

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017090201

袁晶晶, 笪春年, 王儒威, 等. 淮南燃煤电厂烟气中颗粒相和气相中多环芳烃的赋存特征[J]. 环境化学, 2018, 37(6): 1382-1390.

YUAN Jingjing, DA Chunnian, WANG Ruwei, et al. Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM₁₀-and gaseous phases of flue gases emitted from Huainan coal-fired power plant[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(6): 1382-1390.

淮南燃煤电厂烟气中颗粒相和气相中多环芳烃的赋存特征*

袁晶晶¹ 笪春年² 王儒威^{3**} 陈自祥³ 孙若愚¹ 刘 腾²

(1. 天津大学表层地球系统科学院研究院, 天津, 300072; 2. 合肥学院生物与环境工程系, 合肥, 230022;

3. 中国科学院壳幔与环境重点实验室, 中国科技大学地球与空间科学学院, 合肥, 230026)

摘 要 采集安徽省淮南市 3 个燃煤发电锅炉排放的气态和颗粒态样品, 通过 GC-MS 测定美国环保局优控的 16 种多环芳烃 (PAHs), 并对其残留、赋存和分配特征进行了分析研究. 结果表明, PM₁₀ 相和气相中 PAHs 的质量浓度范围分别为 2.9—7.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 6.0—15.1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, PAHs 的质量浓度明显受到锅炉类型、装机容量与燃烧条件的影响, 静电除尘器 (ESP) 对气相 PAHs 清除效率较低; PM₁₀ 相中 PAHs 主要为中分子量 4 环和高分子量 5 环, 分别占总 PAHs 的 35.8%—49.3% 和 16.2%—27.3%, 与 PM₁₀ 相比, 气相 PAHs 主要分布为 2—3 环, 而 4—6 环 PAHs 含量较少. 脱硫装置有效地提高了高分子量 PAHs 的去除率; PM₁₀ 相及气相中 PAHs 分布不均衡, 吸收作用主导了 PM₁₀ 相与气相之间的 PAHs 分配; PAHs 单体显示出不同的主导分配机制, 主要由于它们之间不同的化学亲和力和蒸气压所导致的.

关键词 淮南燃煤电厂, 烟气, 多环芳烃, 颗粒相, 气相, 赋存特征.

Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM₁₀-and gaseous phases of flue gases emitted from Huainan coal-fired power plant

YUAN Jingjing¹ DA Chunnian² WANG Ruwei^{3**} CHEN Zixiang³ SUN Ruoyu¹ LIU Teng²

(1. Institute of Surface-Earth System Science, Tianjin University, Tianjin, 300072, China; 2. Department of Biology & Environmental Engineering, Hefei University, Hefei, 230022, China; 3. CAS Key Laboratory of Crust-Mantle Materials and the Environments, School of Earth and Space Sciences, Hefei, 230026, China)

Abstract: In this study, 16 US EPA priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in PM₁₀ and gaseous phases emitted from three coal-fired utility boilers in Huainan, Anhui Province were analyzed. The partitioning mechanisms of PAHs between PM₁₀-and gaseous phases were investigated. Results indicate that the concentration ranges of PM₁₀- and gas-phase PAHs in flue gas are 2.9 to 7.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and 6.0 to 15.1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, in addition, they are primarily influenced by boiler capacity and operation conditions. The removal efficiency of gas phase PAHs through Electrostatic precipitator (ESP) is lower. PM₁₀-phase PAHs are predominated by 4- and 5-ring PAHs, accounting for 35.8%—49.3% and 16.2%—27.3% of total PAHs, respectively. Moreover, gas-phase PAHs are significantly depleted in 4- to 6-ring species and mostly characterized by 2- and 3-ring PAHs. The wet flue gas desulphurization (WFGD) had significant effect on the elimination of PAHs in both

2017 年 9 月 2 日收稿 (Received: September 2, 2017).

* 国家重点研发计划 (2016YFC0201600), 安徽省自然科学基金 (1608085MD78), 国家海洋局近岸域生态环境重点实验室资助项目 (201802) 和 2016 年高校优秀青年人才支持计划重点项目 (gxyqZD2016274).

Supported by the National Key R&D Program of China (2016YFC0201600), Natural Science Foundation of Anhui Province (1608085MD78), The Key Laboratory for Ecological Environment in Coastal Areas, State Oceanic Administration (201802) and Key Projects of Anhui Province University Outstanding Youth Talent Support Program (gxyqZD2016274).

** 通讯联系人, Tel: 0551-63603714, E-mail: wrw@ustc.edu.cn

Corresponding author, Tel: 0551-63603714, E-mail: wrw@ustc.edu.cn

PM₁₀ and gaseous phases, especially for the high molecular weight PAHs. PAH partitioning between PM₁₀ and gaseous phases was dominated by the absorption behavior. Individual PAHs exhibitd different dominant distribution due to their different chemical affinities and vapor pressures.

Keywords: coal-fired power plant, gas, PAHs, PM₁₀, gaseous phases, characteristics.

煤炭是我国最主要的一次能源, 占我国一次能源消费总量的 70% 以上. 多环芳烃(PAHs) 是一类由 2—7 个苯环组成的有机化合物, 由于其在环境中普遍存在, 并具有致癌、致畸和致突变的特点, 因此受到学者的广泛关注^[1]. 人体接触 PAHs 的途径: 一是摄入受 PAHs 污染的食物; 二是人体暴露在外的皮肤接触到含 PAHs 污染物^[2]. 有报道研究表明: 职业接触 PAHs 的人群患肺、皮肤和膀胱癌的风险过高^[3]; 还有相关报道称空气中含有过量的 PAHs 会对儿童神经发育产生影响, 造成发育迟缓、动脉硬化等风险^[4].

环境中 PAHs 主要来自于自然源和人为活动源的释放. 在人为活动来源中, 来自各种燃煤工业锅炉是排放 PAHs 的主要因素^[5]. 有报道称广州市空气中 20%—30% 的 PAHs 来自于燃煤锅炉, 尽管现在的大多燃煤锅炉都安装了除尘装置, 这些除尘装置能够去除 99% 以上的大颗粒, 但一些细小的颗粒物(如粒径小于 10 μm 的 PM₁₀) 不能去除. 它们可通过人体呼吸系统吸入, 危害人体支气管、肺和呼吸道等, 环境中的 PAHs 主要是随气相和颗粒相一起释放到大气中^[6], 因此全面了解颗粒相和气相中 PAHs 的分布和赋存特征对于准确评价人体健康、大气环境质量等信息非常重要.

本文通过采集安徽省淮南市 3 个发电厂区锅炉中的气态和颗粒态样品, 探讨不同燃煤锅炉对多环芳烃排放的影响; 研究多环芳烃在可吸入颗粒物和气相中的分配机制; 为了解多环芳烃在燃煤电厂的排放特征提供了一定见解, 有助于评估多环芳烃其对人类健康和环境的影响提供基础数据.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 样品采集和处理

本次样品采集于安徽淮南的 3 个燃煤发电厂锅炉 (HPA, HPB 和 HPC). 烟道气样品是从 3 个发电厂的 6 个电站锅炉的烟囱中收集的, 6 个电锅炉分别用 HPA-1、HPA-2、HPA-3、HPB-1、HPB-2 和 HPC-1 表示, 每台锅炉和大气污染控制设施的基本信息见表 1. 在取样前, 所有过滤器在 500 °C 煅烧 5 h, 清除残留的有机污染物. 聚氨酯泡沫塞预先用 200 mL 二氯甲烷 (DCM) 索氏提取 48 h 后, 用干净的铝箔包装. 利用自动等速采样系统收集烟道气样品, 采样点选取在烟囱监测孔中, 在取样过程中, 采样探头放在面对烟气流动方向, 使用聚氨基甲酸乙酯泡沫 (PUF) 收集气相样品. 颗粒样品的采集使用 49 mm 直径的玻璃纤维滤膜, 采样完成后, PUF 放入棕色瓶中冷冻保存; 玻璃滤膜 48 h 后再称重, 重量法求得颗粒物的质量, 然后用铝箔包裹放置在冰箱中保存.

表 1 锅炉、烟气和大气污染控制设施基本信息

Table 1 Basic information for the CFUBs, flue gas and APCD conditions and flue gas

锅炉 Boiler	锅炉类型 Boiler type	锅炉容量 Boiler capacity	大气污染 控制设施 APCDs	烟气流速 Flue gas flow rate/ (m·s ⁻¹)	烟气温度 Flue gas temperature/°C
HPA-1	亚临界	300 MW	ESP	8.7	69.4
HPA-2	亚临界	300 MW	ESP	11.4	67.2
HPA-3	亚临界	600 MW	ESP+WFGD	9.3	72.3
HPB-1	亚临界	600 MW	ESP	9.8	74.6
HPB-2	亚临界	600 MW	ESP+WFGD	7.9	68.5
HPC-1	超临界	600 MW	ESP+WFGD	10.1	73.8

ESP, 静电除尘器 Electrostatic precipitator; WFGD, 湿法脱硫装置 Wet method desulfurization

1.2 样品测试分析

实验用的所有玻璃器皿进行预加热至 450 °C. 在索氏提取前, 内标化合物 (氘代芘-D₁₀) 被添加到过滤器和 PUF 样品中. 索氏抽提 48 h 后, 抽提物经旋转蒸发器浓缩后采用硅胶氧化铝复合柱进行分离, 得到烷烃、芳烃和极性组分, 芳烃组分用氮气浓缩到 1 mL, 然后用气相色谱-质谱联用仪, GC6890 and

MSD6973 (GC-MS) 测试分析. 测试条件如下: DB-5MS 石英毛细管色谱柱 (30 m×0.25 mm, 膜厚度为 0.25 mm), 升温程序如下: 60 ℃ 下保留 3 min, 然后以 5 ℃·min⁻¹ 的速率升至 200 ℃, 再以 2 ℃·min⁻¹ 升到 250 ℃, 最后升至 290 ℃, 保留 5 min, 选择离子监测模式 (SIM) 检测, 1 μL 不分流进样. 载气为高纯 He (流速 1 mL·min⁻¹), 质谱电离方式: EI 源, 离子源温度为 270 ℃, 电压为 70 eV, 电流为 350 μA, 扫描范围为 50—500 m/z, 扫描频率为 1.5 scan·s⁻¹.

1.3 质量保证与控制

每做 4 个样品做一组平行样, 实验室空白和加标回收率, 在空白实验中多环芳烃同系物检测到较低水平 (3%—11%), 在气相中加标回收率在 68%—105%, PM₁₀ 中回收率为 71%—113%, 方法检测限为 0.001—0.004 ng·g⁻¹ 在可接受的范围以内.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 燃煤电厂烟气 PM₁₀ 相和气相 PAHs 的残留特征

表 2 列出了 6 台电厂燃煤锅炉烟气中气相和 PM₁₀ 相 PAHs 的质量浓度. 由表 2 可知, 16 种 PAHs 在 PM₁₀ 相和气相中的质量浓度范围分别为 2.9—7.5 μg·m⁻³ 和 6.0—15.1 μg·m⁻³. 另外, 16 种 PAHs 在 PM₁₀ 相中的质量浓度大小分别为 HPA-1>HPA-2>HPB-1>HPA-3>HPB-2>HPC-1; 在气相中的质量浓度大小分别为 HPA-1>HPA-2>HPB-1>HPB-2>HPA-3>HPC-1. 本课题组之前研究结果表明, 该电厂进料煤的物化性质并无明显区别^[7]. 因此, PAHs 的质量浓度受燃煤锅炉炉型与燃烧条件的影响比较显著, 如 16 种 PAHs 的 PM₁₀ 相质量浓度范围在 600 MW 燃煤锅炉 (HPA-3, HPB-1, HPB-2 和 HPC-1) 为 2.9—5.3 μg·m⁻³, 气相质量浓度范围为 6.0—11.8 μg·m⁻³, 很明显低于 300 MW 燃煤锅炉 (HPA-1 和 HPA-2), 其 PM₁₀ 相质量浓度范围为 6.5—7.5 μg·m⁻³, 气相质量浓度范围为 12.9—15.1 μg·m⁻³ (见表 2). 由表 2 还可以得出, 超临界锅炉 (HPC-1) 释放的 PAHs 质量浓度要低于其他亚临界锅炉, 因为超临界锅炉的高温度高压运行, 底煤燃烧更充分, 从而烟气样品中的 PM₁₀ 的碳含量也较低. 其中 HPB-1 锅炉比 HPA-3 和 HPB-2 锅炉少配备了石膏烟气湿法脱硫装置, 导致其气相和 PM₁₀ 相的 PAHs 浓度水平都很高. 此外, 由图 1 中得出所有烟气样品中存在着高比例气相 PAHs, 说明静电除尘器 (ESP) 在气相 PAHs 清除效率较低.

表 2 烟气样品中 PM₁₀ 相和气相 PAHs 的浓度
Table 2 Concentrations of PAHs, PM₁₀, and gas-phase PHAs for the samples

多环芳烃 PAHs	PM ₁₀ 相浓度						气相浓度					
	PM ₁₀ Phase concentration/(μg·m ⁻³)						Gas phase concentration/(μg·m ⁻³)					
	HPA-1	HPA-2	HPA-3	HPB-1	HPB-2	HPC-1	HPA-1	HPA-2	HPA-3	HPB-1	HPB-2	HPC-1
萘	0.43	0.29	0.32	0.27	0.22	0.17	7.3	6.1	3.9	5.3	4.9	3.2
苊	0.34	0.32	0.28	0.23	0.26	0.18	1.5	1.2	0.96	0.77	0.72	0.59
二氢苊	0.25	0.23	0.19	0.15	0.17	0.13	0.80	0.79	0.29	0.57	0.31	0.28
芴	0.29	0.18	0.17	0.14	0.14	0.12	0.96	1.1	0.22	0.54	0.96	0.25
蒽	0.31	0.31	0.16	0.19	0.20	0.12	1.3	0.96	0.45	1.5	0.38	0.57
菲	0.17	0.19	0.11	0.16	0.15	0.09	1.2	0.81	0.40	1.7	0.31	0.36
荧蒽	0.93	1.0	0.89	0.87	0.61	0.45	0.48	0.52	0.24	0.37	0.18	0.18
芘	0.77	0.87	0.69	0.58	0.38	0.28	0.42	0.48	0.22	0.31	0.15	0.18
苯并[a]蒽	0.5	0.36	0.43	0.44	0.37	0.32	0.34	0.31	0.21	0.15	0.13	0.13
屈	0.47	0.47	0.22	0.29	0.28	0.18	0.30	0.24	0.13	0.09	0.09	0.09
苯并[b]荧蒽	0.63	0.51	0.25	0.38	0.16	0.19	0.11	0.09	0.03	0.09	0.02	0.03
苯并[k]荧蒽	0.47	0.37	0.19	0.33	0.18	0.16	0.08	0.11	0.02	0.11	0.03	0.03
苯并[a]芘	0.41	0.31	0.13	0.29	0.13	0.10	0.13	0.08	0.03	0.09	0.05	0.05
二苯并[a,h]蒽	0.52	0.35	0.16	0.23	0.12	0.11	0.06	0.05	0	0.06	0.03	0.02
茚并[1,2,3-cd]芘	0.55	0.38	0.16	0.29	0.11	0.14	0.06	0.08	0.03	0.09	0	0
苯并[g,h,i]芘	0.41	0.31	0.17	0.44	0.11	0.12	0.09	0.06	0.02	0.08	0.02	0.02
PAHs 总量	7.5	6.5	4.5	5.3	3.6	2.9	15.1	12.9	7.2	11.8	8.3	6.0
PM ₁₀ /(mg·m ⁻³)	17	17	10	16	11	11						
OC/%	5.3	4.5	3.4	4.1	3.6	3.8						
EC/%	2.8	3.0	3.0	2.9	2.6	2.6						

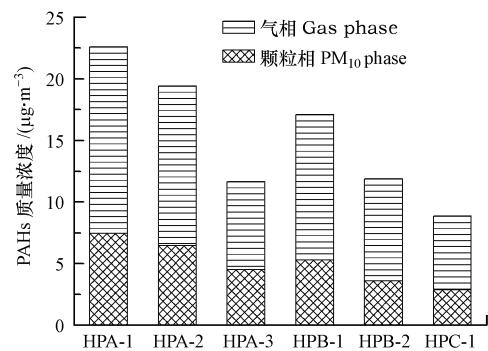


图1 不同锅炉烟气中 PM₁₀相和气相 PAHs 的浓度

Fig.1 Variations of PM₁₀- and gas-phase PAH concentrations at different sampling sites

2.2 燃煤电厂烟气 PM₁₀相和气相 PAHs 的赋存特征

将 16 种 PAHs 按照环数的不同分为 2—3 环,4 环和 5—6 环 PAHs,从图 2a 可知 PM₁₀相中 PAHs 主要为中分子量(4 环)和高分子量 5—6 环(如:荧蒹,芘和苯并[*b*]荧蒹),分别占总 PAHs 的 35.8%—49.3%和 16.2%—27.3%. 现有的研究也有结果表明 PM₁₀相中高分子量 PAHs 所占比重较高^[8-11]. 由图 2b 可知,与 PM₁₀相相比,气相 PAHs 主要为低分子量 PAHs,主要分布在 2—3 环,而在 4—6 环上含量明显较少(例如:萘,蒽和苝). 这可能是因为高蒸汽压力下小分子 PAHs 更容易挥发,另外在高压下悬浮微粒表面的小分子 PAHs 容易发生解吸而进入气相中^[12-13]. 已知 HPA-1,HPA-2 和 HPB-1 锅炉的容量不同,HPA-3,HPB-2 和 HPC-1 锅炉的型号不同,由图 2 可知,它们却有相似的 PAHs 分布模式,得出锅炉类型和燃烧条件对 PAHs 在 PM₁₀相和气相中的分布影响很小. 由表 2 得知,配备了石膏烟气湿法脱硫装置的 HPA-3,HPB-2 和 HPC-1 锅炉释放出的 PAHs 中 5 环和 6 环 PAHs 的所占比重较小,而没有脱硫装置的 HPA-1,HPA-2 和 HPB-1 锅炉释放的高分子量 PAHs 所占比重较大. 这一结论表明脱硫装置有效地提高了高分子 PAHs 的去除率. 之前许多研究^[14]也验证了这一结论的正确性,例如,研究者在石膏中发现了高含量的 PAHs,具有 5 环和 6 环的 PAHs 所占比重高达 41.8%^[15];另外有报道称,当把石膏分馏为富含碳、未燃碳和富含石灰的分馏时,未燃烧碳分馏中检测到大量 PAHs,占总量的 74%—129%^[16],而且这一部分主要由 2 环、3 环和 4 环 PAHs 组成,而在富含石灰的分馏中检测到的大部分是 5 环和 6 环 PAHs^[17]. 本文检测到石膏的表面积为 9.4 m²·g,表明 PAHs 的清除可能是由于大的表面积的多孔石灰石的吸附造成的. 以上研究皆证实了烟气脱硫装置有一个较好的 PAHs 去除效果,特别是对于高分子量的 PAHs. 但是 PAHs 的去除机理究竟是熟石灰还是石膏表面积的“吸附效应”这一点仍然存在争议. 所以,为进一步了解烟气脱硫过程中 PAHs 的产生和演化机制,需要进一步开展工作.

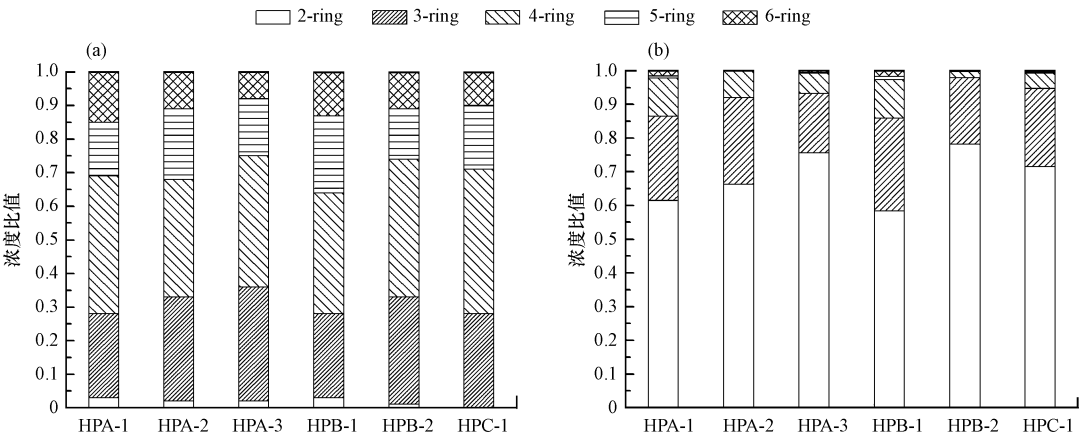


图2 PM₁₀相(a)和气相 PAHs (b)浓度的环数分布

Fig.2 PAH distributions with different rings in a) PM₁₀ phase, and b) gas phase

2.3 烟气中 PAHs 的气-固相分配

PAHs 的气固相分配可以通过气固分配系数 $K_p(\text{m}^3 \cdot \mu\text{g}^{-1})$ 来量化,由下式给出:

$$K_p = (C_p / \text{PM}) / C_g \tag{1}$$

式中, C_p 和 C_g 分别是颗粒物和气相中 PAHs 的质量浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), PM 是总悬浮颗粒的质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$), 此公式用 PM_{10} 的质量浓度替代总悬浮颗粒物质量浓度.

式(2)表示 K_p 与 PAHs 异构体过饱和蒸汽压 (P_L^0) 和正辛醇-空气分配系数 (K_{OA}) 之间的关系, 其中 P_L^0 值按照初始温度计算.

$$\lg K_p = m_r \lg P_L^0 + b_r \tag{2}$$

$$\lg K_p = m \lg K_{OA} + b \tag{3}$$

式中, K_p 为气固分配系数, m_r , m , b_r 和 b 为常数, 大小与有机物种类和颗粒物性质有关.

图 3 表现出 $\lg K_p$ 对 $\lg P_L^0$ 的线性回归结果. 很明显, 斜率的范围为 $-0.27 \sim -0.32$, 这表明 PM_{10} 相及气相中 PAHs 分布未到达平衡状态.

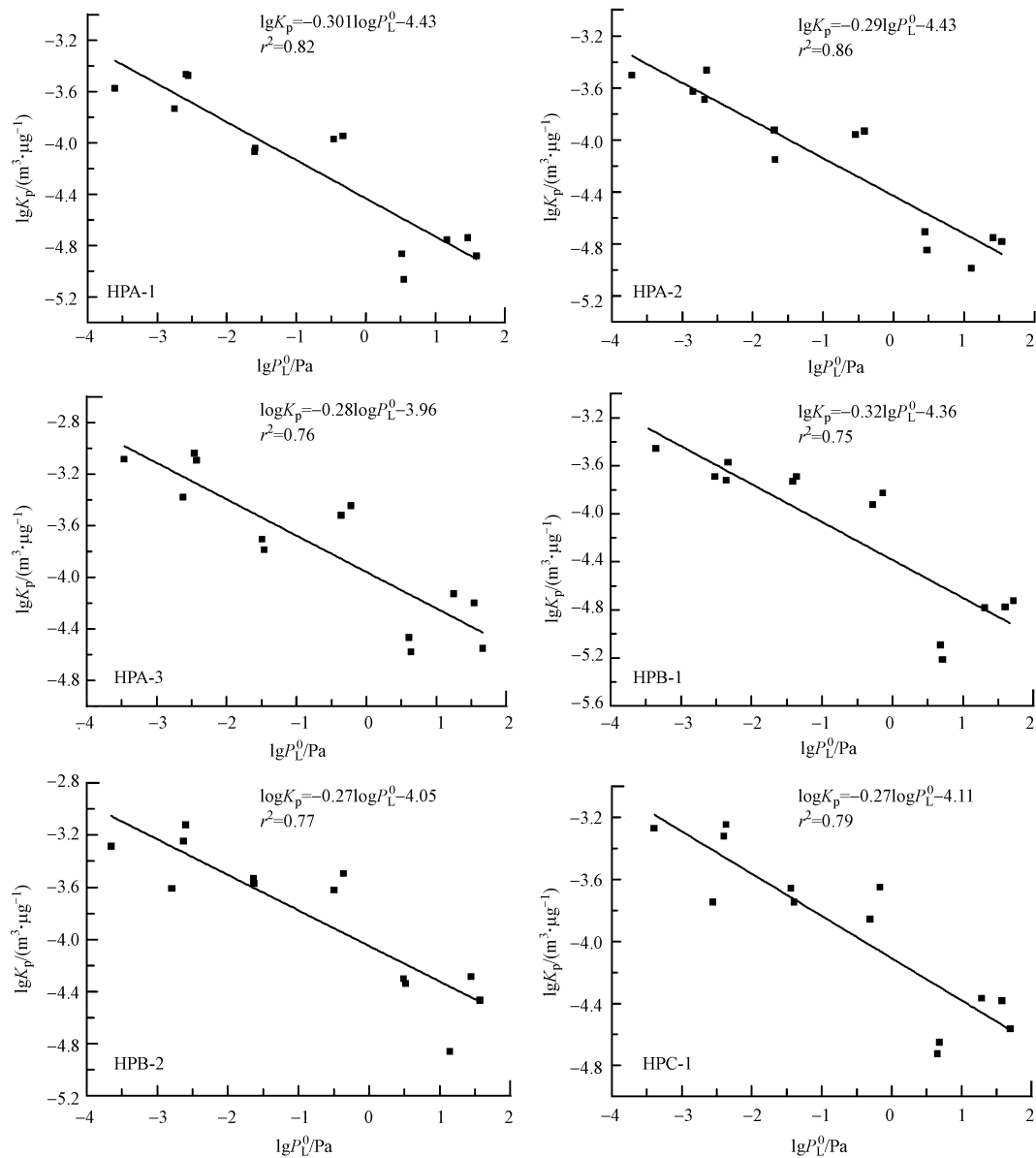


图 3 不同锅炉烟气中 PAHs 得出的 $\lg K_p$ 和 $\lg P_L^0$ 的线性关系

Fig.3 Dependence of $\lg K_p$ on $\lg P_L^0$ between samples at different sites

图 3 还说明了是吸收作用而不是吸附作用主导了废气中 PM_{10} 相与气相之间的 PAHs 分配. 这是因为气体的分配机制与 m_r 的极值密切相关: 斜率大于 -0.6 是因为具有高内聚能的吸收占据主导地位, 而斜率小于 -1 是因为强力吸附剂的作用^[18]. 还有研究报道了木材燃烧产生的 PAHs, 室内作物残渣燃烧产生的 PAHs^[19] 以及柴油尾气, 汽车尾气和焦油厂废气^[20] 中的 PAHs 都有类似的结果. 一些研究表明 m_r 偏差了 -1 的值也可能是由于采样期间的温度变化, 不可交换性, 采样局限性等因素的影响而产生的^[21]. 因此偏离 -1 的 m_r 值不一定意味着它处于非平衡状态. 据报道, 由吸收作用主导的分配行为与有机碳之间有更大的关联, 而吸附行为则更多地与表面积和黑碳含量相关^[22]. 由图 4 可见, PM_{10} 相中的 PAHs 在 BC 与 OC 阶段的含量之间显然呈正相关, 从而支撑了吸收优势这一结论.

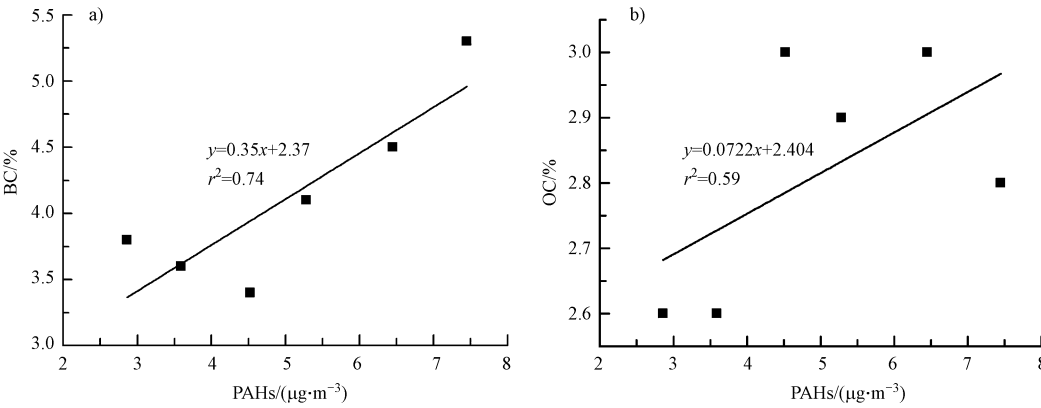


图 4 PM_{10} 相中的 PAHs 与 BC 与 OC 间的相关性
Fig.4 Correlation between PAHs and BC, OC in PM_{10} phase

有研究表明^[11], 当吸收作用主导有机化合物的气相和颗粒相分配时, 正辛醇-空气分配系数 (K_{OA}) 比 P_L^0 能更好地描述气相与颗粒相的分配行为. 公式 (3) 表述了 $\lg K_p$ 和 $\lg K_{\text{OA}}$ 之间的关系, 其中基于取样温度计算了 PAH 异构体的 K_{OA} ^[23]. 由图 5 所示, r^2 值范围从 0.73 到 0.86, 所有 6 个位点都呈现正线性相关性, 此外, 这些回归模型的斜率 (范围: 0.30—0.35) 都小于 0.6. 这一结果进一步表明该过程中吸收作用占主导地位.

2.4 实测 K_p 值与估算 K_p 值的比较

目前有两种模型可以计算 K_p , 第一组如方程式 4 假设颗粒中的所有有机物都可用于吸收的气相 PAHs^[24]. 第二组如方程式 (5) 所示涉及整体 K_p , 同时考虑有机物质和烟灰相的影响^[25]:

$$\lg K_{p, \text{OM}} = \lg K_{\text{OA}} + \lg f_{\text{OM}} - 11.91 \tag{4}$$

$$K_{p, \text{OM+EC}} = f_{\text{OM}} \frac{\zeta_{\text{OC}}}{\zeta_{\text{OM}}} \frac{\text{MW}_{\text{OC}}}{\text{MW}_{\text{OM}}} \frac{1}{10^{12}} K_{\text{OA}} + f_{\text{EC}} \frac{\alpha_{\text{EC}}}{\alpha_{\text{AC}}} \frac{1}{10^{12}} K_{\text{SA}} \tag{5}$$

$$\lg K_{\text{SA}} = -0.85 \lg P_L^0 + 8.94 - \lg (998 / \alpha_{\text{EC}}) \tag{6}$$

其中 f_{OC} ($f_{\text{OM}} = 1.5 f_{\text{OC}}$) 和 f_{EC} 分别是 PM_{10} 相中有机碳和元素碳的单一质量分数; MW_{OC} 和 MW_{OM} 分别为有机物和辛醇的分子量; ζ_{OC} 和 ζ_{OM} 分别是有机物和辛醇中 PAHs 的活度系数; K_{OA} 和 K_{SA} 是辛醇和元素碳的空气分配系数; 式 (6) 通过过冷饱和蒸气压 (P_L^0) 和元素碳比表面积 (α_{EC}) 来计算 K_{SA} 值. 将这些值与通过应用方程式 (4) 和 (5) 计算得出的 K_p 值进行比较. 其中假设 $\text{MW}_{\text{OC}} / \text{MW}_{\text{OM}} = \zeta_{\text{OC}} / \zeta_{\text{OM}} = \alpha_{\text{EC}} / \alpha_{\text{AC}} = 1$ ^[26]. 实测 K_p 值与估算 K_p 值对数之间的相关性比较如图 6 所示.

由图 6 可以看出, $\lg K_{p, \text{OM}}$ 和 $\lg K_{p, \text{OM+EC}}$ 都与实测 $\lg K_p$ 具有明显的相关性 (r^2 的范围从 0.73 到 0.86). 此外, $\lg K_p$ 和 $\lg K_{p, \text{OM}}$ 之间的回归斜率高于 $\lg K_p$ 和 $\lg K_{p, \text{OM+EC}}$ 之间的斜率, 后者更接近于 1. 由图 6 还可以看出, 芴 (Fluo), 吡啶 (Pyr), 苯并 [a] 蒽 (BaA) 和苯并 [k] 荧 (Chr) 锅炉所测量得的 $\lg K_p$ 更接近到 $\lg K_{p, \text{OM}}$, 而苯并 [a] 芘 (BaP) 和苯并 [g, h, i] 芘 (BghiP) 的 $\lg K_p$ 值更接近 $\lg K_{p, \text{OM+EC}}$. 这些结果进一步证明了吸收与吸附两个过程在燃烧时同时发生. 说明单个 PAHs 异构体显示出不同的主导分配机制可能是由于它们之间不同的化学亲和力和蒸气压而造成的. 另外有报道称, 当气-固分配机制存在差异时, 不同 PAHs

在大气中的稳定性显著不同. 此外, 这些 PAHs 存在不同平衡时间尺度可能是另一个导致 $K_{p,OM}$ 和 $K_{p,OM+EC}$ 值差异的原因^[26]. 因此, 在对气相/颗粒相分配过程进行建模时, 应单独分析 PAHs 单体.

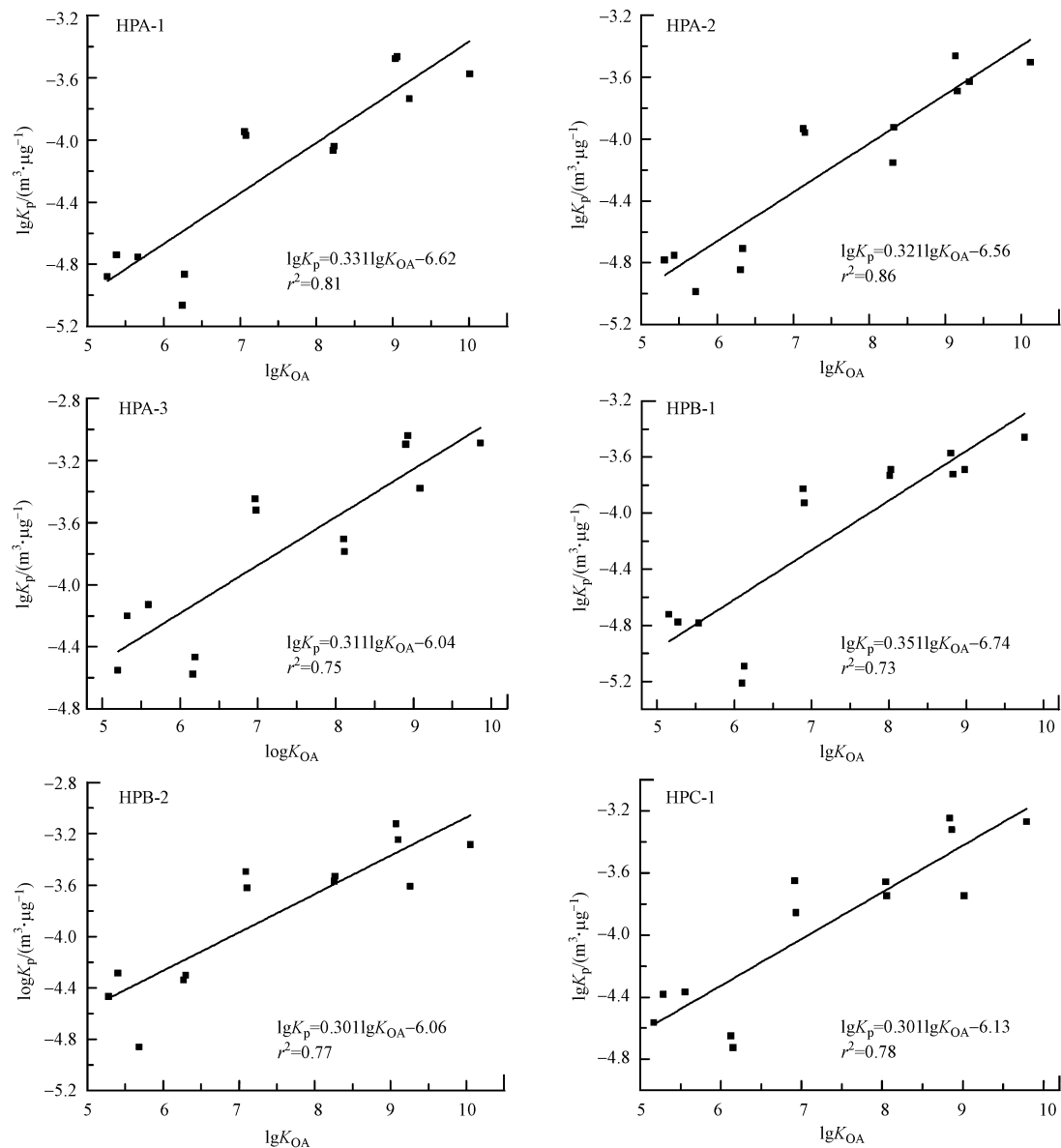


图5 不同锅炉烟气中 PAHs 得出的 $\lg K_p$ 和 $\lg K_{OA}$ 的线性关系

Fig.5 Dependence of $\lg K_p$ on $\lg K_{OA}$ between samples at different sites

3 结论 (Conclusion)

- (1) 16 种 PAHs 在 PM_{10} 相和气相中的质量浓度范围分别为 $2.9\text{--}7.5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $6.0\text{--}15.1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. PAHs 的质量浓度受燃煤锅炉炉型与燃烧条件的影响十分显著, 静电除尘器 (ESP) 在气相 PAHs 清除效率较低.
- (2) PM_{10} 相中 PAHs 主要为中分子量 4 环和高分子量 5 环, 分别占总 PAHs 的 35.8%—49.3% 和 16.2%—27.3%, 与 PM_{10} 相相比, 气相 PAHs 主要为低分子量 PAHs, 主要分布在 2—3 环, 而在 4—6 环上含量明显较少.
- (3) 锅炉类型和燃烧条件对 PAHs 在 PM_{10} 相和气相中的分布影响很小. 脱硫装置有效地提高了高分子 PAHs 的去除率; PM_{10} 相及气相中 PAHs 分布不均衡, 吸收作用主导了废气中 PM_{10} 相与气相之间的

PAHs 分配;PAHs 单体因具有不同的化学亲和力和蒸气压,导致其气-固分配行为显示出不同的机制.

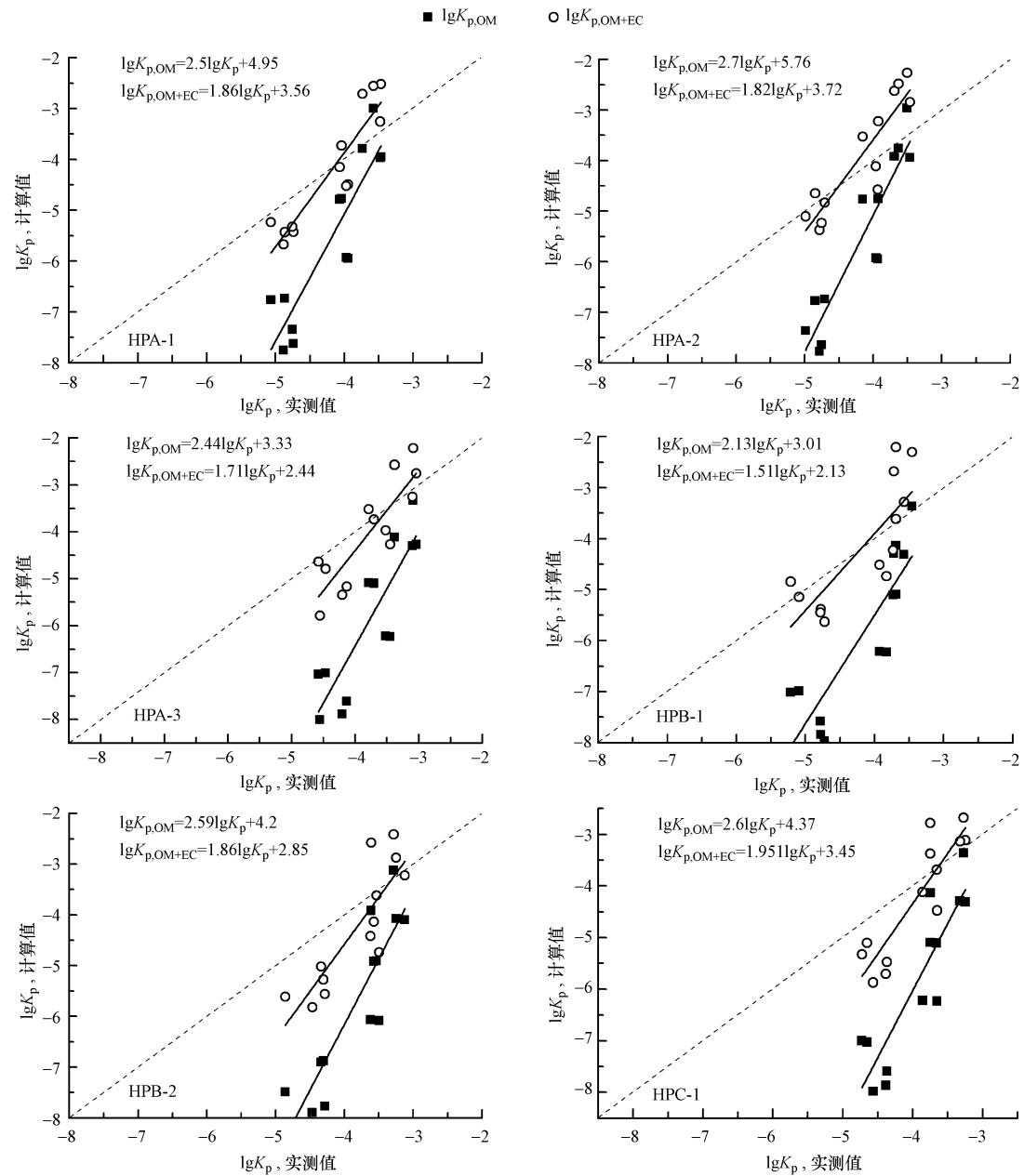


图 6 不同锅炉实测 K_p 值与估算 K_p 值的比较.

Fig.6 The comparison of logarithms of measured and estimated K_p between samples at different sites

参考文献 (References)

[1] 王超,张霖琳,刀诤,等.京津冀地区城市空气颗粒物中多环芳烃的污染特征及来源[J].中国环境科学,2015,35(1):1-6.
WANG C, ZHANG L L, DAO X, et al. Pollution characteristics and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates of Beijing-Tianjin-Hebei Region, China[J]. China Environmental Science, 2015, 35(1): 1-6(in Chinese).

[2] 杨成阁,胡菁,郭军,等.贵阳市冬、夏季PM2.5中多环芳烃污染特征及来源解析[J].环境化学,2014,33(1):161-162.
YANG C G, HU J, G J, et al. Characteristics and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM2.5 in Winter and Summer in Guiyang [J]. Environmental Chemistry, 2014, 33 (1): 161-162(in Chinese).

[3] HUANG H, XING X, ZHANG Z, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in multimedia environment of Heshan coal district, Guangxi: distribution, source diagnosis and health risk assessment [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2016, 38 (5): 1169-1181.

- [4] 张小凤, 文雪琴, 杨亚丽. 不同变质程度煤中夹矸中多环芳烃的分布特征[J]. 煤炭技术, 2016, 35(11): 180-182.
ZHANG X F, WEN X Q, YANG Y L. Distribution characteristic of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different coal rank of coals gangue[J]. Coal Technology, 2016, 35(11): 180-182 (in Chinese).
- [5] ROTA M, BOSETTI C, BOCCIA S, et al. Occupational exposures to polycyclic aromatic hydrocarbons and respiratory and urinary tract cancers: An updated systematic review and a meta-analysis to 2014[J]. Archives of Toxicology, 2014, 88(8): 1479-1490.
- [6] CABRERIZOA, GALBAN - MALAGON C, DEL VENTO S, et al. Sources and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Antarctic and Southern Ocean atmosphere[J]. Global Biogeochemical Cycles, 2014, 28(12): 1424-1436.
- [7] 李英红, 饶志国, 谭吉华, 等. 兰州大气细颗粒物中多环芳烃污染特征及来源分析[J]. 环境科学, 2016, 37(7): 2428-2435.
LI Y H, RAO Z G, TAN J H, et al. Characteristics and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in fine particulate matter in Lanzhou [J]. Environmental Science, 2016, 37(7): 2428-2435 (in Chinese).
- [8] 赵雪艳, 任丽红, 姬亚芹, 等. 重庆主城区春季大气 PM₁₀ 及 PM_{2.5} 中多环芳烃来源解析[J]. 环境科学研究, 2014, 27(12): 1395-1402.
ZHAO X Y, REN L H, JI Y Q, et al. Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in spring atmosphere PM₁₀ and PM_{2.5} in Chongqing Urban Area[J]. Environmental Science Research, 2014, 27(12): 1395-1402 (in Chinese).
- [9] 王丽, 王利军, 史兴民, 等. 西安市地表灰尘中多环芳烃分布特征与来源解析[J]. 环境科学, 2016, 37(4): 1279-1286.
WANG L J, WANG L J, SHI X M, et al. Characteristics and sources of PAHs in surface dust of Xi'an[J]. Environmental Science, 2016, 37(4): 1279-1286 (in Chinese).
- [10] MA Y H, SUW, WANG Q H, et al. Discharge and disposal of coking residue and distribution characteristics of PAHs in it[J]. Applied Mechanics and Materials. Trans Tech Publications, 2014, 448: 448-452.
- [11] SONG J, LIU Y. Prediction of polycyclic aromatic hydrocarbons from vehicle exhaust emission and coal combustion based on grey model GM (1, 1)[J]. Journal of Computational and Theoretical Nanoscience, 2016, 13(9): 6377-6381.
- [12] QIN L, ZHANG Y, HAN J, et al. Influences of waste iron residue on combustion efficiency and polycyclic aromatic hydrocarbons release during coal catalytic combustion[J]. Aerosol Air Qual. Res, 2015, 15: 2720-2729.
- [13] WU D, WANG Z, CHEN J, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmospheric PM_{2.5} and PM₁₀ at a coal-based industrial city: Implication for PAH control at industrial agglomeration regions, China[J]. Atmospheric Research, 2014, 149: 217-229.
- [14] WANG Y, XU Y, CHEN Y, et al. Influence of different types of coals and stoves on the emissions of parent and oxygenated PAHs from residential coal combustion in China[J]. Environmental Pollution, 2016, 212: 1-8.
- [15] LIU G, NIU Z, VAN NIEKERK D, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from coal combustion: emissions, analysis, and toxicology//Reviews of environmental contamination and toxicology[M]. New York: Springer 2008: 1-28.
- [16] BAYARD R, BARNA L, MHJOUR B, et al. Influence of the presence of PAHs and coal tar on naphthalene sorption in soils[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2000, 46(1): 61-80.
- [17] VAN METRE P C, MAHLER B J. Contribution of PAHs from coal-tar pavement sealcoat and other sources to 40 US lakes[J]. Science of the Total Environment, 2010, 409(2): 334-344.
- [18] ROGERS S W, ONG S K, MOORMAN T B. Mineralization of PAHs in coal-tar impacted aquifer sediments and associated microbial community structure investigated with FISH[J]. Chemosphere, 2007, 69(10): 1563-1573.
- [19] SUN Y Z, FAN J S, QIN P, et al. Pollution extents of organic substances from a coal gangue dump of Jiulong Coal Mine, China[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2009, 31(1): 81-89.
- [20] LEE R G M, CEMAN P, JONES J L, et al. Emission factors and importance of PCDD/Fs, PCBs, PCNs, PAHs and PM₁₀ from the domestic burning of coal and wood in the UK[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(6): 1436-1447.
- [21] WANG X W, ZHONG N N, HU D M, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) pollutants in groundwater from coal gangue stack area: characteristics and origin[J]. Water Science and Technology, 2009, 59(5): 1043-1051.
- [22] METRE P C V, MAHLER B J, WILSON J T. PAHs underfoot: Contaminated dust from coal-tar sealcoated pavement is widespread in the United States[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 43(1): 20-25.
- [23] QIN L, HAN J, HE X, et al. The emission characteristic of PAHs during coal combustion in a fluidized bed combustor[J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2014, 36(2): 212-221.
- [24] MAHLER B J, METRE P C V, CRANE J L, et al. Coal-tar-based pavement sealcoat and PAHs: implications for the environment, human health, and stormwater management[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46: 3039-3045.
- [25] MACKAY A A, GSCHWEND P M. Enhanced concentrations of PAHs in groundwater at a coal tar site[J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(7): 1320-1328.
- [26] ANTIZA-LADISLAO B, LOPEZ-REAL J, BEK A J. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an aged coal tar contaminated soil under in-vessel composting conditions[J]. Environmental Pollution, 2006, 141(3): 459-468.