

# 模拟不同排放源排放颗粒及多环芳烃的粒径分布研究

符海欢<sup>1</sup>, 田娜<sup>1</sup>, 商惠斌<sup>1</sup>, 张彬<sup>1</sup>, 叶素芬<sup>1</sup>, 陈晓秋<sup>2</sup>, 吴水平<sup>1\*</sup>

(1. 厦门大学环境与生态学院, 厦门 361102; 2. 福建省环境监测中心站, 福州 350003)

**摘要:** 采用再悬浮箱模拟得到不同粒径的烹调油烟、生物质和塑料燃烧烟尘、汽车尾气和发电机烟气等颗粒, 并用 GC/MS 对不同粒径颗粒中 18 种多环芳烃 (PAHs) 进行了分析. 结果表明, 烹调油烟中颗粒物存在 0.44 ~ 1.0  $\mu\text{m}$  和 2.5 ~ 10  $\mu\text{m}$  两个峰值, 稻草和木材燃烧排放烟尘只有 0.44 ~ 1.0  $\mu\text{m}$  一个峰值, 塑料燃烧排放烟尘的峰值不明显. 汽车尾气尘因含有大量的水汽, 导致其粒径峰值出现在 2.5 ~ 10  $\mu\text{m}$ , 而发电机排放的烟尘约 93% 集中在  $\leq 2.5$   $\mu\text{m}$  的粒径范围. 烹调油烟和汽车尾气尘中低环数 PAHs 在 2.5 ~ 10  $\mu\text{m}$  范围内的峰值明显; 随环数增加, 0.44 ~ 1.0  $\mu\text{m}$  范围内的峰值变得明显; 不同排放源亚微米颗粒中单一 PAH 占全部颗粒态中该 PAH 的比例都呈现随分子量的增大而增大的趋势. 烹调油烟和燃烧排放颗粒中 PAHs 的组成以菲占主导, 但汽车尾气和发电机烟尘中含量最高的 PAHs 分别是萘和苯并 [g,h,i] 花. 来源特征比值的比较显示, 烹调油烟与生物质燃烧颗粒中 PAHs 的源特征较为接近, 但两者都不同于汽车尾气和发电机烟尘.

**关键词:** 颗粒物; 多环芳烃; 排放源; 粒径分布; 环境效应

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)01-0046-07

## Size Distribution of Particle and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Particle Emissions from Simulated Emission Sources

FU Hai-huan<sup>1</sup>, TIAN Na<sup>1</sup>, SHANG Hui-bin<sup>1</sup>, ZHANG Bin<sup>1</sup>, YE Su-fen<sup>1</sup>, CHEN Xiao-qiu<sup>2</sup>, WU Shui-ping<sup>1</sup>

(1. College of the Environment and Ecology, Xiamen University, Xiamen 361102, China; 2. Environmental Monitoring Center Station of Fujian Province, Fuzhou 350003, China)

**Abstract:** Particles from cooking lampblack, biomass and plastics burning smoke, gasoline vehicular exhausts and gasoline generator exhausts were prepared in a resuspension test chamber and collected using a cascade MOUDI impactor. A total of 18 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) associated with particles were analyzed by GC-MS. The results showed that there were two peaks in the range of 0.44-1.0  $\mu\text{m}$  and 2.5-10  $\mu\text{m}$  for cooking lampblack, and only one peak in the range of 0.44-1.0  $\mu\text{m}$  for straw and wood burning smoke. But there were no clear peak for plastics burning smoke. The peak for gasoline vehicular exhausts was found in the range of 2.5-10  $\mu\text{m}$  due to the influence of water vapor associated with particles, while the particles from gasoline generator exhausts were mainly in the range of  $\leq 2.5$   $\mu\text{m}$  (accounting for 93% of the total mass). The peak in 2.5-10  $\mu\text{m}$  was clear for cooking lampblack and gasoline vehicular exhausts. The peak in the range of 0.44-1.0  $\mu\text{m}$  became more and more apparent with the increase of PAHs molecular weight. The fraction of PAH on particles less than 1.0  $\mu\text{m}$  to that on the total particles increased along with PAH's molecular weight. Phenanthrene was the dominant compound for cooking lampblack and combustion smoke, while gasoline vehicular exhausts and generator exhausts were characterized with significantly high levels of naphthalene and benzo [g,h,i] perylene, respectively. The distribution of source characteristic ratios indicated that PAHs from cooking lampblack and biomass burning were close and they were different from those of vehicular exhausts and generator exhausts.

**Key words:** particles; PAHs; emission sources; size distribution; environment effects

多环芳烃 (PAHs) 是大气环境中普遍存在的一类半挥发性有机污染物, 一旦进入大气, 就会在颗粒相和气相之间进行分配<sup>[1]</sup>, 其中毒性较强的中、高环数 PAHs 主要吸附于细颗粒, 而低环数 PAHs 则主要以气态形式存在<sup>[2,3]</sup>. 颗粒粒径越小, 越容易进入呼吸道的深部, 如粒径在 2.5  $\mu\text{m}$  以下的细颗粒物, 被吸入人体呼吸道后会直接进入支气管, 干扰肺部的气体交换, 引发包括哮喘、支气管炎和心血管病等方面的疾病<sup>[4,5]</sup>. 而且, 大气中颗粒态 PAHs 的沉降速率、迁移距离、光解速率、大气寿命等归趋行为都受其粒径分布的影响<sup>[6]</sup>.

由于排放源及测量方法的不同, 文献报道的源排放颗粒物中 PAHs 的粒径分布略有差别, 但主要都集中于微米及亚微米粒径范围. 如 Zielinska 等<sup>[7]</sup>对汽车尾气的研究显示, 2 ~ 3 环 PAHs 的粒径分布没有明显的峰值, 但  $\geq 4$  的 PAHs 在 0.18 ~ 0.32  $\mu\text{m}$  范围内具有明显峰值; Venkataraman 等<sup>[8]</sup>发现燃烧木材、煤块及牛粪饼的炉灶排放的 PAHs 为单峰分

收稿日期: 2013-04-06; 修订日期: 2013-07-07

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40971257, A1171365); 环境保护公益性行业科研专项 (201009004)

作者简介: 符海欢 (1994 ~), 女, 主要研究方向为大气颗粒物的有机组成, E-mail: 675282575@qq.com

\* 通讯联系人, E-mail: wsp@xmu.edu.cn

布(0.40~1.01  $\mu\text{m}$ ) ,且颗粒态 PAHs 的质量中值直径(MMD)比汽车尾气中 PAHs 的 MMD 高出 5~10 倍; Yang 等<sup>[9]</sup>发现在稻草燃烧期间,大气中颗粒态 PAHs 的粒径峰值在积聚模态(0.1~1  $\mu\text{m}$ ) ,而非稻草燃烧期间(汽车尾气为主要来源)的峰值在超细模态(<0.1  $\mu\text{m}$ ) ;陈颖军<sup>[10]</sup>报道中国农村家用蜂窝煤燃烧排放的颗粒态 PAHs 绝大部分集中于亚微米范围;沈国峰<sup>[11]</sup>的研究显示,农村炉灶中秸秆和灌木燃烧排放 PAHs 的粒径峰值为 1.1~2.1  $\mu\text{m}$  ,大于乔木燃烧排放 PAHs 的粒径峰值(<0.4  $\mu\text{m}$ ) .大量研究显示,烹调油烟颗粒数浓度的粒径峰值都在超细模态<sup>[12~14]</sup> ,但油烟颗粒中 PAHs 的粒径分布很少报道.

本研究通过在再悬浮箱内模拟烹调燃料燃烧过程,采用分级采样器采集不同粒径的颗粒物,并对颗粒态中的 PAHs 进行分析,探讨不同排放源排放颗粒及 PAHs 粒径分布差异的原因,以期为进一步 PAHs 排放清单研究提供基础数据.

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

利用实验室已建立的再悬浮箱模拟燃烧排放颗粒的方法,对烹调油烟、生物质燃烧烟尘、汽车尾气和发电机烟气等进行了模拟排放与采集<sup>[15]</sup> .颗粒物的分级采样采用 MSP 公司的大流量碰撞采样器(Model 131,100  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) ,采集的颗粒粒径范围为 <0.25、0.25~0.44、0.44~1.0、1.0~1.4、1.4~2.5、2.5~10、10~16 和 >16  $\mu\text{m}$  共 8 级.除最后一级(<0.25  $\mu\text{m}$ ) 采用直径为 90 mm 的玻璃纤维滤膜(孔径<0.3  $\mu\text{m}$ ) 外,其它粒级的颗粒物收集于直径为 75 mm 的玻璃纤维滤膜上.

按照 50 g 猪肉(五花肉) + 50 g 青菜(生菜) + 7.5 g 植物油(多力牌橄榄葵花油)的正常炒菜要求,在电磁炉上以正常程序分别进行 3 次炒菜实验.炒菜过程中,将舱门关闭至最小,尽量减少颗粒物的逸出.炒菜结束时,开启采样泵,采集 20 min,将颗粒物按粒径大小分别收集于不同滤膜上.准确称取 20.0 g 稻草(南方水稻)、20.0 g 木材(柳树)和 5.0 g 塑料(食品包装袋,PE 材质),分别置于家用香炉中进行燃烧实验,待燃烧殆尽时开启采样泵进行采集,采集时间分别为 40、40 和 32 min.选择一小型汽油货车(五菱,车龄约 5a,累积里程约  $5 \times 10^5$  km) 将小货车怠速条件下排放的尾气泵入再悬浮箱.由于颗粒排放速度较低,为满足分析测试的要

求,保持小货车怠速持续运转 10 min 后再进行颗粒物采集,采集 20 min 后.将本田汽油发电机按正常发电状态产生的烟尘泵入再悬浮箱内,因排放烟尘量较大,持续 5 min 后即开始采样,为减少残留将采集时间延长至 40 min.根据实验前分段连续采集使再悬浮箱内颗粒残留量下降 98% 以上来确定实际颗粒物的采样时间.每次实验前,再悬浮箱内都需要用水彻底清洗、擦干,再用真空泵抽气 30 min 以上,以便将箱内本底干扰降至最低.

### 1.2 样品处理与分析

采样前后滤膜都置于恒温恒湿箱(DEA-98D,厦门德仪设备有限公司)中平衡 24 h 后(温度 25 $^{\circ}\text{C}$ ,湿度 20%) 再进行称重(AE240,METTLER,感量 0.01 mg) 称重后的样品冷冻保存(-18 $^{\circ}\text{C}$ ) ,一周内完成分析.取 1/2 张滤膜,剪成约 1  $\text{cm}^2$  碎片,置于具 Teflon 隔垫螺口棕色玻璃管中,加入 10 mL 二氯甲烷,恒温水浴(25 $^{\circ}\text{C}$ ) 超声萃取 3 次,每次 30 min.按照实验室已建立的方法进行净化、浓缩及 GC-MS 测定<sup>[3,16]</sup> .采用 HP-5 MS 毛细管柱(30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ ) 对 PAHs 进行色谱分离,以高纯氦气(纯度 $\geq 99.999\%$ ) 为载气.进样口温度设为 250 $^{\circ}\text{C}$  ,1  $\mu\text{L}$  不分流进样.GC 升温程序为:初温 50 $^{\circ}\text{C}$  ,保持 2 min 后以 30  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  升至 120 $^{\circ}\text{C}$  ,再以 8  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  升至 300 $^{\circ}\text{C}$  ,保持 10 min.样品在上机测试前,加入 20  $\mu\text{L}$  浓度为 50  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  的  $\text{C}_{24}\text{D}_{50}$  内标物(SUPELCO,USA) 进行体积校准.

共分析了包括 US EPA 16 种优控 PAHs 在内的 18 种 PAHs,即:萘(Nap)、萘烯(AcPy)、二氢萘(AcP)、芴(Flu)、菲(Phe)、蒽(Ant)、荧蒽(Flua)、芘(Py)、苯并[a]蒽(BaA)、蒽(Chr)、苯并[b]荧蒽(BbF)、苯并[k]荧蒽(BkF)、苯并[j]荧蒽(BjF)、苯并[e]芘(BeP)、苯并[a]芘(BaP)、茚并[1,2,3-cd]芘(IP)、二苯并[a,h]蒽(DBA)和苯并[ghi]花(BghiP).其中,BbF、BkF 和 BjF 由于保留时间接近,在色谱柱上难以有效分离,合并积分进行定量,以 BbkjF 代表三者之和.

实验分析过程中,将一定量的多环芳烃混标(H-QME-01,AccuStandard)添加至干净的玻璃纤维滤膜上进行空白加标实验,得到 18 种 PAHs 的回收率范围为 78%~104%.同一批的分级样品要同时进行处理,以降低组间误差;另外,每批样品处理的同时要保证有 2 个空白滤膜样品,以检测实验流程来自器皿和试剂的干扰,以及实验流程的稳定性.空白样品中除 Nap 具有较高的检出量外(48.6

ng·mL<sup>-1</sup>) ,其他化合物的空白值介于 nd(未检出) ~2.7 ng·mL<sup>-1</sup>之间. Nap 具有较高的空白值,可能与样品前处理实验室附近厕所内卫生球的挥发释放的影响有关. 最后样品的定量结果经回收率和空白校正. 实验过程中所有溶剂均购自默克公司(色谱纯).

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同排放源颗粒物的粒径分布特征

表1 汇总了8次实验得到的颗粒物的排放因子、质量中值直径(MMD)及颗粒物中PAHs的浓度. 颗粒物的排放因子是以炒菜的食材总量(107.5 g)或燃烧喂料总量进行计算得到,其中汽车尾气和发电机因无法得知燃料燃烧量没有计算颗粒物的排放因子. 从表1中的数据可以看出,第1次模拟炒菜颗粒物的排放因子( $3.21 \times 10^3 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )略低于后2次( $3.93 \sim 4.05 \times 10^3 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ),颗粒物的MMD也偏小,可能与第1次炒菜模拟时锅铲翻动不及时而出现局部油脂碳化有关. 第1次炒菜采集的颗粒物中PAHs的浓度为后2次炒菜的6~8倍,也证明存在局部油脂的高温碳化,排放的细颗粒也相对较多. 表1中的数据也表明,稻草燃烧产生颗粒物的排放

因子( $11.8 \times 10^3 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )大于木材( $3.79 \times 10^3 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )和塑料( $9.36 \times 10^3 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ),主要是由于稻草和塑料燃烧排放的飞灰颗粒密度较小,在热力作用下易脱离燃烧本体,而木材含有较多的木质素,结构密实,挥发分析出速度慢,且析出的挥发物易在炉内完全燃烧. 郝吉明等<sup>[17]</sup>对农村秸秆和木材炉灶颗粒排放的研究也显示,燃烧秸秆排放的颗粒质量浓度远大于燃烧木材的炉灶,并通过化学组成差异得出秸秆燃烧产生的颗粒是不完全燃烧产生的含碳成分以及K和Cl等易挥发的元素经气化-凝结过程而形成的无机组分,而木材燃烧排放的颗粒物主要由不完全燃烧产生的含碳成分组成.

不同燃烧源排放颗粒的质量浓度粒径分布如图1所示. 烹调油烟呈3峰态分布,主峰值在2.5~10 μm,可能来自水分在热油滴作用下的急剧汽化膨胀及高温下油滴的受热飞溅;次主峰在积聚模态(0.44~1.0 μm)来自油脂高温碳化及挥发分的气化-凝结形成过程;而>16 μm的峰值较弱,可能来自更大粒径的油滴飞溅. 以往研究中,烹调油烟颗粒数浓度的粒径峰值在超细模态的报道较多<sup>[12~14,18]</sup>,但少有质量浓度粒径分布的报道,本研究是对油烟颗粒质量浓度粒径分布的必要补充.

表1 不同排放源颗粒物及PAHs的排放特征比较<sup>1)</sup>

Table 1 Emission of particles and PAHs from different emission sources

项目	颗粒物排放因子/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	MMD/ $\mu\text{m}$		颗粒中PAHs的浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$					
		颗粒物	$\Sigma$ PAH	2环	3环	4环	5环	6环	$\Sigma$ PAHs
烹调1	$3.21 \times 10^3$	1.70	1.09	4.21	41.2	35.3	9.82	14.5	105
烹调2	$3.93 \times 10^3$	2.24	2.54	1.42	8.28	2.19	0.30	0.20	12.4
烹调3	$4.05 \times 10^3$	2.05	1.75	2.73	9.85	3.66	0.64	0.43	17.3
稻草	$11.8 \times 10^3$	0.48	0.65	5.61	100	127	65.4	70.8	369
木材	$3.79 \times 10^3$	0.32	0.52	26.5	163	80.0	39.4	33.6	342
塑料	$9.36 \times 10^3$	0.84	0.71	42.7	274	68.8	23.0	16.1	425
汽车尾气	—	2.42	2.43	26.6	28.9	6.19	1.97	5.38	69.0
发电机	—	0.22	0.18	40.4	153	3580	4973	21156	29902

1)  $\Sigma$  PAHs 为18种PAHs的总和

稻草和木材燃烧排放的颗粒质量浓度都呈显著的单峰态分布,峰值在0.44~1.0 μm范围内,MMD分别为0.48 μm和0.32 μm,而粒径大于2.5 μm的颗粒所占比例很低(<4%). Venkataraman等<sup>[8]</sup>对印度生物质炉灶的研究也显示燃烧排放的颗粒呈单峰态分布(峰值出现在0.5~0.8 μm),韦思业等<sup>[19]</sup>测量得到的中国农村新柴炉灶排放颗粒的粒径峰值在0.4~2.1 μm范围,与本研究的结果接近;而郝吉明等<sup>[17]</sup>得到的生物质露天焚烧和炉灶燃烧排放的颗粒质量浓度峰值都在0.26~0.38 μm范围,

Kleeman等<sup>[20]</sup>报道的美国壁炉木材燃烧排放的颗粒物的粒径峰值更小,为0.1~0.2 μm. 生物质的种类、燃烧模拟方法及碰撞采样器分级的差异等都可能对颗粒质量浓度的粒径峰值出现不同.

与生物质燃烧排放颗粒的单峰态分布不同,塑料包装纸燃烧排放颗粒物的质量谱为双峰分布,在0.44~1.0 μm和1.4~2.5 μm范围内存在2个较弱的峰值,排放颗粒的MMD更大(0.83 μm),约84%的颗粒集中于粒径<2.5 μm范围. 由于目前农村塑料垃圾处理能力的不足,相当部分的塑料垃

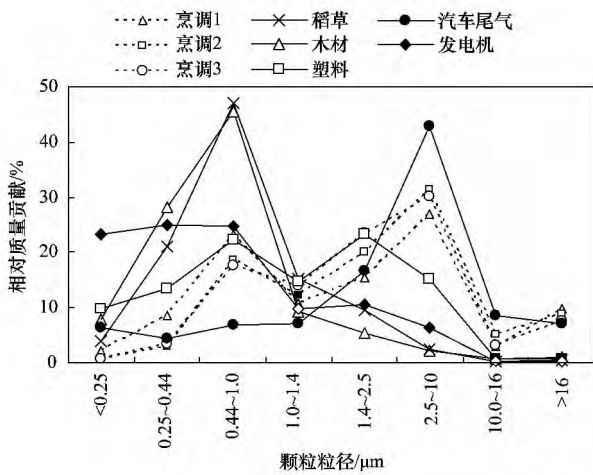


图1 不同排放源颗粒粒径分布

Fig. 1 Size distribution of particle from different emission sources

圾都是在炉灶内进行燃烧处理, 与其它庄稼秸秆一起燃烧排放的细颗粒及负载的有毒污染物对人体健康的影响不容忽视。

尽管汽车尾气和发电机烟尘都是来自 93 号汽油的燃烧排放, 但汽车尾气中因含有大量的水汽, 导致采集的烟尘颗粒主要集中在 2.5 ~ 10 μm 的粒径范围(约占颗粒总质量的 43%), 而发电机烟尘在 3 个亚微米粒径段的比例相当, 且 > 2.5 μm 的颗粒只占颗粒总量的 7% 左右, 其 MMD 值(0.22 μm) 也比汽车尾气尘的 MMD 小近 10 倍。许忠扬等<sup>[21]</sup> 的研究显示, 大型柴油客车尾气的颗粒质量浓度呈双模态分布, 峰值出现在 0.40 ~ 0.65 μm 和 6.80 ~ 9.97 μm 两个粒径段, 其中积聚模态颗粒来自燃料不完全燃烧的碳化与挥发分的挥发-凝结过程, 而粗颗粒可能来自排气管内积尘的再释放; Zielinska 等<sup>[7]</sup> 测量柴油车和汽油车尾气尘的质量浓度峰值主要在 0.18 ~ 0.32 μm 范围, 而宋健等<sup>[22]</sup> 测量得到国产中型 495A-33 型柴油机尾气尘的质量浓度峰值在 ≤ 1.1 μm 范围(质量贡献在 45% 左右), 韩志伟等<sup>[23]</sup> 测量得到的重庆汽油车和柴油车尾气尘的粒径峰值分别为 4.7 ~ 5.7 μm 和 0.4 ~ 0.64 μm, 所占

颗粒总量的比例约 31% 和 60%。因此, 进一步的研究应在相同测试车辆及测试方法上进行多次测试才能获得较为稳定的结果。

## 2.2 不同排放源 PAHs 的粒径分布特征

从表 1 中的数据可以看出, 第 1 次模拟炒菜排放颗粒中不同环数的 PAHs 及总量(∑ PAHs) 都显著高于后 2 次的测量值, ∑ PAHs 相差约为 6 ~ 8 倍。造成如此差异的原因主要是第 1 次模拟炒菜时, 由于搅动方式不对, 出现局部油脂碳化“糊锅”的现象, 而产生了更多的 PAHs, ∑ PAHs 的 MMD 也相应降低。塑料燃烧排放颗粒中 ∑ PAHs 的浓度为 425 μg·g<sup>-1</sup> 显著高于稻草(369 μg·g<sup>-1</sup>) 和木材(342 μg·g<sup>-1</sup>), 说明塑料燃烧排放的颗粒物对人群潜在的危害更大。发电机烟尘中不同环数 PAHs 的浓度为汽车尾气尘中相应环数 PAHs 的 2 ~ 4 000 倍, 且差异随环数增加而增大。其原因可能是发电机的烟尘以黑烟为主, 来自烃类不完全燃烧而形成的 PAHs 与黑碳同步排放; 而汽车发动机怠速时以高水汽含量的白烟为主, 烃类物质燃烧条件好, 黑炭及 PAHs 的生成量较低。发电机烟尘中 18 种 PAHs 达到了近 3% 的高含量, 且中高环数 PAHs 几乎都集中在粒径 < 1.0 μm 的亚微米颗粒中(图 2)。因此, 在使用发电机时, 将其置于良好的通风扩散环境是降低人群呼吸暴露量的关键。

按照 2.1 节中颗粒物排放因子的计算方法, 模拟烹调颗粒态 ∑ PAHs 的排放因子(=颗粒物排放因子 × 颗粒中 PAHs 的浓度) 在 0.049 ~ 0.337 μg·g<sup>-1</sup> 范围内, 远低于稻草(4.35 μg·g<sup>-1</sup>)、木材(1.30 μg·g<sup>-1</sup>) 和塑料(3.98 μg·g<sup>-1</sup>) 的燃烧排放。由于不同研究者分析的 PAHs 种类存在区别, 选择毒性最强的 BaP 进行排放因子的比较(表 2)。从表 2 中的数据可以看出, 受采样方式和燃烧条件差异的影响, 不同燃烧源 BaP 的排放因子存在数量级的差别。如郝吉明等<sup>[17]</sup> 报道燃煤炉灶 BaP 的排放因

表 2 不同燃烧源颗粒态 BaP 排放因子/μg·g<sup>-1</sup>Table 2 Emission factors of particulate BaP from different burning sources/μg·g<sup>-1</sup>

燃料	燃烧方式	BaP	文献	燃料	燃烧方式	BaP	文献
稻草	香炉模拟	0.336 6	本研究 <sup>1)</sup>	稻草	家庭炉灶	0.3	[25] <sup>1)</sup>
木材	香炉模拟	0.057 2	本研究 <sup>1)</sup>	无烟煤	家庭炉灶	0.12	[25] <sup>1)</sup>
塑料	香炉模拟	0.038 2	本研究 <sup>1)</sup>	小麦秸秆	家庭炉灶	0.79 ± 0.31	[19] <sup>2)</sup>
木材	家庭炉灶	0.54	[24] <sup>1)</sup>	玉米秸秆	家庭炉灶	0.64 ± 0.22	[19] <sup>2)</sup>
煤球	家庭炉灶	0.001	[24] <sup>1)</sup>	木材	家庭炉灶	0.76 ± 0.23	[19] <sup>2)</sup>
木材	家庭炉灶	0.003 ~ 0.42	[25] <sup>1)</sup>	烟煤	燃煤炉灶	1.62	[17] <sup>2)</sup>

1) 颗粒物为 TSP; 2) 颗粒物为 PM<sub>2.5</sub>

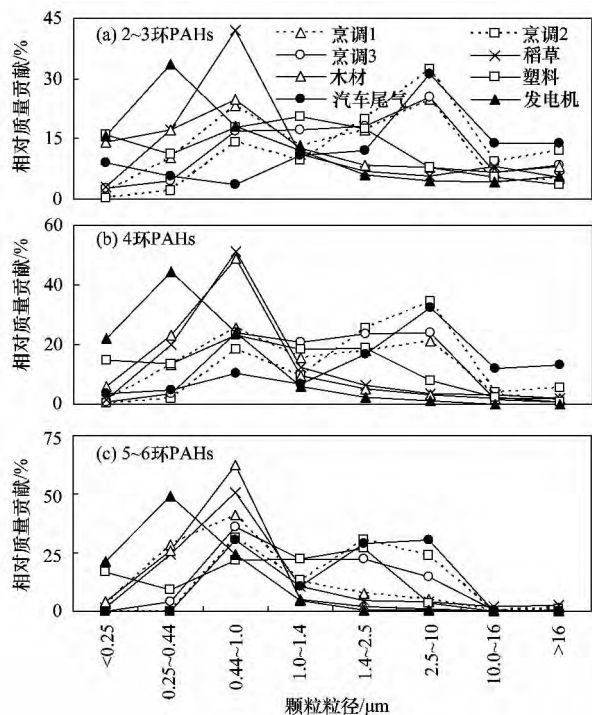


图2 不同排放源不同环数 PAHs 相对浓度的粒径分布  
 Fig. 2 Size distribution of PAHs with different rings from different emission sources

子为  $1.62 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , 而 Oanh 等<sup>[24]</sup> 报道煤球炉灶的排放因子仅为  $0.001 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 本研究中稻草燃烧 BaP 的排放因子与 Oanh 等<sup>[25]</sup> 的结果接近, 而木材燃烧的排放因子低于文献 [17, 24] 的数据近 1 个数量级. 这些差异表明, 在进行排放因子研究时, 应尽量对实际炉灶进行模拟测量, 以进一步降低 PAHs 排

放因子的不确定性.

图 2 为不同环数 PAHs 的粒径谱分布图. 对低环数 PAHs 来说, 只有烹调油烟和汽车尾气尘在  $2.5 \sim 10 \mu\text{m}$  范围存在明显峰值, 在  $\leq 1.0 \mu\text{m}$  范围内的峰值不完全一致; 随着 PAHs 环数增加,  $2.5 \sim 10 \mu\text{m}$  范围的峰值逐渐降低至消失, 而  $0.44 \sim 1.0 \mu\text{m}$  范围内的峰值变得更为明显, 说明中高环数 PAHs 有在细颗粒中富集的趋势. 值得注意的是, 无论是低环还是高环 PAHs, 其粒径峰值一直处于  $0.25 \sim 0.44 \mu\text{m}$  范围内, 而不同于颗粒物的粒径分布, 说明此粒径段颗粒中 PAHs 存在富集.

不同排放源产生 PAHs 的相对组成也存在一定的区别, 其中烹调油烟和燃烧排放颗粒物中以 Phe 占主导 ( $18\% \sim 47\%$ ), 其次是 Flua、Py、IP 或 Flu. 烹调 1 由于出现了“糊锅”现象, 导致高环数 PAHs 的量明显增加, 其 5~6 环 PAHs 占总量的  $23.2\%$ , 接近木材燃烧烟尘的  $21.3\%$ , 但低于稻草燃烧的  $36.9\%$ , 而第 2 和 3 次烹调模拟排放颗粒中 5~6 环 PAHs 只占总量的  $4.0\%$  和  $6.2\%$ . 汽车尾气尘中 Nap 和 Phe 的浓度最高, 分别占  $\sum$  PAHs 的  $38\%$  和  $33\%$ , 其次是 BghiP; 发电机烟尘中 BghiP 的浓度最高, 占  $\sum$  PAHs 近一半左右, 其次是 IP. 实际大气环境中 Phe 的浓度都显著高于其它化合物<sup>[26, 27]</sup>, 与其具有广泛的排放源有关.

比较粒径  $\leq 1.0 \mu\text{m}$  颗粒中单一 PAHs 化合物占全粒径该化合物的相对比例(图 3), 可见, 随着环

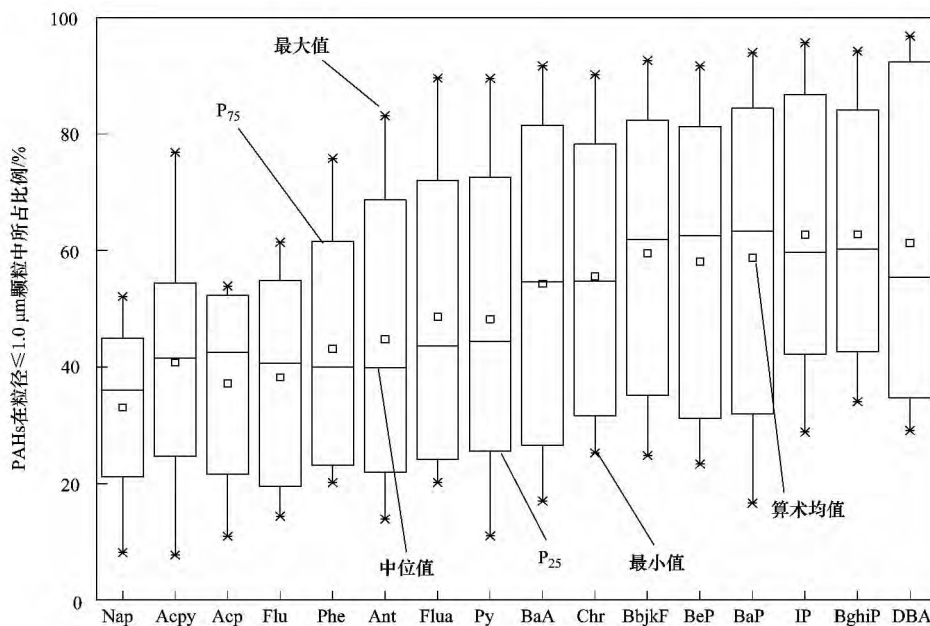


图3 污染源排放粒径  $\leq 1.0 \mu\text{m}$  颗粒中 PAHs 占全粒径颗粒中 PAHs 的比例分布 ( $n=8$ )  
 Fig. 3 Comparison of PAH associated with  $\leq 1.0 \mu\text{m}$  particles to total particles ( $n=8$ )

数和分子量的增大, PAHs 化合物更倾向于以超细颗粒的形式存在. PAHs 在离开燃烧源时, 温度快速下降, 气态 PAHs 迅速冷凝于颗粒物中. 高环数 PAHs 由于蒸气压更低, 有机质吸附系数更大<sup>[28]</sup>, 更易在比表面大的细颗粒中富集. 在实际大气环境中, 由于不同粒径颗粒物中有机碳和元素碳含量的差异更大, 高、低环数 PAHs 的粒径分布差异也更为显著<sup>[2, 29]</sup>.

大气环境中 PAHs 的源解析常用 Flua/Flua + Py 和 IP/IP + BghiP 两个特征比值来定性判断<sup>[30, 31]</sup>, 其中, 草/木材/煤燃烧排放的 PAHs, 上述两个特征比值都大于 0.5, 石油燃烧产生的 PAHs, 比值 Flua/Flua + Py 介于 0.4 ~ 0.5 之间, IP/IP + BghiP 介于 0.2 ~ 0.5 之间; 而石油中 Flua/Flua + Py < 0.4. 图 4 为不同排放源的 Flua/Flua + Py 和 IP/IP + BghiP 的交汇图. 可以看出, 稻草和木材燃烧排放的 PAHs 具有较高的 IP/IP + BghiP (> 0.5), 而汽车尾气和发电机烟尘中该比值较小 (< 0.35); 尽管交汇图中烹调 1 远离烹调 2 和 3, 但据此定性判断方法, 烹调油烟与塑料燃烧都将归属于草/木材/煤燃烧来源, 进而导致在人口密集的居民区或存在垃圾露天焚烧用此方法出现偏离实际的误判; 汽油燃烧来源 Flua/Flua + Py 比值并未完全落入 0.4 ~ 0.5 的定性范围. 因此, 在采用特征比值进行 PAHs 来源分析时, 不能仅按照文献给定的区间范围进行判断, 还需要结合实际源排放情况进行分析, 尽可能降低 PAHs 来源解析的不确定性.

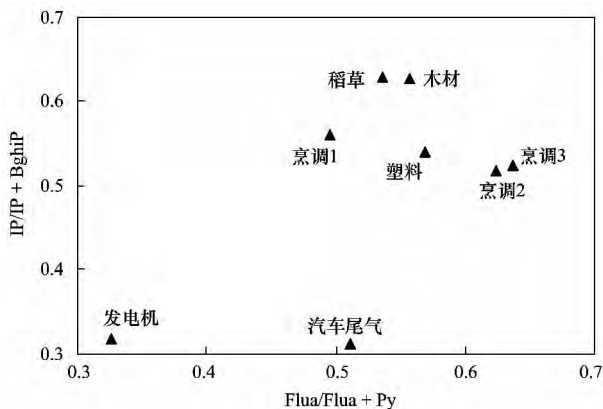


图 4 PAHs 来源特征比值 Flua/Flua + Py 和 IP/IP + BghiP 的比较

Fig. 4 Cross-plot of Flua/Flua + Py vs. IP/IP + BghiP for different emissions

### 3 结论

(1) 燃烧过程排放的颗粒粒径普遍小于烹调油烟, 炒菜过程中出现的“糊锅”现象, 可显著增加油

烟中粒径  $\leq 1.0 \mu\text{m}$  细颗粒的排放比例.

(2) 硬质木材燃烧颗粒及 PAHs 的排放因子都小于稻草和塑料燃烧相应的排放因子, 但 BaP 的排放因子却表现为木材 > 塑料.

(3) 发电机烟尘中存在高浓度的细颗粒态 PAHs, 对工作场所人群的健康潜在危害不可忽视. 除了汽车尾气外, 不同排放源产生的 PAHs 更多吸附于细颗粒, 并且不同排放源产生的 PAHs 都呈现随分子量的增大而在亚微米颗粒中富集的趋势.

(4) 汽油燃烧产生的 PAHs 可区别于其它燃烧排放源, 但在采样点周围环境中存在烹调油烟或塑料垃圾焚烧时, 来源特征比值的应用受到限制.

致谢: 感谢厦门大学“大学生创新创业训练计划”的支持.

参考文献:

- [1] Callén M S, De la Cruz M T, López J M, *et al.* Some inferences on the mechanism of atmospheric gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) at Zaragoza (Spain) [J]. *Chemosphere*, 2008, **73**(8): 1357-1365.
- [2] Wu S P, Tao S, Liu W X. Particle size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in rural and urban atmosphere of Tianjin, China [J]. *Chemosphere*, 2006, **62**(3): 357-367.
- [3] 刘碧莲, 吴水平, 杨冰玉, 等. 大气中多环芳烃气/粒分配的不确定性分析 [J]. *环境科学*, 2011, **32**(9): 2794-2799.
- [4] 王宛怡, 王旗. 大气颗粒物对心血管系统疾病的影响及其机制的研究进展 [J]. *环境与健康杂志*, 2009, **26**(9): 834-837.
- [5] 林治卿, 袁著革, 杨丹凤, 等. PM<sub>2.5</sub> 的污染特征及其生物效应研究进展 [J]. *解放军预防医学杂志*, 2005, **23**(2): 150-152.
- [6] Harrison R M, Van Grieken R E. *Atmospheric Particles* [M]. New York: John Wiley & Sons, 1998. 426-473.
- [7] Zielinska B, Sagebiel J, Arnott W P, *et al.* Phase and size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel and gasoline vehicle emissions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(9): 2557-2567.
- [8] Venkataraman C, Negi G, Sardar S B, *et al.* Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol emissions from biofuel combustion [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2002, **33**(3): 503-518.
- [9] 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]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(7): 1266-1274.
- [10] 陈颖军. 家用蜂窝煤燃烧烟气中碳颗粒和多环芳烃的排放特征 [D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2004.
- [11] 沈国锋. 室内固体燃料燃烧产生的碳颗粒和多环芳烃的排放因子及影响因素 [D]. 北京: 北京大学, 2012.
- [12] Yeung L L, To W M. Size distributions of the aerosols emitted

- from commercial cooking processes [J]. *Indoor and Built Environment*, 2008, **17**(3): 220-229.
- [13] Dennekamp M, Howarth S, Dick C A J, *et al.* Ultrafine particles and nitrogen oxides generated by gas and electric cooking [J]. *Occupational & Environmental Medicine*, 2001, **58**(8): 511-516.
- [14] Li C S, Lin W H, Jenq F T. Size distributions of submicrometer aerosols from cooking [J]. *Environment International*, 1993, **19**(2): 147-154.
- [15] 杨冰玉, 黄星星, 郑桢, 等. 厦门城区大气颗粒物 PM<sub>10</sub> 中有有机酸源谱特征分析[J]. *环境科学*, 2013, **34**(1): 8-14.
- [16] 吴水平, 蓝天, 左谦, 等. 不同高度大气颗粒物中多环芳烃的粒径分布[J]. *环境化学*, 2005, **24**(1): 76-80.
- [17] 郝吉明, 段雷, 易红宏, 等. 燃烧源可吸入颗粒物的物理化学特征[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [18] Buonanno G, Morawska L, Stabile L. Particle emission factors during cooking activities [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(20): 3235-3242.
- [19] 韦思业, 苏玉红, 沈国锋, 等. 农村室内薪柴燃烧的颗粒物和炭黑排放因子[J]. *生态毒理学报*, 2013, **8**(1): 29-36.
- [20] Kleeman M J, Schauer J J, Cass G R. Size and composition distribution of fine particulate matter emitted from wood burning, meat charbroiling, and cigarettes [J]. *Environmental Science and Technology*, 1999, **33**(20): 3516-3523.
- [21] 许忠扬, 吴伟伟, 肖德涛, 等. 大型柴油客车尾气对大气颗粒物粒径分布的影响[J]. *黑龙江科技信息*, 2008, (11): 47-48, 13.
- [22] 宋健, 叶舜华. 不同粒径柴油机排出颗粒物的致突变性研究[J]. *劳动医学*, 1996, **13**(4): 209-211.
- [23] 韩志伟, 张美根, 雷孝恩, 等. 重庆市总悬浮颗粒物来源及分布特征[J]. *气候与环境研究*, 2000, **5**(1): 45-50.
- [24] Oanh N T K, Reutergardh L B, Dung N T, *et al.* Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons and particulate matter from domestic combustion of selected fuels [J]. *Environmental Science and Technology*, 1999, **33**(16): 2703-2709.
- [25] Oanh N T K, Albina D O, Ping L, *et al.* Emission of particulate matter and polycyclic aromatic hydrocarbons from selected cook stove-fuel system in Asia [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2005, **28**(6): 579-590.
- [26] 李军, 张干, 祁士华. 广州市大气中多环芳烃分布特征、季节变化及其影响因素[J]. *环境科学*, 2004, **25**(3): 7-13.
- [27] 马万里, 李一凡, 孙德智, 等. 哈尔滨市大气气相中多环芳烃的研究[J]. *环境科学*, 2009, **30**(11): 3167-3172.
- [28] Allen J O, Dookeran N M, Smith K A, *et al.* Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with size-segregated atmospheric aerosols in Massachusetts [J]. *Environmental Science and Technology*, 1996, **30**(6): 1023-1031.
- [29] Venkataraman C, Friedlander S K. Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental carbon. 2. Ambient measurements and effects of atmospheric processes [J]. *Environmental Science and Technology*, 1994, **28**(4): 563-572.
- [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**(4): 489-515.
- [31] Wu S P, Qian R R, Lee T C, *et al.* Seasonal variation for the ratio of BaP to BeP at different sites in Great Xiamen Bay [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2012, **14**(4): 1220-1230.