

民用燃煤烟气中甲基多环芳烃的排放特征

海婷婷^{1,2},陈颖军^{1*},王艳¹,田崇国¹,林田³(1.中国科学院烟台海岸带研究所,海岸带环境过程与生态修复重点实验室,山东烟台 264003; 2.中国科学院大学,北京 100049; 3.中国科学院地球化学研究所,环境地球化学国家重点实验室,贵州贵阳 550002)

摘要: 利用全流稀释烟气采样系统,对 20 个煤/炉组合方式(涉及 4 种烟煤和 1 种无烟煤、块煤和蜂窝煤 2 种燃烧方式、3 种北方地区常用的炉灶类型)的燃烧烟气进行了采样和分析,获取了多环芳烃的排放因子数据.针对具有更强“三致”作用的甲基多环芳烃(A-PAHs)的排放特征进行讨论,并与原煤的有机溶剂抽提物进行对比.结果表明,不同煤种和燃烧方式的 8 种 A-PAHs 排放因子(EF_{A-PAHs})差别显著,其中,烟煤在块煤与蜂窝煤两种燃烧方式下的变化范围分别为 0.5~1.6mg/kg 和 63.9~100.1mg/kg,无烟煤以块煤与蜂窝煤燃烧的 EF_{A-PAHs} 分别为 0.1mg/kg 和 67.3mg/kg;蜂窝煤的平均 EF_{A-PAHs} 比块煤高约 2 个数量级,说明作为洁净煤技术被推广使用的蜂窝煤燃烧方式存在“不洁净”的方面,应引起重视.对比原煤抽提物中 A-PAHs 的变化特征,可知燃煤烟气中的 A-PAHs 部分来自于煤的受热挥发,具有原煤的一些特征,但是更多的 A-PAHs 来自于燃烧过程中的高温裂解反应.

关键词: 民用燃煤; 甲基多环芳烃; 排放因子; 块煤; 蜂窝煤

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2013)06-0979-06

Characteristics of alkyl-PAHs emitted from combustion of domestic coals. HAI Ting-ting^{1,2}, CHEN Ying-jun^{1*}, WANG Yan¹, TIAN Chong-guo¹, LIN Tian³ (1.Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China ; 2.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China ; 3.State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China). *China Environmental Science*, 2013,33(6): 979~984

Abstract: A large-size, full-flow dilution and fractional sampling system was employed to collect samples of emissions from 20 different coal/stove combinations, involving four bituminous coals and one anthracite in two combustion forms (Raw-coal-chunk /Honeycomb-coal-briquette), and three types of stoves widely used in northern area. Then, the emission factors of PAHs were obtained through chemical analysis and calculation. Furthermore, the emission characteristics of Alkyl-PAHs (A-PAHs), which were known for the stronger mutagenesis, carcinogenesis and deformation, were discussed and compared with the extraction rates from the raw coal. Notable difference existed in the emission factors of 8 A-PAHs (EF_{A-PAHs}) of different coal/combustion form combinations. The total EF_{A-PAHs} of bituminous coal ranged from 0.5 to 1.6mg/kg for RCC and 63.9 to 100.1mg/kg for HCB, while the anthracite EF_{A-PAHs} ranged from 0.1mg/kg for RCC and 67.3mg/kg for HCB. The averaged EF_{A-PAHs} of HCB were higher by two orders of magnitude than those of RCC. HCB had some negative effect although it was widely used in clean coal technology. Comparing with the variation characteristics of A-PAHs in extracts of five raw coals, we found that some of A-PAHs came from the thermal volatilization of coal, inheriting some characteristics of raw coal. However, more A-PAHs came from the high-temperature pyrolysis reaction in the combustion process of coal.

Key words: domestic coal combustion; alkyl-PAHs; emission factors; raw coal chunk(RCC); honeycomb coal briquette (HCB)

收稿日期: 2012-10-31

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41073064,41273135);中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-QN210);中国科学院战略先导科技专项(B类)(XDB05030303)

* 责任作者, 研究员, yjchen@yic.ac.cn

我国能源以煤炭为主,占一次能源生产的76%^[1].因此,煤烟型污染仍然是我国大气污染的重要特征(尤其是在北方城市的冬季),大量煤炭的直接燃烧造成严重的大气 PAHs 污染.民用燃煤具有比大型燃煤锅炉高 3~5 个数量级的 PAHs 排放因子^[2],是我国室内空气污染的主要来源,严重危害人体健康^[3].民用燃煤的 PAHs 排放因子受煤种、燃烧方式、炉灶条件等因素的影响,存在幅度高达 2 个数量级的变化范围^[4-8],从而导致我国 PAHs 排放总量估算上较大的不确定性.

甲基 PAHs(A-PAHs)约占 PAHs 排放总量的 50%^[4],且具有比母体 PAHs 更强的致癌性和致突变性^[9-10].这些 A-PAHs 大多来自于燃烧过程的直接排放,包含部分含氧/硫类 PAHs 的甲基取代物.我国目前对于民用燃煤的甲基类 PAHs 排放因子的研究较少.Chen 等^[4]曾报道过 5 种不同成熟度的煤在蜂窝煤燃烧方式下燃烧产生的 PAHs,其中 A-PAHs 排放因子(EF_{A-PAHs})与优控 PAHs 排放因子(EF_{P-PAHs})处于同一个数量级,且不同成熟度煤种燃烧排放的 A-PAHs 存在的差异幅度高达 1~2 个数量级.但该研究对于不同燃烧方式下民用燃煤产生的 A-PAHs 未涉及,尤其是北方地区的冬季采暖期,民用燃煤更为普遍,涉及的煤种、燃烧方式和炉灶类型丰富多样,了解其相应的 A-PAHs 排放因子,有利于进一步研究 A-PAHs 的排放量及其产生的环境健康效应.

本研究利用一套大型全流稀释/分流采样系统对 5 种不同成熟度的煤种,分别以散块煤和蜂窝煤形式在 3 种炉灶类型中燃烧产生的烟气进行了采样和分析,获取了多环芳烃的排放因子数据.讨论了不同燃烧方式下民用燃煤源的 A-PAHs 排放特征,并与原煤的有机溶剂抽提物进行对比,推测民用燃煤的 A-PAHs 来源,旨在为燃煤烟气的健康风险评估提供依据.

1 材料与实验

1.1 煤种及炉灶的选择

本研究选择了 4 种烟煤和 1 种无烟煤,分别是陕西榆林(YL)气煤,河北磁县(CX)焦煤,山西中阳(ZY)肥煤,山西长治(CZ)贫瘦煤,河南安阳(AY)

无烟煤(煤的分类标准是 GB5751-86^[11]).这 5 种煤覆盖了较宽的地质成熟度范围,而且分布均匀:干燥无灰基的挥发分含量(V_{daf})为 8.09%~37.34%,镜质组反射率(R_0)为 0.5%~2.5%.

每个成熟度的煤种各有块煤与蜂窝煤两种燃烧形态.其中,蜂窝煤高 8cm,直径 12.5cm,16 孔,大小是之前研究^[4,7,12]的 2.3 倍,这是北方常使用的类型.实验中采用的不同成熟度的蜂窝煤是在京郊蜂窝煤厂由相应成熟度的煤粉与黏土加工制成的,其中,烟煤中煤粉与黏土比例约为 2:1,无烟煤的比例约为 1:1.

煤样在块煤燃烧方式下,采用的炉灶有简易煤炉(秆柴炉)和高效煤炉(盛昌炉).在蜂窝煤燃烧方式下,采用了 2 种高效蜂窝煤炉,分别是盛昌炉和旋风炉.为了便于比较不同燃烧方式下民用燃煤源的 A-PAHs 排放特征,本文将同一种燃烧方式下燃煤使用的不同炉灶所得的 EF_{A-PAHs} 进行了均值处理.

1.2 烟气样品的采集与处理

燃烧产生的烟气样品通过一套全流稀释采样系统采集^[13-15],组成:收集煤烟和经过净化的稀释空气的集气罩;用于冷却烟气的组合钢筒;尾端抽气泵;用于将部分烟气导入采样器的分流管;烟气颗粒物采样器(收集到石英纤维滤膜上);两个分别监测抽气泵和采样器的流量计,用于记录采样分流比.烟气采样过程:用少量市面上购买的无烟煤预热煤炉和点燃煤样(5 种不同成熟度的块煤/蜂窝煤),令其自然燃烧,一直持续到燃料燃烧完全结束,炉灶降温之后,记录燃煤重量.用石英纤维滤膜采集烟气中的颗粒物,采集之后记录滤膜上颗粒物重量.燃煤烟气排放的 PAHs 毒性大部分集中在颗粒相^[4,16],因此本文仅对烟气中颗粒态 A-PAHs 排放特征进行了讨论.

采集的石英纤维滤膜样品在-18℃避光、冷冻保存.将滤膜样品剪碎后用事先抽提过的滤纸包好,用二氯甲烷索式抽提 24h,抽提前加入 5 种氘代 PAHs(萘-d₈、芘-d₁₀、菲-d₁₀、蒽-d₁₂和芘-d₁₂)(200mg/L)回收率指示物,抽提底瓶中事先加入一定量的活化铜片以去除样品中的硫.之后提取液经旋转蒸发浓缩至 5mL,用正己烷进行溶

剂转换,浓缩至 1mL 后用无水硫酸钠/硅胶/氧化铝(1:3:3cm)层析柱进行净化,用 20mL 二氯甲烷/正己烷(1:1/V:V)得到样品中的芳烃组份,盛装于 22mL 样品瓶;冲淋组分氮吹浓缩定容至 0.5mL,再转移至 1.5mL 色谱瓶.在柔和 N₂ 下吹至 0.2mL 后,加入内标物六甲基苯,待用气相色谱-质谱仪(GC-MS)检测.

1.3 原煤样品的有机溶剂抽提与处理

原煤样品的有机溶剂处理方法见文献[4,12].原煤样品经过粉碎,过 100 目筛,称取 5~10g,用已抽提过的滤纸包好,用二氯甲烷(DCM)作为溶剂进行索式抽提,后续的处理步骤同上.

1.4 A-PAHs 的定量检测

样品的 A-PAHs 的分析在 Agilent 7890A GC-5975C MS 上完成^[17].石英毛细管色谱柱:DB-5MS,30m×0.25mm×0.25μm.气相色谱条件为:进样口温度为 290℃,连接线温度 300℃,进样体积为 1μL,载气为 He,进样模式为不分流,流速为 1.2mL/min,恒流;色谱柱温度程序:50℃保持 8min,8℃/min 升温至 150℃,保持 3min,3℃/min 升温至 290℃,保持 30min.质谱条件为:电子轰击离子源(EI,70eV),电离源温度:300℃,四级杆温度 150℃,扫描模式为全扫.运用 Agilent MSD ChemStation 软件,根据标样的保留时间和特征离子,同时参考标样的质谱图和标准质谱库(NIST Mass Spectral Database)中的质谱图对化合物进行定性,包括甲基芴,甲基菲,甲基芘,甲基屈,二甲基芴,二甲基菲,甲基二苯并呋喃,甲基二苯并噻吩.其定量参照的标样依次为芴,菲,芘,屈,芴,菲,芴,芴,并结合内标法和多点工作曲线进行定量.

实验中的样品的分析执行严格的质量保证与质量控制(QA/QC)体系.包括样品分析的平行性保证,PAHs 分析过程中的回收率控制以及燃煤烟气样品的本底扣除.样品所测结果均经回收率校正,回收率范围为 75%~110%.

2 结果与讨论

2.1 民用燃煤源中 A-PAHs 排放因子计算

根据滤膜样品的 A-PAHs 含量 $M_{A-PAH}(\mu\text{g})$,

结合烟气采样分流比 R 和燃煤重量 $W(\text{g})$ 计算出不同成熟度燃煤烟气样品中的 A-PAHs 排放因子(EF_{A-PAHs}),计算公式如下.

$$EF_{A-PAH}(\text{mg/kg})=M_{A-PAH}/(R \cdot W) \quad (1)$$

2.2 不同成熟度燃煤源的 A-PAHs 排放特征

由表 1 可见,在块煤燃烧方式下,烟煤的 EF_{A-PAHs} 变化范围为 0.49~1.60mg/kg,无烟煤的 EF_{A-PAHs} 为 0.12mg/kg,烟煤比无烟煤高出 4~14 倍.4 种烟煤中,磁县煤的 EF_{A-PAHs} 最高(1.60mg/kg),即当煤的挥发分约为 30%或 R_0 接近 1.0%时 EF_{A-PAHs} 最高,其他烟煤的 EF_{A-PAHs} 随着挥发分的增大和减小(或者成熟度的减少和增大)均有降低,呈“钟型”分布^[4, 15](图 1).蜂窝煤燃烧方式下,烟煤的 EF_{A-PAHs} 变化范围为 63.9~100.1mg/kg,无烟煤的 EF_{A-PAHs} 为 67.3mg/kg.4 种烟煤中,磁县煤的 EF_{A-PAHs} 最高(100.1mg/kg),其他烟煤的 EF_{A-PAHs} 亦呈明显的“钟型”分布.烟煤在块煤与蜂窝煤燃烧方式下的 EF_{A-PAHs} 分别为 $(1.08 \pm 0.50)\text{mg/kg}$ 和 $(72.8 \pm 17.3)\text{mg/kg}$,后者比前者高出 2 个数量级.燃烧烟气中的这 8 种 A-PAHs 中,甲基芴和甲基菲在 A-PAHs 排放总量中所占的比例最高,分别为 25%~40%和 20%~30%.

目前对于民用燃煤的 A-PAHs 排放因子报道较少,文献^[4,12]报道过蜂窝煤燃烧的 EF_{A-PAHs} ,烟煤燃烧的 EF_{A-PAHs} 变化范围为 22.6~139.0mg/kg,无烟煤燃烧的 EF_{A-PAHs} 为 0.19mg/kg.本文中烟煤的实测结果在其相应的变化范围内,变化趋势与其一致,但无烟煤的 A-PAHs 排放差异高达 2 个数量级,除了来自煤种的差异,还有燃烧条件,着火温度和燃烧温度的差异可能导致 PAHs 类化合物产生的难易不同.

通过上述分析,不同成熟度燃煤源的 EF_{A-PAHs} 差异较大.中等成熟度煤种燃烧产生的 A-PAHs 最高,随着挥发分的增大和减小(或者成熟度的减少和增大)均有降低,即呈“钟型”分布.前面报道 5 种不同成熟度的煤种无论在蜂窝煤或块煤燃烧方式下,均呈现这一变化趋势,可能是由于中等成熟度且挥发分在 25%~30%左右的煤(主要是焦煤和肥煤)热解时会产生较为丰富的

煤焦油^[4],煤焦油的燃烧产生大量PAHs的同时伴有甲基 PAHs 的释放与生成,特别是甲基菲与甲基芴,这类化合物在煤化过程中更容易生成,这一点在文献^[12]中也有体现.

表 1 5种块煤/蜂窝煤燃烧烟气中 A-PAHs 的排放因子(mg/kg)

Table 1 Emission factors of Alkyl-PAHs from five raw-coal-chunk (RCC)/honeycomb-coal-briquette (HCB) combustion(mg/kg)

A-PAHs	烟煤								无烟煤	
	YL		CX		ZY		CZ		AY	
	RCC	HCB	RCC	HCB	RCC	HCB	RCC	HCB	RCC	HCB
甲基菲	0.311	22.210	0.467	28.863	0.431	20.749	0.101	16.610	0.023	13.626
甲基芴	0.321	18.610	0.408	40.699	0.420	17.701	0.159	26.902	0.037	26.508
二甲基芴	0.063	5.853	0.116	10.332	0.093	5.646	0.030	7.794	0.008	7.712
二甲基菲	0.242	4.575	0.276	3.457	0.210	6.236	0.106	5.424	0.025	8.725
甲基芘	0.050	9.979	0.095	7.875	0.067	4.931	0.022	4.985	0.007	3.034
甲基蒽	0.048	1.708	0.069	2.598	0.072	2.222	0.023	1.405	0.007	2.179
甲基二苯并呋喃	0.070	1.412	0.093	2.696	0.128	2.362	0.023	1.430	0.007	2.652
甲基二苯并噻吩	0.046	1.218	0.076	3.590	0.068	4.087	0.028	2.461	0.007	2.826
合计	1.151	65.565	1.600	100.110	1.489	63.934	0.492	67.011	0.121	67.262

注:RCC表示块煤,HCB表示蜂窝煤

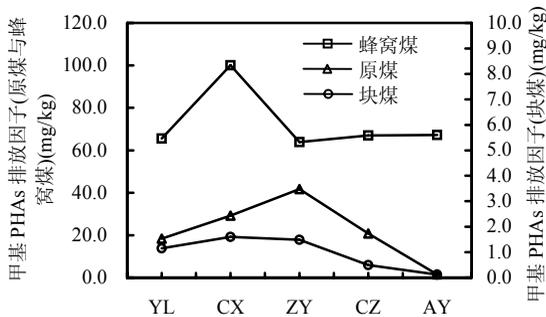


图 1 五种煤燃烧前后的 A-PAHs 排放特征对比

Fig.1 Comparison of emission factors of Alkyl-PAHs in five coals before and after combustion

表 2 五种原煤的 A-PAHs 抽提率(mg/kg)

Table 2 Extraction rates of A-PAH from five raw coals (mg/kg)

A-PAHs	烟煤				无烟煤
	YL	CX	ZY	CZ	AY
甲基菲	13.592	23.163	28.350	14.087	0.856
甲基芴	0.693	3.001	4.419	3.702	0.180
二甲基芴	0.354	0.969	0.676	0.692	0.086
二甲基菲	1.422	0.355	0.100	0.042	0.024
甲基芘	1.571	0.939	0.807	0.376	0.061
甲基蒽	0.138	0.201	0.060	0.122	0.033
甲基二苯并呋喃	0.496	0.587	0.991	0.290	0.038
甲基二苯并噻吩	0.103	0.073	6.308	1.475	0.246
甲基类 PAHs	18.369	29.288	41.711	20.786	1.524

2.3 不同成熟度原煤中 A-PAHs 的有机溶剂抽提率

由表 2 可见,烟煤的 A-PAHs 的抽提率范围为 18.4~41.7mg/kg,无烟煤的 A-PAHs 的抽提率为 1.52mg/kg,不同煤种间的 A-PAHs 差别较大,AY 无烟煤的抽提率最低,烟煤比无烟煤的 A-PAHs 抽提率高出 11~26 倍.4 种烟煤中,ZY 的 A-PAHs 抽提率最高,为 41.7mg/kg,同样其他烟煤的 A-PAHs 抽提率随着煤的成熟度的减少和增大均有降低.这几类 A-PAHs 中,甲基菲所占的比例最高,占 A-PAHs 总抽提率的 60%~80%.

国内有一些学者对原煤中的多环芳烃进行过有机溶剂的抽提与分析.文献^[12]采用二氯甲烷最为溶剂对 5 种不同成熟度的南方煤种进行了抽提,得出烟煤中 A-PAHs 的抽提率范围为 46.23~101.30mg/kg,无烟煤的 A-PAHs 抽提率范围为 1.10mg/kg.本文数据与其相比偏低,但是处于同一数量级,可能源自于煤种的差异.Zhao 等^[18]同样采用二氯甲烷作为溶剂对美国的 8 种不同成熟度的烟煤进行抽提,得到 A-PAHs 抽提率范围为 0.93~9.12mg/kg,明显低于本文报道的

数据.主要是源自于煤种的差异.

2.4 民用煤燃烧前后 A-PAHs 的变化特征

民用煤的燃烧温度较低,原煤中包含的部分自由态有机物可能受热挥发到烟气中,因此燃煤烟气中的 PAHs 可能继承原煤的一些特征^[4,19].这一点在块煤燃烧烟气中 A-PAHs 与原煤抽提物中 A-PAHs 抽提率对比中得到体现(图 1),两者的不同煤种所呈现的规律性的变化较为一致,可反映出民用煤燃烧前后 PAHs 的继承性特征.但是在蜂窝煤燃烧方式下,这一特征未得到印证.值得注意的是,图 1 中不同成熟度的蜂窝煤的 EF_{A-PAHs} 普遍高于原煤抽提物中相应的 A-PAHs,有的甚至高出 2~4 倍.可能更多的 A-PAHs 来自煤本身大分子结构的高温裂解合成反应.有研究指出,煤燃烧过程中 PAHs 类化合物的形成和释放主要由 2 个过程控制,一部分来自束缚在原煤大分子结构中的自由 PAHs,而另一部分是在煤燃烧过程中通过热解和聚合反应生成的^[8,18,20-22].即煤中的大分子结构在高温条件下先裂解成不稳定的碳氢自由基小碎片,这些自由基碎片具有很高的活性及非常短的半衰期,进一步通过取代-环合芳构化反应,形成 PAHs 类化合物,包括 A-PAHs.同时,部分 PAHs 与燃烧烟气中的 O_2 、 SO_2 等发生反应而形成 O/S PAHs^[23].

不同燃烧方式下,5 种煤的不同取代位(包括 1-、2-、3-、9-取代位甲基菲)的甲基菲所占比例情况(图 2)进一步验证了以上结论.不同取代位的甲基菲的稳定性不同,因此不同燃烧方式下,不同取代位的甲基菲含量具有一定的指示意义.从图 2 中可看出,各类甲基菲所占比例基本一致,不会随着燃烧方式、煤种的不同而改变,可能是大部分 A-PAHs 来自于煤本身大分子结构的高温裂解合成反应,产生的各类甲基菲的比例一致.

2.5 不同燃烧方式下燃煤源排放 A-PAHs 的变化特征

蜂窝煤与块煤是我国民用燃煤较多使用的两种燃烧方式,为节约能源和减少污染排放,20 世纪 80 年代中后期我国开始推广蜂窝煤,研究认为蜂窝煤相对原煤能消减 60%~90% 的烟尘排放^[24].目前已有研究对比蜂窝煤与块煤燃烧方式

下优控 PAHs^[6]、黑碳^[12]等污染物排放特征,而对于具有较强致癌性的 A-PAHs 排放的对比研究仍是空白.本研究中对比民用燃煤在块煤与蜂窝煤两种燃烧方式下的 EF_{A-PAHs} ,发现后者比前者高出 2 个数量级.同一种成熟度煤在蜂窝煤燃烧方式下的燃烧效率比块煤高,烟煤与无烟煤在蜂窝煤燃烧方式下均有较多的 A-PAHs 释放.刘源等^[25]曾对比了蜂窝煤与块煤燃烧方式下民用燃煤的含碳颗粒物的排放特征,发现蜂窝煤的 $PM_{2.5}$ 排放因子相对散煤并不低,排放因子主要受煤种成熟度的影响.和散煤燃烧有机碳(OC)排放因子比较,蜂窝煤的 OC 排放因子和相同成熟度的散煤近似.因此,燃烧效率高的燃烧方式(蜂窝煤)不一定排放 PAHs 低,尤其是某些具有较强致癌性的 A-PAHs,这些化合物与煤本身的燃烧受热过程密切相关,应当引起重视.

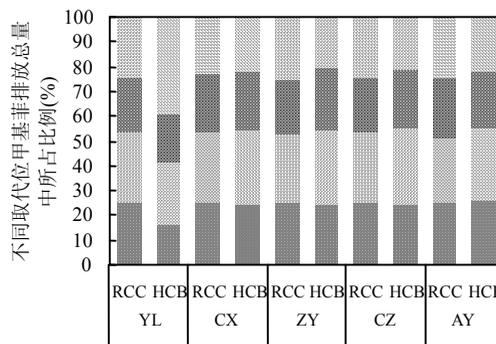


图 2 不同燃烧方式下,5 种煤燃烧排放各类甲基菲在甲基菲排放总量中所占比例

Fig.2 Percentage of various methylphenanthrene in total methylphenanthrenes of five coals in different combustion form

■ 1-Mphe ■ 9-Mphe ■ 2-Mphe ■ 3-Mphe

3 结论

3.1 不同煤种和燃烧方式的 8 种 A-PAHs 排放因子(EF_{A-PAHs})差别显著.其中,烟煤在块煤与蜂窝煤两种燃烧方式下的变化范围分别为 0.5~1.6mg/kg 和 63.9~100.1mg/kg,无烟煤以块煤与蜂窝煤燃烧的 EF_{A-PAHs} 分别为 0.1mg/kg 和 67.3mg/kg;蜂窝煤的平均 EF_{A-PAHs} 比块煤高约 2

个数量级。

3.2 对比原煤抽提物中 A-PAHs 的变化特征,可知燃煤烟气中的 A-PAHs 部分来自于煤的受热挥发,继承了原煤的一些特征,但是更多的 A-PAHs 来自于燃烧过程中的高温裂解反应。

参考文献:

[1] 国家统计局.《中国能源统计年鉴 2010》[M]. 北京:中国统计出版社, 2010.

[2] Oanh N T K, Reuter R D, Dung N T. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons and particulate matter from domestic combustion of selected fuels [J]. *Environmental Science and Technology*, 1999,33(16):2703-2709.

[3] Florig H K. Peer reviewed: China's air pollution peaks [J]. *Environmental Science and Technology*, 1997,31(6):274A-279A.

[4] Chen Y, Sheng G, Bi X, et al. Emission factors for carbonaceous particles and polycyclic aromatic hydrocarbons from residential coal combustion in China [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005,39(6):1861-1867.

[5] Shen G, Wang W, Yang Y, et al. Emission factors and particulate matter size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons from residential coal combustions in rural Northern China [J]. *Atmospheric Environment*, 2010,44(39):5237-5243.

[6] Zhang Y, Schauer J J, Zhang Y, et al. Characteristics of particulate carbon emissions from real-World Chinese Coal combustion [J]. *Environmental Science and Technology*, 2008,42(14):5068-5073.

[7] Liu W X, Dou H, Wei Z C, et al. Emission characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons from combustion of different residential coals in North China [J]. *Science of The Total Environment*, 2009,407(4):1436-1446.

[8] Liu G, Niu Z, Niekerk D, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from coal combustion: emissions, analysis, and toxicology [J]. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 2008:1-28.

[9] Durant J L, Busby W F, Lafleur A L, et al. Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols [J]. *Mutation Research/Genetic Toxicology*, 1996,371(3/4):123-157.

[10] Harvey R G. Polycyclic aromatic hydrocarbons: chemistry and carcinogenicity [M]. Cambridge University Press, 1991.

[11] GB5751-86 中国煤炭分类国家标准 [S].

[12] 陈颖军,冯艳丽,支国瑞,等.民用煤室内燃烧条件下多环芳烃的排放特征 [J]. *地球化学*, 2007,36(1):49-54.

[13] Zhi G, Chen Y, Feng Y, et al. Emission characteristics of carbonaceous particles from various residential coal-stoves in China [J].

Environmental Science and Technology, 2008,42(9): 3310-3315.

[14] Chen Y, Zhi G, Feng Y, et al. Measurements of black and organic carbon emission factors for household coal combustion in China: implication for emission reduction [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009,43(24):9495-9500.

[15] 陈颖军,姜晓华,支国瑞,等.我国民用燃煤的黑碳排放及控制减排 [J]. *中国科学 D 辑*, 2009,39(11):1554-1559.

[16] Chen Y, Bi X, Mai B, et al. Emission characterization of particulate/gaseous phases and size association for polycyclic aromatic hydrocarbons from residential coal combustion [J]. *Fuel*, 2004,83(7/8):781-790.

[17] 海婷婷,陈颖军,王 艳,等.民用燃煤源中多环芳烃排放因子实测及其影响因素研究 [J]. *环境科学*, 2013,34(8):37-42.

[18] Zhao Z B, Liu K, Xie W, et al. Soluble polycyclic aromatic hydrocarbons in raw coals [J]. *Journal of hazardous materials*, 2000,73(1):77-85.

[19] Chen Y, Zhi G, Feng Y, et al. Measurements of emission factors for primary carbonaceous particles from residential raw-coal combustion in China [J]. *Geophysical Research Letters*, 2006,33(20):L20815.

[20] Mastral A M, Call N M S. A review on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from energy generation [J]. *Environmental Science and Technology*, 2000,34(15):3051-3057.

[21] Mastral A M, Callen M, Murillo R. Assessment of PAH emissions as a function of coal combustion variables [J]. *Fuel*, 1996,75(13): 1533-1536.

[22] Mastral A, Callen M, Garcia T. Toxic organic emissions from coal combustion [J]. *Fuel Processing Technology*, 2000,67(1):1-10.

[23] Lundstedt S, White P A, Lemieux C L, et al. Sources, fate, and toxic hazards of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at PAH-contaminated sites [J]. *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, 2007,36(6):475-485.

[24] Edwards R D, Smith K R, Zhang J, et al. Implications of changes in household stoves and fuel use in China [J]. *Energy Policy*, 2004,32(3):395-411.

[25] 刘 源,张元勋,魏永杰,等.民用燃煤含碳颗粒物的排放因子测量 [J]. *环境科学学报*, 2007,27(9):1409-1416.

作者简介: 海婷婷(1988-),女,湖北十堰人,中国科学院烟台海岸带研究所硕士研究生,主要从事环境地球化学研究.发表论文 2 篇.