

无机盐添加剂对蚊香燃烧产物中多环芳烃分布规律的影响

周宏仓, 宋园园, 陆建刚, 李红双, 蔡华侠

(南京信息工程大学环境科学与工程学院, 南京 210044)

摘要:研究了3种无机盐添加剂(NaCl 、 Na_2CO_3 和 CaCO_3)对蚊香燃烧烟气和灰烬中多环芳烃(PAHs)分布规律的影响,采用GC-MS方法分析样品中16种优控PAHs的含量.结果表明,未加添加剂时蚊香烟气中16种PAHs均有检出,其中萘最大($3.109 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$),其次为菲($1.230 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)、二氢茈($0.495 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)和荧蒽($0.311 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$),以2~3环PAHs为主,约占PAHs总排放因子的86.0%;灰烬中也以2~3环PAHs为主,但排放总量仅为烟气中的4.7%.添加 NaCl 和 Na_2CO_3 未能起到降低烟气中PAHs排放的作用,甚至导致烟气中PAHs总排放因子和毒性当量出现不同程度增加.而 CaCO_3 降低蚊香烟气中PAHs排放的效果最佳.随着 CaCO_3 添加量的增加,2~3环PAHs在烟气与灰烬中份额的比值明显增加,而5~6环PAHs在烟气与灰烬中份额的比值明显减少.摩尔分数为2.0%的 CaCO_3 在降低蚊香烟气中PAHs总排放因子和毒性当量方面作用最显著,其PAHs总排放因子较未加添加剂时降低了1.8%,毒性当量浓度降低了86.6%.

关键词:蚊香;多环芳烃;添加剂;排放因子;毒性当量

中图分类号:X511 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)09-2010-07

Influence of Inorganic Additives on the Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Smoke and Ash from Mosquito Coils Burning

ZHOU Hong-cang, SONG Yuan-yuan, LU Jian-gang, LI Hong-shuang, CAI Hua-xia

(School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: The influence of inorganic additives (NaCl , Na_2CO_3 and CaCO_3) on the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the smoke and ash from mosquito coils burning was studied. GC-MS technique was applied to analyze the contents of 16 priority-controlled PAHs recommended by US EPA. The results show that 16 priority-controlled PAHs are detected in the smoke of mosquito coil without additives, characterized by the predominance of 2- to 3-ring PAHs, which are ranked as $\text{NaP}(3.109 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}) > \text{Phe}(1.230 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}) > \text{AcP}(0.495 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}) > \text{FluA}(0.311 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$; the emission factors in the ash are also predominated by 2- to 3-ring PAHs, but the total PAHs emission factors in the ash are only 4.7% of those in the smoke. NaCl and Na_2CO_3 additives can not decrease the emission of PAHs but promote total emission factors and TEQ of PAHs in the smoke of mosquito coils increase remarkably. The best additive in this study is CaCO_3 . With the increase of the addition of CaCO_3 , the proportion for 2- to 3-ring PAHs in the smoke increases remarkably than that in the ash, while the status reverse for 5- to 6-ring PAHs. CaCO_3 with mole fraction of 2.0% has the most excellent property to decrease total emission factors and TEQ of PAHs in the smoke of mosquito coils, and the total emission factors and TEQ of PAHs decrease 1.8% and 86.6% respectively compared with the control.

Key words: mosquito coil; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); additive; emission factor; toxic equivalent

据美国国立卫生研究院报道:人均每天大约有80%的时间在室内度过,因此,室内空气品质对人体健康的影响值得重视.室内空气中的有害成分不仅来自室外,有相当部分也来自室内人为活动,如吸烟、燃煤、燃柴、烹饪等^[1~5].夏季广泛使用的蚊香也是一种导致室内空气严重污染的重要因素.蚊香燃烧会产生多种污染物,对环境和人类健康影响较大的有CO、颗粒物、重金属、多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)等^[6~10].虽然PAHs产生的量与常规污染物相比^[11]少,但是因其具有强致癌、致畸、致突变作用,并具有较强的生物累积性,所以随着人们认识的深化,也日益得到关注^[11~13].

迄今为止,关于蚊香燃烧过程中PAHs排放的报道并不多见.1987年,杨貌端^[7]首次采用荧光分光光度法从蚊香烟气中检测出了强致癌物苯并[a]芘.随后,Endo等^[8]、Liu等^[9]先后在蚊香烟气中鉴别出苯并[a]芘、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[g, h, i]芘等致癌性PAHs.而笔者最近的研究发现^[14,15]:市售有烟蚊香燃烧烟气中US EPA推荐的

收稿日期:2009-11-03;修订日期:2010-01-18

基金项目:国家自然科学基金项目(50608040);江苏省科技支撑计划(工业)项目(BE20090165);教育部留学回国人员科研启动基金项目;2006年江苏省高校“青蓝工程”优秀青年骨干教师项目

作者简介:周宏仓(1972~),男,博士,副教授,主要研究方向为大气污染控制, E-mail: zhouhongcang@163.com

16 种优控 PAHs 均能检测到,且 PAHs 不仅存在于蚊香烟气中,其原料及燃烧后的灰烬也同样检测到 PAHs。然而,即使这些极少的研究也仅仅是侧重于蚊香燃烧过程中 PAHs 组成和含量的鉴别,对于蚊香燃烧过程中 PAHs 排放控制的研究以及 PAHs 在蚊香烟气和灰烬中分布情况的研究至今鲜见。蚊香是夏季室内空气 PAHs 污染的重要因素之一,如何在保证其驱蚊效果的前提下,尽可能地降低其烟气中 PAHs 的排放是一个至关重要的问题。Chang 等^[16]的研究发现:熏香燃烧烟气中的污染物主要通过挥发、热分解等过程形成,气相前驱物的热性能(如熔点、沸点)决定了烟气中污染物的种类和含量。因此,可以向原材料中添加一些无毒性的或者热分解温度超过蚊香燃点温度的物质来减少或去除蚊香烟气中 PAHs 的排放。

本研究对比了 3 种添加剂(NaCl 、 Na_2CO_3 和 CaCO_3)在降低蚊香烟气中 PAHs 排放方面的效果,在此基础上分析了 CaCO_3 添加量对蚊香燃烧烟气和灰烬中 PAHs 含量、毒性及环数分布的影响,以期寻找一种有效的添加剂来抑制蚊香烟气中 PAHs 的排放。

1 材料与方法

1.1 实验材料

(1) 添加剂 研究发现^[17]:无机盐添加剂在燃料燃烧过程中可以改变燃烧速度和燃烧状态,进而影响污染物的生成与赋存规律。而碱金属盐类(如钠盐、钾盐)通常被认为具有提高燃烧效率的作用。本实验针对 CaCO_3 、 Na_2CO_3 和 NaCl 这 3 种无机盐添加剂开展研究。

(2) 蚊香 实验用蚊香是市场上具有代表性的一种有烟蚊香,其有效成分是富右旋丙烯菊酯。蚊香在室温下避光避潮保存。

1.2 实验组的设置

将蚊香分别浸入摩尔分数为 1.0% 的 NaCl 溶液、 Na_2CO_3 溶液和 CaCO_3 溶液中,浸泡 18h 后烘干,在常温下真空干燥至恒重。实验条件分为 4 组:未加添加剂的蚊香、添加 1.0% NaCl 的蚊香、添加 1.0% Na_2CO_3 的蚊香以及添加 1.0% CaCO_3 的蚊香。

1.3 样品采集

PAHs 样品取自蚊香燃烧烟气和灰烬。烟气中 PAHs 的采样装置如图 1 所示。采样时,准确称取蚊香 3~5 g,一端点燃,放入喇叭形集气罩内,集气罩与地面留有一定空隙,使空气自然流通,以保证蚊香

在集气罩内燃烧具有类似在房间内燃烧的条件。蚊香燃烧后排放的烟气首先经过玻璃纤维滤纸收集到粉尘颗粒,然后经 XAD-2 树脂吸附烟气中的气相部分,接下来通过装有二氯甲烷的吸收装置,洗脱烟气中残留的 PAHs,最后烟气通过真空泵排入空气中。采样结束后,收集燃烧后的灰烬样品。采样后的玻璃纤维滤纸、XAD-2 树脂以及二氯甲烷吸收液合并收集。同时做空白实验。

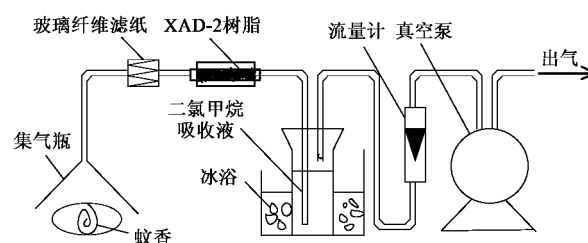


图 1 蚊香烟气中 PAHs 采样装置示意

Fig. 1 Sampling train for PAHs in the smoke of mosquito coil

1.4 样品预处理

将采集的烟气样品(即玻璃纤维滤纸、XAD-2 树脂和二氯甲烷吸收液的混合物)和灰烬样品分别转移至滤纸筒,加入 100 mL 二氯甲烷,于 65℃ 水浴中索氏提取 8 h 后,用 K-D 浓缩仪和氮气吹脱浓缩至 1 mL。将层析用硅胶在 150℃ 恒温活化 12 h,再用正己烷浸泡后,湿法装柱。将浓缩后的提取液转移至层析柱上端,用 2 mL 环己烷清洗容器,洗涤液一并倒入层析柱。依次用 10 mL 戊烷和 15 mL 二氯甲烷/戊烷混合液(体积比 2:3)淋洗层析柱,收集含 PAHs 的二氯甲烷/戊烷混合液洗脱液,用 K-D 浓缩仪和氮气吹脱浓缩至近干,最后定容至 1 mL 备用。整个操作尽量避光进行。

1.5 样品中 PAHs 的测定

1.5.1 分析方法

样品中 PAHs 含量采用 GC-MS(Agilent 6890N/5973B, 30.0 m × 0.25 mm × 0.25 μm, HP-5MS 毛细管色谱柱)测定。测试条件为:①气相色谱条件:进样口温度:300℃;不分流进样;进样量 1 μL;载气为 He;程序升温:初始温度 70℃,保持 4 min,以 10℃·min⁻¹升至 300℃后保持 10 min。②质谱条件:EI 离子源,电子能量:70 eV;离子源温度:230℃;四极杆温度:150℃;扫描质量范围:45~350。气相色谱保留时间和质谱数据库定性,外标法定量。PAHs 标样购自美国 SUPELCO 公司,16 种优控 PAHs 分别为:萘(NaP)、苊(AcPy)、二氢苊(AcP)、芴(Flu)、菲

(Phe)、蒽(AnT)、荧蒽(FluA)、芘(Pyr)、蒾(Chr)、苯并[a]蒽(BaA)、苯并[b]荧蒽(BbF)、苯并[k]荧蒽(BkF)、苯并[a]芘(BaP)、茚并[1,2,3-c,d]芘(IcdP)、二苯并[a,h]蒽(DbA)、苯并[g,h,i]芘(BghiP)。

1.5.2 质量保证与质量控制(QA/QC)

对方法空白、基质加标、样品平行样等 QA/QC 措施进行研究. 用已知浓度的 PAHs 标准溶液($0.2 \sim 4.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)控制整个操作. 对同一样品平行采集 6 次, 将 6 个平行样分为 2 组, 每组 3 个平行样. 任取 1 组中 3 个平行样分别加入 1 mL 的 PAHs 标准溶液, 与另外 1 组未加标样品按完全相同的操作步骤进行提取、浓缩、净化和分析, 取每组 3 个平行样的测定结果平均值, 计算 16 种 PAHs 的加标回收率. 结果表明, 系列化合物的加标回收率除 NaP 较低(65.2%)外, 其余都在 80.0% ~ 115.0% 之间, 所有样品结果均经回收率校正和空白扣除.

每种蚊香样品按同样方法采集 3 次, 进行独立分析. 各个样品的 3 组平行样之间的相对标准偏差为 4.1% ~ 15.0%, 方法检测限为 $0.086 \sim 0.885 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 取 3 组平行样的算术平均值作为样品结果.

2 结果与讨论

2.1 未加添加剂时蚊香燃烧产物中 PAHs 排放与分布特性

表 1 未加添加剂时蚊香烟气和灰烬中 PAHs 排放因子/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

Table 1 Emission factors of PAHs in the smoke and ash of mosquito coil without additives/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

PAHs	蚊香烟气	蚊香灰烬	PAHs	蚊香烟气	蚊香灰烬
NaP(2 环)	3.109	0.113	BaA(4 环)	0.102	0.014
AcPy(3 环)	0.201	0.005	BbF(5 环)	0.048	0.008
AcP(3 环)	0.495	0.004	BkF(5 环)	0.007	0.002
Flu(3 环)	0.103	0.002	BaP(5 环)	0.053	0.009
Phe(3 环)	1.230	0.048	IcdP(6 环)	0.027	0.006
AnT(3 环)	0.254	0.006	DbA(5 环)	0.005	0.002
FluA(4 环)	0.311	0.030	BghiP(6 环)	0.022	0.008
Pyr(4 环)	0.247	0.026	$\sum$ PAHs	6.273	0.295
Chr(4 环)	0.059	0.010			

2.2 不同添加剂对蚊香燃烧产物中 PAHs 排放与分布的影响

表 2 给出了添加 3 种不同添加剂(添加量均为 1.0%)时蚊香烟气和灰烬中 PAHs 的分布特征. 由表 2 可知, 3 种添加剂处理后的蚊香烟气中排放因子较大的 PAHs 主要有 NaP、AcPy、AcP 和 Phe, 以 2 ~ 3 环 PAHs 为主. 与未加添加剂的蚊香烟气数据进

蚊香燃烧 PAHs 排放特征采用排放因子来表示, 即单位质量蚊香燃烧所排放的 PAHs 量($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). 表 1 给出了蚊香燃烧烟气和灰烬中 16 种 PAHs 的排放因子. 从表 1 可见, 蚊香烟气中 16 种 PAHs 均有检出, 单个 PAH 的排放因子在 $0.005 \sim 3.109 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 差异较大, 其中 NaP 的排放因子最大, 其次为 Phe、AcP 和 FluA、DbA 的排放因子最小. 蚊香燃烧烟气中的 PAHs 以 2 ~ 3 环化合物为主, 约占 PAHs 总排放因子的 86.0%. 4 环化合物的排放因子相对也较高, 而 5 ~ 6 环化合物排放因子较低, 仅占 2.6%. 灰烬中的 PAHs 也是以 2 ~ 3 环化合物为主, 排放因子最高的化合物为 NaP, 其次为 Phe. 此外, 4 环的 FluA 和 Pyr 排放因子相对也较高. 同烟气相比, 灰烬中 PAHs 总排放因子仅为烟气中的 4.7%, 说明蚊香燃烧产生的 PAHs 大部分以气态或颗粒态的形式排放, 仅小部分会残留在燃烧的灰烬中.

据报道^[18], 蚊香的有效成分是拟除虫菊酯, 大约占蚊香总质量的 0.3% ~ 0.4%, 附加成分包括粘合剂、填料、染料以及其它的能够产生无火焰熏燃效果的组分. 虽然拟除虫菊酯对人类相对无毒, 而被普遍认为是一种安全的杀虫剂, 但是占其 99.0% 的附加成分的燃烧所引起的健康效应还不清楚. 笔者认为, 蚊香燃烧如卷烟^[1]和煤炭^[2]一样, 在不完全燃烧的过程中会产生焦油, 焦油的排放会显著提高烟气中 PAHs 的排放量, 而蚊香所用的填料和生产加工工艺与焦油的形成有直接关系.

行 i, 最大的区别就是加入添加剂后的蚊香烟气中 NaP 的排放量明显增加, 究其原因, 可能是由于 NaCl、CaCO₃ 和 Na₂CO₃ 的添加, 降低了蚊香燃烧时的峰值温度, 加速了合成 PAHs 的自由基的生成, 同时它们会促进焦油的二次裂解, 生成小分子量的 PAHs, 如 NaP 和 AcPy. 就烟气中 PAHs 总排放因子而言, 添加 CaCO₃ 的蚊香烟气中 PAHs 总排放因子

较未加添加剂时略有降低,但添加 Na_2CO_3 和 NaCl 的蚊香烟气却出现了明显增加. 分析烟气中 PAHs 的毒性当量 (toxic equivalents, TEQ), TEQ 的定义及计算方法见文献[19]. 由于添加 CaCO_3 的蚊香烟气中高毒性当量因子 PAHs 基本上未检出,因此其烟气中 PAHs 的 TEQ 浓度要明显低于未加添加剂的情况. 而添加 Na_2CO_3 和 NaCl 的蚊香烟气中由于 2~3 环 PAHs 排放量大幅增加,且高毒性当量因子 PAHs 排放量降低程度不显著,因此,与添加 CaCO_3 时的变化情况相反,添加 Na_2CO_3 和 NaCl 的蚊香烟气中 PAHs 的 TEQ 浓度较未加添加剂时出现了不同程度的增加.

就灰烬中 PAHs 的分布特征而言(表 2),3 种添加剂处理后的蚊香灰烬中排放因子较大的 PAHs 主要有 Phe、FluA、Pyr 和 BkF. 相对于烟气中的 PAHs 来说,灰烬中 NaP 的排放量显著降低,添加剂处理后的蚊香灰烬中的 PAHs 主要集中在 3 环、4 环和 5 环,其和在灰烬中所占的份额要明显高于烟气中的份额.

分析烟气和灰烬中 PAHs 排放的相关性(表 2),发现烟气中 PAHs 总排放因子越高的蚊香,其灰烬中 PAHs 总排放因子越低,二者之间存在着较强的负相关性. 与 PAHs 总排放因子的变化情况相似,烟气和灰烬中 PAHs 的 TEQ 浓度之间也存在着较强的负相关性,即烟气中 PAHs 的 TEQ 浓度高的蚊香,其灰烬中的 TEQ 浓度偏低. 分析原因,这可能预示着某种潜在规律的存在. 当燃烧同样质量的蚊香时,灰烬 PAHs 产生量越多,排放到烟气中的 PAHs 越少,这也说明了灰烬 PAHs 生成量较多的蚊香对人体健康的危害可能较小.

综上所述,添加 NaCl 和 Na_2CO_3 未能起到降低烟气中 PAHs 排放的作用,甚至导致烟气中 PAHs 总排放因子和 TEQ 浓度出现不同程度的增加. 而言, CaCO_3 在降低蚊香烟气中 PAHs 排放方面的效果最佳,添加 CaCO_3 的蚊香烟气中 PAHs 的 TEQ 浓度较未加添加剂时明显降低,说明添加 CaCO_3 对降低烟气中高毒性当量因子 PAHs 的排放有较明显的效果.

表 2 不同添加剂下蚊香烟气和灰烬中 PAHs 排放因子和毒性当量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Table 2 Emission factors and TEQ of PAHs in the smoke and ash of mosquito coils with different additives/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

蚊香烟气					蚊香灰烬				
PAHs	未加 添加剂	添加剂种类及添加量			PAHs	未加 添加剂	添加剂种类及添加量		
		1. 0% NaCl	1. 0% Na_2CO_3	1. 0% CaCO_3			1. 0% NaCl	1. 0% Na_2CO_3	1. 0% CaCO_3
NaP(2 环)	3. 109	8. 933	7. 549	4. 001	NaP(2 环)	0. 113	ND ¹⁾	ND	0. 012
AcPy(3 环)	0. 201	0. 601	0. 584	0. 507	AcPy(3 环)	0. 005	ND	0. 002	0. 002
AcP(3 环)	0. 495	0. 617	0. 763	0. 543	AcP(3 环)	0. 004	ND	ND	0. 002
Flu(3 环)	0. 103	0. 056	0. 119	0. 061	Flu(3 环)	0. 002	0. 002	0. 007	0. 010
Phe(3 环)	1. 230	0. 634	0. 574	0. 344	Phe(3 环)	0. 048	0. 060	0. 079	0. 063
AnT(3 环)	0. 254	0. 294	0. 405	0. 101	AnT(3 环)	0. 006	0. 002	0. 006	0. 008
FluA(4 环)	0. 311	0. 107	0. 277	0. 299	FluA(4 环)	0. 030	0. 047	0. 044	0. 037
Pyr(4 环)	0. 247	0. 122	0. 183	0. 238	Pyr(4 环)	0. 026	0. 032	0. 030	0. 030
Chr(4 环)	0. 059	0. 051	0. 078	0. 096	Chr(4 环)	0. 010	0. 007	0. 008	0. 003
BaA(4 环)	0. 102	0. 143	0. 179	0. 051	BaA(4 环)	0. 014	0. 009	0. 006	0. 016
BbF(5 环)	0. 048	0. 045	0. 036	0. 013	BbF(5 环)	0. 008	0. 009	0. 011	0. 026
BkF(5 环)	0. 007	ND	0. 003	ND	BkF(5 环)	0. 002	0. 020	0. 026	0. 037
BaP(5 环)	0. 053	0. 051	0. 049	ND	BaP(5 环)	0. 009	0. 002	0. 005	0. 025
IcdP(6 环)	0. 027	0. 026	0. 027	ND	IcdP(6 环)	0. 006	0. 002	0. 008	0. 025
DbA(5 环)	0. 005	0. 005	ND	ND	DbA(5 环)	0. 002	0. 003	0. 002	0. 013
BghiP(6 环)	0. 022	0. 018	0. 017	0. 017	BghiP(6 环)	0. 008	0. 010	0. 008	0. 022
$\sum$ PAHs	6. 273	11. 703	10. 843	6. 271	$\sum$ PAHs	0. 295	0. 205	0. 242	0. 331
TEQ	0. 085	0. 092	0. 089	0. 015	TEQ	0. 014	0. 009	0. 012	0. 049

1) ND 表示未检出

2.3 CaCO_3 添加量对蚊香燃烧产物中 PAHs 排放与分布的影响

为了进一步考察 CaCO_3 添加剂对蚊香燃烧产物中 PAHs 排放的影响. 本实验配制了摩尔分数分别为 0.5%、1.0%、2.0%、3.0% 的 CaCO_3 溶液,分

析不同添加量的 CaCO_3 对蚊香烟气和灰烬中 PAHs 分布特性的影响,结果如图 2~7 所示.

图 2 示出了 CaCO_3 添加量对蚊香烟气中单个 PAH 分布特征的影响. 由图 2 可知,添加 CaCO_3 后的蚊香烟气中,仅检测出 10~14 种 PAHs,分子量较

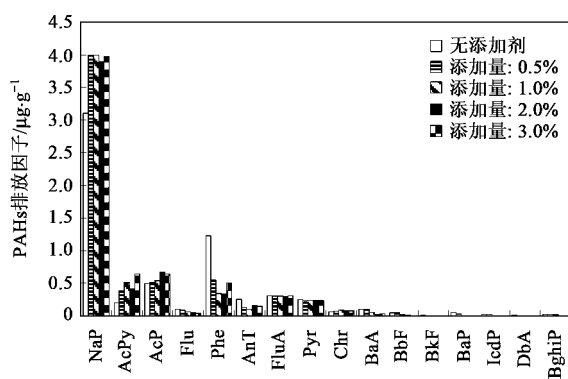
图2 CaCO_3 添加量对蚊香烟气中 PAHs 排放因子的影响

Fig. 2 Effects of the addition of CaCO_3 on emission factors of PAHs in the smoke of mosquito coils

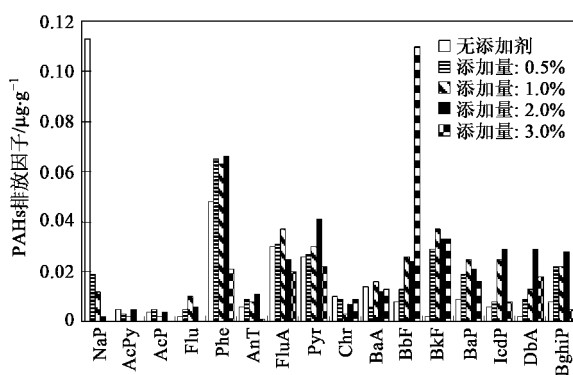
图3 CaCO_3 添加量对蚊香灰灰中 PAHs 排放因子的影响

Fig. 3 Effects of the addition of CaCO_3 on emission factors of PAHs in the ash of mosquito coils

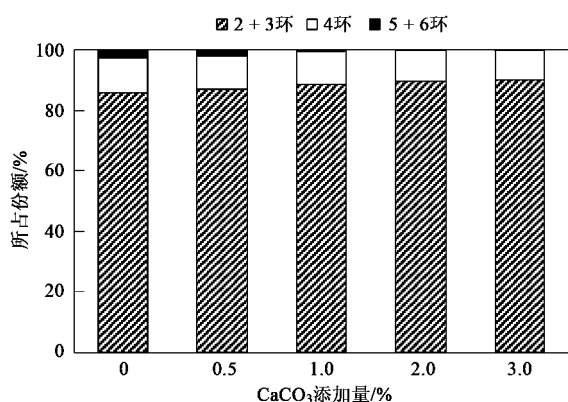
图4 CaCO_3 添加量对蚊香烟气中 PAHs 环数分布的影响

Fig. 4 Effects of the addition of CaCO_3 on PAHs distribution with different rings in the smoke of mosquito coils

大的 BkF、BaP、IcdP 和 DbA 基本上未检测到,相比于未加添加剂的实验组,除了 NaP、AcPy、AcP、Chr 外,其它 PAHs 排放量在每种添加量下都出现了不

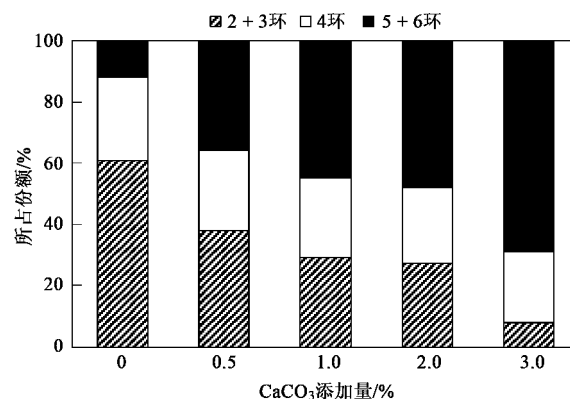
图5 CaCO_3 添加量对蚊香灰灰中 PAHs 环数分布的影响

Fig. 5 Effects of the addition of CaCO_3 on PAHs distribution with different rings in the ash of mosquito coils

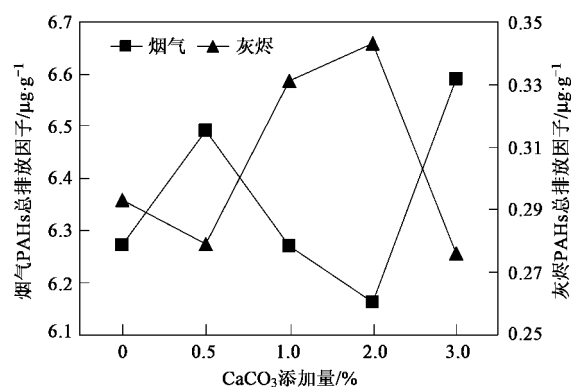
图6 CaCO_3 添加量对蚊香烟气和灰灰中 PAHs 总排放因子的影响

Fig. 6 Effects of the addition of CaCO_3 on total PAHs emission factors in the smoke and ash of mosquito coils

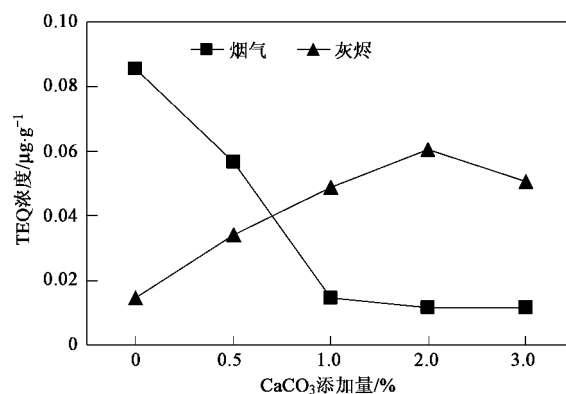
图7 CaCO_3 添加量对蚊香烟气和灰灰中 PAHs 的 TEQ 浓度的影响

Fig. 7 Effects of the addition of CaCO_3 on TEQ concentrations of PAHs in the smoke and ash of mosquito coils

同程度的降低.究其原因,可以从熏香燃烧的报道中

得到间接佐证. Lin 等^[17]的研究发现,熏香燃烧时,其原料中含有的高熔点的钙盐类在燃点温度处暂时形成屏蔽,同时与外界的冷空气隔绝,局部积累的热量有助于提高后续的燃烧效率,进而降低烟气中污染物的排放量.

图 3 示出了 CaCO_3 添加量对蚊香灰烬中单个 PAH 分布特征的影响. 从图 3 可知,添加 CaCO_3 后的蚊香灰烬中 PAHs 的分布特征较为相似,检测出的 PAHs 主要集中在 Phe、FluA、Pyr 和 BkF,但添加 3.0% CaCO_3 的蚊香灰烬中 BbF 排放因子较其它实验组大幅增加,其值约是未加添加剂时的 14 倍,成为添加 3.0% CaCO_3 的蚊香灰烬中 PAHs 总排放因子增加的主要贡献源. 这种现象在前面的研究中还没有出现过,具体原因有待进一步研究.

图 4 和图 5 分别示出了 CaCO_3 添加量对蚊香烟气和灰烬中 PAHs 环数分布的影响. 由图 4 可知,随着 CaCO_3 添加量的增加,烟气中 2~3 环 PAHs 排放量逐渐增加,4 环 PAHs 排放量略有波动有所降低,而 5~6 环 PAHs 排放量相当低,其中添加 3.0% CaCO_3 的蚊香烟气中未检出 5~6 环 PAHs. 从灰烬中 PAHs 的环数分布来看(图 5),随着 CaCO_3 添加量的增加,灰烬中 2~3 环 PAHs 排放量呈明显的减少趋势,4 环 PAHs 排放量无明显变化,而 5~6 环 PAHs 排放量显著增加.

综合图 4 和图 5 可知,未加添加剂时,2~3 环 PAHs 在烟气中的份额略高于灰烬(从未加添加剂时烟气和灰烬中 2+3 环 PAHs 份额的比值略大于 1 看出). 随着 CaCO_3 添加量的增加,烟气中 2~3 环 PAHs 由于蚊香燃烧峰值温度降低而增加,灰烬中 2~3 环 PAHs 由于燃烧而减少,从而使 2~3 环 PAHs 在烟气中的份额与灰烬中的份额的比值明显增加. 每种添加量下 4 环 PAHs 在烟气中份额都低于灰烬(从烟气和灰烬中 4 环 PAHs 份额的比值小于 1 看出),但它们之间的比值基本不随添加量而变化;而 5~6 环 PAHs 主要分布在灰烬中,且随着添加量的增加,5~6 环 PAHs 在烟气与灰烬中份额的比值呈明显的下降趋势.

图 6 和图 7 分别示出了 CaCO_3 添加量对蚊香烟气和灰烬中 PAHs 总排放因子和 TEQ 浓度的影响. 从图 6 可知,随着 CaCO_3 添加量的增加,烟气中 PAHs 总排放因子呈现出先增后减再增的趋势,灰烬中的变化趋势与烟气正好相反. 分析样品中 PAHs 的 TEQ 浓度(图 7),发现 CaCO_3 添加量越高,烟气中 PAHs 的 TEQ 浓度越低,但添加 3.0% CaCO_3 较

添加 2.0% CaCO_3 时烟气中 PAHs 的 TEQ 浓度略有增加. 结合图 6 和图 7 可知,虽然添加量为 0.5% 和 3.0% 时烟气中 PAHs 总排放因子较未加添加剂时有所增加,但是并没有使 PAHs 的 TEQ 浓度增加. 这进一步证实了添加 CaCO_3 对降低烟气中高毒性当量因子 PAHs 的排放有较明显的效果. 从图 6 来看,本研究配制的摩尔分数为 2.0% 的 CaCO_3 添加剂,在降低蚊香烟气中 PAHs 总排放因子和 TEQ 浓度方面作用最明显,其 PAHs 总排放因子较未加添加剂时降低了 1.8%,TEQ 浓度降低了 86.6%.

需要指出的是,蚊香燃烧时中心温度高达 700~800℃,而蚊香有效成分“丙烯菊酯”的热稳定性较差,在 170℃ 左右即可挥发^[20],因此,添加 CaCO_3 虽然使蚊香燃烧的峰值温度有所降低,但并不会影响杀虫剂的挥发,即不会对蚊香的驱蚊效果产生影响. 但由于 CaCO_3 在降低烟气中 PAHs 总排放因子方面的效果并不明显,因此 CaCO_3 还不是最理想的添加剂,寻找一种有效的添加剂来降低蚊香烟气中 PAHs 的排放还有待于详细的实验来探明.

3 结论

(1) 未加添加剂的情况下,蚊香烟气中 16 种 PAHs 均有检出,其中 NaP 的排放因子最大,其次为 Phe、AcP 和 FluA,以 2~3 环化合物为主,约占 PAHs 总排放因子的 86.0%;灰烬中 PAHs 也是以 2~3 环化合物为主,其中 NaP 最大,其次为 Phe.

(2) 添加 NaCl 和 Na_2CO_3 未能起到降低烟气中 PAHs 排放的作用,甚至导致烟气中 PAHs 总排放因子和 TEQ 浓度出现不同程度的增加. 从图 6 而言, CaCO_3 添加剂在降低蚊香烟气中 PAHs 的 TEQ 浓度方面的效果最佳.

(3) 随着 CaCO_3 添加量的增加,2~3 环 PAHs 在烟气与灰烬中份额的比值明显增加;4 环 PAHs 在烟气与灰烬中份额的比值基本不随添加剂浓度而变化;而 5~6 环 PAHs 在烟气与灰烬中份额的比值呈明显的下降趋势.

(4) 从图 6 来看,摩尔分数为 2.0% 的 CaCO_3 添加剂在降低蚊香烟气中 PAHs 总排放因子和 TEQ 浓度方面作用最明显,其 PAHs 总排放因子较未加添加剂时降低了 1.8%,TEQ 浓度降低了 86.6%.

参考文献:

- [1] Lu H, Zhu L Z. Pollution patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons in tobacco smoke[J]. J Hazard Mater, 2007, 139: 193-198.

- [2] 窦哈,常彪,魏志成,等. 国内民用燃煤烟气中多环芳烃排放因子研究[J]. 环境科学学报,2007, **27**(11): 1783-1788.
- [3] Xu S S, Liu W X, Tao S. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons in China [J]. Environ Sci Technol, 2006, **40**: 702-708.
- [4] 刘勇建,朱利中,王静,等. 室内空气中多环芳烃(PAHs)的来源及贡献率[J]. 环境科学,2001, **22**(6): 39-43.
- [5] 张利文,白志鹏,游燕,等. 室内多环芳烃污染源的化学组成特征研究[J]. 环境科学研究,2006, **19**(6): 68-74.
- [6] 陆宁霞,魏叶,陈文森,等. 两种类型蚊香烟雾对室内空气污染的研究[J]. 江苏预防医学, 2004, **15**(3): 28-31.
- [7] 杨貌端. 蚊香烟雾中苯并(a)芘的探讨[J]. 环境与健康杂志, 1987, **4**(4): 12-13.
- [8] Endo O, Koyano M, Mineki S, *et al.* Estimation of indoor air PAH concentration increases by cigarette, incense-stick, and mosquito-repellent-incense smoke [J]. Polycyclic Aromatic Compounds, 2000, **21**: 261-272.
- [9] Liu W L, Zhang J F, Jamal H H, *et al.* Mosquito coil emissions and health implications[J]. Environ Health Perspect, 2003, **111**(12): 1454-1460.
- [10] Lin T S, Shen F M. Trace metals in mosquito coil smoke[J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2005, **74**: 184-189.
- [11] 王静,朱利中,沈学优. 某焦化厂空气中 PAHs 的污染现状及健康风险评价[J]. 环境科学, 2003, **24**(1): 135-138.
- [12] 崔学慧,李炳华,陈鸿汉. 太湖平原城近郊区浅层地下水中多环芳烃污染特征及污染源分析[J]. 环境科学, 2008, **29**(7): 1806-1810.
- [13] 张迪瀚,马永亮,贺克斌,等. 北京市大气颗粒物中多环芳烃(PAHs)污染特征[J]. 环境科学, 2006, **27**(7): 1269-1275.
- [14] 周宏仓,宋园园,陆建刚,等. 我国 8 种市售蚊香燃烧烟气中多环芳烃的排放特征[J]. 环境科学研究,2009, **22**(11): 1251-1256.
- [15] 周宏仓,宋园园,陆建刚,等. 蚊香燃烧过程中多环芳烃的排放特征[J]. 环境化学,2009, **28**(6): 864-868.
- [16] Chang Y C, Lee H W, Tseng H H. The formation of incense smoke[J]. J Aerosol Sci, 2007, **38**: 39-51.
- [17] Lin T C, Yang C R, Chang F H. Burning characteristics and emission products related to metallic content in incense [J]. J Hazard Mater, 2007, **140**: 165-172.
- [18] Dua V K, Gurwara R, Sinha S N, *et al.* Allethrin in the air during the use of a heated mosquito repellent mat [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2005, **75**: 747-751.
- [19] 周宏仓,金保升,仲兆平,等. 燃煤流化床多环芳烃的研究现状[J]. 锅炉技术,2003, **34**(5): 22-26.
- [20] 闫鹏达. 河北古城香业集团公司卫生香营销 H 研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2005.