

全国多环芳烃年排放量估算

许姗姗, 刘文新, 陶 澍

(北京大学环境学院地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京 100871)

摘要:根据排放因子和相关排放活动的统计资料,估算了 USEPA 优先污染物清单中 16 种 PAHs 的全国年排放量。结果表明,1999 年 16 种 PAHs 排放总量约为 9 799 t,其中 7 种致癌性 PAHs 排放总量约 2000 t。主要排放源为家庭燃煤和炼焦,两者分别占总排放量的 66.6%和 30.6%。在 75%置信区间上,估算结果的不确定性大致为正负一个数量级。PAHs 排放谱中荧蒽、蒽、芘以及高环化合物比例显著高于北美大湖地区。

关键词:多环芳烃; 排放因子; 年排放量; 不确定性分析

中图分类号:O656.3 文献标识码:A 文章编号:1672-2043(2005)03-0476-04

Estimation of Annual Emission of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in China

XU Shan-shan, LIU Wen-xin, TAO Shu

(MOE Key Laboratory for Earth Surface Processes, College of Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871,China)

Abstract: Quantification of PAHs emission was significant due to improving government policy on energy and environment and conducting fate simulation and risk assessment of PAHs in large scale. Based on emission factors and corresponding statistics of emission activities from various literatures, annual PAH emissions in China in 1999, including 16 PAH species in the inventory of prior pollutants suggested by USEPA, were estimated. Different activities involved fossil fuel consumption as the dominant PAH emission source in China were classified as following: (1) industrial (including public power/heating plants) coal combustion, (2) non-industrial (mostly residential) coal combustion, (3) coking coal, (4) oil burning for transportation, (5) non-transportation oil burning, and (6) natural gas combustion. For each group, the total amount consumed in national scale was provided by official statistical archive, while the emission factors were derived from medians of numerous available literature data, mainly originated from Europe and North American. By multiplying each consumption data with the corresponding emission factor, the estimated annual emissions of 16 PAH components in China were obtained. In addition, the uncertainties of emission results, caused by use of averaged emission factor, were also analyzed based on the variations of the concerned emission factors. The results indicated that in 1999, the total emission of 16 PAH species in China was around 9799 tons, the related contributions of the 6 aforementioned sources were in the sequence as 1.0%, 65.6%, 30.6%, 0.9%, 1.8% and 0.1%. At the confidence interval of 75%, there were around one order of magnitude uncertainties for the 5 major emission sources, excluding natural gas for its trivial influence. In the total PAHs emission, the percentage of high molecular weight PAH species, including the 7 carcinogenic PAHs, was significantly higher in China than that in Great Lakes of North America, showing dominant coal combustion and coking production in China and relatively higher ecological risk.

Keywords: PAHs; emission factor; annual emission; uncertainty analysis

大量研究表明,多环芳烃(PAHs)作为重要的持久性有机污染物,已对生态环境和人体健康构成严重威胁^[1],因此,估算其排放量具有重要意义。类似的工作

在国际上备受关注,例如:研究人员利用各种排放因子和排放源的统计资料估算出 1990 年欧洲 36 国 6 种 PAHs 的年排放量为 15 800 t^[2];Tsubulsky 等人也估算出 1990—1997 年间前苏联 10 个主要国家和地区 6 种 PAHs 的年均排放量^[3];而在英国,2000 年仅苯并[a]芘的年排放量就达 9.578 t^[4]。

本研究旨在采用类似方法,根据国内 PAHs 的主要来源和相关排放因子,以美国国家环保局 USEPA

收稿日期:2004-08-26

基金项目:国家自然科学基金(40332015);国家重点基础发展计划(2003CB415004);国家自然科学基金(40021101)

作者简介:许姗姗(1982—),女,北京大学硕士研究生,主要研究方向为有机污染物的排放,迁移转化与归趋。

联系人:陶 澍 E-mail:taos@urban.pku.edu.cn

推荐的优先污染物清单中 16 种亲体 PAHs 为对象,在全国尺度上估算 1999 年 PAHs 的排放量 (限于目前可用资料,并考虑与国际现有研究的可比性,选取该年作为估算年份)。有关结果不仅能为制定相应的能源与环境政策提供重要依据,也是在大尺度上开展 PAHs 归趋模拟和暴露分析的必要前提。

1 研究方法

在确定主要排放源的基础上,收集源的相关数据和各种排放源的 PAHs 排放因子,将排放源数据与相应的排放因子相乘,来估算 PAHs 的排放量及不同源的贡献比例。

1.1 确定主要排放源

许多研究表明化石燃料的不完全燃烧是天然环境中 PAHs 的主要来源^[5],且绝大部分 PAHs 先以气体和颗粒物形态进入大气,然后通过迁移、沉降等作用进入水体、土壤等介质。因此,本研究重点考察废气

(包括相伴的颗粒物)排放,这种估算囊括了绝大部分排放源。由于不同燃烧方式产生 PAHs 的排放量差别较大,研究中对化石燃料的主要燃烧方式加以区分,各自采用不同的排放因子进行估算。依据排放因子差异和资料可获取性确定的主要排放方式包括:工业燃油,交通燃油,工业(含发电供热)燃煤,炼焦用煤,家庭燃煤及天然气等。

1999 年除西藏外,大陆 30 个省级行政区的化石燃料消耗量引自国家统计局数据^[6]。因缺乏完整的统计资料,西藏燃料耗量计算如下:(1)发电用煤依据发电量及邻省标准耗煤量计算;(2)家庭燃煤依据人口和西部地区人均用煤量估算;(3)交通燃油依据机动车保有量和邻省机动车单车耗油量求得。1990 年以后,港、澳、台地区的火力发电以煤电为主,可根据火发电量折算其发电用煤量,其他能源消耗以相应的进口留用量替代^[6]。1999 年全国 PAHs 主要排放源的统计资料归纳于表 1。

表 1 1999 年全国化石燃料消耗量(单位: 天然气为 10⁸m³, 其余为 10⁴t)
Table 1 Annual consumption of fossil fuel in Chian in 1999

排放源	发电与工业燃煤	家庭燃煤	炼焦用煤	非交通用油	交通用油	天然气
用量	105 428.6	18 252.3	17 440.8	13 309.6	3 860.0	227.2

1.2 排放因子的确定

为保证结果的可靠性,并为不确定性分析提供依据,本研究尽量搜集上述排放源 PAHs 排放因子的数据^[2-4,7-9],引用文献包括北美和欧洲的主要研究成果。数据预处理采用 USEPA 方法,即对未报告排放因子的化合物,若文献指明其排放量低于方法检出限,则选用方法检出限乘以系数 0.5;否则认为研究没有包含该化合物^[7]。对每类排放源中数据量较大的 4~5 种 PAHs 的排放因子进行分布检验 (偏度-峰度检验,α=0.05),结果证实它们一般遵循对数正态分布,而且同种排放源不同排放因子的变异系数趋同。据此,对所有 PAHs 排放因子的数据作自然对数变换,变换后数据的统计量列于表 2。由于天然气最终的贡献很小(参见后文的图 1),因此,在不确定性分析中可忽略不计,故表中仅列举其中位数。

1.3 不确定性分析

鉴于 PAHs 排放因子均取自国外文献,因而估算结果的不确定性分析尤为重要。本文关于排放量的估算是简单乘积的线性相加,因此,可以在有关参数分布特征的基础上给出估算结果的分布,并借此描述估算的不确定性。

2 结果与讨论

2.1 中国多环芳烃排放量与主要来源

因文献报道的排放因子的分布较为离散,本研究采用经对数变换后数据的中位数(再经逆变换)进行估算。由此求得 1999 年全国 16 种 PAHs 的总排放量为 9 799 t,其中 7 种致癌性 PAHs 的总排放量为 2 000 t,与国土面积大体相当的美国相比,大约是其 1996 年 7 种 PAHs 总排放量的 1.4 倍^[10]。

图 1(左)为主要燃烧源对 16 种 PAHs 总排放量的相对贡献,该结果与欧美国家 PAHs 排放源的特征存在较大差别:在北美和欧洲,家庭燃柴是一项贡献较大的 PAHs 污染源^[3,7],而在中国,PAHs 的主要来源是煤的燃烧,仅家庭燃煤和工业炼焦就占总排放量的绝大部分。尽管家庭燃煤用量远低于除炼焦外的其他工业燃煤,但较低的燃烧效率和很高的排放因子(参见表 1 和表 2)使其成为主要的排放源。图 1(左)给出的工业用煤中包括发电用煤,但比率几乎可忽略不计。这一情况说明,虽然能源需求和燃煤电厂的迅速增加会加大飘尘、硫等污染物的排放,但就 PAHs 而

表 2 经自然对数变换后排放因子的中位数(M)和标准偏差(S.E.) (单位: 天然气 $\text{g}\cdot 10^{-8}\text{m}^{-3}$, 其余 $\text{g}\cdot 10^{-4}\text{t}^{-1}$)

Table 2 Medians and standard errors of in-transformed emission factors

序号	PAHs	发电与工业燃煤		家庭燃煤		炼焦用煤		非交通用油		交通用油		天然气
		M	S.E.	M	S.E.	M	S.E.	M	S.E.	M	S.E.	
1	萘	0.211	0.097 2	10.5	3.13	9.23	2.74	3.58	1.31	3.86	1.44	8.83
2	二氢萘	1.00	0.461	4.80	1.44	7.80	2.31	3.61	1.25	1.52	0.670	7.42
3	芴	1.52	0.649	4.93	1.48	8.75	2.60	4.17	1.23	5.57	1.84	7.12
4	荧蒽	3.24	1.00	10.6	3.19	9.88	2.93	2.87	0.713	7.69	0.994	6.24
5	蔡	6.59	2.39	11.6	3.48	10.8	3.20	8.64	2.32	10.5	1.63	10.68
6	蒽	0.723	0.291	9.65	2.89	8.86	2.63	4.15	1.22	6.65	0.984	5.97
7	菲	4.43	1.47	10.3	2.88	10.6	3.16	4.37	1.17	8.33	1.18	7.08
8	芘	3.33	1.20	10.1	3.04	9.09	2.70	1.88	0.556	5.42	1.04	6.95
9	苯并[a]蒽*	-0.567	0.228	9.23	2.76	8.28	2.46	4.76	1.58	5.37	0.795	6.44
10	屈*	0.405	0.154	9.23	2.77	7.80	2.32	3.26	1.00	6.24	0.904	7.10
11	苯并[a]芘*	3.22	0.796	7.50	1.33	8.85	2.63	3.25	0.850	5.06	0.623	4.97
12	苯并[k]荧蒽*	-0.047 7	0.015 8	7.96	2.39	7.71	2.29	2.87	0.950	4.78	0.692	6.26
13	苯并[b]荧蒽*	0.693	0.22	9.68	2.90	8.15	2.42	2.90	0.921	4.97	0.860	5.35
14	茚并[123-c,d]芘*	0.182	0.058 2	9.65	2.89	8.34	2.47	3.62	1.11	4.48	0.713	4.71
15	苯并[g,h,i]芘	0.405	0.130	8.98	2.69	8.34	2.47	3.89	1.19	5.04	0.929	5.07
16	二苯并[a,h]蒽*	0.405	0.174	10.3	3.09	6.76	2.01	0.950	0.366	2.63	0.569	3.63

注: * 为被国际癌症研究组织(IARC)确认为动物致癌物^[7]。

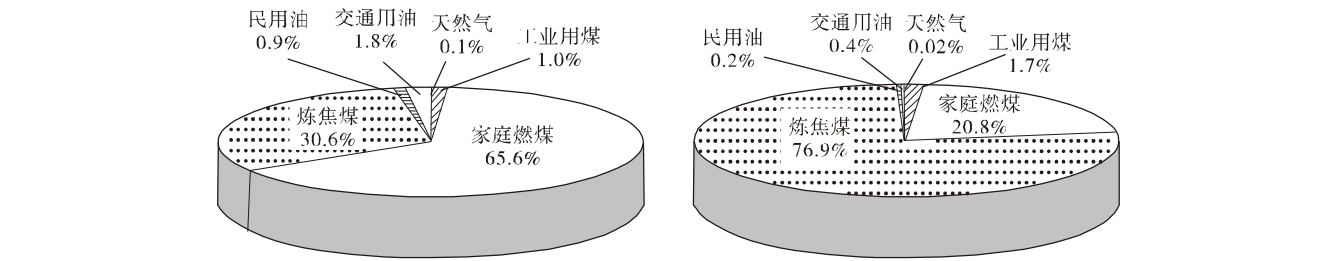


图 1 各种主要燃烧源对 PAHs 总排放量(左)和苯并[a]芘排放量(右)的贡献比例

Figure 1 Contributions of various combustion sources to emissions of the total PAHs and B[a]P

言,关键的排放控制措施是减少非工业燃煤并提高其燃烧效率。事实上,一些研究人员将欧洲近年来 PAHs 排放量的大幅削减归功于家庭燃柴的迅速减少以及分散燃煤采暖向集中供热系统的转化^[3,8]。不同 PAH 化合物不仅排放量表现出差异,其燃烧源的组成也各不相同。以图 1(右)给出的苯并[a]芘为例,虽然家庭燃煤的贡献占 PAHs 总排放量的三分之二,但对苯并[a]芘却只有 20%左右,其主要来源是炼焦工业。

2.2 PAHs 排放估算的不确定性

PAHs 排放量估算的不确定性主要取决于燃料耗量和排放因子的波动幅度。由于前者来自各相关部门的统计资料,相对排放因子而言,可大体视为准确数据。而排放因子的情况则不同,文献中有大量可供借鉴的实验数据,它们分别源于不同研究人员和实验室,这为进行不确定性分析提供了重要依据。本文收集到大量排放因子数据,统计检验结果表明多数化合物的排放因子服从对数正态分布。在不剔除异常值的

前提下计算各自的离散统计量(如表 2 所示),并据此求得 PAHs 排放量估算的置信区间。就本研究的目的而言,采用 75%的置信区间足以满足精度要求。图 2 显示 5 种主要 PAHs 排放源总排放量估值的 75%置信区间。因排放因子的取值波动较大,估算结果的 75%置信区间大约覆盖正负一个数量级。

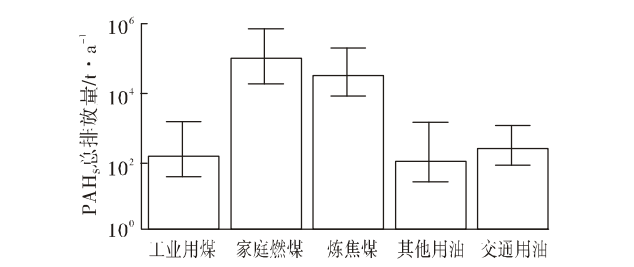


图 2 不同燃烧源排放 PAHs 估算量的 75%置信区间

Figure 2 75% confidence intervals of the estimated PAHs emissions from various sources

2.3 不同 PAHs 化合物的排放量

一般而言,2~3 环的低分子量 PAHs 具有显著的急性毒性,而某些高分子量的 PAHs 则具有潜在的致癌性。图 3 显示估算的 16 种 PAHs 化合物的排放百分组成,并与北美五大湖地区相应的 PAHs 排放百分比^[11]进行对比。显然,两地 PAHs 排放组分谱呈现较大差别。大湖地区排放量最大的萘占 50%左右,而在中国,其比例则为 30%。我国荧蒹、蒽和芘的排放比例也显著高于北美大湖地区。此外,在全国 PAHs 排放组成中,高环化合物的比例显著高于大湖地区,体现了炼焦工业和燃煤活动的影响,在同等排放量条件下,这一情形对健康的危害也强于大湖地区。

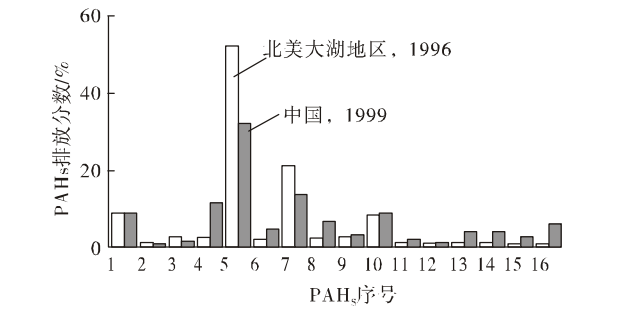


图 3 不同 PAHs 化合物排放的百分比(化合物序号同表 2)

Figure 3 Fractions of various PAH compounds in estimated emissions

3 结论

本研究求得 1999 年 16 种亲体 PAHs 的全国排放总量约为 9 799 t,其中 7 种致癌性 PAHs 排放总量约为 2 000 t。家庭燃煤和炼焦工业的贡献占总排放量的 98%左右,荧蒹、蒽、芘以及高环化合物的排放比例显著高于北美大湖地区。

参考文献:

[1] Douben P E T. PAHs: an ecotoxicological perspective [M]. New York:

Wiley, 2003. 377.

[2] Berdowski J J M, Baas J, Bloos J P J, et al. The European Emission Inventory of Heavy Metals and Persistent Organic Pollutants for 1990 [R]. UBA-FB report 104 02 672/03. Apeldoorn: TNO Institute of Environmental Sciences, Energy Research and Process Innovation, 1997. 239.

[3] Tsi bulbsky V, Sokolovsky V, Dutchak S. MSC-E contribution to the HM and POP emission inventories [R]. Technical Note 7/2001. Moscow: Meteorological Synthesizing Centre-East, 2001: 7-25.

[4] Coleman P, Bush T, Conolly C, et al. Assessment of benzo[a]pyrene atmospheric concentrations in the UK to support the establishment of a national PAH objective [R]. AEAT/ENV/R/0620 Issue 5.1.1.1. Oxfordshire: AEA Technology plc Culham, 2001.

[5] Edward N T. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in the terrestrial environment - a review [J]. *J Environ Qual*, 1983, 112: 427-438.

[6] 卢春恒. 中国能源统计年鉴 1997—1999 [Z]. 北京: 中国统计出版社, 2000. 54, 257, 521-528.

[7] USEPA Office of Air Quality Planning and Standards. Locating and estimating air emissions from sources of polycyclic organic matter [R]. EPA-154/R-98-014. Washington, D.C.: USEPA Office of Air Quality Planning and Standards, 1998. 3-3, 4-1, 4-576.

[8] Pacyna J M, et al. Final Report for Project POPCYCLING-Baltic [R]. EU DGXII, Environment and Climate Program ENV4-CT96-0214. Kjeller: Norwegian Institute for Air Research, 1999.

[9] USEPA. Compilation of Air Pollutant Emission Factors, AP-42, Fifth Edition, Volume I: Stationary Point and Area Sources, with supplements files in 1996~2004 [OL]. 1995[2003.04.30],<http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42>.

[10] USEPA. Technology Transfer Network National Air Toxics Assessment [OL]. 2002[2004.04.08], http://www.epa.gov/ttn/atw/nata/pdf/7pah_emis.pdf.

[11] Chun Y W, Orlando C-R, David A, et al. Analysis of Air Toxics Emission Inventories for Area Sources in the Great Lakes Region [OL]. 2001 [2004.04.08],<http://www.epa.gov/ttn/chief/conference/eil0/area/wu.pdf>.