

室内燃烧源排放颗粒物及多环芳烃的粒径分布研究

张剑辉^{1*}, 张宁², 林昭², 吴水平²

(1. 厦门工商旅游学校, 福建 厦门 361024; 2. 厦门大学 环境与生态学院, 福建 厦门 361102)

摘要: 室内燃烧源排放颗粒物及其多环芳烃(PAHs)的粒径分布是定量评估室内人群呼吸暴露风险的重要参数之一。该研究在再悬浮箱内模拟燃香、燃蚊香、艾灸和吸烟等过程,采用MOUDI采样器采集和分析颗粒物中17种PAHs;同时,采用颗粒物计数器,在实际房间中模拟艾灸和吸烟过程,得到室内颗粒物数浓度的衰减曲线。结果表明,燃烧源烟雾颗粒的排放因子为3.68~22.46 mg/g,颗粒质量粒径呈单峰型,峰值为0.25~0.44 μm; US EPA 16种优控PAHs的排放因子为10.52~91.30 μg/g,艾绒燃烧排放PAHs的粒径峰值为0.44~1.0 μm,略大于其它燃烧源;<1 μm颗粒中PAHs的BaP等效毒性当量(BaP_{TEQ})的贡献占比为85%~98%。来源特征比值的显示,艾灸、燃香和吸烟释放的PAHs均归属于生物质燃烧类别。实际室内监测显示,在艾绒和香烟燃烧后室内颗粒物数浓度快速上升,在燃尽时达到峰值,而后在4 h内呈指数规律衰减,且<0.3 μm的细颗粒衰减最快。

关键词: 室内污染; 燃烧模拟; 颗粒物; 多环芳烃(PAHs); 粒径分布

中图分类号: O657.1; O625.15 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2019)10-1171-08

Study on Size Distributions of Particulates and Their Associated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Indoor Burning Sources

ZHANG Jian-hui^{1*}, ZHANG Ning², LIN Zhao², WU Shui-ping²

(1. Xiamen Industrial & Commercial Tourism School, Xiamen 361024, China; 2. College of Environment and Ecology, Xiamen University, Xiamen 361102, China)

Abstract: Size distribution of particles and their associated polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) from indoor burning source is one of the most important factors for the risk assessment of human breathing exposed to indoor burning smoke. In this study, smokes of incense, mosquito coil incense, moxa and cigarette burning were simulated in a chamber, respectively. The smoke particles were collected with a MOUDI sampler and used for further PAHs analysis. In addition, an airborne particle counter was used to monitor the indoor particle number concentrations of moxa and cigarette smokes. The emission factors for particles varied in the range of 3.68 - 22.46 mg/g, and the size distribution peaked at 0.25 - 0.44 μm. As for the US EPA 16 priority PAHs, the emission factors ranged from 10.52 μg/g to 91.30 μg/g. The size distribution of PAHs from moxa smoke peaked at 0.44 - 1.0 μm, which was slight higher than those from other burning sources. The toxic equivalency(BaP_{TEQ}) for benzo[a]pyrene(BaP) in particles less than 1 μm accounted for 85% - 98%. The source characteristics ratios showed that moxibustion, cigarette smoke and incense burning could be categorized into biomass burning. The indoor particle number concentrations increased rapidly after the cigarette and moxa were lighted, then reached the maximum when they were burned out, and finally decreased exponentially in 4 h. Furthermore, the number concentrations of particles less than 0.3 μm decayed the fastest.

Key words: indoor pollution; burning simulation; particulate matter; polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs); size distribution

现代人类生活中,平均每天60%~90%时间处于室内。王贝贝等^[1]根据我国大陆地区成人室内外活动时间的问卷调查,估算我国居民的平均室内活动时间为1 200 min/d。因此,室内环境空气质量对

收稿日期: 2019-06-14; 修回日期: 2019-07-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(41171365)

* 通讯作者: 张剑辉,高级讲师,研究方向: 应用化学与化学学科教育, E-mail: 376080239@qq.com

人群健康影响极大。室内环境中因存在燃煤、燃柴、烹饪、吸烟、燃蚊香、艾灸、燃香、印刷等人为活动而导致室内空气质量变差,其中燃烧排放的可吸入颗粒物(PM_{10})及负载具有致癌性的多环芳烃(PAHs)等有机污染物备受关注^[2-9]。为保护人群健康,我国《室内空气质量标准》(GB/T18883-2002)规定 PM_{10} 的日均值标准为 $150\ \mu\text{g}/\text{m}^3$,苯并[a]芘(BaP)的日均值标准为 $1\ \text{ng}/\text{m}^3$ ^[10]。马利英等^[11]对贵州农村冬季家庭室内 $PM_{2.5}$ 进行测量发现,燃煤家庭厨房内 $PM_{2.5}$ 浓度为 $223\ \mu\text{g}/\text{m}^3$,大于燃柴($130\ \mu\text{g}/\text{m}^3$)和沼气家庭($75\ \mu\text{g}/\text{m}^3$)。孟川平等^[12]对济南冬春季室内 $PM_{2.5}$ 的调查显示,办公室 $PM_{2.5}$ 中PAHs的致癌毒性当量浓度(BaP_{TEQ})为 $10.75\ \text{ng}/\text{m}^3$,高于超市($7.05\ \text{ng}/\text{m}^3$)和餐厅($0.75\ \text{ng}/\text{m}^3$)的测量值,其中吸烟是办公室PAHs污染的主要原因。张漫雯等^[13]对广州夏季办公室 $PM_{2.5}$ 的调查显示,其浓度普遍高于世界卫生组织(WHO)的推荐值 $25\ \mu\text{g}/\text{m}^3$,但 $PM_{2.5}$ 中PAHs的 BaP_{TEQ} 值低于 $1\ \text{ng}/\text{m}^3$,其中文印和吸烟活动与PAHs浓度升高有密切关系。另外,中医外治疗法中常用的灸法、寺庙和家庭燃香,以及夏季驱蚊虫的蚊香,其燃烧过程排放的烟雾中均含有大量的PAHs,对室内暴露人群的身体健康造成直接威胁^[2-4,6,14]。不同粒径的大气颗粒物可在不同的呼吸道部位沉积: $10\sim 100\ \mu\text{m}$ 的颗粒物可被鼻腔阻挡, $2.5\sim 10\ \mu\text{m}$ 的颗粒物大部分截留于鼻咽区, $0.01\sim 2.5\ \mu\text{m}$ 的颗粒物主要沉积在支气管和肺部,而粒径更小的超微颗粒会通过鼻或肺部传递从而影响其它器官。目前,室内燃烧源排放PAHs的研究主要集中于燃料燃烧与烹饪活动^[5,9,15-16],而研究室内燃香、艾灸和燃蚊香等排放颗粒物及PAHs粒径分布的报道很少^[17]。

本研究通过在再悬浮箱内模拟燃香、燃蚊香、艾灸和吸烟等室内污染源排放过程,采用大气颗粒物分级采样器收集不同粒径的颗粒物,并对颗粒态中17种PAHs进行测定:萘(Nap)、芴(Acpy)、芘(Act)、芴(Flu)、菲(Phe)、蒽(Ant)、荧蒽(Flua)、芘(Pyr)、萘(Ret)、苯并[a]蒽(BaA)、蒽(Chr)、苯并[b]荧蒽(BbF)、苯并[k]荧蒽(BkF)、苯并[a]芘(BaP)、茚并[1,2,3-cd]芘(IP)、二苯并[a,h]蒽(DBA)和苯并[ghi]芘(BgP)。探讨了室内燃烧源排放颗粒物及PAHs的粒径分布特征,同时在实际房间内测量吸烟和艾灸过程中室内空气颗粒物的数浓度变化规律,以期为进一步室内PAHs的源解析和典型人群健康风险评估提供基础数据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

7890 GC-5975 MSD 气相色谱-质谱联用仪(EI源),HP-5 MS 毛细管柱($30\ \text{m}\times 0.25\ \text{mm}\times 0.25\ \mu\text{m}$)均购自美国 Agilent 公司; BT 125D 电子天平(德国 Sartorius 公司); RE-52AA 旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂); DC-12 氮吹仪(上海安谱公司); DT-9880 颗粒物计数器(深圳华昌科技股份有限公司); PAHs 混合标准溶液(美国 Supelco 公司); 正己烷、二氯甲烷(色谱纯,德国 Merck 公司); $50\ \mu\text{g}/\text{mL}\ C_{24}D_{50}$ 内标(美国 Supelco 公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 燃烧模拟 基于厦门大学大气环境与健康实验室已建立的燃烧模拟方法^[9,18],选取竹签香、蚊香、艾绒和香烟各2种,分别置于 $1.5\ \text{m}^3$ 再悬浮箱内($1\ \text{m}\times 1\ \text{m}\times 1.5\ \text{m}$)进行燃烧模拟。香烟为自由燃烧,以侧流烟气释放,而实际吸烟过程产生的烟雾包括主流烟气和侧流烟气两种。用 MOUDI 采样器(MSP 131, $100\ \text{L}/\text{min}$)采集烟雾颗粒,颗粒物切割粒径分别为: < 0.25 、 $0.25\sim 0.44$ 、 $0.44\sim 1.0$ 、 $1.0\sim 1.4$ 、 $1.4\sim 2.5$ 、 $2.5\sim 10$ 、 $10\sim 16$ 、 $> 16\ \mu\text{m}$ 。在燃烧模拟开始时,开启采样泵,至燃烧结束时继续采集20 min以减少烟雾颗粒在箱体内壁的吸附。每次采样前,敞开再悬浮箱的箱门,通风换气10 min,再用抽气泵抽气30 min以降低箱内本底干扰。采集颗粒物的玻璃纤维滤膜,使用前需置于 $450\ ^\circ\text{C}$ 马弗炉中焙烧4 h以上,以除去可能的有机干扰杂质;采样结束后,经24 h恒温干燥后进行称重。采样前后滤膜差为烟雾颗粒的收集量,结合燃料燃烧量,计算烟雾颗粒的排放因子(mg/g)。

为评估室内吸烟(香烟1)和艾灸(艾绒1)活动释放烟雾颗粒在室内的停留时间,另选择一个容积为 $36\ \text{m}^3$ 的办公室($4.8\ \text{m}\times 2.5\ \text{m}\times 3\ \text{m}$)进行燃烧前后颗粒物数浓度的监测。颗粒物计数器有6个通道,分别为 0.3 、 0.5 、 1.0 、 2.5 、 5.0 和 $10\ \mu\text{m}$ 。点燃前10 min测试办公室内颗粒物数浓度的本底值,点燃后5 min、燃烧结束时,以及燃烧结束后10、20、30、60、90、120、150和250 min分别进行颗粒

物数浓度测试。燃烧物置于室内中央地面, 计数器距离燃烧源 1 m 左右, 距离地面 1.5 m 左右。整个测试过程中, 保持办公室门窗关闭, 以减少外界干扰。

1.2.2 样品处理与分析 取采样后的滤膜 1/2 张, 剪成小块, 放入带有聚四氟乙烯隔垫和螺纹口的棕色玻璃管中, 加入 10 mL 二氯甲烷超声萃取 30 min, 重复 3 次。合并萃取液, 旋转蒸发浓缩至 1 mL 左右, 再加入 10 mL 正己烷, 继续浓缩以转换溶剂。样品过无水硫酸钠小柱去除颗粒与纤维等杂质, 氮吹浓缩定容至 1 mL, 上机检测 (Agilent 6890GC-5975MSD) [9,17]。采用 HP-5 毛细管柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 对 PAHs 进行色谱分离, 以高纯 He (纯度 99.999%) 为载气。进样口温度设定为 250 °C, 1 μL 不分流进样, 以 PAHs 标准的保留时间和特征碎片进行定性。文献数据显示, 模拟燃烧时 PAHs 的排放量大, 采集样品中的 PAHs 含量远高于流程空白, 为此本研究采用外标法定量。每个样品在上机检测前均加入 20 μL 50 μg/mL 的 C₂₄D₅₀ 内标进行体积校准。处理每批样品时, 保证有两个流程空白和两个空白加标样品, 以检测实验室的本底干扰和评估实验流程的可靠性。空白样品只检出 Nap 和 Phe, 空白值分别为 0.67 ng/filter 和 0.42 ng/filter; 加标空白 17 种 PAHs 的回收率为 71% (Flu) ~ 110% (Chr); 平行样检测的相对标准偏差为 2.1% (DBA) ~ 12.1% (Ant)。最后测试结果经空白和回收率校正。

2 结果与讨论

2.1 颗粒物的粒径分布特征

表 1 汇总了不同燃烧源排放颗粒物 (TSP) 的排放因子 (mg/g)。从表中可以看出, 艾绒燃烧时颗粒物的排放因子最高 (18.28 ~ 22.46 mg/g), 而蚊香燃烧的排放因子最小 (3.68 ~ 4.11 mg/g), 竹签香和香烟燃烧的排放因子介于两者之间 (9.50 ~ 13.38 mg/g)。符海欢等 [9] 报告稻草和塑料燃烧产生颗粒物的排放因子分别为 11.8 mg/g 和 9.36 mg/g, 与本研究中竹签香和香烟的排放因子接近, 而木材燃烧的排放因子 (3.79 mg/g) 与本研究的蚊香结果接近。张金萍等 [6] 采用在洁净舱内进行燃香排放模拟, 得到 PM₁₀ 的排放因子为 6.62 ~ 21.84 mg/g, 均值为 (14.92 ± 4.73) mg/g, 本研究得到竹签香燃烧释放 TSP 的排放因子处于上述范围内。杜雪晴等 [21] 测得我国主要市售香烟主流烟气中 TSP 的排放量为 7.07 ~ 23.42 mg/支, 本研究获得香烟自由燃烧侧流烟气中 TSP 的排放量为 6.86 ~ 7.98 mg/支, 处于上述报道范围。本实验选择的两种蚊香均为炭粉制作的无烟蚊香, 其燃烧效率高, 烟雾产生量少; 而艾绒由于在制作过程中经压实处理, 自由燃烧过程中处于缺氧状态及大量挥发成分的析出而导致烟雾颗粒的排放因子显著增加。另外, 实验所用两种香烟的焦油和烟碱含量尽管存在较大差异, 但两者燃烧释放烟雾颗粒的排放因子差异不明显, 说明焦油含量不是影响香烟燃烧烟雾释放量的主要因素。

表 1 燃烧模拟的燃烧量、燃烧时间及颗粒物和 PAHs 排放因子
Table 1 Burning mass, time and emission factors for particles and PAHs

Type	Detail	Burning mass (g)	Residue mass (g)	Burning time (min)	TSP (mg/g)	∑ PAHs (μg/g) *	∑ BaP _{TEQ} (μg/g) **
Incense 1	Purplish, 28 cm length	1.080 24	0.348 17	40	9.50	13.36/10.52	1.99
Incense 2	Yellow, 28 cm length	2.209 81	0.278 13	60	12.87	32.93/13.79	2.17
Mosquito coil incense 1	Smokeless and unscented mosquito coil incense, charcoal powder, cyhalothrin content 0.08%	2.298 86	0.377 00	70	3.68	21.16/17.55	3.17
Mosquito coil incense 2	Smokeless and sandalwood, charcoal powder, dimefluthrin content 0.03%	2.280 91	0.399 32	70	4.11	19.58/15.10	2.64
Moxa 1	Column diameter 1.8 cm, length 3.5 cm	1.143 69	0.108 69	15	18.28	44.99/36.11	4.82
Moxa 2	Column diameter 1.8 cm, length 20 cm	2.219 96	0.119 94	15	22.46	92.11/91.30	11.65
Cigarette 1	Flue-cured tobacco, tar content 11 mg, nicotine 1.0 mg, CO 12 mg	0.593 40	0.076 77	10	11.56	22.88/19.81	2.80
Cigarette 2	Flue-cured tobacco, tar content 6 mg, nicotine 0.6 mg, CO 8 mg	0.596 46	0.067 99	10	13.38	22.05/19.84	2.50

* : sum of 17 PAHs/sum of 16 priority PAHs (17 种 PAHs 总量/16 种优控 PAHs 总量); ** : $\sum \text{BaP}_{\text{TEQ}} = \sum \text{TEF}_i \times C_i$, $\sum \text{TEF}_i$ represents TEF value of i^{th} PAH compound and C_i represents for EF of i^{th} PAH [19-20] (TEF_{*i*} 为第 *i* 个 PAH 毒性等效因子, C_{*i*} 为第 *i* 个 PAH 排放因子)

从图 1 可以看出, 4 种不同燃烧源排放烟雾颗粒的粒径分布特征较为一致, 均呈单峰态分布, 粒径峰值为 0.25 ~ 0.44 μm, 与中国生物质露天焚烧的粒径峰值 (0.26 ~ 0.38 μm) 和美国壁炉木柴燃烧的粒径峰值 (0.1 ~ 0.2 μm) 接近 [22-23], 但小于稻草和木柴模拟燃烧的颗粒物粒径峰值 (0.44 ~ 1.0

μm)^[9]。不同燃烧源释放颗粒物粒径峰值的差异,除受燃烧条件的影响外,还与颗粒物采样器的切割粒径有关。从烟雾颗粒的粒径分布图可看出,绝大部分烟雾颗粒均处于 $1\ \mu\text{m}$ 以下(PM₁)的粒径范围(PM₁占TSP的比例为62.8%~91.4%),由于细颗粒比表面积大,能负载更多的有毒物质,可沉积于人体支气管和肺部,研究其对暴露人群健康危害具有更实际的意义。

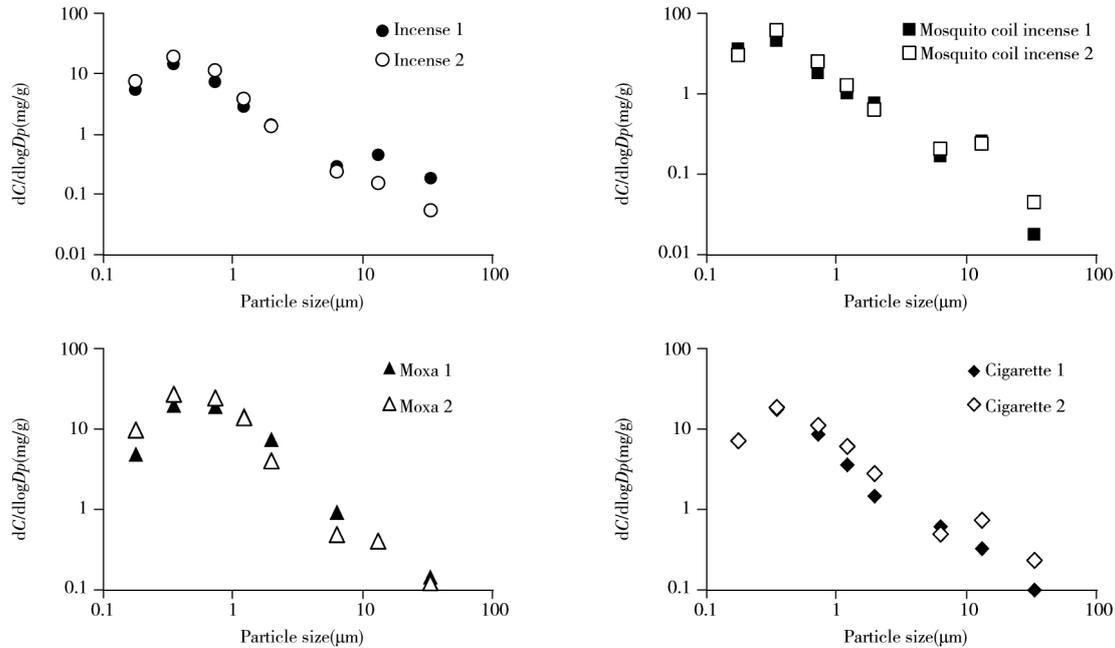


图 1 不同燃烧源释放颗粒物的粒径分布

Fig. 1 Size distributions of particle emissions from different biomass burnings

2.2 PAHs 的排放特征

从表 1 可以看出,16 种优控 PAHs 的排放因子(ΣPAH_{16})为 $10.52\sim 91.30\ \mu\text{g/g}$,相差较大。其中艾绒燃烧时 PAHs 的排放因子最大($36.11\sim 91.30\ \mu\text{g/g}$),而竹签香燃烧时 PAHs 的排放因子最小($10.52\sim 13.79\ \mu\text{g/g}$),但均显著高于张金萍等^[6]给出燃香释放 16 种优控 PAHs 的排放因子($0.79\sim 3.44\ \mu\text{g/g}$)和符海欢等^[9]报道的稻草($4.35\ \mu\text{g/g}$)和木材($1.30\ \mu\text{g/g}$)燃烧时 PAHs 的排放因子。值得注意的是,竹签香 2 燃烧时释放出大量萘烯($19.14\ \mu\text{g/g}$),可能与其竹签较粗及燃烧量较大有关,如竹签香 1 燃烧后的残留量与燃烧量之比(32%)明显高于竹签香 2(13%)。两种竹签香排放 16 种优控 PAHs 的成对样本 t -test 显示,竹签香 2 释放个体 PAH 的排放因子显著高于竹签香 1($p=0.007$),这可能与竹签香 2 制香过程中使用的香料有关^[6]。周宏仓等^[3]测量蚊香燃烧产物中 ΣPAH_{16} (气相+固相)排放因子为 $6.27\ \mu\text{g/g}$,Yang 等^[24]测得 5 种蚊香燃烧释放颗粒态 ΣPAH_{16} 排放因子为 $5.74\sim 13.43\ \mu\text{g/g}$,低于本研究的 $15.10\sim 17.55\ \mu\text{g/g}$ 。杜雪晴等^[21]测得我国主要市售香烟主流烟气中 ΣPAH_{16} 为 $0.034\sim 1.60\ \mu\text{g/支}$,BaP 的排放因子为 $0.53\sim 12.29\ \text{ng/支}$;Lu 等^[25]模拟得到吸烟烟雾颗粒中 ΣPAH_{16} 的排放因子为 $1.40\ \mu\text{g/支}$,BaP 的排放因子为 $60.56\ \text{ng/支}$ 。这些数据均远低于本研究测得香烟自由燃烧 16 种优控 PAHs 的排放因子($11.76\sim 11.84\ \mu\text{g/支}$)和 BaP 的排放因子($1\ 028\sim 1\ 046\ \text{ng/支}$)。香烟自由燃烧产生的侧流烟气,未经过香烟过滤嘴的截留影响,且自由燃烧时烟头温度和氧气均较正常吸烟时低,这种差异可能导致 PAHs 的产生量明显增加。研究显示,香烟侧流烟气中 CO 及烟碱的含量为主流烟气的 3 倍,BaP 含量为主流烟气的 4 倍,侧流烟气含有更高浓度水平的致癌物和更小粒径的颗粒,对小鼠致突变作用也大于主流烟气^[26]。已有研究显示,侧流烟气是二手烟的主要成分,占 80% 左右^[27]。因此,人群暴露于二手烟环境的潜在危害不可忽视。黄曙海等^[28]发现国产香烟主流烟气中 PAHs 与焦油含量之间存在显著正相关关系,认为烟雾中焦油含量可用于估测 PAHs 的释放量,但本研究未发现焦油含量对 PAHs 释放量的影响。将 PAHs 与烟雾颗粒排放量进行相关性分析,发现按照不同粒径段分别处理或者合并所有粒径段进行数据处理,PAHs 与颗粒物之间均存在显著的正相关关系($r=0.904, p<0.001, n=64; r=0.815, p=0.007, n=8$)。

由于不同 PAHs 化合物的毒性存在差异, 明确不同燃烧源释放 PAHs 的谱分布特征, 有助于确定其对人体健康的危害程度。表 2 比较了不同燃烧源释放颗粒相 PAHs 的谱分布, 可看出不同研究给出的同类型燃烧源释放 PAHs 成分谱分布相差较大。本研究中竹签香和蚊香燃烧释放 PAHs 主要为 ≥ 4 环的 PAHs, 而文献显示 3 环的 Phe 占比较大, 其中周宏仓等^[3] 仅给出了气固相之和的 PAHs 谱分布, 显示 Nap 的占比接近一半。Mo 等^[2] 在艾灸室的测量结果显示 Acpy 含量占绝对优势, 明显不同于本研究中艾绒燃烧的测试结果。文献中烟草烟雾的产生是按照模拟正常吸烟方式进行采集, 2~3 环 PAHs 占比较高, 其中 Lu 等^[25] 的研究结果显示 BgP 的占比异常偏高。这些差异除受燃烧原料类别影响外, 燃烧条件及采样分析方法也有一定影响。一般而言, 添加炭粉的无烟蚊香由于燃烧效率高, PAHs 的排放量相比于添加木粉的有烟蚊香更低; 模拟实验采用的烟雾箱空间小, 箱体内烟雾颗粒浓度高, 导致 PAHs 的气固相之间分配未达平衡而影响颗粒相 PAHs 的浓度; 香烟自由燃烧时由于温度较低和氧气不足, 侧流烟气中 PAHs 的释放量高于标准抽吸条件的主流烟气。这些条件差异除影响颗粒态 PAHs 的排放量外, 对其谱分布也存在一定影响。由于本研究中 4 种燃烧源排放 PAHs 的谱分布较为一致, BaP 与 Σ PAH₁₆、BaP 与 Σ BaP_{TEQ} 之间均呈现很好的正相关关系 ($p < 0.001$), 说明 BaP 浓度可以用于指示燃烧源烟雾颗粒中 PAHs 总量及 BaP 毒性当量。

表 2 不同室内燃烧源 PAHs 谱分布及特征比值的比较

Table 2 Profile of PAHs and selected characteristic ratios from different indoor burning sources

PAH	Incense (This study)	Incense ^[6]	Incense ^[29]	Mosquito coil incense (This study)	Mosquito coil incense ^[3]	Mosquito coil incense ^[24]	Moxa (This study)	Moxibustion room ^[2]	Cigarette (This study)	Cigarette ^[25]	Cigarette ^[21]
Nap	0.37	1.99	0.66	0.1	49.56	3.15	0.11	6.76	0.46	4.55	22.19
Acpy	0.23	1.72	1.69	0.01	3.2	4.13	0.82	72.6	0.17	4.06	6.13
Acp	0.17	1.44	0.67	0.08	7.89	2.81	0.57	1.18	0.77	1.93	4.74
Flu	0.18	3.68	3.01	0.05	1.64	11.41	0.70	0.72	0.57	12.58	22.11
Phe	5.96	29.84	18.18	1.88	19.61	26.15	12.01	5.43	7.11	13.5	17.97
Ant	2.28	8.96	5.01	1.14	4.05	9.89	8.75	0.96	4.19	4.36	6.92
Flua	8.62	15.07	18.41	3.97	4.96	10.28	12.09	1.37	12.30	8.43	6.27
Pyr	9.61	11.55	16.64	6.24	3.94	10.82	13.42	1.36	15.40	8.74	5.67
BaA	16.86	4.81	8.78	16.39	0.77	4.99	13.23	2.86	17.55	3.88	1.9
Chr	10.87	5.96	10.48	8.07	1.63	6.51	7.68	4.95	14.32	2.98	3.27
BbF	6.70	2.18	6.39	8.74	0.77	2.87	3.42	0.8	3.78	4.86	0.78
BkF	9.17	2.27	1.72	14.11	0.11	0.45	4.91	0.14	4.98	2.79	0.39
BaP	11.15	2.72	5.18	10.28	0.84	3.57	8.72	0.11	8.79	4.33	0.94
IP	9.41	2.91	3.22	11.64	0.43	1.62	7.41	0.41	5.03	3.37	0.39
BgP	6.69	2.68	0.98	15.15	0.35	0.95	4.99	0.26	3.39	18.57	0.25
DBA	1.75	2.24	1.97	2.15	0.08	0.49	1.18	0.06	1.19	1.07	0.08
Flua/ (Flua + Pyr)	0.46 ± 0.04	0.55 ± 0.05	0.52 ± 0.05	0.39 ± 0.01	0.56	0.49 ± 0.01	0.47 ± 0.03	0.50 ± 0.01	0.44 ± 0.01	0.49	0.53 ± 0.02
IP/ (IP + BgP)	0.55 ± 0.06	0.52 ± 0.01	0.77 ± 0.09	0.40 ± 0.05	0.55	0.62 ± 0.04	0.57 ± 0.05	0.61 ± 0.05	0.55 ± 0.06	0.15	0.62 ± 0.02

由于燃烧种类及燃烧条件的不同, PAHs 的谱分布存在一定的变化, 然而燃烧源排放的一些个体 PAHs 的相对比值较稳定, 可用于对其来源进行定性判断。由于低环 PAHs 受气固相分配的影响明显, 中高环数的 PAHs 特征比值, 如 Flua/(Flua + Pyr) 和 IP/(IP + BgP) 由于具有较好的稳定性而被广泛用于 PAHs 来源的定性判别^[30]。Flua/(Flua + Pyr) < 0.4 被认为是石油源; $0.4 \sim 0.5$ 被认为是石油燃烧源 (机动车); > 0.5 被认为是草、木柴、煤等燃烧源。IP/(IP + BgP) 的比值 < 0.5 被认为是石油燃烧源 (机动车); > 0.5 被认为是草、木柴、煤等燃烧源。从表 2 可看出, 本研究中 4 种燃烧源除蚊香的两个特征比值偏低外, 其它 3 种燃烧源的两个特征比值均很接近, 体现生物质燃烧的特征。由于 Lu 等^[25] 给出的 BgP 异常偏高, 导致计算的 IP/(IP + BgP) 比值明显偏低 (0.15) 而离群于其它燃烧源。木柴和煤燃烧时的特征比值 Flua/(Flua + Pyr) 分别为 0.67 和 0.51, 而特征比值 IP/(IP + BgP) 分别为 0.69 和 0.15^[5]。因此, 如室内环境中同时存在木柴燃烧、燃香、艾灸或吸烟等活动时, 很难基于特征比值对其来源进行定性判别。

在对人群暴露于室内燃烧源烟雾中的风险进行评估时, 确定 PAHs 的粒径分布是另一重要指标。

从不同环数 PAHs 的粒径分布图(图 2)可以看出,不同环数 PAHs 均呈单峰态分布,峰值为 0.1~1.0 μm ,与烟雾颗粒的粒径分布峰值在 0.25~0.44 μm 粒径段稍有不同(图 1),但在 $>1 \mu\text{m}$ 的粒径范围内,随着颗粒粒径的增加,PAHs 的分布均呈明显单调下降趋势。整体来说,随着 PAHs 环数的增加,其在细模态中的比例也随之增加,说明高环数 PAHs 更倾向于在细颗粒中富集,与生物质燃烧释放 PAHs 的粒径分布特征一致^[9];相似的 PAHs 粒径分布规律在城市气溶胶中也有报道^[31]。燃烧源释放烟雾时,PAHs 凝结于细颗粒中,由于 2~3 环 PAHs 的蒸汽压较高、挥发性强,经挥发后可再凝结于粗颗粒中;而 4~6 环 PAHs 的蒸汽压低、挥发性弱,不会从细颗粒挥发再凝结至粗颗粒中,导致其在粗模态中的分布降低^[32]。17 种 PAHs 在 $<1 \mu\text{m}$ 粒径段的占比为 78%~96%,如转化为 BaP 等效毒性当量(BaP_{TEQ})时, $\Sigma \text{BaP}_{\text{TEQ}}$ 在 $<1 \mu\text{m}$ 粒径段的占比为 85%~98%,相比于 $<1 \mu\text{m}$ 粒径段内颗粒物质量的占比(63%~91%)有明显升高,表明 PAHs 在细颗粒物中存在一定程度的富集。以上分析显示,上述 4 种典型室内燃烧源排放颗粒相 PAHs 主要集中于亚微米范围,对暴露于室内烟雾环境中的人群健康有重要影响。有效的通风,使室内燃烧源释放的烟雾尽快扩散稀释,是保持室内健康环境的关键。

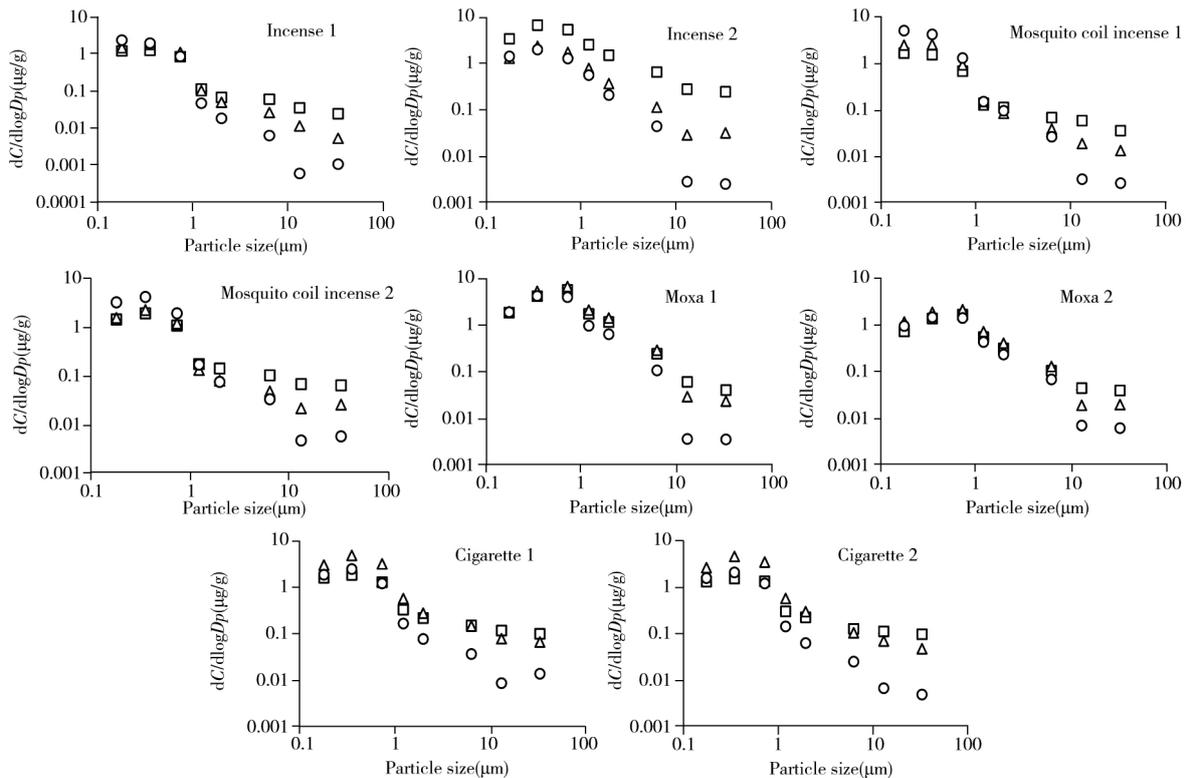


图 2 不同燃烧源释放不同环数 PAHs 的粒径分布

Fig. 2 Size distributions of PAHs with different rings from different burning sources

□: 2-3 ring; Δ: 4 ring; ○: 5-6 ring

2.3 燃烧源对室内颗粒物浓度的影响

考察了实际室内环境中香烟 1 和艾绒 1 燃烧排烟对颗粒物数浓度的影响,实验结果见图 3。在燃烧 5 min 时(-5 min),室内颗粒物的数浓度相比于本底测量时刻(-10 min)出现显著增加,在燃尽时达到峰值,之后缓慢下降,燃烧结束 250 min 后仍未能恢复至室内本底浓度值,表明两种燃烧源排放的细颗粒在相对封闭的室内环境中有很长的停留时间。吴池力等^[17]报道现场密闭实验中,香烟侧流烟雾中超细颗粒(20~600 nm)数浓度的最大值为 7.3×10^5 个/ cm^3 ,与本研究香烟释放烟雾颗粒数浓度的最大值接近(6.6×10^5 个/ cm^3),但低于艾绒燃烧释放烟雾颗粒数浓度的最大值(1.4×10^6 个/ cm^3)。无论是室内本底,还是燃烧排放烟雾,粒径 $<0.5 \mu\text{m}$ 的颗粒数浓度均占绝对优势($>96\%$),高于粒径 $<1 \mu\text{m}$ 的颗粒对质量的贡献(74%~88%)。以燃烧结束时刻为起点,香烟 1 和艾绒 1 燃烧释放烟雾颗粒的数浓度随时间按指数规律衰减: $y = y_0 + a \times \exp(-x/b)$,其中, y 为不同时刻颗粒物的数浓度, y_0 为燃烧结束时刻颗粒物的数浓度, x 为时间, \exp 表示指数函数, a 和 b 为函数的拟合系数;粒径 $<10 \mu\text{m}$ 范围的颗粒数浓度衰减方程分别为 $y = 228\ 683 + 446\ 372 \exp(-x/121)$ 和 $y = 341\ 220 + 1\ 069\ 059 \exp(-x/$

115), 且 $<0.3 \mu\text{m}$ 的颗粒数浓度衰减最快(表 3)。更细的颗粒, 除墙壁吸附与自然沉降损失外, 颗粒彼此碰撞并生成粒径更大的颗粒也可能导致其数浓度的衰减速度加快。由于燃烧释放烟雾颗粒的粒径小, 随气流的跟随性强, 所以保持良好的通风, 借助稀释和内外空气置换, 可有效提高室内空气质量, 减少人群暴露风险^[16]。另外, 烹调和打印也是室内 PAHs 暴露的重要来源, 对特定人群如厨师、家庭主妇和打印室工作人员健康的影响更大; 在今后的研究中, 应按照不同暴露人群, 设计相应的模拟暴露方案。

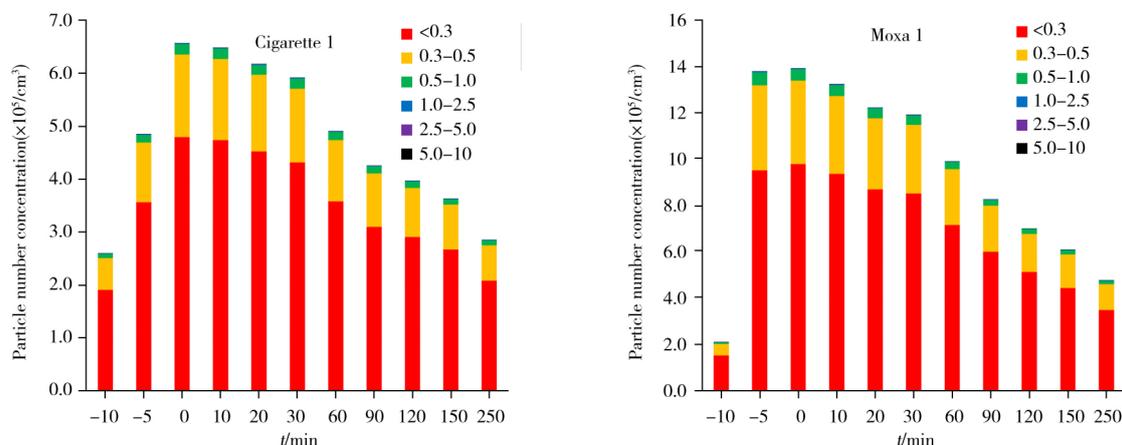


图 3 香烟和艾绒燃烧排放颗粒物数浓度的变化

Fig. 3 Evolution of particle number concentrations in different ranges from indoor cigarette and moxa burning in an office - 10 min represents the time of measurement for indoor background, -5 min represents the 5th burning time, 0 min represents the end moment of burning, and so on(-10 min 为测量室内本底时刻、-5 min 为燃烧 5 min 时刻, 0 min 为燃烧结束时刻, 以此类推)

表 3 香烟和艾绒燃烧模拟排放颗粒物数浓度(cm^{-3})的衰减拟合参数

Table 3 Fitting parameters for particle number concentration(cm^{-3}) attenuation function in different ranges from indoor cigarette and moxa burning

Size range(μm)	Moxa 1			Cigarette 1		
	y_0	a	b	y_0	a	b
<0.3	237 237	756 221	124	167 678	325 314	121
0.3~0.5	86 418	276 083	100	54 378	105 270	117
0.5~1.0	12 205	37 244	86	6 118	14 168	143
1.0~2.5	1 205	3 479	83	245	1 641	211
2.5~5.0	146	352	79	41	176	202
5.0~10	55	108	79	14	54	211

3 结 论

通过对燃香、燃蚊香、艾灸和吸烟等进行燃烧模拟, 得到烟雾颗粒及 PAHs 的排放因子与粒径分布特征。亚微米范围的烟雾颗粒和 PAHs 对颗粒和 BaP_{TEQ} 的贡献分别为 63%~91% 和 85%~98%, 显示了室内燃烧源污染排放对人群呼吸健康具有重大影响, 在健康风险评估时, 应重点关注亚微米颗粒。基于特征比值 Flua/(Flua + Pyr) 和 IP/(IP + BgP), 判断艾灸、燃香和吸烟排放 PAHs 同属于生物质燃烧一类, 表明该比值的实际应用具有一定的局限性。封闭房间香烟和艾绒实际燃烧模拟时, 烟雾颗粒的数浓度在燃烧结束时达到峰值, 且在燃烧结束 4 h 后仍高于室内颗粒物浓度的本底值。因此, 当室内存在上述人为活动时, 应加强室内外通风速率, 以减少人群暴露风险。另外, 由于低环 PAHs 主要以气态形式存在, 在进一步研究中, 应增加燃烧源种类及对气态和颗粒态 PAHs 的同步分析, 以完善室内燃烧源 PAHs 的排放因子。

参考文献:

[1] Wang B B, Wang Z S, Zhao X G, Huang N, Duan X L, Jiang Y, Wang L M. *J. Environ. Health*(王贝贝, 王宗爽, 赵秀阁, 黄楠, 段小丽, 姜勇, 王丽敏. 环境与健康杂志), **2014**, 31(11): 945-948.
 [2] Mo F, Chi C, Guo M, Chu X Y, Li Y L, Shen X Y. *J. Hazard. Mater.*, **2014**, 270: 53-60.
 [3] Zhou H C, Song Y Y, Lu J G, Li H S, Ma Y, Cai H X, Zhao X L. *Res. Environ. Sci.* (周宏仓, 宋园园, 陆建刚,

- 李红双, 马嫣, 蔡华侠, 赵晓莉. 环境科学研究), 2009, 22(11): 1251-1256.
- [4] Yan J M, Li Y W, Wang X H, Wu S P. *J. Xiamen Univ.: Nat. Sci.* (闫景明, 李彦文, 王新红, 吴水平. 厦门大学学报: 自然科学版), 2007, 46(s1): 94-98.
- [5] Shen G F. *Emission Factors of Carbonaceous Particulate Matter and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Residential Solid Fuel Combustions*. Beijing: Peking University(沈国锋. 室内固体燃料燃烧产生的碳颗粒物和三环芳烃的排放因子及影响因素. 北京: 北京大学), 2012.
- [6] Zhang J P, Bai J H, Chen W J, Yu S J, Guo L J. *Build. Sci.* (张金萍, 白佳慧, 陈文军, 于水静, 郭丽君. 建筑科学), 2018, 34(12): 157-164.
- [7] Pope III C A, Burnett R T, Thun M J, Calle E E, Krewski D, Ito K, Thurston G D. *J. Am. Med. Assoc.*, 2002, 287(9): 1132-1141.
- [8] Krewski D, Burnett R, Jerrett M, Pope A A, Rainham D, Calle E, Thurston G, Thun M. *J. Toxicol. Environ. Health A*, 2005, 68(13/14): 1093-1109.
- [9] Fu H H, Tian N, Shang H B, Zhang B, Ye S F, Chen X Q, Wu S P. *Environ. Sci.* (符海欢, 田娜, 商惠斌, 张彬, 叶素芬, 陈晓秋, 吴水平. 环境科学), 2014, 35(1): 46-52.
- [10] GB/T 18883-2002. Indoor Air Quality Standard. The State Standards of the People's Republic of China(室内空气质量标准. 中华人民共和国国家标准), 2002.
- [11] Ma L Y, Dong Z Q, Wu K J, Pan J. *Earth Environ.* (马利英, 董泽琴, 吴可嘉, 潘军. 地球与环境), 2013, 41(6): 638-646.
- [12] Meng C P, Yang L X, Dong X, Yan C, Yuan Q, Yao L, Yang F. *Environ. Chem.* (孟川平, 杨凌霄, 董灿, 鄢超, 袁琦, 姚兰, 杨飞. 环境化学), 2013, 32(5): 719-725.
- [13] Zhang M W, Chen Y Y, Li Y Q, Zhuang X, Su H Y, Lei J N, Wang Y J, Cai Z W, Ren M Z. *Asian J. Ecotoxicol.* (张漫雯, 陈燕燕, 黎玉清, 庄信, 苏海英, 雷杰妮, 王玉洁, 蔡宗苇, 任明忠. 生态毒理学报), 2017, 12(3): 506-515.
- [14] Yu C, Wu Q F, Tang Y, Yu S G. *Acupunct. Res.* (余常, 吴巧凤, 唐勇, 余曙光. 针刺研究), 2018, 43(2): 104-109.
- [15] Chen Y J. *Emission Characteristics of Carbonaceous Particulate and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Residential Honeycomb-Coal-Briquette Combustion*. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences(陈颖军. 家用蜂窝煤燃烧烟气中碳颗粒物和三环芳烃的排放特征. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所), 2004.
- [16] Venkataraman C, Negi G, Sardar S B, Rastogi R. *J. Aerosol Sci.*, 2002, 33(3): 503-518.
- [17] Wu C L, Zhang H L, Guo C H, Fu X C, Zhao R H. *Acta Sci. Circum.* (吴池力, 张宏莉, 郭昌桦, 傅秀聪, 赵汝恒. 环境科学学报), 2018, 38(4): 1410-1417.
- [18] Ye S F, Zhang B, Fu H H, Tian N, Shang H B, Chen X Q, Wu S P. *J. Xiamen Univ.: Nat. Sci.* (叶素芬, 张彬, 符海欢, 田娜, 商惠斌, 陈晓秋, 吴水平. 厦门大学学报: 自然科学版), 2013, 52(6): 824-829.
- [19] Masiol M, Hofer A, Squizzato S, Piazza R, Rampazzo G, Pavoni B. *Atmos. Environ.*, 2012, 60: 375-382.
- [20] Delistraty D. *Toxicol. Environ. Chem.*, 1997, 64: 81-108.
- [21] Du X Q, Wang X M, Tang J H, Ding X, Lin H T, Li Z, Sheng G Y, Fu J M. *Environ. Chem.* (杜雪晴, 王新明, 唐建辉, 丁翔, 林海涛, 李忠, 盛国英, 傅家谟. 环境化学), 2006, 25(6): 785-788.
- [22] Hao J M, Duan L, Yi H H, Li X H, Hu J N. *Physicochemical Characteristics of Inhalable Particulate Matter from Combustion Sources*. Beijing: Science Press(郝吉明, 段雷, 易红宏, 李兴华, 胡京南. 燃烧源可吸入颗粒物的物理化学特征. 北京: 科学出版社), 2008.
- [23] Kleeman M J, Schauer J J, Cass G R. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33(20): 3516-3523.
- [24] Yang T T, Lin S T, Lin T S, Chung H Y. *Sci. Total Environ.*, 2015, 506/507: 391-400.
- [25] Lu H, Zhu L. *J. Hazard. Mater.*, 2007, A139: 193-198.
- [26] Li X, Kong H H, Zhang X Y, Peng B, Nie C, Shen G L, Liu H M. *J. Environ. Sci.*, 2014, 26(4): 827-833.
- [27] Penn A, Snyder C A. *Circulation*, 1993, 88(4): 1820-1825.
- [28] Huang S H, Ge X M, Tang J H, Akpan V, Lodovici M, Dolara P. *J. Environ. Health*(黄曙海, 葛宪民, 汤俊豪, Akpan V, Lodovici M, Dolara P. 环境与健康杂志), 2006, 23(1): 46-48.
- [29] Yang T T, Lin S T, Lin T S, Hong W L. *Sci. Total Environ.*, 2012, 414: 335-342.
- [30] Wu S P, Qian R R, Lee T C, Wang X H, Hong H S, Yuan C S. *J. Environ. Monit.*, 2012, 14(4): 1220-1230.
- [31] Wu S P, Lan T, Zuo Q, Tao S, Bian H, Wu D Z, Mu H B. *Environ. Chem.* (吴水平, 蓝天, 左谦, 陶澍, 边海, 吴丹朱, 穆怀斌. 环境化学), 2005, 24(1): 76-80.
- [32] Allen J O, Dookeran N M, Smith K A, Sarofim A F, Taghizadeh K, Lafleur A L. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30(3): 1023-1031.

(责任编辑: 龙秀芬)