coals (in view of flaming and smoldering burning conditions) and four kinds of raw coals, were collected by cascade impactors (FA-3). The contents of V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Sb, and Pb were analyzed to get their emission factors (EFs) in different particle size fractions. Results indicated that: ① Zn and Pb dominated the emitted mass of heavy metals from chunk (53.16%-65.76%) and honeycomb (96.08% in 0.43 μm) during the flaming combustion condition. However, the emission of Ni was increased from 30.70% to 52.36% in the smoldering condition. Thus, combustion condition may affect the composition of heavy metals in particle matters. ② In the flaming condition, both chunk and honeycomb emission factors of heavy metals were concentrated under 1.1 μm, while the larger sized particles in the range of 5.8-10 μm were distributed. So, heavy metal components may shift to the larger size of the particles at lower combustion temperatures. ③ Fine particle matters (PM) was divided into three categories based on the size distribution of 11 kinds of heavy metal emission factors. The maximum emission values of As and V fell under the PM size category of 5.8-10 μm. The fourth cycle transition metal elements, such as Cr, Mn, Cu, Ni, and Co, fell in the range of 1.1-2.1 μm and these elements represented similar emission characteristic features. Other elements, such as Pb, Sb, Cd, and Zn, were concentrated in sizes less than 0.43 μm. ④ The additive in the honeycomb during the process may import several kinds of heavy metals and may change the combustion temperature, which remodels the mechanism of heavy metal emission. Thus, honeycomb coal may emit different heavy metals under different combustion conditions. The heavy metal emission mechanism during honeycomb coal combustion needs further investigation and the emission reduction effects (especially of heavy metals) needs to be re-estimated.

收稿日期: 2017-07-09; **修订日期**: 2017-09-14
基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFA0602002); 国家自然科学基金青年科学基金项目(41305119)
作者简介: 严沁(1991 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为源排放清单构建, E-mail: yanqinatmos@gmail.com
* 通信作者, E-mail: kongshaofei@126.com

Key words：residential coal burning; particle matters; heavy metal; emission factor; size distribution

煤炭占我国一次能源消费量的 70%[1]，其排放污染物是大气污染的重要来源之一. 民用煤燃烧条件差、无有效的排放控制措施，单位质量燃料燃烧排放污染物的量远高于工业活动的排放[2,3]. 民用燃煤的大量消耗,可以直接以一次颗粒物形式排放出大量重金属、一次有机气溶胶、水溶性离子等，对人体健康[4~6]、区域环境空气质量[7]和海洋生态[8]均产生影响. 如散煤燃烧对华北灰霾提供了约 70% 一次有机气溶胶[9]. 在采暖季，燃煤对北京大气细颗粒物的贡献在 27.0% 左右[7,10]，对有机气溶胶[11,12]和黑碳[13]的贡献分别为 20% ~30% 和 60%，同时也导致其它组分(如重金属、离子等)的浓度增加[14]. Liu 等[15]的研究指出削减民用燃料排放，北京、天津和河北地区的 $PM_{2.5}$ 浓度将分别下降 40%、43% 和 35%. 民用燃煤排放一次颗粒物及其载带化学组分的定量表征成为当前环境空气质量改善的关注焦点[16].

民用燃煤也是大气重金属的重要来源[17~21]，且颗粒物粒径越小，重金属含量越高[19~22]，对人体健康危害越大. 重金属可随 $PM_{2.5}$ 进入人体细支气管和肺泡，甚至进入血液循环[23~25]. 宣威农村肺癌的高发病率与家庭使用烟煤高度相关[4~6]. Zn、Cd、Pb 和 As 等重金属可能是导致肺癌高发区 PM_{10} 样品具有较强氧化损伤能力[26]及生物活性[27]的重要因素. 铅污染能引起贫血症、神经机能失调和肾损伤；Cd 可在人体内积蓄，能引起泌尿系统的功能变化以及骨骼严重软化；As、Cr、Ni、Pb、Cd 和 Sb 等重金属具有一定的致癌能力[24,25]；V 的化合物也属于剧毒物，对眼、皮肤、呼吸道和神经等都具有毒性[28]. 因而开展民用燃煤燃烧排放分级颗粒物中重金属组成对人体健康风险防控也具有重要意义.

对于重金属排放清单研究方面，仅有少数研究. 田贺忠等[29]基于燃料消耗的排放因子法，构建中国燃煤导致的大气砷[29]，大气硒[30]、大气锑[31]以及 2009 年不同贡献源大气镍[32]的排放清单. 蒋靖坤等[33]采用和田贺忠相同的方法，建立了 2000 年中国分省区燃煤汞排放清单. Reff 等[34]则通过调研文献以及美国环保署(EPA)官方公布信息，确定了 84 种源排放的 $PM_{2.5}$ 中各微量元素的化学组成，构建了美国第一个 $PM_{2.5}$ 中各微量元素的国家级排放清单，其中包括了民用燃煤各类重金属的排放清单. 由上可见，当前在重金属清单构建过程中，实测排放因子缺乏，仅有刘海彪等[35]报道了民用煤排放 $PM_{2.5}$ 中重金属的排放因子，但对于分级颗粒物的研究，尚未见任何报道.

本研究基于室内模拟燃烧实验和主流的稀释通道采样方法，首次开展民用燃煤排放分级颗粒物中重金属的排放因子研究，以期为不同粒径颗粒物中重金属排放清单构建及人体健康风险评估和相关大气污染防控政策制定基础数据支撑.

1 材料与方法

1.1 煤样来源和煤质分析

本研究共采用 7 种煤炭，包括 4 种块煤，3 种蜂窝煤，蜂窝煤和块煤分别购于淮北(HB)、贵州贵阳(GZ)、内蒙古呼和浩特(NMG)和新疆乌鲁木齐(XJ)市场. 煤质分析见表 1. 燃煤炉具采用从当地市场中购买的民用炉具，煤炉规格为外径 30 cm，内径 12 cm，高 43 cm.

表 1 煤质分析数据1)/%

Table 1 Coal quality analysis/%

煤样	水分(M_{ad})	灰分(A_{ad})	挥发分(V_{ad})	固定碳(FC_{ad})	煤样类型	产地
HB(K)	1.68	4.30	8.70	85.32	无烟煤	安徽
GZ(K)	3.50	3.96	9.73	82.82	无烟煤	贵州
NMG(K)	12.83	3.95	28.54	54.67	烟煤	内蒙古
XJ(K)	14.09	3.32	47.23	35.37	褐煤	新疆
HB(H)	2.73	48.27	8.92	40.08	—	安徽
GZK(H)	1.09	42.89	10.73	45.29	—	贵州
NMG(H)	2.13	59.49	15.41	22.97	—	内蒙古

1)K 表示块煤；H 表示蜂窝煤

1.2 实验仪器与过程

本研究采用芬兰 DEKATI 公司研发的 Fine Particle Sampler(FPS)稀释系统,对烟气进行采样，稀释通道系统结构见文献[36].

烟气稀释冷却后，采用 FA-3 型 9 级撞击采样器将烟气中的颗粒物收集到滤膜上. 仪器采样流量为 28.3 $L\cdot min^{-1}$，采样粒径分为 ≤0.43、0.43 ~ 0.65、0.65 ~1.1、1.1 ~2.1、2.1 ~3.3、3.3 ~4.7、4.7 ~5.5、5.5 ~9.0 和 9.0 ~10.0 μm 这 9 个粒径段.

块煤实验前先用电炉将块煤引燃，待充分燃烧后，将称量好的 0.3 kg 块煤放进炉灶中，稀释系统和采样器同时开始工作，直至块煤完全燃烧，停止采样. 蜂窝煤实验采用 3 块蜂窝煤重叠燃烧的方式，先将最底部的一块蜂窝煤引燃，然后再将另两块蜂窝煤放上，并开始采样，等 3 块蜂窝煤燃烧完全后，停止采样. 燃烧实验开始前，需记录燃料燃烧前的质量；燃烧实验开始后，每种燃料分前中后期记录烟囱中烟气流速. 燃料燃烧后排放的烟气通过烟囱排出，在烟囱距火苗高约 1.5 m 处用采样枪将一定体积的烟气抽进稀释系统. 烟气进入稀释系统后，空压机将干洁空气送入稀释舱与烟气进行混合稀释，稀释倍数为30 倍. 稀释后的烟气通过硅胶管连接在 FA-3 型 9 级撞击采样器上，将烟气中的颗粒物采集到聚丙烯纤维滤膜上，采样流量为 28.3 $L\cdot min^{-1}$.

1.3 样品保存与分析

1.3.1 样品保存与分析

采样滤膜为直径 47 mm 的聚丙烯纤维滤膜. 聚丙烯纤维滤膜采样前置于 60℃ 的烘箱中烘烤 2 h，然后在 25℃，40% 相对湿度的超净实验室中平衡 48 h,使用精度为 10^{-6} g 的分析天平称重,恒重前后膜质量差值在 5×10^{-6} g 以内认为恒重合格,并保存于清洁的膜盒中；采样后的滤膜保存在膜盒中，用盒盖密封,膜盒外用锡箔包裹放入冰箱(-20℃)保存. 称重前,将采样膜置于相同的环境中平衡 48 h,然后再称量质量,两次膜质量差值为膜上颗粒物质量.

重金属元素分析采用美国 Agilent 公司的 Agilent 7500a 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)完成. 将待测样品放入 100 mL 带盖的聚四氟乙烯烧杯中,使用移液管,加入 5 mL 萃取溶液(pH = 5.6),用塑料滴管加一滴 HF(pH = 5.3),确认萃取溶液体积足以覆盖全部样品，于 220℃ 控温电热板上加热回流 2.5 h. 然后取下盖子蒸干,关掉电热板，利用余温,用稀盐酸(pH = 5.4)5 mL 浸取,移入 10 mL 塑料比色管中,以纯水稀释至标线并摇匀,完成样品的前处理. 然后利用雾化器将待分析样品溶液先经雾化处理后,通过载气,将所形成含待测分析元素的气溶胶输送至等离子炬管中. 样品受热后,经一系列去溶剂、分解、原子化/离子化等反应,待分析元素形成单价正离子,透过真空界面传输进入质谱仪. 再用四极杆质量分析器将各特定质荷比分离,以电子倍增器加以检测,来进行元素的定性及定量测定工作.

1.3.2 质量控制与质量保证

采样后滤膜放入冰箱(-20℃)冷冻保存,防止样品损失. ICP-MS 的检出限是在本方法拟定的实验条件下,按实验分析步骤制备 12 份试样空白溶液测定 12 次,以 3 倍标准偏差计算得出的. V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Sb 和 Pb 的检出限分别为 0.001 7、0.016 8、0.009 4、0.000 4、0.009 1、0.026 0、0.114 4、0.014 3、0.000 3、0.000 7 和 0.005 4 $\mu g\cdot mL^{-1}$

1.4 排放因子计算

排放因子按公式(1)进行计算：

$$EF_{ij} = \frac{v \times m_{ij} \times n}{v_1 \times M_j} \qquad (1)$$

式中，EF_{ij} 为第 j 种燃料燃烧后 i 类污染物的排放因子，$g\cdot kg^{-1}$；v 为烟气流量，$L\cdot min^{-1}$；v_1 为采样流量，$L\cdot min^{-1}$；m_{ij} 为第 j 种燃料燃烧后滤膜中 i 类污染物的质量，g；n 稀释倍数；M_j 为第 j 种燃料的燃烧量，kg.

2 结果与讨论

2.1 民用燃煤分级颗粒物排放因子

本研究所得颗粒物 $PM_{0.43}$、$PM_{2.1}$ 和 PM_{10} 及其载带重金属排放因子见表 2 ~4. 其中 HB 和 GZ 两种无烟煤 PM_{10} 排放因子为 7.41 $g\cdot kg^{-1}$ 和 8.59 $g\cdot kg^{-1}$，NMG 和 XJ 两种烟煤 PM_{10} 排放因子为 49.91 $g\cdot kg^{-1}$ 和 30.43 $g\cdot kg^{-1}$. 本研究与 Butcher 等[37]的报道相似，含有高挥发分烟煤颗粒物排放因子(10.5 $g\cdot kg^{-1}$)是低挥发分无烟煤排放因子(0.5 $g\cdot kg^{-1}$)的 20 倍. 明烧状态下 HB(F)、GZ(F)、NMG(F) 3 种蜂窝煤 $PM_{2.1}$ 排放因子分别为 5.86、4.15 和 1.98 $g\cdot kg^{-1}$. 闷烧状态下，3 种蜂窝煤 PM_{10} 排放因子均发生明显变化，HB 和 GZ 均降低至 1.59 $g\cdot kg^{-1}$ 和 2.67 $g\cdot kg^{-1}$，NMG 却增至 3.49 $g\cdot kg^{-1}$. 对于不同产地蜂窝煤，不同燃烧条件下，对于颗粒物的减排效果不同.

Chen 等[38, 39]基于全流烟气稀释系统测量了挥发分为 8.09% ~38.42% 的 9 种块煤以及不同成熟

表 2　民用煤燃烧排放 $PM_{0.43}$ 中重金属的排放因子[1)] /mg·kg⁻¹

Table 2　Emission factors of heavy metals from residential coal in $PM_{0.43}$/mg·kg⁻¹

组分	HB(F)	GZ(F)	NMG(F)	HB(S)	GZ(S)	NMG(S)	XJ(K)	NMG(K)	GZ(K)	HB(K)
V	0.0791	0.1159	0.0315	0.0460	0.0775	0.0537	0.2097	0.1173	0.0304	0.0354
Cr	0.0443	0.0365	0.0062	0.0256	0.0224	0.0229	0.1797	0.0300	0.0085	0.0155
Mn	0.0213	0.0274	0.0029	0.0153	0.0152	0.0197	0.0874	0.0125	0.0042	0.0112
Co	0.0007	0.0005	0.0001	0.0005	0.0010	0.0007	0.0057	0.0004	0.0001	0.0005
Ni	0.0255	0.0156	0.0018	0.1023	0.2636	0.4418	0.1498	0.0275	0.0116	0.0298
Cu	0.0851	0.0339	0.0086	0.0234	0.0288	0.0276	0.2472	0.0247	0.0104	0.0279
Zn	6.6128	0.4950	0.2594	0.1315	0.2476	0.1736	3.6698	0.2496	0.1096	0.4405
As	0.1277	0.0599	0.0145	0.0248	0.0352	0.0252	0.1198	0.0424	0.0110	0.0149
Sb	0.0519	0.0040	0.0012	0.0013	0.0030	0.0014	0.0107	0.0005	0.0005	0.0016
Cd	0.0315	0.0025	0.0013	0.0053	0.0052	0.0031	0.0130	0.0009	0.0010	0.0011
Pb	4.1107	0.1693	0.1003	0.0438	0.3675	0.0868	0.6241	0.0499	0.0207	0.1179
重金属	11.19	0.96	0.43	0.42	1.07	0.86	5.32	0.56	0.21	0.70
$PM_{0.43}$	404.3	1226.0	695.8	632.7	450.9	848.2	2086.1	2153.2	969.7	175.4

1) F 表示蜂窝煤明烧；S 表示蜂窝煤闷烧；K 表示块煤明烧，下同

度煤制成的蜂窝煤 PM_{10} 排放因子，9 种块煤 PM_{10} 排放因子为 0.62～37.81 g·kg⁻¹，蜂窝煤 PM_{10} 排放因子为 1.32～19.55 g·kg⁻¹，蜂窝煤能有效减少颗粒物的排放. 本研究 2 种烟煤以及蜂窝煤颗粒物排放因子与 Chen 的结果近似，蜂窝煤颗粒物排放因子小于块煤的排放因子. 2 种无烟煤 PM_{10} 排放因子相差近十倍. 其他一些研究中[36,40～43]，块煤 PM_{10} 排放因子变化范围从 1.04～12.0 g·kg⁻¹，蜂窝煤 PM_{10} 排放因子则是在 0.06～5.42 g·kg⁻¹ 之间变化. 与这些研究相比，本研究结果偏大. 上述研究煤炭来源主要是山西、北京、河南、宁夏以及天津等地，与本研究用煤来源不同，而且不同地区蜂窝煤制造工艺也不同，这可能是造成差异的主要原因.

2.2　分级颗粒物中重金属排放因子

本研究测得 V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Sb 和 Pb 等 11 种重金属在粒径 0.43 μm、2.1 μm 粒径段排放因子，见表 2 和表 3. 4 种块煤以及 3 种蜂窝煤两种燃烧状态下重金属总排放因子变化范围较大，对于 $PM_{0.43}$ 上无烟煤 GZ(K) 重金属总排放因子最小，为 0.21 mg·kg⁻¹；蜂窝煤 HB(F) 重金属排放因子最大，为 11.19 mg·kg⁻¹，2.1 μm 粒径上重金属排放因子，XJ(K) 总重金属排放因子最高为 18.87 mg·kg⁻¹，GZ(K) 排放因子最小为 0.82 mg·kg⁻¹，10 μm 上重金属排放因子最高是 XJ(K) 为 32.35 mg·kg⁻¹，最小是 GZ(K) 为 1.46 mg·kg⁻¹.

Zn 和 Pb 是民用煤燃烧排放颗粒物中主要的重金属成分，4 种块煤燃烧排放 Zn 和 Pb 共占重金属总量的 53.16%～65.76%；3 蜂窝煤明烧排放 Zn 和 Pb 所占重金属含量最高可达 96.08%（0.43 μm）；对于蜂窝煤明烧状态下，Pb 和 Zn 是蜂窝煤燃烧排放量最大的两种重金属，HB、GZ 和 NMG 明烧排放重金属质量分数在 0.43 μm 上分别占 96.08%、69.19% 和 83.65%；在 2.1 μm 上分别占 90.33%、69.25% 和 77.91%.

在闷烧状态下，Zn 和 Pb 的比重下降，而 Ni 在蜂窝煤闷烧排放重金属中的比重上升，在 0.43 μm 上 HB、GZ 和 NMG 蜂窝煤分别由 0.23%、1.63% 和 0.42% 上升至 24.95%、51.98% 和 24.90%；在 2.1 μm 上由 1.03%、3.48% 和 1.68% 上升至 30.29%、44.55% 和 35.99%. 因此 Ni 是蜂窝煤闷烧排放颗粒物中主要的重金属成分.

此外位于 0.43 μm 和 2.1 μm 重金属排放因子虽略小于 PM_{10} 的排放因子，但 0.43 μm 和 2.1 μm 上质量分数较高，因此细粒径段上重金属更易进入人体器官，增加健康风险. Oros[44] 的研究有类似的结论，燃煤闷烧时 PAHs 的排放因子高出明烧 PAHs 排放因子 2 个数量级；Roden 等[45] 对木柴燃烧进行在线实时的检测，由于在闷烧无火焰的情况下进行,挥发分不能有效地消耗，会由气态向颗粒物进行转化. 因此闷烧会增加污染组分的排放，梁云平[46] 对中国北方农村地区进行燃煤在线监测，发现块煤，蜂窝煤，煤饼闷烧时分别是明烧的 17 倍、394 倍和 129 倍. 由此蜂窝煤闷烧时，颗粒物排放因子可能减小，但可能不利于民用燃煤重金属污染物的排放. 可能导致农村冬季夜间闷烧取暖时重金属（如 Ni 等）排放量远高于白天.

蜂窝煤重金属排放因子均高于同产地块煤的排

放因子，蜂窝煤可能减少颗粒物的排放，但对于蜂窝煤重金属排放却远高于块煤，因此在大力推广民用型煤的时候，应该对蜂窝煤等重金属污染物所引起的问题加以考虑. 此外，对于0.43 μm 上蜂窝煤和块煤重金属排放因子对比发现，蜂窝煤相较于块煤对于超细颗粒物的减排起到的效果有限，并且由于各地区蜂窝煤工艺不同，可能是导致各蜂窝煤排放因子在各粒径段排放因子差异较大的原因.

表 3 民用煤燃烧排放 $PM_{2.1}$ 中重金属的排放因子/$mg \cdot kg^{-1}$

Table 3 Emission factors of heavy metals from residential coal in $PM_{2.1}$/$mg \cdot kg^{-1}$

组分	HB(F)	GZ(F)	NMG(F)	HB(S)	GZ(S)	NMG(S)	XJ(K)	NMG(K)	GZ(K)	HB(K)
V	0.3319	0.4533	0.1238	0.1768	0.2908	0.2075	0.7739	0.7789	0.1248	0.1568
Cr	0.1719	0.3126	0.0325	0.0928	0.0791	0.2044	2.8310	0.7090	0.0335	0.0519
Mn	0.0919	0.1133	0.0147	0.0708	0.0583	0.0631	0.6990	0.2606	0.0141	0.0300
Co	0.0036	0.0044	0.0004	0.0034	0.0028	0.0032	0.0593	0.0232	0.0004	0.0010
Ni	0.1898	0.1810	0.0219	0.6574	1.3101	1.2072	3.3278	0.9561	0.0475	0.0603
Cu	0.6162	0.2892	0.0311	0.1169	0.0761	0.1223	1.7825	0.5515	0.0304	0.0586
Zn	10.2043	2.5269	0.7645	0.7961	0.7589	0.5760	7.4644	4.6559	0.4421	1.0041
As	0.2945	0.2253	0.0547	0.0913	0.1262	0.0970	0.4019	0.3420	0.0463	0.0629
Sb	0.0787	0.0150	0.0031	0.0047	0.0072	0.0069	0.0294	0.0094	0.0013	0.0027
Cd	0.0487	0.0119	0.0037	0.0158	0.0130	0.0077	0.0345	0.0108	0.0043	0.0022
Pb	6.4171	1.0746	0.2484	0.1578	0.9347	0.2186	1.4704	0.8837	0.0737	0.1950
重金属	18.44	5.21	1.30	2.18	3.66	2.71	18.87	9.18	0.82	1.62
$PM_{2.1}$	5859.6	4153.2	1981.8	1593.2	2671.1	3489.00	14006.7	33515.7	4418.3	731.7

2.3 粒径分布特征

2.3.1 颗粒物粒径分布

民用燃煤排放颗粒物粒径段分布如图 1 所示，4 种块煤明烧除 HBK 中 $PM_{2.1}$ 占 PM_{10} 的 9.88%，其余 3 种 $PM_{2.1}$ 占总颗粒物 PM_{10} 的 46.30% ~ 67.15%，块煤在两种燃烧条件下，颗粒物分布存在差异，HB 和 NMG 蜂窝煤从明烧条件转化到闷烧条件下时，细颗粒物排放分别由 50.01%（HBF）、41.67%（NMG）减少至 27.30%（HBS）和 32.31%（NMGS）而 GZ 却呈现增长趋势，细颗粒物由 36.27% 上升至 61.73%. 由此可以看出不同地区，不同煤质通过不同工艺加工的蜂窝煤，在不同燃烧条件下，颗粒物排放特性存在巨大差异.

本研究块煤燃烧与蜂窝煤明烧排放的颗粒物中 $PM_{2.1}$ 占 PM_{10} 的质量分数存在差异平均，平均为 42.30%，小于 Shen 等[40]报道的 77%，但细粒子仍然是颗粒物总排放量重要组成部分.

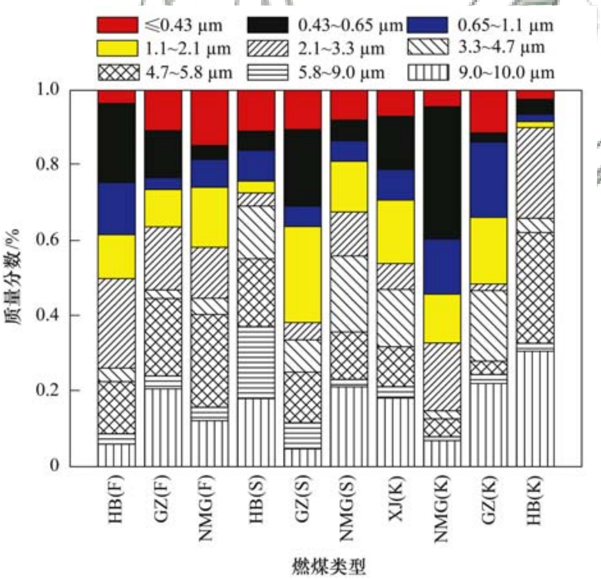

图 1 民用煤燃烧排放 PM_{10} 中颗粒物的粒径分布

Fig. 1 Particle matter size distribution of PM_{10} from residential coals

2.3.2 重金属粒径分布

根据表 5，民用煤燃烧排放 PM_{10} 中重金属不同粒径段的成分谱，重金属主要富集于细粒径段. 4 种块煤燃烧排放颗粒物的成分谱显示，XJ(K)燃烧排放的重金属含量最高，占颗粒物（PM_{10}）含量的 1.28%，位于 5.8 ~ 9.0 μm 下粒径段含量最高，所有无烟煤细颗粒物（$PM_{2.1}$）中重金属多富集在细颗粒物粒径上，GZK 和 HBK 分别占重金属总含量的 44.34% 和 85.05%；烟煤中 NMG(K)燃烧排放的重金属含量占颗粒物含量的 0.57%，3.3 ~ 4.7 μm 粒径段含量最多，占颗粒物含量的 0.15%，细颗粒物中重金属含量为 0.15%，占重金属总量的 26.71%；XJ(K)燃烧排放的颗粒物中重金属含量为 0.64%，5.8 ~ 9.0 μm 粒径段含量最高，为 0.29%，其次为 0.43 μm 以下，为 0.25%，其中细颗粒物中重金属质量分数为 0.64%，占重金属总量的 49.60%；4 种块煤燃烧排放重金属主要集中在细粒子（$PM_{2.1}$）中.

表 4　民用燃煤燃烧排放 PM_{10} 中重金属的排放因子/$mg \cdot kg^{-1}$

Table 4　Emission factors of heavy metals from residential coal in PM_{10}/$mg \cdot kg^{-1}$

组分	HB(F)	GZ(F)	NMG(F)	XJ(K)	NMG(K)	GZ(K)	HB(K)	HB(S)	NMG(S)	GZ(S)
V	0.665 5	1.160 5	0.321 4	2.084 5	2.341 7	0.271 0	0.364 0	0.447 0	0.523 1	0.670 3
Cr	0.409 4	0.634 3	0.088 2	4.835 7	1.398 0	0.072 5	0.100 6	0.225 0	0.385 0	0.250 0
Mn	0.259 2	0.243 2	0.054 8	1.203 3	0.475 1	0.028 9	0.049 9	0.178 9	0.129 4	0.167 0
Co	0.008 9	0.009 7	0.004 2	0.093 0	0.036 8	0.001 0	0.001 9	0.009 2	0.008 1	0.010 7
Ni	0.545 5	0.428 8	0.063 8	5.280 0	1.490 6	0.086 5	0.136 0	1.387 8	2.539 8	5.256 6
Cu	0.959 2	0.657 8	0.098 6	2.933 3	1.085 7	0.080 9	0.099 6	0.274 6	0.356 6	0.191 1
Zn	12.987 3	4.297 0	1.556 7	12.632 1	7.551 8	0.711 8	1.230 9	1.490 0	1.159 8	1.613 7
As	0.465 5	0.560 1	0.148 1	1.008 6	1.113 4	0.097 4	0.145 0	0.222 8	0.259 6	0.329 1
Sb	0.091 4	0.024 4	0.006 2	0.045 8	0.018 6	0.002 2	0.003 8	0.012 5	0.015 5	0.015 1
Pb	7.083 4	1.521 3	0.474 3	2.231 8	1.319 4	0.111 5	0.229 0	0.267 3	0.323 5	1.533 8
重金属	23.475 3	9.537 0	2.816 1	32.348 3	16.831 2	1.463 6	2.360 8	4.515 1	5.700 5	10.037 4
PM_{10}	11 706.441 7	11 450.456 9	4 756.114 5	30 430.37	49 911.27	8 593.020 1	7 408.076 4	5 834.941 1	10 798.457 3	4 327.087 5

HB、GZ 和 NMG 蜂窝煤明烧排放的重金属分别占颗粒物含量的 0.20%、0.08% 和 0.06%，并且在细粒径段 HB(F) 排放重金属含量远高于其他粒径段，最高占颗粒物含量的 0.10%，在细粒子中重金属含量占颗粒物中重金属含量的 78.40%，此外 GZ 和 NMG 蜂窝煤明烧排放的重金属特性与 HB 蜂窝煤明烧类似，细粒径段重金属分别占 54.89%、47.66%. 颗粒物富集在 0.65 ~ 1.1、0.43 ~ 0.65 μm 粒径段上，分别占重金属排放量的 43.64% 和 30.71%. 对于蜂窝煤闷烧，3 种蜂窝煤闷烧排放的重金属粗粒子粒径段含量有所增加，HB、GZ 和 NMG 闷烧排放的细粒子中重金属含量分别占颗粒物中重金属含量的 59.93%、24.47% 和 53.52%，因此蜂窝煤闷烧过程中重金属排放存在向粗颗粒物转化的趋势.

2.3.3　重金属排放因子粒径分布特征

图 2 给出了块煤燃烧、蜂窝煤明烧以及蜂窝煤闷烧 3 种状态下 V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Sb 和 Pb 等 11 种重金属排放因子粒径分布.

除 NMG 外，蜂窝煤重金属排放因子高于块煤明烧闷烧的排放因子，虽然块煤燃烧排放总排放因子是蜂窝煤明烧的 2 ~ 7 倍，然而对于 Zn、Cd、Sb 和 Pb 排放因子，蜂窝煤明烧远高于块煤，在 ≤0.43 μm 粒径段蜂窝煤明烧排放的 Zn、As 和 Cd 的排放因子是块煤燃烧的 1 ~ 2 倍，Sb 和 Pb 则均是块煤燃烧的 5 倍左右. 蜂窝煤明烧与蜂窝煤闷烧相比除 Ni 外，其余重金属排放因子整体上均大于蜂窝煤闷烧，其中 V、Cr、Mn、Cu、Zn、As、Cd、Sb 和 Pb 明烧排放因子是闷烧排放因子的 2 ~ 6 倍，Co 明烧排放因子与闷烧排放因子变化不大；Ni 各粒径段闷烧排放因子均大于明烧排放因子，各粒径段排放因子最大相差 20 倍，最小相差 3 倍，Ni 闷烧总排放因子是明烧总排放因子的近 7 倍.

本研究重金属排放因子粒径分布，块煤燃烧重金属排放因子主要分为 3 类：①Pb、Sb、Cd 和 Zn 为一类，这 4 种重金属在各粒径段上存在相似的分布特性，且在 0.43 μm 以及 0.65 μm 两个粒径段上存在明显峰值. 此外蜂窝煤排放出的这 4 种重金属同块煤相似，且在 0.43 μm 处蜂窝煤明烧排放因子最高. ②As 和 V 为一类，块煤的 As 和 V 拥有类似的排放因子分布特征，主要分布于 3.3 ~ 4.7 μm 处，且在 0.65 ~ 1.1 μm 处拥有峰值，在 1.1 ~ 2.1 μm 处存在谷值. 此外对于蜂窝煤而言，As 和 V 蜂窝煤明烧和闷烧的排放因子分布特征呈负相关，在 9 ~ 10、2.1 ~ 4.7、0.43 μm 以下等粒径段互为峰谷. ③ Cr、Mn、Cu、Ni、Co 为一类，5 种重金属都属于第四周期过渡金属，块煤中 5 种重金属排放因子分布十分类似，主要富集在 1.1 ~ 2.1 μm 之间，因此可能拥有共同的化合价，导致 5 种重金属排放因子变化趋势类似.

Shen 等[40] 运用 Andersen 九级采样器和碳平衡法得到了 3 种块煤和两种蜂窝煤燃烧排放颗粒物的粒径分布情况，其中两种块煤燃烧排放的颗粒物主要分布在 0.65 ~ 1.1 μm 粒径段，另外一种块煤和两种蜂窝煤则主要分布在小于 0.65 μm 的粒径段中，本研究除 V 和 Ni，其余重金属分布和 Shen 的研究结果相似，5 种煤燃烧排放的 $PM_{2.1}$ 占 PM_{10} 的质量分数超过 77%.

通过上述分类可以发现，蜂窝煤对某些物质并未起到减排的作用. 各地区蜂窝煤排放差异、蜂窝煤明烧闷烧排放差异以及蜂窝煤、块煤贡献差异可能与不同地区蜂窝煤制作工艺有关. 蜂窝煤在制作

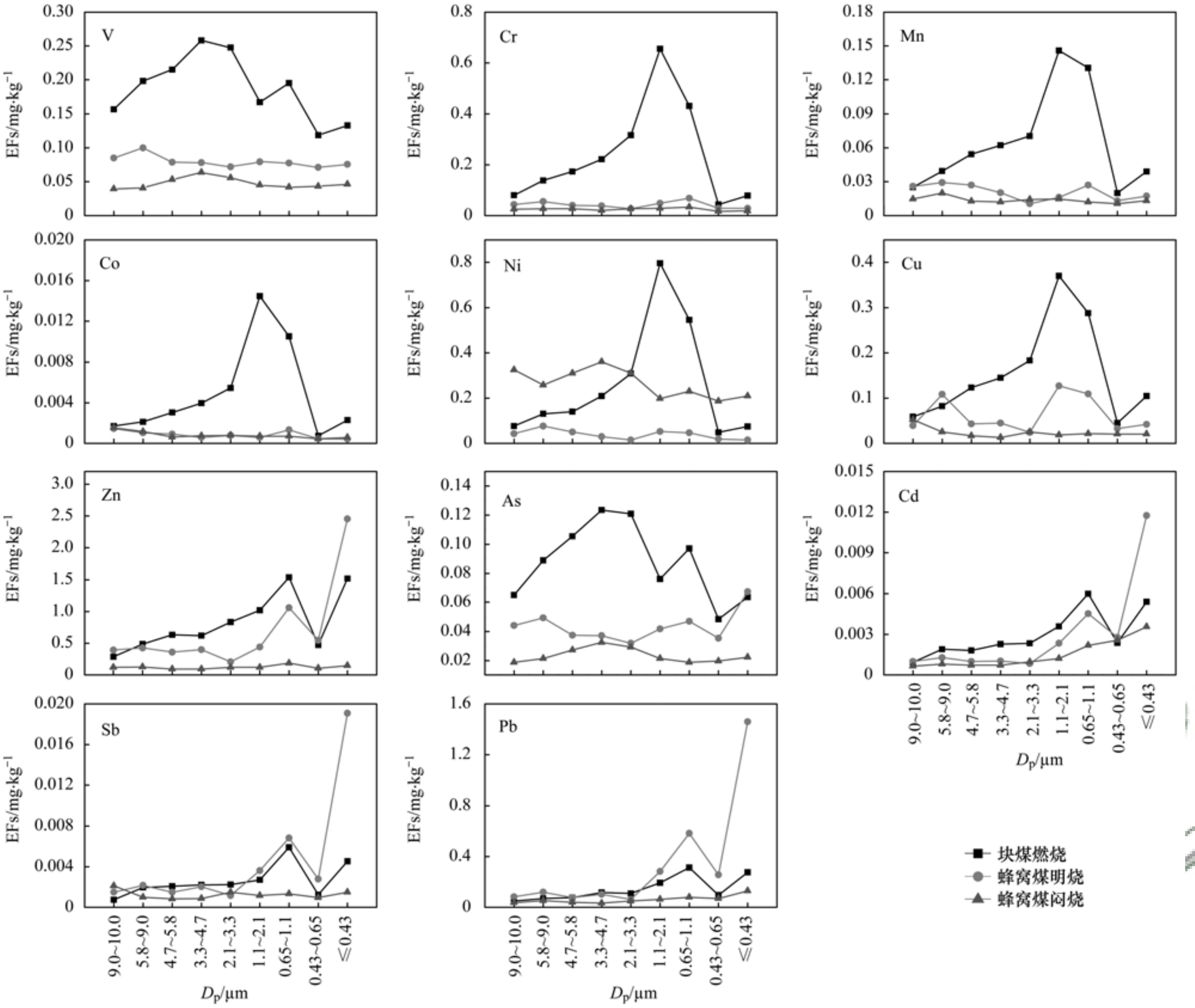

图 2 民用煤燃烧排放 PM_{10} 中重金属粒径分布

Fig. 2 Size distribution of heavy metals of PM_{10} from residential coal combustion

过程中，加入木炭粉、硝酸盐等作为助燃剂；加入拌煤黏土等作为黏合剂；加入固硫剂，如常见的三类固硫添加剂：氧化添加剂（Fe_2O_3、SiO_2、V_2O_5、Al_2O_3、TiO_2、ZnO 等）；碳酸盐固硫添加剂（K_2CO_3、Na_2CO_3、$SrCO_3$）；氯化物固硫添加剂（NaCl、KCl、$CaCl_2$、$FeCl_3$）[47]．这些物质的加入，导致型煤（FC%：20.97% ~40.08%）与块煤（FC%：35.37% ~85.32%）相比，碳含量明显降低，燃烧火焰温度低，可能不利于其它污染物的减排（如有机物），同时会引入新的污染物（如重金属）．Chen 等[41]的研究表明，相同产地的烟煤以型煤形式燃烧排放污染物和以块煤形式燃烧排放污染物相比，$PM_{2.5}$ 平均排放因子下降了 27%，EC 平均排放因子降低了 59%，但 OC 的排放因子却增加了 44%．刘海彪[35]的研究表明，蜂窝煤燃烧排放 $PM_{2.5}$ 中，Pb、Zn、As 和 Cu 的排放因子较高，分别为 27.1、16.8、0.99 和 0.97 mg·kg^{-1}，是块煤的 56、6、10 和 2 倍．由此可以初步推断，虽然型煤使用会降低 $PM_{2.5}$ 中 EC 的排放，但添加剂、氧化剂、黏合剂等的使用，导致型煤与块煤的燃料组成差异，两者燃烧温度发生变化，进而可能导致燃烧过程中不同污染物释放，因此蜂窝煤对多污染物的减排效果（尤其重金属）有待系统评估．

3 结论

（1）Zn 和 Pb 是民用煤燃烧排放颗粒物中主要的重金属成分，4 种块煤燃烧排放 Zn 和 Pb 共占重金属总量的 53.16% ~65.76%；3 种蜂窝煤明烧排放 Zn 和 Pb 所占重金属含量最高可达 96.08%（0.43 μm）；蜂窝煤闷烧使得 Ni 排放因子大幅度增

加，Ni 成为主要成分之一，共占重金属总量 30.70% ~52.36%. 因此燃烧方式影响颗粒物中重金属组分含量.

(2)除 Ni 元素外，块煤和蜂窝煤明烧重金属排放因子均高于蜂窝煤闷烧排放因子，蜂窝煤明烧总排放因子是闷烧的 2 ~9 倍. 蜂窝煤明烧与块煤重金属排放因子最高的粒径段都分布在 1.1 μm 以下，而蜂窝煤闷烧排放的重金属则主要分布在 5.8 ~10 μm 粒径段，因此在闷烧燃烧方式下，重金属富集于粗颗粒物上.

(3)根据重金属富集粒径段的不同，可以将 11 种重金属分为三类，各自对应的峰值粒径段分别为 5.8 ~10 μm(As 和 V)，1.1 ~2.1 μm(Cr、Mn、Cu、Ni 和 Co)和≤0.43 μm(Pb、Sb、Cd 和 Zn)，其中第二类元素均属于第四周期过渡金属元素，表现出相似的燃烧释放特征.

(4)蜂窝煤使用会降低颗粒物的排放，但添加剂、氧化剂、黏合剂等的使用，在较低温度下，使细粒径段上富集较多的有毒物质，从而增加 Pb、Sb、V 等重金属在细颗粒物上的富集和排放，因此蜂窝煤可能不利于某些重金属的减排，蜂窝煤对多种污染物的减排效果(尤其重金属)有待系统评估.

(5)本研究只讨论了在一定稀释倍数下不同块煤和蜂窝煤的重金属排放因子，未讨论不同炉型以及不同稀释倍数对排放因子的影响，未来会对炉型和不同稀释倍数下排放因子进行更加细致地研究.

参考文献:

[1] 陈颖军，姜晓华，支国瑞，等. 我国民用燃煤的黑碳排放及控制减排[J]. 中国科学 D 辑：地球科学，2009，**39**(11)：1554-1559.
Chen Y J, Jiang X H, Zhi G R, *et al*. Black carbon emissions from residential coal combustion and reduction strategy [J]. Science in China Series D: Earth Sciences, 2009, **39** (11): 1554-1559.

[2] 于国光，王铁冠，吴大鹏. 薪柴燃烧源和燃煤源中多环芳烃的成分谱研究[J]. 生态环境，2007，**16**(2)：285-289.
Yu G G, Wang T G, Wu D P. Study on fingerprints of PAHs from the combustion of bavin and coal [J]. Ecology and Environment, 2007, **16**(2): 285-289.

[3] Junninen H, Mønster J, Rey M, *et al*. Quantifying the impact of residential heating on the urban air quality in a typical European coal combustion region [J]. Environmental Science & Technology, 2009, **43**(20): 7964-7970.

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

[5] Tian L W, Lucas D, Fischer S L, *et al*. Particle and gas emissions from a simulated coal-burning household fire pit[J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42** (7): 2503-2508.

[6] Lan Q, Chapman R S, Schreinemachers D M, *et al*. Household stove improvement and risk of lung cancer in Xuanwei, China [J]. Journal of the National Cancer Institute, 2002, **94**(11): 826-835.

[7] Tian S L, Pan Y P, Wang Y S. Size-resolved source apportionment of particulate matter in urban Beijing during haze and non-haze episodes[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016, **16**(1): 1-19.

[8] Li W J, Xu L, Liu X H, *et al*. Air pollution-aerosol interactions produce more bioavailable iron for ocean ecosystems[J]. Science Advances, 2017, **3**(3): e1601749.

[9] Chen S R, Xu L, Zhang Y X, *et al*. Direct observations of organic aerosols in common wintertime hazes in North China: insights into direct emissions from Chinese residential stoves[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2017, **17**(2): 1259-1270.

[10] Huang R J, Zhang Y L, Bozzetti C, *et al*. High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China[J]. Nature, 2014, **514**(7521): 218-222.

[11] Hu W W, Hu M, Yuan B, *et al*. Insights on organic aerosol aging and the influence of coal combustion at a regional receptor site of central eastern China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, 2013, **13**(4): 10809-10858.

[12] Sun Y L, Du W, Fu P Q, *et al*. Primary and secondary aerosols in Beijing in winter: sources, variations and processes [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016, **16** (13): 8309-8329.

[13] Andersson A, Deng J J, Du K, *et al*. Regionally-varying combustion sources of the january 2013 severe haze events over Eastern China[J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(4): 2038-2043.

[14] Yang H N, Chen J, Wen J J, *et al*. Composition and sources of $PM_{2.5}$ around the heating periods of 2013 and 2014 in Beijing: Implications for efficient mitigation measures [J]. Atmospheric Environment, 2016, **124**: 378-386.

[15] Liu J, Mauzerall D L, Chen Q, *et al*. Air pollutant emissions from Chinese households: A major and underappreciated ambient pollution source [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2016, **113** (28): 7756-7761.

[16] 张高丽. 张高丽在北京市调研大气污染防治工作[EB/OL]. http://cpc.people.com.cn/n1/2016/0104/c64094-28011127.html, 2016-01-04.

[17] 杨婧，郭晓爽，滕曼，等. 我国大气细颗粒物中金属污染特征及来源解析研究进展[J]. 环境化学，2014，**33**(9)：1514-1521.
Yang J, Guo X S, Teng M, *et al*. A review of atmospheric fine particulate matter associated trace metal pollutants in China[J]. Environmental Chemistry, 2014, **33**(9): 1514-1521.

[18] Tian H Z, Wang Y, Xue Z G, *et al*. Trend and characteristics of atmospheric emissions of Hg, As, and Se from coal combustion in China, 1980-2007 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, **10**(23): 11905-11919.

[19] Rizzio E, Giaveri G, Arginelli D, *et al*. Trace elements total

content and particle sizes distribution in the air particulate matter of a rural-residential area in north Italy investigated by instrumental neutron activation analysis[J]. Science of the Total Environment, 1999, **226**(1): 47-56.

[20] 方凤满. 中国大气颗粒物中金属元素环境地球化学行为研究[J]. 生态环境学报, 2010, **19**(4): 979-984.
Fang F M. Research on environmental geochemistry of metal elements in atmospheric particles in China[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2010, **19**(4): 979-984.

[21] 林俊, 刘卫, 李燕, 等. 上海市郊区大气细颗粒和超细颗粒物中元素粒径分布研究[J]. 环境科学, 2009, **30**(4): 982-987.
Lin J, Liu W, Li Y, *et al*. Elemental size distribution of airborne fine and ultrafine particulate matters in the suburb of Shanghai, China[J]. Environmental Science, 2009, **30**(4): 982-987.

[22] 徐宏辉, 王跃思, 温天雪, 等. 北京市大气气溶胶中金属元素的粒径分布和垂直分布[J]. 环境化学, 2007, **26**(5): 675-679.
Xu H H, Wang Y S, Wen T X, *et al*. Size distributions and vertical distributions of metal elements of atmospheric aerosol in Beijing[J]. Environmental Chemistry, 2007, **26**(5): 675-679.

[23] 姚琳, 廖欣峰, 张海洋, 等. 中国大气重金属污染研究进展与趋势[J]. 环境科学与管理, 2012, **37**(9): 41-44.
Yao L, Liao X F, Zhang H Y, *et al*. Progress and trend of atmospheric heavy metal pollution in China[J]. Environmental Science and Management, 2012, **37**(9): 41-44.

[24] Hu X, Zhang Y, Ding Z H, *et al*. Bioaccessibility and health risk of arsenic and heavy metals (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and Mn) in TSP and $PM_{2.5}$ in Nanjing, China[J]. Atmospheric Environment, 2012, **57**: 146-152.

[25] Hu Z J, Shi Y L, Niu H Y, *et al*. Synthetic musk fragrances and heavy metals in snow samples of Beijing urban area, China[J]. Atmospheric Research, 2012, **104-105**: 302-305.

[26] 邵龙义, 杨园园, 吴明远, 等. 宣威肺癌高发村室内PM_{10}的氧化性损伤能力及其与微量元素的关系[J]. 环境与健康杂志, 2008, **25**(12): 1094-1096.

[27] 周林, 邵龙义, 宋晓焱, 等. 宣威肺癌高发区室内PM_{10}的生物活性研究[J]. 毒理学杂志, 2009, **23**(6): 439-441.
Zhou L, Shao L Y, Song X Y, *et al*. Investigation of the bioreactivity of indoor PM_{10} in Xuanwei, China[J]. Journal of Toxicology, 2009, **23**(6): 439-441.

[28] 岳龙清, 岳子玉, 罗德礼, 等. 钒及其化合物的安全防护及应急处理[A]. 见: 第二届全国危险物质与安全应急技术研讨会论文集[C]. 成都: 中国工程物理研究院材料研究所, 2013. 465-476.

[29] 田贺忠, 曲益萍. 2005年中国燃煤大气砷排放清单[J]. 环境科学, 2009, **30**(4): 956-962.
Tian H Z, Qu Y P. Inventories of atmospheric arsenic emissions from coal combustion in China, 2005[J]. Environmental Science, 2009, **30**(4): 956-962.

[30] 田贺忠, 曲益萍, 王艳, 等. 2005年度中国燃煤大气硒排放清单[J]. 中国环境科学, 2009, **29**(10): 1011-1015.
Tian H Z, Qu Y P, Wang Y, *et al*. Atmospheric selenium emission inventories from coal combustion in China in 2005[J]. China Environmental Science, 2009, **29**(10): 1011-1015.

[31] 田贺忠, 赵丹, 何孟常, 等. 2005年中国燃煤大气锑排放清单[J]. 中国环境科学, 2010, **30**(11): 1550-1557.
Tian H Z, Zhao D, He M C, *et al*. Atmospheric antimony emission inventories from coal combustion in China in 2005[J]. China Environmental Science, 2010, **30**(11): 1550-1557.

[32] Tian H Z, Lu L, Cheng K, *et al*. Anthropogenic atmospheric nickel emissions and its distribution characteristics in China[J]. Science of the Total Environment, 2012, **417-418**: 148-157.

[33] 蒋靖坤, 郝吉明, 吴烨, 等. 中国燃煤汞排放清单的初步建立[J]. 环境科学, 2005, **26**(2): 34-39.
Jiang J K, Hao J M, Wu Y, *et al*. Development of mercury emission inventory from coal combustion in China[J]. Environmental Science, 2005, **26**(2): 34-39.

[34] Reff A, Bhave P V, Simon H, *et al*. Emissions inventory of $PM_{2.5}$ trace elements across the United States[J]. Environmental Science & Technology, 2009, **43**(15): 5790-5796.

[35] 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.

[36] 孔少飞, 白志鹏, 陆炳. 民用燃料燃烧排放$PM_{2.5}$和PM_{10}中碳组分排放因子对比[J]. 中国环境科学, 2014, **34**(11): 2749-2756.
Kong S F, Bai Z P, Lu B. Comparative analysis on emission factors of carbonaceous components in $PM_{2.5}$ and PM_{10} from domestic fuels combustion[J]. China Environmental Science, 2014, **34**(11): 2749-2756.

[37] Butcher S S, Ellenbecker M J. Particulate emission factors for small wood and coal stoves[J]. Journal of the Air Pollution Control Association, 1982, **32**(4): 380-384.

[38] Chen Y J, Zhi G R, Feng Y L, *et al*. Measurements of emission factors for primary carbonaceous particles from residential raw-coal combustion in China[J]. Geophysical Research Letters, 2006, **33**(20): L20815.

[39] Chen Y J, Sheng G Y, Bi X H, *et al*. Emission factors for carbonaceous particles and polycyclic aromatic hydrocarbons from residential coal combustion in China[J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(6): 1861-1867.

[40] Shen G F, Yang Y F, Wang W, *et al*. Emission factors of particulate matter and elemental carbon for crop residues and coals burned in typical household stoves in China[J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44**(18): 7157-7162.

[41] Chen Y J, Tian C G, Feng Y L, *et al*. Measurements of emission factors of PM2.5, OC, EC, and BC for household stoves of coal combustion in China[J]. Atmospheric Environment, 2015, **109**: 190-196.

[42] Zhang Y X, Schauer J J, Zhang Y H, *et al*. Characteristics of particulate carbon emissions from real-world Chinese coal combustion[J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42**(14): 5068-5073.

[43] Bond T C, Covert D S, Kramlich J C, *et al*. Primary particle emissions from residential coal burning: Optical properties and size distributions[J]. Journal of Geophysical Research: Atmosphere, 2002, **107**(D21): 8347.

[44] Oros D R, Simoneit B R T. Identification and emission rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter[J]. Fuel, 2000, **79**(5): 515-536.

[45] Roden C A, Bond T C, Conway S, *et al*. Emission factors and real-time optical properties of particles emitted from traditional wood burning cookstoves [J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(21): 6750-6757.
[46] 梁云平, 张大伟, 林安国, 等. 北京市民用燃煤烟气中气态污染物排放特征[J]. 环境科学, 2017, **38**(5): 1775-1782.
Liang Y P, Zhang D W, Lin A G, *et al*. Emission characteristics of residential coal combustion flue gas in Beijing [J]. Environmental Science, 2017, **38**(5): 1775-1782.
[47] 张育函, 胡涵庆, 李金娟. 使用固硫添加剂减少煤燃烧 SO_2 排放的研究[J]. 中原工学院学报, 2010, **21**(3): 4-7.
Zhang Y H, Hu H Q, Li J J. Study on using sulfur additives to reduce SO_2 emission from coal combustion [J]. Journal of Zhongyuan University of Technology, 2010, **21**(3): 4-7.

HUANJING KEXUE Vol. 39 No. 4
Environmental Science (monthly) Apr. 15, 2018

CONTENTS