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

2020

Vol.41 No.3
第41卷 第3期

目次

长江经济带 PM_{2.5} 分布格局演变及其影响因素 黄小刚, 赵景波, 曹军骥, 辛未冬 (1013)

中国东海近海岛屿冬季与夏季气溶胶中水溶性离子化学组分特征及来源解析 方言, 曹芳, 范美益, 章炎麟 (1025)

阳泉市秋冬季 PM_{2.5} 化学组分及来源分析 王成, 闫雨龙, 谢凯, 李如梅, 徐扬, 彭林 (1036)

泰安市夏季 PM_{2.5} 中正构烷烃和糖类化合物的化学组成及其来源 衣雅男, 侯战方, 杨千才, 刘晓迪, 李政, 孟静静, 燕丽, 魏本杰, 伏梦璇 (1045)

黄山秋季大气颗粒物理化特性 卞逸舒, 银燕, 王红磊, 陈魁 (1056)

北碚区气溶胶光学厚度特征及其与颗粒物浓度的相关性 曾唯, 郝庆菊, 赵仲婧, 熊维霞, 陈俊江, 辛金元, 江长胜 (1067)

淄博市重点工业行业 VOCs 排放特征 王雨燕, 王秀艳, 杜森, 白瑾丰, 杨文 (1078)

鄂州市大气 VOCs 污染特征及来源解析 付昱萌, 杨红刚, 卢民瑜, 曾颜, 邹迎新 (1085)

浙江省汽车整车制造业挥发性有机物产排污系数 滕富华, 杨忠平, 董事壁, 付超, 缪孝平, 顾震宇 (1093)

基于工艺过程的金属包装业 VOCs 污染特征 王迪, 聂磊, 赵文娟, 张玮琦, 党鸿雁, 邵霞, 张新民 (1099)

薪柴和经济作物秸秆燃烧 VOCs 排放特征 牛真真, 孔少飞, 严沁, 郑淑睿, 郑煌, 曾昕, 姚立全, 吴剑, 张颖, 吴方琪, 程溢, 覃思, 刘奎, 甄莹莹, 祁士华 (1107)

精细化工园区工艺过程 VOCs 产生量核算方法 叶茵韵, 田金平, 陈吕军 (1116)

2017 年春季常州 HONO 观测及对大气氧化能力影响的评估 施晓雯, 戈逸峰, 张玉婵, 马嫣, 郑军 (1123)

中国工程机械使用特征及其尾气排放趋势 庞莉莉, 张凯山, 马帅, 王帆 (1132)

京津冀机场群飞机 LTO 大气污染物排放清单 韩博, 孔魏凯, 姚婷玮, 王愚 (1143)

在用汽油和柴油车排放颗粒物的粒径分布特征实测 王瑞宁, 胡馨遥, 任洪娟, 马冬, 徐冲, 赵奎乾, 王孟昊, 徐为标, 安静宇, 黄成 (1151)

参数选取对畜禽养殖业大气气排放的影响: 以长三角地区为例 张琪, 黄凌, 殷可佳, 王倩, 李红丽, 王杨君, 王军, 陈勇航, 李莉 (1158)

乌海市煤矿区及周边春季降尘污染特征及来源分析 吴红璇, 史常青, 张艳, 赵廷宁, 胡平, 刘韵, 陈童 (1167)

长江中下游地区丰水期河、湖水氢氧同位素组成特征 李静, 吴华武, 周永强, 赵中华, 王晓龙, 蔡永久, 贺斌, 陈雯, 孙伟 (1176)

伊洛河流域河水来源及水化学组成控制因素 刘松韬, 张东, 李玉红, 杨锦媚, 邹翔, 王永涛, 黄兴宇, 张忠义, 杨伟, 贾保军 (1184)

城镇化进程中新疆塔城盆地浅层地下水化学演变特征及成因 吕晓立, 刘景涛, 韩占涛, 周冰, 朱亮, 陈坚 (1197)

基于 Sentinel-2 MSI 影像的河湖系统水体悬浮物空间分异遥感监测: 以安徽省升金湖与连接长江段为例 王行行, 王杰, 崔玉环 (1207)

黄土高原高浑浊水体 CDOM 光学特性及影响因素 梁晓文, 邵田田, 王涛 (1217)

人工强制混合充氧及诱导自然混合对水源水库水质改善效果分析 温成成, 黄廷林, 李楠, 张海涵, 林子深, 李衍庆, 杨尚业, 董亚军 (1227)

滤速与水质对低温含铁锰氨地下水中氨去除的影响 张杰, 梅宁, 刘孟浩, 叶雪松, 李冬 (1236)

太湖梅梁湾浮游动物群落结构长期变化特征(1997~2017年) 杨佳, 周健, 秦伯强, 权秋梅, 黎云祥 (1246)

汤旺河水生硅藻群落及其与环境因子的关系 薛浩, 王业耀, 孟凡生, 郑丙辉, 张铃松, 程佩璋 (1256)

盐龙湖水源生态净化系统 FG 和 MBFG 演替特征及水质响应性评价 王莲, 李璇, 马卫星, 邹立航, 赵强强, 丁成, 吴向阳 (1265)

三峡库区石盘丘小流域氮磷输出形态及流失通量 陈仕奇, 龙翼, 严冬春, 高明, 黎嘉成, 徐国鑫, 黄容 (1276)

化肥减量配施生物炭对紫色土坡耕地磷流失的影响 罗东海, 王子芳, 龙翼, 严冬春, 徐国鑫, 李娇, 高明 (1286)

利用铁改性方解石作为活性覆盖材料控制水体内源磷的释放 柏晓云, 林建伟, 詹艳慧, 常明玥, 辛慧敏, 吴俊麟 (1296)

茶渣生物炭制备及其对溶液中四环素的去除特性 范世锁, 刘文浦, 王锦涛, 胡红梅, 杨伊宁, 周娜 (1308)

3 种典型多孔高温改性固废材料对磺胺二甲嘧啶的吸附特性 王静, 朱晓丽, 韩自玉, 胡健, 秦之瑞, 焦文涛 (1319)

新制和老化微塑料对多溴联苯醚的吸附 徐鹏程, 郭健, 马东, 葛蔚, 周震峰, 柴超 (1329)

三峡库区支流汝溪河沉积物重金属空间分布及生态风险 方志青, 王永敏, 王训, 谢德体, 王定勇 (1338)

固城湖及出入河道表层水体、沉积物和鱼体中有机氯农药分布及风险评估 阙可聪, 谷孝涛, 李红敏, 陈辉辉, 毛志刚, 曾庆飞 (1346)

衡水湖沉积物中典型持久性有机污染物污染特征与风险评估 张嘉雯, 魏健, 吕一凡, 段亮, 刘利, 王俭, 孟淑锦 (1357)

北京某污水处理厂及接纳水体中典型有机磷酸酯的污染特征和风险评估 张振飞, 吕佳佩, 裴莹莹, 王春英, 郭昌胜, 徐建 (1368)

基于短程反硝化厌氧氨氧化的低碳源城市污水深度脱氮特性 马斌, 许鑫鑫, 高茂鸿, 委燕, 彭永臻 (1377)

PD-DPR 系统处理城市污水与高硝酸盐废水实现稳定亚硝酸盐积累和磷去除的特性 王秋颖, 于德爽, 赵骥, 王晓霞, 袁梦飞, 巩秀珍, 楚光玉, 何彤晖 (1384)

中试 MBBR 反应器启动 CANON 工艺及其短程硝化 付昆明, 杨宗玥, 廖敏辉, 靳怡然, 张晓航 (1393)

抗生素对耐药型反硝化菌反硝化过程及微生物群落结构的影响 代莎, 李彭, 彭五庆, 刘玉学, 王拯, 何义亮, 沈根祥, 胡双庆 (1401)

多次进水-曝气的好氧颗粒污泥系统实验 张杰, 王玉颖, 李冬, 刘志诚, 曹思雨 (1409)

剩余污泥碱性发酵产物对硝化过程及性能的影响 邱圣杰, 刘瑾瑾, 李夕耀, 彭永臻 (1418)

硫酸盐对污泥高级厌氧消化过程中甲基汞迁移转化的影响 何湘琳, 刘吉宝, 阴永光, 谭颖锋, 朱爱玲, 左壮, 高山, 解立平, 魏源送 (1425)

工业城市农田土壤重金属时空变异及来源解析 李艳玲, 卢一富, 陈卫平, 杨阳, 蔡斌 (1432)

耕地土壤重金属健康风险空间分布特征 姬超, 侯大伟, 李发志, 包广静, 邓爱萍, 沈红军, 孙华 (1440)

黄河三角洲盐碱土根际微环境的微生物多样性及理化性质分析 赵娇, 谢慧君, 张建 (1449)

不同土地利用方式对土壤细菌分子生态网络的影响 李冰, 李玉双, 魏建兵, 宋雪英, 史荣久, 侯永侠, 刘△瑶 (1456)

红壤丘陵区土壤有机碳组分对土地利用方式的响应特征 章晓芳, 郑生猛, 夏银行, 胡亚军, 苏以荣, 陈香碧 (1466)

有机肥与无机肥配施对潮土 N₂O 排放的影响 孙赫阳, 万忠梅, 刘德燕, 廖霞, 丁维新 (1474)

冬小麦吸收重金属特征及与影响因素的定量关系 王怡雯, 芮玉奎, 李中阳, 苏德纯 (1482)

钙镁磷肥对石灰、海泡石组配修复镉污染稻田土壤的影响 鄢德梅, 郭朝晖, 黄凤莲, 冉洪珍, 张鹏 (1491)

桉树遗态磷灰石材料对铅污染土壤的钝化修复效应 方雅莉, 朱宗强, 赵宁宁, 朱义年, 李超, 张立浩 (1498)

外源亚精胺对 As⁵⁺ 胁迫下水稻种子萌发和 As 吸收积累的影响 刘书锦, 黄益宗, 保琼莉, 黄永春, 张盛楠, 韩甘, 刘玉荣, 胡红青 (1505)

《环境科学》征订启事(1024) 《环境科学》征稿简则(1092) 信息(1226, 1264, 1417)

薪柴和经济作物秸秆燃烧 VOCs 排放特征

牛真真¹, 孔少飞^{1*}, 严沁¹, 郑淑睿¹, 郑煌¹, 曾昕¹, 姚立全¹, 吴剑¹, 张颖¹, 吴方琪¹, 程溢¹, 覃思¹, 刘玺¹, 燕莹莹¹, 祁士华^{1,2}

(1. 中国地质大学(武汉)环境学院, 武汉 430074; 2. 中国地质大学(武汉), 生物地质与环境地质国家重点实验室, 武汉 430074)

摘要: 薪柴及经济作物秸秆在中国农村地区仍普遍使用,其燃烧是挥发性有机物(VOCs)的重要排放源,当前对其排放特征研究仍比较薄弱.本研究选取了3种薪柴(白杨树、杉木和柑橘枝)和6种经济作物秸秆(黄豆秆、芝麻秆、玉米棒、棉花秆、花生秆和玉米秆),通过实验室模拟燃烧和稀释通道采样系统,采用Tedlar袋和Agilent 7820A/5977E气相色谱/质谱联用法采集和分析了烟气中102种VOCs组分组成,并对不同类型生物质燃烧排放VOCs的臭氧生成潜势进行分析.结果表明,不同类型的生物质燃烧排放的VOCs组分存在差异,乙烷(11.1%)、反-2-戊烯(15.4%)、乙烯(8.3%)和二氯甲烷(11.9%)是白杨树和杉木燃烧排放的主要VOCs组分;甲苯(49.8%)是柑橘枝燃烧排放的VOCs含量最丰富的物种;乙烯(11.8%~17.5%)和丙酮(9.2%~14.7%)是秸秆类燃料燃烧的主要VOCs组分.玉米秆、花生秆和柑橘枝具有相似的VOCs源成分谱,分歧系数小于0.1.本研究及已有报道中的生物质燃烧排放苯/甲苯比值范围是0.030~6.48,在开展源解析研究中,采用苯/甲苯比值大于1认定为受到生物质燃烧排放影响值得商榷.烯炔、含氧VOCs和芳香烃对生物质燃烧排放VOCs的臭氧生成潜势的贡献分别为30.6%~80.3%、6.5%~21.0%和3.8%~56.5%,对臭氧生成潜势贡献比例超过10.0%的组分为乙烯、丙烯、反-2-戊烯、顺-2-戊烯、甲苯和丙醛.

关键词: 生物质;挥发性有机物(VOCs);源成分谱;苯/甲苯比值;臭氧生成潜势(OFP)

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)03-1107-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201909071

Profile Characteristics of VOCs from Wood and Economic Crop Burning

NIU Zhen-zhen¹, KONG Shao-fei^{1*}, YAN Qin¹, ZHENG Shu-rui¹, ZHENG Huang¹, ZENG Xin¹, YAO Li-quan¹, WU Jian¹, ZHANG Ying¹, WU Fang-qi¹, CHENG Yi¹, QIN Si¹, LIU Xi¹, YAN Ying-ying¹, QI Shi-hua^{1,2}

(1. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 2. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: Wood and economic crops are still widely used in rural areas of China. Although their combustion is an important source of volatile organic compounds (VOCs), study on their emission characteristics is relatively weak. In this study, three kinds of wood (poplar, cedarwood, and citrus branches) and six economic crop straws (soybean stalk, sesame stalk, corn cob, cotton stalk, peanut stalk, and corn stalk) were selected and their burning was simulated in the laboratory. A dilution tunnel system was used to dilute the smoke, and then Tedlar bags were used to collect the smoke. The compositions of 102 VOCs were analyzed by Agilent 7820A/5977E gas chromatography/mass spectrometry. The ozone formation potential (OFP) of VOCs for different types of biomass burning was analyzed. The results indicated that there are differences in the VOC compositions of different types of biomass burning emissions. Ethane (11.1%), trans-2-pentene (15.4%), ethylene (8.3%), and dichloromethane (11.9%) are the main VOCs emitted from poplar and cedarwood burning. Toluene (49.8%) is the most abundant species of VOC emitted from burning of citrus branches. Ethylene (11.8%-17.5%) and acetone (9.2%-14.7%) are the main VOCs components of straw burning. Corn stalks, peanut stalks, and citrus branches have similar VOC source profiles, with the coefficient of divergence less than 0.1. The benzene/toluene ratio for biomass burning emissions obtained in this study and in the literature is in the range of 0.030-6.48. It is arguable that a value higher than 1 indicated the impact of biomass burning. The contributions of alkenes, oxygenated VOCs, and aromatic hydrocarbons to the OFP of biomass burning were 30.6%-80.3%, 6.5%-21.0%, and 3.8%-56.5%, respectively. The components contributing more than 10.0% to the OFP are ethylene, propylene, trans-2-pentene, cis-2-pentene, toluene, and propionaldehyde.

Key words: biomass burning; volatile organic compounds (VOCs); source profile; benzene/toluene ratio; ozone formation potential (OFP)

挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)对大气复合污染的形成具有重要作用,是形

成PM_{2.5}和O₃的重要前体物质^[1,2],也可导致大气氧化性增强^[3-5].多种VOCs组分是有毒有害物质,

收稿日期: 2019-09-08; 修订日期: 2019-10-28

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFA0602002, 2017YFC0212602); 湖北省科技厅技术创新专项重大项目(2017ACA089); 国家自然科学基金项目(41830965); 中国地质大学(武汉)高层次人才科研启动经费项目(201616); 中央高校基本科研业务费专项(201802)

作者简介: 牛真真(1995~),女,硕士研究生,主要研究方向为挥发性有机物排放特征, E-mail: niuzhenzhen@cug.edu.cn

* 通信作者, E-mail: kongshaofei@cug.edu.cn

能够直接或间接影响人体健康^[6-8]. 如苯、甲苯和对-二甲苯会导致严重的神经或心脏疾病^[9], 已被世界卫生组织国际癌症研究机构列为致癌物质.

Xu 等^[10]结合探空观测数据、化学传输模型和拉格朗日扩散模型, 证明了生物质燃烧是影响中国东部长三角地区 O₃ 污染的重要来源^[11-13]. 钟方潜等^[14]通过 WRF-Chem 模拟发现, 秸秆焚烧释放的大量 VOCs 导致了 O₃ 浓度上升. 也有研究表明, 野火排放的 VOCs 含有非常高比例的含氧 VOCs, 影响光化学反应^[15]. 因此, 研究生物质燃烧的 VOCs 排放特征对于理解其大气化学过程和环境、健康效应具有重要意义.

当前全球约有 30 亿人仍在使用低效且高污染的炉具燃烧固体燃料以获取能源^[16]. 在低效炉灶中燃烧木材和稻草等生物质燃料产生多种有害污染物, 包括颗粒物、甲烷、一氧化碳、多环芳烃和挥发性有机化合物^[17]. 近年来生物质燃烧排放 VOCs 的组成特征受到广泛关注^[18,19]. 源解析结果显示, 生物质燃烧是 VOCs 的重要排放源, 约占 VOCs 的 9.5% ~ 17.7%^[20-23]. 在源解析过程中, 实测的 VOCs 源成分谱仍很缺乏, 亟需开展深入研究.

前人对于生物质燃烧 VOCs 排放特征进行了初步研究. 主要研究对象多集中于玉米秸秆^[18]、稻草^[24]和小麦秸秆^[21]等燃料燃烧排放烟气的挥发性有机物组成; 还有部分研究关注高粱秸秆^[24]、甘蔗叶^[19]、花生壳^[18]、大豆秆^[18]和油菜秆^[18]等烟气排放特征. 但是当前研究对农村仍普遍使用的经济作物秸秆燃烧排放 VOCs 的研究仍略显不足. 对于薪柴类生物质, 大多数研究仅对木柴^[18,21,25]燃烧进行挥发性有机物成分特征研究. 有研究表明, 松木、橡木和桉树燃烧排放 VOCs 中最丰富的物种是乙烯, 其次是乙烷和乙炔; 苯是主要的芳香化合物^[25], 栗树枝的含氧有机物所占质量分数 (52.7%) 远高于桃树枝 (15.3%) 和松木 (16.5%)^[26]. 不同类型的薪柴燃烧具有不同的挥发性有机物成分谱, 因此需要考虑不同类型薪柴燃烧排放挥发性有机物的差异.

生物质燃烧排放产生的挥发性有机物中, 苯、1,3-丁二烯、乙烯、乙炔、丙烷和丙烯等是中国生物质燃烧排放的非甲烷总烃的主要成分^[27,28]. Wang 等^[24]对稻草、玉米秸秆、小麦秸秆和高粱秸秆燃烧后的烟气进行分析, 发现羰基化合物占总 VOCs 的 33.0%. Zhang 等^[19]的研究发现稻草和甘蔗叶燃烧产生的 VOCs 中, 丙酮和乙醛是主要含氧 VOCs 物种. Liu 等^[21]的研究发现小麦秸秆、玉米秸秆和木柴燃烧排放的 VOC 物种中, 氯甲烷是生物质燃烧的典型物种. Wang 等^[18]通过稀释通道对稻草、小麦

秸秆、大豆秆、油菜秆和木柴燃烧进行研究表明, 烯炔和含氧 VOCs 对臭氧生成潜势的贡献最大. 由此可见, 不同类型的生物质燃料燃烧排放 VOCs 的关键物种组分存在差异, 卤代烃和含氧 VOCs 需引起更多关注.

综上, 本研究选择典型的经济作物及薪柴, 基于室内模拟燃烧和稀释通道采样系统, 对其排放的 102 种挥发性有机物的组成特征进行分析, 更新生物质燃烧排放的挥发性有机物成分谱和比值, 以期受体模型源解析和 VOCs 组分清单构建提供基础数据支撑.

1 材料与方法

1.1 样品来源

本实验过程中, 共选取 9 种燃料, 包括 3 种薪柴, 分别为白杨树、杉木和柑橘枝; 6 种经济农作物燃料, 分别为黄豆秆、芝麻秆、玉米棒、棉花秆、花生秆和玉米秆, 以上燃料于湖北省若干地市的农户家中收集. 燃烧炉为常见的民用炉具, 外径 30 cm, 内径 12 cm, 高 43 cm.

1.2 实验流程

本研究采用芬兰 DEKATI 公司的超细颗粒物稀释系统 (Fine Particle Sampler, FPS), 对烟气进行稀释和采样, 稀释通道系统结构见文献^[29]. 模拟农户燃烧方式将燃料 (每次实验, 取薪柴类燃料 4 kg, 秸秆类燃料约 100 g) 放入炉具点燃后开始采样, 等燃料燃烧完毕, 采样结束, 采样时长为 15 ~ 25 min. 炉具底部放置一台电子秤, 实时记录燃料质量变化. 使用采样枪在距火苗 1.5 m 处将燃烧排放的烟气抽进稀释系统, 干洁空气被空压机送入稀释舱与烟气进行混合稀释, 稀释倍数为 30 倍. 烟气稀释后, 通过 4 L 的 Tedlar 袋对烟气进行采集, 每种燃料燃烧至少 3 次, 采集 3 个平行样. 采样流量控制为 150 mL·min⁻¹, 并于 24 h 内完成检测分析. 为了避免采样袋吸附对后续实验干扰, 所有采样袋均不重复使用.

1.3 样品分析

采用 US EPA 推荐的 TO-15 方法及 PAMS 方法对 VOCs 气体组分进行分析. 通过 Agilent 7820A/5977E 气相色谱/质谱联用法进行分析检测. 色谱配备有 FID 检测器, 定量分析所使用的标气来自于 Spectra Gas, 检测 C2 ~ C12 的 102 种 VOCs 组分, 详细组分和对应的检出限见表 1.

样品进入色谱柱前通过冷阱预浓缩仪进行前处理. 首先从气袋中抽取 300 mL 气体进入冷阱, 去除其中的水和 CO₂, 然后以氦气作为载气将浓缩后的气体送入气相色谱, 通过色谱柱的气体分两路, 一路

表1 检测的102种VOCs组分¹⁾

Table 1 Detected 102 VOCs species

序号	VOCs 物种	检出限	MIR	序号	VOCs 物种	检出限	MIR	序号	VOCs 物种	检出限	MIR
1	乙烷	0.10	0.28	35	顺-2-丁烯	0.08	14.24	69	1,1,2,2-四氯乙烷	0.49	—
2	丙烷	0.03	0.49	36	异丁烯	0.1	6.29	70	1,3-二氯苯	0.48	—
3	异丁烷	0.10	1.23	37	1,3-丁二烯	0.06	12.61	71	1,4-二氯苯	0.41	0.178
4	正丁烷	0.11	1.15	38	1-戊烯	0.05	7.21	72	四氯化碳	0.08	0
5	环戊烷	0.18	2.39	39	反-2-戊烯	0.03	10.56	73	苜基氯	0.2	—
6	异戊烷	0.05	1.45	40	异戊二烯	0.07	10.61	74	邻-二氯苯	0.53	0.178
7	正戊烷	0.06	1.31	41	顺-2-戊烯	0.04	10.38	75	苯	0.14	0.72
8	2,2-二甲基丁烷	0.06	1.17	42	1-己烯	0.11	5.49	76	甲苯	0.46	4.00
9	2,3-二甲基丁烷	0.51	0.97	43	苯乙烯	0.47	1.73	77	乙基苯	0.38	3.04
10	2-甲基戊烷	0.28	1.50	44	氟利昂 114	0.17	—	78	间/对-二甲苯	0.46	5.84/9.75
11	3-甲基戊烷	0.11	1.80	45	氯甲烷	0.04	0.038	79	邻-二甲苯	0.41	7.64
12	正己烷	0.1	1.24	46	氯乙烯	0.03	2.83	80	异丙基苯	0.38	2.52
13	2,4-二甲基戊烷	0.13	1.55	47	溴甲烷	0.05	0.0187	81	丙基苯	0.51	2.03
14	甲基环戊烷	0.07	2.19	48	氯乙烷	0.07	0.29	82	3-乙基甲苯	0.48	7.39
15	2-甲基己烷	0.12	1.19	49	氟利昂 11	0.15	—	83	4-甲乙苯	0.65	4.44
16	2,3-二甲基己烷	0.09	1.34	50	1,1-二氯乙烯	0.07	1.79	84	1,3,5-三甲苯	0.47	11.76
17	环己烷	0.04	1.25	51	氟利昂 113	0.11	—	85	2-乙基甲苯	0.48	5.59
18	3-甲基己烷	0.09	1.61	52	碘甲烷	0.08	-0.56	86	1,2,4-三甲苯	0.46	8.87
19	2,2,4-三甲基戊烷	0.1	1.26	53	二氯甲烷	0.11	0.041	87	1,2,3-三甲苯	0.39	11.97
20	庚烷	0.12	1.07	54	1,1-二氯乙烯	0.07	0.069	88	1,3-二乙基苯	0.41	7.10
21	甲基环己烷	0.12	1.70	55	顺-1,2-二氯乙烯	0.23	1.70	89	1,4-二乙基苯	0.37	4.43
22	2,3,4-三甲基戊烷	0.12	1.03	56	三氯甲烷	0.05	0.022	90	丙烯醛	0.13	7.45
23	2-甲基庚烷	0.13	1.07	57	1,1,1-三氯乙烯	0.05	0.0049	91	丙醛	0.08	7.08
24	3-甲基庚烷	0.11	1.24	58	1,2-二氯乙烯	0.16	0.21	92	丙酮	0.08	0.36
25	正辛烷	0.24	0.90	59	三氯乙烯	0.56	0.64	93	甲基叔丁基醚	0.15	0.73
26	正壬烷	0.61	0.78	60	1,2-二氯丙烷	0.16	0.29	94	2-甲基丙烯醛	0.13	6.01
27	癸烷	0.64	0.68	61	二氯溴甲烷	0.18	—	95	丁醛	0.14	5.97
28	十一烷	0.53	0.61	62	顺-1,3-二氯-1-丙烯	0.49	5.03	96	丁烯酮	0.14	9.65
29	十二烷	0.58	0.55	63	反-1,3-二氯丙烯	0.39	3.70	97	2-丁酮(MEK)	0.09	1.48
30	乙炔	0.06	0.95	64	1,1,2-三氯乙烷	0.24	0.086	98	2-戊酮	0.35	2.81
31	乙烯	0.07	9.00	65	四氯乙烯	0.74	0.031	99	戊醛	0.22	5.08
32	丙烯	0.07	11.66	66	1,2-二溴乙烷	0.68	0.102	100	3-戊酮	0.33	1.24
33	反-2-丁烯	0.03	15.16	67	氯苯	0.58	0.32	101	正己醛	0.3	4.35
34	1-丁烯	0.04	9.73	68	溴仿	0.68	—	102	乙腈	0.18	—

1) 间-二甲苯和对-二甲苯由于分析中不能实现分离,故合并分析,合并后的MIR值取间-二甲苯和对-二甲苯的MIR平均值;检出限的单位: $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; MIR数据来自文献[31]; “—”表示文献中无相关数据

通过FID检测器,进行检测分析,另一路进入MS检测分析。

气相色谱操作条件为:色谱柱BD-624(60 m × 0.25 mm × 1.4 μm),起始温度为35 $^{\circ}\text{C}$,保持3 min,然后以6 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温到180 $^{\circ}\text{C}$.进样口温度为200 $^{\circ}\text{C}$,载气流量为1.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,FID检测器的温度为200 $^{\circ}\text{C}$.质谱条件为:使用EI电离方式,电子能量为70 eV,离子源温度为230 $^{\circ}\text{C}$,四级杆温度为150 $^{\circ}\text{C}$,辅助加热温度为200 $^{\circ}\text{C}$.目标化合物根据保留时间和质谱来确认,浓度通过内标法计算。

1.4 臭氧生成潜势计算

为了评价燃料燃烧排放VOCs生成臭氧的潜势,采用增量反应活性指标的方法^[30].公式如下:

$$\text{OFP}_i = [\text{VOC}]_i \times \text{MIR}_i$$

式中, OFP_i 是VOCs物种*i*的臭氧生成潜势, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; MIR_i 为VOCs物种*i*在臭氧最大增量反应中的臭氧生成系数, $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; $[\text{VOC}]_i$ 是实际观测中VOCs物种*i*的浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

1.5 分歧系数计算

不同燃料排放产生的挥发性有机物组分各不相同,采用分歧系数(CD_{jk})确定各燃料燃烧排放102种VOCs组分成分谱的相似程度.公式计算如下:

$$\text{CD}_{jk} = \sqrt{\frac{1}{P} \sum_{i=1}^P \left(\frac{x_{ij} - x_{ik}}{x_{ij} + x_{ik}} \right)^2}$$

式中, P 是化学组分的数量; x_{ij} 是第*j*种燃料的第*i*种组分的浓度; j 和*k*是不同的燃料.如果两种燃料的

化学组分非常相似,CD 值则趋近于 0,否则趋近于 1.

2 结果与讨论

2.1 VOCs 组成特征

根据化学结构,把 VOCs 分为 7 类:烷烃、烯烃、炔烃、卤代烃、芳香烃、含氧 VOCs 和乙腈. 9 种燃料燃烧排放的 VOCs 物种组成如图 1 所示.

图 1 民用生物质燃料燃烧 VOCs 物种组成特征

Fig. 1 VOCs composition characteristics of domestic biomass fuels combustion

薪柴类燃料燃烧排放的 VOCs 中,白杨树和杉木相同 VOCs 组分所占比例具有一致性,柑橘枝组分比例差异则与其余两种燃料不同. 烯炔质量分数排序为白杨树(37.2%) > 杉木(35.4%) > 柑橘枝(12.5%),芳香烃质量分数排序为柑橘枝(53.3%) > 白杨树(9.3%) > 杉木(6.8%). 杉木中炔烃的质量分数最大,达到 4.4%. 3 种薪柴(白杨树、杉木、柑橘枝)的含氧 VOCs 质量分数分别为 12.5%、13.3% 和 10.5%,卤代烃的质量分数分别为 17.7%、24.3% 和 11.5%. 本研究得到的含氧 VOCs 占比低于工业锅炉木柴燃烧的 33.0%^[32],低于荔枝树的 52.7%,但是桃树枝(15.3%)和松木(16.5%)的含

氧 VOCs 质量分数和本研究大致相同^[26].

6 种经济类燃料燃烧排放的 VOCs 成分差异明显. 玉米秆与花生秆排放 VOCs 中,玉米秆芳香烃质量分数(35.1%)小于花生秆(49.6%);黄豆秆中卤代烃所占比例最大(27.3%),烷烃、烯烃和含氧 VOCs 所占比重大小类似,占比为 18.0%~22.2%;芝麻秆、玉米棒和棉花秆的各类 VOCs 组成具有一致性. 花生秆各组分质量分数为:芳香烃(49.6%) > 烯炔(15.5%) > 烷烃(13.3%) > 卤代烃(10.3%) > 含氧 VOCs(9.4%) > 乙腈(1.1%) > 炔烃(0.9%). 莫梓伟^[27]等在研究中提到,醛酮类组分也是生物质燃料的重要组成部分,在本研究中,含氧 VOCs 所占比例为 9.4%~26.5%.

2.2 VOCs 成分谱组成及相似性比较

如图 2 所示,薪柴类物质燃烧排放的 102 种 VOCs 中,白杨树燃烧排放的烷烃类主要组分为乙烷(11.1%),烯炔类主要组分为反-2-戊烯(15.4%)和乙烯(8.3%),主要的卤代烃类物质则为二氯甲烷(11.9%). 杉木燃烧排放的 VOCs 中,乙烷(5.4%)、乙烯(12.0%)、反-2-戊烯(8.7%)和氟利昂 114(8.7%)质量分数较大. 甲苯(49.8%)是柑橘枝燃烧排放的 VOCs 含量最丰富的物种.

6 种农业经济类燃料燃烧排放的 VOCs 各组分中,玉米棒、棉花秆、芝麻秆和黄豆秆之间的分歧系数均小于 0.2(表 2),具有相似的 VOCs 源成分组成特征. 乙烯是重要的组成部分,质量分数为 11.8%~17.5%,其次是丙酮(9.2%~14.7%). 黄豆秆燃烧排放 VOCs 中氟利昂 114 的质量分数为 8.8%,其他经济作物燃烧排放 VOCs 中氟利昂 114 质量分数较低. 玉米秆和花生秆的 VOCs 成分谱分歧系数为 0.04,玉米秆和柑橘枝的 VOCs 成分谱分歧系数为 0.09,花生秆和柑橘枝的 VOCs 成分谱分歧系数为 0.07. 因此玉米秆、花生秆和柑橘枝的 VOCs 源成分谱组成相似,其中甲苯的质量分数较高,分别占总 VOCs 质量的 30.3%、44.8% 和

表 2 各生物质燃料产生挥发性有机物成分谱的分歧系数

Table 2 Different coefficients of VOCs of burning of different biomass fuels

	白杨树	杉木	芝麻秆	玉米棒	棉花秆	黄豆秆	柑橘枝	花生秆	玉米秆
白杨树	0								
杉木	0.22	0							
芝麻秆	0.19	0.29	0						
玉米棒	0.15	0.27	0.08	0					
棉花秆	0.17	0.27	0.10	0.06	0				
黄豆秆	0.28	0.33	0.14	0.20	0.17	0			
柑橘枝	0.25	0.20	0.30	0.27	0.25	0.38	0		
花生秆	0.26	0.25	0.36	0.30	0.30	0.43	0.07	0	
玉米秆	0.29	0.28	0.37	0.32	0.31	0.45	0.09	0.04	0

VOCs 组分编号见表 1

图 2 民用生物质燃料燃烧排放 VOCs 成分谱组成

Fig. 2 Source profile of VOCs from domestic biomass fuel combustion

49.8%,且含有少量的丙酮(4.7%~6.0%)和反-2-戊烯(5.3%~11.0%)。

乙腈和氯甲烷为生物质燃烧排放的 VOCs 标识组分^[33,34],在本研究中所占比重较低,占总 VOCs 质量的 0.3%~2.6%和 0.004%~4.3%。本研究中,苯

和甲苯二者所占比例较大,占总 VOCs 质量的 1.4%~4.2%和 2.0%~49.8%,与 Liu 等^[21]的研究结果一致。Tsai 等^[28]的研究表明,与其他燃料相比,木柴燃料燃烧产生更多的苯;致癌物质 1,3-丁二烯在生物质燃烧中也占有一定比例。Wang 等^[18]的研究表

明,玉米秸秆和花生壳以及白杨树等生物质燃烧过程中,1,3-丁二烯占 VOCs 排放量的 0.6%。本研究中,玉米秆、花生秆和柑橘枝燃烧产生的挥发性有机物中 1,3-丁二烯所占比例较低,仅为 0.02%~0.03%,白杨树为 0.2%,而杉木、芝麻秆、玉米棒和棉花秆所占比例分别为 2.5%、1.5%、3.1% 和 3.0%。由此可见,不同的研究,VOCs 组分占比存在较大差异,这与燃料类型、燃烧状态、采样和分析方法都有关系,需要开展更多的研究,完善 VOCs 成分谱数据库。

有研究认为,苯、乙烯和乙炔主要来自于机动车尾气的排放^[35,36]。苯系物也是溶剂使用过程中产生的重要 VOCs 组分,占 50.0% 以上;含氧 VOCs 所占的比重达到 30.0% 以上,仅次于苯系物^[27]。制鞋行业由于涂装阶段使用挥发性极强的清漆,产生的苯和甲苯是主要的芳香烃物质,分别占芳香烃总量的 55.8% 和 36.4%^[37]。但本研究发现,生物质燃烧同样会产生一定量的苯、甲苯、乙烯和含氧 VOCs 等挥发性有机物,意味着在源解析过程中,如果观测点位周边或观测时段有明显的生物质燃烧有关的排放,在估算机动车或工业源等对大气环境中挥发性有机物的贡献时,结果会产生较大偏差或不准确性。

2.3 特征比值

一些特定 VOCs 组分的比值常用来识别 VOCs 的不同来源^[21],对于生物质燃烧,常用苯/甲苯比值和乙炔/乙烷比值来识别生物质燃烧源^[33]。本研究中,生物质燃烧排放的苯/甲苯比值范围为 0.03~2.09,其中花生秆的苯/甲苯比值为 0.03 (<1),而芝麻秆的苯/甲苯比值为 2.09 (>1)。从表 3 可以看出,甘蔗叶和稻草的苯/甲苯比值均小于 1。本研究和文献中报道的生物质燃烧排放苯/甲苯比值范围是 0.03~6.48。因此在进行 VOCs 来源解析时,单纯使用苯/甲苯比值大于 1 就认定为受生物质燃烧排放影响^[26]是有待商榷的。

此外,还有不少的挥发性有机物组分比值常被用于大气中 VOCs 的来源解析。例如,用丙烷/苯比率表明汽油排放(比率 <1)或天然气或 LPG(比率 >1)的影响^[38];使用异戊烷/正戊烷的比值来区分来源:2.20~3.80 范围内代表车辆排放,而较低比例代表(0.56~0.80)煤燃烧的影响^[39];使用间/对-二甲苯与乙苯的比值和间/对-二甲苯与苯的比值作为光化学年龄的指标,远距离传输的气团具有较低的比值,反之来自本地的排放具有较高的比值^[40]。本研究得到的生物质燃烧排放丙烷/苯、异戊烷/正戊烷、间/对-二甲苯与乙苯的比值和间/对-

二甲苯与苯的比值范围分别为 0.01~5.77、0.83~35.69、2.09~2.89 和 0.30~1.36,这些数据可为重新认识上述比值法定性判断 VOCs 来源和大气老化过程提供参考。

表 3 苯/甲苯与各种研究结果的对比

类型	苯/甲苯	文献
燃煤	1.50~2.20	[18]
汽油车、柴油车	0.44、1.35	[41]
车辆	0.50~0.67	[42]
交通源	0.50	[2,43]
生物质	1.00	[44]
水稻、玉米、小麦	5.50、6.48、4.55	[34]
高粱秆、白杨树	5.85、3.18	[34]
甘蔗叶、稻草	0.86、0.68	[19]
玉米秆、花生壳	3.09	[18]
生物质	2.50	[25]
薪柴、秸秆	>1.00	[26]
白杨树、杉木、芝麻秆	0.35、1.32、2.09	本研究
玉米棒、棉花秆、黄豆秆	1.68、1.00、1.18	本研究
柑橘枝、花生秆、玉米秆	0.030、0.030、0.050	本研究

2.4 臭氧生成潜势分析

饱和有机化合物,如烷烃,通常比烯烃和芳香族化合物的 MIR 值低,而烯烃和芳香族化合物在形成臭氧方面更活跃^[28]。从图 3 可以看出,烯烃、含氧 VOCs 和芳香烃对 OFP 的贡献较大,分别为 30.6%~80.3%、6.5%~21.0% 和 3.8%~56.5%。从图 4 可以看出,本研究中,对臭氧生成潜势贡献超过 10% 的组分有:乙烯、丙烯、反-2-戊烯、顺-2-戊烯、甲苯和丙醛。李兴华等^[34]对秸秆和白杨树燃烧产生的 VOCs 研究发现,臭氧生成潜势比例较高的物种分别为:醛类、芳香烃和烯烃/炔烃,这和本文的研究结果具有一致性。

图 3 不同燃料燃烧排放挥发性有机物的臭氧生成潜势

Fig. 3 Ozone formation potential of VOCs from combustion of different fuels

图4 各燃料燃烧排放 VOCs 对臭氧生成潜势贡献最大的前 10 种组分

Fig. 4 Top 10 components that contribute the most to the ozone formation potential of VOCs from each fuel combustion

3 结论

(1) 不同类型的生物质燃烧排放的 VOCs 组分存在差异, 白杨树和杉木燃烧排放的烯烃质量分数为 37.2% 和 35.4%, 高于柑橘枝 (12.5%)。玉米秆芳香烃质量分数 (35.1%) 小于花生秆 (49.6%), 黄豆秆中卤代烃所占比例最大 (27.3%)。芝麻秆、玉米棒和棉花秆的各类 VOCs 组成具有一致性。

(2) 乙烷 (11.1%), 反-2-戊烯 (15.4%)、乙烯 (8.3%) 和二氯甲烷 (11.9%) 是白杨树和杉木燃烧排放的主要 VOCs 组分, 甲苯是柑橘枝燃烧排放的 VOCs 中含量最丰富的物种。乙烯 (11.8% ~ 17.5%) 和丙酮 (9.2% ~ 14.7%) 是秸秆类燃料燃烧的主要 VOCs 组分。玉米秆、花生秆和柑橘枝具有相似的 VOCs 源成分谱, 成分谱分歧系数小于 0.1。

(3) 本研究 and 已有报道中的生物质燃烧排放苯/甲苯比值范围是 0.030 ~ 6.48; 在开展源解析研究中, 采用苯/甲苯比值大于 1 认定为受到生物质燃

烧排放影响值得商榷。

(4) 烯烃、含氧 VOCs 和芳香烃对臭氧生成潜势的贡献较大, 分别为 30.6% ~ 80.3%、6.5% ~ 21.0% 和 3.8% ~ 56.5%。对臭氧生成潜势贡献超过 10.0% 的组分有: 乙烯、丙烯、反-2-戊烯、顺-2-戊烯、甲苯和丙醛。

参考文献:

- [1] Zhang Y H, Su H, Zhong L J, *et al.* Regional ozone pollution and observation-based approach for analyzing ozone-precursor relationship during the PRIDE-PRD2004 campaign [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(25): 6203-6218.
- [2] Baldasano J M, Delgado R, Calbó J. Applying receptor models to analyze urban/suburban VOCs air quality in Martorell (Spain) [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, **32**(3): 405-412.
- [3] 王扶潘, 朱乔, 冯凝, 等. 深圳大气中 VOCs 的二次有机气溶胶生成潜势 [J]. *中国环境科学*, 2014, **34**(10): 2449-2457. Wang F P, Zhu Q, Feng N, *et al.* The generation potential of secondary organic aerosol of atmospheric VOCs in Shenzhen [J]. *China Environmental Science*, 2014, **34**(10): 2449-2457.
- [4] Nguyen K, Dabdub D. NO_x and VOC control and its effects on the formation of aerosols [J]. *Aerosol Science and Technology*,

- 2002, **36**(5): 560-572.
- [5] 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.
- [6] Srivastava A. Source apportionment of ambient VOCs in Mumbai City[J]. Atmospheric Environment, 2004, **38**(39): 6829-6843.
- [7] Srivastava A, Joseph A E, Patil S, *et al.* Air toxics in ambient air of Delhi[J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**(1): 59-71.
- [8] Choi E, Choi K, Yi S M. Non-methane hydrocarbons in the atmosphere of a Metropolitan city and a background site in South Korea: sources and health risk potentials [J]. Atmospheric Environment, 2011, **45**(40): 7563-7573.
- [9] Bari A, Kindziarski W B. Ambient volatile organic compounds (VOCs) in Calgary, Alberta: sources and screening health risk assessment[J]. Science of the Total Environment, 2018, **631-632**: 627-640.
- [10] Xu Z N, Huang X, Nie W, *et al.* Impact of biomass burning and vertical mixing of residual-layer aged plumes on ozone in the Yangtze River Delta, China: a tethered-balloon measurement and modeling study of a multiday ozone episode [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2018, **123**(20): 11786-11803.
- [11] Chen J M, Li C L, Ristovski Z, *et al.* A review of biomass burning: emissions and impacts on air quality, health and climate in China[J]. Science of the Total Environment, 2017, **579**: 1000-1034.
- [12] Ding A J, Wang T, Fu C B. Transport characteristics and origins of carbon monoxide and ozone in Hong Kong, South China[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2013, **118**(16): 9475-9488.
- [13] Huang X, Ding A J, Liu L X, *et al.* Effects of aerosol-radiation interaction on precipitation during biomass-burning season in East China[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016, **16**(15): 10063-10082.
- [14] 钟方潜, 苏琪骅, 周任君, 等. 秸秆焚烧对区域城市空气质量影响的模拟分析[J]. 气候与环境研究, 2017, **22**(2): 149-161.
Zhong F Q, Su Q H, Zhou R J, *et al.* Impact of crop straw burning on urban air quality based on WRF-Chem simulations [J]. Climatic and Environmental Research, 2017, **22**(2): 149-161.
- [15] Akagi S K, Yokelson R J, Wiedinmyer C, *et al.* Emission factors for open and domestic biomass burning for use in atmospheric models[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2011, **11**(9): 4039-4072.
- [16] World Health Organization (WHO). WHO Guidelines for indoor air quality: household fuel combustion[EB/OL]. <https://www.who.int/airpollution/guidelines/household-fuel-combustion/en/>, 2014-11-12.
- [17] World Health Organization (WHO). Household air pollution: health impacts [EB/OL]. <https://www.who.int/airpollution/household/health-impacts/en/>, 2014.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] Wang Q Q, Shao M, Liu Y, *et al.* Impact of biomass burning on urban air quality estimated by organic tracers: Guangzhou and Beijing as cases[J]. Atmospheric Environment, 2007, **41**(37): 8380-8390.
- [21] Liu Y, Shao M, Lu S H, *et al.* Source apportionment of ambient volatile organic compounds in the Pearl River Delta, China: Part II[J]. Atmospheric Environment, 2008, **42**(25): 6261-6274.
- [22] Yuan B, Liu Y, Shao M, *et al.* Biomass burning contributions to ambient VOCs species at a receptor site in the Pearl River Delta (PRD), China [J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44**(12): 4577-4582.
- [23] Zheng M, Wang F, Hagler G S W, *et al.* Sources of excess urban carbonaceous aerosol in the Pearl River Delta Region, China [J]. Atmospheric Environment, 2011, **45**(5): 1175-1182.
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] 刘亚男, 钟连红, 闫静, 等. 民用燃料燃烧碳质组分及 VOCs 排放特征[J]. 中国环境科学, 2019, **39**(4): 1412-1418.
Liu Y N, Zhong L H, Yan J, *et al.* Carbon compositions and VOCs emission characteristics of civil combustion fuels [J]. China Environmental Science, 2019, **39**(4): 1412-1418.
- [27] 莫梓伟, 邵敏, 陆思华. 中国挥发性有机物(VOCs)排放源成分谱研究进展[J]. 环境科学学报, 2014, **34**(9): 2179-2189.
Mo Z W, Shao M, Lu S H. Review on volatile organic compounds (VOCs) source profiles measured in China[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, **34**(9): 2179-2189.
- [28] Tsai S M, Zhang J J, Smith K R, *et al.* Characterization of non-methane hydrocarbons emitted from various cookstoves used in China [J]. Environmental Science & Technology, 2003, **37**(13): 2869-2877.
- [29] 孔少飞, 白志鹏, 陆炳. 民用燃料燃烧排放 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 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 PM₁₀ from domestic fuels combustion [J]. China Environmental Science, 2014, **34**(11): 2749-2756.
- [30] William P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds[J]. Air & Waste, 1994, **44**(7): 881-899.
- [31] Venecek M A, Carter W P L, Kleeman M J. Updating the SAPRC maximum incremental reactivity (MIR) scale for the United States from 1988 to 2010[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2018, **68**(12): 1301-1316.
- [32] Geng C M, Yang W, Sun X S, *et al.* Emission factors, ozone and secondary organic aerosol formation potential of volatile organic compounds emitted from industrial biomass boilers [J]. Journal of Environmental Sciences, 2019, **83**: 64-72.
- [33] Wang T, Guo H, Blake D R, *et al.* Measurements of trace gases in the inflow of South China sea background air and outflow of regional pollution at Tai O, southern China [J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 2005, **52**(3): 295-317.

- [34] 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.
- [35] 张桂芹, 姜德超, 李曼, 等. 城市大气挥发性有机物排放源及来源解析[J]. 环境科学与技术, 2014, **37**(S2): 195-200.
Zhang G Q, Jiang D C, Li M, *et al.* Emission sources and analytical sources of volatile organic compounds in urban atmospheric [J]. Environmental Science & Technology, 2014, **37**(S2): 195-200.
- [36] 陆思华, 白郁华, 张广山, 等. 大气中挥发性有机化合物 (VOCs) 的人为来源研究[J]. 环境科学学报, 2006, **26**(5): 757-763.
Lu S H, Bai Y H, Zhang G S, *et al.* Source apportionment of anthropogenic emissions of volatile organic compounds [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2006, **26**(5): 757-763.
- [37] Li Q Q, Su G J, Li C Q, *et al.* Emission profiles, ozone formation potential and health-risk assessment of volatile organic compounds in rubber footwear industries in China [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, **375**: 52-60.
- [38] Hong Z Y, Li M Z, Wang H, *et al.* Characteristics of atmospheric volatile organic compounds (VOCs) at a mountainous forest site and two urban sites in the southeast of China [J]. Science of the Total Environment, 2019, **657**: 1491-1500.
- [39] Russo R S, Zhou Y, White M L, *et al.* Multi-year (2004-2008) record of nonmethane hydrocarbons and halocarbons in New England: seasonal variations and regional sources [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, **10**(10): 4909-4929.
- [40] Zalel A, Yuval, Broday D M. Revealing source signatures in ambient BTEX concentrations [J]. Environmental Pollution, 2008, **156**(2): 553-562.
- [41] 乔月珍, 王红丽, 黄成, 等. 机动车尾气排放 VOCs 源成分谱及其大气反应活性 [J]. 环境科学, 2012, **33**(4): 1071-1079.
Qiao Y Z, Wang H L, Huang C, *et al.* Source profile and chemical reactivity of volatile organic compounds from vehicle exhaust [J]. Environmental Science, 2012, **33**(4): 1071-1079.
- [42] Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, *et al.* Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C₁-C₃₂ organic compounds from gasoline-powered motor vehicles [J]. Environmental Science & Technology, 2002, **36**(6): 1169-1180.
- [43] Sweet C W, Vermette S J. Toxic volatile organic compounds in urban air in Illinois [J]. Environmental Science & Technology, 1992, **26**(1): 165-173.
- [44] Wang H L, Lou S R, Huang C, *et al.* Source profiles of volatile organic compounds from biomass burning in Yangtze River Delta, China [J]. Aerosol and Air Quality Research, 2014, **14**(3): 818-828.

CONTENTS

Evolution of the Distribution of PM _{2.5} Concentration in the Yangtze River Economic Belt and Its Influencing Factors	HUANG Xiao-gang, ZHAO Jing-bo, CAO Jun-ji, <i>et al.</i>	(1013)
Chemical Characteristics and Source Apportionment of Water-Soluble Ions in Atmosphere Aerosols over the East China Sea Island During Winter and Summer	FANG Yan, CAO Fang, FAN Mei-yi, <i>et al.</i>	(1025)
Analysis of Chemical Components and Sources of PM _{2.5} During Autumn and Winter in Yangquan City	WANG Cheng, YAN Yu-long, XIE Kai, <i>et al.</i>	(1036)
Chemical Compositions and Sources of <i>n</i> -Alkanes and Saccharides in PM _{2.5} from Taian City During the Summer	YI Ya-nan, HOU Zhan-fang, YANG Qian-cai, <i>et al.</i>	(1045)
Physical and Chemical Characteristics of Atmospheric Particles in Autumn in Mt. Huangshan	BIAN Yi-shu, YIN Yan, WANG Hong-lei, <i>et al.</i>	(1056)
Characteristics of Aerosol Optical Depth in the Urban Area of Beibei and Its Correlation with Particle Concentration	ZENG Wei, HAO Qing-ju, ZHAO Zhong-jing, <i>et al.</i>	(1067)
Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds from Typical Industries in Zibo	WANG Yu-yan, WANG Xiu-yan, DU Miao, <i>et al.</i>	(1078)
Analysis of Pollution Characteristics and Sources of Atmospheric VOCs in Ezhou City	FU Yu-meng, YANG Hong-gang, LU Min-yu, <i>et al.</i>	(1085)
Producing Coefficients and Emission Coefficients of Volatile Organic Compounds from the Automobile Manufacturing Industry in Zhejiang Province	TENG Fu-hua, YANG Zhong-ping, DONG Shi-bi, <i>et al.</i>	(1093)
Pollution Characteristics of Volatile Organic Compounds Emission from the Metal Packaging Industry Based on Analysis of Process	WANG Di, NIE Lei, ZHAO Wen-juan, <i>et al.</i>	(1099)
Profile Characteristics of VOCs from Wood and Economic Crop Burning	NIU Zhen-zhen, KONG Shao-fei, YAN Qin, <i>et al.</i>	(1107)
Accounting Methods of VOCs Emission Associated with Production Processes in a Fine Chemical Industrial Park	YE Han-yun, TIAN Jin-ping, CHEN Lü-jun	(1116)
HONO Observation and Assessment of the Effects of Atmospheric Oxidation Capacity in Changzhou During the Springtime of 2017	SHI Xiao-wen, GE Yi-feng, ZHANG Yu-chan, <i>et al.</i>	(1123)
Analysis of Activity and Its Emissions Trend for Construction Equipment in China	PANG Kai-li, ZHANG Kai-shan, MA Shuai, <i>et al.</i>	(1132)
Air Pollutant Emission Inventory from LTO Cycles of Aircraft in the Beijing-Tianjin-Hebei Airport Group, China	HAN Bo, KONG Wei-kai, YAO Ting-wei, <i>et al.</i>	(1143)
Particle Size Distribution of PM Emission from In-use Gasoline and Diesel Vehicles	WANG Rui-ning, HU Qing-yao, REN Hong-juan, <i>et al.</i>	(1151)
Impact of Parameterization on the Estimation of Ammonia Emissions: A Case Study over the Yangtze River Delta	ZHANG Qi, HUANG Ling, YIN Si-jia, <i>et al.</i>	(1158)
Characteristics and Source Apportionment of Dustfall Pollution in the Coal Mine Area and Surrounding Areas of Wuhai City in Spring	WU Hong-xuan, SHI Chang-qing, ZHANG Yan, <i>et al.</i>	(1167)
Variations of Stable Oxygen and Deuterium Isotopes in River and Lake Waters During Flooding Season Along the Middle and Lower Reaches of the Yangtze River Regions	LI Jing, WU Hua-wu, ZHOU Yong-qiang, <i>et al.</i>	(1176)
Water Sources and Factors Controlling Hydro-chemical Compositions in the Yiluo River Basin	LIU Song-tao, ZHANG Dong, LI Yu-hong, <i>et al.</i>	(1184)
Chemical Evolution of Groundwater in the Tacheng Basin of Xinjiang in the Process of Urbanization	LÜ Xiao-li, LIU Jing-tao, HAN Zhan-tao, <i>et al.</i>	(1197)
Remote Sensing Monitoring on Spatial Differentiation of Suspended Sediment Concentration in a River-Lake System Based on Sentinel-2 MSI Imaging: A Case for Shengjin Lake and Connected Yangtze River Section in Anhui Province	WANG Hang-hang, WANG Jie, CUI Yu-huan	(1207)
CDOM Optical Characteristics and Related Environmental Factors of High-turbidity Waters on the Loess Plateau	LIANG Xiao-wen, SHAO Tian-tian, WANG Tao	(1217)
Effects of Artificial Destratification and Induced-natural Mixing on Water Quality Improvement in a Drinking Water Reservoir	WEN Cheng-cheng, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i>	(1227)
Effect of Filter Speed and Water Quality on Ammonia Removal in Groundwater Containing Iron, Manganese, and Ammonia at Low Temperature	ZHANG Jie, MEI Ning, LIU Meng-hao, <i>et al.</i>	(1236)
Long-term Variation Characteristics of Zooplankton Community Structure in Meiliang Bay, Lake Taihu	YANG Jia, ZHOU Jian, QIN Bo-qiang, <i>et al.</i>	(1246)
Community of Benthic Diatoms and Their Relationship with Aquatic Environmental Factors in the Tangwang River, China	XUE Hao, WANG Ye-yao, MENG Fan-sheng, <i>et al.</i>	(1256)
Succession Characteristics and Water Quality Responsiveness Evaluation of FG and MBFG in Yanlong Lake Water Source Ecological Purification System	WANG Lian, LI Xuan, MA Wei-xing, <i>et al.</i>	(1265)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Output and Loss Flux in the Shipanqiu Watershed, Three Gorges Reservoir Area	CHEN Shi-qi, LONG Yi, YAN Dong-chun, <i>et al.</i>	(1276)
Effect of Optimized Fertilization and Biochar Application on Phosphorus Loss in Purple Soil Sloping Farmland	LUO Dong-hai, WANG Zi-fang, LONG Yi, <i>et al.</i>	(1286)
Use of Iron-modified Calcite as an Active Capping Material to Control Phosphorus Release from Sediments in Surface Water Bodies	BAI Xiao-yun, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i>	(1296)
Preparation of Tea Waste Biochar and Its Application in Tetracycline Removal from Aqueous Solution	FAN Shi-suo, LIU Wen-pu, WANG Jing-tao, <i>et al.</i>	(1308)
Adsorption Characteristics of Sulfamethazine on Three Typical Porous High-temperature Modified Solid Waste Materials	WANG Jing, ZHU Xiao-li, HAN Zi-yu, <i>et al.</i>	(1319)
Sorption of Polybrominated Diphenyl Ethers by Virgin and Aged Microplastics	XU Peng-cheng, GUO Jian, MA Dong, <i>et al.</i>	(1329)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments of the Ruxi Tributary of the Three Gorges Reservoir	FANG Zhi-qing, WANG Yong-min, WANG Xun, <i>et al.</i>	(1338)
Distribution and Risk Assessment of OCPs in Surface Water, Sediments, and Fish from Lake Gucheng and Inflow and Outflow Rivers	KAN Ke-cong, GU Xiao-hong, LI Hong-min, <i>et al.</i>	(1346)
Occurrence and Ecological Risk Assessment of Typical Persistent Organic Pollutants in Hengshui Lake	ZHANG Jia-wen, WEI Jian, LÜ Yi-fan, <i>et al.</i>	(1357)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Typical Organophosphate Esters in Beijing Municipal Wastewater Treatment Plant and the Receiving Water	ZHANG Zhen-fei, LÜ Jia-pei, PEI Ying-ying, <i>et al.</i>	(1368)
Advanced Nitrogen Removal Characteristics of Low Carbon Source Municipal Wastewater Treatment via Partial-denitrification Coupled with ANAMMOX	MA Bin, XU Xin-xin, GAO Mao-hong, <i>et al.</i>	(1377)
Stable Nitrite Accumulation and Phosphorus Removal from High-nitrate and Municipal Wastewaters in a Combined Process of Partial Denitrification and Denitrifying Phosphorus Removal (PD-DPR)	WANG Qiu-ying, YU De-shuang, ZHAO Ji, <i>et al.</i>	(1384)
Start-up of CANON Process and Short-cut Nitrification in a Pilot-scale MBBR Reactor	FU Kun-ming, YANG Zong-yue, LIAO Min-hui, <i>et al.</i>	(1393)
Influence of Antibiotics on the Denitrification Process of Antibiotic Resistant Denitrifying Bacteria and the Analysis of Microbial Community Structure	DAI Sha, LI Peng, PENG Wu-qing, <i>et al.</i>	(1401)
Aerobic Granular Sludge System with Multiple Influent-Aeration Operation Strategy	ZHANG Jie, WANG Yu-ying, LI Dong, <i>et al.</i>	(1409)
Effect of Alkaline Sludge Fermentation Products on the Nitrification Process and Performance	QIU Sheng-jie, LIU Jin-jin, LI Xi-yao, <i>et al.</i>	(1418)
Effect of Sulfate on the Migration and Transformation of Methylmercury in Advanced Anaerobic Digestion of Sludge	HE Xiang-lin, LIU Ji-bao, YIN Yong-guang, <i>et al.</i>	(1425)
Spatial-temporal Variation and Source Change of Heavy Metals in the Cropland Soil in the Industrial City	LI Yan-ling, LU Yi-fu, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i>	(1432)
Assessment and Spatial Characteristics Analysis of Human Health Risk of Heavy Metals in Cultivated Soil	Ji Chao, HOU Da-wei, LI Fa-zhi, <i>et al.</i>	(1440)
Microbial Diversity and Physicochemical Properties of Rhizosphere Microenvironment in Saline-alkali Soils of the Yellow River Delta	ZHAO Jiao, XIE Hui-jun, ZHANG Jian	(1449)
Effects of Different Land Use Types on the Molecular Ecological Network of Soil Bacteria	LI Bing, LI Yu-shuang, WEI Jian-bing, <i>et al.</i>	(1456)
Responses of Soil Organic Carbon Fractions to Land Use Types in Hilly Red Soil Regions, China	ZHANG Xiao-fang, ZHENG Sheng-meng, XIA Yin-hang, <i>et al.</i>	(1466)
Effect of Organic Fertilizer and Inorganic Fertilizer Application on N ₂ O Emissions from Fluvo-aquic Soil in the North China Plain	SUN He-yang, WAN Zhong-mei, LIU De-yan, <i>et al.</i>	(1474)
Characteristics of Heavy Metal Absorption by Winter Wheat and Its Quantitative Relationship with Influencing Factors	WANG Yi-wen, RUI Yu-kui, LI Zhong-yang, <i>et al.</i>	(1482)
Effect of Calcium Magnesium Phosphate on Remediation Paddy Soil Contaminated with Cadmium Using Lime and Sepiolite	YAN De-mei, GUO Zhao-hui, HUANG Feng-lian, <i>et al.</i>	(1491)
Passivation and Remediation Effects and Mechanisms of Plant Residual Modified Materials on Lead-Contaminated Soils	FANG Ya-li, ZHU Zong-qiang, ZHAO Ning-ning, <i>et al.</i>	(1498)
Effects of Exogenous Spermidine on Seed Germination and As Uptake and Accumulation of Rice Under As ⁵⁺ Stress	LIU Shu-jin, HUANG Yi-zong, BAO Qiong-li, <i>et al.</i>	(1505)