

民用燃煤排放细颗粒中金属元素排放特征及单颗粒分析

张银晓^{1,2}, 卢春颖¹, 张剑¹, 王新锋¹, 李卫军^{2*} (1. 山东大学环境研究院, 山东 济南 250100; 2. 浙江大学地球科学学院大气科学系, 浙江 杭州 310027)

摘要: 通过模拟民用煤炭燃烧, 采集了 5 种不同成熟度的典型块煤燃烧排放的单颗粒和 PM_{2.5} 样品. 利用带能谱仪的透射电镜研究了金属颗粒的单颗粒特征, 运用电感耦合等离子体质谱仪和发射光谱仪获得了 PM_{2.5} 样品中 14 种金属元素(包括 8 种重金属)的浓度特征. 结果显示, 民用燃煤排放的含金属元素的颗粒物主要有矿物颗粒、部分碳质颗粒、富 K 颗粒、富 S[K]颗粒、富 Fe 颗粒、富 Zn 颗粒和富 Pb 颗粒共 7 种. 5 种民用燃煤排放的 14 种金属元素占 PM_{2.5} 的 1.29%~15.54%, 其中 Al、Ca 和 Na 占金属元素总量的 57%~80%, 是民用燃煤排放的主要的金属元素; V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn 和 Pb 这 8 种重金属元素占 PM_{2.5} 的 0.09%~2.53%, 其中 Zn 和 Pb 占重金属总量的 54%~91%, 在民用燃煤排放的重金属中占主导. 单颗粒分析结果显示 Zn 和 Pb 元素主要富集在粒径小于 1 μ m 的富 Zn 和富 Pb 颗粒中, 这些细颗粒能够直接进入人体, 对人体健康造成威胁. 因此, 建议居民应通过使用精煤或天然气等清洁能源来减少重金属的排放.

关键词: 民用燃煤; 金属元素; 重金属; 气溶胶单颗粒; 细颗粒

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2018)09-3273-07

Emission characteristics and individual particle analysis of metals in fine particles emitted from residential coal burning.

ZHANG Yin-xiao^{1,2}, LU Chun-ying¹, ZHANG Jian¹, WANG Xin-feng¹, LI Wei-jun^{2*} (1. Environment Research Institute, Shandong University, Ji'nan 250100, China; 2. Department of Atmospheric Sciences, School of Earth Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China). *China Environmental Science*, 2018, 38(9): 3273~3279

Abstract: Five typical coals with different maturities were selected and burned in the residential stove, and then the individual particles and PM_{2.5} samples from these coals burning were collected. A transmission electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectrometry (TEM-EDS) was used to analyze physicochemical characteristics of metal-containing individual particles. The concentrations of 14 metals (including eight heavy metals) in PM_{2.5} were detected by inductively coupled plasma mass spectrometry and inductively coupled plasma optical emission spectrometer. The individual particle analysis showed seven different types of metal-containing particles: mineral, K-rich, S[K]-rich, Fe-rich, Zn-rich, and Pb-rich particles, and some carbonaceous particles. Mass concentrations of 14 metals and eight heavy metals accounted for 1.29%~15.54% and 0.09%~2.53% in PM_{2.5}, respectively. Al, Ca and Na were the dominant metals, accounting for 57%~80% of total metals. Zn and Pb were the dominant heavy metals, accounting for 54%~91% of total heavy metals. TEM observations showed that Zn and Pb mainly occurred in Zn-rich and Pb-rich particles with size < 1 μ m, respectively. These heavy metals can be breathed into deep of human lung and pose adverse effects on human health. Therefore, in order to protect human health, we suggest that residents should use clean coal or clean energy to reduce the heavy metals emissions.

Key words: residential coal burning; metals; heavy metals; individual aerosol particles; fine particles

我国是世界上最大的煤炭消耗国, 2014 年全国煤炭消耗量达 41 亿 t, 约占全球消耗总量的一半^[1-2]. 在我国城市郊区及农村地区, 煤炭是居民用于炊事和取暖活动的主要燃料^[3]. 与工业活动相比, 民用燃煤的燃烧效率低且无任何排放控制措施, 初步估计民用燃煤的颗粒物排放因子是工业活动的 100 倍以上^[4], 这也导致了民用燃煤排放的细颗粒物(PM_{2.5}) 占有燃煤活动排放的 30% 以上^[5]. 最近研究表明民用燃煤对京津冀地区 PM_{2.5} 月均浓度的贡献达到了 46%^[6]. 因此, 民用燃煤是造成我国北方空气污染

的主要原因之一.

PM_{2.5} 浓度增加是造成灰霾产生的本质原因^[7]. PM_{2.5} 的来源多且成分复杂, 作为其成分之一的金属元素(如 Al、Ca、Mg、Na、Fe、Cu、Pb、Cd、Zn、Cr 等)一直是备受关注的热点^[8-9]. 我国大气颗粒物中金属元素的含量表现出采暖期大于采暖前, 冬季

收稿日期: 2018-03-05

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFC0212700); 国家自然科学基金资助项目(41575116, 41622504)

* 责任作者, 教授, liweijun@zju.edu.cn

高、夏季低和北方燃煤城市大于南方一般城市的分布特点^[9-13],这表明冬季燃煤是我国大气颗粒物中金属元素的重要来源.例如在北京地区,煤炭和生物质燃烧对冬季PM_{2.5}中的金属元素的贡献率达34.2%^[11].燃煤排放的金属元素,尤其是重金属,对人体健康存在威胁.相关研究表明宣威农村地区肺癌的高发病率与家庭使用烟煤高度相关^[14],Zn、Cd和Pb等重金属可能导致该地区室内外的可吸入颗粒物(PM₁₀)具有较强氧化性损伤能力^[15],从而危害人体健康.因此,研究民用燃煤排放细颗粒物中的金属元素对大气污染防治及人体健康评价具有重要意义.

目前在民用燃煤排放方面,相关研究更多地关注于PM_{2.5}中碳质颗粒物、多环芳烃和水溶性离子的排放因子特性^[16-20],而仅少数学者研究了金属元素和重金属元素的排放特征.这些研究都是利用全样分析法来测定我国民用块煤和蜂窝煤燃烧排放的PM_{2.5}中金属元素的种类和浓度等特征^[21-22],但无法获得含金属元素颗粒物的形貌特征和混合状态等信息.而单颗粒分析方法能够观察到含金属元素颗粒物的形貌、粒径和混合状态等独特信息,这为解释大气中金属元素的来源和颗粒物的老化机制提供帮助^[23].为此,本研究利用单颗粒分析方法,并结合全样分析法对民用燃煤排放细颗粒物中的金属元素进行全面系统的研究.采集了5种不同成熟度的民用块煤燃烧排放的单颗粒和PM_{2.5}样品,然后利用单颗粒方法分析了含金属元素颗粒物的形貌和混合特征,利用全样分析法测定了PM_{2.5}中14种金属元素(包括8种重金属)的浓度特征,进一步探讨了重金属对人体健康的影响.

1 材料和方法

1.1 煤种和采样系统

如表1所示,本研究共选用了5种不同成熟度的块煤,包括内蒙古褐煤、河北褐煤2种褐煤,和陕西气煤、陕西不粘煤、山西贫煤3种烟煤.

图1是实验室采样系统的示意.该采样系统由民用燃煤炉灶、稀释系统、停留室和采样装置4部分组成.燃煤炉灶是在农村市场购买的用于燃烧块煤的传统炉具.稀释通道主要用于稀释和冷却烟气,下端连接的鼓风机可以吹入空气,中间放置的石英膜能够过滤掉空气中的颗粒物,保证通入稀释通道

的空气干净清洁.停留室由玻璃制成,体积为1m³,主要用于储存烟气,与其相连的泵可驱动烟气聚集在停留室中.采样系统由采样头和采样器两部分组成,其通过导管与停留室相连接.每次实验完成后,关闭阀1,打开阀2和停留室上面的盖子,用鼓风机清理采样系统30min,以保证采样系统中无任何残余的烟气.

表1 5种煤炭的基本信息及燃烧温度

Table 1 Information and burning temperatures of five coals in this study

煤样	R _o (%)	种类	燃烧温度(°C)
内蒙古褐煤	0.33	褐煤	906.5
河北褐煤	0.35	褐煤	929.5
陕西气煤	0.55	烟煤	993
陕西不粘煤	0.58	烟煤	783
山西贫煤	1.98	烟煤	943.5

注:R_o表示煤炭的镜质体反射率.

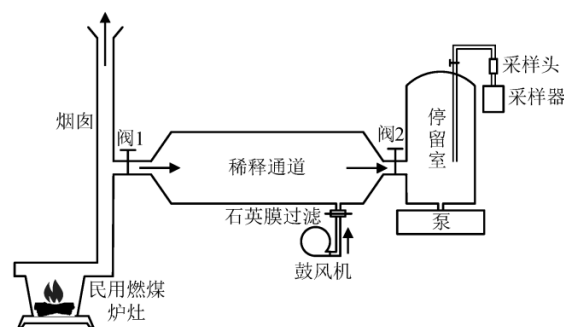


图1 采样系统示意

Fig.1 Schematic diagram of sampling system

1.2 样品采集

煤炭燃烧过程可分为引燃阶段、明火燃烧阶段和燃尽阶段^[24],其中明火阶段的燃烧时间较长、排放的颗粒物较多,是煤炭燃烧的主要过程,因此本研究主要采集了煤炭明火阶段时排放的细颗粒物.样品的采集过程如下:先将煤块切割成直径为6~8cm的小煤块,以便煤炭能够充分燃烧;然后将煤块引燃放入燃煤炉灶中,待其达到稳定的明火状态时,打开2个阀门和泵,烟气将通过稀释通道到达停留室;当烟气充满整个停留室后,开始采集单颗粒和PM_{2.5}样品,同时测量炉灶内的燃烧温度(表1).使用DKL-2型大气单颗粒采样器,孔径为0.5mm的采样头和直径为3mm覆有一层碳膜的铜网膜来采集单颗粒样品.采样流量为1.0L/min,为确保铜网膜上采集到的颗粒

物数量适中、分布均匀,本次实验的采样时长设置为 3~15s.采样完成后将单颗粒样品保存在温度为 25℃、相对湿度为(20±3)%的干燥箱内.PM_{2.5} 样品采集使用的是便携式大气颗粒物采样器(MiniVol, AirMetrics, U.S.)和 47mm 的 Teflon 膜,采样流量为 10.0L/min,采样时长为 1~2min,采样完成后将样品保存于-4℃的冰箱内以待进一步分析.

1.3 样品分析

单颗粒样品是利用 JEOL-2100 型透射电子显微镜-X 射线能谱仪(TEM-EDS)来分析.为保证所分析的颗粒物具有代表性,本实验从铜网膜的中央到边缘(颗粒物由粗到细)选择 3~4 个网格,对其中含金属元素的颗粒物进行分析.EDS 可以分析颗粒物的元素组成,检测到原子序数大于 5 的元素.由于本实验使用的是覆盖一层碳膜的铜网膜,因此我们将不分析 Cu 元素,且检测到的 C 含量也略高于颗粒物中实际的 C 含量.通过 TEM 图片和对应的 EDS 能谱图,我们能够获得颗粒物的形貌特征和元素组成.

Teflon 膜采样前后,将其放置在温度为 20℃和相对湿度为 50%的恒温恒湿条件下平衡 24h,然后使用 ME5-F 型百万分之一电子天平测量 Teflon 膜采样前后的质量,计算出质量差,得到滤膜上采集到的 PM_{2.5} 的质量.将称重后的滤膜置于聚四氟乙烯消解罐中,加 8mL 硝酸、2mL 氢氟酸、2mL 双氧水,混合均匀后,盖上内盖放入外套中,旋紧密封.然后将消解罐放入微波消解仪中加热,程序升温至 200℃后再冷

却至室温.取出内罐,放置在 180℃的电热板上赶酸至绿豆大小.随后用 2%硝酸定量转移并定容到 10mL,从而完成样品的前处理.利用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定 6 种金属元素 Al、Ca、Mg、K、Na 和 Fe,利用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定 8 种重金属元素 V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn 和 Pb,得到溶解后的各金属元素的质量浓度,然后乘以溶液体积,得到整张 Teflon 膜上各金属元素的质量,各质量与 PM_{2.5} 质量的比值即为各金属元素的浓度(μg/g).

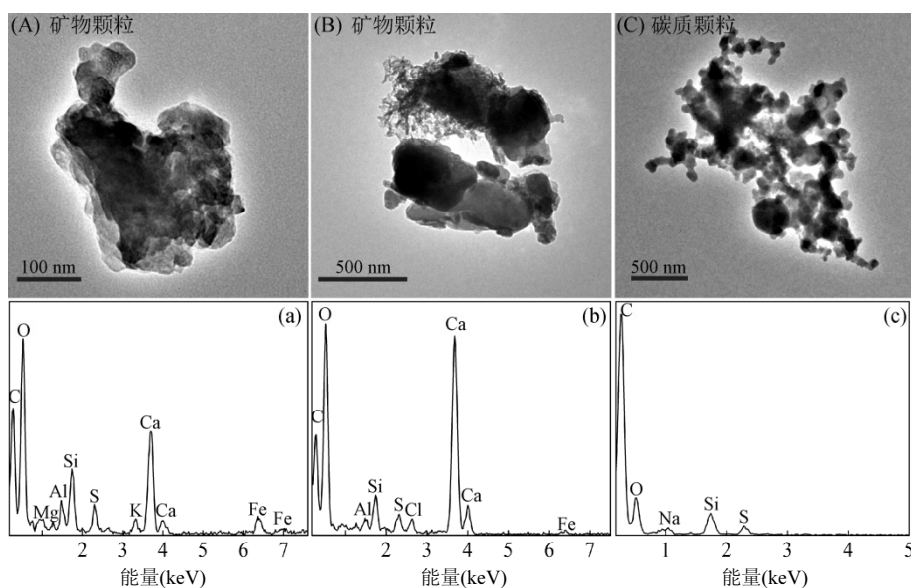
2 结果和讨论

2.1 含金属元素颗粒物的单颗粒特征

单颗粒分析结果表明,在民用燃煤排放的细颗粒物中,含金属元素的颗粒物主要分为 7 种:矿物颗粒、碳质颗粒、富 K 颗粒、富 S[K]颗粒、富 Fe 颗粒、富 Zn 颗粒和富 Pb 颗粒.Li 等^[25]已对这些颗粒物的分类标准做了描述.

民用燃煤排放的矿物颗粒在透射电镜电子束下状态稳定并呈现出不规则形状,如图 2A 和 2B 所示.能谱图表明矿物颗粒主要是由 O、Si、Ca、Al、Fe 和 Mg 等元素组成(图 2a 和 2b).

碳质颗粒主要是由丰富的 C 和少量的 O、Si 组成,根据形貌特征可分为有机物和烟尘颗粒^[25].单颗粒分析结果表明,燃煤排放的少量碳质颗粒中含有 Na 元素,如图 2C 和 2c 所示的碳质颗粒含有少量的 Na 和 S 元素.



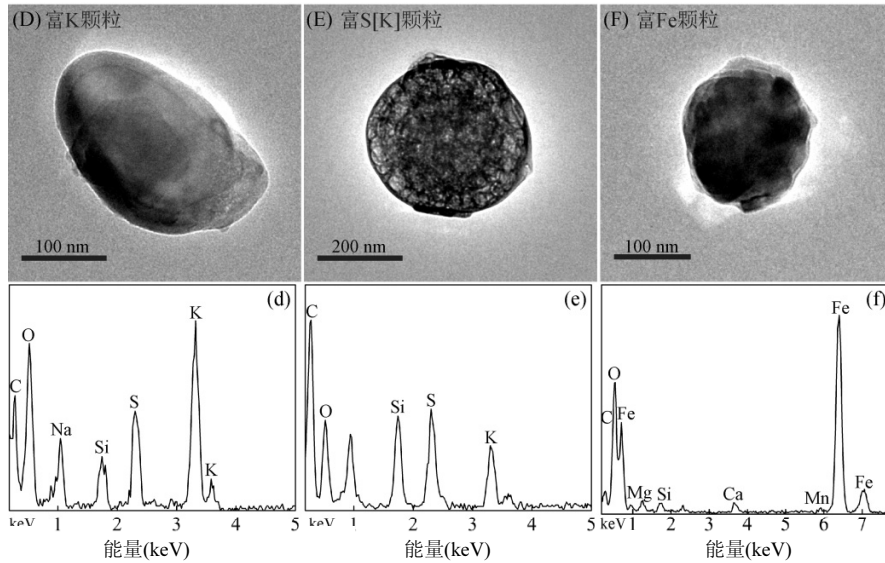


图2 民用燃煤排放含金属元素颗粒物的透射电镜图及能谱

Fig.2 TEM images and EDS spectra of metal-containing individual particles emitted from residential coals burning

单颗粒分析发现民用燃煤排放少量的富 K(图 2D)和富 S[K]颗粒(图 2E).S 和 K 元素在电子束下都不稳定,容易被破坏并呈现出泡沫状.能谱图显示富 K 颗粒主要含有 K 和一定量的 O、S 等元素(图 2d),而富 S[K]颗粒中 S 元素占主导并含有一定量的 K、O 等元素(图 2e),这表明这两类颗粒物的主要成分是 K_2SO_4 ^[26].此外,发现部分富 K 颗粒物中还伴随着 Na 元素(图 2d).

图 2F 显示的是近圆形的富 Fe 颗粒,能谱图表明

其主要含有 Fe 及少量的 Ca、Mg、Mn 等金属元素(图 2f).

民用燃煤排放的重金属颗粒主要包括富 Zn 和富 Pb 颗粒.图 3A 显示富 S 颗粒表面有一层半透明状的富 Zn 包裹层,该包裹层主要包括 Zn、S、Cl 等元素(图 3a).Li 等^[27]在外场观测中也发现了类似的富 Zn 颗粒,一般认为它们是 $ZnSO_4$ 和 $ZnCl_2$.图 3B 显示富 Pb 颗粒呈深黑色且内混在富 K 颗粒中,能谱表明该颗粒含有 Pb 和少量的 Fe 元素等(图 3b).

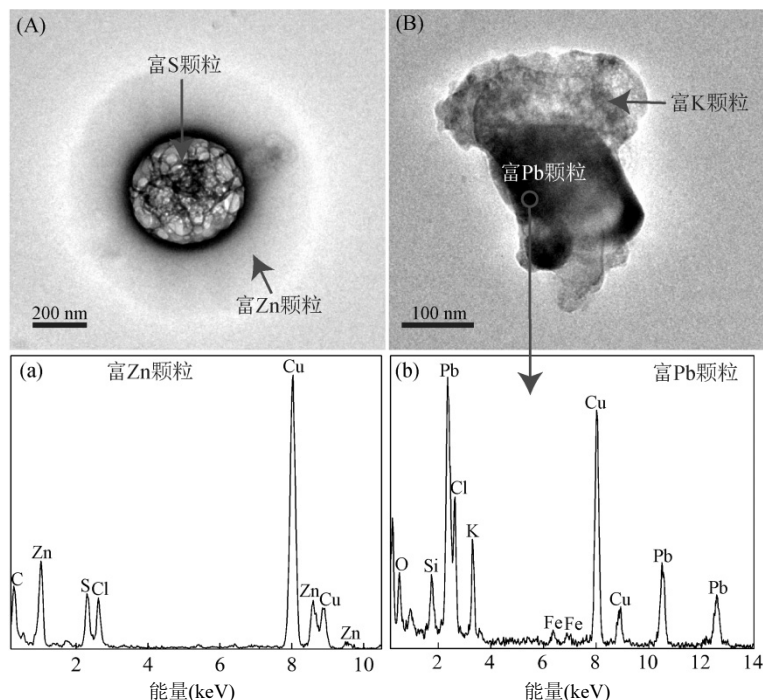


图3 民用燃煤排放含重金属颗粒物的透射电镜图及能谱

Fig.3 TEM images and EDS spectra of heavy metal-containing individual particles emitted from residential coals burning

2.2 金属元素的排放特征

表 2 显示,5 种燃煤排放的 PM_{2.5} 中金属元素的总浓度为 12855.79~155413.43μg/g,所占比例为 1.29%~15.54%,其中内蒙古褐煤的比例最高,为 15.54%,而其他 4 种燃煤的比例都在 4%以下,与内蒙古褐煤的结果相差较大,这可能与煤炭成熟度有关.相关研究表明煤炭成熟度是影响燃煤排放的主要因素^[16,28].例如 Chen 等^[16]研究表明低成熟度烟煤的颗粒物排放因子是高成熟度无烟煤的 1~3 个数量级.

表 2 5 种民用燃煤排放 PM_{2.5} 中 14 种金属元素的浓度及百分含量

Table 2 Concentrations and percent content of 14 metals in PM_{2.5} from five kinds of residential coal burning

各组分浓度	内蒙古褐煤	河北褐煤	陕西气煤	陕西不粘煤	山西贫煤
Al	46308.35	3177.04	2691.36	1751.03	883.95
Ca	44892.86	7934.71	1446.48	2477.25	12322.62
Mg	10321.93	1561.34	702.41	1880.40	1000.69
K	3770.07	0	1118.05	2692.20	2262.46
Na	0	2544.61	3262.72	6808.97	13807.51
Fe	24834.51	0	1065.33	502.52	0
V	0	123.59	0	16.42	0
Cr	5130.78	162.64	0	108.07	0
Mn	452.72	162.64	106.43	138.95	104.24
Co	150.91	0	15.20	15.44	0
Ni	3404.43	0	0	14.51	636.90
Cu	1509.05	139.41	121.63	123.51	208.48
Zn	8148.89	534.39	714.58	200.70	3127.17
Pb	6488.93	789.96	1611.60	293.33	4742.88
重金属总和	25285.71	1912.62	2569.43	910.93	8819.67
金属总和	155413.43	17130.32	12855.79	17023.31	39096.89
重金属/ PM _{2.5} (%)	2.53	0.19	0.26	0.09	0.88
金属/ PM _{2.5} (%)	15.54	1.71	1.29	1.70	3.91

注:浓度单位是μg/g,表示每克PM_{2.5}中含有微克的金属元素;重金属包括V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn和Pb.

Ge 等^[22]研究表明民用蜂窝煤和煤饼燃烧排放的相对应的 14 种金属元素总含量分别占 PM_{2.5} 的 31.18%和 12.13%,此结果远大于本研究的结果(除内蒙古褐煤外),这可能与煤的制作工艺有关.本实验采用的块煤是从市场直接购买的原煤,而 Ge 等^[22]所使用的蜂窝煤是由原煤、石灰、助燃剂、防水剂和粘合剂混合加工制成,煤饼由原煤和粘合剂——黏土混合制成.这些助燃剂和粘合剂等物质的混入,可能增加煤炭燃烧排放的金属量.刘海彪等^[21]研究表明民

用蜂窝煤的 Pb 和 Zn 的排放因子是块煤的 56 和 6 倍.因此,与蜂窝煤和煤饼相比,民用原煤燃烧会排放更少量的金属元素.

图 4 显示,在 2 种褐煤排放的金属元素中,Al 和 Ca 两者含量之和分别为 59%和 65%,是占主导的金属元素;而对于 3 种烟煤,Na 成为含量最高的金属元素.总体而言,在 5 种民用燃煤排放的金属元素中,Al、Ca 和 Na 元素的含量相对较高,三者含量之和为 57%~80%,而 K、Mg 和 Fe 3 种金属元素的含量相对较低.因此,Al、Ca 和 Na 元素是民用燃煤排放细颗粒物中主要的金属元素.该结果与其他研究相似,例如郝晓洁^[29]研究了宣威煤燃烧排放的颗粒物中金属元素的质量浓度,发现 Al、Ca 和 K 这 3 种元素含量较大,是主要的金属元素,但此结果中 K 元素含量与本文结果略有不同,这可能与使用的煤种有关,而且此研究未检测 Na 元素的含量.

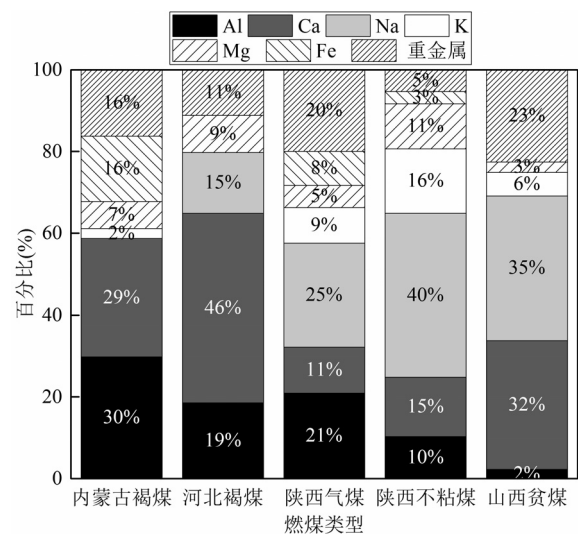


图 4 5 种民用燃煤排放 PM_{2.5} 中金属元素的相对浓度百分比
Fig.4 The percentage of relative concentration of metals in PM_{2.5} emitted from five kinds of residential coal burning

2.3 重金属的排放特征

重金属是民用燃煤排放的 PM_{2.5} 中重要的组成部分^[21].本研究表明 5 种民用燃煤排放的重金属总量为 910.93~25285.71μg/g,占 PM_{2.5} 的 0.09%~2.53% (表 2),占金属元素总量的 5%~23%(图 4).图 5 显示,5 种燃煤排放的 Zn 和 Pb 元素共占重金属总量的 54%~91%,其中陕西气煤的比例最高,达到 91%.该结果与相关文献中的研究结果相一致,例如刘海彪等^[21]利用稀释通道采样系统和室内模拟燃烧,测定

了民用蜂窝煤和块煤燃烧排放 $PM_{2.5}$ 中重金属的排放因子,发现 Zn 和 Pb 的排放因子最高;Ge 等^[22]研究表明民用蜂窝煤和煤饼燃烧排放的重金属中,Zn 和 Pb 的浓度最高且是其他重金属的 1~3 个数量级.因此,Zn 和 Pb 是民用燃煤排放 $PM_{2.5}$ 中最主要的重金属成分.

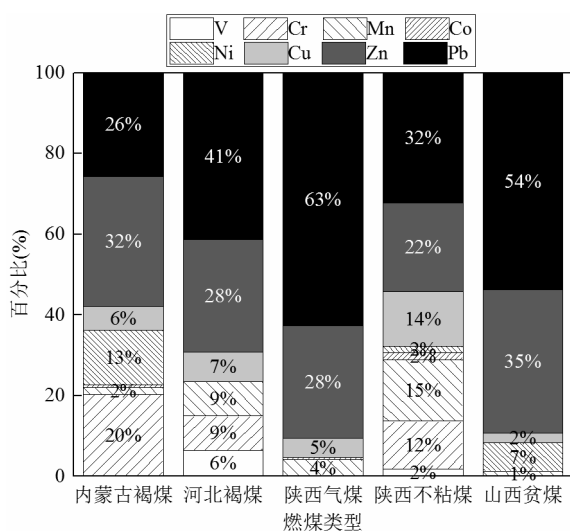


图5 5种民用燃煤排放 $PM_{2.5}$ 中重金属元素的相对浓度百分比

Fig.5 The percentage of relative concentration of heavy metals in $PM_{2.5}$ emitted from five kinds of residential coal burning

单颗粒分析结果表明民用燃煤排放的 Zn 和 Pb 元素主要是以富 Zn 和富 Pb 颗粒的形式排放到大气中,而富 Zn 和富 Pb 颗粒的粒径比较小,都在 $1\mu m$ 以下(图 3).因此,这些富集在细颗粒物中的重金属能够进入人体呼吸系统,甚至可以透过肺泡到达血液循环系统,对人体呼吸系统和心脑血管产生不利影响,从而危害人体健康^[30-31].因此,减少燃煤重金属的排放,对保护人体健康至关重要.

在工业和燃煤电厂中,我国多采用袋式除尘器等除尘设备来控制燃煤的烟尘和重金属等大气污染物的排放量^[32],然而对于民用燃煤,这些除尘措施并不经济适用.重金属元素的排放与它在煤中的含量和赋存状态等因素密切相关^[33-35].在燃烧过程中,煤中的重金属可经过高温转化成气态挥发到大气中,随后冷却形成颗粒物或富集在其他颗粒物上^[34-35],例如重金属 Zn 冷却形成圆形的富 Zn 颗粒(图 3A),而重金属 Pb 富集在富 K 颗粒物中(图 3B);

此外,我们推测部分赋存在煤炭矿物中的金属元素会以矿物颗粒的形式直接排放到大气中,例如 Al 和 Ca 等元素(图 2A 和 2B).对此,我们可通过洗煤技术来减少原煤中重金属的含量,从而控制重金属的排放.洗煤技术的成本相对较低,并能有效提高煤炭质量.研究表明洗选后的精煤中灰分和硫分明显降低,Zn、Mn、Ni 等重金属含量也明显降低^[33].因此,我们建议居民应通过使用精煤或天然气、电力等清洁能源来减少重金属的排放,从而保护人体健康.

3 结论

3.1 利用 TEM-EDS 对单颗粒源样品进行分析,结果发现民用燃煤排放的矿物颗粒、部分碳质颗粒、富 K 颗粒、富 S[K]颗粒、富 Fe 颗粒、富 Zn 颗粒和富 Pb 颗粒中含有金属元素.

3.2 5 种民用燃煤排放 $PM_{2.5}$ 中金属元素的浓度含量为 1.29%~15.54%,其中 Al、Ca 和 Na 三者之和占金属元素总量的 57%~80%,是主要的金属元素.

3.3 5 种民用燃煤排放的重金属元素占 $PM_{2.5}$ 的 0.09%~2.53%;其中 Zn 和 Pb 元素占重金属总量的 54%~91%,是最主要的重金属成分;单颗粒分析结果显示 Zn 和 Pb 元素主要是以富 Zn 和富 Pb 颗粒的形式存在于细颗粒物中,这些细颗粒能够直接进入人体,对人体健康造成威胁.因此,居民应更多地使用精煤或清洁能源,从而减少重金属的排放,保护人体健康.

参考文献:

- [1] EIA. International Energy Outlook 2016 [Z]. Washington, DC: 2016.
- [2] 国家统计局.中国统计年鉴 [M]. 北京:中国统计出版社, 2016.
- [3] 支国瑞,杨俊超,张涛,等.我国北方农村生活燃煤情况调查、排放估算及政策启示 [J]. 环境科学研究, 2015,28(8):1179-1185.
- [4] Zhang Y, Schauer J J, Zhang Y, et al. Characteristics of Particulate Carbon Emissions from Real-World Chinese Coal Combustion [J]. Environmental Science & Technology, 2008,42(14):5068-5073.
- [5] Li Q, Jiang J, Wang S, et al. Impacts of household coal and biomass combustion on indoor and ambient air quality in China: Current status and implication [J]. Science of the Total Environment, 2017,576: 347-361.
- [6] 张众志.京津冀民用散煤燃烧对该地区冬季 $PM_{2.5}$ 污染贡献模拟研究 [D]. 济南:山东大学, 2017.
- [7] 贺泓,王新明,王跃思,等.大气灰霾成因与控制 [J]. 中国科学院院刊, 2013,3(3):344-352.
- [8] 王伟,孔少飞,刘海彪,等.南京市春节前后大气 $PM_{2.5}$ 中重金属来源及健康风险评价 [J]. 中国环境科学, 2016,36(7):2186-2195.

- [9] 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.
- [10] 耿柠波.郑州市高新区大气颗粒物 $PM_{2.5}$ 中金属元素分析及污染源解析 [D]. 郑州:郑州大学, 2012.
- [11] 乔宝文,刘子锐,胡波,等.北京冬季 $PM_{2.5}$ 中金属元素浓度特征和来源分析 [J]. 环境科学, 2017,38(3):876-883.
- [12] 杨勇杰,王跃思,温天雪,等.采暖期开始前北京大气颗粒物中化学元素特征及来源 [J]. 环境科学, 2008,11:3275-3279.
- [13] 朱奕.长沙市大气颗粒物中主要金属元素的浓度水平,分布特性与源解析 [D]. 湘潭:湘潭大学, 2013.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] Chen Y J, Zhi G R, Feng Y L, et al. Measurements of Black and Organic Carbon Emission Factors for Household Coal Combustion in China: Implication for Emission Reduction [J]. Environmental Science & Technology, 2009,43(24):9495-9500.
- [17] Zhi G R, Chen Y J, Feng Y L, et al. Emission characteristics of carbonaceous particles from various residential coal-stoves in China [J]. Environmental Science & Technology, 2008,42(9):3310-3315.
- [18] 海婷婷,陈颖军,王艳,等.民用燃煤源中多环芳烃排放因子实测及其影响因素研究 [J]. 环境科学, 2013,34(7):2533-2538.
- [19] 刘源,张元勋,魏永杰,等.民用燃煤含碳颗粒物的排放因子测量 [J]. 环境科学学报, 2007,27(9):1409-1416.
- [20] 严沁,孔少飞,刘海彪,等.中国民用燃煤排放细颗粒物中水溶性离子清单及减排启示 [J]. 中国环境科学, 2017,10:3708-3721.
- [21] 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.
- [22] Ge S, Xu X, Chow J C, et al. Emissions of air pollutants from household stoves: Honeycomb coal versus coal cake [J]. Environmental Science & Technology, 2004,38(17):4612-4618.
- [23] 李卫军.雾霾和沙尘污染天气气溶胶单颗粒研究 [M]. 北京:科学出版社, 2013:8-9.
- [24] 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.
- [25] Li W, Shao L, Zhang D, et al. A review of single aerosol particle studies in the atmosphere of East Asia: morphology, mixing state, source, and heterogeneous reactions [J]. Journal of Cleaner Production, 2016,112:1330-1349.
- [26] Li W J, Shao L Y, Buseck P R. Haze types in Beijing and the influence of agricultural biomass burning [J]. Atmospheric Chemistry & Physics, 2010,10(17):8119-8130.
- [27] Li W, Shao L. Transmission electron microscopy study of aerosol particles from the brown hazes in northern China [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2009,114,D09302.
- [28] Huang W, Huang B, Bi X, et al. Emission of PAHs, NPAHs and OPAHs from residential honeycomb coal briquette combustion [J]. Energy & Fuels, 2014,28(1):636-642.
- [29] 郝晓洁.宣威肺癌高发区燃煤排放颗粒物的物化特征与生物活性的研究 [D]. 上海:上海大学, 2014.
- [30] 程慧波,王乃昂,李晓红,等.兰州主城区大气颗粒物质量浓度及健康风险 [J]. 中国环境科学, 2018,38(1):348-360.
- [31] 刘建伟,晁思宏,陈艳姣,等.北京市不同年龄人群 $PM_{2.5}$ 载带重金属的健康风险 [J]. 中国环境科学, 2018,38(4):1540-1549.
- [32] 史燕红.燃煤电厂重金属排放与控制研究 [D]. 北京:华北电力大学, 2016.
- [33] 秦攀.煤燃烧重金属生成规律的研究 [D]. 杭州:浙江大学, 2005.
- [34] 郭胜利.燃煤重金属迁移转化特征及其污染控制研究 [D]. 重庆:重庆大学, 2014.
- [35] 王云鹤,李海滨,黄海涛,等.重金属在煤气化过程的分布迁移规律及控制 [J]. 中国环境科学, 2002,22(6):556-560.

作者简介: 张银晓(1993-),男,山东无棣人,山东大学硕士研究生,主要从事大气单颗粒研究.