

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.10

第40卷 第10期

目次

京津冀区域重污染期间 PM _{2.5} 垂直分布及输送	肖致美, 徐虹, 李鹏, 唐遵, 陈魁, 杨宁, 郑乃源, 杨文, 邓小文 (4303)
肇庆市一次典型污染天气的污染物来源解析	常树诚, 廖程浩, 曾武涛, 杨柳林, 俞绍才, 陈雪, 郑剑平 (4310)
聊城市冬季 PM _{2.5} 中水溶性化合物的昼夜变化特征及来源解析	衣雅男, 侯战方, 孟静静, 燕丽, 王心培, 刘晓迪, 伏梦璇, 魏本杰 (4319)
沈阳市国三和国四排放标准不同车型柴油车 PM _{2.5} 和 PM ₁₀ 排放因子及碳组分源谱	赵雪艳, 王静, 祝胜男, 卞思思, 张宇, 王歆华, 殷宝辉, 杨文, 白志鹏 (4330)
城市生活垃圾露天焚烧排放 PM _{2.5} 中重金属污染特征及其暴露健康风险	程轲, 季婉婉, 郝炜伟, 王艳, 易鹏, 支国瑞, 张佳羽, 张洋, 张诗澜 (4337)
某工业城市大气颗粒物中 PAHs 的粒径分布及人体呼吸系统暴露评估	王娟, 郭观林, 秦宁, 侯荣, 杨敏, 康艺瑾, 段小丽 (4345)
南京城市大气氨-铵的高频演化及其气粒转化机制	邵生成, 常运华, 曹芳, 林煜棋, 范美益, 谢锋, 洪一航, 章炎麟 (4355)
广州地区大气棕色碳气溶胶吸收特性	李铸杰, 谭浩波, 郑军 (4364)
郑州市春季大气挥发性有机物污染特征及源解析	张翼翔, 尹沙沙, 袁明浩, 张瑞芹, 张猛, 于世杰, 李一丹 (4372)
基于原料类型及末端治理的典型溶剂使用源 VOCs 排放系数	梁小明, 陈来国, 孙西勃, 赵伟, 卢清, 孙家仁, 陈朋龙, 叶代启 (4382)
北京市典型溶剂使用行业 VOCs 成分谱	方莉, 刘明文, 陈丹妮, 李国昊, 王迪, 邵霞, 聂磊 (4395)
民用固体燃料源的 IVOCs 排放特征及燃烧温度的影响	卢雅静, 冯艳丽, 钱哲, 韩勇, 陈颖军 (4404)
利用地面观测资料和 AIRS 卫星资料评估 MACC 再分析臭氧数据中国地区的适用性	王闰芳, 马晓丹, 赵天良, 王红磊, 丁涵, 郑小波 (4412)
镁铝水滑石衍生复合氧化物的 COS 水解性能	魏征, 张鑫, 张凤莲, 蒋国霞, 张雨萌, 周化兵, 郝郑平, 解强 (4423)
长江源区大气降水化学特征及离子来源	汪少勇, 何晓波, 吴锦奎, 丁永建, 胡召富, 王利辉, 杨贵森 (4431)
连续极端降雨对东江流域水质影响分析	车蕊, 林澍, 范中亚, 李文静, 曾凡棠, 毛本健, 石雷, 黄志伟 (4440)
基于湖泊与出入湖水水质关联性研究:以鄱阳湖为例	黄冬凌, 倪兆奎, 赵爽, 张波涛, 冯明雷, 陈宏文, 李晓秀, 王圣瑞 (4450)
金泽水库上游来水及库区水质变化时空分布特征	刘明坤, 童俊, 胡波, 朱慧峰, 白晓慧 (4461)
太湖不同介质电导率时空变化特征	王瑞, 代丹, 张弛, 邓义祥, 何成达, 于涛 (4469)
大型浅水湖泊磷模型参数不确定性及敏感性分析	施媛媛, 李一平, 程月, 程一鑫 (4478)
基于 MODIS 影像的洪泽湖水生植被覆盖时空变化特征及影响因素分析	李娜, 施坤, 张运林, 龚志军, 查勇, 张毅博 (4487)
草型湖区沉积物营养盐分布与污染评价	张杰, 汪院生, 郭西亚, 朱金格, 邓建才 (4497)
太湖草型湖区沉积物中生物易降解物质组成与分布规律	祁闯, 方家琪, 张利民, 司泽君, 黄和笑, 王卓森, 李翔, 王磊, 王国祥 (4505)
淀山湖浮游动物群落时空分布特征及其与环境因子的关系	杜彩丽, 杨丽, 赵诣, 吴晓敏, 徐慕, 王丽卿, 张玮 (4513)
岩溶区不同土地利用下地下水碳同位素地球化学特征及生态意义	任坤, 潘晓东, 曾洁, 焦友军, 彭聪, 梁嘉鹏 (4523)
岩溶地下水化学对城镇化进程的时序响应	杨应增, 何守阳, 吴攀, 吴起鑫, 韩志伟, 罗维 (4532)
巴中北部岩溶山区地下水化学特征及演化分析	唐金平, 张强, 胡漾, 邵江, 何文君, 张宇 (4543)
δ-MnO ₂ /沸石纳米复合材料同时去除地下水中的铁锰氨氮	马文婕, 陈天虎, 陈冬, 刘海波, 程鹏, 张泽鑫, 陶琼, 张玉珠 (4553)
不同香蒲预处理方式对水平潜流人工湿地脱氮的强化效果	熊家晴, 卢学斌, 郑于聪, 王晓昌 (4562)
不同控制策略下短程硝化启动及运行工况优化	刘安迪, 赵凯亮, 刘宏, 黄利, 倪蓉, 陈永志 (4569)
启动三级 PN/A 颗粒污泥反应器处理高浓度氨氮废水	吉晓庆, 齐泽坤, 钱飞跃, 沈耀良, 王建芳 (4578)
聚丙烯环生物滴滤塔去除实际市政污水厂硫化氢性能及微生物群落分析	孙事昊, 贾沛沛, 陈凯琦, 彭永臻, 张亮 (4585)
典型工业区土壤多环芳烃污染特征及影响因素	冉宗信, 陈靖宇, 王亚婷, 邢智, 魏威, 余江 (4594)
5 种典型有机磷酸酯在水-土壤界面吸附特征及影响因素	何明靖, 杨志豪, 魏世强 (4604)
Cu ²⁺ 和 Pb ²⁺ 在 BS-12 两性修饰膨润土上的吸附及其交互作用	卜帅宾, 孟昭福, Sambath Yek, 张梦飞, 王腾, 任爽, 张凌恺 (4611)
滇东南峰丛洼地土壤重金属含量、来源及潜在生态风险评价	洪涛, 孔祥胜, 岳祥飞 (4620)
贵州罗甸北部喀斯特地区耕地土壤镉含量特征与风险评价	唐启琳, 刘秀明, 刘方, 汪花, 王世杰 (4628)
渝西地区镉轻度污染稻田安全利用技术	李娜, 贺红周, 冯爱煊, 李伟, 蒋珍茂, 魏世强 (4637)
不同作物对土壤中 Cd 的富集特征及低累积品种筛选	陈小华, 沈根祥, 白玉杰, 郭春霞, 钱晓雍, 顾海蓉, 胡双庆, 赵庆节, 王振旗, 付侃 (4647)
小麦和水稻对纳米硒的吸收和转运	王雅琦, 朱丽娜, 李奎, 王琪, 王康, 郭岩彬, 李花粉 (4654)
微塑料对小麦生长及生理生化特性的影响	廖苑辰, 娜孜依古丽·加合甫别克, 李梅, 王晓琳, 蒋丽娟 (4661)
药渣生物炭基质联合麦饭石对土壤-黑麦草体系的调控与机制	肖亮亮, 丁园 (4668)
磺胺甲噁唑污染土壤中微生物群落结构与抗生素抗性基因的分布特征	张海丰, 史明明, 孙艳梅, 程首涛, 高浩泽, 王旭明 (4678)
生活垃圾渗滤液处理过程中抗生素抗性基因的变化特征	黄福义, 周曙仡聃, 颜一军, 苏建强, 朱永官, 张炯 (4685)
有机肥施用对土壤有机碳组分和团聚体稳定性的影响	邵慧芸, 李紫玥, 刘丹, 李熠凡, 鲁璐, 王旭东, 张阿凤, 王彦丽 (4691)
灌水和生物炭施用对水稻土呼吸温度敏感性的影响	周鹏, 祁乐, 牛海东, 王子芳, 高明 (4700)
柑橘/大蒜套作下土壤 CO ₂ 排放及其效率对秸秆还田量的响应	游璟, 倪九派, 黄容, 张洋, 谢德体 (4708)
增温及秸秆施用对豆-麦轮作土壤微生物量碳氮及细菌群落结构的影响	张婷婷, 陈书涛, 王君, 王朝辉, 胡正华 (4718)
O ₃ 胁迫下冬小麦总初级生产力的损耗模拟	徐静馨, 郑有飞, 王圣, 王立稳, 赵秀勇, 麦博儒 (4725)
2000~2015 年中国地级市化肥使用量的时空变化特征	潘晓东, 李品, 冯兆忠, 段昌群 (4733)
《环境科学》征订启事 (4394)	《环境科学》征稿简则 (4449)
信息 (4584, 4593, 4653)	

民用固体燃料源的 IVOCs 排放特征及燃烧温度的影响

卢雅静¹, 冯艳丽^{1*}, 钱哲², 韩勇³, 陈颖军³

(1. 上海大学环境与化学工程学院, 环境污染与健康研究所, 上海 200444; 2. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 3. 复旦大学环境科学与工程系, 上海市大气颗粒物污染与防治重点实验室, 上海 200438)

摘要: 中等挥发性有机物 (intermediate-volatility organic compounds, IVOCs) 是近年备受关注的二次有机气溶胶的重要前体物, 但目前急需包括民用固体燃料燃烧在内的源排放数据. 本文选择两种成熟度不同的烟煤 (灵武煤和徐州煤) 和两种生物质 (稻秆和松木) 为研究对象, 结合石英管式炉和稀释通道开展 7 个温度点 (300 ~ 900℃, 以 100℃ 为间隔) 的燃烧实验, 采集和分析烟气中的 IVOCs, 探讨煤和生物质燃烧的 IVOCs 排放因子、组成以及燃烧温度的影响. 结果表明, 生物质燃烧的 IVOCs 平均排放因子 $[(483 \pm 182) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}]$ 比烟煤 $[(190 \pm 108) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}]$ 高 2.5 倍; 组成方面, 生物质和煤的 IVOCs 均以剩余 UCM 占主导 [分别为 $(81 \pm 11)\%$ 和 $(68 \pm 6)\%$], 而生物质排放的正构及支链烷烃占比明显低于烟煤, 但芳香烃略高; 燃烧温度对两类燃料的影响存在显著区别: 烟煤 (以灵武煤为例) 的 IVOCs 在 500℃ $[(340 \pm 113) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}]$ 比 900℃ $[(63 \pm 15) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}]$ 高 5.4 倍, 而生物质在 400 ~ 500℃ 和 800 ~ 900℃ 时呈现两个含量相当的峰值; 随着燃烧温度提升, 松木 IVOCs 中芳香烃的占比从 1% 增加到 29%, 剩余 UCM 则从 92% 降低到 61%, 烟煤的变化幅度则很小. 进一步结合校正燃烧效率对两类燃料和燃烧温度影响 IVOCs 排放的机理进行了解释.

关键词: 中等挥发性有机物 (IVOCs); 民用固体燃料; 校正燃烧效率 (MCE); 燃烧温度; 排放因子

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)10-4404-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201904118

Emission Characteristics of IVOCs from the Combustion of Residential Solid Fuels and the Impact of Burning Temperature

LU Ya-jing¹, FENG Yan-li^{1*}, QIAN Zhe², HAN Yong³, CHEN Ying-jun³

(1. Institute of Environmental Pollution and Health, School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 3. Shanghai Key Laboratory of Atmospheric Particle Pollution and Prevention (LAP), Department of Environmental Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200438, China)

Abstract: Intermediate-volatility organic compounds (IVOCs) are important precursors of secondary organic aerosols that have received much recent attention; however, there is a lack of emission data for IVOCs from combustion sources, especially for residential solid fuel combustion. In this study, two bituminous coals with different geological maturity (XZ and LW) and two biomass types (rice stalk and pinewood) were tested at seven temperature points (300-900℃ with an interval of 100℃) using a quartz tube furnace together with a dilution sampling system. The results showed that the averaged emission factor for IVOCs from biomass combustion $[(483 \pm 182) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}]$ was 2.5 times higher than that of bituminous coal combustion $(190 \pm 108) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. The remaining unresolved complex mixture (UCM) dominated the IVOC content for both biomass and coal combustions $(81\% \pm 11\%$ and $68\% \pm 6\%$, respectively). The fraction of normal and branched alkanes for biomass combustions was lower than for coal combustion, while the fraction of aromatics was higher. The effect of temperature on the emission of IVOCs and their composition was significantly different between the two types of fuel. The emission factor for IVOCs from coal (using LW as an example) at 500℃ $[(340 \pm 113) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}]$ was 5.4 times higher than at 900℃ $[(63 \pm 15) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}]$, while two comparable peaks are observed at 400-500℃ and 800-900℃. As the combustion temperature increased, the proportion of aromatic hydrocarbons in pinewood IVOCs increased from 1% to 29%, while the remaining UCM decreased from 92% to 61%. However, there was little variation for coal combustion. The effects of fuel type and temperature on the emission of IVOCs were further explained with respect to the modified combustion efficiency (MCE).

Key words: intermediate-volatility organic compounds (IVOCs); residential solid fuels; modified combustion efficiency (MCE); burning temperature; emission factor

我国城市或区域秋冬季频发的灰霾事件仍然是政府和公众关注的焦点问题^[1], 其中, 包括二次有机气溶胶 (SOA) 在内的颗粒物暴发增长是重要原因之一^[2]. 目前, SOA 的生成机理和来源依然存在很大的不确定性, 由模型计算得到的 SOA 产率远低于实际观测结果^[3,4]. 传统模型中挥发性有机物 (VOCs) 是最主要的 SOA 前体物^[5,6], 但近年的研

究表明, 中等挥发性有机化合物 (intermediate-volatile organic compounds, IVOCs) 也是 SOA 的重要前体物^[7-9]. Robinson 等^[10]在修正传统模型的同时

收稿日期: 2019-04-12; 修订日期: 2019-05-13

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41773114)

作者简介: 卢雅静 (1991 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向大气环境科学, E-mail: 823985290@qq.com

* 通信作者, E-mail: fengyanli@shu.edu.cn

加入 IVOCs 等前体物后,模型预测的低挥发性物质对人为源 SOA 的贡献由 25% 增加到 85%。Jathar 等^[11]使用老化反应的 VBS-IVOCs 模型进行模拟实验,使 SOA 产率大幅提升。Zhao 等^[12]在引入 IVOCs 模块后,发现 SOA 的模型预测值提升到了与实测值相当的水平。

IVOCs 是有效饱和浓度 c^* 在 $10^3 \sim 10^6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的一类有机物,挥发性大致与 $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{22}$ 正构烷烃相当,在常温下为气态^[9,10,13]。目前 IVOCs 的研究多集中在移动源(轻型汽油车、中型/重型柴油车和船舶等)的排放^[14~16],对民用固体燃料(煤和生物质)这类在我国非常重要的排放源的 IVOCs 实测数据缺乏关注。民用固体燃料在我国北方农村及城郊均被广泛用于烹饪和冬季采暖^[17,18]。该排放源排放了大量的细颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)、有机碳(OC)、元素碳(EC)、多环芳烃(PAHs)以及 VOCs 等多种污染物^[19~22],但 IVOCs 的排放缺乏实测数据。Czech 等^[23]通过飞行时间质谱在线观测到 IVOCs 在生物质燃烧中占比较重。Hodzie 等^[24]引入 S/IVOCs 后发现,模型预测的人为排放源及生物质燃烧的 S/IVOCs 产生的 SOA 占总 SOA 的 40%~60%。固体燃料燃烧排放的气相组成取决于燃料类型和燃烧温度等因素^[25~28]。Schauer 等^[29]对美国西部的针叶植物和灌木植物燃烧的研究表明,温度是生物质燃烧过程中 VOCs 排放的重要影响因素。Liu 等^[30]认为随着温度的升高会导致燃煤中 PAHs 排放的降低。Xu 等^[31]对煤热解过程的研究发现,VOCs 的释放主要受温度的影响。目前,相关研究主要集中在 VOCs 的排放及温度条件的影响,而对不同温度下固体燃料燃烧排放 IVOCs 的量及组成缺乏研究。

本文以两种不同成熟度的烟煤和两种生物质(稻秆和松木)为研究对象,结合石英管式炉和烟气稀释系统,对各燃料在 300~900℃ 范围内 7 个温度点(以 100℃ 为间隔)燃烧排放的 IVOCs 进行采集分析,探讨民用固体燃料燃烧的 IVOCs 排放因子和组成以及燃烧温度的影响,以期明确该排放源的 IVOCs 排放特征提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 样品的采集

本实验选取宁夏灵武和江苏徐州两个煤矿产出的地质成熟度不同的两种烟煤以及水稻秸秆和落叶松木两种生物质作为燃料(基本信息见表 1)。燃料准备:煤样磨碎至 60~100 目,生物质分解为 3~5 cm 长的小段,各燃料均烘干(105℃ 干燥 24 h)待用。

本实验在石英管式炉燃烧系统中进行。燃烧系统包括一根垂直石英管(直径 60 mm,长 1 100 mm)及管内的可升降样品台、管外缠绕的加热电阻丝及温控部件(可在室温到 1 200℃ 范围内准确控制起始温度,精度 0.5℃)和供气模块(瓶装干洁空气及流量控制)。燃烧系统与烟气稀释采样系统(FPS-4000,芬兰 Dekati 公司)连接,稀释冷却后的烟气分为 5 路,分别连接各型颗粒物监测/采样仪和 IVOCs 采样器。IVOCs 采样器为便携式多通道 IVOCs 自动采样器(上海昕霄环境科技有限公司),IVOCs 采样管为装填 Tenax TA 的不锈钢吸附管,采样流速为 $500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。采样管在使用前进行活化。采样结束后,采样管两端立即用密封帽密封,放在气密性良好的密封袋中保存,并置于 -18℃ 冰柜中待测。

表 1 煤和生物质的工业分析及元素分析结果¹⁾

Table 1 Industrial analysis and elemental analysis results for coal and biomass

燃料	工业分析/%			元素分析/%		
	水分(M_{ad})	灰分(A_{ad})	挥发分(V_{daf})	碳(C_{daf})	氢(H_{daf})	氮(N_{daf})
灵武烟煤	8.0	23.2	30.0	76.7	5.4	0.8
徐州烟煤	4.3	24.7	35.5	84.8	5.7	1.3
水稻秸秆	3.7	12.4	81.4	46.5	7.0	1.6
落叶松木	6.1	0.4	85.7	46.9	5.4	0.7

1) ad 为空气干燥基 (air dried basis); daf 为干燥无灰基 (dry ash-free basis)

本实验中,各燃料的起始燃烧温度控制为 300~900℃ 之间以 100℃ 为间隔的 7 个温度点。每次燃烧实验前,先将石英管式炉加热到指定温度,然后将燃料通过样品升降台提升到燃烧区开始燃烧。稀释系统前后的烟气组分(CO_2 、CO、 SO_2 、NO 和 NO_2)通过两台烟气分析仪(C600,意大利 Seitron 公司)进行在线监测,实时记录燃烧状态和烟气稀释倍数。当气态污染物(尤其是 CO_2 、CO 和 SO_2)的浓

度降至环境水平即认为燃烧过程结束,以模拟固体燃料的燃烧全过程。每个燃料及温度点的燃烧实验平行 2~3 次。每批实验均采集空气空白样品以检测燃烧系统和采样管的本底。

1.2 IVOCs 定量分析

IVOCs 检测采用热脱附-气相色谱/质谱联用仪(TD-GC/MSD,TD 为 GL Sciences OPTIC-4,GC/MSD 为 Agilent 6890A/5975C)。温控程序:IVOCs 样

品管在 TD 单元进行热解析(280℃, 3 min)进入色谱柱(HP-5MS, 30m × 0.25 μm × 0.25 mm), 然后调节 GC 的升温程序:60℃下保持 5 min, 再以 6℃·min⁻¹升至 300℃, 保持 8 min; MSD 的扫描方式为全扫, 质量范围为 50 ~ 400 u.

IVOCs 定量参考课题组已建立的方法^[32], 总体上将其划分为可单体识别组分和不能识别的复杂混合物(UCM). 其中, 可识别组分包括 11 个正构烷烃(*n*-C₁₂ ~ *n*-C₂₂)和 11 个芳香烃(萘、1-甲基萘、2-甲基萘、2,6-二甲基萘、蒽、苊、芴、菲、蒽、蒹和芘). 定量时, 先将样品的总离子流图按正构烷烃的保留时间依次划分为 11 个区间, 分别以一个正构烷烃为中心, 以该烷烃的响应值来计算该区间内总体 IVOCs 的质量; 再结合烷烃的碎片离子峰(C₄H₉⁺, *m/z* = 57)和芳香烃的分子离子峰及各标样的保留时间, 定量正构烷烃和芳香烃; UCM 的质量为每个区间内的总 IVOCs 质量减去可识别的正构烷烃和芳香烃的量; 由于大部分 UCM 是以支链和环状烷烃等化合物存在^[29], 可进一步将 UCM 分为未单体识别的支链烷烃(各区间中 *m/z* = 57 碎片峰的总质量减去正构烷烃)和剩余 UCM.

1.3 数据处理

IVOCs 排放因子, 即单位质量的固体燃料燃烧所排放的 IVOCs 质量(mg·kg⁻¹), 计算公式如下:

$$EF_{IVOCs} = \frac{M_{IVOCs} \times DR \times V \times R}{M \times v \times 1000} \quad (1)$$

式中, EF_{IVOCs} 为 IVOCs 的排放因子 (mg·kg⁻¹); M_{IVOCs} 为采样管中的 IVOCs 质量 (mg); DR 为进入稀释系统的烟气流量与稀释空气的比例 (即稀释倍数); V 为进入稀释系统的烟气流量 (L·min⁻¹), R 为进入稀释系统的烟气占管式炉总烟气流量的比例, M (kg) 为燃烧的燃料质量; v 为进入采样管的实际流量 (L·min⁻¹).

采用校正燃烧效率 (modified combustion efficiency, MCE) 表征实验过程中各燃料的实际燃烧状况^[33,34], 计算公式如下:

$$MCE = \frac{[CO_2]}{[CO_2] + [CO]} \quad (2)$$

式中, [CO] 和 [CO₂] 分别为烟气中的 CO₂ 和 CO 浓度. 通常情况下, MCE 大于 0.9 时, 燃烧过程以完全燃烧为主; MCE 小于 0.9 时, 燃烧过程以不完全燃烧为主^[35].

2 结果与讨论

2.1 煤和生物质燃烧的 IVOCs 排放因子及组成特征

通过各燃料在 300 ~ 900℃ 的 7 个温度点的 IVOCs 排放因子, 计算得到 4 种燃料的 IVOCs 平均排放因子 (见表 2). 其中, 徐州煤的 IVOCs 排放因子为 (205 ± 108) mg·kg⁻¹, 略高于灵武煤 [(176 ± 106) mg·kg⁻¹]; 松木的 IVOCs 排放因子为 (606 ± 172) mg·kg⁻¹, 是稻秆 [(360 ± 78) mg·kg⁻¹] 的 1.7 倍; 两种生物质的 IVOCs 平均排放因子 [(483 ± 182) mg·kg⁻¹] 比烟煤均值 [(190 ± 108) mg·kg⁻¹] 高 2.5 倍. 结合表 1 中各燃料的挥发分含量, 发现 IVOCs 排放因子与挥发分含量之间呈现较好的正相关关系: 徐州煤的挥发分含量 (V_{daf} = 35.5%) 高于灵武煤 (30.0%), 松木 (85.7%) 高于稻秆 (81.4%), 生物质的挥发分整体上远高于烟煤. 因此, 民用固体燃料燃烧源的 IVOCs 排放因子在较大程度上受燃料的挥发分含量控制. 这与该类源的挥发性有机物 (VOCs) 和颗粒态有机物 (如 EC、OC、PAHs 等) 排放因子随燃料的挥发分含量变化的趋势一致^[28,36]. 值得注意的是, 表 2 列出的各燃料的 IVOCs 排放因子是 7 个温度点的算术平均, 与实际燃烧排放因子可能存在一定差异, 因为后者通常是不同温度点的加权平均, 受控于实际燃烧条件.

表 2 各燃料的 IVOCs 及其组分的平均排放因子¹⁾/mg·kg⁻¹

Table 2 Average emissions factors for IVOCs and their components for each fuel/mg·kg⁻¹

燃料	项目	IVOCs 总量	可识别组分	UCM	正构烷烃	芳香烃	支链烷烃	剩余 UCM
灵武煤	平均值	175.7	30.7	145.0	13.4	17.3	25.4	119.6
	标准偏差	106.5	17.5	89.1	8.8	9.2	10.2	79.5
徐州煤	平均值	205.0	29.8	175.2	14.3	15.5	35.3	140.0
	标准偏差	108.4	14.4	94.2	10.2	4.9	18.5	79.4
烟煤	平均值	190.4	30.3	160.1	13.8	16.4	30.3	129.8
	标准偏差	108.4	16.0	92.9	9.6	7.4	15.7	80.1
稻秆	平均值	360.1	43.9	316.3	2.5	41.4	14.2	302.1
	标准偏差	78.3	38.9	67.1	1.2	39.7	6.0	64.3
松木	平均值	606.5	74.0	532.5	4.1	69.9	49.7	482.8
	标准偏差	171.8	51.1	205.1	0.9	50.4	6.8	208.2
生物质	平均值	483.3	58.9	424.4	3.3	55.6	31.9	392.5
	标准偏差	181.6	47.9	187.0	1.4	47.5	18.9	178.6

1) IVOCs 总量是可识别组分与不能单体识别组分的复杂混合物 (UCM) 之和; 可识别组分包括正构烷烃和芳香烃; UCM 包括支链烷烃和剩余 UCM 两部分

IVOCs 的组成包括可单体识别的正构烷烃和芳香烃,以及不可单体识别的支链烷烃和剩余 UCM 等 4 个部分,图 1 显示了 4 种燃料的 IVOCs 组成情况(各组分的排放因子详见表 2)。其中,两种烟煤和两种生物质之间分别具有较相似的组成比例,但煤与生物质之间存在显著差异。首先,剩余 UCM 均是主导组分,在两种煤排放的 IVOCs 中分别占 68.1% (灵武煤)和 68.3% (徐州煤),而在两种生物质中分别占 83.9% (稻秆)和 79.6% (松木),生物质远高于煤。其次,燃煤排放的正构烷烃占比(7.0% ~ 7.6%)和支链烷烃占比(14.4% ~ 17.2%)均显著高于生物质燃烧排放的正构烷烃(约 0.7%)和支链烷

烃(3.9% ~ 8.2%),但煤的芳香烃(7.5% ~ 9.9%)比生物质(约 11.5%)略低。第三,相比于两种烟煤之间的差异,松木的支链烷烃占比(8.2%)与稻秆(3.9%)的差异更显著。从表 2 可以看出,松木和稻秆的支链烷烃排放因子分别是 $(49.7 \pm 6.8) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $(14.2 \pm 6.0) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,相差 3.5 倍;类似地,松木的芳香烃比稻秆高 1.7 倍。这可能与松木更富含木质素有关:纤维素和半纤维素的热解多生成线状烷烃和烯烃,而木质素热解则易排放环状和含苯环的化合物^[37,38]。因此,除了燃料中挥发分含量的影响之外,燃料的结构组成也是影响 IVOCs 排放及组成的重要因素^[33,39]。

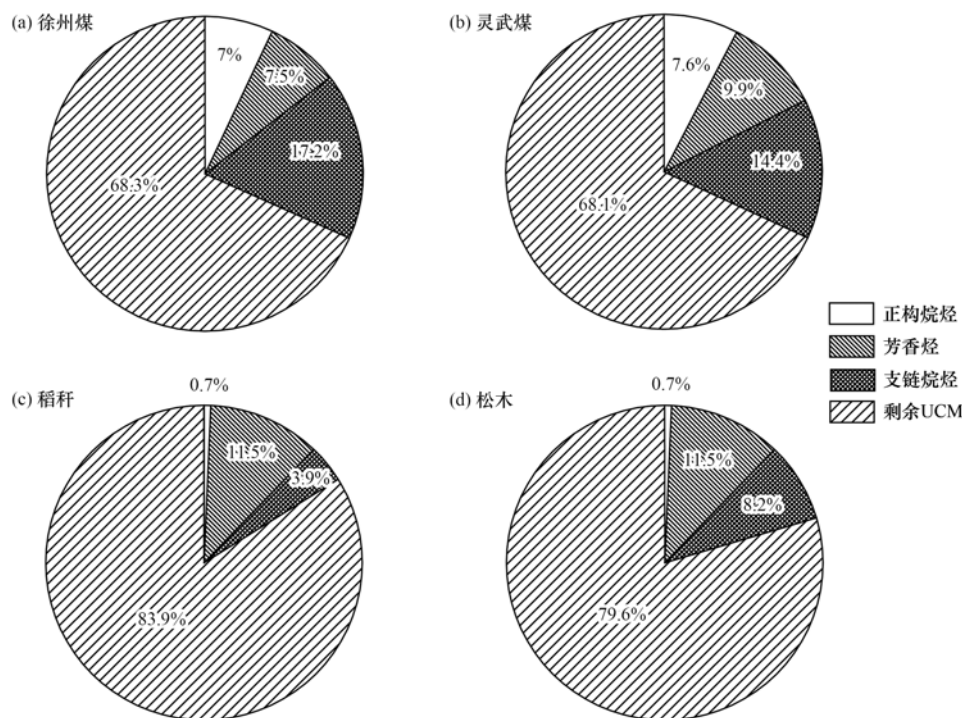


图 1 不同燃料 IVOCs 组分百分比

Fig. 1 Percentage composition of IVOCs for different fuels

2.2 燃烧温度对煤和生物质燃烧的 IVOCs 排放因子及组成的影响

4 种燃料在 300 ~ 900℃ 之间 7 个起始燃烧温度点的 IVOCs 排放因子见图 2。两种烟煤和两种生物质之间分别呈现较为一致的变化趋势,但煤与生物质之间差异明显。对于烟煤,低温条件下(300 ~ 600℃)的 IVOCs 排放因子显著高于高温条件(700 ~ 900℃),且在 500℃ 时达到最高值。徐州煤在 300 ~ 900℃ 的 IVOCs 排放因子的变化范围是 $(62 \pm 26) \sim (358 \pm 51) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,灵武煤的范围是 $(63 \pm 15) \sim (340 \pm 113) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,两种煤在 500℃ 比 900℃ 分别高 5.8 倍和 5.4 倍。生物质在低温(300 ~ 600℃)和高温(700 ~ 900℃)分别出现两个峰值,且两种生物质之间略有差异。稻秆的 IVOCs 排放因子

在 300 ~ 900℃ 的变化范围为 $(271 \pm 47) \sim (477 \pm 59) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,低温时的峰值(400℃, $442 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)是高温时峰值(800℃, $477 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)的 0.8 倍;松木的变化范围为 $(437 \pm 234) \sim (868 \pm 462) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,低温峰值(500℃, $868 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)是高温时峰值(900℃, $564 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)的 1.5 倍。这些变化将在下文中结合各燃料的实际燃烧效率进行深入讨论和解释。

燃烧温度对煤和生物质的 IVOCs 组成也表现出显著不同的影响。图 3 分别以灵武煤和松木为例进行比较。首先,灵武煤的剩余 UCM 排放因子在 500℃ 时达到最大值 $[(246 \pm 87) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}]$,900℃ 时最小 $[(34 \pm 11) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}]$,相差 7.2 倍;剩余 UCM 占比也是在 500℃ 和 900℃ 时分别达到最大值

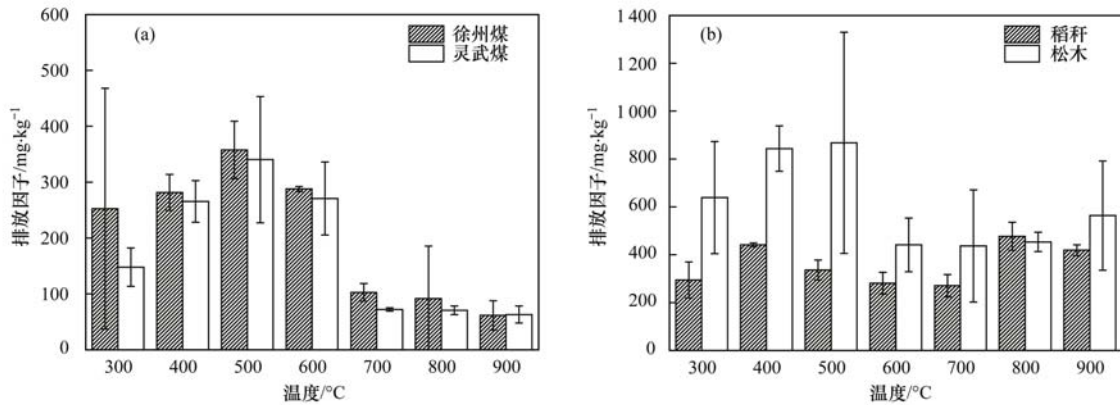


图2 不同温度下烟煤和生物质燃烧的IVOCs排放因子

Fig. 2 Emissions factors for IVOCs from bituminous and biomass burning at different temperatures

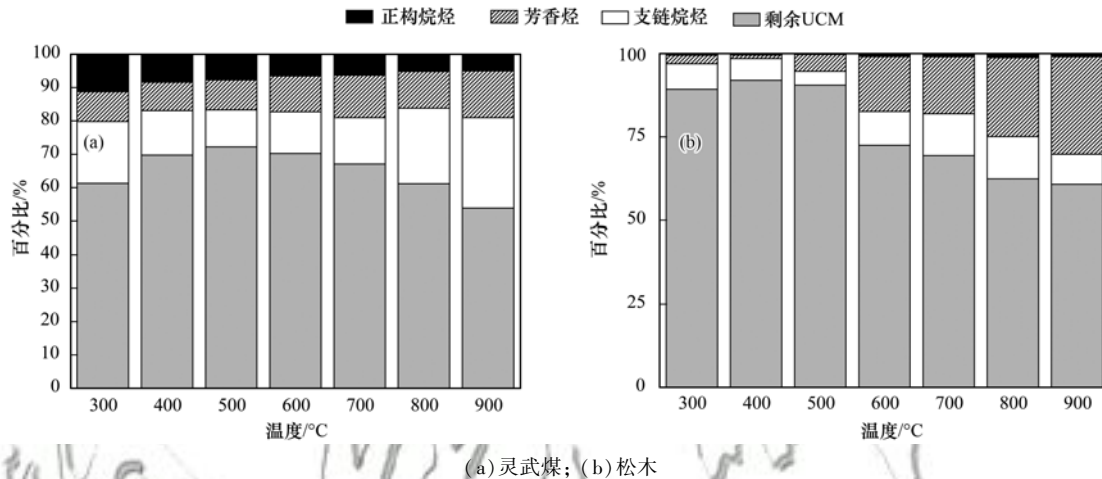


图3 不同温度下灵武煤和松木的IVOCs组分占比

Fig. 3 Proportion of IVOCs in LW coal and pine at different temperatures

(72%)和最小值(54%),相差1.3倍。松木的剩余UCM虽然在500℃时的排放因子最高[(785 ± 470) mg·kg⁻¹],比最低值[(283 ± 13) mg·kg⁻¹, 800℃]高2.8倍,但UCM占比在400℃最高,达92%,为900℃时最低值(61%)的1.5倍,可见松木IVOCs中剩余UCM的含量、占比及随温度的变异性均高于烟煤。其次,虽然灵武煤的正构烷烃占比随温度升高呈现下降趋势,但其总体占比较小,松木中正构烷烃占比更小(小于1%),可以忽略;另一方面,支链烷烃的占比随温度的变化趋势比较复杂:在烟煤中,900℃时占比最高(27%),是500℃时(11%)的2.4倍,在松木中,800℃时占比最高(13%),是500℃时(4%)的3.1倍。第三,灵武煤的芳香烃排放因子分别在500℃和800℃达到最大(30.6 mg·kg⁻¹)和最小值(7.8 mg·kg⁻¹),相差3.5倍,但两个温度点的占比则从9%上升到14%,与灵武煤的IVOCs整体排放因子随温度显著下降有关;松木中芳香烃的变化更为显著:400℃时的排放因子为(8.8 ± 3.3) mg·kg⁻¹,比900℃[(165 ± 71) mg·kg⁻¹]低18.7倍;两者的占比(400℃为1%,

900℃为29%)则相差28倍。芳香烃占比随温度升高(尤其是生物质燃烧)的情况值得重视,因为芳香烃相比于其它组分,具有更高的SOA转化能力。

2.3 MCE对民用固体燃料源IVOCs排放特征的影响

为了进一步探讨温度如何影响煤和生物质燃烧的IVOCs排放特征,根据燃烧过程中记录的CO和CO₂浓度,计算了各燃料的校正燃烧效率(MCE)。以MCE=0.9为界限,发现4种燃料均表现为:在300~600℃以不完全燃烧为主(MCE<0.9),在700~900℃以完全燃烧为主(MCE>0.9)。表3对各燃料两个温度段的IVOCs排放因子和组成进行比较。

从表3可见,灵武煤在300~600℃和700~900℃这2个温度段的IVOCs平均排放因子分别为(256 ± 83) mg·kg⁻¹和(69 ± 8) mg·kg⁻¹,徐州煤则分别为(295 ± 111) mg·kg⁻¹和(85 ± 35) mg·kg⁻¹,两种煤在低温燃烧条件分别是高温时的3.7倍和3.5倍。稻秆的两个温度段IVOCs平均排放因子分别为(339 ± 74) mg·kg⁻¹和(389 ± 93) mg·kg⁻¹,松木则分别为(698 ± 255) mg·kg⁻¹和(485 ± 118)

表 3 4 种燃料分两个温度段的 IVOCs 平均排放因子及其组成¹⁾

Table 3 Average emissions factors and composition of IVOCs for four fuels at two temperature zones

燃料	温度范围	IVOCs /mg·kg ⁻¹	质量分数/%					可识别组分	UCM
			正构烷烃	芳香烃	支链烷烃	剩余 UCM			
灵武煤	低温	256 ± 83	8.1	9.3	13.1	69.5	17.4	82.6	
	高温	69 ± 8	5.5	12.6	21.0	61.0	18.0	82.0	
徐州煤	低温	295 ± 111	7.6	6.6	17.1	68.7	14.1	85.9	
	高温	85 ± 35	4.0	12.3	17.6	66.1	16.4	83.6	
稻秆	低温	339 ± 74	0.9	4.4	5.0	89.7	5.4	94.6	
	高温	389 ± 93	0.4	19.7	2.7	77.2	20.1	79.9	
松木	低温	698 ± 255	0.5	5.1	6.6	87.8	5.6	94.4	
	高温	485 ± 118	1.0	23.9	11.2	63.9	24.9	75.1	

1) 低温和高温范围分别指 300 ~ 600℃ 和 700 ~ 900℃；可识别组分包括正构烷烃和芳香烃；UCM 包括支链烷烃和剩余 UCM

mg·kg⁻¹，两种生物质的低温和高温的差异分别是 0.9 倍和 1.4 倍，显著小于烟煤之间的差异，说明燃烧温度或燃烧效率对煤和生物质排放 IVOCs 有着不同的影响机制。Zhou 等^[40]在研究民用燃煤时发现，燃烧温度低于 600℃ 时，燃烧效率较低，大量挥发性有机化合物从燃烧区挥发，但当燃烧温度高于 600℃ 后燃烧效率迅速提高，煤的挥发性物质被迅速消耗殆尽，致使挥发性物质的排放量降低。Cheng 等^[41]利用热重分析曲线拟合方法，发现煤中挥发性物质的释放主要发生在 300 ~ 600℃ 之间，其中，烟煤的拟合最大值出现在 485℃。而生物质主要是由纤维素、半纤维素和木质素等交织形成的高聚合物，它们由于化学结构不同而具有不同的分解温度，纤维素的降解温度在 240 ~ 350℃，木质素则在 280 ~ 500℃ 降解^[37,42,43]。辛荣斌等^[44]对木屑燃烧的研究表明，在 400℃ 以下的燃烧反应以纤维素和半纤维素产生的挥发分的燃烧占主导；400 ~ 600℃ 的燃烧反应主要是木质素发生脱侧链和缩合反应，也可产生较多的挥发性物质，更高的温度则易导致芳烃类化合物生成。这些均与本实验的观测结果一致。

IVOCs 的组成方面，从表 3 可以看出，两种烟煤的 UCM 占比均超过 80%，且随温度或燃烧效率的提升变化不大，与之对应的是可识别组分（正构烷烃和芳香烃之和）占比均低于 20% 且较为稳定；生物质的情况则显著不同，UCM 占比随燃烧温度或效率的提升从 90% 以上大幅下降到 80% 以下，而可识别组分占比则增长约 4 倍。另一方面，虽然正构及支链烷烃的占比呈现较复杂的变化趋势，但芳香烃的占比随燃烧温度或效率的提升均表现为明显的上升态势，尤其是两种生物质，增长倍数均超过 4.5 倍，显著高于烟煤在 2 倍以内的变化。这些特征与各燃料的内部结构组成及其热稳定性有关：对于烟煤，由于富含苯环结构，在低温条件或以不

完全燃烧为主的情况下，芳香烃类化合物主要由煤的热解析造成自由态小分子等挥发性物质的释放及其在较高温度的聚合，易促进芳香族化合物的生成；但当温度升高或燃烧效率显著提升后，烟气中的芳香族物质将是在煤的小分子合成、大分子骨架裂解以及芳香化合物自身的热分解之间平衡的结果，致使生成量变化不明显^[45~47]。而 UCM 多由含氧化合物和支链及环烷烃组成^[29]，在低温时，煤首先分解具有较低键能的含氧和长链烷基，生成较多的支链烷烃，而温度升高后 UCM 可以吸收更多的能量，致使短链烷基断裂^[48]，造成其生成量的下降。生物质的组成较烟煤简单，主要由纤维素、半纤维素和木质素组成，这些物质在温度低时发生热解生成小分子有机化合物，以 UCM 为主，但随着温度或燃烧效率的上升，小分子有机物芳构化，导致 UCM 减少，但芳香烃大幅上升^[44]，以致于在高温条件下整体 IVOCs 排放因子没有出现类似烟煤的大幅下降趋势，对于富含木质素的薪柴燃烧尤其明显。因此，对于 IVOCs 排放控制而言，生物质特别是木柴在高温条件下燃烧易排放较高比例的芳香烃的问题值得重视。

3 结论

(1) 两种生物质的 IVOCs 平均排放因子是 (483 ± 182) mg·kg⁻¹，而两种烟煤平均为 (190 ± 108) mg·kg⁻¹，生物质比烟煤高 2.5 倍；组成方面，生物质和煤的 IVOCs 均以剩余 UCM 为主，分别是 81.2% ± 11.1% 和 68.2% ± 5.7%，但生物质排放的正构及支链烷烃占比明显低于烟煤，芳香烃占比则略高；IVOCs 排放因子不仅与燃料中挥发分含量相关，也与燃料的结构组成有关。

(2) 燃烧温度对 IVOCs 排放的影响显著，表现为随着温度升高，煤与生物质之间 IVOCs 排放存在明显的差异：对于烟煤，低温燃烧排放的 IVOCs 显

著高于高温,在 500℃ 比 900℃ 高 5 倍以上;生物质在 400 ~ 500℃ 和 800 ~ 900℃ 时呈现两个较为接近的峰值;组成方面,随着温度上升,松木的芳香烃占比从 1% 增加到 29%,剩余 UCM 从 92% 降低到 61%,烟煤也有类似的变化趋势,但幅度较小。

(3) 结合校正燃烧效率(MCE)的计算,发现 4 种燃料均表现为在低温时(300 ~ 600℃)以不完全燃烧为主(MCE < 0.9),高温时(700 ~ 900℃)以完全燃烧为主(MCE > 0.9)。其中,烟煤在低温燃烧时的 IVOCs 平均排放因子是高温时的 3.5 倍左右,生物质在两个温度段之间的差异很小;组成上,烟煤的 UCM 或可识别组分占比随温度或燃烧效率的提升较为稳定变化,但生物质的 UCM 占比从 90% 以上大幅下降到 80% 以下,可识别组分占比则增长约 4 倍,其中芳香烃增长 4.5 倍以上。这与各燃料的结构组成及其热稳定性差异有关。

参考文献:

- [1] Hu W, Hu M, Hu W W, *et al.* Seasonal variations in high time-resolved chemical compositions, sources, and evolution of atmospheric submicron aerosols in the megacity Beijing [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, **17** (16): 9979-10000.
- [2] 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.
- [3] Vutukuru S, Griffin R J, Dabdub D. Simulation and analysis of secondary organic aerosol dynamics in the South Coast Air Basin of California [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2006, **111** (D10): D10S12.
- [4] Ots R, Young D E, Vieno M, *et al.* Simulating secondary organic aerosol from missing diesel-related intermediate-volatility organic compound emissions during the Clean Air for London (ClearLo) campaign [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16** (10): 6453-6473.
- [5] Johnson D, Utembe S R, Jenkin M E, *et al.* Simulating regional scale secondary organic aerosol formation during the TORCH 2003 campaign in the southern UK [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, **6** (2): 403-418.
- [6] Jimenez J L, Canagaratna M R, Donahue N M, *et al.* Evolution of organic aerosols in the atmosphere [J]. *Science*, 2009, **326** (5959): 1525-1529.
- [7] Presto A A, Miracolo M A, Kroll J H, *et al.* Intermediate-volatility organic compounds: A potential source of ambient oxidized organic aerosol [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43** (13): 4744-4749.
- [8] Tkacik D S, Presto A A, Donahue N M, *et al.* Secondary organic aerosol formation from intermediate-volatility organic compounds: cyclic, linear, and branched alkanes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46** (16): 8773-8781.
- [9] Zhao Y L, Hennigan C J, May A A, *et al.* Intermediate-volatility organic compounds: a large source of secondary organic aerosol [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48** (23): 13743-13750.
- [10] Robinson A L, Donahue N M, Shrivastava M K, *et al.* Rethinking organic aerosols: semivolatile emissions and photochemical aging [J]. *Science*, 2007, **315** (5816): 1259-1262.
- [11] Jathar S H, Woody M, Pye H O T, *et al.* Chemical transport model simulations of organic aerosol in southern California: model evaluation and gasoline and diesel source contributions [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, **17** (6): 4305-4318.
- [12] Zhao B, Wang S X, Donahue N M, *et al.* Quantifying the effect of organic aerosol aging and intermediate-volatility emissions on regional-scale aerosol pollution in China [J]. *Scientific Reports*, 2016, **6**: 28815.
- [13] Donahue N M, Robinson A L, Stanier C O, *et al.* Coupled partitioning, dilution, and chemical aging of semivolatile organics [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40** (8): 2635-2643.
- [14] Cross E S, Sappok A G, Wong V W, *et al.* Load-dependent emission factors and chemical characteristics of IVOCs from a medium-duty diesel engine [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49** (22): 13483-13491.
- [15] Zhao Y L, Nguyen N T, Presto A A, *et al.* Intermediate volatility organic compound emissions from on-road diesel vehicles: chemical composition, emission factors, and estimated secondary organic aerosol production [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49** (19): 11516-11526.
- [16] Huang C, Hu Q Y, Li Y J, *et al.* Intermediate volatility organic compound emissions from a large cargo vessel operated under real-world conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52** (21): 12934-12942.
- [17] He L Y, Lin Y, Huang X F, *et al.* Characterization of high-resolution aerosol mass spectra of primary organic aerosol emissions from Chinese cooking and biomass burning [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10** (23): 11535-11543.
- [18] Duan X L, Jiang Y, Wang B B, *et al.* Household fuel use for cooking and heating in China: results from the first Chinese environmental exposure-related human activity patterns survey (CEERHAPS) [J]. *Applied Energy*, 2014, **136**: 692-703.
- [19] 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: Atmospheres*, 2002, **107** (D21): 8347.
- [20] Shen G F, Tao S, Wei S Y, *et al.* Field measurement of emission factors of PM, EC, OC, parent, nitro-, and oxypolycyclic aromatic hydrocarbons for residential briquette, coal cake, and wood in rural Shanxi, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47** (6): 2998-3005.
- [21] Zhang J, Smith K R, Ma Y, *et al.* Greenhouse gases and other airborne pollutants from household stoves in China: a database for emission factors [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34** (26): 4537-4549.
- [22] Lei Y, Zhang Q, He K B, *et al.* Primary anthropogenic aerosol emission trends for China, 1990-2005 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11** (3): 931-954.
- [23] Czech H, Sippula O, Kortelainen M, *et al.* On-line analysis of organic emissions from residential wood combustion with single-photon ionisation time-of-flight mass spectrometry (SPI-TOFMS) [J]. *Fuel*, 2016, **177**: 334-342.
- [24] Hodzic A, Jimenez J L, Madronich S, *et al.* Modeling organic aerosols in a megacity: potential contribution of semi-volatile and intermediate volatility primary organic compounds to secondary

- organic aerosol formation [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10**(12): 5491-5514.
- [25] Thomas S, Wornat M J. Polycyclic aromatic hydrocarbons from the co-pyrolysis of catechol and 1,3-butadiene[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2009, **32**(1): 615-622.
- [26] Shen G F, Chen Y C, Xue C Y, *et al.* Pollutant emissions from improved coal- and wood-fuelled cookstoves in rural households [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(11): 6590-6598.
- [27] Atiku F A, Mitchell E J S, Lea-Langton A R, *et al.* The impact of fuel properties on the composition of soot produced by the combustion of residential solid fuels in a domestic stove[J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, **151**: 117-125.
- [28] Li Q, Jiang J K, Zhang Q, *et al.* Influences of coal size, volatile matter content, and additive on primary particulate matter emissions from household stove combustion [J]. *Fuel*, 2016, **182**: 780-787.
- [29] Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, *et al.* Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C₁? C₂₉ organic compounds from fireplace combustion of wood[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**(9): 1716-1728.
- [30] Liu S Q, Wang C H, Zhang S J, *et al.* Formation and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) derived from coal seam combustion: a case study of the Ulanqab lignite from Inner Mongolia, northern China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012, **90-91**: 126-134.
- [31] Xu J Y, Zhuo J K, Zhu Y N, *et al.* Analysis of volatile organic pyrolysis products of bituminous and anthracite coals with single-photon ionization time-of-flight mass spectrometry and gas chromatography/mass spectrometry[J]. *Energy & Fuels*, 2017, **31**(1): 730-737.
- [32] 王攀攀, 李英杰, 张帆, 等. 上海洋山港环境空气 IVOCs 的浓度、组成和 G20 期间变化特征[J]. *地球化学*, 2018, **47**(3): 313-321.
- Wang P P, Li Y J, Zhang F, *et al.* Concentration, composition and variation of ambient IVOCs in Shanghai Port during the G20 summit[J]. *Geochimica*, 2018, **47**(3): 313-321.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] Urbanski S P. Combustion efficiency and emission factors for wildfire-season fires in mixed conifer forests of the northern Rocky Mountains, US[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(14): 7241-7262.
- [36] Wang Q, Geng C M, Lu S H, *et al.* Emission factors of gaseous carbonaceous species from residential combustion of coal and crop residue briquettes [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2013, **7**(1): 66-76.
- [37] 周顺, 徐迎波, 王程辉, 等. 比较研究纤维素、果胶和淀粉的燃烧行为和机理[J]. *中国烟草学报*, 2011, **17**(5): 1-9.
- Zhou S, Xu Y B, Wang X H, *et al.* A comparative study of the combustion behavior and mechanism of cellulose, pectin and starch[J]. *Acta Tabacaria Sinica*, 2011, **17**(5): 1-9.
- [38] Evtyugina M, Alves C, Calvo A, *et al.* VOC emissions from residential combustion of Southern and mid-European woods[J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **83**: 90-98.
- [39] Greenberg J P, Friedli H, Guenther A B, *et al.* Volatile organic emissions from the distillation and pyrolysis of vegetation [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, **6**(1): 81-91.
- [40] Zhou W, Jiang J K, Duan L, *et al.* Evolution of submicrometer organic aerosols during a complete residential coal combustion process[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(14): 7861-7869.
- [41] Cheng J, Zhang Y S, Wang T, *et al.* Thermogravimetric-Fourier transform infrared spectroscopy-gas chromatography/mass spectrometry study of volatile organic compounds from coal pyrolysis[J]. *Energy & Fuels*, 2017, **31**(7): 7042-7051.
- [42] Lv G J, Wu S B. Analytical pyrolysis studies of corn stalk and its three main components by TG-MS and Py-GC/MS[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, **97**: 11-18.
- [43] Lignens A, Windeisen E, Wegener G. Investigating the combustion behaviour of various wood species via their fire gases [J]. *Wood Science and Technology*, 2005, **39**(1): 49-60.
- [44] 辛荣斌. 生物质燃烧过程中挥发性有机物释放特性研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017.
- [45] Dong J, Li F, Xie K C. Study on the source of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) during coal pyrolysis by PY-GC-MS[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **243**: 80-85.
- [46] Wornat M J, Ledesma E B, Marsh N D. Polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of catechol (ortho-dihydroxybenzene), a model fuel representative of entities in tobacco, coal, and lignin [J]. *Fuel*, 2001, **80**(12): 1711-1726.
- [47] Poddar N B, Thomas S, Wornat M J. Polycyclic aromatic hydrocarbons from the co-pyrolysis of 1,3-butadiene and propyne [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2013, **34**(1): 1775-1783.
- [48] He K, Zhang S C, Mi J K, *et al.* The evolution of chemical groups and isotopic fractionation at different maturation stages during lignite pyrolysis[J]. *Fuel*, 2018, **211**: 492-506.

CONTENTS

Vertical Distribution and Transport of PM _{2.5} During Heavy Pollution Events in the Jing-Jin-Ji Region	XIAO Zhi-mei, XU Hong, LI Peng, <i>et al.</i> (4303)
Source Apportionment of Air Pollutants for a Typical Pollution Event in Zhaoqing	CHANG Shu-cheng, LIAO Cheng-hao, ZENG Wu-tao, <i>et al.</i> (4310)
Diurnal Variations and Source Analysis of Water-soluble Compounds in PM _{2.5} During the Winter in Liaocheng City	YI Ya-nan, HOU Zhan-fang, MENG Jing-jing, <i>et al.</i> (4319)
Emission Characteristics of Exhaust PM and Its Carbonaceous Components from China III to China IV Diesel Vehicles in Shenyang ...	ZHAO Xue-yan, WANG Jing, ZHU Sheng-nan, <i>et al.</i> (4330)
Characteristics of Heavy Metal Pollutants of PM _{2.5} from Open Burning of Municipal Solid Waste (MSW) and the Associated Exposure Health Risks	CHENG Ke, JI Wan-wan, HAO Wei-wei, <i>et al.</i> (4337)
Size Distribution Characteristics and Inhalation Exposure of Particle-Bound PAHs in an Industrial City	WANG Juan, GUO Guan-lin, QIN Ning, <i>et al.</i> (4345)
High-frequency Evolution of Urban Atmospheric Ammonia and Ammonium and Its Gas-to-Particle Conversion Mechanism in Nanjing City	SHAO Sheng-cheng, CHANG Yun-hua, CAO Fang, <i>et al.</i> (4355)
Optical Absorption Properties of Brown Carbon Aerosols in Guangzhou	LI Zhu-jie, TAN Hao-bo, ZHENG Jun (4364)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient VOCs in Spring in Zhengzhou	ZHANG Yi-xiang, YIN Sha-sha, YUAN Ming-hao, <i>et al.</i> (4372)
Raw Materials and End Treatment-based Emission Factors for Volatile Organic Compounds (VOCs) from Typical Solvent Use Sources	LIANG Xiao-ming, CHEN Lai-guo, SUN Xi-bo, <i>et al.</i> (4382)
Source Profiles of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Typical Solvent-based Industries in Beijing	FANG Li, LIU Wen-wen, CHEN Dan-ni, <i>et al.</i> (4395)
Emission Characteristics of IVOCs from the Combustion of Residential Solid Fuels and the Impact of Burning Temperature	LU Ya-jing, FENG Yan-li, QIAN Zhe, <i>et al.</i> (4404)
Evaluation of MACC Reanalysis Ozone Data over China Using Ground-based and AIRS Satellite Observations	WANG Run-fang, MA Xiao-dan, ZHAO Tian-liang, <i>et al.</i> (4412)
Hydrolysis of COS over MgAl Mixed Oxides Derived from Hydrotalcites	WEI Zheng, ZHANG Xin, ZHANG Feng-lian, <i>et al.</i> (4423)
Chemical Characteristics and Ionic Sources of Precipitation in the Source Region of the Yangtze River	WANG Shao-yong, HE Xiao-bo, WU Jing-kui, <i>et al.</i> (4431)
Effects of Continuous Extreme Rainfall on Water Quality of the Dongjiang River Basin	CHE Rui, LIN Shu, FAN Zhong-ya, <i>et al.</i> (4440)
Correlation Analysis of Water Quality Between Lake Inflow and Outflow: A Case Study of Poyang Lake	HUANG Dong-ling, NI Zhao-kui, ZHAO Shuang, <i>et al.</i> (4450)
Spatio-temporal Distribution Characteristics of the Water Quality in the Jinze Reservoir and Its Inflow	LIU Ming-kun, TONG Jun, HU Bo, <i>et al.</i> (4461)
Temporal and Spatial Variations in the Conductivity in Different Media in Taihu Lake, China	WANG Rui, DAI Dan, ZHANG Chi, <i>et al.</i> (4469)
Uncertainty and Sensitivity Analysis of Phosphorus Model Parameters in Large Shallow Lakes	SHI Yuan-yuan, LI Yi-ping, CHENG Yue, <i>et al.</i> (4478)
Spatio-temporal Variations in Aquatic Vegetation Cover and the Potential Influencing Factors in Lake Hongze Based on MODIS Images	LI Na, SHI Kun, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i> (4487)
Distribution and Pollution Assessment of Nutrients in the Surface Sediments of a Macrophyte-Dominated Zone in Lake Taihu	ZHANG Jie, WANG Yuan-sheng, GUO Xi-ya, <i>et al.</i> (4497)
Composition and Distribution of Biodegradable Compounds in the Macrophyte Dominated Zone of Lake Taihu	QI Chuang, FANG Jia-qi, ZHANG Li-min, <i>et al.</i> (4505)
Temporal and Spatial Variation of Zooplankton Community Structure and Its Relationship with Environmental Factors in Dianshan Lake, Shanghai ...	DU Cai-li, YANG Li, ZHAO Yi, <i>et al.</i> (4513)
Geochemical Characteristics and Ecological Significance of Carbon Isotopes in Groundwater Under the Influence of Different Land Use Types in Karst Areas	REN Kun, PAN Xiao-dong, ZENG Jie, <i>et al.</i> (4523)
Temporal Response of Subterranean Karst Stream Hydrochemistry to Urbanization	YANG Ying-zeng, HE Shou-yang, WU Pan, <i>et al.</i> (4532)
Hydrochemical Characteristics of Karst Groundwater in the Mountains of Northern Bazhong City, China	TANG Jin-ping, ZHANG Qiang, HU Yang, <i>et al.</i> (4543)
Removal of Fe(II), Mn(II), and NH ₄ ⁺ -N by Using δ-MnO ₂ Coated Zeolite	MA Wen-jie, CHEN Tian-hu, CHEN Dong, <i>et al.</i> (4553)
Strengthening Effect of Different Cattail Pretreatment Methods on the Denitrification of Horizontal Subsurface Flow in a Constructed Wetland	XIONG Jia-qing, LU Xue-bin, ZHENG Yu-cong, <i>et al.</i> (4562)
Short-cut Nitrification Start-up and Optimization of Operating Conditions Under Different Control Strategies	LIU An-di, ZHAO Kai-liang, LIU Hong, <i>et al.</i> (4569)
Start-up of a Three-stage PN/A Granular Sludge Reactor for Treating Wastewater with High Concentrations of Ammonia	JI Xiao-qing, QI Ze-kun, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (4578)
Removal of Hydrogen Sulfide Produced in a Municipal WWTP Using a Biotrickling Filter with Polypropylene Rings as the Packing Material and Microbial Community Analysis	SUN Shi-hao, JIA Ti-pei, CHEN Kai-qi, <i>et al.</i> (4585)
Characteristics and Influencing Factors of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soils from Typical Industrial Areas of Chengdu	RAN Zong-xin, CHEN Jin-yu, WANG Ya-ting, <i>et al.</i> (4594)
Absorption Characterization and the Identification of Factors Influencing Five Organophosphate Esters in Water-Soil System	HE Ming-jing, YANG Zhi-hao, WEI Shi-qiang (4604)
Adsorption and Interaction of Cu ²⁺ and Pb ²⁺ on BS-12 Amphoteric Modified Bentonites	BU Shuai-bin, MENG Zhao-fu, Sambath Yek, <i>et al.</i> (4611)
Concentration Characteristics, Source Analysis, and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in a Peak-cluster Depression Area, Southeast of Yunnan Province	HONG Tao, KONG Xiang-sheng, YUE Xiang-fei (4620)
Cd Accumulation and Risk Assessment for Arable Soils in the Karst Region of Northern Luodian, Guizhou	TANG Qi-lin, LIU Xiu-ming, LIU Fang, <i>et al.</i> (4628)
Safe Utilization of Paddy Soils Lightly Polluted with Cadmium in Western Chongqing	LI Na, HE Hong-zhou, FENG Ai-xuan, <i>et al.</i> (4637)
Accumulation of Cd in Different Crops and Screening of Low-Cd Accumulation Cultivars	CHEN Xiao-hua, SHEN Gen-xiang, BAI Yu-jie, <i>et al.</i> (4647)
Absorption and Transportation of Selenium Nanoparticles in Wheat and Rice	WANG Ya-qi, ZHU Li-na, LI Kui, <i>et al.</i> (4654)
Effects of Microplastics on the Growth, Physiology, and Biochemical Characteristics of Wheat (<i>Triticum aestivum</i>)	LIAO Yuan-chen, Nazgul-Jahitbek, LI Mei, <i>et al.</i> (4661)
Regulation and Mechanism of a Dregs Biochar Matrix Combined with Maifanite on a Soil-Ryegrass System	XIAO Liang-liang, DING Yuan (4668)
Microbial Community Structure and the Distribution of Antibiotic Resistance Genes in Soil Contaminated by Sulfamethoxazole	ZHANG Hai-feng, SHI Ming-ming, SUN Yan-mei, <i>et al.</i> (4678)
Dynamics of Antibiotic Resistance Genes During the Municipal Solid Waste Leachate Treatment	HUANG Fu-yi, ZHOU Shu-yi-dan, YAN Yi-jun, <i>et al.</i> (4685)
Effects of Manure Application Rates on the Soil Carbon Fractions and Aggregate Stability	SHAO Hui-yun, LI Zi-yue, LIU Dan, <i>et al.</i> (4691)
Effects of Irrigation and Biochar Application on the Respiratory Temperature Sensitivity of Paddy Soil	ZHOU Peng, QI Le, NIU Hai-dong, <i>et al.</i> (4700)
Response of Soil CO ₂ Emissions to Straw-returning in Citrus/Mushroom Intercropping Systems	YOU Jing, NI Jiu-pai, HUANG Rong, <i>et al.</i> (4708)
Effects of Warming and Straw Application on Soil Microbial Biomass Carbon and Nitrogen and Bacterial Community Structure	ZHANG Ting-ting, CHEN Shu-tao, WANG Jun, <i>et al.</i> (4718)
Simulated Ozone Damage on Gross Primary Productivity (GPP) in a Winter Wheat Field	XU Jing-xin, ZHENG You-fei, WANG Sheng, <i>et al.</i> (4725)
Spatial and Temporal Variations in Fertilizer Use Across Prefecture-level Cities in China from 2000 to 2015	PAN Xiao-dong, LI Pin, FENG Zhao-zhong, <i>et al.</i> (4733)