

孙建中,支国瑞,陈颖军,等.居民生活用煤和生物质棕色碳排放因子研究[J].环境科学与技术,2016,39(S1):338-345. Sun Jianzhong, Zhi Guorui, Chen Yingjun, et al. Measurement of brown carbon emission factors for household use of coal and biomass in China[J]. Environmental Science & Technology 2016, 39(S1): 338-345.

居民生活用煤和生物质棕色碳排放因子研究

孙建中^{1,2}, 支国瑞^{2*}, 陈颖军^{1,3*}, 田崇国¹, 张娅蕴^{2,4}, 蔡竟⁵, 孙启耀⁶

- (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. 中国环境科学研究院,环境基准和风险评估国家重点实验室,北京 100012;
3. 同济大学环境科学与工程学院,上海 200092; 4. 中国石油大学理学院,北京 102200;
5. 中国科学院广州地球化学研究所,有机地球化学国家重点实验室,广东 广州 510640;
6. 中国科学院烟台海岸带研究所,山东省海岸带环境过程重点实验室,山东 烟台 264003)

摘要 棕色碳(brown carbon, BrC)即吸光有机碳,因其吸光效应对全球气候变化、区域能见度、人体健康等影响而备受关注。我国是化石燃料和生物质燃料消耗大国,在居民生活领域每年有大量的煤炭和生物质燃料的使用,但目前尚没有相应的 BrC 排放因子(EF_{BrC})的实测数据。该研究通过七波段黑碳仪对农村冬季居民生活用煤和生物质燃烧产生的烟气进行现场实测研究,利用 BrC 和黑碳(BC)吸光波长指数(λ)的差异,计算二者比值($R_{BrC/BC}$),并结合碳平衡法测得的黑碳排放因子(EF_{BC})计算 EF_{BrC} ,利用我国 2000 年居民生活用煤和生物质燃料的使用量,进而初步估算我国 BrC 的排放量。结果表明:(1)居民生活用煤 EF_{BrC} 平均值为(0.031±0.040) g/kg,居民生活用生物质 EF_{BrC} 平均值为(0.061±0.060) g/kg,后者是前者的 2 倍多,说明生物质燃料在居民生活领域 BrC 的排放效率高于煤炭;(2)居民生活用煤的 EF_{BrC} 随干燥无灰挥发分(V_{daf})的增加呈先增大后减小的变化趋势,与 EF_{BC} 随 V_{daf} 的变化趋势相似,呈“小钟型”分布特征,其中中等挥发分烟煤的 EF_{BrC} 最大。不过,由于测试样品只有 3 个煤样,这个结果有待以后的研究进一步确认;(3)居民生活用生物质室内燃烧排放的 $R_{BrC/BC}$ 比生物质户外开放燃烧(焚烧)明显偏低,可能原因是由于室内燃烧使用的燃料较干燥,使用的炉具有利于燃料较充分的燃烧;(4)测得的生物质燃料燃烧的 BrC 与烧焦型 EC(char-EC)有较好的相关关系($R^2>0.96$),说明两者存在某种密切的联系,但从数值上前者远小于后者;(5)估算出我国 2000 年 BrC 排放总量为(449.1±305.1)Gg(以 BC 当量计,下同),相当于同期 BC 排放量的 55.0%,其中居民生活用煤的 BrC 排放量为(357.4±245.4) Gg,居民生活用生物质的 BrC 排放量为(91.7±59.8) Gg。下一步需要根据我国居民生活用煤和生物质的分类和特点,开展更加系统的测试和研究工作,以便对棕色碳问题进行更深入的了解。

关键词 居民生活; 燃煤; 生物质燃料; 棕色碳; 排放因子; 排放量

中图分类号 X513 文献标志码 A doi:10.3969/j.issn.1003-6504.2016.S1.068 文章编号:1003-6504(2016)S1-0338-08

Measurement of Brown Carbon Emission Factors for Household Use of Coal And Biomass in China

SUN Jianzhong^{1,2}, ZHI Guorui^{2*}, CHEN Yingjun^{1,3*}, TIAN Chongguo¹, Zhang Yayun^{2,4}, CAI Jing⁵, SUN Qiyao⁶

- (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. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China;
3. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai, 200092, China;
4. College of Science, China University of Petroleum, Beijing 102200, China;
5. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;
6. Yantai Institute of Coastal Zone Research Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China)

Abstract: Brown carbon (BrC), i.e., light-absorbing organic carbon, is receiving increasing attention in global climate

《环境科学与技术》编辑部(网址)http://fjks.chinajournal.net.cn(电话)027-87643502(电子信箱)hjkxyjs@vip.126.com

收稿日期 2016-02-22,修回 2016-03-22

基金项目 国家自然科学基金(41173121,41373131)

作者简介 孙建中(1982-)男,在读博士,主要从事大气污染源排放研究(电子信箱)zhxi.2006@163.com,* 通讯作者,支国瑞,男,研究员,博士,主要从事大气排放源、碳气溶胶测量与控制研究(电子信箱)zhigr@craes.org.cn;陈颖军,男,教授,主要研究方向为环境科学(电子信箱)yjchentj@tongji.edu.cn。

change, regional visibility, and human health, etc. As a major consumption country of fossil fuels and biomass fuels, China burns large amounts of coal and biomass fuels in households every year, but the measured emission factors (EFs) for BrC are not available. In this study, a 7-wavelength aethalometer was used to determine the ratio of BrC to black carbon (BC) in primary emissions ($R_{BrC/BC}$) from residential coal combustion and biomass fuel burning in the rural areas of China in wintertime. BrC emission factors (EF_{BrC}) were calculated according to the $R_{BrC/BC}$ determined above and the BC emission factors (EF_{BC}) measured by carbon balance method (CBM). Based on the $R_{BrC/BC}$ obtained and the consumptions of residential coal and biomass fuels, total BrC emissions from residential coal and biomass fuels in China were estimated. The results show that (1) the average EF_{BrC} of residential coal combustion is (0.031 ± 0.040) g/kg, and the average of EF_{BrC} of the residential biomass fuel burning is (0.061 ± 0.060) g/kg, with the latter one being twice the former one, suggesting that residential biomass fuel burning has a higher emission efficiency of BrC than residential coal combustion; (2) the EF_{BrC} of residential coal changes with $Vdaf$ and shows a "bell" shape style, with the medium volatile bituminous (MVB) coal having the highest EF_{BrC} ; however, given the limited coal samples used ($n=3$), such result is quite preliminary and needs further research; (3) the $R_{BrC/BC}$ for residential biomass fuel burning is significantly lower than that for open biomass burning, probably because the biomass fuels used in household conditions are dryer than in open field, and the contained combustion in stoves with flues is more complete due to better air access; (4) the EF_{BrC} in this study has a good relationship with emission factors of charred elemental carbon ($EF_{char-EC}$) measured by thermal-optical method, especially for the biomass fuel burning ($R^2 > 0.96$), implying a close link between them, though the former is far less than the latter; (5) the BrC emissions from China's residential coal and biomass fuel burning are (449.1 ± 305.1) Gg (in BC-equivalent basis, the same below) in total, accounting for 55.0% of BC over the same period, among which (357.4 ± 245.4) Gg is from residential coal combustion and (91.7 ± 59.8) Gg is from biomass fuel burning. More systematic tests and studies are needed according to the classification and characteristics of residential coal and biomass fuels in China to give deeper insight into BrC issue.

Key words : residential; coal; biomass fuels; brown carbon; emission factors; emission estimate

含碳气溶胶是我国大气区域性复合型污染的重要物种,对我国乃至全球气候变化、辐射强迫、大气能见度、环境质量、人类健康等都有重要的影响^[1-3]。含碳气溶胶从化学组成上分为有机碳 (organic carbon, OC)、黑碳 (black carbon, BC) 和无机碳 (inorganic carbon, IC)^[1], 其中由于 IC 所占比例很小, 其吸光性不强, 通常情况下其影响忽略不计, BC 是大气碳气溶胶中唯一的强吸光物质, 而 OC 一般认为是非吸光的物质, 因此对于 BC 的吸光研究较为深入^[4-7]。近年研究显示, 含碳气溶胶实际上是一个没有明显 OC-BC 界线的连续体^[8-10], 部分 OC 也存在吸光性, 2006 年正式将此类型的吸光有机碳命名为棕色碳 (brown carbon, BrC)^[11]。由此, 光性含碳气溶胶实际包含了 BC 和 BrC 两类, 表现在吸光性质上, BrC 的吸光波长指数 (λ) 比 BC 大^[6, 12], 比如 BC 的 $\lambda=1$ ^[13-15], 而 BrC 的 $\lambda > 1$ ^[16-19]。目前, BrC 成为继 BC 之后, 国际大气环境领域气溶胶研究的新热点之一。

BrC 的吸光贡献主要表现在紫外区域。有研究表明, BrC 在 300~2 500 nm 区域对太阳辐射的吸光贡献为 14%, BC 则为 86%; 而在紫外区域 (<400 nm), BrC 对太阳辐射的吸光贡献则上升为 49%^[20]。虽然总体上 BrC 的吸光效率明显低于 BC^[14-18], 但由于其在

气溶胶中的含量巨大, 特别在生物质烟气中的含量更加突出, 因此 BrC 的吸光贡献不可忽视。Park 等^[21]对东亚上空 BrC 研究结果表明, BrC 在大气层顶的辐射强迫平均值分别为 0.05 W/m^2 , 约占吸光性碳气溶胶总辐射强迫的 15%。Feng 等^[22]利用全球化学传输模型和辐射传输模型对 BrC 进行研究, 认为强吸光性 BrC 的吸光贡献在人为排放气溶胶中所占比重可达 19%, 中等吸光以上的 BrC 对大气层顶贡献的辐射强迫为 $0.04 \sim 0.11 \text{ W/m}^2$ (正强迫使地球表面增暖, 负强迫则使其降温), 表明 BrC 对全球气候有一定的升温作用。Srinivas 等^[23]对印度北部中央平原大气中的 BrC 进行了实测实验, 发现 BrC 在 365 nm 处的吸光系数范围为 $0.02 \sim 0.21 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。

BrC 主要来源于化石燃料和生物质燃烧过程的一次排放^[24-25]以及一次排放物经过大气光化学反应过程生成的二次产物等^[26-27]。我国是化石燃料和生物质燃料消耗大国, 在居民生活领域有大量的煤炭和生物质燃料的使用, 但目前尚没有相应的针对棕色碳排放因子 (EF_{BrC}) 的实测数据^[28-29]。

对 BrC 的测试, 以前的相关研究通常借助吸光波长指数 (λ)^[14]、质量吸收效率 (MAE)^[24]、折射率 (RI)^[13]、及单次散射反照率 (SSA)^[30]、或水溶性有机物 (WSOC)

在紫外光区的吸光性来表征棕色碳的性质^[31-32],或使用类腐殖质(HULIS)作为参考物来计算其质量浓度^[33-34]。最近,蔡竟等^[28]通过使用七波段黑碳仪,依据测定的 BrC/BC 比值($R_{BrC/BC}$),在国内首次估算了 2000 年我国秸秆焚烧和居民生活用燃煤的 BrC 排放量,一定程度上推动了国内棕色碳研究的进展。但是没有涉及生物质室内燃烧的 BrC 排放,也没有测定和计算相应的 EF_{BrC} 。

本文针对居民生活用煤和居民生活用生物质燃料进行了实地测量研究。通过七波段黑碳仪测得的 $R_{BrC/BC}$ ^[28] 结合碳平衡法测得的黑碳排放因子(EF_{BrC}),首次获得了我国居民生活用煤和生物质的 EF_{BrC} 实测数据,进而初步估算了我国居民生活用煤和生物质燃料的 BrC 排放量,对于了解我国吸光碳的排放现状及含碳气溶胶对能量收支的影响有着重要的研究意义。

1 方法

1.1 主要实验仪器

(1) Dekati 细颗粒物稀释采样器(FPS-4000):用于对燃烧烟气进行稀释,稀释倍数可根据需要在 20~200 间调节。

(2) 七波段黑碳气溶胶测定仪(AE-31 Magee Scientific USA):实时对烟气光学吸收(衰减)进行测量^[35],共 7 个波长分别为 950、880、660、590、520、470 和 370 nm。

(3) 大流量三通颗粒物采样器:用于采集总颗粒物样品,使用石英滤膜进行采样工作。

(4) 红外烟气分析仪和挥发性有机物(T_{VOC})检测仪:在线监测 CO、CO₂ 及非甲烷总烃等气体物质的浓度,可用于碳平衡法计算黑碳的排放因子。

(5) 热光法有机碳/元素碳分析仪(DRI 2001A):用于测定不同的 OC 及 EC 组分(OC1、OC2、OC3、OC4 及 EC1、EC2 和 EC3),并计算烧焦型元素碳(Char-EC)。

1.2 实验燃料

1.2.1 煤炭

考虑到污染物的排放与煤种(成熟度)有密切关系^[36-40],并且烟煤在居民生活用燃煤中较为常见且使用量较大,因此分别选用低、中、高挥发分的烟煤进行实验,燃烧形式为 3~6 cm 的原煤块,这是居民生活用原煤散烧的常见形式。煤的工业分析数据见表 1。

3 种煤样皆使用福顺牌炉具(农户自行在本地市场购置,较为多见并且使用广泛)进行燃烧实验。由于采样时间为 12 月份,炉具燃煤主要用于采暖用途。

1.2.2 生物质

生物质燃料共 7 种:分别为麦秆、玉米秆、玉米

表 1 燃煤的工业分析

煤样	$M_{ad}/\%$	$A_{ad}/\%$	$V_{ad}/\%$	$V_{daf}/\%$	$F_{cad}/\%$
离石煤	0.34	13.25	18.99	21.99	67.41
平顶山煤	0.389	10.06	23.92	26.71	65.63
龙口煤	22.56	11.51	32.56	49.39	33.34

注: M_{ad} 为空干基水分; A_{ad} 为空干基灰分; V_{ad} 为空干基挥发分; V_{daf} 为干燥无灰基挥发分; F_{cad} 为空干基固定碳。

芯、玉米皮、豆秆、杨木、松木。生物质的燃烧使用农户自建炉灶燃烧,主要用作炊事用途。

1.3 样品采集

2013 年 12 月在山东省烟台市莱山区辛安村开展了实地测量。居民炊事或取暖的同时, Dekati 细颗粒物稀释采样器(FPS-4000)系统对居民生活用燃煤和生物质燃烧烟气进行稀释;大流量三通颗粒物采样器对烟气颗粒物进行采样工作,七波段黑碳气溶胶测定仪对七个波长的光学衰减进行连续测定,仪器设置读数周期为 2 min;红外烟气分析仪和 T_{VOC} 检测仪等监测仪器分别对气体物质进行监测。样品采集时间约为 60 min,并在实验结束时进行灰分的收集工作。每个样品设 3 次平行实验。

1.4 样品分析及数据处理

1.4.1 OC/EC 分析

切取 0.544 cm² 的石英滤膜,使用 IMPROVE (Interagency Monitoring of Protected Visual Environment network)热光反射法(TOR)分析程序,在纯 He 气氛下于 140 °C、280 °C、480 °C 和 580 °C 分别使 OC1、OC2、OC3 和 OC4 挥发,然后切换至 2%O₂+98% He 气氛,于 580 °C、740 °C 和 840 °C 逐步加热^[41],分别使 EC1、EC2 和 EC3 氧化并进入气流中。每个加热温度下释放出的含碳成份均被首先氧化为 CO₂,再被转化为 CH₄,由 FID 检测器进行定量。由于在纯 He 气氛下加热时,一部分 OC 会热解炭化为 EC(这部分 OC 称为 POC),若不校正,会使样品的 EC 测定偏高,所以引入了一束氦氖激光(633 nm)监视整个分析过程,并校正由于 OC 炭化引起的分割点误差。

1.4.2 $R_{BrC/BC}$ 的计算

借鉴蔡竟等^[28]建立的方法计算 $R_{BrC/BC}$ 。首先考虑,对于某一种特定的气溶胶,有如下关系:

$$ATN = K \times \lambda^{-A} \quad (1)$$

式(1)中, ATN (light attenuation)为波长为 λ (nm)的光在通过含有样品的滤膜时产生的光衰减度,可直接从气溶胶七波段黑碳测定仪上读出; K 为常数。

由于 ATN 为对应波长下 BC 和 BrC 的衰减总和,因此,可使用积分法,令 $A=1$ 就可求出 BC 对光学衰减贡献量,两者差值即为 BrC 对光学衰减的贡献量,从而可以计算 $R_{BrC/BC}$,见公式(2):

$$R_{BrC/BC} = \int [ATN_{SUM} - ATN_{BC}] d\lambda / \int ATN_{BC} d\lambda$$

$$\lambda \in (370, 880) \text{ nm} \quad (2)$$

可以看出, 此处的 $R_{BrC/BC}$ 实际是烟气气溶胶在 370~880 nm 波长范围内 BrC 与 BC 光学衰减的比值。

1.4.3 BrC 和 Char-EC 的排放因子(EF_{BrC} 、 $EF_{Char-EC}$)的计算

根据碳平衡(CBM)原理^[42] 求出 EF_{BrC} , 见式(3):

$$C_f - C_a = C_{CO_2} + C_{CO} + C_{CH_4} + C_{TNMHC} + C_{TSP} \quad (3)$$

其中 C_f 、 C_a 分别代表燃料和灰分中的碳含量, C_{CO_2} 、 C_{CO} 、 C_{CH_4} 、 C_{TNMHC} 、 C_{TSP} 分别代表燃料燃烧排放出的 CO_2 、 CO 、非甲烷总烃(T_{NMHC})等气体成分和颗粒物样品中的总碳(TC, OC+EC)含量。

根据式(2)和式(3)分别得到的 $R_{BrC/BC}$ 和 EF_{BrC} 按式(4)的方法计算 EF_{BrC} :

$$EF_{BrC} = EF_{BrC} \cdot R_{BrC/BC} \quad (4)$$

式(4)中 EF_{BrC} 为居民生活用燃煤或生物质的 EF_{BrC} , $R_{BrC/BC}$ 为两者的相对比值。

根据 TOR 法测定的 Char-EC 和 EC 的浓度比值 ($C_{Char-EC}/C_{EC}$, 其中 $C_{Char-EC}$ 和 C_{EC} 分别是指同一滤膜样品中 Char-EC 和 EC 的浓度)以及式(3)分别得到的 EF_{BrC} 按式(5)方法计算 $EF_{Char-EC}$:

$$EF_{Char-EC} = EF_{BrC} \cdot C_{Char-EC}/C_{EC} \quad (5)$$

1.4.4 BrC 排放量估算

BrC 的排放量根据式(6)计算:

$$Q_{BrC} = U \cdot EF_{BrC} \quad (6)$$

式(6)中 Q_{BrC} 为年度 BrC 的排放量(BC 当量), Gg; U 为 2000 年我国居民生活用煤或生物质的年度使用量, Gg^[7]。

2 结果与讨论

2.1 $R_{BrC/BC}$

居民生活用煤和生物质烟气的 $R_{BrC/BC}$ 见表 2。从表 2 可见, 居民生活用煤排放烟气的 $R_{BrC/BC}$ 为 0.164~1.079, 平均值为(0.686±0.471); 居民生活用生物质排放烟气的 $R_{BrC/BC}$ 为 0.037~0.682, 平均值为(0.310±0.202)。总体来看, 居民生活用煤和生物质燃烧排放的烟气中, 吸光碳均以 BC 为主($R_{BrC/BC}$ 一般不大于 1.0), 表明这些烟气的吸光贡献主要靠 BC; 同时, 生物质烟气的 BrC 份额低于燃煤, 更低于开放燃烧的生物质烟气(文献[28]给出的农业麦秆焚烧的 $R_{BrC/BC}$ 为(1.75±0.28)), 说明人为的燃烧条件控制, 可以改变两种吸光碳的生成比例, 可能是户外焚烧一般燃烧条件较差、焖燃情况居多、燃烧不充分, 对有机质的氧化程度较

室内控制燃烧小所致^[43-47]。蔡竟等^[28]发现, 较高的 OC 占总碳(TC)的份额($R_{OC/TC}$)通常伴随着较高的 $R_{BrC/BC}$, 这也为本研究印证, 比如在表 2 中, 煤炭的 $R_{OC/TC}$ 也高于生物质。

表 2 居民生活用煤和生物质烟气的 $R_{BrC/BC}$ 和排放因子数据 (g/kg)

样品名称	$R_{BrC/BC}$	$R_{OC/TC}$	EF_{BrC}	$EF_{Char-EC}$
离石煤	0.816	0.977	0.004 87	0
平顶山煤	0.164	0.649	0.076 3	0.134
龙口煤	1.079	0.999	0.010 4	0
平均值	0.686	0.875	0.030 5	0.044 7
标准偏差	0.471	0.196	0.039 7	0.077 4
麦秆	0.682	0.889	-	-
玉米秆	0.311	0.816	0.045 6	0.113
玉米芯	0.299	0.688	0.008 78	0.026 1
玉米皮	0.229	0.802	0.138	0.563
豆秆	0.037 3	0.927	0.002 81	0.050 7
杨木	0.196	0.694	0.134	0.672
松木	0.418	0.604	0.039 0	0.089 3
平均值	0.310	0.774	0.061 4	0.252
标准偏差	0.202	0.116	0.060 2	0.286

注: -表示暂无可用数据。

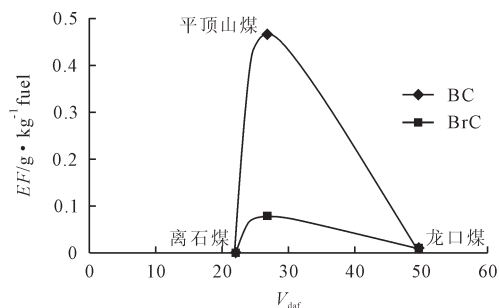
2.2 煤的成熟度对 EF_{BrC} 的影响

从表 2 来看, 居民生活用煤和生物质燃烧的 EF_{BrC} 平均值分别为(0.031±0.040) g/kg 和(0.061±0.060) g/kg, 后者是前者的 2 倍多, 表明即使在室内控制燃烧的条件下, 生物质燃料的 BrC 排放能力仍强于烟煤。

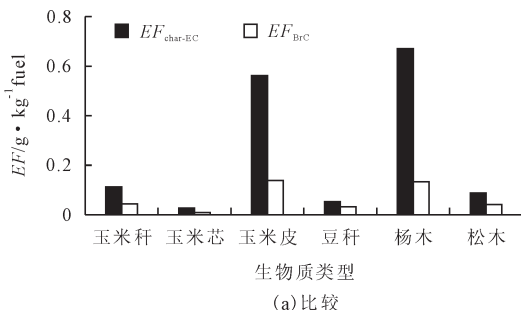
鉴于煤的成熟度对污染物排放有重要影响^[36-40], 因此, 有必要考察其对 BrC 排放的影响。决定煤成熟度的关键指标是 V_{daf} , V_{daf} 越高, 则煤的地质成熟度越低^[48]。按照中国煤炭分类标准^[49], V_{daf} 在 10% 以下时为无烟煤, 其余为烟煤。顾名思义, 烟煤有明显的烟气排放, 对空气的污染更直接和严重。以往研究^[36-38]表明, EF_{BrC} 随 V_{daf} 的增加(成熟度降低)呈先增大后减小的变化趋势, 中等挥发分烟煤 BC 排放量最大, 呈现所谓中间高、两边低的“钟型”分布^[50-51]。巧合的是, 本研究发现 BrC 受成熟度的影响与 BC 类似, 即 V_{daf} 处于中等成熟度烟煤时($V_{daf} \approx 30\%$) EF_{BrC} 最高(平顶山煤)(图 1), 可能是因为中等挥发分的烟煤燃烧所产生的煤焦油(coal tar)最为丰富(所谓“生油窗”)^[52], 而烟气中焦油类物质本身即是 BrC 的一类^[12-13], 又是 BC 的前体物之一^[52], 因而可能形成了 BrC 与 BC 随 V_{daf} 变化的相同规律。不过, 由于本研究的烟煤样品太少, 可能尚有较大的不确定性, 有待以后的进一步研究。

2.3 EF_{BrC} 与 $EF_{Char-EC}$ 的关系探讨

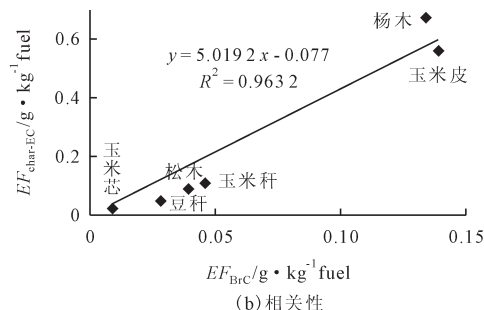
Han 等^[53-54]通过对一系列含有 soot-EC(烟炱型 BC)及 char-EC(烧焦型 EC)的 EC 标准使用 TOR 碳

图1 EF_{BrC} 和 EF_{BrC} 随 V_{daf} 变化趋势

分析仪进行测定,发现 char-EC 集中在 EC1 阶段完成氧化,而 soot-EC 则在 EC2 和 EC3 阶段完成氧化。因此,作者定义 soot-EC=EC2+EC3,而 Char-EC=EC1-POC(POC 指在纯 He 气氛下加热时,样品中部分 OC 发生热解炭化而变成的黑碳)。支国瑞等^[55]结合相关文献[8-11]的研究,倾向于认为,这种方法测得的



(a) 比较



(b) 相关性

图2 居民生活用生物质样品 EF_{BrC} 与 $EF_{char-EC}$ 的关系

不过,对于居民生活用燃煤,由于离石煤和龙口煤没有检测到 $EF_{Char-EC}$,也就无法实现其与 EF_{BrC} 关系的分析。这从另一方面说明,基于现有仪器的热-光法测定 BrC 时,存在很大的局限性,需要对仪器进行相当大的改造才可能满足 BrC 的测试要求。

2.4 我国居民生活用煤和生物质燃料的 BrC 排放总量估算

我国居民生活用煤和生物质燃料的 BrC 排放总量计算结果如图 3 所示(为了同文献[28]相应数据有可比性,本文参照了与文献[28]相同的 BC 排放清单^[7]),初步推算出我国居民生活用煤和生物质燃料燃烧过程中 BrC 的排放总量(Q_{BrC})为(449.1±305.1)Gg,占同期 BC 排放量的 55.0%(当年居民生活用煤和生物质燃烧的 BC 排放总量为 816.6 Gg^[7]),其中居民生活用煤的 BrC 排放量为(357.4±245.4) Gg,居民生活用生物质燃料的 BrC 排放量为(91.7±59.8) Gg。结合表 2 来看,虽然居民生活用生物质燃烧的 EF_{BrC} 居民生活用煤的 2 倍多,生物质燃料的棕色碳排放能力仍强于烟煤,但是由于居民生活用煤的使用量明显高于生物质,故居民生活用煤的 BrC 排放量远高于生物质。就民用燃煤

char-EC 基本应属于本文描述的 BrC 范畴,至少 char-EC 与 BrC 极可能存在着重要的内在联系。

$EF_{Char-EC}$ 数据与 EF_{BrC} 数据均显示在表 2 中。对于居民生活用煤,平顶山煤即中等挥发分烟煤 $EF_{Char-EC}$ 最高,为 0.134 g/kg。根据表 2,绘制了图 2,其中图 2(a)是居民生活用生物质燃料 $EF_{Char-EC}$ 和 EF_{BrC} 比较图,图 2(b)是居民生活用生物质燃料 $EF_{Char-EC}$ 和 EF_{BrC} 的相关性关系图。从图 2(a)可以看出,居民生活用生物质的 $EF_{Char-EC}$ 和 EF_{BrC} 数据有着相似的变化趋势,且可以明显观察到显著的相关性(图(b)),说明两者很有可能存在某种内在的联系。但 $EF_{Char-EC}$ 一般明显大于 EF_{BrC} 。应该指出,热光反射 TOR 法进行 OC/EC 的分析是一个非常复杂的过程,即便是 OC 和 EC 都很难有一个清晰的区分^[56],更难有一个清晰的升温阶段可以对应 BrC 的释放,但 $EF_{Char-EC}$ 与 EF_{BrC} 的高度相关性为今后研究二者的内在联系提供了参考。

来看,本研究的 BrC 排放量是文献的 3.75 倍(蔡竟等报道了我国民用燃煤和农业秸秆焚烧的 BrC 排放量分别为 95.2 Gg 和 175.4 Gg^[28]),主要是由本研究中煤的 $R_{BrC/BC}$ 值(0.686,见表 2)明显高于文献报道(0.186^[28])所致,表明 $R_{BrC/BC}$ 的测定结果有较大的不确定性。而就生物质而言,由于本研究针对的是包括木柴及秸秆在内的室内控制燃烧排放,而文献指的是农业秸秆的田间开放燃烧排放,因此,二者实际不具有可比性,但似乎意味着农业秸秆焚烧的 BrC 排放量可能高于居民生活用生物质的排放量。随着近年来人们环境意识的增强及能源结构的变化,民用生物质燃料及田间秸秆焚烧的规模会逐渐减少,来自两者的棕色碳的排放应趋于降低。不过,是近年来农村采暖要求的提升极可能促进了散煤使用的增加^[57],由此导致的棕色碳上升可能是不可避免的,应引起足够重视。

3 结论

(1)居民生活用煤和生物质烟气的 $R_{BrC/BC}$ 分别为(0.686±0.471)和(0.310±0.202),显示 BrC 的份额均小于相应的 BC 份额,而且生物质室内燃烧的 $R_{BrC/BC}$ 明

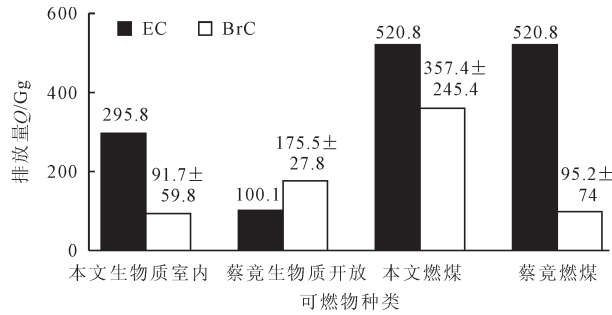


图3 基于BC排放的BrC排放当量估算

显低于开放燃烧的数值,说明开放燃烧条件下生成的吸光碳中 BrC 所占份额更大。

(2)居民生活用煤和生物质燃烧排放的 EF_{BrC} 平均值分别为 (0.031 ± 0.040) g/kg 和 (0.061 ± 0.060) g/kg。居民生活用燃煤的 EF_{BrC} 随干燥无灰基挥发分(V_{daf})的增加,呈先增大后减小的趋势,与 EF_{BrC} 排放量趋势相似,呈明显的小“钟型”分布特征。但由于煤样少,尚不能完全确认这个结论,有后续工作的确认。

(3)居民生活用生物质燃烧排放的 EF_{BrC} 与 $EF_{Char-EC}$ 存在较好的相关性($R^2>0.96$),显示两者可能有密切的内在联系,证实了文献的猜想。

(4)2000 年我国居民生活用煤和生物质燃烧总 BrC 排放总量达到 449.1 Gg BC 当量,占同期 BC 排放量 55.0%;其中居民生活用煤的 BrC 排放量达到 357.4 Gg BC 当量,而居民生活用生物质燃料 BrC 排放量达到 91.7 Gg BC 当量,表明 BrC 对环境空气的影响以及对辐射平衡的影响需要给予足够的关注。

[参考文献]

- 段凤魁, 贺克斌, 刘咸德, 等. 含碳气溶胶研究进展: 有机碳和元素碳[J]. 环境工程学报, 2007, 1(8): 1-8.
Duan Fengkui, He Kebin, Liu Xiande, et al. Review of carbonaceous aerosol studies organic carbon and elemental carbon[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2007, 1(8): 1-8. (in Chinese)
- 杜利川, 余兴, 李星敏, 等. 西安郊区泾河秋、冬季大气黑碳变化及粒径特征[J]. 环境科学研究, 2013, 26(3): 712-720.
Du Chuanli, Yu Xing, Li Xingmin, et al. Analysis of variation and particle size characteristics of black carbon at Jinghe, suburban of Xi'an in autumn and winter[J]. Research of Environmental Sciences, 2013, 26(7): 712-720. (in Chinese)
- Hansen J, Sato M, Ruedy R, et al. Global warming in the twenty-first century: An alternative scenario proc [J]. Natl. Acad. Sci, 2000, 97: 9875-9880.
- Zhang Xiaolin, Rao Ruizhong, Huang Yinbo, et al. Black carbon aerosol in urban central China [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 2015, 150: 3-11.
- Shen Guofeng, Xue Miao, Chen Yuanchen, et al. Comparison

- of carbonaceous particulate matter emission factors among different solid fuels burned in residential stoves [J]. Atmospheric Environment, 2014, 89: 337-345.
- Bond T C, Doherty S J, Fahey D W, et al. Bounding the role of black carbon in the climate system: a scientific assessment[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2013, 118 (11): 5380-5552.
 - 张楠, 覃栋, 谢绍东. 中国黑碳气溶胶排放量及其空间分布[J]. 科学通报, 2013, 58(19): 1855-1864.
Zhang Nan, Qin Yue, Xie Saodong. Spatial distribution of black carbon emissions in China [J]. Chin Sci Bull, 2013, 58: 1855-1864. (in Chinese)
 - PÖSCHL U. Aerosol particle analysis: Challenges and progress [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2003, 375(1): 30-32.
 - PÖSCHLU. Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2005, 44(46): 7520-7540.
 - Kirchstetter T W, Novakov T, Hobbs P V. Evidence that the spectral dependence of light absorption by aerosols is affected by organic carbon [J]. Geophysics Res: Atmospheres, 2004, 109(D21). doi:10.1029/2004JD0004999.
 - Andreae M O, Gelencsér A. Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols [J]. Atmos Chem Phys, 2006, 6: 3131-3148.
 - Bond T C. Spectral dependence of visible light absorption by carbonaceous particles emitted from coal combustion[J]. Geophysical Research Letters, 2001, 28: 4075-4078.
 - Alexander D T L, Peter A Crozier, James R Anderson. Brown carbon spheres in east Asian outflow and their optical properties[J]. Science, 2008, 321(5890): 833-836.
 - Hecobian A, Zhang X, Zheng M, et al. Water-soluble organic aerosol material and the light absorption characteristics of aqueous extracts measured over the South-eastern United States [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, 10(13): 5965-5977.
 - Lack D A, Bahreni R., Langridge J M., et al. Brown carbon absorption linked to organic mass tracers in biomass burning particles [J]. Atmospheric Chemistry and Physics. Discuss, 2012, 12: 29129-29146.
 - Liu J, Scheuer E, Dibb J, et al. Brown carbon in the continental troposphere [J]. Geophysical Research Letters, 41.2191-2195, <http://dx.doi.org/10.1002/2013GL058976>.
 - Yang M, Howell S G, Zhuang J, et al. Attribution of aerosol light absorption to black carbon, brown carbon, and dust in China: interpretations of atmospheric measurements during EAST-AIRE[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009, 9 (6): 2035-2050.
 - Saleh R, Hennigan C J, McMeeking G R, et al. Absorptivity of brown carbon in fresh and photo-chemically aged biomass-burning emissions[J]. Atmos. Chem. Phys., 2013, 13: 7683-7693.
 - Daniel A Lack, Justin M Langridge, et al. Brown carbon and

- internal mixing in biomass burning particles. *Earth [J]. Atmospheric, and Planetary Sciences*, 2012, 109 (37): 14802–148074.
- [20] Kirchstetter T W, Thatcher T L. Contribution of organic carbon to wood smoke particulate matter absorption of solar radiation [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 2012, 12: 6067–6072.
- [21] Park R J, Kimm J, Jeong J I, et al. A contribution of brown carbon aerosol to the aerosol light absorption and its radiative forcing in East Asia [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44: 1414–1421.
- [22] Feng Y, Ramanathan V, Kotamarthi V. Brown carbon: a significant atmospheric absorber of solar radiation? [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, 13(17): 8607–8621.
- [23] Srinivas Bikkina, Sarin M M. Brown carbon in atmospheric outflow from the Indo–Gangetic Plain: Mass absorption efficiency and temporal variability [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 89: 835–843.
- [24] Chakrabarty R K, Moosmuller H, Chen L W A, et al. Brown carbon in tar balls from smoldering biomass combustion [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 2010, 10: 6363–6370.
- [25] Du Zhenyu, He Kebin, Cheng Yuan, et al. A yearlong study of water–soluble organic carbon in Beijing II: Light absorption properties [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 89: 235–241.
- [26] Zhang Xiaolu, Lin Yinghsuan, Surratt Jason D, et al. Sources, composition and absorption angstrom exponent of light–absorbing organic components in aerosol extracts from the Los Angeles Basin [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2013, 47: 3685–3693.
- [27] Updyke Katelyn M, Nguyen Tran B, Nizkorodov Sergey A. Formation of brown carbon via reactions of ammonia with secondary organic aerosols from biogenic and anthropogenic precursors [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 63, 22–31.
- [28] 蔡竟, 支国瑞, 陈颖军, 等. 中国秸秆焚烧及民用燃煤棕色碳排放的初步研究 [J]. *环境科学研究*, 2014, 27(5): 455–461. Cai Jing, Zhi Guorui, Chen Yingjun, et al. A preliminary study on brown carbon emissions from open agricultural biomass burning and residential coal combustion in China [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2014, 27(5): 455–461. (in Chinese)
- [29] 闫才青, 郑玫, 张远航, 等. 大气棕色碳的研究进展与方向 [J]. *环境科学*, 2014, 35(11): 4404–4414. Yan Caiqing, Zheng Mei, Zhang Yuanhang, et al. Research progress and direction of atmospheric brown carbon [J]. 2014, 35(11): 4404–4414. (in Chinese)
- [30] Schnaiter M, Horvath H, Mohler O, et al. UV–VIS–NIR spectral optical properties of soot and soot–containing aerosols [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2003, 34: 1421–1444.
- [31] Krivácsy Z, Kiss G, Ceburnis D, et al. Study of water–soluble atmospheric humic matter in urban and marine environments [J]. *Atmospheric Research*, 2008, 87(1): 1–12.
- [32] Krivácsy Z, Gelencsér A, Kiss G, et al. Study on the chemical character of water soluble organic compounds in fine atmospheric aerosol at the jungfrauoch [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2001, 39(3): 235–259.
- [33] Krivácsy Z, Kiss G, Varga B, et al. Study of humic–like substances in fog and interstitial aerosol by size–exclusion chromatography and capillary electrophoresis [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34: 4273–4281.
- [34] 项萍, 谭吉华, 马永亮, 等. 大气颗粒物中类腐殖质的研究进展 [J]. *环境化学*, 2015, 34(3): 401–409. Xiang Ping, Tan Jihua, Ma Yongliang, et al. Research progress of humic–like substances (HULIS) in atmospheric particles [J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(3): 401–409. (in Chinese)
- [35] Arnott WP, Hamasha K, Moosmüller H, et al. Towards aerosol light–absorption measurements with a 7–wavelength aethalometer: evaluation with a photoacoustic instrument and 3–wavelength nephelometer [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2005, 39(1): 17–29.
- [36] Chen Yingjun, Zhi Guorui, Feng Yanli, et al. Measurements of emission factors for primary carbonaceous particles from residential raw–coal combustion in China [J]. *Geophysical Research Letters*, 2006, 33(20). doi:10.1029/2006GL026966.
- [37] Chen Yingjun, Zhi Guorui, Feng Yanli, et al. Measurements of black and organic carbon emission factors for household coal combustion in China: implication for emission reduction [J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43(24): 9495–9500.
- [38] Zhi Guorui, Chen Yingjun, Feng Yanli, et al. Emission characteristics of carbonaceous particles from various residential coal–stoves in China [J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42(9): 3310–3315.
- [39] Chow J C, Watson J G, Chen L W A, et al. The IMPROVE_A temperature protocol for thermal/optical carbon analysis: Maintaining consistency with a long–term database [J]. *J Air Waste Manage Assoc*, 2007, 57(9): 1014–1023.
- [40] Chow J C, Watson J G, Pritchett L C, et al. The DRI thermal/optical reflectance carbon analysis system: Description, evaluation and applications in U. S. air quality studies [J]. *Atmos Environ*, 1993, 27(8): 1185–1201.
- [41] Zhi Guorui, Chen Yingjun, Sun Junying, et al. Harmonizing aerosol carbon measurements between two conventional thermal/optical analysis methods [J]. *Environ. Sci. Technol*, 2010, 45: 2902–2908.
- [42] Zhang J, Smith K R, Ma Y, et al. Greenhouse gases and other airborne pollutants from household stoves in China: a database for emission factors [J]. *Atmos. Environ.*, 2000, 34: 4537–4549.
- [43] Zhao Y, Zhang J, Nielsen C P. The effects of recent control policies on trends in emissions of anthropogenic atmospheric pollutants and CO₂ in China [J]. *Atmos Chem Phys*, 2012, 13: 487–508.
- [44] Lu Z, Zhang Q, Streets D G. Sulfur dioxide and primary carbonaceous aerosol emissions in China and India, 1996–2010 [J]. *Atmos Chem Phys*, 2011, 11: 9839–9864.
- [45] Koch D, Schulz M, Kinne S, et al. Evaluation of black carbon estimations in global aerosol models [J]. *Atmos Chem Phys*, 2009, 9(22): 9001–9026.
- [46] WonaSchütz A, Hitzenberger R, Bauer R H, et al. Application

- of the integrating sphere method to separate the contributions of brown and black carbon in atmospheric aerosols[J]. Environ Sci Technol, 2009, 43(4): 1141–1146.
- [47] Graber E R, Rudich Y. Atmospheric hulis: How humic-like are they? A comprehensive and critical review [J]. Atmos Chem Phys, 2006, 6: 729–753.
- [48] American Society for Testing and Material [S]. Standard Classification of Coals by Rank (Designation: D388–99, reapproved, 2004)
- [49] 中华人民共和国国家标准, GB/T 5751–2009, 中国煤炭分类国家标准 [S]. 中国煤炭工业协会, 2009–06–01 发布, 2010–01–01 实施. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- The people's Republic of China national standard, GB/T 5751–2009, China coal classification national standard [S]. China Coal Industry Association, 2009–06–01 release, 2010–01–01 implementation. Beijing: China Standard Press, 2010. (in Chinese)
- [50] 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: 地球科学, 2009, 39 (11): 1554–1559.
- Chen Yingjun, Jiang Xiaohua, Zhi Guorui, et al. Black carbon emissions from residential coal combustion and reduction strategy [J]. Sci China Ser D–Earth Sci, 2009, 39 (11): 1554–1559. (in Chinese)
- [51] Zhi Guo Rui, Peng Cong Hu, Chen Ying Jun, et al. Deployment of coal briquettes and improved stoves: possibly an option for both environment and climate [J]. Environ Sci Technol, 2009, 43(15): 5586–5591.
- [52] Radke M, Schaefer R G, Leythaeuser D, et al. Composition of soluble organic matter in coals: relation to rank and liptinite fluorescence[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1980, 44 (11), 1787–1800.
- [53] Han Yongming, Cao Junji, Chow J C, et al. Evaluation of the thermal/optical reflectance method for discrimination between char- and soot-EC[J]. Chemosphere, 2007, 69(4): 569–574.
- [54] Han Y, Lee S, Cao J, et al. Spatial distribution and seasonal variation of char-EC and soot-EC in the atmosphere over China[J]. Atmospheric Environment, 2009, 43(38): 6066–6073.
- [55] 支国瑞, 蔡竟, 杨俊超, 等. 棕色碳气溶胶来源、性质、测量与排放估算[J]. 环境科学研究, 2015, 28(12): 1797–1814.
- Zhi Guorui, Cai Jing, Yang Junchao, et al. Origin, properties, measurement and emission estimation of brown carbon aerosols [J]. Research of Environmental Sciences, 2015, 28 (12): 1997–1814. (in Chinese)
- [56] Yang H, Yu J Z. Uncertainties in charring correction in the analysis of elemental and organic carbon in atmospheric particles by thermal/optical methods[J]. Environmental Science and Technology, 2002, 36: 5199–5204.
- [57] 支国瑞, 杨俊超, 张涛, 等. 我国北方农村生活燃煤情况调查、排放估算及政策启示[J]. 环境科学研究, 2015, 28(8): 1179–1185.
- Zhi Guorui, Yang Junchao, Zhang tao, et al. Rural household coal use survey, emission estimation and policy implication[J]. Research of Environmental Sciences, 2018, 28(8): 1179–1185. (in Chinese)
- ※ 致谢: 本实验得到中国科学院烟台海岸带研究所李新竹、黄国培、宗政、蔡永兵等人的帮助, 文章写作时得到德国亥姆霍兹联合会海岸带研究所 Hendrik Wolschke 对于英文的帮助, 在此一并表示衷心的感谢。

(上接第 337 页)

达不到要求的情况下,局部考虑原位治理。

(4)从污染控制环节分析,现有污染治理措施涵盖的污染源迁移路径仍集中在水体环节,未在产生、迁移、终端等环节进行有效的治理。下一阶段应大力推行低影响开发、小型分散处理等其他环节控制措施,改善水质。

(5)根据现有杭州城市发展的特点,建议在在有条件的新城区,维持现有配水规模,推行低影响开发等,进一步削减径流污染;在老城区,由于实施径流污染控制措施的限制性条件较多,建议适当增加配水规模,减小径流削减比例。

[参考文献]

- [1] 杭州市市区河道整治建设中心, 杭州市综合交通研究中心. 杭州市市区河道综合整治与保护“十二五”发展规划[R]. 2011.
- [2] 杭州市市区河道整治建设中心, 中国华东勘测设计研究院有限公司. 杭州市市区河道水环境整治工程技术研究与课题总结报告[R]. 2015.
- [3] 杭州市综合交通研究中心. 杭州市沿河截污纳管现状调查及改善技术措施方案研究[R]. 2009.
- [4] 杭州市水利规划设计研究院. 杭州市区河道配水规划[R]. 2007.
- [5] 杭州市水利规划设计研究院. 杭州市河道畅流工程规划[R]. 2014.
- [6] 杭州市城市规划设计研究院. 杭州市污水工程专业规划[R]. 2004.
- [7] 杭州市市区河道监管中心. 杭州河道清淤技术研究[R]. 2009.
- [8] 杭州市运河集团. 京杭运河(杭州城区段)水环境综合保护方案[R]. 2013.
- [9] 杭州市环境科学研究院. 杭州市区河道水环境治理和生态修复普遍技术及关键环节工程示范应用研究[R]. 2013.