

生物质露天焚烧及家庭燃用的多环芳烃排放特征研究

张宜升¹,张厚勇²,栾胜基^{1,3},曾立武¹,何凌燕¹,黄晓锋¹,吴健生^{1,4*} (1.北京大学深圳研究生院,人居环境科学与技术重点实验室,广东 深圳 518055; 2.济南市环境保护科学研究院,山东 济南 250014; 3.深港产学研基地,环境模拟与污染控制重点实验室,广东 深圳 518057; 4.北京大学城市与环境学院,地表过程与模拟教育部重点实验室,北京 100871)

摘要:农村地区生物质燃烧排放是大气多环芳烃(PAHs)的重要来源之一.本研究利用建立的烟尘罩稀释通道采样系统,对我国典型的生物质燃烧方式—水稻、玉米、花生、大豆秸秆的家庭炉灶燃烧,并对水稻、玉米、花生秸秆以及荔枝树、大叶榕、小叶榕等落叶的露天焚烧进行实验室模拟,实测了秸秆野外焚烧、落叶野外焚烧、秸秆炉灶燃烧等3种典型生物质燃烧类型排放的气相及颗粒相PAHs的排放因子.结果表明,本研究生物质露天焚烧PAHs排放因子高于大部分已有实验结果,秸秆炉灶燃烧PAHs排放因子亦高于大部分排放清单采用值.3类燃料燃烧排放PAHs的谱分布相近,均以中低环PAHs为主,中高环(4~6环)PAHs比例为22.2%~28.8%.采用某单一数值作为某类源PAHs特征比的取值,并将其运用于大气PAHs的来源解析可能会造成偏差.

关键词: 生物质燃烧; 多环芳烃; 排放因子; 谱分布; 来源解析

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2015)02-0387-09

Emission characteristics of PAHs from open and residential biomass burning. ZHANG Yi-sheng¹, ZHANG Hou-yong², LUAN Sheng-ji^{1,3}, ZENG Li-wu¹, HE Ling-yan¹, HUANG Xiao-feng¹, WU Jian-sheng^{1,4*} (1.Key Laboratory for Urban Habitat Environmental Science and Technology, Peking University Shenzhen Graduate School, Shenzhen 518055, China; 2.Jinan Academy of Environmental Sciences, Jinan 250014, China; 3. Key Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, PKU-HUST Shenzhen-Hong Kong Institution, Shenzhen 518057; 4.College of Urban and Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China). *China Environmental Science*, 2015,35(2): 387~395

Abstract: Biomass burning are typical combustion sources of PAHs in rural China. In this study, emissions of gaseous and particulate PAHs from typical biomass burning types were measured by laboratory simulations using a self-designed dilution chamber system under real combustion conditions. Rice straw, corn stalk, peanut stem and soybean stalk were burned in a cook stove to simulate water boiling tests. Rice straw, corn stalk, peanut stem, litchi leaves, and leaves from *Ficus virens* and *Ficus microcarpa* were burned in an open platform to simulate field burning activities. Emission factors of three typical burning types, including crop residues open burning, foliage open burning and indoor crop residue combustion were higher than previously reported values, respectively. Spectral distributions of emitted PAHs from above burning types were similar. Medium to high-ring PAHs accounted for 22.2% to 28.8% of total PAHs emitted from biomass burning. PAHs diagnostic ratios as indicators of certain pollutants sources may introduce significant uncertainty, when they were adopted in source apportionments of atmospheric PAHs.

Key words: biomass burning; PAHs; emission factor; spectral distribution; source apportionment

农村地区生物质燃烧排放是大气多环芳烃(PAHs)的重要来源之一.东南亚地区、印度、俄罗斯及国内多个城市,均报道了由生物质燃烧源排放引发的大气重度污染事件^[1-3].在部分城市典型重污染天气条件下,大气及干湿沉降PAHs来源解析均发现了来自生物质燃烧源的

显著贡献^[3-5].

收稿日期: 2014-06-02

基金项目: 国家自然科学基金(U1301234,41405114);环境模拟与污染控制国家重点联合实验室专项经费资助(14K04ESPCP);中国博士后基金面上资助(2014M560854);深圳市科技计划

* 责任作者, 教授, wujs@pkusz.edu.cn

现有生物质燃烧源 PAHs 排放总量估算上存在较大的不确定性.已有清单构建主要采用了发达国家测量的排放因子,与国内近期报道的排放因子差距较大,导致对排放量的估算存在偏差^[6-9].基于 2004 年全球 PAHs 排放清单^[9],Friedman 等^[10]运用 GEOS-Chem 模型模拟了大气 PAHs 浓度值,并与实际观测值进行了比对,结果表明,该清单显著低估了中国的排放.国内已有完整报道生物质燃烧源气相及颗粒相 PAHs 排放因子的研究有限,除 Shen 等^[11]开展了少量实际炉灶测试外,其他均为实验室模拟,包括自建炉灶测试^[12],通过燃烧器模拟开放式/露天焚烧等^[13-15].其他研究单一报道了生物质燃烧源颗粒相或气相 PAHs 的排放因子.而且已有研究结果之间可比性较差,部分研究报道的 PAHs 排放因子有数量级上的差别.

准确定量评估生物质燃烧源 PAHs 排放影响的关键之一,是提高排放因子可靠性以减小清单不确定性.本研究利用自行搭建的烟尘罩-稀释通道采样系统,通过一次燃烧更多的生物质,使模拟燃烧测试接近家庭或野外的实际燃烧情况.实测了典型秸秆等的家庭炉灶燃烧和秸秆、落叶露天燃烧产生的气相和颗粒相 PAHs 排放因子,考察了其排放谱分布及排放特征比值,旨在获得一批更接近实际排放的本地化 PAHs 排放因子,进而识别 PAHs 的主要来源、迁移路径及人群呼吸暴露的风险,为制定相应的控制措施提供依据.

1 材料和方法

1.1 样品采集

1.1.1 燃烧方式 利用自主搭建的烟尘罩-稀释通道采样系统采集烟气^[16].该系统对燃烧状态扰动低,可完全收集生物质燃烧短时间内释放的烟气.燃烧释放的一定体积烟气被等速引入稀释采样系统,经二级稀释后(稀释倍数在 10~70 倍)采集颗粒相及气相 PAHs(图 1).

分别模拟农村地区典型秸秆家庭燃烧、秸秆及落叶露天焚烧.共模拟了水稻、玉米、花生、大豆 4 种秸秆的家庭炉灶燃烧,水稻、玉米、花生 3 种秸秆和荔枝树、大叶榕、小叶榕 3 种落叶

野外焚烧过程.其中,农作物秸秆收集自江门市,落叶收集自深圳市.燃料成分分析参见文献^[17].露天焚烧模拟平台距离地面 1.2m,由金属架支撑,实验台顶部为矩形铁丝网托盘,铁丝网底部为隔热材料同时防止燃料掉落.依据珠江三角洲地区农村厨房实际使用的烧火做饭的柴灶,由江门市当地农民按照其传统炉灶设计和结构,在实验室内搭建了生物质燃烧炉灶.炉灶由砖和水泥等砌成,含一口直径为 68cm 的铁锅(主锅)和两口直径为 28cm 的铝锅(余温锅和副锅).

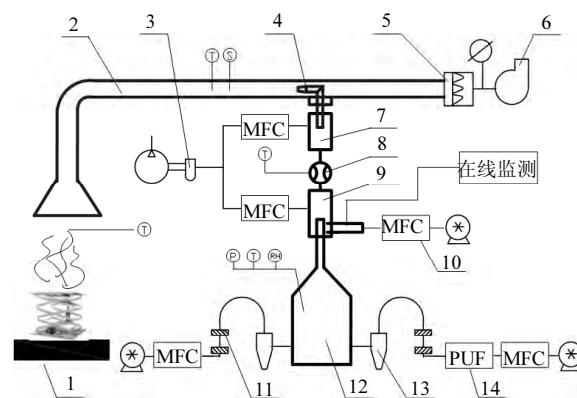


图 1 烟尘罩稀释采样系统示意图

Fig.1 Schematic of the hood dilution sampler

1.燃烧平台;2.烟道;3.零气设备;4.等速采样头;5.中效过滤器;6.风机;7.一级稀释通道;8.文丘里流量计;9.二级稀释通道;10.质量流量控制器;11.膜托;12.停留室;13.旋风分离器;14.PUF 采样器

燃烧产生的烟气通过炉灶烟道进入烟尘罩,由采样头等速采集部分烟气进入稀释采样系统.燃烧过程中,对 7 个关键点的温度进行实时监控^[16].记录实验开始和结束时间、燃料类型和重量、采样流量、燃烧后灰烬重量等参数.煮水实验过程中,记录水煮沸时燃料的使用量.

1.1.2 烟气样品采集 为使测试具有代表性,必须确定一个和农户实际做饭过程类似的过程.具体实验过程如下:1)秸秆、落叶开放式燃烧.称取一定重量秸秆(396~4102g)或落叶(568~3160g),置于实验台,分别模拟平铺燃烧和堆烧.其中,平铺燃烧燃料的厚度参照调研获得的田间实际情况(<10cm).2)秸秆炉灶燃烧.依据 Water Boiling Test (WBT) V4.2.1 标准开展煮水实验测试^[18].在

主锅和余温锅中分别加入 5.0kg 和 2.5kg 常温水, 置入 K 型热电偶, 记录初始水温和燃烧过程中水温的变化. 称取一定重量秸秆(1864~2698g), 通过大火将主锅的水煮沸后, 再继续以小火慢煮将主锅水温维持在沸点, 直至将燃料耗尽.

颗粒物由 PM_{2.5}cyclone 采集(URG Inc., USA), 烟气切割速度为 16.7L/min, 石英滤膜使用前在马弗炉 450℃ 下灼烧 4h. 同一管路后置中空铝制圆桶容器, 内置两侧开口玻璃杯用于放置净化后聚氨酯甲酸乙酯泡沫(PUF)(赛福莱博科技, 北京). PUF 使用前分别用去离子水、表面活性剂及超纯水超声清洗, 40℃ 以下烘干后采用 ASE300 快速溶剂萃取仪萃取净化. 采样完成后, 将样品保存在 -20℃ 待分析.

1.2 PAHs 分析

1.2.1 仪器及标样 GCMS-QP2010Plus 气相色谱质谱联用仪(Shimadzu, 日本)、DB-5ms 毛细管色谱柱 (60m×0.25mm×0.32μm, J&W Scientific)、ASE 300 型加速溶剂萃取仪(DIONEX 公司, 美国)、凝胶渗透色谱仪(GPC ULTRA 5mL, LCTech 公司, 德国)、Heidolph 旋转蒸发仪(Heidolph 公司, 德国). 检测分析所用的 16 种 PAHs 混合标样 (2000μg/mL) 购自美国 AccuStand 公司, 分别为萘(NaP)、苊烯(Ace)、苊(Acy)、芴(Flu)、菲(Phe)、蒽(Ant)、荧蒽(Flua)、芘(Pyr)、蒎(Chry)、苯并(a)蒽(BaA)、苯并(b)荧蒽(BbF)、苯并(h)荧蒽(BhF)、苯并(a)芘(BaP)、茚并(1,2,3-cd)芘(IcdP)、二苯并(a,h)蒽(DahA)和苯并(ghi)芘(BghiP).

1.2.2 样品前处理及分析 采用加速溶剂萃取(ASE)法处理样品. 调节氮气压力为 1.1MPa, 萃取前清洗系统管路、萃取池、接收瓶. 装入待分析的样品, 加入适量替代物后开始萃取. 萃取条件为: 丙酮与正己烷(1:1)为萃取溶剂, 温度 100℃, 压力 10.3MPa, 预加热 3min, 加热 5min, 静态萃取 5min, 30% 溶剂冲洗, 70s 吹脱, 循环 2 次. 提取液转移至旋转蒸发瓶, 2~3mL 正己烷清洗瓶口亦转移至旋转蒸发瓶. 旋转蒸发至 15mL, 氮吹至 1mL 时用正己烷淋洗内壁 2~3 次, 氮吹至 1mL.

采用比色管定容的 10mL 正己烷活化硅胶

小柱. 活化后小柱下端放入鸡心瓶, 并立即用滴管将浓缩液转移至硅胶小柱, 保证硅胶小柱上端浸于液面. 上样完毕后, 吸取正己烷清洗瓶口, 一并转移至硅胶小柱, 重复 5 次. 用正己烷与二氯甲烷(体积比 7:3)混合溶剂 20mL 淋洗. 层析完成后, 先在氮吹仪上预浓缩至 10~15mL, 用注射器吸取鸡心瓶中的溶液, 过针头过滤器, 转移至另一鸡心瓶中. 氮吹至 1mL 时用正己烷淋洗内壁 2~3 次, 最后吹至 1mL 以下. 待冷却后, 定容至 1mL, 转移至样品瓶待分析.

气相色谱条件为: 进样口温度 300℃; 柱压 68.7kPa; 柱温 45℃; 程序升温条件: 45℃(1min), 40℃/min 升温至 130℃, 12℃/min 升温至 180℃, 7℃/min 升温至 240℃, 12℃/min 升温至 320℃(13min); 载气为氦气; 流速控制模式: 线流速控制模式, 柱流速: 1.66mL/min、线流速 2.33mL/min; 进样量 1.0μL、不分流. 质谱条件为: 离子源温度 200℃; 传输温度 280℃; 扫描方式: SIM 模式, 电离源为电子轰击电离(EI); 溶剂延迟时间为 5min. 调谐方式: DFTPP.

1.3 质量控制和质量保证(QA/QC)

定期采用皂膜流量计(Gilian Gilibrator-2, 美国)校准质量流量控制器(七星华创, 北京). 对各接头部分进行检漏, 满足总进、出气流量差值在 5% 以内. 每次采样过程结束后系统抽空 1~2h, 防止燃烧源样品交叉污染. 检测零气中 PAHs 的含量, 作为背景值剔除. 每隔 10 次采样进行 1 次穿透实验, 即在 1 个 PUF 后串联 1/2 个 PUF, 采样后分别进行分析和定量. 样品分析过程中, 标准曲线相关系数 R^2 在 0.998 以上, 16 种 PAHs 的检出限在 0.0002~0.0007μg/mL 之间, 回收率在 75.2%~104.6% 之间.

1.4 计算方法

秸秆、落叶等的开放式燃烧过程大致可以分为明火和焖烧 2 种状态, 常用的量化区分指标为修正燃烧效率值(MCE)^[19], 见公式 1, 其中 C_x 表示 X 物种中碳的质量. 完整的燃烧过程一般既有显著地明火和焖烧阶段, 还包括明火和焖烧共存阶段. 一般认为, MCE 值小于 0.9 可将这次燃烧过程视为焖烧, 反之 MCE 值大于等于 0.9, 则该次过程

以明火燃烧为主^[19].

$$MCE = \frac{C_{CO_2(\text{出口})} - C_{CO_2(\text{背景})}}{C_{CO_2(\text{出口})} - C_{CO_2(\text{背景})} + C_{CO(\text{出口})} - C_{CO(\text{背景})}} \quad (1)$$

根据采样系统的稀释倍数以及燃料的燃烧量,计算出各污染物种的排放因子.

$$EF_i = \frac{m_i}{\Delta m_{\text{dry}}} \cdot \frac{Q_0}{Q_t} \cdot DR_1 \cdot DR_2 \quad (2)$$

$$Q_0 = v_0 \pi \left(\frac{D_0}{2} \right)^2 \quad (3)$$

式中:EF_{*i*}为物种*i*排放因子;Δ*m*_{dry}燃料干重;*m_i*为*i*物种的排放量;*Q_t*为单位时间*t*内未稀释烟气采样量;*Q₀*为单位时间*t*内烟道内总烟气量;DR₁和DR₂分别为一级和二级稀释通道的稀释比;*v₀*为

烟道内风速,10m/s;*D₀*为烟道直径,0.155m.

2 结果和讨论

2.1 排放因子

秸秆和落叶野外焚烧中,水稻秸秆和落叶焚烧 MCE 值在 0.81~0.89 之间,以焖烧为主;玉米和花生秸秆焚烧 MCE 值在 0.92~0.95 之间,以明火为主.秸秆的家庭炉灶燃烧 MCE 值在 0.89~0.95 之间,明火燃烧占主导.

表 1、表 2 可见,秸秆野外焚烧 PAHs 气相、颗粒相的排放因子分别为 10.4~20.5mg/kg、3.7~7.3mg/kg;落叶野外焚烧相应的排放因子分别为 7.4~18.6mg/kg、3.8~7.0mg/kg;秸秆炉灶燃烧的分别为 32.8~117.8mg/kg、10.9~110.8mg/kg.

表 1 秸秆等野外焚烧 PAHs 排放因子(mg/kg)*

Table 1 EFs of PAHs from biomass open burnings (mg/kg)

类型	相	NAP	ACY	ACE	FLO	PHE	ANT	FLA	PYR	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	IcdP	DahA	BghiP	P16	来源
水稻	G	5.3	1.7	1.1	2.6	5.3	0.7	0.6	0.6	0.1	0.2	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.1	18.4	本研究
	P	1.5	0.2	0.2	0.3	0.4	0.1	0.5	0.9	0.5	0.6	0.5	0.1	0.3	0.2	0.1	0.4	6.6	
玉米	G	3.4	0.9	0.5	1.0	2.8	0.5	0.4	0.4	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	10.4	本研究
	P	1.1	0.2	0.1	0.2	0.3	0.1	0.5	1.4	0.2	0.4	0.4	0.1	0.2	0.3	0.1	0.6	6.3	
花生	G	10.7	1.6	1.1	1.8	4.0	0.6	0.4	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	20.5	本研究
	P	3.4	0.4	0.2	0.3	0.5	0.1	0.5	0.9	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.3	7.3	
荔枝	G	5.2	3.6	0.7	1.9	5.0	0.9	0.7	0.6	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	18.6	本研究
	P	1.1	0.2	0.1	0.1	0.3	0.1	0.6	0.9	1.0	0.9	0.7	0.2	0.3	0.2	0.1	0.3	7.0	
大叶	G	2.7	0.6	0.4	0.7	1.9	0.3	0.3	0.2	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	7.4	本研究
	P	0.9	0.0	0.1	0.2	0.5	0.3	0.2	0.1	0.3	0.3	0.4	0.1	0.1	0.1	0.0	0.2	3.8	
小叶	G	4.6	1.7	0.4	0.9	2.0	0.3	0.2	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	10.5	本研究
	P	1.5	0.4	0.1	0.2	0.2	0.1	0.6	0.8	0.6	0.5	0.3	0.1	0.2	0.2	0.1	0.3	6.0	
水稻	G+P	0.4	0.3	0.8	0.2	4.1	1.0	6.6	2.5	2.3	2.3	0.7	0.5	0.3		0.5	1.0	23.5	[9]
水稻	G+P	1.9	0.7	0.1	0.1	0.2	0.7	0.4	0.3	0.1	0.3	0.0	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	5.3	[15]
秸秆	G+P	11.6	0.3	0.9	0.4	2.5	0.4	1.1	1.0	0.3	0.4	0.2	0.3	0.1	0.1	0.0	0.1	19.6	[7]
秸秆	G+P				1.3				0.6	0.9	0.2	0.1	0.0	0.0	0.2		0.0		[8]
秸秆	G+P	46.8	1.0	1.9	0.6	6.7	1.4	7.6	3.3	2.5	2.6	0.9	0.7	0.3	0.0	0.5	1.1	77.7	[20]

注:*粮食作物为秸秆,其中水稻秸秆为机器收割粉碎秸秆;G为气相,P为颗粒相,P16为16种优控PAHs

本研究水稻秸秆的野外焚烧模拟实验 16 种优控 PAHs 总排放因子显著高于已有部分研究结果^[15],略高于部分排放清单中使用值^[9].除段小丽等^[20]构建的清单外,本研究获得的 3 种秸秆的平均 PAHs 排放因子高于已有清单中使用的国外文献报道值.因此,现有清单可能低估了中国来自生物质野外焚烧的实际排放量.

与已有实验室反应箱模拟研究结果(4~76mg/kg)相比,本研究测得的秸秆室内炉灶燃烧 PAHs 排放因子偏高^[21-24],与近期报道的部分结果相近^[11],显著低于 Zhang 等^[9]实验模拟值.本研究采用的为搭建本土化炉灶,完全模拟实际燃烧状态,相比反应箱模拟等结果更为可靠,且与其他采用炉灶测试获得的结果相近^[11].而现有清单构

建中部分选用了秸秆室内炉灶燃烧较小的排放因子^[7-8],部分选用了极高的排放因子^[9,20],因此已有清单可能低估或高估了来自生物质家庭燃用的实际排放量.

表 2 秸秆家庭炉灶燃烧 PAHs 排放因子(mg/kg)*

Table 2 EFs of PAHs from cook stove burnings of crop straw (mg/kg)

类型	相	NAP	ACY	ACE	FLO	PHE	ANT	FLA	PYR	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	IcdP	DahA	BghiP	P16	来源
水稻	G	15.2	27.4	3.0	8.7	21.7	3.5	3.2	2.8	0.4	0.7	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	87.2	本研究
	P	1.3	0.1	0.1	0.2	0.4	0.1	1.0	1.4	4.8	4.2	5.9	1.3	3.6	2.2	0.3	2.5	29.4	
玉米	G	10.4	4.6	0.8	2.7	9.8	1.8	1.4	1.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	32.8	本研究
	P	1.6	0.0	0.1	0.2	0.3	0.0	0.2	0.3	0.6	0.6	2.2	0.5	1.2	1.1	0.2	1.7	10.9	
花生	G	26.6	18.2	16.3	14.1	30.2	5.2	3.1	2.7	0.3	0.5	0.2	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	117.8	本研究
	P	1.6	0.1	0.2	0.6	3.8	0.4	13.7	16.5	17.1	15.4	16.5	3.2	11.2	5.1	0.2	5.2	110.8	
大豆	G	13.1	28.8	5.0	4.7	10.9	1.6	1.4	1.1	0.6	0.9	0.6	0.2	0.2	0.2	0.0	0.3	69.6	本研究
	P	1.4	0.0	0.1	0.2	0.6	0.1	1.5	1.7	4.2	4.8	6.2	1.5	4.3	2.9	0.4	3.2	33.0	
水稻	G+P	110.0	33.0	11.0	23.0	41.0	15.0	26.0	26.0	16.0	18.0	5.4	7.8	6.6	2.5	0.4	2.6	344.3	[9]
秸秆	G+P	11.6	0.3	0.9	0.4	2.5	0.4	1.1	1.0	0.3	0.4	0.2	0.3	0.1	0.1	0.0	0.1	19.6	[7]
秸秆	G+P				1.1				1.3	0.3	0.4	0.5	0.4	0.4	0.3		0.5		[8]
秸秆	G+P	159.5	36.6	16.8	24.5	54.6	17.5	31.7	30.9	16.9	19.4	6.1	8.7	6.9	2.5	0.5	2.8	435.9	[20]

注:*水稻秸秆为人工收割的长干稻草;G为气相,P为颗粒相,P16为16种优控PAHs

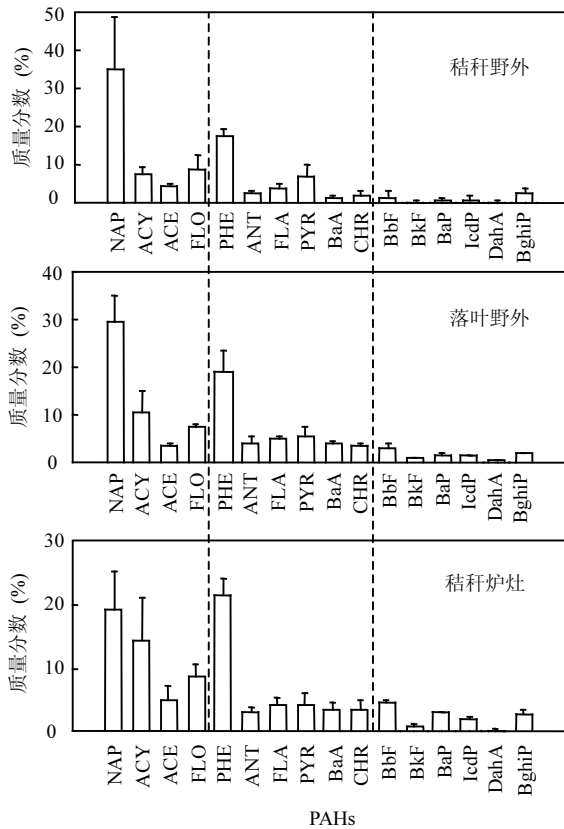


图 2 生物质燃烧排放的 PAHs 谱分布

Fig.2 Spectral distribution of PAHs from biomass burning

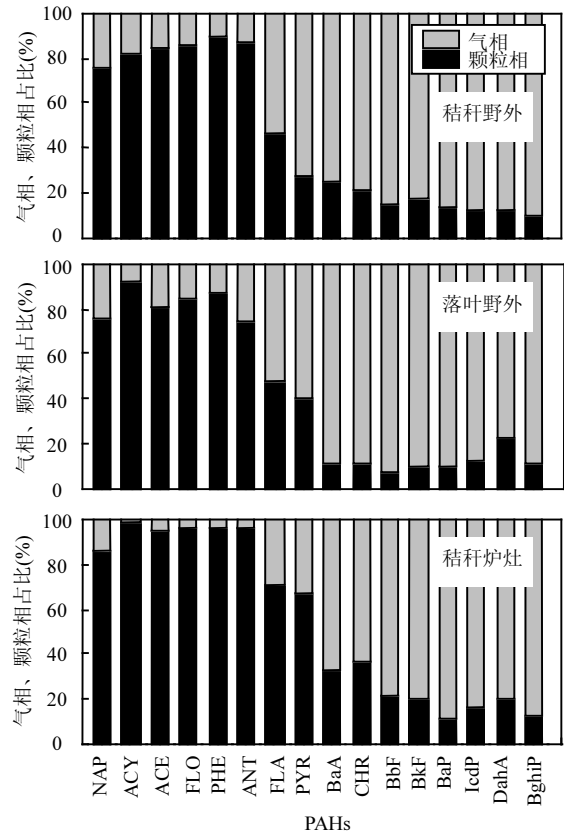


图 3 生物质燃烧排放的 PAHs 气固分配

Fig.3 Gas-particle partitioning of PAHs emitted from biomass burning

已有研究表明,PAHs 中不同环的分子占气相和颗粒相 PAHs 的比重可以反映其来源^[25].由表 3 可见,本研究生物质燃烧排放的 16 种优控 PAHs 中,中高环(4 环到 6 环)物种占总 PAHs 的 22.2%~28.8%,与已有秸秆燃烧排放研究结果相近^[11-12,14-15,26],明显低于民用燃煤源^[27].由于煤炭燃烧温度相比生物质燃烧温度更高,而中高环 PAHs 则主要产生于高温燃烧过程.

2.3 气固分配

归一化后的颗粒相与气相 PAHs 占总 PAHs 的

质量比例如图 3 所示.结果表明,3 类生物质燃烧源的 PAHs 气固分配规律基本一致,低环 PAHs 挥发性较强,主要富集在气相,中高环 PAHs 主要富集在颗粒相.

2.4 排放特征比值

野外实验表明,不同环数的 PAHs 分子进入大气后降解速率不同,但 FLA、PYR、IcdP 和 BghiP 等降解速率差别不大,相应的特征比值在大气颗粒物中的变化幅度较小^[28-29].因此,在 PAHs 的源解析研究中,可通过比较源排放和环境样品中的 PAHs 异构体的比值来判断 PAHs 的来源^[29-32].

表 3 不同环的组分占总 PAHs 的比重 (%)

Table 3 Proportion of different ring-number PAHs (%)

类型	相	2 环	3 环	4 环	5 环	6 环
秸秆 野外	G	38.3±11.8	53.5±6.6	6.6±3.1	0.9±0.7	0.6±0.4
	P	30.4±15.4	19.3±5.1	31.1±8.8	9.9±4.6	9.3±4.5
	G+P	35.3±13.5	42.5±7.0	14.5±6.3	4.1±2.8	3.6±2.5
落叶 野外	G	33.7±6.3	57.9±6.3	7.2±0.9	0.7±0.4	0.6±0.4
	P	22.3±6.6	19.0±8.3	36.4±11.1	14.7±3.9	7.7±0.6
	G+P	29.4±5.6	44.2±5.9	17.7±3.7	5.7±0.6	3.0±0.2
秸秆 炉灶	G	22.0±6.7	68.2±5.6	8.5±1.4	0.9±0.6	0.4±0.3
	P	18.1±4.8	9.0±3.8	25.5±7.0	29.9±7.5	17.5±6.1
	G+P	19.0±6.0	52.3±5.1	15.1±5.3	9.0±0.6	4.7±1.3

注:2环PAH包括NAP;3环PAH包括ACY、ACE、FLO、PHE、ANT;4环PAH包括FLA、PYR、BaA、CHR;5环PAH包括BbF、BkF、BaP、DahA;6环PAH包括IcdP、BghiP

表 4 生物质燃烧排放的 PAHs 异构体特征比值

Table 4 Summary of PAHs diagnostic ratios for biomass burning emissions

类型	相	ANT/ (ANT+PHE)	FLA/ (FLA+PYR)	BaA/ (BaA+CHR)	IcdP/ (IcdP+BghiP)	BbF/ (BbF+BkF)	BaP/ (BaP+BghiP)
秸秆 野外	G	0.14±0.01	0.53±0.05	0.44±0.02	0.30±0.13	0.70±0.12	0.37±0.02
	P	0.17±0.02	0.32±0.05	0.38±0.03	0.25±0.11	0.73±0.11	0.28±0.02
	G+P	0.15±0.01	0.39±0.05	0.39±0.03	0.26±0.11	0.73±0.11	0.29±0.02
落叶 野外	G	0.14±0.01	0.53±0.01	0.47±0.01	0.36±0.04	0.76±0.05	0.30±0.14
	P	0.28±0.09	0.45±0.10	0.49±0.01	0.37±0.08	0.81±0.01	0.40±0.06
	G+P	0.16±0.01	0.48±0.06	0.49±0.01	0.38±0.07	0.81±0.01	0.40±0.07
秸秆 炉灶	G	0.13±0.02	0.53±0.03	0.45±0.08	0.39±0.05	0.77±0.03	0.41±0.05
	P	0.14±0.06	0.47±0.01	0.51±0.06	0.39±0.04	0.81±0.01	0.51±0.06
	G+P	0.13±0.02	0.50±0.04	0.47±0.03	0.41±0.02	0.82±0.01	0.51±0.06

注:*G为气相;P为颗粒相

本研究采用的 PAHs 特征异构体有 6 组,分别为 ANT/(ANT+PHE)、FLA/(FLA+PYR)、BaA/(BaA+CHR)、IcdP/(IcdP+BghiP)、BbF/(BbF+BkF) 和 BaP/(BaP+BghiP).表 4 中,秸秆焚烧的这 6 组

PAHs 异构体比值分别在 0.12~0.20、0.33~0.42、0.37~0.43、0.13~0.36、0.60~0.83 和 0.23~0.40 之间.落叶焚烧的 6 组 PAHs 异构体比值范围分别为 0.15~0.18、0.42~0.55、0.48~0.50、0.30~0.43、

0.79~0.82、0.35~0.48. 秸秆炉灶燃烧排放的这 6 组 PAHs 异构体比值范围分别是 0.12~0.15、0.46~0.55、0.45~0.51、0.39~0.43、0.80~0.83、0.43~0.56. 总体上, 这些特征比值具有较小的变异系数. 格拉布斯检验(Grubbs' test)表明, 3 类燃料特征比值均值没有显著差别. 实际上, 在源解析研究中, 这 3 者经常被归为同一大类燃烧源.

一般认为生物质和煤炭燃烧排放的 PAHs 中, FLA/(FLA+PYR) 大于 0.5, 而石油和机动车等其它源排放的 PAHs 中, 其比值小于 0.5^[30]. 本研究中落叶野外焚烧和秸秆炉灶燃烧排放该比值在 0.48~0.54 之间, 但秸秆野外燃烧该特征比值为 0.39. 一般认为, 生物质和煤炭燃烧排放的 PAHs 中, IcdP/(IcdP+BghiP) 比值大于 0.5, 而石油燃烧排放的 PAHs 中该比值小于 0.5^[30]. 本研究中, 3 类燃料燃烧排放的 PAHs 中, IcdP/(IcdP+BghiP) 比值在 0.24~0.41 之间.

进一步考察水稻、玉米、大豆等单一类型秸秆燃烧排放, 本研究 ANT/(ANT+PHE) 值与已有研究结果接近(表 5), 略大于 Lu 等^[14]的研究. 本研究 IcdP/(IcdP+BghiP) 和 BaP/(BaP+BghiP) 值略低于已有文献报道值, FLA/(FLA+

PYR)、BaA/(BaA+CHR) 处于已有研究结果之间, 而 BbF/(BbF+BkF) 值则高于大部分文献报道值^[23-24,26,31-32].

不同物种的降解速率差异会导致特征比值的显著波动, 如 ANT、BaA 和 BaP 等明显比其他同系物降解迅速, 使特征比值在受体处与源处有较大的变化. 研究表明, 玉米秸秆燃烧释放的 PAHs, FLA/(FLA+PYR) 和 IcdP/(IcdP+BghiP) 值在老化过程中比值波动较小, 而 BaA 的降解速率高于 CHR, BaA/(BaA+CHR) 值随时间推移比值急剧下降, 最低降至 0.2, 落入石油来源比值范围^[12]. 在中国台湾水稻秸秆野外焚烧季节, 剔除村落背景大气 PAHs 浓度, 得到 BaA/(BaA+CHR) 值为 0.19^[5]. 因此, 生物质燃烧源 BaA/(BaA+CHR) 比值在环境介质中显著低于源排放, 与国外的研究结果一致^[30]. 表 5 总结的已有秸秆燃烧排放研究中, 部分 BaA/(BaA+CHR) 比值在 0.12~0.24 之间, 推测可能是由于源排放样品老化时间较长导致. 各类秸秆燃烧 FLA/(FLA+PYR) 比值稳定在 0.50 左右, IcdP/(IcdP+BghiP) 值均在 0.3 以上, 但研究表明随着老化时间延长, 前者有上升趋势, 而后者在 0.3~0.7 之间波动^[12].

表 5 本研究异构体比值与已有研究结果的比较

Table 5 Comparison of PAHs diagnostic ratios with results from literatures

物质	燃烧类型*	ANT/(ANT+PHE)	FLA/(FLA+PYR)	BaA/(BaA+CHR)	IcdP/(IcdP+BghiP)	BbF/(BbF+BkF)	BaP/(BaP+BghiP)	来源
水稻	A	0.16	0.42	0.42	0.31	0.80	0.31	本研究
	B	0.12	0.49	0.47	0.43	0.80	0.52	本研究
玉米	A	0.14	0.33	0.37	0.33	0.79	0.28	本研究
	B	0.15	0.55	0.51	0.41	0.83	0.43	本研究
大豆	B	0.12	0.52	0.45	0.39	0.83	0.56	本研究
	B	0.12~0.17	0.50~0.54	0.51~0.54	0.57	0.49~0.59	0.61~0.70	[11]
水稻	A+B	0.04~0.08	0.13~0.33	0.87~0.89	0.54~0.60	0.79~0.91	0.58~0.77	[14]
	A+B	0.17	0.55	0.24	0.47	0.27	0.47	[9]
	A	0.25	0.72	0.18	0.00	0.36	0.78	[26]
玉米	A+B	0.26	0.60	0.12	/	0.40	/	[9]
	B	0.13	0.60	0.50	0.50	0.56	0.56	[12]
大豆	B	0.11~0.12	0.50~0.52	0.48~0.51	0.54	0.55~0.56	0.54~0.62	[11]
	A+B	0.18~0.34	0.17~0.53	0.66~0.77	0.44~0.56	0.69~0.82	0.61~0.76	[14]

注:*均为作物秸秆,A为露天焚烧,B为家庭炉灶燃烧

因此,运用单一特征比值法解析 PAHs 来源具有较大不确定性:1)不同源排放的 PAHs 特征比值可能相近,同一源在不同燃烧条件下排放的 PAHs 特征比值波动可能较大,需结合当地和区域源排放清单、气流轨迹等手段进一步判断来源;2)一次源排放的新鲜气溶胶中,PAHs 异构体老化和降解过程的差别会引起特征比值的变化,如采用 BaA/(BaA+CHR)比值用作生物质燃烧源特征比值不确定性较大。

3 结论

3.1 基于改进的烟气稀释采样系统,通过一次燃烧更多的生物质,使模拟燃烧测试接近家庭或野外的实际燃烧情况,获得的 PAHs 排放因子更接近实际排放。在估算排放量时,秸秆的野外焚烧和家庭燃用排放因子差别较大,须区分其活动水平。本研究获得的秸秆野外焚烧排放因子较已有研究高,表明已有清单可能低估了 PAHs 的实际排放量。

3.2 谱分布结果表明,生物质燃烧排放的 16 种优控 PAHs 中,中高环(4 环到 6 环)物种占总 PAHs 的 22.2%~28.8%,明显低于民用燃煤源。

3.3 采用某单一异构体比值作为生物质燃烧源 PAHs 特征比的取值,并将其运用于 PAHs 的来源解析可能会造成显著偏差。

参考文献:

- [1] Permad D A, Kim Oanh N T. Assessment of biomass open burning emissions in Indonesia and potential climate forcing impact [J]. *Atmospheric Environment*, 2013,78:250-258.
- [2] Saud T, Mandal T K, Gadi R, et al. Emission estimates of particulate matter (PM) and trace gases (SO₂, NO and NO₂) from biomass fuels used in rural sector of Indo-Gangetic Plain, India [J]. *Atmosphere Environment*, 2011,45(32):5913-5923.
- [3] 刘贵荣,史国良,张 普,等.成都市 PM₁₀ 中多环芳烃来源识别及毒性评估 [J]. *中国环境科学*, 2014,34(10):2479-2484.
- [4] Li X, Li P F, Yan L L, et al. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in fog-rain events [J]. *Journal of Environment Monitoring*, 2011,13:2988-2993.
- [5] Yang H H, Tsai C H, Chao M R, et al. Source identification and size distribution of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons during rice straw burning period [J]. *Atmosphere Environment*, 2006,40:1266-1274.
- [6] 蒋秋静,李跃宇,胡新新,等.太原市多环芳烃(PAHs)排放清单与分布特征分析 [J]. *中国环境科学*, 2013,33(1):14-20.
- [7] Xu S S, Liu W X, Tao S. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons in China [J]. *Environmental Science and Technology*, 2006,40:702-708.
- [8] Inomata Y, Kajino M, Sato K, et al. Emission and atmospheric transport of particulate PAHs in Northeast Asia [J]. *Environmental Science and Technology*, 2012,46,4941-4949.
- [9] Zhang Y, Tao S. Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004 [J]. *Atmosphere Environment*, 2009,43,812-819.
- [10] Friedman C L, Selin N E. Long-Range Atmospheric Transport of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A Global 3D Model Analysis Including Evaluation of Arctic Sources [J]. *Environmental Science and Technology*, 2012,6:9501-9510.
- [11] Shen G F, Wang W, Yang Y F, et al. Emissions of PAHs from indoor crop residue burning in a typical rural stove [J]: Emission factors, size distributions and gas-particle partitioning. *Environmental Science and Technology*, 2011,45:1206-1212.
- [12] 王 伟.室内玉米秸秆燃烧的颗粒态、多环芳烃排放特征及其动态变化 [M]. 北京:北京大学,2010.
- [13] Zhang Y, Dou H, Chang B, et al. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from indoor straw burning and emission inventory updating in China [J]. *Annals of the New York Academy of Science*, 2008,1140:218-227.
- [14] Lu H, Zhu L Z, Zhu N. Polycyclic aromatic hydrocarbon emission from straw burning and the influence of combustion parameters [J]. *Atmospheric Environment*, 2009,43(4):978-983.
- [15] Zhang H F, Hu D W, Chen J M, et al. Particle size distribution and polycyclic aromatic hydrocarbons emissions from agricultural crop residue burning [J]. *Environmental Science and Technology*, 2011,45(13):5477-5482.
- [16] 张宜升,栾胜基,邵 敏,等.生物质燃烧源排放烟尘罩稀释采样系统设计与应用 [J]. *中国环境科学*, 2014,34(11):2741-2748.
- [17] Zhang Y, Shao M, Lin Y, et al. Emission inventory of carbonaceous pollutants from biomass burning in the Pearl River Delta Region, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2013,76: 189-199.
- [18] Aprovecho Research Center. Water Boiling Test, version 4.2.3 [EB/OL]. <http://www.aprovecho.org/lab/pubs/testing>.
- [19] Reid J S, Koppmann R, Eck T F, et al. A Review of Biomass Burning Emissions Part II - Intensive Physical Properties of Biomass Burning Particles [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005,5:799-825.
- [20] 段小丽,陶 澍,徐东群,等.多环芳烃的人体暴露和健康风险评估方法 [M]. 北京:中国环境科学出版社,2011.

- [21] Jenkins B M, Jones A D, Turn S Q, et al. Emission factors for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) from biomass burning [J]. *Environmental Science and Technology*, 1996,30:2462-2469.
- [22] Jenkins B M, Daniel Jones A, Turn, S Q, et al. Particle concentrations, gas-particle partitioning, and species intercorrelations for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) emitted during biomass burning [J]. *Atmospheric Environment*, 1996,30(22):3825-3835.
- [23] 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*, 2005,39:6747-6764.
- [24] Dhammapala R, Claiborn C, Jimenez J, et al. Emission factors of PAHs, methoxyphenols, levoglucosan, elemental carbon and organic carbon from simulated wheat and Kentucky bluegrass stubble burns [J]. *Atmospheric Environment*, 2007,41:2660-2669.
- [25] Khalili N R, Scheff P A, Holsen T M. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions [J]. *Atmospheric Environment*, 1995, 29:533-542.
- [26] 李久海,董元华,曹志洪. 稻草焚烧产生的多环芳烃排放特征研究 [J]. *中国环境科学*, 2008,28(1):23-26.
- [27] Chen Y J, Sheng G Y, Bi X H, et al. Emission factors for carbonaceous particles and polycyclic aromatic hydrocarbons from residential coal combustion in China [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005,39:1861-1867.
- [28] Behymer T D, Hites R A. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on fly ash [J]. *Environmental Science and Technology*, 1988,22:1311-1319.
- [29] Zhang X L, Tao S, Liu W X, et al. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons based on species ratios: A multimedia approach [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005,39:9109-9114.
- [30] Yunker M B, Macdonald R W, Vingarzan R, et al. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition [J]. *Organic Geochemistry*, 2002,33:489-515.
- [31] Galarneau E. Source specificity and atmospheric processing of airborne PAHs: Implications for source apportionment [J]. *Atmospheric Environment*, 2008,42(35):8139-8149.
- [32] Tobiszewski M, Namieśnik J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources [J]. *Environmental Pollution*, 2012,162:110-119.

作者简介: 张宜升(1982-),男,山东潍坊人,助理研究员,博士,主要从事大气环境化学、大气污染源排放特征、有毒有害物质等研究. 发表论文 10 余篇.

《中国环境科学》获评“2014 中国最具国际影响力学术期刊”

2014 年 12 月,中国环境科学学会主办的《中国环境科学》被评为“2014 中国最具国际影响力学术期刊”。

“中国最具国际影响力学术期刊”是《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司、清华大学图书馆、中国学术国际评价研究中心对我国 5600 余种中外文学学术期刊,根据总被引频次、影响因子、被引半衰期等计算出的国际影响力综合评价指标 CI 进行排序,遴选出的排名前 5% 的期刊.获评“中国最具国际影响力学术期刊”的科技类期刊共 175 种.

自 2012 年开始此项评选以来,《中国环境科学》已连续 3 年获此殊荣.

《中国环境科学》编辑部