

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2017.0248

朱恒 戴璐泓 魏雅 等. 2017. 生物质燃烧排放 PM<sub>2.5</sub> 中无机离子及有机组分的分布特征[J]. 环境科学学报, 37(12): 4483-4491

Zhu H , Dai L H , Wei Y , et al. 2017. Characteristics of inorganic ions and organic components in PM<sub>2.5</sub> from biomass burning [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 37(12): 4483-4491

# 生物质燃烧排放 PM<sub>2.5</sub> 中无机离子及有机组分的分布特征

朱恒<sup>1</sup> 戴璐泓<sup>1</sup> 魏雅<sup>1</sup> 张银菊<sup>1</sup> 胡清华<sup>2</sup> 吴水平<sup>1,\*</sup>

1. 厦门大学环境与生态学院, 厦门 361102

2. 福建省环境监测中心站, 福州 350003

收稿日期: 2017-04-22

修回日期: 2017-05-27

录用日期: 2017-06-23

**摘要:** 为探讨生物质在明火和阴燃两种不同条件下 PM<sub>2.5</sub> 及主要成分的排放差异, 选取了 7 种具有代表性的生物质样品(小麦、水稻、马尾松叶、马尾松枝、杂草、玉米、棉花)进行了燃烧实验, 并对 PM<sub>2.5</sub> 样品中的 7 种主要水溶性离子(Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)及有机碳(OC)、元素碳(EC)、水溶性有机碳(WSOC)、有机酸和左旋葡聚糖(LG)等有机成分进行了分析. 结果表明, 明火和阴燃条件下 PM<sub>2.5</sub> 的排放因子分别为 2.82~7.74 mg·g<sup>-1</sup> 和 3.24~22.56 mg·g<sup>-1</sup>, 阴燃时的排放因子偏高, 不同燃料类型也存在一定差异. 燃烧排放 PM<sub>2.5</sub> 中水溶性离子以 Cl<sup>-</sup> 为最高, 占总离子的比例为 72%~94%, 且与 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 存在显著正相关关系, 水溶性离子整体表现为明火条件下的浓度显著高于阴燃条件下的浓度. 受阴燃条件下氧气不足的影响, PM<sub>2.5</sub> 中有机组分的浓度表现为阴燃高于明火, 进而导致阴燃时 PM<sub>2.5</sub> 的排放因子增加. 水稻秸秆燃烧烟尘中 3 种来源特征比值(LG/PM<sub>2.5</sub>、LG/OC 和 LG/WSOC) 仅为小麦和玉米秸秆燃烧排放相应比值均值的 0.34、0.24 和 0.27 倍, 表明在不同农作物的收获季节采用上述特征比值进行生物质燃烧来源估算时, 应区别对待.

**关键词:** 生物质类型; 燃烧条件; PM<sub>2.5</sub>; 排放因子; 特征比值

文章编号: 0253-2468(2017)12-4483-09

中图分类号: X513

文献标识码: A

## Characteristics of inorganic ions and organic components in PM<sub>2.5</sub> from biomass burning

ZHU Heng<sup>1</sup>, DAI Luhong<sup>1</sup>, WEI Ya<sup>1</sup>, ZHANG Yinju<sup>1</sup>, HU Qinghua<sup>2</sup>, WU Shuiping<sup>1,\*</sup>

1. College of Environments & Ecology, Xiamen University, Xiamen 361102

2. Environmental Monitoring Central Station of Fujian Province, Fuzhou 350003

Received 22 April 2017;

received in revised form 27 May 2017;

accepted 23 June 2017

**Abstract:** Seven kinds of biomass samples including masson pine needles and branches, wheat, rice, grass, maize and cotton straw were burned under flaming and smoldering conditions to investigate the emission factors of PM<sub>2.5</sub> and its associated major components including organic carbon (OC), elemental carbon, water soluble ions, water soluble organ carbon (WSOC), organic acids and levoglucosan (LG). The results showed that the emission factors were in the range of 2.82~7.74 mg·g<sup>-1</sup> and 3.24~22.56 mg·g<sup>-1</sup> for PM<sub>2.5</sub> from biomass burning in flaming and smoldering conditions, respectively. The difference between the two burning conditions varied in different kinds of biomass fuel. The profiles of water soluble ions in PM<sub>2.5</sub> were all dominated by Cl<sup>-</sup>, accounting for 72%~94% of the total water soluble ions. Significant positive correlations were only observed between Cl<sup>-</sup> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. The concentrations of water soluble ions were generally higher in flaming PM<sub>2.5</sub> than those in smoldering PM<sub>2.5</sub>. The organic components showed much higher levels in smoldering PM<sub>2.5</sub> with respect to those in flaming PM<sub>2.5</sub> because of incomplete burning. The higher emission factors of PM<sub>2.5</sub> under smoldering conditions were mainly due to the higher emission factors of organic species. Three source characteristic ratios including LG/PM<sub>2.5</sub>, LG/OC and LG/WSOC in rice straw burning PM<sub>2.5</sub> were only 0.34, 0.24 and 0.27 times of the mean ratios in wheat and maize straw burning PM<sub>2.5</sub>, respectively.

**基金项目:** 国家自然科学基金(No.41471390, 41171365); 国家重点研发计划(No.2016YFC0502901); 福建省自然科学基金计划项目(No.2017J01079)

**Supported by** the National Natural Science Foundation of China (No.41471390, 41171365), the National Key Research and Development Program (No.2016YFC0502901) and the Natural Science Foundation of Fujian Province of China (No.2017J01079)

**作者简介:** 朱恒(1992—), 男, E-mail: 807720756@qq.com; \* 通讯作者(责任作者), E-mail: wsp@xmu.edu.cn

**Biography:** ZHU Heng (1992—), male, E-mail: 807720756@qq.com; \* **Corresponding author**, E-mail: wsp@xmu.edu.cn

Thus, different characteristic ratios are required to estimate biomass burning contribution in different biomass burning seasons.

**Keywords:** biomass type; combustion condition;  $PM_{2.5}$ ; emission factor; characteristic ratio

## 1 引言( Introduction)

生物质燃烧是大气污染物的一个重要排放源,春耕及收获季节的集中燃烧,可导致灰霾天气的发生.燃烧排放的污染物能影响云凝结核的生成、辐射平衡及臭氧的生成,对全球大气环境、气候变化及生态系统都有重要影响(杭维琦等,2000; Duan *et al.*,2004; Andreae,1991; Fearnside,2000; Penner *et al.*,1992).田贺忠等(2011)估算得出,2007年我国生物质燃烧排放的颗粒物占烟尘排放总量的36.7%.Cheng等(2013)计算得到1996—2010年间,生物质燃烧对我国大气颗粒物中有机碳(OC)和元素碳(EC)的贡献率分别为34%~45%和63%~74%,在2000年之后呈现增加的趋势,主要燃烧源为小麦、水稻、玉米、甘蔗等农作物秸秆(Li *et al.*,2008; Tang *et al.*,2014).Zhang等(2008)估算北京地区 $PM_{2.5}$ 和 $PM_{10}$ 中碳质成分来自生物质燃烧的贡献率分别为18%~38%和14%~32%.生物质燃烧排放产物对东南亚地区大气 $PM_{2.5}$ 也有很大的贡献率,如曼谷地区生物质燃烧排放的颗粒物对 $PM_{2.5}$ 的贡献高达99%,苏门答腊岛地区生物质燃烧排放的颗粒物对吉隆坡和新加坡大气 $PM_{2.5}$ 的贡献分别为50%和41%(Lee *et al.*,2016).因此,量化生物质燃烧烟尘对大气颗粒物的贡献具有重要意义.

Simoneit等(1984)首次将特征示踪物引入到大气气溶胶的研究中,主要特征示踪物包括左旋葡聚糖(LG)及其同分异构体、 $K^+$ 、水溶性有机碳(WSOC)等(Simoneit,2002; Simoneit *et al.*,1999).但 $K^+$ 并不具有唯一指示性,还存在非生物质燃烧源,如烹调、垃圾焚烧、燃煤、地壳扬尘、海盐及冶金尘等(Andreae,1983; Jung *et al.*,2014).LG是含纤维素生物质高温热解的产物,可有效用于生物质燃烧的来源示踪(张炆等,2006).虽然研究显示LG暴露在自由基氛围中会被氧化(Hoffmann *et al.*,2010),但在酸性大气中可维持10 d不发生变化(Fraser *et al.*,2000);而且生物质燃烧过程中LG具有较大的排放因子,被认为是大气颗粒物中生物质燃烧合适的示踪物(Engling *et al.*,2009).但由于生物质种类及燃烧方式(明火与阴燃)的不同,LG和 $K^+$ 的排放因子也有所不同,进而导致在采用其它地区报道的生物质燃烧排放因子进行本地生物质燃烧贡献

估算时,存在较大的不确定度.已有研究显示,LG与 $K^+$ 的比值(LG/ $K^+$ )可用于判断生物质燃烧的种类及燃烧方式(Goncalves *et al.*,2010; Harrison *et al.*,2012).因此,对不同种类的生物质及燃烧方式排放 $PM_{2.5}$ 的主要化学组成进行分析,有助于确定 $PM_{2.5}$ 排放因子的差异原因,也可提高生物质燃烧贡献示踪物方法的可靠性.

本文选取7种代表性生物质样品(厦门本地的马尾松叶、马尾松枝和杂草,河南信阳地区的小麦和玉米秸秆,湖北潜江地区的水稻和棉花秸秆),在明火和阴燃两种不同条件下进行燃烧试验,对 $PM_{2.5}$ 及主要无机离子与有机组分的排放差异进行探讨,以期对生物质燃烧来源示踪物法的本地化应用提供相应的排放因子.

## 2 材料和方法( Materials and methods)

### 2.1 生物质燃烧模拟

按照前期实验室已建立的方法,将晒干后的生物质样品裁剪成3~5 cm左右的小段,称取25~50 g样品(棉花和松枝为50 g,其它为25 g)以堆积的方式置于家用香炉中进行燃烧实验(黄帅等,2015).由于阴燃的条件比较严格,要求没有火焰的缓慢燃烧(祝斌等,2005;刘刚等,2016).本实验使用的家用香炉无法满足此条件.为此,在燃烧实验时,采用喷水雾让生物质处于冒浓烟的燃烧状态,与野外燃烧的状态接近,以区别于明火燃烧状态(滴加酒精使其充分燃烧).将香炉置于4 m×3 m×3 m(长×宽×高)大小的密闭房间内,采用大流量采样器(TH-1000,流量 $1.05\text{ m}^3\cdot\text{min}^{-1}$ ,武汉天虹)配 $PM_{2.5}$ 切割头,将燃烧产生的烟尘颗粒收集于石英滤膜上(Pallflex 2500QAT-UP,20.32 cm×25.4 cm).在燃烧开始时开启采样泵,至燃烧结束时再继续采样40 min,以尽量收集排放的烟尘颗粒;每次燃烧实验前,需抽气30 min以降低实验室本底干扰.滤膜经恒温箱干燥后,称重获得滤膜上颗粒物的净质量,结合燃料消耗量计算 $PM_{2.5}$ 的排放因子( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

### 2.2 化学组成分析

2.2.1 水溶性离子分析 用专用打孔器,截取部分滤膜,以纯水超声萃取,经0.22  $\mu\text{m}$ 一次性滤头过滤后,用双通道离子色谱仪进行分析(PIC-10,青岛普仁),测定离子包括 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 等 9 种. 阳离子色谱柱型号是 Universal Cation All-Guard MF Kit (7 μm, 100 mm × 4.6 mm, GRACE), 淋洗液为 3 mmol·L<sup>-1</sup> 甲基磺酸溶液; 阴离子色谱柱是国产 NJ-SA-4A 系列 (250 mm × 4.6 mm), 淋洗液为 1.92 mmol·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 1.8 mmol·L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub> 的混合溶液. 样品中, 由于 F<sup>-</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 的浓度很低, 绝大部分未检出, 故只对 Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 等 7 种水溶性离子的测定结果进行分析与讨论.

2.2.2 碳成分分析 生物质燃烧排放 PM<sub>2.5</sub> 碳成分按照课题组前期建立的方法进行分析 (刘碧莲等, 2012; Wu *et al.* 2015; Wu *et al.* 2016). OC 和 EC 采用 Model 2001A 热/光碳分析仪 (DRI, 美国沙漠所) 进行测定, 以蔗糖为标准进行定量. WSOC 采用基于高温催化氧化法的有机碳分析仪 (TOC-VCPH, 岛津) 进行测定, 以邻苯二磷酸氢钾为标准, 绘制标准曲线.

截取部分滤膜样品, 用二氯甲烷: 甲醇 (2:1, 体积比) 超声萃取左旋葡聚糖, 浓缩吹干后, 进行硅烷化衍生处理 (BSTFA+1% TMCS, 美国 Supelco 公司). 衍生反应结束后, 用氮气吹干残余衍生剂, 用 100 μL 正己烷定容, 立即进行 GC-MS 测试 (Agilent 6890 GC-5973 MSD). 左旋葡聚糖衍生产物的定性离子 (*m/z*) 为 204、217 和 333, 以 SIM 模式检测相应的离子碎片, 其中碎片 *m/z* = 204 作定量离子. 使用 HP-5 MS 毛细管柱进行色谱分离, 升温程序为: 初温 65 °C, 保持 2 min, 以 6 °C·min<sup>-1</sup> 升至 300 °C, 保持 20 min; 高纯氮气 (99.999%) 作载气.

取部分滤膜样品, 用甲醇: 水 (9:1, V/V) 超声萃取有机酸, 浓缩至干后, 进行酯化衍生处理 (BF<sub>3</sub>-butanol, 14%, 美国 Supelco 公司). 衍生结束后, 向衍生管内加入 1.0 mL 正己烷、3 mL 纯水和 0.2 mL 乙腈, 使生成的丁酯和二丁酯产物转移至上层正己烷相. 静置分层后, 转移少量上层有机相进行 GC-MS 测定 (配 HP-5 MS 毛细管柱). 升温程序为: 初温 50 °C, 保持 2 min, 以 30 °C·min<sup>-1</sup> 升至 120 °C, 再以 8 °C·min<sup>-1</sup> 升至 300 °C, 保持 20 min. 分析的有机酸包括 10 种二元羧酸 (乙酸 di-C<sub>2</sub> ~ 癸二酸 di-C<sub>10</sub>, 以及邻苯二甲酸 Ph)、8 种饱和脂肪酸 (十二烷酸 C<sub>12:0</sub> ~ 二十六烷酸 C<sub>26:0</sub>) 和 3 种不饱和脂肪酸 (油酸 C<sub>18:1</sub>、亚油酸 C<sub>18:2</sub> 和反油酸 tC<sub>18:1</sub>).

2.2.3 质量控制与保证 采样前石英滤膜在马弗炉中 600 °C 烘烤 4 h 以去除可能的干扰; 滤膜的恒

重和称重在 40% 相对湿度和 25 °C 左右的条件下进行. 采样后滤膜立即放入 -20 °C 冰箱中冷冻保存. 每批样品处理过程中, 需进行流程空白样和平行样测试, 以及空白加标的回收率测试. 水溶性离子的流程空白只检测到痕量的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 和 Na<sup>+</sup>, 回收率介于 76% (Na<sup>+</sup>) ~ 102% (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) 之间, 平行样测试的相对标准偏差 (RSD) 介于 1.7% (Na<sup>+</sup>) ~ 8.6% (Ca<sup>2+</sup>) 之间. 空白滤膜中 OC 和 EC 的含量分别为 0.9 μg·孔<sup>-1</sup> (以 C 计, 下同) (φ=8 mm) 和 0.02 μg·孔<sup>-1</sup> (φ=8 mm), 远低于样品中的相应碳含量; OC 和 EC 平行样测试的 RSD 分别为 2.1% ~ 3.5% 和 0.4% ~ 2.0%, 具有较好的稳定性. WSOC 平行样测试的 RSD 介于 0.8% ~ 3.8% 之间, 空白值介于 4.3 ~ 7.6 μg·孔<sup>-1</sup> (φ=20 mm) 之间, 回收率大于 98%. 有机酸的 RSD 介于 7.4% (di-C<sub>6</sub>) ~ 13.6% (C<sub>26:0</sub>), 而 LG 的 RSD 较高, 介于 15% ~ 20% 之间, 可能受衍生转化效率的影响. 由于有机酸和 LG 都需要衍生之后进行分析, 且缺乏相应的衍生产物的标准物质来衡量全流程的回收率, 故仅考虑衍生反应之前的部分流程的回收率; 有机酸的空白加标回收率介于 65% (di-C<sub>2</sub>) ~ 95% (C<sub>16:0</sub>) 之间, 而 LG 的回收率超过 95%. 流程空白实验显示, 有机酸空白样中只有 di-C<sub>2</sub>、Ph、C<sub>16:0</sub> 和 C<sub>18:0</sub> 出峰, 且显著低于样品浓度, 而 LG 的空白样中未检出目标峰. 所有 PM<sub>2.5</sub> 样品各化学组成的最终结果经空白和回收率校正, 以平行样的平均值 (mg·g<sup>-1</sup>) 给出.

### 3 结果与讨论 (Results and discussion)

#### 3.1 PM<sub>2.5</sub> 排放因子

从表 1 可以看出, 除玉米秸秆外, 其它生物质样品的燃烧实验都显示阴燃条件下 PM<sub>2.5</sub> 的排放因子高于明火条件下相应的排放因子, 两者之间 PM<sub>2.5</sub> 排放因子之比介于 0.96 (玉米) ~ 5.71 (杂草) 之间, 显示燃烧条件和燃料类型都可能影响 PM<sub>2.5</sub> 的排放因子. 祝斌等 (2005) 针对中国小麦、玉米和水稻秸秆的燃烧实验显示, 三者者在明火条件下 PM<sub>2.5</sub> 的排放因子分别为 (31.2 ± 8.6)、(15.1 ± 8.6) 和 (8.7 ± 1.1) mg·g<sup>-1</sup>, 显著低于相应闷火条件下 PM<sub>2.5</sub> 的排放因子 ((88.3 ± 16.3)、(91.8 ± 8.5) 和 (69.9 ± 12.7) mg·g<sup>-1</sup>). Ortiz 等 (2000) 在燃烧室测试谷物秸秆在闷火条件下 PM<sub>2.5</sub> 的排放因子介于 56 ~ 104 mg·g<sup>-1</sup> 之间, 显著高于明火条件下的排放因子 (3 ~ 18 mg·g<sup>-1</sup>). 杨伟宗等 (2015) 以落叶进行燃烧实验, 得

到闷燃条件下烟尘的排放因子介于  $61.3 \sim 128.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  之间,远高于明火条件下的排放因子 ( $7.9 \sim 31.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )。唐喜斌等(2014)测试了秸秆在露天(氧气足)和炉灶(氧气不足)两种条件下  $\text{PM}_{2.5}$  的燃烧排放因子,也发现炉灶燃烧的排放因子普遍偏高(表1)。Carroll等(1977)通过实验室模拟与野外燃烧实验,发现秸秆含水量增加,排放因子也增加,如含水量为25%和10%的水稻秸秆,燃烧时  $\text{PM}_{2.5}$  的排放因子分别为  $18 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Chen等(2010)系统研究了生物质燃烧的排放过程,认为生物质含水量的增加可以降低其燃烧效率,导致  $\text{PM}_{2.5}$  排放因子显著增大。当含水量增加后,水分蒸发会消耗生物质燃烧所释放的部分热量,从而降低燃烧效率。虽然本研究缺乏生物质的工业分析数据,但通过喷水雾来模拟阴燃条件,在一定程度上可以

表1 不同生物质燃烧  $\text{PM}_{2.5}$  排放因子比较

Table 1 Comparison of  $\text{PM}_{2.5}$  emission factors of different biomass burning

生物质类型	$\text{PM}_{2.5}$ 排放因子/ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )		燃烧方式	文献来源
	明火	阴燃		
小麦	7.74	-		
水稻	7.22	22.56		
马尾松叶	4.57	8.10		
杂草	4.90	27.98	家用香炉	本研究
玉米	6.00	5.74		
马尾松枝	2.82	3.24		
棉花	4.53	20.63		
小麦	$31.26 \pm 8.6$	$88.3 \pm 16.3$		
玉米	$15.1 \pm 8.6$	$91.8 \pm 8.5$	电炉加热	祝斌等 2005
水稻	$8.1 \pm 1.1$	$69.9 \pm 12.7$		
谷物秸秆	3~18	56~104	燃烧室	Ortiz et al. 2000
落叶	7.9~31.9	61.3~128.9	电炉加热	杨伟宗等 2015
小麦	$2.39 \pm 0.33^a$	-		
水稻	$3.03 \pm 0.70^a$	$9.14 \pm 0.23^b$	a. 露天燃烧,	
油菜	$3.32 \pm 0.56^a$	$12.77 \pm 3.42^b$	b. 炉灶	唐喜斌等 2014
大豆	$1.84^a$	$7.71 \pm 0.91^b$		
薪柴	-	$4.36^b$		
小麦	-	$7.6 \pm 4.1$	露天燃烧	Li et al. 2007
玉米	-	$11.7 \pm 1.0$		
小麦	-	$4.71 \pm 0.04$	露天燃烧	Hays et al. 2005
水稻	-	$12.95 \pm 0.30$		
玉米(河南)	-	$1.08 \pm 0.59$		
小麦(河北)	-	$0.84 \pm 0.47$	露天燃烧模拟	王玉珏等 2016
小麦(河南)	-	$0.90 \pm 0.55$		

类似地认为增加了生物质的含水量。另外,阴燃条件下,由于燃烧温度偏低,燃烧时排放的气态物( $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ )相应减少,更多的有机质经挥发冷凝生成有机颗粒,导致烟尘的排放增加,此假设可通过烟尘的化学组成进行分析予以验证。假设本研究的阴燃与实际露天燃烧类似,从表1中汇总的文献报道值可以看出,即使同一类型的生物质,不同方法得到的  $\text{PM}_{2.5}$  排放因子仍存在较大的变化范围,可能与燃烧条件、生物质含水量及燃烧方式等因素有关。实际燃烧过程中,明火与阴燃在不同燃烧阶段可能交替出现,从而导致烟尘排放出现差别(王玉珏等,2016)。因此,在进行生物质燃烧  $\text{PM}_{2.5}$  排放量估算时,排放因子的选择优选本地实测数据,其次为本地生物质燃烧模拟实验数据,再次为其他文献数据。

### 3.2 水溶性离子组成特征

表2汇总了不同燃烧条件下,  $\text{PM}_{2.5}$  颗粒物中7种水溶性离子的含量。从表2可以看出,无论是明火还是阴燃,  $\text{PM}_{2.5}$  中水溶性离子的组成都以  $\text{Cl}^-$  占绝对优势,占总水溶性离子的比例为72%(棉花阴燃)~94%(玉米明火);其次为  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$  或  $\text{SO}_4^{2-}$ ,三者之和占总离子的比例为5.4%~26.4%。王玉珏等(2016)针对玉米和小麦秸秆的燃烧模拟实验也发现,燃烧排放  $\text{PM}_{2.5}$  中水溶性离子的组成以  $\text{Cl}^-$  占主导,其次为  $\text{K}^+$ ,而  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  含量很低。王丹等(2007)将小麦、水稻、玉米和棉花秸秆按照作为燃料的方式进行燃烧,测得排放烟尘中水溶性离子以  $\text{K}^+$  和  $\text{Cl}^-$  占主,分别为33.1%和43.6%。王真真等(2016)采用模拟生物质露天燃烧的方式,得到玉米和小麦秸秆燃烧烟尘中水溶性离子以  $\text{Cl}^-$  和  $\text{K}^+$  为主,但水稻燃烧烟尘中以  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  为主,可能受植物本身元素组成特征的影响所致。宋兴飞等(2015)对小麦、水稻、玉米、棉花和油菜秸秆的元素组成进行分析,发现在所有秸秆样品中, K 元素的含量都显著高于 Cl 元素,两者比值( $\text{K}/\text{Cl}$ )介于2.14~6.48之间,认为在燃烧过程中 Cl 主要以  $\text{HCl}$  和  $\text{KCl}$  两种形式析出。本研究测得生物质燃烧排放  $\text{PM}_{2.5}$  中  $\text{K}^+$  与  $\text{Cl}^-$  比值( $\text{K}^+/\text{Cl}^-$ )介于0.01~0.26之间,远低于相应生物质中两者之间的比值,可能与 Cl 元素的析出量较大有关。值得注意的是,棉花秸秆的  $\text{K}^+/\text{Cl}^-$  比值最大(6.48),而棉花秸秆燃烧排放  $\text{PM}_{2.5}$  中  $\text{K}^+/\text{Cl}^-$  比值也最大(明火为0.07,阴燃为0.26),表明生物质的元素组成对其燃烧烟尘的化学组成有影响。

表 2 不同燃烧条件下 PM<sub>2.5</sub> 中水溶性离子的组成子

		Table 2 Emission factors of water soluble ions in PM <sub>2.5</sub> under different combustion conditions							μg·g <sup>-1</sup>
燃料类型	燃烧条件	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
小麦	明火	1.3±0.3	812.7±108.9	326.9±52.0	—	23325±3392	43.4±13.6	192.7±25.4	
	阴燃	5.6±0.6	228.1±5.1	159.9±28.1	—	6403±226	26.8±4.6	226.5±3.2	
水稻	明火	0.9±0.2	12.9±0.2	46.6±4.3	—	959±119	6.1±2.0	127.8±4.9	
	阴燃	4.0±0.5	464.8±6.0	184.8±9.5	—	9800±527	125.0±15.5	181.2±1.5	
杂草	明火	0.1±0.0	49.3±1.7	30.7±1.5	—	1414±91.3	6.3±0.2	2.2±0.3	
	阴燃	5.3±0.5	1488.0±63.9	637.8±69.4	—	39471±2131	91.0±15.2	114.6±10.0	
玉米	明火	2.5±0.3	618.2±22.9	89.5±8.1	—	11867±790	51.4±4.1	136.3±5.4	
	阴燃	40.8±3.1	698.3±97.9	1502.±217	—	20952±436	144.7±10.1	491.6±21.2	
棉花	明火	1.8±0.1	6.4±0.3	133.6±0.7	—	523±6.6	9.4±1.8	51.9±0.5	
	阴燃	83.2±0.4	396.7±8.7	444.7±88.5	53.3±58.2	7613±336	107.±3.0	209.2±1.6	
马尾松枝	明火	63.1±2.6	144.7±22.1	98.1±7.7	112.7±118	2086±525	82.2±10.6	191.0±19.4	
	阴燃	73.6±15.5	613.4±11.3	260.1±19.6	85.8±2.5	12829±1015	57.8±11.1	355.2±3.7	
马尾松叶	明火	4.4±1.3	70.9±4.5	40.2±0.5	—	1428±24	25.1±1.6	109.0±3.2	

注 “—”表示无数据。

王宗华等(2011)利用固定床反应器,在线监测水稻和小麦秸秆热解生成的 NH<sub>3</sub>,发现在 300 °C 和 600 °C 附近存在 2 个析出峰值,低温排放的 NH<sub>3</sub>可能与铵盐热解和氨基结构物质的分解有关,而高温排放的 NH<sub>3</sub>可能来自含 N 大分子的热解反应.生物质热解研究表明,Cl 元素在低温下具有较高的释放速率,在加热至 200~400 °C 时就会释放 60% 的 Cl 元素(以 HCl 的形式),温度超过 800 °C 则释放全部的 Cl 元素(以 KCl 的形式)(杜胜磊等,2010; Björkman *et al.*,1997; Knudsen *et al.*,2004; Jensen *et al.*,2000).本研究中,在明火燃烧条件下,PM<sub>2.5</sub> 中 Cl<sup>-</sup>、K<sup>+</sup> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的浓度都显著高于阴燃条件下的浓度值,原因可能是明火燃烧具有更高温度而增加析出量;而且明火与阴燃条件下排放 PM<sub>2.5</sub> 中各离子浓度之间的差异都以棉花秸秆为最大,可能与其具有较高的木质素含量及多孔结构有关.将不同燃烧条

件下 PM<sub>2.5</sub> 中 Cl<sup>-</sup> 与 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup> 进行相关性分析(图 1),发现 Cl<sup>-</sup> 与 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的浓度在两种燃烧条件下都存在显著的正相关关系( $p < 0.01$ ),类似相关性在洪蕾等(2015)和刘刚等(2016)进行稻草和树木燃烧模拟时也有报道,表明在生物质燃烧时析出的气态 HCl 和 NH<sub>3</sub> 可能发生了中和反应,或凝结于已有颗粒物上,以离子态形式存在.但是, K<sup>+</sup> 与 Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 与 K<sup>+</sup>, 以及 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 与 K<sup>+</sup> 之间的都不存在显著相关性,表明生物质燃烧过程中 K 元素的析出不是以 KCl、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 或 KNO<sub>3</sub> 为主要形式,还可能以 KOH 的形式挥发到气相中(Nielsen *et al.*,2000).由于明火条件下 K<sup>+</sup>/PM<sub>2.5</sub> 为 0.15%~1.41% (均值为 0.47%),而阴燃条件下该比值介于 0.03%~0.13% 之间(均值为 0.07%),两者差异显著.因此,在受生物质燃烧影响严重的地区,环境样品中 K<sup>+</sup>/PM<sub>2.5</sub> 在一定程度上可用于区分生物质的燃烧状态.

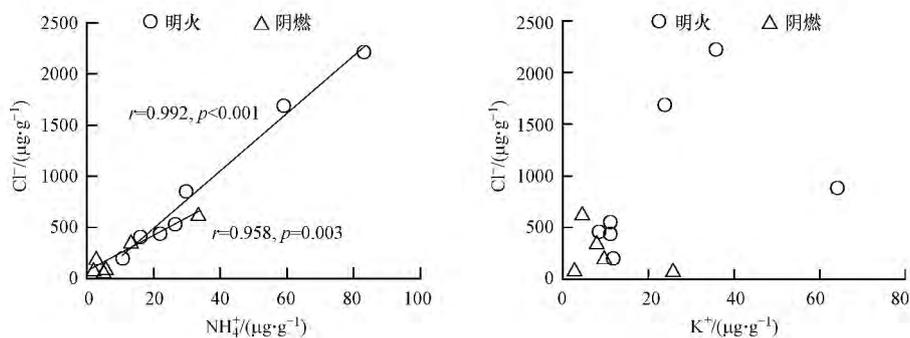


图 1 不同燃烧条件下 PM<sub>2.5</sub> 中 Cl<sup>-</sup> 与 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 及 K<sup>+</sup> 之间的相关性

Fig.1 Scatter plots of Cl<sup>-</sup> vs NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and K<sup>+</sup> in PM<sub>2.5</sub> under different combustion conditions

### 3.3 碳质成分、左旋葡聚糖与有机酸组成特征

表 3 汇总了不同生物质在不同燃烧条件下排放  $PM_{2.5}$  中碳质成分及 LG 的分析数据. 从表 3 可以看出, OC 和 WSOC 在  $PM_{2.5}$  中的浓度普遍表现为明火小于阴燃的趋势, 而不同燃料在两种不同燃烧条件下 EC 浓度的差异不一致. 由于采用喷洒水雾模拟阴燃状况, 生物质燃料燃烧不完全, 容易产生更多的有机颗粒; 而明火燃烧条件下, 较高的温度有利于更多含碳物质以 CO 和  $CO_2$  的形式释放 (Gao *et al.*, 2003). Ferek 等 (1998) 认为, 阴燃条件下, 分子量较大的有机物在较低温度下会冷凝于颗粒物上, 进而造成其排放量增大. 从表 3 还可以看出, 由于 OC 和 EC 排放规律并不一致, 造成两者比值 (OC/EC) 具有很大的变动幅度 (1.2 ~ 30.2), 且阴燃时 OC/EC

值都明显偏高 (玉米秸秆除外), 但与燃料类型的关联性不强. 因此, OC/EC 并不能简单用于区分生物质燃烧的明火或阴燃状态, 还需要更多本地化的模拟及实测数据进行验证. 生物质燃烧排放 OC 中, 有相当部分的有机物是水溶性的, 能影响大气颗粒物的吸湿性; 而且, 水溶性有机物中含有较多的棕色碳 (brown carbon) 或类腐殖物 (HULIS, Humic-Like Substances), 对大气消光的贡献明显. 本研究中, WSOC 占 OC 的比例 (WSOC/OC) 介于 0.28 ~ 0.65 之间, 平均值为 0.46, 与文献报道的小麦和玉米秸秆的露天焚烧得到的 WSOC/OC 比值接近 (0.37 ~ 0.47, 均值 0.42) (王玉珏等 2016), 显示生物质燃烧烟尘对大气颗粒物的消光性具有潜在影响.

表 3 不同燃烧条件下  $PM_{2.5}$  中 OC、EC、WSOC 和 LG 的浓度 (平均值±标准偏差) 及来源特征比值

Table 3 Concentrations of OC, EC, WSOC and LG as well as source characteristic ratios in  $PM_{2.5}$  under different combustions

燃料类型	燃烧条件	OC/ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	EC/ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	WSOC/ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	LG/ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	LG/ $PM_{2.5}$	LG/OC	LG/WSOC	OC/EC
小麦	明火	409.9±16.1	16.8±1.4	202.1±2.7	49.7±3.3	5.0%	12.2%	24.6%	24.4
	阴燃	561.0±12.3	33.3±0.4	206.4±0.6	17.4±4.2	1.7%	3.1%	8.5%	16.8
水稻	明火	585.5±33.2	17.4±6.0	287.9±2.3	11.7±1.3	1.2%	2.1%	4.1%	33.6
	阴燃	451.7±9.7	44.7±0.3	224.5±6.5	55.1±7.5	5.5%	12.2%	24.5%	10.1
杂草	明火	506.1±41.6	16.8±3.6	300.0±7.3	10.0±0.4	1.0%	2.0%	3.3%	30.2
	阴燃	380.1±15.1	23.9±2.1	163.6±3.0	41.6±2.9	4.2%	11.0%	25.4%	15.9
玉米	明火	437.4±18.5	31.7±0.4	202.9±0.4	39.0±2.8	3.9%	8.9%	19.2%	13.8
	阴燃	380.1±15.1	23.9±2.1	163.6±3.1	16.5±3.7	1.7%	6.7%	10.2%	1.4
棉花	明火	437.4±18.5	31.7±0.4	202.9±0.4	10.0±1.5	1.0%	2.5%	3.1%	3.3
	阴燃	431.2±12.1	127.3±14.5	224.8±13.1	21.5±4.4	2.2%	7.0%	9.6%	1.2
马尾松枝	明火	593.4±22.2	51.4±3.3	249.4±3.8	62.1±6.3	6.2%	13.5%	24.9%	2.5
	阴燃	413.9±6.3	199.1±7.7	118.6±5.2	17.1±1.1	1.1%	4.1%	14.4%	2.1
马尾松叶	明火	646.6±63.4	25.1±0.3	179.3±4.9	45.0±2.5	4.5%	7.0%	25.1%	25.7
	阴燃								

除马尾松叶和马尾松枝外, 其它生物质燃料明火条件下排放  $PM_{2.5}$  中 LG 的浓度高于阴燃时的浓度. 在明火条件下, 有机物很大程度上发生氧化反应. 有研究表明, 纤维素热裂解过程中 LG 的生成主要集中在 550 ~ 650 °C 的中温辐射源区域, 在 640 °C 左右时可得到 54.4% 的最高产率, 超过 640 °C 时 LG 已经发生较强的二次裂解生成, 造成 LG 的排放量降低 (廖艳芬等 2003); 而阴燃是一种缓慢的低温固相氧化过程, LG 不易发生聚合反应, 相比于明火时具有更大的排放量 (Schmidl *et al.*, 2008; Kim *et al.* 2004). 另外, 生物质燃料本身的组成差异, 如纤维素和半纤维素含量的不同, 也会导致 LG 的排放因子出现差异 (Zhuang *et al.* 2001). 本研究中, 马

尾松叶和松枝阴燃时排放  $PM_{2.5}$  中 LG 的浓度为明火时的 2.6 和 2.9 倍, 而杂草阴燃时排放  $PM_{2.5}$  中 LG 的浓度却只有明火时的 0.2 倍左右, 玉米秸秆阴燃和明火条件下  $PM_{2.5}$  中 LG 的浓度非常接近, 说明燃烧条件和燃料类型都会影响 LG 的排放. 因为 LG 具有单一来源特征 (纤维素和半纤维素的热解生成), 在大气颗粒物源解析中常用作生物质燃烧来源贡献的示踪物, 所以可根据生物质燃烧排放烟尘中 LG 与  $PM_{2.5}$ 、OC 和 WSOC 的比值 (LG/ $PM_{2.5}$ 、LG/OC 和 LG/WSOC) 及环境样品中 LG 的测定浓度, 间接估算生物质燃烧对大气  $PM_{2.5}$ 、OC 及 WSOC 的贡献. Wu 等 (2016) 基于生物质燃烧 LG/ $K^+$  的比值确定了福建沿海城市的生物质燃烧的主要类型是农作物

秸秆和杂草, 利用 LG/PM<sub>2.5</sub> 的比率估算得到生物质燃烧对 PM<sub>2.5</sub> 贡献率为 1.49% (夏季) 和 2.58% (其它季节). 本研究中, LG/PM<sub>2.5</sub> 介于 1.0% ~ 6.2% 之间 (均值 3.1%), 略低于 Zhang 等 (2007) 采用玉米、小麦和水稻秸秆的模拟燃烧测定得到的 2.98% ~ 6.47% 的变化范围 (均值 4.52%); LG/OC 介于 2.0% ~ 13.5% 之间 (均值 7.1%), 与 Zhang 等 (2007) 测定的 5.4% ~ 11.8% 的比值范围接近 (均值 8.2%); LG/WSOC 介于 3.1% ~ 25.4% 之间 (均值 15.2%), 略低于 Yan 等 (2015) 估算生物质燃烧来源贡献所采用的经验值 (17.0%). 但稻草燃烧时 LG/WSOC 的范围 (4.1% ~ 8.5%) 显著低于玉米和小麦秸秆燃烧时的比值范围 (19.2% ~ 25.4%), LG/OC 和 LG/PM<sub>2.5</sub> 比值也存在显著差异. 因此, 在不同农作物收获季节采用特征比值估算生物质燃烧来源贡献时, 应予以区别对待, 选择合适的特征比值.

与碳质成分和水溶性离子相比, 燃烧排放 PM<sub>2.5</sub>

中有机酸的浓度很低, 21 种有机酸浓度之和介于 182.7 ~ 638.4  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  之间; 除水稻秸秆外, 其它生物质燃烧都表现为明火时的浓度显著低于阴燃 (图 2), 与碳质成分的组成特征类似. 不同生物质燃烧排放的有机酸谱分布特征有所不同, 但大多表现为脂肪酸含量明显高于二元羧酸, 与环境大气颗粒物中以乙二酸含量为最高的特征不同. 厦门湾大气 PM<sub>10</sub> 中乙二酸含量最高, 对有机酸的贡献达到 68% ~ 87%, 这表明生物质燃烧排放对大气颗粒物中乙二酸的直接贡献很小 (Wu *et al.*, 2015). 但生物质燃烧排放烟尘中软脂酸、亚油酸和油酸等脂肪酸的含量较高, 在生物质集中燃烧期间, 可能影响大气颗粒物中的脂肪酸的组成. 从图 2 的比较还可以看出, 玉米秸秆阴燃时排放 PM<sub>2.5</sub> 中不饱和脂肪酸含量异常偏高, 而马尾松枝明火和阴燃时 PM<sub>2.5</sub> 中高碳数饱和脂肪酸含量出现峰值, 这些差异显示燃料种类及燃烧条件都会影响有机酸的谱分布特征.

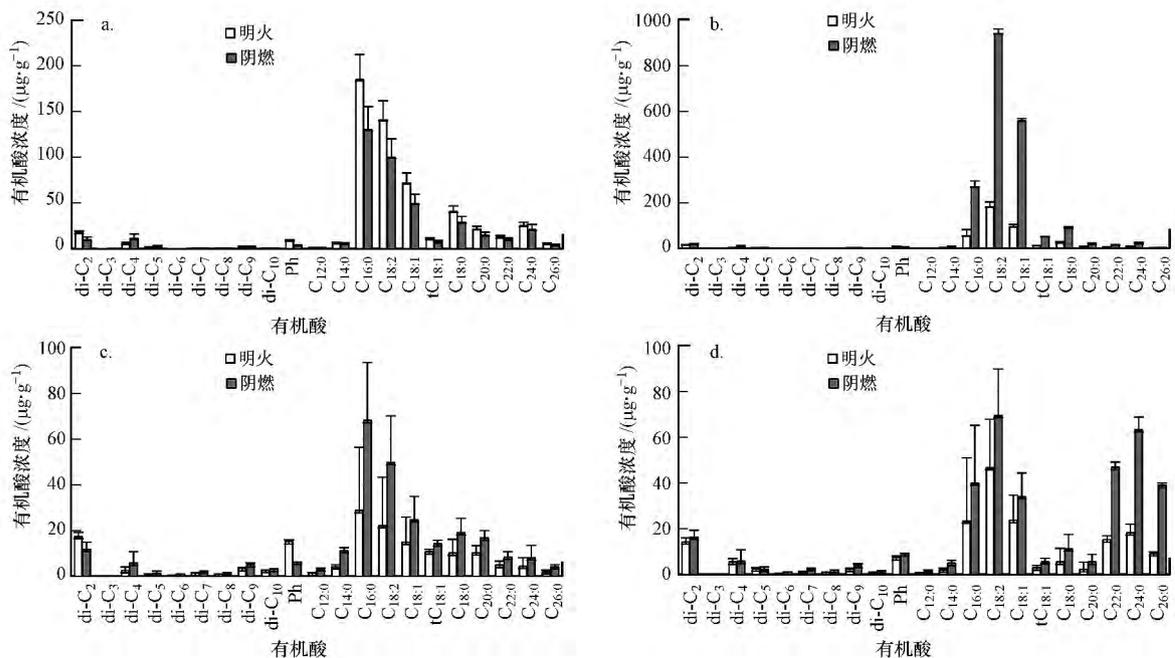


图 2 不同燃烧条件下水稻 (a)、玉米 (b)、马尾松叶 (c) 和马尾松枝 (d) 排放 PM<sub>2.5</sub> 中有机酸的组成

Fig.2 Source profiles of organic acids in PM<sub>2.5</sub> from rice (a) and corn straw (b), masson pine needle (c) and stick (d) burning under different conditions

### 3.4 不同组分的排放因子

表 4 为不同燃烧条件下各化学组分的排放因子. 从表 4 可见, 不同燃烧方式下水溶性离子的排放因子差异较大, 明火条件下的排放因子显著高于阴燃条件的排放因子, 约为阴燃条件下的 1.3 ~ 6.9 倍, 主要是由于明火燃烧的温度较高, 无机离子的析出

量增加所致. 但刘刚等 (2016) 采用电炉加热测试得到干树枝阴烧时水溶性离子的排放因子 (0.86  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 普遍高于明燃时 (0.42  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ), 不同燃烧条件的差异在采用绿树枝实验时变得更大 (阴烧为 2.20  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 明燃为 0.63  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ), 推测认为受燃料含水率不同的影响所致. 另外, 由于阴燃时相对缺

氧,且水汽蒸发带走部分热量,导致生物质燃烧不充分,更多的有机组分经气化-冷凝过程凝结于已有颗粒物中,导致其排放因子增加.唐喜斌等(2014)测试发现,农作物秸秆露天焚烧下 OC 和 EC 排放因子分别为  $0.75 \sim 1.08 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $0.11 \sim 0.23 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,均显著低于炉灶燃烧下相应的排放因子(OC 为  $1.29 \sim 3.35 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , EC 为  $0.91 \sim 1.80 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ).杨伟宗等(2015)采用落叶进行燃烧实验,得到 OC 和 EC 在明火燃烧下的排放因子分别为  $5.17 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $6.77 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,而闷火燃烧时的排放因子分别为  $23.23 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  和

$3.95 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . OC 和 EC 的相对组成在不同燃烧状态出现明显改变.华北地区玉米和小麦秸秆露天焚烧模拟得到 OC、WSOC 和 EC 的排放因子分别为  $0.46$ 、 $0.19$  和  $0.02 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,与本研究的测量结果相比偏低.这些差异的存在表明了生物质燃烧排放测量的复杂性和地域性,为降低生物质燃烧排放污染物估算的不确定性,应开展本地生物质燃烧的实测研究,并量化生物质工业分析、元素组成与污染物排放之间的关联性.

表 4 生物质不同燃烧条件下各组分的排放因子

Table 4 Emission factors of chemical species from biomass burning under conditions

生物质	离子/ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	OC/ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	EC/ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	WSOC/ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	LG/ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	有机酸/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )
小麦	1.79/-	3.17/-	0.13/-	1.56/-	0.39/-	1.45/-
水稻	0.48/0.24	4.05/13.21	0.24/0.39	1.49/6.50	0.13/0.27	4.04/9.07
杂草	0.50/0.39	2.22/14.16	0.22/0.47	1.10/8.39	0.27/0.28	1.16/7.60
玉米	2.35/0.69	2.28/2.51	0.14/0.18	0.98/1.17	0.25/0.22	2.46/11.49
棉花	1.03/0.15	1.11/8.32	0.82/2.53	0.73/0.67	0.07/0.21	1.89/13.17
马尾松枝	0.24/0.09	0.87/1.50	0.70/0.60	0.63/0.81	0.06/0.20	0.52/1.18
马尾松针	0.61/0.13	1.89/5.24	0.91/0.20	0.54/1.45	0.08/0.36	0.72/2.15

注:数据分别为明火/阴燃条件下的测定值“-”表示无数据.

#### 4 结论(Conclusions)

1) 生物质模拟燃烧排放的  $\text{PM}_{2.5}$  中,水溶性离子都以  $\text{Cl}^-$  占绝对优势,且与  $\text{NH}_4^+$  之间存在显著正相关关系,可能与燃烧过程 HCl 和  $\text{NH}_3$  挥发析出,再以  $\text{NH}_4\text{Cl}$  存在或凝结于已有颗粒物上有关;而 K 元素的析出存在多种可能的形式.

2) 生物质明火燃烧时,因温度较高,有利于水溶性无机离子的气化析出,导致其排放因子增大;而阴燃时,由于燃烧不充分,温度较低,则有利于有机物的挥发冷凝,导致有机物和  $\text{PM}_{2.5}$  的排放因子明显增大.

3) 生物质类型不同,燃烧排放时的来源特征比值(LG/ $\text{PM}_{2.5}$ 、LG/OC 和 LG/WSOC) 也不同,表明在不同农作物的收获季节,采用特征比值估算生物质燃烧贡献时,应有所区别.

#### 参考文献(References):

Andreae M O. 1983. Soot carbon and excess fine potassium: Long-range transport of combustion-derived aerosols [J]. *Science*, 220(4602): 1148-1151

Andreae M O. 1991. Biomass Burning: Its History, Use and Distribution and its Impact on Environmental Quality and Global Climate// *Global Biomass Burning: Atmospheric, Climatic and Biospheric Implications* [M]. Cambridge, Mass: MIT Press. 3-21

Carroll J J, Miller G E, Thompson J F *et al.* 1977. The dependence of open

field burning emissions and plume concentrations on meteorology, field conditions and ignition technique [J]. *Atmospheric Environment*, 11(11): 1037-1050

Chen L W A, Verburg P, Shackelford A *et al.* 2010. Moisture effects on carbon and nitrogen emission from burning of wildland biomass [J]. *Atmospheric Chemistry & Physics Discussions*, 10(3): 6617-6625

Cheng Y, Engling G, He K B *et al.* 2013. Biomass burning contribution to Beijing aerosol [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(15): 7765-7781

Duan F, Yu L T, Cachier H. 2004. Identification and estimate of biomass burning contribution to the urban aerosol organic carbon concentrations in Beijing [J]. *Atmospheric Environment*, 38(9): 1275-1282

杜胜磊, 陈汉平, 杨海平, 等. 2010. 生物质热解过程中 F 和 Cl 的迁徙行为研究 [J]. *中国电机工程学报*, 30(14): 115-120

Engling G, Lee J J, Tsai Y W *et al.* 2009. Size-resolved anhydrosugar composition in smoke aerosol from controlled field burning of rice straw [J]. *Aerosol Science and Technology*, 43(7): 662-672

Fearnside P M. 2000. Global warming and tropical land-use change: Greenhouse gas emissions from biomass burning, decomposition and soils in forest conversion, shifting cultivation and secondary vegetation [J]. *Climatic Change*, 46(1): 115-158

Ferek R J, Reid J S, Hobbs P V *et al.* 1998. Emission factors of hydrocarbons, halocarbons, trace gases and particles from biomass burning in Brazil [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 103(D24): 32107-32118

Fraser M P, Lakshmanan K. 2000. Using levoglucosan as a molecular marker for the long-range transport of biomass combustion aerosols [J]. *Environmental Science & Technology*, 34(21): 4560-4564

Gao S, Hegg D A, Hobbs P V *et al.* 2003. Water-soluble organic components in aerosols associated with savanna fires in southern Africa: Identification, evolution, and distribution [J]. *Journal of*

- Geophysical Research Atmospheres ,108( D13) : 471-475
- Goncalves C ,Alves C ,Evtvyugina M *et al.* 2010. Characterisation of PM<sub>10</sub> emissions from woodstove combustion of common woods grown in Portugal [J]. Atmospheric Environment 44( 35) : 4474-4480
- Harrison R M ,Beddows D C S ,Hu L *et al.* 2012. Comparison of methods for evaluation of wood smoke and estimation of UK ambient concentrations [J]. Atmospheric Chemistry and Physics ,12( 17) : 8271-8283
- 杭维琦 陈建江. 2000. 野外燃烧秸秆对环境的影响与防治 [J]. 环境监测管理与技术 ,12( 2) : 36-37
- 洪蕾 刘刚 杨孟, 等. 2015. 稻草烟尘中有机碳/元素碳及水溶性离子的组成 [J]. 环境科学 ,36( 1) : 25-33
- 黄帅 黄欣怡 吴水平, 等. 2015. 不同生物质燃烧排放多环芳烃及糖醇类化合物的模拟研究 [J]. 环境科学 ,36( 10) : 3573-3581
- Hays M D ,Fine P M ,Geron C D *et al.* 2005. Open burning of agricultural biomass: physical and chemical properties of particle-phase emissions [J]. Atmospheric Environmental ,39: 6747-6764
- Hoffmann D ,Tilgner A ,Iinuma Y *et al.* 2010. Atmospheric stability of levoglucosan: a detailed laboratory and modeling study [J]. Environmental Science and Technology 44( 2) : 694-699
- Jensen P A ,Frandsen F J ,DamJohansen K *et al.* 2000. Experimental investigation of the transformation and release to gas phase of potassium and chlorine during straw pyrolysis [J]. Energy & Fuels , 14( 6) : 1280-1285
- Jensen P A ,Frandsen F J ,DamJohansen K *et al.* 2014. Experimental investigation of the transformation and release to gas phase of potassium and chlorine during straw pyrolysis [J]. Energy & Fuels , 14( 6) : 1280-1285
- Jung J ,Lee S ,Kim H *et al.* 2014. Quantitative determination of the biomass-burning contribution to atmospheric carbonaceous aerosols in Daejeon ,Korea ,during the rice-harvest period [J]. Atmospheric Environment 89( 2) : 642-650
- Kim E ,Hopke P K. 2004. Source Apportionment of fine particles in Washington ,DC utilizing temperature-resolved carbon fractions [J]. Journal of the Air & Waste Management Association ,54 ( 8) : 773-785
- Knudsen J N ,And P A J ,Damjohansen K. 2004. Transformation and release to the gas phase of Cl ,K and S during combustion of annual biomass [J]. Energy & Fuels ,18( 5) : 1385-1399
- Lee H H ,Bar-Or R Z ,Wang C. 2016. Biomass burning aerosols and the low visibility events in Southeast Asia [J]. Atmospheric Chemistry & Physics ,17( 2) : 965-980
- Li L ,Wang Y W ,Zhang Q *et al.* 2008. Wheat straw burning and its associated impacts on Beijing air quality [J]. Science China-Earth Sciences 51( 3) : 403-414
- 廖艳芬 骆仲泱 王树荣, 等. 2003. 纤维素快速热裂解机理试验研究 I. 试验研究 [J]. 燃料化学学报 ,31( 2) : 133-138
- 刘碧莲 吴水平 印红玲, 等. 2012. 典型海滨和内陆城市 PM<sub>10</sub> 中的碳成分初步研究 [J]. 环境化学 ,31( 5) : 586-592
- 刘刚 黄柯 李久海, 等. 2016. 树木模拟燃烧排放烟尘中水溶性离子的组成 [J]. 环境科学 ,37( 10) : 3737-3742
- Li X ,Wang S ,Duan L *et al.* 2007. Particulate and trace gas emissions from open burning at wheat straw and corn stover in China [J]. Environmental Science and Technology 41: 6052-6058
- Nielsen H P ,Baxter L L ,Sclippab G *et al.* 2000. Deposition of potassium salts on heat transfer surfaces in straw-fired boilers: a pilot-scale study [J]. Fuel ,79( 2) : 131-139
- Ortiz de Zárate I ,Ezcurra A ,Lacaux J P *et al.* 2000. Emission factor estimates of cereal waste burning in Spain [J]. Atmospheric Environmental ,34: 3183-3193
- Penner J E ,Dickinson R E ,O'Neill C A. 1992. Effects of aerosol from biomass burning on the global radiation budget [J]. Science ,256 ( 5062) : 1432-1434
- Schmidl C ,Marr I L ,Caseiro A *et al.* 2008. Chemical characterisation of fine particle emissions from wood stove combustion of common woods growing in mid-European Alpine regions [J]. Atmospheric Environment 42 ( 1) : 126-141
- Simoneit B R T ,Schauer J J ,Nolte C G *et al.* 1999. Levoglucosan a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles [J]. Atmospheric Environment 33( 2) : 173-182
- Simoneit B R T. 1984. Organic matter of the troposphere—III. Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western united states [J]. Atmospheric Environment ,18( 1) : 51-67
- Simoneit B R T. 2002. Biomass burning — a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion [J]. Applied Geochemistry ,17 ( 3) : 129-162
- 宋兴飞 朱少飞 黄兵, 等. 2015. 生物质燃烧过程中氯及钾析出特性研究 [J]. 太阳能学报 ,36( 10) : 2543-2547
- 唐喜斌 黄成 楼晟荣, 等. 2014. 长三角地区秸秆燃烧排放因子与颗粒物成分谱研究 [J]. 环境科学 ,35( 5) : 1623-1632
- 田贺忠 赵丹 王艳. 2011. 中国生物质燃烧大气污染物排放清单 [J]. 环境科学学报 ,31( 2) : 349-357
- Tang X B ,Huang C ,Lou S R *et al.* 2014. Emission factors and PM chemical composition study of biomass burning in the Yangtze River Delta region [J]. Environmental Sciences 35( 5) : 1623-1632
- Wu S P ,Schwab J ,Liu B L *et al.* 2015. Seasonal variations and source identification of selected organic acids associated with PM<sub>10</sub> in the coastal area of Southeastern China [J]. Atmospheric Research ,155: 37-51
- Wu S P ,Zhang Y J ,Schwab J J *et al.* 2016. Biomass burning contributions to urban PM<sub>2.5</sub> along the coastal lines of southeastern China [J]. Tellus B: Chemical and Physical Meteorology 68: 30666
- 王丹 屈文军 曹国良, 等. 2007. 秸秆燃烧排放颗粒物的水溶性组分分析及其排放因子 [J]. 中国粉体技术 ,13( 5) : 31-34
- 王玉珏 胡敏 王渝, 等. 2016. 秸秆燃烧排放 PM<sub>2.5</sub> 特征及影响因素研究 [J]. 化学学报 ,74( 4) : 356-362
- 王真真 谭吉华 毕新慧, 等. 2016. 秸秆燃烧产生颗粒物化学组分及排放特征 [J]. 环境科学与技术 ,39( 11) : 150-155
- 王宗华. 2011. 热解、气化过程中燃料-N 的形态转化及迁移规律研究 [D]. 武汉: 华中科技大学
- 杨伟宗 刘刚 李久海, 等. 2015. 落叶燃烧排放的颗粒物及有机碳、元素碳的研究 [J]. 环境科学 ,36( 4) : 1202-1207
- Yan C ,Zheng M ,Sullivan A P *et al.* 2015. Chemical characteristics and light-absorbing property of water-soluble organic carbon in Beijing: Biomass burning contributions [J]. Atmospheric Environment ,121: 4-12
- Zárate I O D ,Ezcurra A ,Lacaux J P *et al.* 2000. Emission factor estimates of cereal waste burning in Spain [J]. Atmospheric Environment ,34 ( 19) : 3183-3193
- Zhang T ,Clayes M ,Cachier H *et al.* 2008. Identification and estimation of the biomass burning contribution to Beijing aerosol using levoglucosan as a molecular marker [J]. Atmospheric Environment , 42( 29) : 7013-7021
- Zhang Y X ,Shao M ,Zhang Y H *et al.* 2007. Source profiles of particulate organic matters emitted from cereal straw burnings [J]. J Environ Sci ,19( 2) : 167-175
- Zhuang X L ,Yang J Q H ,Zhang H X. 2001. Preparation of levoglucosan by pyrolysis of cellulose and its citric acid fermentation [J]. Bioresource Technology ,79( 1) : 63-66
- 张炆 刘咸德 董树屏, 等. 2006. 生物质燃烧颗粒物有机示踪化合物的测定和应用 [J]. 岩矿测试 ,25( 2) : 107-113
- 祝斌 朱先磊 张元勋, 等. 2005. 农作物秸秆燃烧 PM<sub>2.5</sub> 排放因子的研究 [J]. 环境科学研究 ,18( 2) : 29-33