

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第6期

Vol.39 No.6

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

北京市二次有机气溶胶生成潜势的日变化规律 刘俊, 楚碧武, 贺泓 (2505)

太原冬季 PM_{2.5} 影响霾污染的关键尺度谱特征 杨素英, 余欣洋, 赵秀勇, 李义宇, 孙洪娉, 田芷洁, 李岩, 吴尚, 王梓航 (2512)

盘锦市冬季 PM_{2.5} 水溶性离子特征及来源分析 张蕾, 姬亚芹, 王士宝, 赵静琦, 张军, 李越洋, 张伟 (2521)

广州市天河区 2016 年雨季挥发性有机物污染特征及来源解析 古颖纲, 虞小芳, 杨闻达, 田智林, 李梅, 程鹏 (2528)

热带树木燃烧颗粒物中脱水糖和醋非烯的排放特征 金诚妙, 崔敏, 韩勇, 陈颖军, 唐娇, 李军, 张干 (2538)

天津地区污染天气分析中垂直扩散指标构建及运用 蔡子颖, 韩素芹, 张敏, 姚青, 刘敬勇 (2548)

亚热带农田和林地大气氨湿沉降与混合沉降比较 朱潇, 王杰飞, 沈健林, 肖润林, 王娟, 吴金水, 李勇 (2557)

京津冀地区黄标车政策的总量减排效益评估 卢亚灵, 周佳, 程曦, 张伟, 蒋洪强 (2566)

北京北运河河流生态系统健康评价 顾晓昀, 徐宗学, 刘麟菲, 殷旭旺, 王汨 (2576)

长江武汉段丰水期水体和沉积物中多环芳烃及邻苯二甲酸酯类有机污染物污染特征及来源分析 董磊, 汤显强, 林莉, 邴超, 黎睿, 吴敏 (2588)

福建省敖江下游抗生素抗性基因分布特征 张丹丹, 郭亚平, 任红云, 周昕原, 黄福义, 张娴 (2600)

三峡库区支流河口沉积物重金属分布特征及风险评价 方志青, 陈秋禹, 尹德良, 王志康, 孙涛, 王永敏, 谢德体, 王定勇 (2607)

三峡水库蓄水至 175 m 后干流沉积物理化性质与磷形态分布特征 潘婵娟, 黎睿, 汤显强, 夏振尧, 李青云, 杨文俊, 许文年 (2615)

基于水化学和稳定同位素的白洋淀流域地表水和地下水硝酸盐来源 孔晓乐, 王仕琴, 丁飞, 梁慧雅 (2624)

天目湖沙河水库热分层变化及其对水质的影响 孙祥, 朱广伟, 笄文怡, 余茂蕾, 杨文斌, 朱梦圆, 许海, 国超旋, 余丽, 李恒鹏, 李慧贇 (2632)

重庆雪玉洞洞穴滴水水地球化学时空变化特征及其环境意义 曾泽, 蒋勇军, 吕现福, 曾思博, 胡刘焯, 雷佳琪 (2641)

岩溶地表河旱季有色溶解有机质组成及来源: 以金佛山碧潭河为例 刘跃, 贺秋芳, 刘宁坤, 刘九程, 王正雄, 段世辉 (2651)

托来河流域不同海拔降水稳定同位素的环境意义 李永格, 李宗省, 冯起, 肖莲桂, 吕越敏, 桂娟, 袁瑞丰, 张百娟 (2661)

五里峡水库初级生产力对水气界面二氧化碳和甲烷排放速率时空变化的影响 彭文杰, 李强, 宋昂, 靳振江 (2673)

西南山区典型河道型水库藻类功能群时空演替特征及其影响因素: 以紫坪铺水库为例 张耀文, 李洪, 李嘉, 宋洋, 张陵蕾, 李永, 蒲迅赤, 黄文典 (2680)

四明湖水库浮游植物功能类群的季节演替及其影响因子 郑诚, 陆开宏, 徐镇, 郑志明, 朱津永 (2688)

营养盐添加对水华蓝藻——卵孢金胞藻生长和竞争影响的原位实验 王梦梦, 张玮, 张军毅, 尚光霞, 杜彩丽, 王丽卿 (2698)

植物配置与进水碳氮比对沉水植物塘水质净化效果的影响 刘森, 陈开宁 (2706)

江汉平原水稻灌排单元沟渠中氮磷变化特征及其环境风险 华玲玲, 张富林, 翟丽梅, 刘宏斌, 范先鹏, 王洪霞 (2715)

冀西北典型北方小城镇污水处理厂中抗生素的分布和去除 柴玉峰, 张玉秀, 陈梅雪, 王瑞, 柳蒙蒙, 郑嘉熹, 魏源送 (2724)

臭氧-粉末炭联用作为预处理缓解膜污染的效果与机制 董秉直, 高昊旸, 胡孟柳 (2732)

中试 SAD-ASBR 系统处理含盐废水的启动与工艺特性 于德爽, 唐佳佳, 张军, 王晓霞, 赵红, 韩长民, 孙捷 (2740)

海藻酸钙/聚 N-异丙基丙烯酰胺半互穿网络凝胶球的除磷性能 曾学阳, 骆华勇, 张耀坤, 荣宏伟, 曾子君, 钟广汇 (2748)

玉米淀粉废水短程硝化快速启动及其稳定性 龙北生, 刘迅雷, 刘红波, 杨靖新, 袁树森 (2756)

硝化细菌的培养及包埋固定化中试 杨宏, 胡银龙 (2763)

不同运行策略下厌氧氨氧化的脱氮性能 安芳娇, 彭永臻, 董志龙, 邵兆伟, 赵智超, 黄剑明, 陈永志 (2770)

高含固污泥厌氧消化中蛋白质转化规律 詹瑜, 施万胜, 赵明星, 许之扬, 阮文权, 宋联, 朱葛 (2778)

污泥富磷堆肥前后重金属赋存形态及释放能力变化 李玉, 方文, 祁光霞, 魏勇红, 刘建国, 李润东 (2786)

丝状菌污泥膨胀对脱氮除磷功能菌群的影响 高晨晨, 游佳, 陈轶, 郑兴灿, 尚巍, 张文安 (2794)

同步去除并富集磷酸盐生物膜驯化过程中微生物种群分析 孟璇, 潘杨, 章豪, 廖恒弘, 徐林建, 冯鑫, 单捷 (2802)

四环素对人粪便好氧堆肥过程及微生物群落演替的影响 时红蕾, 王晓昌, 李倩, 刘源 (2810)

长期定位有机物料还田对关中平原夏玉米-冬小麦轮作土壤 NO 排放的影响 袁梦轩, 王晋峰, 谭跃慧, 魏静, 杨学云, 顾江新 (2819)

菌渣还田量对紫色水稻土净温室气体排放的影响 祁乐, 高明, 周鹏, 王富华, 高泳钦, 陈仕奇, 吴思琪, 邓静霖, 文婷 (2827)

¹³C 脉冲标记法定量冬小麦光合碳分配及其向地下的输入 孙昭安, 陈清, 韩笑, 吴文良, 孟凡乔 (2837)

西南喀斯特区植被恢复对土壤氮素转化通路的影响 杨怡, 欧阳运东, 陈浩, 肖孔操, 李德军 (2845)

江苏海岸带土壤重金属来源解析及空间分布 吕建树, 何华春 (2853)

黄河下游典型区域土壤重金属来源解析及空间分布 于元赫, 吕建树, 王亚梦 (2865)

典型小城市土壤重金属空间异质性及风险评价: 以临安市为例 郑晴之, 王楚栋, 王诗涵, 林子也, 赵科理, 吴东涛, 傅伟军 (2875)

西南某铅锌矿区农田土壤重金属空间主成分分析及生态风险评价 周艳, 陈楠, 邓绍坡, 王金忠, 张胜田, 龙涛, 李群, 林玉锁, 吴运金 (2884)

典型山核桃产区土壤重金属空间异质性及风险评价 张红桔, 赵科理, 叶正钱, 许斌, 赵伟明, 顾晓波, 张华锋 (2893)

生物炭添加对湿地植物生长及氧化应激响应的影响 黄磊, 陈玉成, 赵亚琦, 肖广全, 杨志敏 (2904)

厌氧条件水稻土铁对砷释放的影响 王欣, 钟松雄, 陈志良, 何宏飞, 董家华, 陈晓丽 (2911)

矿业活动影响区稻田土壤和稻米中重金属含量及健康风险 田美玲, 钟雪梅, 张云霞, 余元元, 庞瑞, 周浪, 宋波 (2919)

硅酸钙和生物腐殖肥复配对葱生长和镉吸收的影响 刘德玲, 尹光彩, 陈志良, 林亲铁, 刘千钧, 钟松雄, 黄玲, 张建强 (2927)

吉林四平设施土壤和蔬菜中重金属的累积特征 李莲芳, 朱昌雄, 曾希柏, 李红娜, 叶婧, 李峰, 吴翠霞 (2936)

喷施锌肥对油菜镉生物可给性的影响 王林, 谷朋磊, 李然, 徐应明, 孙约兵, 梁学峰, 代晶晶 (2944)

贵州草海底栖动物汞分布及其对沉积物汞的响应特征 许议元, 曾玲霞, 何天容, 陈梦瑜, 钱晓莉, 李振吉 (2953)

废旧轮胎翻新过程中多环芳烃排放及健康风险 付建平, 赵波, 黎玉清, 刘沙沙, 尹文华, 黄锦琼, 周长风, 张素坤, 贺德春, 韩静磊 (2963)

县级尺度的重庆市碳排放时空格局动态 孙秀峰, 施开放, 吴健平 (2971)

颗粒尺寸对纳米氧化物环境行为的影响 严玉鹏, 唐亚东, 万彪, 王小明, 刘凡, 冯雄汉 (2982)

防晒剂的海洋环境行为与生物毒性 朱小山, 黄静颖, 吕小慧, 杜永芬, 蔡中华 (2991)

《环境科学》征订启事 (2527) 《环境科学》征稿简则 (2723) 信息 (2826, 2852, 2910)

热带树木燃烧颗粒物中脱水糖和醋菲烯的排放特征

金诚妙¹, 崔敏¹, 韩勇¹, 陈颖军^{1*}, 唐娇², 李军², 张干²

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640)

摘要: 森林植被燃烧是大气颗粒物的重要来源之一. 为研究生物示踪物, 对 22 种东南亚典型热带树木进行开放式燃烧实验, 这些树木主要可分为常绿乔木、落叶乔木和灌木这 3 大类. 分析植被燃烧产生的脱水糖、醋菲烯(acephenanthrylene)、醋蒎烯(aceanthrylene)、萜烯等生物质燃烧示踪物的排放因子特征. 22 种典型东南亚热带树木燃烧产生的颗粒物中 3 种植物类型的总糖平均排放因子大小趋势为: 常绿乔木($1.56 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 1.01 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$) < 灌木($1.99 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 0.64 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$) < 落叶乔木($5.38 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 7.18 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$); 醋菲烯平均排放因子趋势为常绿乔木($2.63 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 2.44 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) \approx 灌木($2.46 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 2.14 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) < 落叶乔木($6.07 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 8.50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). 关于示踪物特征比率, 乔木、灌木的左旋葡聚糖(Lev)/甘露聚糖(Man)平均值分别为 20.6 ± 11.9 、 23.2 ± 9.20 , 总范围为 5.80 ~ 51.5; 两者的醋菲烯(AP)/醋蒎烯(AC)平均值分别为 7.13 ± 5.18 、 5.53 ± 1.51 . 相较于受影响条件较多的脱水糖, 芳烃类化合物分析方法简便, 其中 AP/AC 虽然较荧�烯(FL)/芘(PY)的稳定性略差, 但受到的其他污染源干扰少、特异性高. 因此, 在生物质源解析方面可以综合考虑各示踪物的优缺点以提高准确性, 其中醋菲烯是作为生物示踪物的较优选择.

关键词: 生物质燃烧; 大气颗粒物; 示踪化合物; 左旋葡聚糖; 醋菲烯

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)06-2538-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201711001

Emission Characteristics of Dehydrated Sugar and Acephenanthrylene in Particles from Tropical Forest Burning

JIN Cheng-miao¹, CUI Min¹, HAN Yong¹, CHEN Ying-jun^{1*}, TANG Jiao², LI Jun², ZHANG Gan²

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Forest vegetation burning is an important source of atmospheric particulates. In this study, 22 kinds of typical tropical trees in Southeast Asia, which can be divided into evergreen trees, deciduous trees, and shrubs, were selected for experimentation. The emission characteristics of dehydrated sugar, acephenanthrylene, aceanthrylene, and retene were analyzed. The trend of the average emission factor for total sugar was evergreen trees ($1.56 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 1.01 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$) < shrubs ($1.99 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 0.64 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$) < deciduous trees ($5.38 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 7.18 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$). Furthermore, the trend of the average emission factor of acephenanthrylene was evergreen trees ($2.63 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 2.44 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) \approx shrubs ($2.46 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 2.14 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) < deciduous trees ($6.07 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 8.50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). For ratios of organic biomarkers, the average ratios of Lev/Man for trees and shrubs were 20.6 ± 11.90 and 23.2 ± 9.20 , respectively. The range of Lev/Man was 5.8-51.5 in this study. The average ratios of AP/AC for trees and shrubs were 7.13 ± 5.18 and 5.53 ± 1.51 , respectively. Compared with the dehydrated sugar, which was affected by more conditions, the analysis methods of aromatic hydrocarbons were simple. Furthermore, although the ratio of AP/AC was less stable than that of FL/PY in this manuscript, AP/AC was less affected by other sources of pollution and had higher specificity. In conclusion, the advantages and disadvantages of each organic biomarker can be synthetically considered in terms of biomass source analysis in order to improve accuracy, and acephenanthrylene was a better choice than other biomarkers.

Key words: biomass burning; atmospheric particulate matter; tracer compounds; levoglucosan; acephenanthrylene

生物质燃烧是环境空气中颗粒物以及挥发性有机化合物(VOCs)的重要来源之一^[1]. 2000 年全球 BC 和有机颗粒物的排放中生物质燃烧分别占了 59% 和 90%^[2]; 至 2004 年, Bond 等^[3]的研究表明开放源生物质燃烧是全球 OC 和 EC 排放的最大来源, 分别占到 42% 和 74%. 另外, 在我国北京地区, 生物质燃烧对大气中 PM_{2.5} 的贡献高达 44%^[4].

在众多生物质燃烧源中, 森林植被由于排放大量颗粒物, 对人类健康和空气质量产生十分不利的

影响而受到广泛关注^[5]. 有研究表明, 全球范围内热带雨林以每年 11.3 Tg 的速率排放颗粒物, 占到生物质燃烧排放总量的 13.7%^[6]. 东南亚作为全球热带雨林重要的归属地, 一直遭受森林火灾带来的

收稿日期: 2017-11-01; 修订日期: 2018-01-04

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项; 国家自然科学基金项目(41430645, 41473091, 91744203); 广州市科学研究专项重点项目(201504010002)

作者简介: 金诚妙(1991~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气污染源解析, E-mail: sxnxjcm@tongji.edu.cn

* 通信作者, E-mail: yjchentj@tongji.edu.cn

空气污染问题^[7, 8]。然而目前对于森林火灾的研究主要集中在亚马逊平原、非洲平原以及美洲^[9~11], 对东南亚地区的关注则较少。此外, 目前利用传统示踪物(K^+)来评估生物质燃烧对于大气气溶胶的贡献量仅仅达到 10.2% ~ 30.1%^[12], 这一结果远低于 Liu 等^[13]通过使用碳同位素和有机分子示踪剂评估的生物质燃烧贡献量。因此需要寻找更加稳定和特异性好的生物示踪物。

为了鉴别大气气溶胶的来源, 一些特殊的化学物质(或化合物之间的比率)可作为示踪物^[14]。钾是最早被提议作为生物质燃烧的示踪物, 然而其来源较为广泛, 特别是土壤扬尘再悬浮和化学肥料, 都是大气中钾的主要来源^[15], 这就造成了钾特异性缺乏。

另一种生物质燃烧常用的示踪物为左旋葡聚糖(levoglucosan, Lev), 它是植物中存在的纤维素和半纤维素热解的主要产物, 并只在温度高于 300°C 时形成^[16]。因其释放大、光化学稳定、具有一定的特异性, 而在区域规模上被广泛用作生物质燃烧的示踪剂^[17, 18]且对其排放特征进行了研究^[19]。但是影响左旋葡聚糖排放的因素很多: 燃烧过程的持续时间、火焰温度、含水量以及植物中纤维素和半纤维素含量等^[20]。另一方面, 脱水糖的定量分析程序十分耗时, 涉及样品提取、干燥和衍生化, 且仪器相关的成本也相当高。因此需要寻找更便捷准确的生物示踪物以及其它指标进行辅助。

醋菲烯(acephenanthrylene, Acep)和醋蒽烯(aceanthrylene, Acea)被发现存在于木材、生物质和橡胶的燃烧排放中^[21~23]。随后, Shi 等^[24]的研究发现醋菲烯和醋蒽烯存在于农村气溶胶中, 由农业生物质燃烧产生且浓度较高, 而汽油和柴油发动机排放、沉降物、沸水、石油、沉积物中并不存在, 因此认为醋菲烯和醋蒽烯可作为环境分子标记来区分污染源, 特别是生物质燃烧源。另有研究表明, 其他生物质如稻草、香烟的燃烧也存在醋菲烯和醋蒽烯^[25], 然其排放量远小于树木燃烧。因此, 醋菲烯可以成为潜在的生物质燃烧示踪物。

此外, 萘烯也在大气颗粒物的源解析中比较常见^[26~28], 但其多作为针叶类树木的示踪物, 且其在大气中的稳定性受到质疑。

因此, 本文的研究目的为: 通过开放式燃烧模拟现实世界的森林火灾进行颗粒物采样, 研究东南亚典型树木燃烧颗粒物中脱水糖和醋菲烯等有机化合物的排放因子特征, 同时分析这些生物示踪物的

相关性和特殊比率, 结合优缺点探究适用性更强的生物示踪物。

1 材料与方法

1.1 燃烧样品的选择和准备

研究选择 22 种东南亚热带雨林树木, 采样地点在云南省西双版纳傣族自治州勐腊县勐仑镇, 其中包括 19 种乔木和 3 种灌木, 原材料风干后劈成小块待燃烧。

1.2 燃烧实验与采样

颗粒物样品采集于云南勐仑镇, 在当地进行野外开放燃烧, 每种植物类型燃烧 3 次, 每次燃烧量约 1 ~ 2 kg。燃烧前称量并记录燃料质量, 用木屑引燃后, 烟气通过稀释通道进入停留室, 之后用直径为 90 mm 的石英滤膜平行采集 3 份燃烧颗粒物样品, 其中一份用于测定无机水溶性离子, 另两份用于测定有机化合物, 燃烧后记录灰炆质量。

在模拟燃烧采样过程中, 气态物的检测使用了便携式烟气分析仪, 其型号为 Madur Photon II manual V2.1, CO_2 和 CO 等气态数据均通过该分析仪实时测得。

石英滤膜在采样前经过马弗炉 450°C 灼烧 4.5 h 以去除残留的有机成分, 并在 25°C、40% RH(相对湿度)的条件下使用型号为 BluePard LHS-150OHC-I 的恒温恒湿箱经 24 h 后称重, 以便于采样后计算颗粒物质量, 并在采样后 -20°C 冷冻保存防止检测目标物的损失。

1.3 化学分析

将采样后的滤膜再次在 25°C、40% RH 的状态下恒温恒湿 24 h, 称重。之后用一系列的实验对滤膜样品进行分析。

1.3.1 OC/EC 的测定

OC/EC 的测定使用了王杨君等的研究方法^[29], 这里作简略说明: 使用仪器为沙漠研究所(DRI) Model 2001 型热/光反射(TOR)碳分析仪, 测样时切取 0.544 cm² 的滤膜样品, 分 2 段升温, 分别为纯氮环境和含 2% 氧气的氮气环境。

1.3.2 水溶性无机钾离子(K^+)的测定

无机水溶性离子的测定方法主要参考了 Shamsavani 等的研究^[30]。本研究中所使用的离子色谱(IC)型号为 Metrohm 万通 761 Compact IC。

前处理过程如下: 将含有颗粒物的滤膜切取直径为 45 mm 的样品, 用镊子撕碎后放入 15 mL 的离心管中, 倒入 10 mL 的 Milli-Q 超纯水, 密封, 超声

振荡 30 min, 将上清液转移至 50 mL 试管中, 重复超声萃取 3 次. 超声后的溶液通过 0.45 μm 的针筒式过滤器转移至密封小瓶中待进样分析, 分析时再使用 0.22 μm 的针筒式过滤器过滤后进入离子色谱仪.

离子色谱测定采用外标法定量, 每日开机后新建该日工作曲线, 同时为确保数据的准确性, 每批样品在处理时均进行了试剂空白与滤膜空白的测定.

1.3.3 有机化合物的测定

有机化合物前处理及分析参考了 Ding 等的方法^[31], 本实验略作改进. 取直径为 47 mm 的石英滤膜, 由于本研究中不同生物质燃烧样品的有机化合物含量有差异, 因此每种样品按 OC 含量再进行一定比例截取. 将裁取的滤膜样品用镊子撕碎后放入 50 mL 的烧杯中, 加入 30 mL 二氯甲烷: 正己烷 = 1:1 (体积比) 的溶液, 并加入一定量非极性内标和极性内标 (邻苯二甲酸-d4), 超声萃取 10 min, 超声后的溶液过无水 Na_2SO_4 填充柱. 总共超声 4 次, 两次 30 mL 二氯甲烷: 正己烷 = 1:1 溶液, 两次 30 mL 二氯甲烷: 甲醇 = 1:1 溶液. 最后用二氯甲烷: 正己烷: 甲醇 = 1:1:1 混合液淋洗填充柱 3 次, 之后旋蒸、氮吹, 将样品一分为二. 其中一份即可上 GC-MS 进行非极性有机物的测定, 另一份留待衍生化后测定左旋葡聚糖及其异构体.

左旋葡聚糖的测定参考了 Urban 等的方法^[15]. 将上述提取样进行衍生化, 过程如下: 将样品氮吹至干, 加入 50 μL 以吡啶为溶剂的 *N,O*-双-(三甲基硅基)-三氟乙酰胺 (BSTFA)、1% 三甲基氯硅烷 (TMCS), 在 70 $^{\circ}\text{C}$ 条件下衍生化反应 1 h, 再氮吹至干, 加正己烷定容后待进样分析.

有机分析的 GC-MS 型号为 Agilent 7890A GC-5975C MS, 石英毛细管色谱柱型号为 DB-5MS, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm . 测定非极性有机化合物时, 其升温程序为: 初始温度 60 $^{\circ}\text{C}$ 保持 4 min, 随后以 8 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 220 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 2 min, 最后以 6 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 310 $^{\circ}\text{C}$, 保持 15 min.

在测定糖类极性有机物时, GC-MS 的升温程序为: 80 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min, 随后以 8 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 150 $^{\circ}\text{C}$, 再以 3 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 200 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min 后以 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 290 $^{\circ}\text{C}$, 保持 8 min, 最后以 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 300 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min.

整个有机实验过程实行了严格的质量控制, 每

批样品处理时均有试剂空白, 减少实验操作过程中的损失; 同时, 在上机测试过程中每 10 个样进一次质控样, 保证其误差在 $\pm 5\%$ 以内, 当误差过大时则重新建立工作曲线. 有机组分的回收率范围为 69.3% ~ 86.6%.

1.4 排放因子的计算

热带雨林植被燃烧排放的颗粒物中各化合物的排放因子由碳平衡法计算^[32], 由于生物质燃烧气态物质中挥发性有机物的含量低^[1, 33], 因此在计算中可忽略. 其公式步骤如下:

$$C_{\text{fuel}} - C_{\text{ash}} = R_{\text{FC}} \times [c(\text{CO}_2) + c(\text{CO}) + c(\text{OC}) + c(\text{EC})] \quad (3)$$

式中, R_{FC} : 烟气排放率 ($\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$); C_{fuel} : 燃烧前单位质量燃料的碳总量 ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$); C_{ash} : 燃烧后单位质量灰烬的碳总量 ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$); $c(\text{CO}_2)$ 、 $c(\text{CO})$ 、 $c(\text{OC})$ 和 $c(\text{EC})$: 烟气中 CO_2 、 CO 、 OC 和 EC 型态下的碳浓度 ($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

$$EF_i = c_i \times R_{\text{FC}} \quad (4)$$

式中, EF_i : 化合物 i 的排放因子 ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$); c_i : 化合物 i 在原烟气中的浓度 ($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

2 结果与讨论

2.1 左旋葡聚糖及其异构体的排放因子

22 种东南亚典型热带树木开放燃烧颗粒物中左旋葡聚糖及其异构体的排放因子如图 1 所示. 左旋葡聚糖的排放因子总体平均值为 $(2.31 \pm 3.31) \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 其范围为 $(0.33 \pm 0.80) \sim (16.1 \pm 2.53) \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 排放因子最高的为重阳木, 最低的是柚子树. 甘露聚糖和半乳聚糖的排放因子平均值分别为 $(0.17 \pm 0.36) \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $(0.18 \pm 0.33) \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 这两种脱水糖的排放因子均为重阳木最高. 3 种植物类型的总糖平均排放因子, 其大小趋势为: 常绿乔木 ($1.56 \text{g}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 1.01 \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) < 灌木 ($1.99 \text{g}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 0.64 \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) < 落叶乔木 ($5.38 \text{g}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 7.18 \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), 这可能是由于 3 种植物茎干木质化程度以及硬度不同 (乔木木质化程度高于灌木), 以及燃烧条件的不同, 最终导致排放因子上的差异. 另外, 左旋葡聚糖的排放因子远高于其他两种脱水糖, 均相差约 12 倍, 但它们的排放规律在不同种类植物中基本保持一致.

Schauer 等^[28] 对针叶树 (松树) 和落叶树 (橡树、桉树) 的炉灶燃烧进行了研究, 使用了稀释源采样器, 并使热废气在停留室内冷却足够时间以接近大

气温度和压力, 测得松树、橡树、桉树的左旋葡聚糖排放因子分别为 1.38 、 0.71 和 $1.94 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Kleeman 等^[25]则将橡树分为加利福尼亚橡树和东海岸橡树, 且研究了其他生物质源如稻草、香烟, 研究中 4 种树木 (松树、加利福尼亚橡树、东海岸橡树、桉树) 在住宅壁炉中燃烧, 测得左旋葡聚糖排放因子平均值为 $(0.41 \pm 0.19) \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 而稻草在一个约 28 m^3 的定制围栏内模拟农业燃烧, 香烟

则由个人在封闭区域内吸烟测得, 两者的排放因子分别为 $(0.31 \pm 0.009) \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $(0.14 \pm 0.004) \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 松树、橡树、桉树的左旋葡聚糖排放因子均在本研究所测范围内. Sheesley 等^[34]的研究中使用了壁炉, 炉温在 150°C 和 250°C 之间, 研究得到椰子叶和波罗蜜树枝的左旋葡聚糖排放因子分别为 $(27.9 \pm 5.30) \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $(44.5 \pm 8.50) \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 均高于本研究.

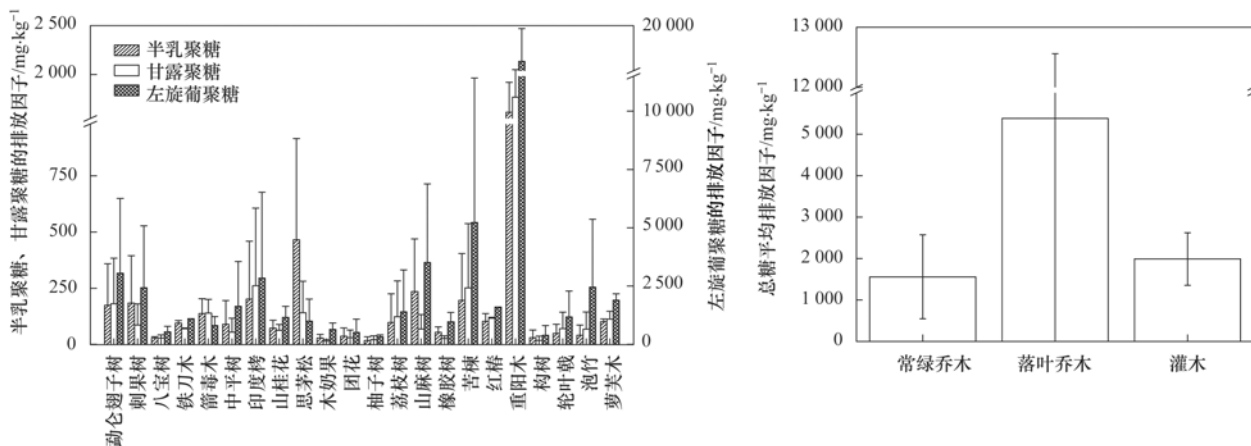


图 1 不同生物质燃烧颗粒物中左旋葡聚糖及其异构体的排放因子

Fig. 1 Emission factors of levoglucosan and its isomers in the particulate matter from different biomass combustion

2.2 典型非极性示踪化合物排放因子特征

荧蒽、芘、醋菲烯和醋蒽烯的排放因子如图 2 所示. 这 4 种多环芳烃在 GC-MS 的测试中均以 202 为特征离子峰, 然而之前的研究关注点多集中于荧蒽和芘, 但在独特性方面醋菲烯和醋蒽烯的干扰源较少^[24], 因此更值得深入研究.

22 种树木中, 荧蒽、芘、醋菲烯和醋蒽烯的排放因子平均值分别为 (6.42 ± 8.28) 、 (7.55 ± 9.40) 、 (3.55 ± 4.85) 和 $(0.65 \pm 0.97) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 醋菲烯的排放因子约是醋蒽烯的 5 倍, 因此醋菲烯是本研究的重点关注对象. 落叶乔木中红椿和重阳木的醋菲烯排放因子较为突出, 分别为 $(20.0 \pm 16.6) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $(13.2 \pm 2.44) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; 相对地, 橡胶树 $(0.03 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 0.02 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1})$ 、思茅松 $(0.16 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 0.06 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1})$ 和山麻树 $(0.21 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 0.17 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1})$ 的排放则较不明显. 常绿乔木、落叶乔木和灌木这 3 种树木类型的醋菲烯平均排放因子分别为 (2.63 ± 2.44) 、 (6.07 ± 8.50) 和 $(2.46 \pm 2.14) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 其大小趋势为常绿乔木 \approx 灌木 $<$ 落叶乔木, 这一规律与脱水糖的特征相类似.

醋菲烯在其他研究中亦受到较多关注, 其在松树、橡树、桉树炉灶燃烧颗粒物中的排放因子分别为 1.88 、 0.58 和 $0.29 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[28], 小于本研究得

出的平均值; 稻草和香烟的醋菲烯排放因子则分别为 $(0.02 \pm 0) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $(0.08 \pm 0.01) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[25], 相较于树木它们的排放因子较小.

蒽烯的排放因子如图 3 所示, 其平均排放因子为 $(0.23 \pm 0.33) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 其中柚子树的排放因子最小, 轮叶戟最大, 苦楝则因其排放量过小而未检测到. 常绿乔木、落叶乔木、灌木这 3 种树木类型的蒽烯平均排放因子逐渐增大, 分别为 (0.11 ± 0.08) 、 (0.30 ± 0.23) 和 $(0.67 \pm 0.75) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

在 Schauer 等的研究中^[28], 桉树由于蒽烯的排放量过小而未测出, 松树和橡树的排放因子分别为 $8.52 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $1.12 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 较本研究中的蒽烯排放因子大一个量级. 而 Kleeman 等^[25]所测得的松树、加利福尼亚橡树、东海岸橡树、桉树的蒽烯排放因子分别为 (1.35 ± 0.08) 、 (0.33 ± 0.03) 、 (0.14 ± 0.02) 和 $(0.08 \pm 0.01) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 与本研究相近, 且针叶树 (松树) 的排放因子最大. 另外, 香烟中几乎测不到蒽烯的排放因子 [$(0 \pm 0.03) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$], 稻草的蒽烯排放因子则为 $(0.03 \pm 0.01) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 约比东南亚树木低一个量级.

2.3 森林植被排放有机物的示踪特性

2.3.1 有机化合物特征比率

不同类型的生物质燃烧产生的 3 种脱水糖的含

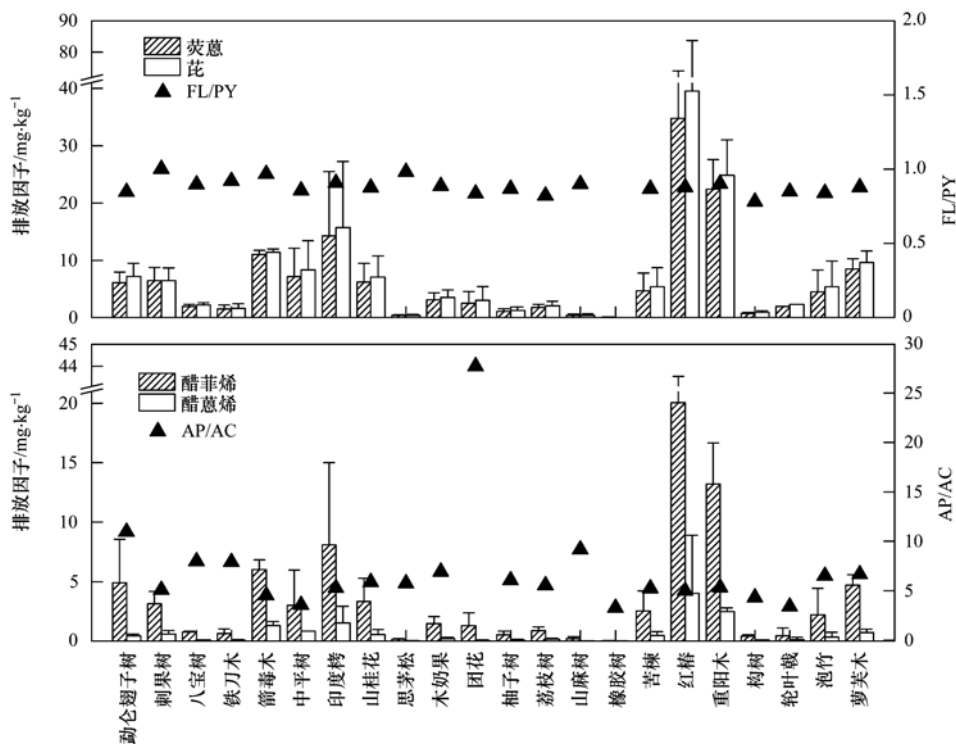


图 2 不同生物质燃烧颗粒物中相对分子质量为 202 的 PAHs 排放因子

Fig. 2 Emission factors of PAHs with relative molecular mass of 202 in the particulate matter from different biomass burning

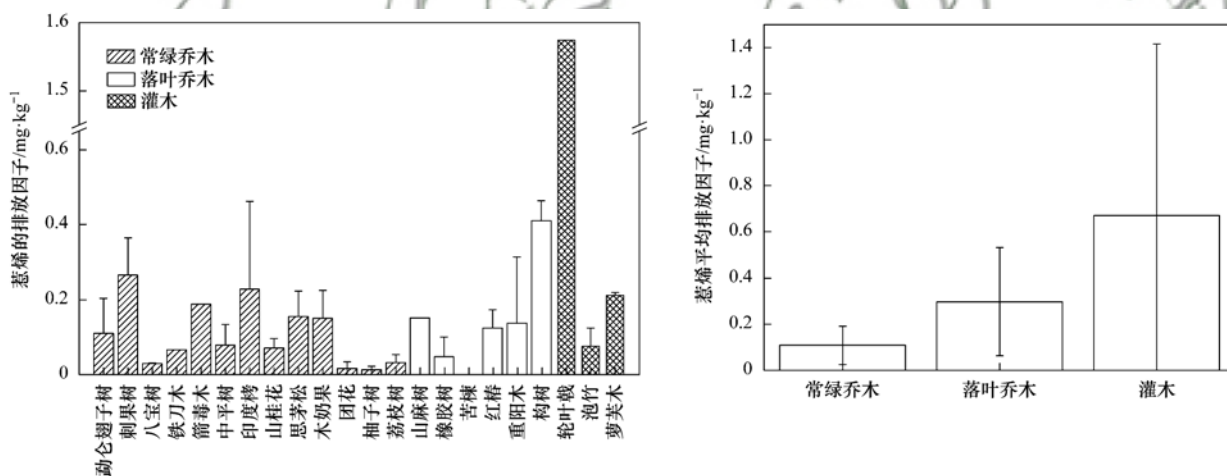


图 3 不同生物质燃烧颗粒物中萘烯的排放因子

Fig. 3 Emission factors of retene in the particulate matter from different biomass burning

量与比例均不同^[35], 因此可将 3 种脱水糖之间的比值作为化学指纹特征用来区分生物质燃烧源的类型. 本研究以及文献中关于 3 种糖类化合物之间的比值总结见表 1.

本研究中乔木均为硬木, 其 Lev/Man 的平均值为 20.6 ± 11.9 ; 选取其他研究^[36-40]中的硬木作为比较, 平均值为 23.1 ± 15.6 , 两者结果基本一致. 且 Sang 等^[41]总结了硬木的 Lev/Man 平均值为 22 ± 8.3 , 范围为 13 ~ 35, 本研究得出的结果在此范围内. 由此可见, Lev/Man 较为稳定, 可作为生物质

燃烧的示踪比例, 在东南亚热带雨林植被燃烧中其范围为 5.80 ~ 51.5. 而乔木的 Lev/Gal 则与已有研究中的平均值相差较大, 分别为 15.1 ± 5.40 和 41.4 ± 22.7 , 这可能是受到了地域、植物类型和燃烧条件等多种因素综合的影响; 另外, 本研究中乔木样品的 Man/Gal、Lev/(Man + Gal) 平均值分别为 0.80 ± 0.30 、 8.30 ± 3.20 , 而其他研究中这两者的平均值分别为 2.30 ± 1.40 、 12.5 ± 3.30 . 因此, Lev/Gal、Man/Gal 和 Lev/(Man + Gal) 受不同地域的植物类型影响较大.

此外, 灌木的 Lev/Man 平均值略高于乔木, 为 的平均值为 15.5 ± 11.4 , 范围为 $2.00 \sim 33.3$ ^[42, 43], 23.2 ± 9.20 . 其他研究中, 草本类植物的 Lev/Man 与灌木和乔木均有较大差异.

表 1 不同生物质燃烧糖类示踪物比率

生物质类型	源地	粒度	示踪物比率				文献	
			Lev/Man	Lev/Gal	Man/Gal	Lev/(Man + Gal)		
乔木	勐仑翅子树	中国云南	TSP	16.9	17.5	1.00	8.60	本研究
	刺果树	中国云南	TSP	28.2	13.2	0.50	9.00	本研究
	八宝树	中国云南	TSP	19.5	19.4	1.00	9.70	本研究
	铁刀木	中国云南	TSP	15.6	11.5	0.70	6.60	本研究
	箭毒木	中国云南	TSP	5.80	5.90	1.00	2.90	本研究
	中平树	中国云南	TSP	29.9	18.1	0.60	11.3	本研究
	印度栲	中国云南	TSP	10.9	14.1	1.30	6.10	本研究
	山桂花	中国云南	TSP	18.3	16.0	0.90	8.50	本研究
	思茅松	中国云南	TSP	7.10	2.10	0.30	1.60	本研究
	木奶果	中国云南	TSP	43.2	22.8	0.50	14.9	本研究
	团花	中国云南	TSP	17.0	14.2	0.80	7.70	本研究
	柚子	中国云南	TSP	15.5	19.2	1.20	8.60	本研究
	荔枝	中国云南	TSP	11.3	14.3	1.30	6.30	本研究
	山麻树	中国云南	TSP	51.5	15.0	0.30	11.6	本研究
	橡胶树	中国云南	TSP	35.8	17.9	0.50	11.9	本研究
	苦楝	中国云南	TSP	20.8	26.7	1.30	11.7	本研究
	红椿	中国云南	TSP	13.8	15.6	1.10	7.30	本研究
	重阳木	中国云南	TSP	9.10	10.0	1.10	4.80	本研究
	构树	中国云南	TSP	21.9	13.1	0.60	8.20	本研究
	平均			20.6 ± 11.9	15.1 ± 5.40	0.80 ± 0.30	8.30 ± 3.20	本研究
	白橡木	美国	PM _{2.5}	12.9	20.4	1.60	7.90	[36]
	糖枫	美国	PM _{2.5}	19.8	84.0	4.20	16.0	[36]
	黑橡木	美国	PM _{2.5}	23.4	3.60	1.50	14.2	[36]
	美洲榉木	美国	PM _{2.5}	16.9	34.5	2.00	11.3	[36]
	黑樱桃木	美国	PM _{2.5}	19.6	27.8	1.40	11.5	[36]
	美洲山杨	美国	PM _{2.5}	14.5	67.1	4.60	11.9	[36]
山毛榉	奥地利	PM ₁₀	14.6	20.5	1.40	8.50	[37]	
橡树	奥地利	PM ₁₀	14.4	30.9	2.10	9.80	[37]	
红枫	美国	PM _{2.5}	33.0	— ¹⁾	—	—	[38]	
红栎	美国	PM _{2.5}	35.4	47.7	1.30	20.3	[38]	
纸皮桦	美国	PM _{2.5}	83.4	—	—	—	[38]	
白橡树	美国	PM _{2.5}	22.7	19.1	0.80	10.4	[39]	
催生白橡树	美国	PM _{2.5}	26.0	30.4	1.20	14.0	[39]	
红枫	美国	PM _{2.5}	19.3	53.6	2.80	14.2	[39]	
糖枫	美国	PM _{2.5}	16.3	82.3	5.00	13.6	[39]	
黄杨	美国	PM _{2.5}	10.7	53.4	5.00	8.90	[40]	
白蜡树	美国	PM _{2.5}	12.9	—	—	—	[40]	
枫香	美国	PM _{2.5}	18.4	—	—	—	[40]	
柔毛山核桃木	美国	PM _{2.5}	24.7	45.0	1.80	16.0	[40]	
平均			23.1 ± 15.6	41.4 ± 22.7	2.30 ± 1.40	12.5 ± 3.30		
灌木	轮叶戟	中国云南	TSP	16.7	24.4	1.50	9.90	本研究
	泡竹	中国云南	TSP	36.2	60.8	1.70	22.7	本研究
	萝芙木	中国云南	TSP	16.8	18.7	1.10	8.80	本研究
	平均			23.2 ± 9.20	34.6 ± 18.6	1.40 ± 0.20	13.8 ± 6.30	本研究
草本	热带草原草	非洲	PM ₁₀	21.7	15.2	0.70	8.90	[42]
	冻原草	加拿大	TSP	2.00	10.7	5.20	1.70	[43]
	棉花草	加拿大	TSP	15.6	11.4	0.70	6.60	[43]
	混合黑麦草	美国	TSP	5.10	3.40	0.70	2.00	[43]
	蒲苇	美国	TSP	33.3	5.30	0.20	4.50	[43]
	平均			15.5 ± 11.4	8.80 ± 4.70		4.70 ± 2.70	

1) “—”表示文章中没有相关数据

本研究的 22 种热带植物中相对分子质量为 202 的多环芳烃比率见图 2. 各生物质之间茈萸与芘的比值(FL/PY)以及醋菲烯与醋萸烯的比值(AP/AC)均相差不大, 其点集大致呈水平线. FL/PY 的范围为 0.78 ~ 1.00, 而 AP/AC 除团花的数值异常偏高(为 27.7)外, 其余 21 种树木的比值仍然比较集中, 其范围为 3.27 ~ 10.9. 显然, 茈萸与芘的比值较醋菲烯与醋萸烯的比值更稳定, 但需要考虑其他源的干扰.

4 种多环芳烃的具体比值数据以及与其他研究的比较见表 2. 乔木、灌木的 FL/PY 平均值分别为 0.89 ± 0.05 和 0.86 ± 0.02 ; 其他源如柴油车、汽油车尾气的 FL/PY 值分别为 0.40 和 0.66^[24], 小于生物质燃烧, 煤炭燃烧、沉积物、扬尘等 FL/PY 的范

围(0.92 ~ 1.98), 整体值略高于热带植被. 醋菲烯(AP)与醋萸烯(AC)相比于其他源, 其排放因子确实在生物质燃烧中较为突出, 乔木、灌木的 AP/AC 平均值分别为 7.13 ± 5.18 和 5.53 ± 1.51 , 两者相差不大.

2.3.2 有机化合物之间的相关性

左旋葡聚糖、醋菲烯、醋萸烯和 K^+ 的排放因子相关性见图 4. K^+ 排放因子和左旋葡聚糖、醋菲烯排放因子均在 $P=0.01$ 水平上显著相关, 其中醋菲烯的 22 个样本中通过拉依达检验法排除了一个异常值(红椿). 左旋葡聚糖排放因子与醋菲烯、醋萸烯排放因子则在 $P=0.05$ 水平上显著相关.

相比于钾, 左旋葡聚糖以及醋菲烯在生物质燃烧示踪上具有更好的独特性, 且左旋葡聚糖的排

表 2 不同生物质燃烧相对分子质量 202 PAHs 示踪物比率

Table 2 Tracer ratios of PAHs with relative molecular mass of 202 from different biomass combustion

源类型	示踪物比率				文献	
	FL/PY	AP/PY	AP/FL	AP/AC		
乔木	勐仑翅子树	0.85	0.69	0.81	10.9	
	刺果树	1.00	0.48	0.48	5.08	
	八宝树	0.90	0.35	0.39	7.97	
	铁刀木	0.92	0.39	0.42	7.91	
	箭毒木	0.97	0.53	0.54	4.53	
	中平树	0.86	0.36	0.42	3.57	
	印度栲	0.91	0.51	0.57	5.28	
	山桂花	0.88	0.47	0.53	5.87	
	思茅松	0.98	0.40	0.41	5.73	
	木奶果	0.89	0.43	0.48	6.93	
	团花	0.84	0.43	0.52	27.7	
	柚子	0.87	0.42	0.49	6.07	
	荔枝	0.82	0.42	0.51	5.55	
	山麻树	0.90	0.50	0.56	9.19	
	橡胶树	— ¹⁾	—	0.57	3.27	
	苦楝	0.87	0.47	0.54	5.24	
	红椿	0.88	0.51	0.58	4.99	
	重阳木	0.90	0.53	0.59	5.33	
	构树	0.78	0.48	0.61	4.31	
	平均	0.89 ± 0.05	0.46 ± 0.08	0.53 ± 0.09	7.13 ± 5.18	
	灌木	轮叶戟	0.85	0.20	0.24	3.40
		泡竹	0.84	0.41	0.49	6.52
萝芙木		0.88	0.49	0.56	6.66	
平均		0.86 ± 0.02	0.37 ± 0.12	0.43 ± 0.14	5.53 ± 1.51	
柴油车尾气	0.40	—	—	—	[24]	
汽油车尾气	0.66	—	—	—	[24]	
生物质燃烧	玉米	1.13	0.41	0.36	—	[24]
煤炭燃烧	无烟煤	1.98	1.16	0.59	—	[24]
黑炭燃烧	烤肉	0.92	0.15	0.17	—	[24]
市区气溶胶	北京昌平	1.07	0.21	0.20	—	[24]
沙漠气溶胶	鄂尔多斯沙漠边缘	1.49	—	—	—	[24]
扬尘	北京昌平	1.00	—	—	—	[24]
河流沉积物	北京昌平沙河	1.31	—	—	—	[24]
土壤	天津保定	1.22	—	—	—	[24]

1) “—”表示文章中没有相关数据

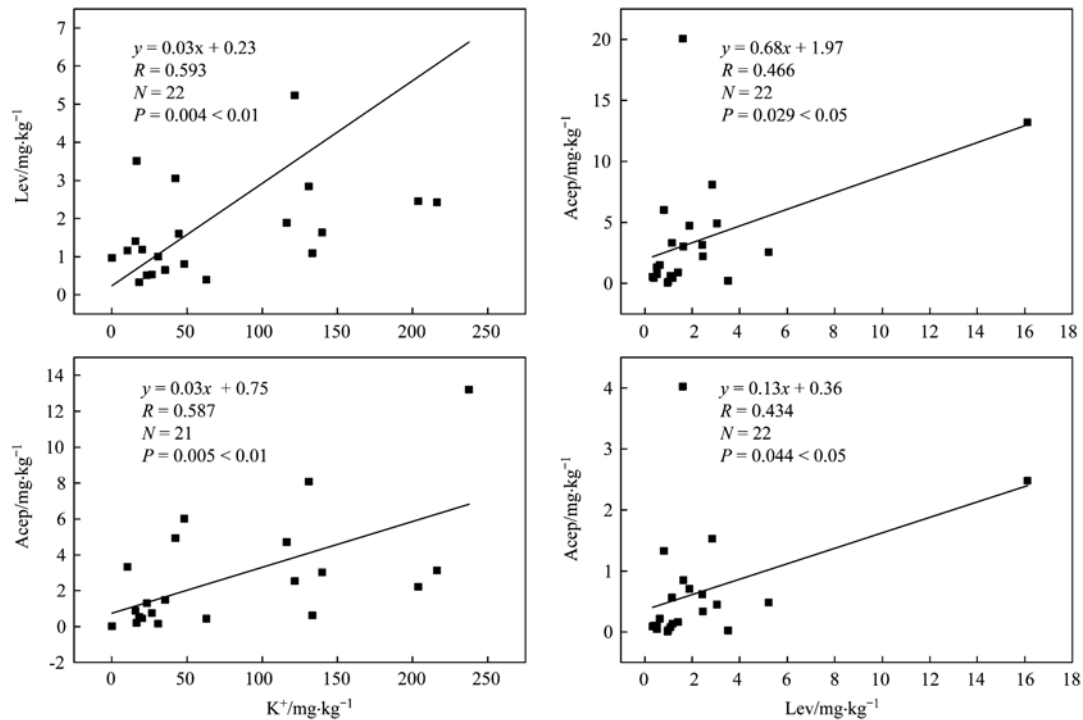


图4 生物质燃烧颗粒物中有机物相关性

Fig. 4 Correlation of organic matter to particulate matter from biomass burning

因子远大于钾。而醋菲烯和醋萸烯由于是非极性化合物,在有机前处理过程中无需衍生化即可用 GC-MS 测试,因而醋菲烯和醋萸烯的定量更方便、快捷、低成本。

3 结论

(1) 22 种典型东南亚热带树木燃烧产生的颗粒物中 3 种植物类型的总糖平均排放因子,其大小趋势为:常绿乔木($1.56 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \pm 1.01 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$) < 灌木($1.99 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \pm 0.64 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$) < 落叶乔木($5.38 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \pm 7.18 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$),且乔木、灌木的 Lev/Man 平均值分别为 20.6 ± 11.9 、 23.2 ± 9.20 ,总范围为 $5.80 \sim 51.5$,这表明脱水糖受到植物茎干木质化程度、硬度以及燃烧条件的影响而最终导致排放因子上的差异,且其定量分析程序十分复杂耗时。

(2) 萸烯平均排放因子为 (0.23 ± 0.33) $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,相对其它芳烃化合物较小,且其主要作为针叶类树木的示踪物,对其他类型的树木不太适用,并在稳定性上受到质疑。茛萸、茛的排放因子平均值分别为 (6.42 ± 8.28) $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、(7.55 ± 9.40) $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,两者比值 FL/PY 的范围为 $0.78 \sim 1.00$,虽然稳定性较好,但受到其他较多源的干扰,特异性不如醋菲烯。

(3) 醋菲烯平均排放因子趋势为:常绿乔木

($2.63 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \pm 2.44 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) \approx 灌木 ($2.46 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \pm 2.14 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) < 落叶乔木 ($6.07 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \pm 8.50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),这一规律与脱水糖的特征相类似。乔木、灌木 AP/AC 平均值分别为 7.13 ± 5.18 、 5.53 ± 1.51 ,范围为 $3.27 \sim 10.9$,因此醋菲烯和醋萸烯受到的其他污染源干扰少、特异性高,且分析方法简捷,是作为生物示踪物的较优选择。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Ito A, Penner J E. Historical emissions of carbonaceous aerosols from biomass and fossil fuel burning for the period 1870-2000 [J]. Global Biogeochemical Cycles, 2005, **19**(2): GB2028.
- [3] Bond T C, Streets D G, Yarber K F, et al. A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2004, **109**(D14): D14203.
- [4] Wang W, Maenhaut W, Yang W, et al. One-year aerosol characterization study for PM_{2.5} and PM₁₀ in Beijing [J]. Atmospheric Pollution Research, 2014, **5**(3): 554-562.
- [5] Jian Y, Fu T M. Injection heights of springtime biomass-burning plumes over peninsular Southeast Asia and their impacts on long-range pollutant transport [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2014, **14**(8): 3977-3989.
- [6] Andreae M O, Merlet P. Emission of trace gases and aerosols

- from biomass burning[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2001, **15**(4): 955-966.
- [7] Lee H H, Bar-Or R Z, Wang C. Biomass burning aerosols and the low-visibility events in Southeast Asia [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, **17**(2): 965-980.
- [8] Reddington C L, Yoshioka M, Balasubramanian R, *et al.* Contribution of vegetation and peat fires to particulate air pollution in Southeast Asia[J]. *Environmental Research Letters*, 2014, **9**(9): 1-12.
- [9] 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.
- [10] Chow J C, Watson J G, Lowenthal D H, *et al.* PM_{2.5} source profiles for black and organic carbon emission inventories [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(31): 5407-5414.
- [11] Christian T J, Kleiss B, Yokelson R J, *et al.* Comprehensive laboratory measurements of biomass-burning emissions: 1. Emissions from Indonesian, African, and other fuels [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2003, **108** (D23): 4719.
- [12] 邓丛蕊. 中国大气气溶胶中生物质燃烧的源追踪及灰霾的形成机制 [D]. 上海: 复旦大学, 2011.
- [13] Liu J W, Li J, Liu D, *et al.* Source apportionment and dynamic changes of carbonaceous aerosols during the haze bloom-decay process in China based on radiocarbon and organic molecular tracers [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16**(5): 2985-2996.
- [14] Gonçalves C, Alves C, Nunes T, *et al.* Organic characterisation of PM₁₀ in Cape Verde under Saharan dust influxes [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **89**: 425-432.
- [15] Urban R C, Lima-Souza M, Caetano-Silva L, *et al.* Use of levoglucosan, potassium, and water-soluble organic carbon to characterize the origins of biomass-burning aerosols [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, **61**: 562-569.
- [16] Urban R C, Alves C A, Allen A G, *et al.* Sugar markers in aerosol particles from an agro-industrial region in Brazil [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **90**: 106-112.
- [17] Engling G, Lee J J, Tsai Y W, *et al.* Size-resolved anhydrosugar composition in smoke aerosol from controlled field burning of rice straw [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2009, **43**(7): 662-672.
- [18] Jordan T B, Seen A J, Jacobsen G E. Levoglucosan as an atmospheric tracer for woodsmoke [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(27): 5316-5321.
- [19] 梁林林, Engling G, 段凤魁, 等. 北京市大气气溶胶中糖类化合物的组成及来源 [J]. *环境科学*, 2015, **36**(11): 3935-3942.
- Liang L L, Engling G, Duan F K, *et al.* Composition and source apportionments of saccharides in atmospheric particulate matter in Beijing [J]. *Environmental Science*, 2015, **36** (11): 3935-3942.
- [20] Simoneit B R T. Biomass burning-a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion [J]. *Applied Geochemistry*, 2002, **17**(3): 129-162.
- [21] Simoneit B R T, Rogge W F, Lang Q, *et al.* Molecular characterization of smoke from campfire burning of pine wood (*Pinus elliottii*) [J]. *Chemosphere-Global Change Science*, 2000, **2**(1): 107-122.
- [22] Hays M D, Fine P M, Geron C D, *et al.* Open burning of agricultural biomass: physical and chemical properties of particle-phase emissions [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(36): 6747-6764.
- [23] Wang Z D, Li K, Lambert P, *et al.* Identification, characterization and quantitation of pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons and other organic compounds in tire fire products [J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, **1139**(1): 14-26.
- [24] Shi Q, Wang T G, Zhong N N, *et al.* Identification of acephenanthrylene and aceanthrylene in aerosol and its environmental implication [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2008, **53**(6): 890-894.
- [25] Kleeman M J, Robert M A, Riddle S G, *et al.* Size distribution of trace organic species emitted from biomass combustion and meat charbroiling [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42** (13): 3059-3075.
- [26] Li X H, Wang S X, Duan L, *et al.* Carbonaceous aerosol emissions from household biofuel combustion in China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43** (15): 6076-6081.
- [27] MacDonald R W, Barrie L A, Bidleman T F, *et al.* Contaminants in the Canadian Arctic: 5 years of progress in understanding sources, occurrence and pathways [J]. *Science of the Total Environment*, 2000, **254** (2-3): 93-234.
- [28] 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.
- [29] 王杨君, 董亚萍, 冯加良, 等. 上海市 PM_{2.5} 中含碳物质的特征和影响因素分析 [J]. *环境科学*, 2010, **31** (8): 1755-1761.
- Wang Y J, Dong Y P, Feng J L, *et al.* Characteristics and influencing factors of carbonaceous aerosols in PM_{2.5} in Shanghai, China [J]. *Environmental Science*, 2010, **31** (8): 1755-1761.
- [30] Shahsavani A, Naddafi K, Haghhighifard N J, *et al.* Characterization of ionic composition of TSP and PM₁₀ during the Middle Eastern Dust (MED) storms in Ahvaz, Iran [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2012, **184** (11): 6683-6692.
- [31] Ding X, Wang X M, Xie Z Q, *et al.* Impacts of Siberian biomass burning on organic aerosols over the North Pacific Ocean and the Arctic: primary and secondary organic tracers [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(7): 3149-3157.
- [32] Cui M, Chen Y J, Feng Y L, *et al.* Measurement of PM and its chemical composition in real-world emissions from non-road and on-road diesel vehicles [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, **17**(11): 6779-6795.
- [33] 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.
- [34] Sheesley R J, Schauer J J, Chowdhury Z, *et al.* Characterization of organic aerosols emitted from the combustion of biomass indigenous to South Asia [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2003, **108** (D9): 4285.

- [35] Engling G, Carrico C M, Kreidenweis S M, *et al.* Determination of levoglucosan in biomass combustion aerosol by high-performance anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(S2): 299-311.
- [36] Fine P M, Cass G R, Simoneit B R T. Chemical characterization of fine particle emissions from the fireplace combustion of wood types grown in the Midwestern and Western United States [J]. *Environmental Engineering Science*, 2004, **21** (3): 387-409.
- [37] Schmidl C, Marr I L, Caseiro A, *et al.* Chemical characterisation of fine particle emissions from wood stove combustion of common woods growing in mid-European Alpine regions [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42** (1): 126-141.
- [38] Fine P M, Cass G R, Simoneit B R T. Chemical characterization of fine particle emissions from fireplace combustion of woods grown in the northeastern United States [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**(13): 2665-2675.
- [39] Fine P M, Cass G R, Simoneit B R T. Chemical characterization of fine particle emissions from the wood stove combustion of prevalent United States tree species [J]. *Environmental Engineering Science*, 2004, **21**(6): 705-721.
- [40] Fine P M, Cass G R, Simoneit B R T. Chemical characterization of fine particle emissions from the fireplace combustion of woods grown in the southern United States [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**(7): 1442-1451.
- [41] Sang X F, Zhang Z S, Chan C Y, *et al.* Source categories and contribution of biomass smoke to organic aerosol over the southeastern Tibetan Plateau [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **78**: 113-123.
- [42] Iinuma Y, Brüggemann E, Gnauk T, *et al.* Source characterization of biomass burning particles: the combustion of selected European conifers, African hardwood, savanna grass, and German and Indonesian peat [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2007, **112**(D8): D08209.
- [43] Oros D R, Bin Abas M R, Omar N Y M J, *et al.* Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning: Part 3. Grasses [J]. *Applied Geochemistry*, 2006, **21**(6): 919-940.



CONTENTS

Diurnal Variation of SOA Formation Potential from Ambient Air at an Urban Site in Beijing	LIU Jun, CHU Bi-wu, HE Hong (2505)
Characteristics of Key Size Spectrum of PM _{2.5} Affecting Winter Haze Pollution in Taiyuan	YANG Su-ying, YU Xin-yang, ZHAO Xiu-yong, <i>et al.</i> (2512)
Characteristics and Source Apportionment of Water-soluble Ions in PM _{2.5} During Winter in Panjin	ZHANG Lei, JI Ya-qin, WANG Shi-bao, <i>et al.</i> (2521)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in the Rainy Season of Guangzhou City	GU Ying-gang, YU Xiao-fang, YANG Wen-da, <i>et al.</i> (2528)
Emission Characteristics of Dehydrated Sugar and Acephenanthrylene in Particles from Tropical Forest Burning	JIN Cheng-miao, CUI Min, HAN Yong, <i>et al.</i> (2538)
Construction and Application of Vertical Diffusion Index for Analyzing Weather During Pollution Events in Tianjin	CAI Zi-ying, HAN Su-jin, ZHANG Min, <i>et al.</i> (2548)
Comparison Between Atmospheric Wet-only and Bulk Nitrogen Depositions at Two Sites in Subtropical China	ZHU Xiao, WANG Jie-fei, SHEN Jian-lin, <i>et al.</i> (2557)
Emission Reduction Benefits When Eliminating Yellow-label Vehicles in the Jing-jin-ji Region	LU Ya-ling, ZHOU Jia, CHENG Xi, <i>et al.</i> (2566)
Health Assessment of the Stream Ecosystem in the North Canal River Basin, Beijing, China	GU Xiao-yun, XU Zong-xue, LIU Lin-fei, <i>et al.</i> (2576)
Pollution Characteristics and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Phthalic Acid Esters During High Water Level Periods in the Wuhan Section of the Yangtze River, China	DONG Lei, TANG Xian-qiang, LIN Li, <i>et al.</i> (2588)
Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Downstream Areas of the Aojiang River, Fujian Province	ZHANG Dan-dan, GUO Ya-ping, REN Hong-yun, <i>et al.</i> (2600)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in the Sediments of the Estuary of the Tributaries in the Three Gorges Reservoir, SW China	FANG Zhi-qing, CHEN Qiu-yu, YIN De-liang, <i>et al.</i> (2607)
Assessment of Physico-chemical Properties and Phosphorus Fraction Distribution Characteristics in Sediments after Impounding of the Three Gorges Reservoir to 175 m	PAN Chan-juan, LI Rui, TANG Xian-qiang, <i>et al.</i> (2615)
Source of Nitrate in Surface Water and Shallow Groundwater Around Baiyangdian Lake Area Based on Hydrochemical and Stable Isotopes	KONG Xiao-le, WANG Shi-qin, DING fei, <i>et al.</i> (2624)
Thermal Stratification and Its Impacts on Water Quality in Shahe Reservoir, Liyang, China	SUN Xiang, ZHU Guang-wei, DA Wen-yi, <i>et al.</i> (2632)
Spatial and Temporal Variation Characteristics of Drip Water Hydrogeochemistry in the Xueyu Cave of Chongqing and Its Implications for Environmental Research	ZENG Ze, JIANG Yong-jun, LÜ Xian-fu, <i>et al.</i> (2641)
Distinguishing the Compositions and Sources of the Chromophoric Dissolved Organic Matter in a Typical Karst River During the Dry Season; A Case Study in Bitan River, Jinfo Mountain	LIU Yue, HE Qiu-fang, LIU Ning-kun, <i>et al.</i> (2651)
Environmental Significance of the Stable Isotopes in Precipitation at Different Altitudes in the Tuolai River Basin	LI Yong-ge, LI Zong-xing, FENG Qi, <i>et al.</i> (2661)
Spatial-Temporal Variations of CO ₂ and CH ₄ Flux Through a Water-air Interface Under the Effect of Primary Productivity in Wulixia Reservoir	PENG Wen-jie, LI Qiang, SONG Ang, <i>et al.</i> (2673)
Spatiotemporal Succession Characteristics of Algal Functional Groups and Its Impact Factors for a Typical Channel-Type Reservoir in a Southwest Mountainous Area	ZHANG Yao-wen, LI Hong, LI Jia, <i>et al.</i> (2680)
Seasonal Succession of Phytoplankton Functional Groups and Their Driving Factors in the Siminghu Reservoir	ZHENG Cheng, LU Kai-hong, XU Zhen, <i>et al.</i> (2688)
Effects of Nutrient Addition on the Growth and Competition of Bloom Forming Cyanobacterium <i>Chrysochloris ovalisporum</i> ; An In-situ Experiment	WANG Meng-meng, ZHANG Wei, ZHANG Jun-yi, <i>et al.</i> (2698)
Purification Effect of Submerged Macrophyte System with Different Plants Combinations and C/N Ratios	LIU Miao, CHEN Kai-ning (2706)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Concentration Dynamics in Natural Ditches Under an Irrigation-Drainage Unit in the Jiangnan Plain	HUA Ling-ling, ZHANG Fu-lin, ZHAI Li-mei, <i>et al.</i> (2715)
Distribution and Treatment of Antibiotics in Typical WWTPs in Small Towns in China	CHAI Yu-feng, ZHANG Yu-xiu, CHEN Mei-xue, <i>et al.</i> (2724)
Effects and Mechanism of the Combination of Ozone-PAC as a Pretreatment for the Reduction of Membrane Fouling	DONG Bing-zhi, GAO Hao-yang, HU Meng-liu (2732)
Start-up and Process Characteristics of Simultaneous ANAMMOX and Denitrification (SAD) in a Pilot-scale Anaerobic Sequencing Batch Reactor (ASBR)	YU De-shuang, TANG Jia-jia, ZHANG Jun, <i>et al.</i> (2740)
Phosphate Removal on Zirconium Alginate/Poly(<i>N</i> -isopropyl acrylamide) Hydrogel Beads with a Semi-interpenetrating Network	ZENG Xue-yang, LUO Hua-yong, ZHANG Yao-kun, <i>et al.</i> (2748)
Shortcut Nitrification Rapid Start and Stability of Corn Starch Wastewater	LONG Bei-sheng, LIU Xun-lei, LIU Hong-bo, <i>et al.</i> (2756)
Nitrifying Bacteria Culture in Entrapment Immobilization	YANG Hong, HU Yin-long (2763)
Performance of the Removal of Nitrogen During Anaerobic Ammonia Oxidation Using Different Operational Strategies	AN Fang-jiao, PENG Yong-zhen, DONG Zhi-long, <i>et al.</i> (2770)
Transformation of Protein in Sludge During High Solids Anaerobic Digestion	ZHAN Yu, SHI Wan-sheng, ZHAO Ming-xing, <i>et al.</i> (2778)
Changes in Heavy Metal Speciation and Release Behavior Before and After Sludge Composting Under a Phosphate-rich Atmosphere	LI Yu, FANG Wen, QI Guang-xia, <i>et al.</i> (2786)
Effect of Denitrification and Phosphorus Removal Microorganisms in Activated Sludge Bulking Caused by Filamentous Bacteria	GAO Chen-chen, YOU Jia, CHEN Yi, <i>et al.</i> (2794)
Microbial Population Dynamics During Domestication and Cultivation of Biofilm to Remove and Enrich Phosphate	MENG Xuan, PAN Yang, ZHANG Hao, <i>et al.</i> (2802)
Effects of Elevated Tetracycline Concentrations on Aerobic Composting of Human Feces: Composting Behavior and Microbial Community Succession	SHI Hong-lei, WANG Xiao-chang, LI Qian, <i>et al.</i> (2810)
Effect of Long-term Organic Amendments on Nitric Oxide Emissions from the Summer Maize-Winter Wheat Cropping System in Guanzhong Plain	YUAN Meng-xuan, WANG Jin-feng, TAN Yue-hui, <i>et al.</i> (2819)
Effects of Mushroom Residue Application Rates on Net Greenhouse Gas Emissions in the Purple Paddy Soil	QI Le, GAO Ming, ZHOU Peng, <i>et al.</i> (2827)
Estimation of Winter Wheat Photosynthesized Carbon Distribution and Allocation Belowground via ¹³ C Pulse-labeling	SUN Zhao-an, CHEN Qing, HAN Xiao, <i>et al.</i> (2837)
Effects of Vegetation Restoration on Soil Nitrogen Pathways in a Karst Region of Southwest China	YANG Yi, OUYANG Yun-dong, CHEN Hao, <i>et al.</i> (2845)
Identifying the Origins and Spatial Distributions of Heavy Metals in the Soils of the Jiangsu Coast	LÜ Jian-shu, HE Hua-chun (2853)
Source Identification and Spatial Distribution of Heavy Metals in Soils in Typical Areas Around the Lower Yellow River	YU Yuan-he, LÜ Jian-shu, WANG Ya-meng (2865)
Spatial Variation of Soil Heavy Metals in Lin'an City and Its Potential Risk Evaluation	ZHENG Jing-zhi, WANG Chu-dong, WANG Shi-han, <i>et al.</i> (2875)
Principal Component Analysis and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Farmland Soils around a Pb-Zn Mine in Southwestern China	ZHOU Yan, CHEN Qiang, DENG Shao-po, <i>et al.</i> (2884)
Spatial Variation of Heavy Metals in Soils and Its Ecological Risk Evaluation in a Typical <i>Carya cathayensis</i> Production Area	ZHANG Hong-ju, ZHAO Ke-li, YE Zheng-qian, <i>et al.</i> (2893)
Influence of Biochar Application on Growth and Antioxidative Responses of Macrophytes in Subsurface Flow Constructed Wetlands	HUANG Lei, CHEN Yu-cheng, ZHAO Ya-qi, <i>et al.</i> (2904)
Effect of Iron on the Release of Arsenic in Flooded Paddy Soils	WANG Xin, ZHONG Song-xiong, CHEN Zhi-liang, <i>et al.</i> (2911)
Concentrations and Health Risk Assessments of Heavy Metal Contents in Soil and Rice of Mine Contaminated Areas	TIAN Mei-ling, ZHONG Xue-mei, ZHANG Yun-xia, <i>et al.</i> (2919)
Effect of Calcium Silicate-biological Humus Fertilizer Composite on Uptake of Cd by Shallots from Contaminated Agricultural Soil	LIU De-ling, YIN Guang-cai, CHEN Zhi-liang, <i>et al.</i> (2927)
Accumulation Characteristics of Heavy Metals in Greenhouse Soil and Vegetables in Siping City, Jilin Province	LI Lian-fang, ZHU Chang-xiong, ZENG Xi-hai, <i>et al.</i> (2936)
Effect of Foliar Zinc Application on Bioaccessibility of Cadmium and Zinc in Pakchoi	WANG Lin, GU Peng-lei, LI Ran, <i>et al.</i> (2944)
Mercury Distribution of Benthonic Animals and Response to Mercury in Sediments in Caohai Wetland, Guizhou Province	XU Yi-yuan, ZENG Ling-xia, HE Tian-rong, <i>et al.</i> (2953)
Discussion of Emissions and Health Risk of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from the Retreading Process of Waste Tires	FU Jian-ping, ZHAO Bo, LI Yu-qing, <i>et al.</i> (2963)
Spatiotemporal Dynamics of CO ₂ Emissions in Chongqing: An Empirical Analysis at the County Level	SUN Xiu-feng, SHI Kai-fang, WU Jian-ping (2971)
Impact of Size on Environmental Behavior of Metal Oxide Nanoparticles	YAN Yu-peng, TANG Ya-dong, WAN Biao, <i>et al.</i> (2982)
Fate and Toxicity of UV Filters in Marine Environments	ZHU Xiao-shan, HUANG Jing-ying, LÜ Xiao-hui, <i>et al.</i> (2991)