

# 兰州生物质燃烧 VOCs 排放特征及其大气环境影响

郭文凯<sup>1</sup>, 刘镇<sup>1</sup>, 刘文博<sup>2</sup>, 刘晓<sup>1</sup>, 朱玉凡<sup>1</sup>, 陈强<sup>1\*</sup> (1. 兰州大学大气科学学院, 半干旱气候变化教育部重点实验室, 甘肃 兰州 730000; 2. 甘肃静和源环保科技有限公司, 甘肃 兰州 730000)

**摘要:** 采用排放因子法建立了 2016 年兰州市生物质燃烧源挥发性有机物(VOCs)排放清单, 并分析了污染物的时空排放特征, 利用排放清单对生物质燃烧源的臭氧生成潜势(OFP)和二次有机气溶胶(SOA)生成潜势进行了估算, 研究其排放对大气环境的影响。结果表明: 2016 年兰州市生物质燃烧源排放 VOCs 总量为 6626.2t, 排放高值区在榆中东南及东北部、永登中部和七里河南部, 经济水平落后、秸秆产量大的地区污染物排放量更大。污染物排放集中在采暖季(11~3 月)及农作物收割期(7~8 月); 兰州市生物质燃烧源的 OFP 总量为 13880.3t, 煤炭为 OFP 贡献最大的子源, 占比 46.1%, 含氧挥发性有机物(OVOCs)为 OFP 贡献最大的关键组分, 占比 51.4%; OFP 贡献排名前 10 的物种有乙酸、丙烯、2-丁酮、甲苯、甲醛、乙醛、间/对-二甲苯、1-丁烯、丙酸和异戊二烯。煤炭是 SOA 生成潜势贡献最大的子源, 占比 46.5%, 芳香烃为 SOA 生成潜势贡献最大的关键组分, 占比 62.2%。SOA 生成潜势贡献排名前 10 的物种有苯酚、甲苯、 $\alpha$ -蒎烯、间/对-二甲苯、苯、邻二甲苯、茚、1,2,4-三甲基苯、乙苯和 1,2,3-三甲基苯; 以降低区域 O<sub>3</sub> 和 SOA 浓度为目标时, 应优先管控煤炭和秸秆露天燃烧(玉米)两类子源。

**关键词:** 生物质燃烧; 挥发性有机物; 排放特征; 臭氧生成潜势; SOA 生成潜势

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2019)01-0040-10

**The characteristics of VOCs emission from biomass burning and its influence on atmospheric environment in Lanzhou City.**  
GUO Wen-kai<sup>1</sup>, LIU Zhen<sup>1</sup>, LIU Wen-bo<sup>2</sup>, LIU Xiao<sup>1</sup>, ZHU Yu-fan<sup>1</sup>, CHEN Qiang<sup>1\*</sup> (1.Key Laboratory for Semi-Arid Climate Change of the Ministry of Education, College of Atmospheric Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China; 2.Gansu Jingheyuan Environmental Protection Technology Co. Ltd, Lanzhou 730000, China). *China Environmental Science*, 2019,39(1): 40~49

**Abstract:** The emission inventory of volatile organic compounds(VOCs) from biomass burning was established by using the emission factor approach in Lanzhou City in 2016. Besides, the temporal and spatial distribution of VOCs was analyzed. Then the ozone formation potential (OFP) and the secondary organic aerosols (SOA) formation potential were estimated to assess the influence of VOCs emission from biomass burning on the atmospheric environment. The results showed that the total emissions of VOCs emitted by biomass burning was 6626.2t in Lanzhou City in 2016. The emission areas of high value were concentrated in the northeast and southeast of Yuzhong, central Yongdeng and south of Qilihe. The emission amounts were greater in regions with poor economic levels and large crop yields. Emissions were mainly concentrated in the heating season (November to March) and the harvest time of crops (July to August). The total OFP of biomass burning was 13880.3t in Lanzhou City in 2016. The smoldering Chinese kangs was the largest source of OFP contribution, accounting for 46.1%. Oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) contributed the most to the OFP, accounting for 51.4%. The top 10OFP species were acetic acid, propylene, 2-butanone, toluene, formaldehyde, acetaldehyde, m/p-xylene, 1-butene, propionic acid and isoprene. The smoldering Chinese kangs was also the largest contributor to SOA, accounting for 46.5%. The aromatic hydrocarbons were the key components of SOA contribution, accounting for 62.2%. The top 10species of SOA formation potential were phenol, toluene, alpha-pinene, m/p-xylene, benzene, 1-xylene, indene, 1,2,4-trimethylbenzene, ethylbenzene, and 1,2,3-trimethylbenzene. To reduce the concentrations of ozone and SOA in the region, smoldering Chinese kangs and crop residue burning (maize) should be given more attention.

**Key words:** biomass burning; volatile organic compounds; emission characteristics; ozone formation potential; SOA formation potential

近年来, 高浓度地面 O<sub>3</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 污染事件频发<sup>[1-2]</sup>, VOCs 作为参与大气光化学反应的重要活性物种, 是对流层 O<sub>3</sub> 和 SOA 的重要前体物<sup>[3-4]</sup>。生物质燃烧作为人为 VOCs 的重要来源之一, 对区域 VOCs 总量有重要影响, 人为源 VOCs 排放清单研究表明, 我国生物质燃烧源约占人为源总量的 25%<sup>[5]</sup>, 四川省生物质燃烧源是贡献最大的子源, 占比 36%<sup>[6]</sup>。

不同经济水平地区生物质燃烧量差异较大<sup>[7]</sup>, 在条件相对落后的西北农村, 居民多以生物质燃料作为能源, 加之冬季采暖需要, 生物质燃烧造成的排

收稿日期: 2018-06-08

基金项目: 干旱半干旱教育部重点实验室(兰州大学)中央高校基本科研业务费开放课题基金资助项目(lzujbky-2017-kb02)

\* 责任作者, 教授, chenqjh@lzu.edu.cn

放影响更是不容忽视,我国西部和北部省份中,生物质燃烧源相比其他人为源对 OFP 总量的相对贡献更大<sup>[8]</sup>。生物质燃烧源包含生物质开放燃烧(秸秆露天燃烧、森林火灾和草原火灾)、户用生物质炉具和生物质锅炉。目前,西北地区生物质燃烧源的排放研究多集中在秸秆露天燃烧<sup>[9-10]</sup>和户用生物质炉具<sup>[11]</sup>,建立清单过程中未区分不同经济水平地区的生物质燃烧比例<sup>[12]</sup>。综上,本文以典型西北地区—兰州市为例,通过入户调查获得不同经济水平地区的生物质燃烧比例,结合统计年鉴等方式计算生物质燃烧源活动水平,进而采用排放因子法建立了 2016 年生物质燃烧源 10 类子源的 VOCs 排放清单,并利用高分辨率的可见光红外辐射成像仪(VIIRS)火点资料等作为时空表征数据对排放总量进行时空分配,分析兰州市生物质燃烧源的排放特征,最后利用最大增量反应活性(MIR)和气溶胶生成系数(FAC)对 O<sub>3</sub> 和 SOA 的生成潜势进行了估算,分析其排放对区域大气环境的影响,以期为区域 O<sub>3</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 治理对策的制定提供基础数据和依据。

## 1 数据与研究方法

### 1.1 VOCs 排放定量表征方法

以 2016 年兰州市 117 个乡镇街道为研究区域,研究对象包含生物质开放燃烧和户用生物质炉具,生物质开放燃烧包含秸秆露天燃烧(小麦、玉米、油料和蔬菜)、森林和草原火灾,户用生物质炉具包含秸秆炊事燃烧(小麦和玉米)、柴薪燃烧和煨炕。煨炕是西北经济水平相对落后的农村地区特有的生物质采暖炉具,不同于其他室内生物质燃烧源,煨炕的燃烧口位于室外,采取燃料阴燃的方式来加热炕体<sup>[13]</sup>。本文中煨炕的 VOCs 排放量及时间空间分配均参考文献[14]。采用“自下而上”的方式估算生物质燃烧源的 VOCs 排放总量,计算公式为:

$$E = \sum_{j,k,m} (A_{j,k,m} \times EF_{j,k,m}) / 1000 \quad (1)$$

式中:E 为生物质燃烧源 VOCs 的年排放总量,t;A 为活动水平,t;EF 为排放因子,g/kg;j、k 和 m 分别为地区、子源类型和燃料类型/森林类型/草地类型/秸秆类型(下文同)。

本文依据生物质人为燃烧指数( $\alpha$ )来区分不同地区的生物质人为燃烧活动水平(式 2),指数具体意

义见文献[14]。

$$\alpha_j = \frac{V_j}{W_j + M_j + O_j} \quad (2)$$

式中:V 为蔬菜产量,t;W 为小麦产量,t;M 为玉米产量,t;O 为油料产量,t。

**1.1.1 活动水平的确定** 秸秆露天燃烧、森林和草原火灾活动水平参考指南<sup>[15-16]</sup>计算,农作物产量数据(P)来自兰州市统计年鉴<sup>[17]</sup>和各区(县)统计年鉴,秸秆选择兰州市种植面积最广的四类作物小麦、玉米、油料(胡麻和油菜)及蔬菜。小麦、玉米和油料的草谷比(N)为本地实测数据<sup>[18]</sup>,蔬菜类草谷比参照薯类、甜菜等农作物副产品比例,清单估算采用的作物草谷比数值具体如表 1 所示。

表 1 清单估算采用的草谷比数值

Table 1 Ratio of the main-products yield to that of by-products of crops

项目	数值	文献
小麦	1.13	[18]
玉米	1.32	[18]
油料	胡麻:2.4;油菜:1.67	[18-19]
蔬菜	0.1	[19]

秸秆露天焚烧比例( $R$ )参考甘肃省平均比例 9.2%<sup>[9]</sup>,结合兰州市实地调查对该比例予以调整, $\alpha>100$  的富裕城郊,管控措施较严,露天燃烧比例调整为 5%; $100>\alpha>1$  的一般经济水平乡镇,秸秆再回收利用率低,露天燃烧比例调整为 25%; $\alpha<1$  的经济水平较低乡镇,秸秆主要用途为畜禽饲料或能源燃料,露天燃烧比例调整为 15%;蔬菜秸秆主要用作畜禽饲料或田间堆肥,露天燃烧比例调整为 5%,燃烧率( $\eta$ )选用 90%<sup>[15]</sup>。

兰州属于温带半干旱大陆性季风气候,森林以温带落叶阔叶林和寒带针叶林为主,草原以温性草甸草原和温性荒漠性草原为主,温带森林、温性草甸草原和温性荒漠性草原的干物质生物量(D)分别为 157,1.579 和 0.344t/hm<sup>2</sup>,森林和草原的平均燃烧率( $\eta$ )分别为 0.5 和 0.8<sup>[15]</sup>,火灾受害面积(AR)来源于中国统计年鉴 2017<sup>[20]</sup>,由于中国统计年鉴中仅给出了省级行政区域森林和草原火灾受害总面积,未给出更小区域不同植被类型的火灾受害面积,本文运用各省森林和草原火灾受害面积、VIIRS 火点数据和植被区划数据确定了兰州市各乡镇不同植被类型火

灾受害面积,搭载于 Suomi NPP 卫星上的重要传感器 VIIRS 在环境监测和灾害防范等领域具有非常广泛的用途<sup>[21-22]</sup>,亦可用于秸秆焚烧等火点的监测<sup>[23]</sup>,其火点数据在 NASA-FIRMS<sup>[24]</sup>直接获取,数据文件属性包括火点位置、时间、亮度温度等信息,以确定各乡镇不同森林类型火灾受害面积为例说明本研究利用 VIIRS 火点数据进行空间分配的方法,根据土地利用类型及中国植被区划数据(数据来源于中国科学院资源环境科学数据中心,<http://www.resdc.cn>),利用 ArcGIS 筛选出不同森林类型上的火点及数目,假定 VIIRS 传感器 I4 波段探测的亮度温度与森林火灾受害面积成正比,结合和兰州市乡镇边界矢量数据,即可分配得到各乡镇不同森林类型火灾受害面积。

兰州市户用生物质炉具包括灶、火炉和煨炕,生物质成型燃料和牲畜粪便在调查范围内未发现使用,因此,秸秆和柴薪是重点关注的生物质燃料,炊事秸秆和柴薪的燃烧量可通过式(3)、(4)进行计算。

$$A_{j,m} = P_{j,m} \times N_m \times S_{j,m} \quad (3)$$

$$A_j = B_j \times T_j \times D_j \times R_j / 1000 \quad (4)$$

式中: $A$  表示活动水平,t;  $P$  为农作物产量,t;  $N$  为草谷比;  $S$  为炊事秸秆占总秸秆产量的比例;  $B$  为农户每天柴薪的用量,kg/d;  $T$  为各乡镇农村户口居民总户数;  $D$  为农户年均燃烧柴薪天数;  $R$  为拥有柴薪燃烧的农户数占某一地区农村户口居民总户数的比例。各乡镇农村户口居民户数来自各县区统计年鉴,年均柴薪燃烧天数为 180d。其他参数( $S_{j,m}$ ,  $B_{j,m}$ ,  $R_j$ )通过实际调查获得。

选取榆中县夏官营镇太平堡村、来紫堡乡骆驼巷村、甘草店镇克涝村、龙泉乡骡子滩村、永登县中堡镇汪家村、红古区花庄镇煌兴村和皋兰县黑石镇黑石村作为典型样本进行入户抽样调查,调查内容包括炊事秸秆占总秸秆产量的比例、炊事秸秆类型、柴薪燃烧户数占有比例和每户日均柴薪用量等;回收有效调查问卷 55 份。调查结果表明:炊事秸秆占秸秆总产量的比例在  $\alpha < 1$  的地区约为 30%,在  $100 > \alpha > 1$  的地区约为 10%,炊事秸秆主要为玉米和小麦;柴薪炉具户数在  $\alpha < 1$  的地区约占调查总户数的 70%;在  $100 > \alpha > 1$  的地区约占总户数 20%,日均柴薪燃烧量约为 4kg/d,  $\alpha > 100$  的地区户用生物质炉具

的活动水平为 0。以调查得到的各农村居民点平均活动水平代表所在乡镇的活动水平,未调查乡镇的活动水平采用已调查的相近  $\alpha$  水平的乡镇平均活动水平代替。

**1.1.2 排放因子及源成分谱** 依据文献[15-16],选取对应的各子源 VOCs 排放因子(EF)。源成分谱优先选取国内实测成分谱,对缺少本土研究或测量物种数较少的成分谱则参考 SPECIATE 4.5 数据库及相关国外实测成分谱,其中,秸秆炊事燃烧和柴薪燃烧的成分谱采用国内炉具的实测成分谱,目前未有实测的煨炕源成分谱,考虑其燃料及阴燃的特性,采用小麦秸秆阴燃状态的成分谱代替煨炕源成分谱,成分谱的来源见表 2。

表 2 VOCs 源成分谱来源

Table 2 Summary of VOCs profiles

污染源	源成分谱分类	文献
生物质开放燃烧	秸秆露天燃烧	[25,26]
	森林火灾	[25]
	草原火灾	[25]
户用生物质炉具	秸秆炊事炉具	[27]
	柴薪炉具	[27]
	煨炕	[28]

## 1.2 时空间分配方法

依据生物质燃烧源各子源的时间排放特征表征数据<sup>[29]</sup>,秸秆露天燃烧、森林火灾和草原火灾的燃烧时间分别以耕地、林地和草地上的近 5a(2012~2016 年)VIIRS 火点时间为表征数据,秸秆炊事燃烧和柴薪燃烧月变化特征较小,排放量全年平均分配到每个月。目前对于生物质开放燃烧源的空间分配主要有基于 MODIS 火点<sup>[30-31]</sup>和土地类型面积<sup>[32]</sup>为空间特征表征数据的两种分配方法。然而,MODIS 等传感器受空间分辨率、天气条件和过境时间等因素影响,对于持续时间短、燃烧面积小的火点监测数量偏少,而基于土地类型面积为权重参数的空间分配方法分辨率较低<sup>[32]</sup>,单独以土地类型面积或卫星火点位置分配均与实际情况有一定的差异。因此,本文采用分辨率更高的 VIIRS 火点数据代替 MODIS 火点数据,对于燃烧面积较小的秸秆露天燃烧源,分别给予耕地上的 VIIRS 火点和耕地面积一定的权重比例综合作为空间特征表征数据,本文将权重比例假定为 50%;对于燃烧面积较大的森林和草原火灾,分

别以林地和草地上的 VIIRS 火点位置为空间特征表征数据;秸秆炊事燃烧和柴薪燃烧以农村居民点位置作为空间特征表征数据。

### 1.3 OFP 估算方法

最大增量反应活性(MIR)法、OH 消耗速率法和光化学臭氧产生潜力法(POCP)等方法是研究 VOCs 物种对 O<sub>3</sub> 生成影响的主要方法<sup>[33-34]</sup>。MIR 计算结果用 OFP 表示,OFP 反映了 VOC 物种在最佳反应条件下对 O<sub>3</sub> 生成贡献<sup>[35]</sup>,其广泛用于评估 VOCs 在某一地区 O<sub>3</sub> 生成中的作用<sup>[36-37]</sup>,利用 MIR 值计算 OFP 可表示为:

$$OFP = \sum_k \sum_i VOC_{ik} \times MIR_i \quad (5)$$

式中:OFP 为生物质燃烧源排放的 VOCs 产生的臭氧生成潜势,t; VOC<sub>ik</sub> 为生物质燃烧源子源 k 的第 i 种 VOCs 的年排放量,t; MIR<sub>i</sub> 为物种 i 的最大增量反应活性系数,MIR 来自于 Carter<sup>[38]</sup>的最新研究成果。

### 1.4 SOA 生成潜势估算方法

国内外当前定量估算 SOA 的主要方法包括

OC/EC 比值法、WSOC 法、气溶胶生成系数法(FAC)等,其中,Grosjean 等<sup>[39-40]</sup>在综合大量烟雾箱实验和大气化学动力学数据的基础上提出了一套气溶胶生成系数,在 SOA 生成潜势的估算中取得了广泛的应用<sup>[41-42]</sup>,本文采用该方法计算 SOA 生成潜势,公式如下:

$$SOA = \sum_k \sum_i (VOC_0)_{ik} \times (FAC)_i \times (F_{VOCr})_i \quad (6)$$

式中:SOA 为生物质燃烧源排放各 VOCs 的 SOA 总和,t;(VOC<sub>0</sub>)<sub>ik</sub> 为生物质燃烧源子源 k 的 i 种 VOCs 的年排放量,t;(FAC)<sub>i</sub> 和 (F<sub>VOCr</sub>)<sub>i</sub> 分别为物种 i 的气溶胶生成系数和参与反应系数,数值来源于 Grosjean 等<sup>[39-40]</sup>的研究成果。

## 2 结果与讨论

### 2.1 2016 年兰州市生物质燃烧源 VOCs 排放总量

通过活动水平和排放因子计算各乡镇排放量,按区县行政区划相加得到兰州市生物质燃烧源 VOCs 排放总量,结果如图 1 所示。

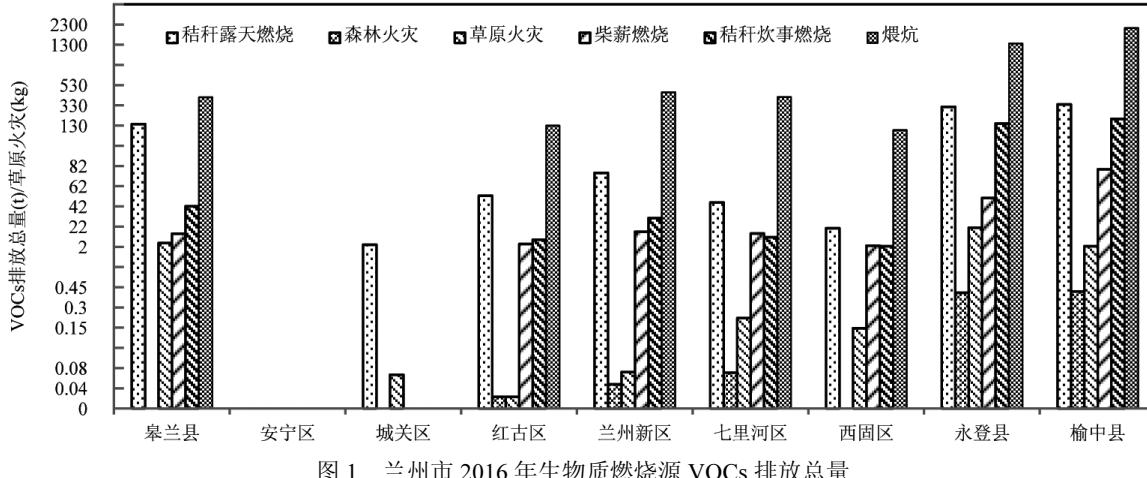


图 1 兰州市 2016 年生物质燃烧源 VOCs 排放总量

Fig.1 The emission amounts of biomass burning for Lanzhou City in 2016

从图 1 可以看出,兰州市 2016 年生物质燃烧源 VOCs 的总排放量为 6626.2t,煨炕是排放量贡献最大的子源,年排放量为 4997.1t,贡献率为 75.4%,主要原因因为煨炕仍为落后的农村地区主要采暖方式,同时煨炕的阴燃方式增大了 VOCs 等不完全燃烧产物的排放因子。秸秆露天燃烧、秸秆炊事燃烧和柴薪燃烧的 VOCs 排放量分别为 999.6, 444.0 和 184.4t,贡献率分别为 15.1%, 6.7% 和 2.8%,森林火灾和草原火灾对 VOCs 的总量贡献小于 1%。排放

主要集中在周边农业发达且经济条件较为落后的地区,榆中县、永登县和皋兰县的排放总量为 5244.4t,为总量贡献了 79.1%,其他经济较为发达区域仅贡献了 20.9%。

### 2.2 时间分布特征

兰州市生物质燃烧源月排放贡献变化如图 2 所示,秸秆露天燃烧主要受作物种植及收获时间影响,高峰时间段为 7 月和 8 月,分别为全年的秸秆露天燃烧排放贡献了 17.4% 和 20.2%,7 月中旬和 8 月正是

兰州市小麦和玉米的收割期,受北方地区季节性休耕的影响,1月份排放的贡献仅为1.4%;煨炕的放集中在11月~次年4月,森林和草原火灾主要受气温、湿度等自然因素影响,其排放主要集中在最炎热的7月,生物质燃烧源时间排放特征同时受人类活动和自然因素影响,排放主要集中在采暖季及农作物收割期。以11~3月作为采暖季,4~10月作为非采暖季,采暖季为全年的生物质燃烧源排放贡献了76.0%,煨炕为采暖季污染物排放贡献了91.4%,非采暖为全年的生物质燃烧源排放贡献了24.0%,秸秆露天燃烧为非采暖季污染物排放贡献了52.1%,因此,不同时间段生物质燃烧源的管控对象应予以区别,采暖季应重点控制煨炕,非采暖季应重点控制秸秆露天

天燃烧。

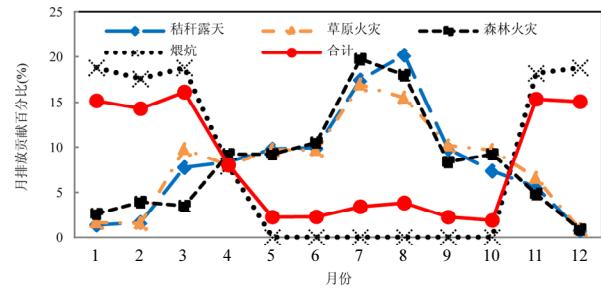


图2 兰州市生物质燃烧源 VOCs 月排放贡献百分比  
Fig.2 Monthly contribution of VOCs in biomass burning in Lanzhou City

### 2.3 空间分布特征

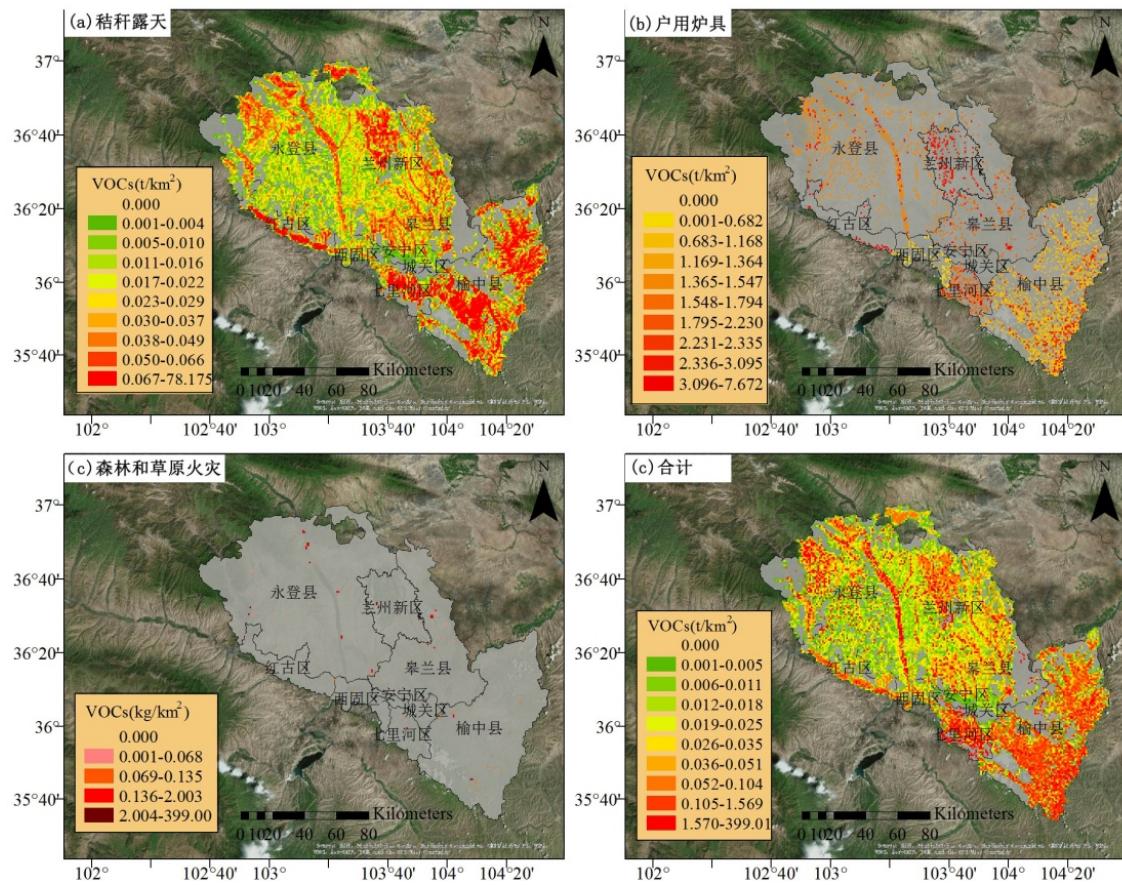


图3 兰州市生物质燃烧源 VOCs 排放量 1km×1km 空间分布  
Fig.3 Spatial distribution of VOCs emission from biomass burning in Lanzhou City, 1km×1km

兰州市生物质燃烧源 VOCs 排放量 1km×1km 空间分布(图3),从3(a)可以看出,秸秆露天燃烧排放的高值区主要集中在榆中、皋兰、新区和永登北部,排放高值区与农作物的主要种植区域一致,同时,考虑了 VIIRS 火点位置作为空间表征数据后,部分地

区点源排放特征明显,以 VIIRS 火点和耕地类型按 50%权重比例综合作为空间分配因子能改善单因子分配引起的不足。从3(b)可以看出,户用生物质炉具的排放主要分布在榆中、七里河南部及新区北部,排放量的分布主要受各乡镇排放总量及农村居民

点分布的影响;从 3(c)可以看出,兰州市森林、草原资源较为匮乏,森林和草原火灾仅在覆盖森林和草原的地区有排放,排放主要集中在榆中南部和永登北部地区;从 3(d)可以看出,生物质燃烧排放的 VOCs 主要分布在榆中东南和东北部、永登中部和七里河南部,榆中是兰州市主要的农作物种植区,而东南和东北部是经济水平落后乡镇的主要聚集区,城区周边秸秆产量少、经济水平高,排放量相对较小。污染物空间分布受秸秆产量和经济水平的影响,经济水平落后、秸秆产量大的地区排放量更大。

#### 2.4 OFP 分析

生物质燃烧源各子源的 OFP 及单位质量 VOCs 排放造成的 OFP 如图 4 所示,兰州市生物质燃烧源排放的 VOCs 的 OFP 总量为 13880.3t,其中,煨炕为 OFP 贡献最大的子源,占比 46.1%,其次为秸秆露天燃烧(玉米)、秸秆露天燃烧(其他)、秸秆露天燃烧(小麦)和柴薪燃烧,分别占 OFP 总量的 20.7%, 8.0%, 7.2% 和 6.8%,森林火灾和草原火灾占 OFP 总量不足 0.1%。单位质量 VOCs 生成的 OFP 可以用来判断该污染源的臭氧生成能力大小<sup>[37]</sup>,秸秆露天燃烧(玉米)臭氧生成能力最大,为 5.3t/t,其次为秸秆露天燃烧(其他)、柴薪燃烧、草原火灾和森林火灾,生成能力分别为 5.2, 5.1, 4.3 和 4.2t/t,煨炕臭氧生成能力最小,仅为 1.3t/t。

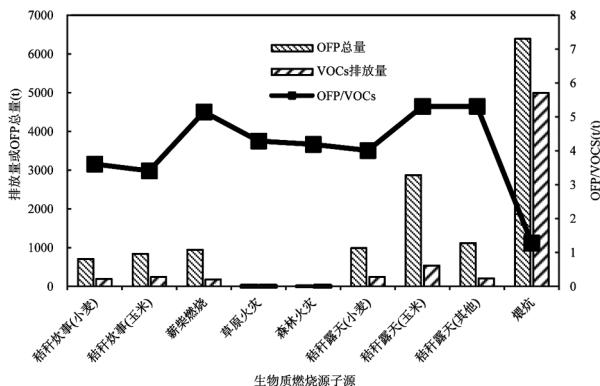


图 4 生物质燃烧源子源 OFP 及臭氧生成能力  
Fig.4 Total OFP and ozone generative capacity of VOCs from biomass burning

确定物种的 OFP 排序可以更加精准的制定针对 O<sub>3</sub> 的减排策略,兰州市生物质燃烧源 OFP 贡献占比前 10 的物种(图 5)分别为乙酸(12.8%)、丙烯(9.3%)、2-丁酮(7.6%)、甲苯(5.8%)、甲醛(5.4%)、

乙醛(4.3%)、间/对-二甲苯(3.5%)、1-丁烯(3.1%)、丙酸(2.5%)和异戊二烯(2.4%)。其中,煨炕是乙酸、2-丁酮、甲苯、间/对-二甲苯和丙酸的最大贡献子源,秸秆露天燃烧(玉米)是丙烯、1-丁烯和异戊二烯的最大贡献子源。研究表明,生物质燃烧排放的 VOCs 中含氧有机物(OVOCs)占比最大,乙酸是其中占比最大的物种<sup>[28,43-47]</sup>,这导致乙酸成为了生物质燃烧源 OFP 贡献最大的物种。同时,随着燃烧效率(MCE)的递减,乙酸等 OVOCs 的排放因子增加<sup>[44-47]</sup>,煨炕阴燃过程中燃烧效率较低,由于 OVOCs 相对其他组分 MIR 值较低,导致了煨炕相对其他子源臭氧生成能力较低,但是煨炕排放的 VOCs 总量大,仍然促使其成为了 OFP 贡献最大的子源。因此,以降低区域 O<sub>3</sub> 浓度为目标时,应优先管控煨炕和秸秆露天燃烧(玉米)两类子源。

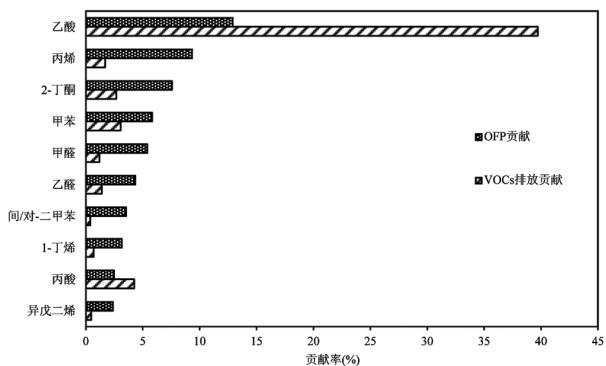


图 5 生物质燃烧源 OFP 总量贡献排名前 10 的物种  
Fig.5 Contribution of the TOP 10 VOCs species for the OFP of biomass burning

#### 2.5 SOA 生成潜势分析

以单位质量 VOCs 生成的 SOA 代表各子源的 SOA 生成能力,图 6 显示了各子源的 SOA 生成潜势及 SOA 生成能力大小,通过气溶胶生成系数(FAC)计算得出的兰州市生物质燃烧源 SOA 生成潜势总量仅为 8.5t,由于 SOA 生成潜势估算方法的局限性,其估算的 SOA 结果往往偏低<sup>[41,48-49]</sup>,各子源的 SOA 生成潜势大小顺序与 OFP 顺序略有差异,煨炕是 SOA 生成潜势贡献最大的子源,占比 46.5%,其次为秸秆露天燃烧(玉米)、秸秆露天燃烧(小麦)、秸秆炊事燃烧(小麦)和秸秆炊事燃烧(玉米),分别占 SOA 生成潜势的 31.2%, 6.2%, 5.5% 和 4.9%,森林火灾和草原火灾贡献小于 0.1%。从 SOA 生成能力来看,秸秆露天燃烧(玉米)SOA 生成能力最大,其次为森林火灾

和秸秆露天燃烧(小麦),秸秆露天燃烧(其他)SOA生成能力最小,各子源的SOA生成能力差异主要来源于源成分谱中的物种差异,Grosjean<sup>[39-40]</sup>的研究成果中,SOA前体物主要为芳香烃,当成分谱中非芳香烃组分占比较大时,SOA生成能力相对较低。

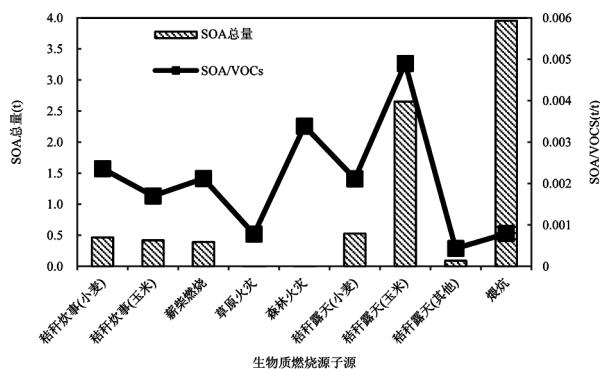


图6 生物质燃烧子源 SOA 生成潜势及 SOA 生成能力  
Fig.6 Total SOA formation potential and SOA generative capacity of VOCs from biomass burning

SOA贡献前10的物种如图7所示,图中,苯酚贡献占比最大,1.2%的排放贡献导致了24.1%的SOA贡献,其他SOA贡献较高的物种有甲苯(15.4%)、 $\alpha$ -蒎烯(13.1%)、间/对-二甲苯(11.4%)、苯(7.2%)、邻二甲苯(5.3%)、茚(3.8%)、1,2,4-三甲基苯(3.3%)、乙苯(2.7%)和1,2,3-三甲基苯(2.5%),甲苯和间/对-二甲苯对于OFP或SOA生成潜势的贡献率均在前10位.烟炕是苯酚、甲苯、间/对-二甲苯、邻二甲苯和乙苯的最大贡献子源,秸秆露天燃烧(玉米)是 $\alpha$ -蒎烯、1,2,4-三甲基苯和1,2,3-三甲基苯的最大贡献子源,因此,以降低区域SOA浓度为目标时,也应重点关注烟炕和秸秆露天燃烧(玉米)两类子源。

将不同物种对VOCs总量、OFP和SOA生成潜势的贡献按组分类型相加,得到不同组分对VOCs总量、OFP和SOA生成潜势的相对贡献率(图8),各组分对VOCs总量的相对贡献大小顺序依次为:OVOCs>芳香烃>烷烃>烯烃>炔烃>其他有机物;各组分对OFP的相对贡献大小顺序为:OVOCs>烯烃>芳香烃>烷烃>炔烃>其他有机物;各组分对SOA生成潜势的相对贡献大小顺序为:芳香烃>OVOCs>烯烃>烷烃>炔烃>其他有机物.其中,OVOCs以76.1%的排放贡献造成了51.3%的OFP贡献和22.3%的SOA生成潜势贡献,芳香烃以11.3%的排放

贡献造成了19.8%的OFP贡献和62.2%的SOA生成潜势贡献,烯烃以5.6%的排放贡献分别造成了25.6%的OFP贡献和13.4%的SOA生成潜势贡献,烷烃以5.8%的排放贡献造成了2.9%的OFP贡献和2.1%的SOA生成潜势贡献,OVOCs对OFP的贡献最大,芳香烃对SOA生成潜势的贡献最大,同时,烯烃由于较高的MIR值,其造成的OFP贡献也不容忽视,生物质燃烧源对OFP贡献较大的组分是OVOCs和烯烃,对SOA生成潜势贡献较大的组分是芳香烃.

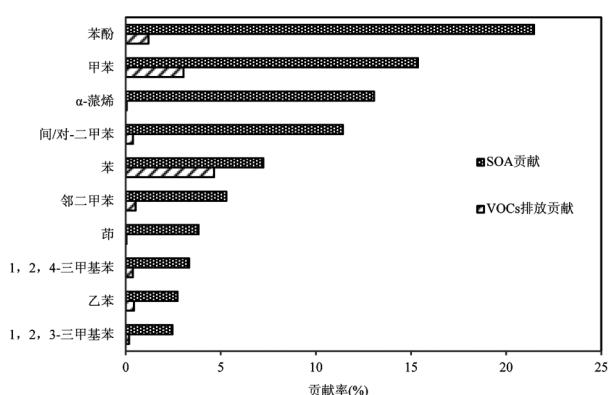


图7 生物质燃烧源 SOA 总量贡献排名前 10 的物种  
Fig.7 Contribution of the TOP 10 VOCs species for the SOA formation potential of biomass burning

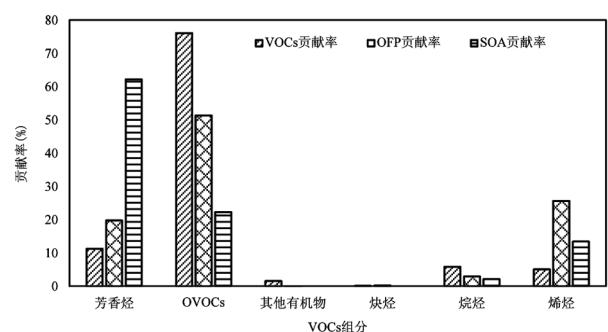


图8 生物质燃烧源 VOCs 组分对排放总量、OFP 和 SOA 的相对贡献率  
Fig.8 Relative contribution of VOCs components to the total concentration, OFP and SOA formation potential

## 2.6 不确定性分析

清单不确定性主要来自排放因子以及活动水平的确定.排放因子值主要来自指南,但是部分作物秸秆由于无实测排放因子,只能采用其他作物秸秆的平均值作为类比,排放因子的不确定性为清单带来了较高的不确定性.活动水平的确定中,秸秆露天焚烧量是另一个重要的不确定性来源,作物产量、草

谷比、露天焚烧比例的确定以及燃烧效率的选取均会带来不确定性,不同类型秸秆收获时期不同、再回收率不同,其焚烧比例也应有所差别,本研究中小麦、玉米、油料作物露天焚烧比例相同,给清单结果带来一定影响;户用生物质炉具活动水平是基于实际调查获得的,具有较高的可信度。基于排放清单计算 OFP 和 SOA 生成潜势,源成分谱、MIR 和 FAC 的不确定性导致了 OFP 和 SOA 生成潜势的不确定性,MIR 和 FAC 应选用最新的权威数据,并且“生成潜势”的计算过程未考虑实际大气光化学反应中诸多细节。建议未来能实测西北地区生物质燃烧源的排放因子和源成分谱,并建立更精确的方法评估 VOCs 对于大气环境质量的综合影响,降低本文结果的不确定性。

### 3 结论

**3.1 兰州市 2016 年生物质燃烧源的 VOCs 排放总量为 6626.2t。**排放高值区在榆中东南及东北部、永登中部和七里河南部,经济水平落后、秸秆产量大的地区污染物排放量更大;排放时间主要集中在采暖季(11月~3月)及农作物收割期(7月~8月),煨炕为采暖季生物质燃烧源排放贡献了 91.4%,秸秆露天燃烧为非采暖季生物质燃烧源排放贡献了 52.1%,采暖季应重点控制煨炕,非采暖季应重点控制秸秆露天燃烧。

**3.2 兰州市生物质燃烧源的 OFP 总量为 13880.3t,**煨炕是 OFP 贡献最大的子源,占比 46.1%,OVOCs 是 OFP 贡献最大的关键组分,占比 51.4%,乙酸、丙烯、2-丁酮、甲苯、甲醛、乙醛、间/对-二甲苯、1-丁烯、丙酸和异戊二烯是 OFP 贡献排名前 10 的物种,累计贡献为 56.8%。

**3.3 煨炕是 SOA 生成潜势贡献最大的子源,占比 46.5%,**芳香烃为 SOA 生成潜势贡献最大的关键组分,占比 62.2%,SOA 生成潜势贡献排名前 10 的物种有苯酚、甲苯、 $\alpha$ -蒎烯、间/对-二甲苯、苯、邻二甲苯、茚、1,2,4-三甲基苯、乙苯和 1,2,3-三甲基苯,累计贡献为 86.2%。

**3.4 生物质燃烧源对 OFP 贡献较大的组分是 OVOCs 和烯烃,对 SOA 生成潜势贡献较大的组分是芳香烃,以降低区域 O<sub>3</sub> 和 SOA 浓度为目标时,应优先管控煨炕和秸秆露天燃烧(玉米)两类子源。**

### 参考文献:

- [1] Zhang Y N, Xiang Y R, Chan L Y, et al. Procuring the regional urbanization and industrialization effect on ozone pollution in Pearl River Delta of Guangdong, China [J]. Atmospheric Environment, 2011,45(28):4898–4906.
- [2] Guo S, Hu M, Zamora M L, et al. Elucidating severe urban haze formation in China [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2014,111(49):17373.
- [3] Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub> [J]. Atmospheric Environment, 2000,34(12–14):2063–2101.
- [4] Yuan B, Hu W W, Shao M, et al. VOC emissions, evolutions and contributions to SOA formation at a receptor site in Eastern China [J]. Atmospheric Chemistry & Physics, 2013,13(17):8815–8832.
- [5] Bo Y, Cai H, Xie S D. Spatial and temporal variation of historical anthropogenic NMVOCs emission inventories in China [J]. Atmospheric Chemistry & Physics, 2008,8(23):11519–11566.
- [6] 韩丽,王幸锐,何敏,等.四川省典型人为污染源 VOCs 排放清单及其对大气环境的影响 [J].环境科学,2013,34(12):4535–4542.  
Han L, Wang X R, He M, et al. Inventory and Environmental Impact of VOCs Emission from the Typical Anthropogenic Sources in Sichuan Province [J]. Environmental Science, 2013,34(12):4535–4542.
- [7] 曹国良,张小曳,王丹,等.中国大陆生物质燃烧排放的污染物清单 [J].中国环境科学,2005,25(4):389–393.  
Cao G L, Zhang X Y, Wang D, et al. Inventory of atmospheric pollutants discharged from biomass burning in China continent [J]. China Environmental Science, 2005,25(4):389–393.
- [8] Wu R, Xie S. Spatial distribution of ozone formation in China derived from emissions of speciated volatile organic compounds [J]. Environmental Science & Technology, 2017,51(5):2574.
- [9] 彭立群,张强,贺克斌.基于调查的中国秸秆露天焚烧污染物排放清单 [J].环境科学研究,2016,29(8):1109–1118.  
Peng L Q, Zhang Q, He K B. Emission inventory of atmospheric pollutants from open burning of crop residues in China based on a national questionnaire [J]. Research of Environmental Sciences, 2016,29(8):1109–1118.
- [10] 王书肖,张楚莹.中国秸秆露天焚烧大气污染物排放时空分布 [J].中国科技论文在线,2008,3(5):329–333.  
Wang S X, Zhang C Y. Spatial and temporal distribution of air pollutant emissions from open burning of crop residues in China [J]. Sciencepaper Online [J]. 2008,3(5):329–333.
- [11] 闫东杰,苏航,黄学敏,等.西安市人为源挥发性有机物排放清单及研究 [J].环境科学学报,2017,37(2):446–452.  
Yan D J, Su H, Huang X M, et al. VOCs emission inventory of anthropogenic sources in Xi'an [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017,37(2):446–452.
- [12] 张凯,于周锁,高宏,等.兰州盆地人为源大气污染物网格化排放清单及其空间分布特征 [J].环境科学学报,2017,37(4):1227–1242.  
Zhang K, Yu Z S, Gao H, et al. Gridded emission inventories and spatial distribution characteristics of anthropogenic atmospheric pollutants in Lanzhou valley [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017,37(4):1227–1242.
- [13] 庄智.中国炕的烟气流动与传热性能研究 [D].大连:大连理工大学,2013.

- 学, 2009.
- [14] 郭文凯, 刘 晓, 朱玉凡, 等. 兰州市烟气污染物排放清单及其对 PM<sub>2.5</sub> 浓度贡献 [J]. 环境科学, 2018, 39(11):4849–4857.
- Guo W K, Liu X, Zhu Y F, et al. Emission inventory of smoldering Chinese Kangs and its contribution to PM<sub>2.5</sub> pollution in Lanzhou City [J]. Environmental Science, 2018, 39(11):4849–4857.
- [15] 中华人民共和国生态环境部. 生物质燃烧源大气污染物排放清单编制技术指南(试行) [EB/OL]. <http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgg/201501/W020150107594588071383.pdf>. Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Technical guidelines for developing atmospheric pollutants emission inventory from biomass burning (Trial) [EB/OL]. <http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgg/201501/W020150107594588071383.pdf>.
- [16] 中华人民共和国生态环境部. 大气挥发性有机物源排放清单编制技术指南(试行) [EB/OL]. <http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgg/201408/W020140828351293705457.pdf>. Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Technical guidelines for developing the atmospheric volatile organic compounds emission inventory (Trial) [EB/OL]. <http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgg/201408/W020140828351293705457.pdf>.
- [17] 兰州市统计局, 国家统计局兰州调查队. 兰州市统计年鉴 2017 [M]. 北京: 中国统计出版社, 2017:133–150.
- Lanzhou Municipal Bureau of Statistics, National Bureau of Statistics Lanzhou Investigation Team. Lanzhou statistical yearbook 2017[M]. Beijing: China Statistics Press, 2017:133–150.
- [18] 毕于运. 稼秆资源评价与利用研究 [D]. 北京: 中国农业科学院, 2010.
- Bi Y Y. Study on straw resources evaluation and utilization in China [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2010.
- [19] 毕于运, 高春雨, 王亚静, 等. 中国稼秆资源数量估算 [J]. 农业工程学报, 2009, 25(12):211–217.
- Bi Y Y, Gao C Y, Wang Y J, et al. Estimation of straw resources in China [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2009, 25(12):211–217.
- [20] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴 2017 [EB/OL]. <http://www.stats.gov.cn/tjsj/ndsj/2017/indexch.htm>. National Bureau of Statistics of China. China statistical yearbook 2017 [EB/OL]. <http://www.stats.gov.cn/tjsj/ndsj/2017/indexch.htm>.
- [21] Miller S D, Hawkins J D, Kent J, et al. NexSat: Previewing NPOESS/VIIRS imagery capabilities [J]. Bulletin of the American Meteorological Society, 2006, 87(4):433–446.
- [22] Liao L B, Weiss S, Mills S, et al. Suomi NPP VIIRS day-night band on-orbit performance [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2013, 118(22):12,705–12,718.
- [23] 李旭文, 牛志春, 姜 昀, 等. 环境监测卫星 Suomi NPP 业务特性及生态环境监测应用 [J]. 环境监控与预警, 2014, 6(3):1–6.
- Li X W, Niu Z C, Jiang S. Operational characteristics of environmental monitoring satellite Suomi NPP and usage in ecological environment monitoring [J]. Environmental Monitoring and Forewarning, 2014, 6(3):1–6.
- [24] NASA-FIRMS [EB/OL]. <https://firms.modaps.eosdis.nasa.gov/>
- download.
- [25] Andreae M O. Emission of trace gases and aerosols from biomass burning [J]. Global Biogeochemical Cycles, 2001, 15(4):955–966.
- [26] Li X H, Wang S X, Duan L, et al. Characterization of non-methane hydrocarbons emitted from open burning of wheat straw and corn stover in China. [J]. Environmental Research Letters, 2009, 4(4): 044015.
- [27] 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.
- [28] Ciccioli P, Brancaleoni P, Frattoni M, et al. Determination of volatile organic compounds (voc) emitted from biomass burning of mediterranean vegetation species by GC-MS [J]. Analytical Letters, 2001, 34(6):937–955.
- [29] 郑君瑜, 王水胜, 黄志炯, 等. 区域高分辨率大气排放清单建立的技术方法与应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2014:162–187.
- Zheng J Y, Wang S S, Huang Z J, et al. Technical methods and applications for the establishment of regional high-resolution atmospheric emission inventories [M]. Beijing: Science Press, 2014: 162–187.
- [30] McCarty J L, Korontzi S, Justice C O, et al. The spatial and temporal distribution of crop residue burning in the contiguous United States. [J]. Science of the Total Environment, 2009, 407(21):5701–5712.
- [31] 何 敏, 王幸锐, 韩 丽, 等. 四川省秸秆露天焚烧污染物排放清单及时空分布特征 [J]. 环境科学, 2015, 36(4):1208–1216.
- He M, Wang X R, Han L, et al. Emission inventory of crop residues field burning and its temporal and spatial distribution in Sichuan Province [J]. Environmental Science, 2015, 36(4):1208–1216.
- [32] He M, Zheng J Y, Yin S S, et al. Trends, temporal and spatial characteristics, and uncertainties in biomass burning emissions in the Pearl River Delta, China. [J]. Atmospheric Environment, 2011, 45(24): 4051–4059.
- [33] 卢学强, 韩 萌, 冉 靓, 等. 天津中心城区夏季非甲烷有机化合物组成特征及其臭氧产生潜力分析 [J]. 环境科学学报, 2011, 31(2):373–380.
- Lu X Q, Han M, Ran L, et al. Characteristics of nonmethane organic compounds and their ozone formation potentials in downtown Tianjin in summer [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2011, 31(2):373–380.
- [34] Lam S H M, Saunders S M, Guo H, et al. Modelling VOC source impacts on high ozone episode days observed at a mountain summit in Hong Kong under the influence of mountain-valley breezes [J]. Atmospheric Environment, 2013, 81(2):166–176.
- [35] Carter W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds [J]. Journal of the Air and Waste Management Association, 1994, 44(7):881–899.
- [36] Zheng J Y, Shao M, Che W W, et al. Speciated VOC emission inventory and spatial patterns of ozone formation potential in the Pearl River Delta, China. [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(22):8580–8586.
- [37] 徐 敬, 马建中. 北京地区有机物种人为源排放量及 O<sub>3</sub> 生成潜势估算 [J]. 中国科学: 化学, 2013, 43(1):104–115.

- Xu J, Ma J Z. Estimation of anthropogenic emissions and ozone formation potential of speciated VOCs in Beijing area [J]. *Scientia Sinica (Chimica)*, 2013,43(01):104–115.
- [38] Carter W P L. Updated maximum incremental reactivity scale and hydrocarbon bin reactivities for regulatory applications [R]. California: Reported to California Air Resources Board Contract. 2010.
- [39] Grosjean D. In situ, organic aerosol formation during a smog episode: Estimated production and chemical functionality [J]. *Atmospheric Environment*, 1992,26(6):953–963.
- [40] Grosjean D, Seinfeld J H. Parameterization of the formation potential of secondary organic aerosols [J]. *Atmospheric Environment*, 1989, 23(8):1733–1747.
- [41] 林旭,朱彬,安俊琳,等.南京北郊 VOCs 对臭氧和二次有机气溶胶潜在贡献的研究 [J]. *中国环境科学*, 2015,35(4):976–986.  
Lin X, Zhu B, An J L, et al. Potential contribution of secondary organic aerosols and ozone of VOCs in the Northern Suburb of Nanjing [J]. *China Environmental Science*, 2015,35(4):976–986.
- [42] 陈小方,张嘉妮,张伟霞,等.化工园区挥发性有机物排放清单及其环境影响 [J]. *中国环境科学*, 2017,37(11):4062–4071.  
Chen X F, Zhang J N, Zhang W X, et al. VOCs emission inventory of a chemical industry park and its influence on atmospheric environment [J]. *China Environmental Science*, 2017,37(11):4062–4071.
- [43] 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.
- [44] Inomata S, Tanimoto H, Pan X L, et al. Laboratory measurements of emission factors of nonmethane volatile organic compounds from burning of Chinese crop residues [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2015,120(10):5237–5252.
- [45] Kudo S, Tanimoto H, Inomata S, et al. Emissions of nonmethane volatile organic compounds from open crop residue burning in the Yangtze River Delta region, China [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2014,119(12):7684–7698.
- [46] Yokelson R J, Burling I R, Gilman J B, et al. Coupling field and laboratory measurements to estimate the emission factors of identified and unidentified trace gases for prescribed fires [J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2013,13(1):89–116.
- [47] Yokelson R J, Burling I R, Urbanski S P, et al. Trace gas and particle emissions from open biomass burning in Mexico [J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2011,11(11):7321–7374.
- [48] 吕子峰,郝吉明,段菁春,等.北京市夏季二次有机气溶胶生成潜势的估算 [J]. *环境科学*, 2009,30(4):969–975.  
Lü Z F, Hao J M, Duan J C, et al. Estimate of the formation potential of secondary organic aerosol in Beijing summertime [J]. *Environmental Science*, 2009,30(4):969–975.
- [49] 陈文泰,邵敏,袁斌,等.大气中挥发性有机物(VOCs)对二次有机气溶胶(SOA)生成贡献的参数化估算 [J]. *环境科学学报*, 2013, 33(1):163–172.  
Chen W T, Shao M, Yuan B, et al. Parameterization of contribution to secondary organic aerosol (SOA) formation from ambient volatile organic compounds (VOCs) [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, 33(1):163–172.

**作者简介:** 郭文凯(1993-),男,甘肃文县人,兰州大学硕士研究生,主要从事大气环境化学研究,发表论文 4 篇.