

来源于生物质和煤燃烧产生的 soot 和 charcoal 的 Py-GC/MS 研究

韦思业^{1,2}, 宋建中^{1*}, 彭平安¹, 于赤灵¹

(1. 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; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 根据形成机制, 黑碳可以分为烟炱(soot)和木炭(charcoal)。以稻秆、玉米秆、马尾松和煤为原料分别制备了 soot 和 charcoal 两类黑碳, 并利用元素分析和热解-气相色谱/质谱联用技术(Py-GC/MS)研究了不同类型黑碳(soot 和 charcoal)的元素组成和热解特征。结果表明, 不同类型黑碳的元素组成具有类似性, 均表现为 C 含量最高, 其次为 O、H 和 N。但不同类型黑碳也具有一定的差异, soot 黑碳的 H/C、O/C、N/C 和(O+N)/C 原子比均高于 charcoal 黑碳, 表明 soot 颗粒中含有较多的极性组分。Py-GC/MS 分析结果显示, 不同类型黑碳裂解产物组成具有一定的类似性, 均以芳香化合物为主, 还包括含氮化合物、呋喃类化合物、酚类化合物和含硫化合物等, 表明黑碳都是以高度芳香性的结构为核心, 连接有含氧、氮等杂原子基团等组成。研究还表明, 不同类型的黑碳具有各自不同的特征, 3 种生物质 soot 样品包含更多的来自燃料本身如蛋白质类、木质素类和多糖类结构信息, 而 charcoal 样品则具有更强的芳香性结构。本研究结果对于理解不同类型黑碳的分子结构和组成具有重要的意义。

关键词: 生物质; 煤; 黑碳; 元素分析; 热解-气相色谱/质谱联用技术

中图分类号: P593 **文献标识码:** A **文章编号:** 0379-1726(2017)03-0240-12

Py-GC/MS study on the characteristics of soot and charcoal derived from biomass materials and coal

WEI Si-ye^{1,2}, SONG Jian-zhong^{1*}, PENG Ping-an¹ and YU Chi-ling¹

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Black carbon (BC) was divided into soot and charcoal based on the formation processes. In this study, four representative feedstocks including masson pine, rice straw, corn straw and coal were collected to produce soot- and charcoal-BC materials. Then, these BC materials were characterized by elemental analysis and pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS). The results showed that the elemental compositions of different types of BC materials are very similar, with the highest content of carbon, followed by oxygen, hydrogen and nitrogen. However, each BC sample has its distinct properties. The atomic ratios of H/C, O/C, N/C and (O+N)/C were higher for soot samples than charcoal samples formed from the same feedstock, indicating relatively high contents of polar components in soot samples. Py-GC/MS results revealed that the pyrolysis products derived from different BC samples were generally similar, including aromatic compounds, N-containing compounds, furan compounds, phenolic compounds and S-containing compounds. They were all dominated by aromatic compounds, indicating these BC materials were characterized by having aromatic nuclei and linear or branched aliphatic chains, and/or oxygen-, nitrogen-containing units. However, some differences were also observed among these BC materials. The pyrolysis products revealed that biomass soots contain more useful information on original biomass materials such as proteins, lignins and polysaccharides, while charcoals contain higher contents of condensed aromatic

收稿日期(Received): 2016-09-23; 改回日期(Revised): 2016-11-23; 接受日期(Accepted): 2017-03-03

基金项目: 国家自然科学基金(41473104, 41390242)

作者简介: 韦思业(1987-), 男, 博士研究生, 环境科学专业。E-mail: wsyzy@126.com

* 通讯作者(Corresponding author): SONG Jian-zhong, E-mail: songjzh@gig.ac.cn; Tel: +86-20-85291312

structures. The results may be useful for understanding the compositions and molecular structures of different types of BC materials.

Key words: biomass; coal; black carbon; elemental analysis; Py-GC/MS

0 引言

黑碳(black carbon, BC)是生物质或化石燃料等不完全燃烧产生的一系列含碳物质,包括部分烧焦的炭(char)、木炭(charcoal)、烟炱(soot)、石墨碳(graphitic carbon)、元素碳(elemental carbon)和黑碳(black carbon)等^[1],广泛分布在大气、水体、土壤和沉积物等环境中。由于黑碳具有较强的化学和生物耐受性,可以在环境中长期存在,在碳的生物地球化学和环境过程中都扮演着重要的角色。例如,古老地质样品中的黑碳记录可以指示火灾事件,反映古气候和古环境信息。在现代环境中,研究表明将生物质(如作物秸秆和树枝落叶等)在无氧或限氧条件热裂解得到富有孔隙结构和含碳量高的生物炭,不但能减少焚烧造成的资源浪费、温室气体的排放和一些区域大气环境污染,还能有效改善土壤结构,保持土壤中氮、磷等营养元素,对土壤中有机污染物和重金属环境行为也具有重要的影响^[2]。另外在大气环境中,黑碳可以大量吸收太阳辐射,通过影响云凝结核而影响云的形成,对全球气候变暖和区域气候环境等产生重要的影响^[3]。

从组成上看,黑碳并不是单一的化合物,常被视为燃烧过程中产生的从焦化残体到亚微米级的烟炱颗粒的连续统一体。根据形成机制不同,黑碳物质可以分为两大类:烟炱(soot)和木炭(charcoal)。其中 soot 是在高温条件下(通常 600 以上),经过热解反应释放出的小分子化合物通过自由基反应等重新浓缩聚合形成^[4]。而 charcoal 则是生物质等燃料不完全燃烧产生的残留物质。这两类黑碳物质在形态结构上因形成机制的不同而存在较大差异,从而导致它们在环境中的作用和影响也有差别。为此,相关科学家采用了多种方法如热重分析(TGA)、扫描电子显微镜(SEM)、¹³C 核磁共振技术(¹³C NMR)、红外光谱(FTIR)、激光拉曼光谱(Raman)等对其物理化学特性和结构进行研究^[2,5-7],取得了丰硕成果。但这些研究多是从外观形态、显微形态、化学组成和化学结构等方面来表征黑碳,在分子层面对黑碳的研究相对较少。

热解-气相色谱/质谱联用技术(Py-GC/MS)是研究黑碳化学结构的一种有效手段^[8-9]。该技术通过瞬间热裂解,将连接在诸如干酪根、黑碳等有机质大分子结构上的键能较弱部分断裂成色谱可分离的小分子,再进行化合物的鉴定。该技术具有需要样品量少、耗时短、相对稳定等优点,能够从较高水平上提供物质的分子结构信息,近年来被广泛用于黑碳的化学结构和性质的研究^[3,4,10,11]。例如 Ross *et al.*^[11]利用 Py-GC/MS 分析了不同来源的 soot 样品(包括碳氢化合物和生物质)的裂解产生化合物的种类特性,并对 soot 的形成机制进行探讨。Rombola *et al.*^[12]利用该技术对家禽草垫生物炭样品进行分析,从分子层面上揭示了该类生物炭中具有含氮化合物和脂肪族化合物等特征标志物。

本研究拟利用 Py-GC/MS 技术对我国农村地区常见的稻秆、玉米秆、马尾松 3 种生物质燃料和化石燃料煤燃烧产生的 soot 和 charcoal 样品进行快速热解实验,并对其产物实施在线检测。根据 Py-GC/MS 结果,在分子水平上获取同种燃料燃烧产生的 soot 和 charcoal 这两类黑碳物质的组成和结构信息,探讨这两类黑碳物质的异同,为研究其在自然环境中的作用和意义提供支持。

1 材料和方法

1.1 样品的制备

为更好地比较 soot 和 charcoal,本文选取了 3 种常见的生物质和 1 种煤,分别制备 soot 和 charcoal 样品。3 种生物质原料分别为稻秆、玉米秆和马尾松。其中稻秆和玉米秆采自柳州市农村,马尾松采自广州市火炉山森林公园。样品采集后,用蒸馏水清洗,自然风干后备用。煤样品采自河南省平顶山,样品工业分析^[13]显示,该样品含水率为 0.74%,S 含量为 1.11%,灰分为 38.3%,挥发分为 39.5%,固定碳为 21.4%,镜质组反射率为 0.77%。

1.2 soot 黑碳样品的制备

燃烧实验在厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室再悬浮箱内进行,该实验装置介绍详见文

献[14]。实验的具体步骤如下。

生物质燃烧排放实验 取一定量的生物燃料(稻秆、玉米秆和马尾松),分别放入圆柱形燃烧炉中进行生物质燃烧排放实验。燃烧前滴加少量酒精助燃(约1 mL),待燃烧开始后,开启PM_{2.5}采样器采集soot颗粒样品,每隔10 min更换1次滤膜,尽可能地采集各类生物质燃烧生成的颗粒物样品。样品采集完成后,清洗混合箱内壁,晾干。然后抽气1 h,去除混合箱内残留颗粒物的干扰。

煤燃烧排放实验 首先将煤样粉碎,然后掺和40%的黏土,制作成高6 cm、直径9 cm的蜂窝煤。燃烧实验所用的煤炉购于厦门农贸市场(煤炉高27 cm,直径21 cm,内径12.5 cm)。实验时,先在混合箱外引燃1块蜂窝后再移入箱内的煤炉中,再加入2块蜂窝煤后关闭箱门,开启气泵进行采样。

1.3 charcoal 黑碳样品的制备

为了对比相同燃料的soot和charcoal样品,本研究还制备了相应的charcoal样品。charcoal样品的制备采用限氧升温炭化法^[15]。具体为:将各原料(生物质和煤)碎块分别装入铁盒盖实,放入马弗炉中并通入氮气,在450 °C下炭化6 h(升温速率5 °C/min),待炉温降至室温后取出。炭化产物用200 mL 1 mol/L的HCl溶液处理12 h,去除碳酸钙等灰分物质。离心(5000 r/min, 20 min)并去除上清液,用蒸馏水反复水洗至中性后,于70~80 °C烘干24 h。样品研磨均匀并过100目筛,装入密封袋中备用。

1.4 分析测试

1.4.1 元素分析

对于charcoal样品,首先准确称取约2 mg样品,用锡舟包好,然后用CHNO元素分析仪(德国Elementar公司Vario EL)测定黑碳样品中的C、H、N和O元素的百分含量。每个样品平行测定3份。

soot样品直接采集在石英滤膜上。测试时,首先准确裁取约1 cm²的soot滤膜样品(约0.8 mg),使用锡舟包好,然后用CHNO元素分析仪测定样品的C、H、N和O元素的百分含量。每个样品平行测定3份。

1.4.2 Py-GC/MS

热解实验在安装有微型炉裂解器(Py: Frontier Lab Py 2020ID)的GC/MS(Thermo Trace-DSQ)上进行。该裂解器既可在恒定温度下进行裂解,还可以程序控制裂解温度(40~800 °C),其最高裂解温度

通常高于传统的裂解器(如热丝式、居里点式等),而且具有重现性高,二次反应少且不易造成高沸点物质损失等优点^[16]。操作时,称取约2 mg样品置于不锈钢裂解小坩埚中并导入裂解器中。裂解条件:裂解温度为750 °C(10 °C/ms),裂解时间为10 s^[17-18],接口温度设为300 °C。气相色谱(GC)条件:色谱柱为非极性柱HP-5MS(5%苯基,95%二甲基聚硅氧烷,柱长30 m,内径0.25 mm,涂层厚度0.25 mm),进样口温度设定为300 °C,载气为氦气(1 mL/min),分流比20:1。GC升温程序:初始温度为45 °C,保持2 min,以3 °C/min速率升至300 °C后,保持20 min。质谱(MS)条件:电子轰击离子源(EI),温度为230 °C,四级杆温度为150 °C,电子能量为70 eV。全扫描模式,范围(*m/z*)为45~550。化合物的鉴定依据裂解产物在GC上保留时间、NIST08标准谱库检索以及相关文献报道进行^[3,8,18,19]。裂解产物的相对含量采用裂解产物峰面积占总可鉴定化合物峰的总面积(total quantified peak area; TQPA,设为100%)的相对贡献百分数表示。

2 结果与讨论

2.1 样品的元素组成

本研究中,4种燃料及其燃烧产生的soot及charcoal黑碳的C、H、N、O元素组成和原子比如表1所示。不同类型的黑碳具有类似的化学组成,soot和charcoal黑碳样品均以C为最主要元素,其次为O、H和N。但不同类型样品之间存在一定差异性。

首先,从表1可以看出,4种soot样品均以C为主要元素,含量在54.5%~75.3%之间;其次为O(11.2%~25.1%)、H(5.31%~5.96%)和N(1.06%~8.83%)。样品的O/C、H/C和(O+N)/C原子比通常可以用来鉴别不同环境中有机质的性质和结构差异^[20]。例如H/C原子比是表征样品芳香性的重要参数,比值越低表明芳香性越高^[21];而O/C原子比通常可以表征样品中含氧官能团的多少,比值越高意味着样品中含氧官能团含量较高和极性较高;而(O+N)/C原子比值则常用于反映样品的亲水性或极性特征,比值越高意味着样品极性和亲水性越强。从表1可以看出,4种soot样品中,煤soot的H/C原子比为0.85,略高于原料煤比值和Song *et al.*^[3]的报道(0.6),但明显地低于3种生物质soot的H/C原子比(1.22~1.29),表明

表 1 不同类型原料及其黑碳样品的元素组成及原子比

Table 1 The chemical compositions and atomic ratios of different feedstocks and BC samples

样 品		元素组成(%)				原子比			
		C	N	H	O	N/C	H/C	O/C	(O+N)/C
原料	煤	73.2 ¹⁾	1.32 ¹⁾	4.0	8.41 ¹⁾	0.02	0.66	0.09	0.10
	马尾松	44.7	0.20	7.2	45.0	0.00	1.93	0.76	0.76
	稻秆	36.0	0.60	5.4	37.1	0.01	1.80	0.77	0.79
	玉米秆	38.7	0.50	6.6	44.2	0.01	2.05	0.86	0.87
烟尘	煤	75.3	1.06	5.31	11.2	0.01	0.85	0.11	0.12
	马尾松	57.3	1.42	5.81	25.1	0.02	1.22	0.33	0.35
	稻秆	55.6	4.77	5.96	20.3	0.07	1.29	0.27	0.35
	玉米秆	54.5	8.83	5.69	27.0	0.14	1.25	0.37	0.51
木炭	煤	65.9	0.35	2.66	5.62	0.00	0.48	0.06	0.07
	马尾松	83.8	0.18	2.86	7.85	0.00	0.41	0.07	0.07
	稻秆	74.6	0.35	2.68	10.3	0.00	0.43	0.10	0.11
	玉米秆	75.8	0.26	2.44	10.1	0.00	0.39	0.10	0.10

注: 1)煤的元素分析数据来自文献[13]

煤 soot 含有相对较少的脂肪碳和较高的芳香性。与之相反, 生物质 soot 样品的 H/C 原子比均低于相应原料中的比值, 但高于煤 soot 的 H/C 原子比, 表现为相对较低的芳香性特征。总的来说, 4 种燃料燃烧排放 soot 的芳香性表现为: 煤>马尾松≈玉米秆≈稻秆。与 H/C 原子比类似, O/C 和(O+N)/C 原子比也表现为煤 soot 小于其他 3 种生物质 soot 样品。这种 O/C 和(O+N)/C 原子比的变化表明 3 种生物质 soot 可能含有更高的碳水化合物(或多糖)和羧酸等结构, 表现出更高的极性。对于 3 种生物质 soot 来说, H/C 原子比没有明显的差异, 而 O/C 和(O+N)/C 原子比均表现为玉米秆 soot 含量较高, 反映了玉米秆 soot 具有相对较高的极性。

4 种 charcoal 样品的元素分析同样表明, C 元素是各样品的主要组成部分(65.9%~83.8%), 其次是 O(5.6%~10.3%)、H(2.4%~2.9%)和 N(0.18%~0.35%)。除煤外, 3 种生物质 charcoal 的 C 含量均比原料炭化之前有明显的增加, 而 H 和 O 含量则比原料炭化前低。这种变化可归因于生物质在加热炭化过程伴随着水分的损失, 纤维素、半纤维素和木质素的分解等。随着炭化过程的进行, H 和 O 不断损失而 C 被保留下来。根据样品的 H/C、O/C 和(O+N)/C 原子比可以看出, 不同来源的 charcoal 具有一定的差异, 这与前人的一些研究结果相似^[22]。如表 1 所示, 煤 charcoal 的 H/C 原子比为 0.48, 略地高于 3 种生物质

charcoal 的 H/C 原子比(0.39~0.43), 表明煤 charcoal 含有稍多的脂肪碳结构。样品的 O/C 和(O+N)/C 原子比均表现为煤 charcoal 类似于马尾松 charcoal, 但略小于稻秆和玉米秆 charcoal 的相应比值, 表明煤 charcoal 和马尾松 charcoal 具有相对较弱的极性特征。值得注意的是相同燃料来源的 charcoal, 受裂解条件如裂解温度、持续时间以及氧含量等因素的影响, 所制得的生物质 charcoal 元素组成以及原子比(H/C、O/C)也不同^[15,23-25]。例如本研究中马尾松 charcoal 的 H/C 原子比(0.41)与 Crombie *et al.*^[23]的研究接近(0.40), 但低于 Wang *et al.*^[25]和 Kim *et al.*^[26]的研究结果(H/C 原子比分别为 0.495 和 0.658)。而对于稻秆和玉米秆, 其 H/C 和 O/C 原子比均低于 Zhao *et al.*^[27]和 Jeong *et al.*^[15]的研究结果。

对于相同燃料产生的 soot 和 charcoal 来说, 由于形成机制的不同, 其元素组成和性质亦不相同。对于煤来说, 煤 soot 中含 C 量(75.3%)要高于煤 charcoal(65.9%), 而 3 种生物质燃料(马尾松、稻秆和玉米秆)则相反, charcoal 样品中 C 含量均高于相应 soot 中 C 含量。进一步对比 soot 和 charcoal 的 H/C、O/C、(O+N)/C 原子比可以看出, 相同燃料来源的 soot 和 charcoal 具有明显差异性。4 种燃料 soot 的 H/C 原子比值(0.85~1.29)均高于相应的 charcoal 样品(0.39~0.48), 而 O/C 和(O+N)/C 原子比也表现出类似的特征, 表明同种燃料来源的 soot 具有相对较

低的芳香性和相对较高的极性。这种差异可能是由于本研究中 soot 黑碳中含有较多的未完全炭化的焦油类物质所造成的。

2.2 热解产物特征

不同燃料 soot 和 charcoal 样品的 Py-GC/MS 总离子色谱图如图 1 和图 2 所示。马尾松、稻秆、玉米

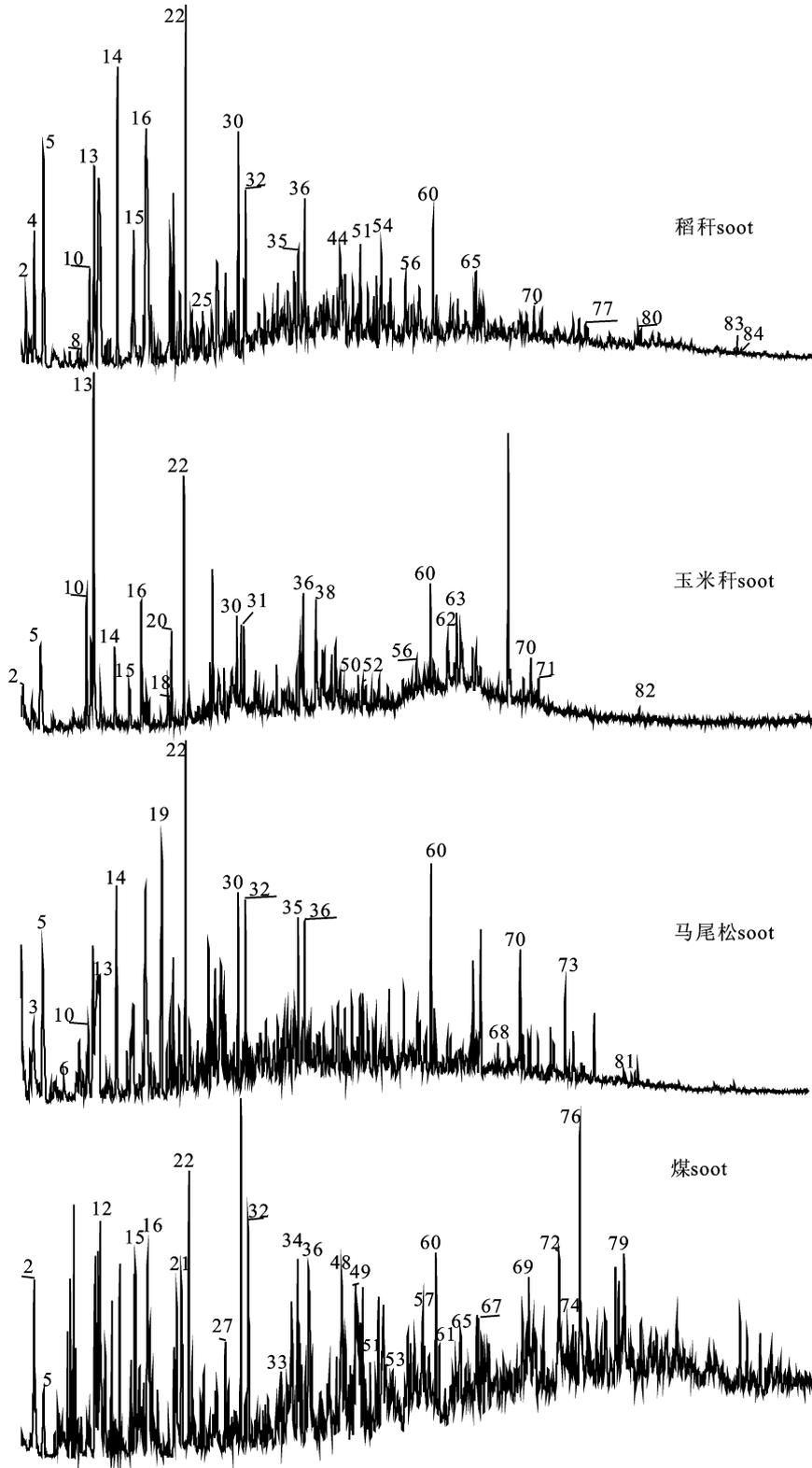


图 1 不同类型 soot 黑碳裂解产物的总离子流色谱图

Fig.1 Total ion chromatograms from Py-GC/MS of the four soot materials

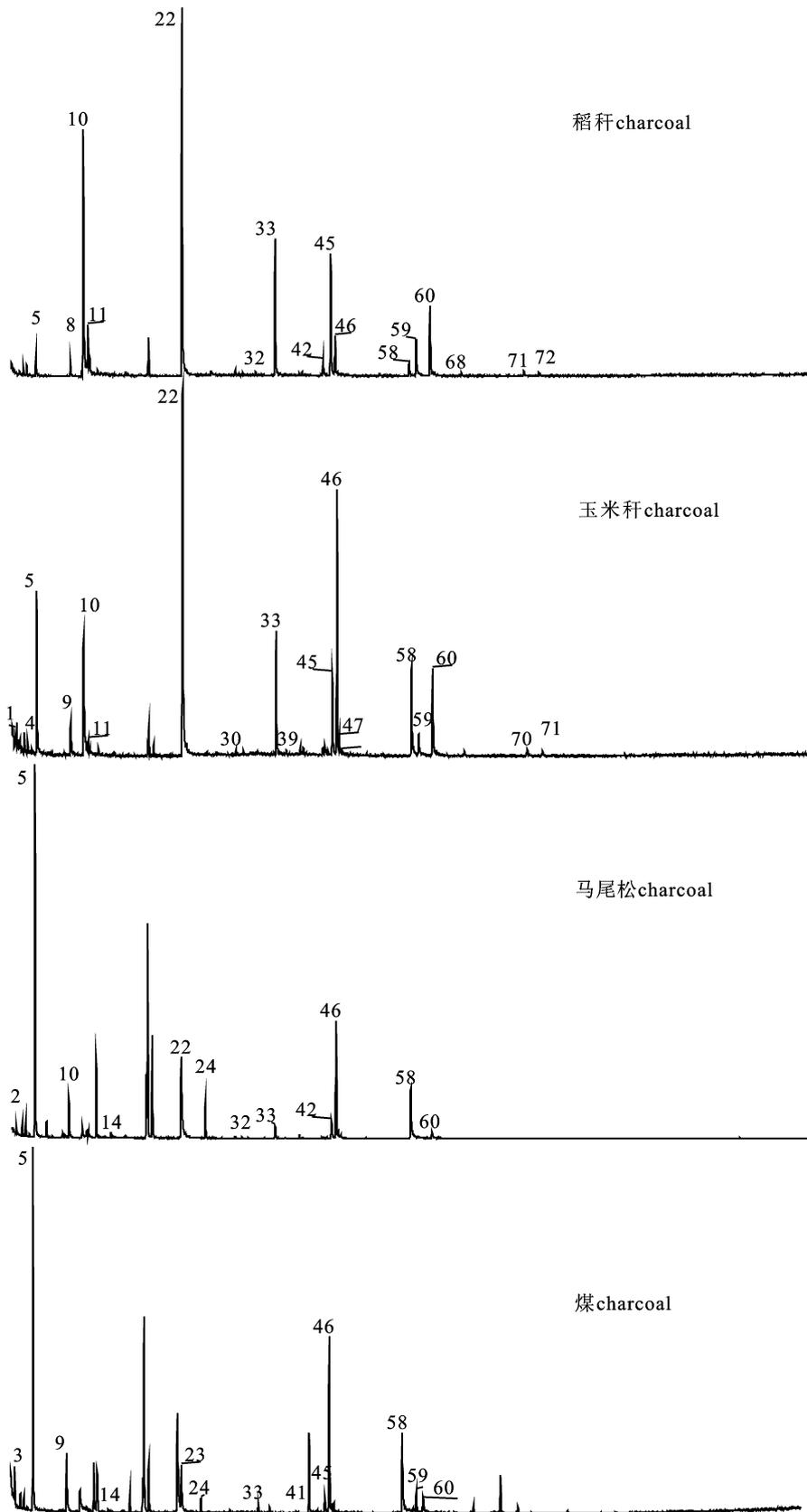


图 2 不同类型 charcoal 黑碳裂解产物的总离子流色谱图
Fig.2 Total ion chromatograms from Py-GC/MS of the four charcoal materials

秆和煤等燃烧生成的 soot 和 charcoal 样品在 750 °C 下热解产生了一系列反映样品的来源、性质和结构组成的化合物。根据产物的保留时间、NIST08 标准谱库以及相关文献报道进行定性分析,共鉴定出 84 种化学组分,其化合物名称和相对分子质量见表 2。这些可鉴定的裂解产物主要分为 5 类,包括芳香化合物(3~5, 8~9, 14, 20, 22, 24, 30, 32~36, 46, 50~51, 60~61, 65, 71, 77)、含氮化合物(10, 12, 29, 37~38, 43, 49, 52, 62~63, 65, 72, 76, 79)、呋喃及衍生化合物(11, 17, 25~26, 28, 45, 54)、酚类化合物(13, 15~16, 18, 44)和含硫化合物(23)等。鉴于辨认出的化合物很多,在色谱图标注的是一些主要和重要的化合物。由于在热解研究中通常伴有大量的热解产物流出,即使加入内标化合物,由于共溢出等问题,也很难进行准确的定量。因此在本文中,热解产物的丰度是根据该热解产物的色谱峰面积占有所有可辨认热解产物的色谱峰总面积的百分比来表示。

本研究中,可鉴定出的裂解产物根据其可能来源或者原始结构可以分为多个组分(表 3):芳香类化合物、呋喃类化合物、酚类化合物、含氮化合物和含硫化合物等。总体上看,虽然黑碳的种类和来源不同,但其 Py-GC/MS 的裂解产物组成具有一定的相似性,即均以芳香化合物为主,相对含量范围在 43.1%~93.7%之间(表 3)。另外还均检出了酚类化合物(0.25%~25.7%)、呋喃类化合物(2.49%~13.0%)和含氮化合物(1.83%~38.1%)。含硫化合物仅在煤 charcoal 中检出,其相对含量为 5.90%。结果表明不同类型的黑碳(soot 和 charcoal)具有较为类似的化学结构特征,均是由具有较高的芳香性内核与其他含氧或含氮类官能团或化合物组成的支链或侧链构成。虽然热解产物的组成相似,但各组分在其黑碳裂解产物中的相对含量不同,表明不同类型的黑碳(soot 和 charcoal)裂解产物都有其自身的特点。

表 2 不同类型黑碳的主要裂解产物
Table 2 Main pyrolysis products of different black carbon samples

序号	化合物名称	相对分子质量	序号	化合物名称	相对分子质量
1	甲苯	92	43	1-萘甲腈	153
2	3-甲基-吡咯	81	44	2-萘酚	144
3	乙苯	106	45	二苯并呋喃	168
4	二甲基苯	106	46	二苯乙烷	182
5	苯乙烯	104	47	1,2-二苯乙烯	180
6	2-乙烯基-吡啶	105	48	C3-萘	170
7	C3-苯	120	49	C3-喹啉	171
8	C1-苯乙烯	118	50	1H-非那烯	166
9	苯甲醛	106	51	芴	166
10	苯甲腈	103	52	4-(4-甲基苯基)-吡啶	169
11	苯并呋喃	118	53	4-甲基-二苯并呋喃	182
12	3,5-二甲基-苯胺	121	54	1-萘酮	168
13	苯酚	94	55	4-联苯甲醛	182
14	茚	116	56	C1-芴	180
15	邻甲苯酚	108	57	苯并[h]喹啉	180
16	对甲苯酚	108	58	(反)二苯乙烯	180
17	C1-苯并呋喃	132	59	芴酮	180
18	C2-苯酚	122	60	菲	178
19	3-乙酰氨基吡啶	137	61	蒽	178
20	1-甲基-茚	130	62	苯并[c]喹啉	179
21	三甲基-苯胺	135	63	4,7-菲洛林	180
22	萘	128	64	二甲基-咪唑	195
23	苯并[b]噻吩	134	65	C1-菲	192
24	2,2-二氯化苯乙烯	174	66	4H-环五菲	190

(续表 2)

序号	化合物名称	相对分子质量	序号	化合物名称	相对分子质量
25	二甲基-苯并呋喃	146	67	3-甲基吡啶	193
26	2-乙炔基-苯并呋喃	144	68	2-苯基萘	204
27	阿托腈	129	69	二甲基-苯并[h]喹啉	207
28	2,3-二氢-苯并呋喃	120	70	荧蒽	202
29	异喹啉	129	71	芘	202
30	2-甲基-萘	142	72	3-蒽甲腈	203
31	吲哚	117	73	4H-苯并[de]蒽	218
32	1-甲基-萘	142	74	三甲基苯并[g]异喹啉	221
33	联苯	154	75	11H-苯并[a]芴	216
34	C2-萘	156	76	3,4-苯并呋喃	217
35	芴	154	77	C1-芘	216
36	芴烯	152	78	二甲基芘	230
37	二甲基-喹啉	157	79	2,6-二苯基吡啶	231
38	2-苯基吡啶	155	80	三亚苯/9,10-苯并菲	228
39	3-甲基-联苯	168	81	蒾	228
40	4-甲基-联苯	168	82	苯并[b]荧蒽	252
41	芴烯	152	83	苯并[k]荧蒽	252
42	二甲基联苯	182	84	苯并[a]芘	252

表 3 不同类型黑碳裂解产物中主要组分的含量(%)

Table 3 Relative percentages (%) of major groups of pyrolysis products in different black carbon materials

样 品	芳香化合物	呋喃化合物	酚类化合物	含氮化合物	含硫化合物	其他化合物	
煤	43.1	5.96	12.0	38.1	NA	0.87	
烟 炭 soot	马尾松	57.3	7.51	19.9	13.8	NA	1.51
	稻秆	62.0	6.03	25.7	4.88	NA	1.41
	玉米秆	45.5	5.06	21.5	27.9	NA	NA
木 炭 charcoal	煤	85.8	2.49	0.99	4.84	5.90	NA
	马尾松	93.7	3.68	0.80	1.83	NA	NA
	稻秆	64.5	13.0	1.60	20.9	NA	NA
	玉米秆	83.3	6.42	0.25	10.0	NA	NA

注: NA 表示未检出

2.2.1 soot 黑碳样品

4 种 soot 黑碳样品中均检测到包括芳香类化合物、呋喃类化合物、酚类化合物和含氮化合物 4 类化合物。其中芳香类化合物相对含量为 43.1%~62.0%，明显低于 Song *et al.*^[3]的研究结果。这种差异可能是因为本实验得到的 soot 黑碳是新鲜排放出来的黑碳，而 Song *et al.*^[3]收集的黑碳则是经过不断地加热和冷却后的老化 soot。虽然这 4 种 soot 黑碳具有类似的热解产物，但还是存在各自明显的特征。

(1) 煤 soot 样品

在煤 soot 样品中，芳香化合物可占总鉴定化合物的 43.1%，表明芳香性结构是煤 soot 的重要结构。芳香类热解产物主要包括苯的取代产物和多环芳烃

及其衍生物。其中前者主要包括烷基苯(3~4, 7)、苯乙烯(5)、茚(14)、联苯(33)等。多环芳烃化合物则包括二环的萘(22)及萘的取代物(30, 32, 34, 48)、芴(35)、芴烯(36)、芴(51)等；三环的菲及其取代物甲基菲(60, 65)、蒽(61)；四环的荧蒽(70)、芘(71)及其取代物(77~78)等。这些芳香类的来源很复杂，但至少表明芳香性结构是构建煤 soot 结构的重要组成部分。

含氮化合物所占比例仅次于芳香类化合物，占到总可鉴别化合物的 38.1%。这些化合物包括含氮杂环化合物如异喹啉(29)、二甲基喹啉(37)、C3-喹啉(49)、苯并[c]喹啉(62)、4,7-二菲洛林(63)、二甲基呋喃(64)、苯并[h]喹啉(57)、二甲基苯并[h]喹啉(69)、3,4-苯并呋喃(76)，也包括非含氮杂环化合物

如苯甲腈(10)、3,5-二甲基苯胺(12)、三甲基苯胺(21)、3-蒽甲腈(72)等。这些化合物主要是原料煤的含氮组分在热解过程中产生。

苯酚类化合物含量相对较少(12.0%)。所检测到的苯酚类化合物主要为苯酚(13)、甲基酚(15,16)、C2-苯酚(18)等。本研究中并没有检测到来源于木质素的邻甲氧基苯酚、2,6-二甲氧基苯酚和对乙炔基苯酚等特征标志物,但这些苯酚类化合物一般被认为是样品中的木质素类结构经过热解过程产生的。

在煤 soot 的热解产物中还检测到了咪唑类化合物, 占总可鉴别化合物的 5.96%。主要化合物包括 C1-苯并咪唑(17)、2-乙炔基苯并咪唑(26)、2,3-二羟基苯并咪唑(28)、二苯并咪唑及其取代物(45,53)等。这类化合物在黑碳和有机质的热解产物中经常被检测到。一般认为这些咪唑类化合物来源于植物体内多糖组分的降解。在煤 soot 热解中被检出, 可能是成熟度较低的煤中还含有多糖类的衍生结构。

(2) 生物质 soot 样品

马尾松、稻秆和玉米秆 3 种生物质 soot 与煤 soot 类似, 均以芳香化合物为主。其中玉米秆 soot 的芳香类热解产物相对含量相对较低(45.5%), 而马尾松和稻秆 soot 中芳香类化合物相对含量较高, 分别为 57.3%和 62.0%。这 3 种生物质 soot 热解后产生的芳香类化合物与煤 soot 中的组成相似, 均检测出含有单个苯环的烷基苯(3~4, 7)、苯乙烯(5)、茚(14)、联苯(33)等; 二环的萘及萘的取代物(22, 30, 32, 34)、蒗(35)、蒗烯(36)、芴(51)等; 三环的菲及其取代物甲基菲(60, 65)、蒽(61); 四环的荧蒽(70)、芘(71)及其取代物(77~78)等。值得注意的是, 在马尾松 soot

和稻秆 soot 的热解产物还检测到五环的苯并[b]荧蒽(82)、二苯并[k] 荧蒽(83)、苯并[a]芘(84)等。而在玉米秆 soot 的热解产物中, 只检测到苯并[b]荧蒽, 而煤 soot 的热解产物则没检测到五环化合物。进一步对比不同环数多环芳烃类化合物的分布(图 3)可以看出, 3 种生物质 soot 的芳香性热解产物中, 低环芳烃化合物(≤ 2)的相对含量略要高于煤 soot, 而高环芳烃化合物(> 3)的相对含量要低于煤 soot。

3 种生物质 soot 中均检测出含氮化合物, 其中玉米秆 soot 热解产物中含氮化合物含量较高, 为 27.9%, 而马尾松和稻秆 soot 中含氮化合物相对含量较低, 分别为 13.8%和 4.88%。这些含氮化合物相对含量明显低于煤 soot, 主要包括 3-甲基-喹啉(2)、2-乙炔基吡啶(6)、3-乙酰氧基吡啶(19)、异喹啉(29)、吲哚(31)、2-苯基吡啶(38)、苯并[c]喹啉(62)、4,7-二氮杂菲(63), 也包括非含氮杂环化合物如苯甲腈(10)等。与煤 soot 相比, 生物质 soot 的含氮热解产物含有的 3-甲基-喹啉(2)、2-乙炔基吡啶(6)、3-乙酰氧基吡啶(19)、吲哚(31)等, 在煤 soot 热解产物中并没有检出。这些含氮化合物常被认为是蛋白质类物质的热裂解释放出来的。而煤 soot 热解产物较多的腈类和苯胺类则是煤的含氮结构热解产生。

3 种生物质 soot 中均检测到苯酚类化合物, 其化合物组成与煤 soot 类似, 含有苯酚及其同系物(13, 15, 16, 18)。这些来源于木质素热解产生的化合物占总可鉴别化合物的 19.8%~25.7%, 明显地高于煤 soot, 暗示着明显的植物来源特征。

3 种生物质 soot 裂解产物中检测出与煤 soot 类似的咪唑类化合物, 主要包括 C1-苯并咪唑(17)、二

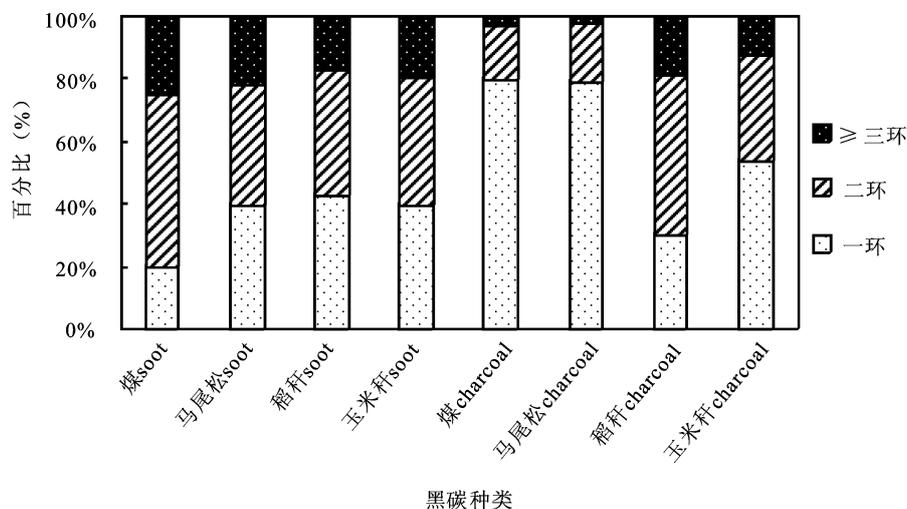


图 3 不同种类黑碳裂解产物中芳香化合物的分布特征

Fig.3 Distribution of different rings of aromatic compounds in pyrolysis products of soot and charcoal materials

甲基苯并呋喃(25)、2-乙烯基苯并呋喃(26)、2,3-二羟基苯并呋喃(27)、二苯并呋喃及其取代物(45,53)等。呋喃类化合物占总可鉴别化合物的相对含量与煤 soot 接近,为 5.06%~7.51%。这类化合物可能是植物体内多糖类化合物的热解产生。对于本研究中的生物质源的黑碳来说,苯并呋喃及其衍生物可能部分来源于生物体燃烧生成的黑碳样品中含有未燃烧完全的植物体碎屑。

2.2.2 charcoal 黑碳样品

charcoal 黑碳是生物质或其他有机质不完全燃烧的剩余产物,其化学结构仍保留有原始生物质一些物理化学性质。与 soot 相似,不同来源的 charcoal 裂解产物中芳香化合物占主要成分,为 64.5%~93.7%。另外还有含氮化合物(1.83%~20.9%)、酚类化合物(0.25%~1.60%)、呋喃类化合物(3.68%~13.0%)和含硫化合物(0%~5.90%)等。

(1) 煤 charcoal

在煤 charcoal 的热解产物中,芳香化合物相对含量最高(81.5%),主要包括苯的取代产物如烷基苯(如乙苯(3)、二甲苯(4)等)、苯乙烯(5)、茚(14)、联苯(33)、二苯基乙烯(58)等。多环芳烃化合物则包括二环的萘(22)及萘的取代物(30, 32)等,三环的菲(60)等。这些化合物是以萘(22)、二苯乙烷(46)和二苯基乙烯(58)等低分子量化合物为主,三者分别占总裂解产物的 14.1%、17.8%和 11.6%。这些芳香类的存在表明了芳香性结构是煤 charcoal 结构的主要组成部分。

与 soot 样品相比,煤 charcoal 的含氮热解产物中只检测到苯甲腈(10),相对含量为 4.84%。此外,煤 charcoal 的热解产物中还检测到少量的酚类化合物(13)和呋喃类化合物(11, 45),主要是苯酚(13)、苯并呋喃(11)和二苯并呋喃(45),三者分别占总裂解产物的 0.99%、0.36%和 2.13%。另外,在煤 charcoal 样品的热解中还检测到了含硫化合物-苯并噻吩(23)。该化合物只在煤 charcoal 热解产物中检出,可能是源于本实验用煤为低成熟度的烟煤,硫含量相对较高(1.11%)。煤中有机硫、黄铁矿硫和元素硫等为可燃硫,因而在燃烧过程中会生成二氧化硫气体排出。而 soot 样品收集的是颗粒态物质,因而在煤 soot 的裂解产物中并未检测出含硫物质。与煤 soot 不同,煤 charcoal 样品是在氮气环境(无氧)保护下高温(450)炭化而来,虽然元素硫和有机硫可能在高温条件下挥发或分解,但仍有部分含硫物质被

保留下来。

(2) 生物质 charcoal

马尾松、稻秆和玉米秆 3 种生物质 charcoal 样品的热解产物仍以芳香类化合物为主,相对含量分别为 93.7%、64.5%和 83.3%。主要包括苯的取代产物如烷基苯(如甲苯、乙苯、二甲苯等)、苯乙烯(5)、茚(14)、联苯(33)及取代物(39, 40, 52)、二苯基乙烯(58)等。多环芳烃化合物则包括二环的萘(22)及萘的取代物(30, 32)等;三环的菲(60)、蒽(61)以及四环的荧蒽(70)和芘(71)等。相比煤 charcoal,稻秆和玉米秆 charcoal 的热解产物中含有四环的的荧蒽(70)和芘(71)等化合物。进一步对比发现,马尾松 charcoal 与煤 charcoal 的芳香性热解产物分布特征十分相似(图 3),均以低环芳烃化合物(≤ 2)为主,分别占芳烃总量的 98.4%和 97.2%。而稻秆和玉米秆 charcoal 的芳香性热解产物中高环芳烃化合物(3)的相对含量明显高于煤 charcoal。

与煤 charcoal 类似,含氮化合物主要是苯甲腈(10)。其中马尾松 charcoal 中相对含量较低为 1.83%,明显低于稻秆和玉米秆 charcoal(分别为 20.9%和 10.0%)。此外,稻秆和玉米秆 charcoal 裂解产物中还检测到少量的 1-萘甲腈(43)。这种差异反映了秸秆类 charcoal 中包含了较多的含氮的结构单元。

3 类生物质 charcoal 也均检出酚类化合物,相对含量为 0.25%~1.60%。3 种生物质裂解产物中酚类含量从高到低依次为:稻秆(1.60%)>马尾松(0.76%)>玉米秆(0.25%)。此外,生物 charcoal 裂解产物中呋喃化合物相对含量分别为 3.68%(马尾松)、13.0%(稻秆)和 6.42%(玉米秆),其含量均高于煤 charcoal(2.49%)。这种差异与生物质原料本身的性质有关。

2.2.3 soot 和 charcoal 裂解产物的综合对比

Py-GC/MS 可以为裂解物质的来源和结构特征信息提供重要依据。在本研究中,由相同燃料制备的 soot 和 charcoal 的裂解产物既具有类似的特征,又有明显的差异。soot 和 charcoal 裂解产物中均以芳香化合物为主,同时还鉴定出含氮化合物、酚类化合物和呋喃类化合物,表明 soot 和 charcoal 黑碳都是以高度芳香性的结构为核心,连接有含氧、氮等杂原子基团等组成。

但进一步对比发现,soot 和 charcoal 的热解产物呈现较大的差异性。在 soot 的裂解产物中,可鉴别的化合物(72 个)比 charcoal 裂解产物(30 个)丰富,表

明 soot 的热解产物含有更为丰富的信息。其次,以 3 种生物质 soot 和 charcoal 为例,soot 样品的热解产物包含更多的燃料本身的信息。soot 的热解产生更多的芳香类化合物,例如二环的萘、萘烯、芴和五环的苯并[b]芘、二苯并[k]芘、苯并[a]芘等。含氮化合物中,soot 的热解产生较为丰富的来源于蛋白质类结构的产物(而 charcoal 中只检出了苯甲腈),例如吡啶类化合物、吲哚和喹啉类化合物等,暗示着明显的生物质来源特征。在苯酚类化合物中,soot 的热解产生苯酚及其同系物,这些化合物主要由木质素类结构的热裂解产生。另外,soot 的热解产物还检出更为丰富的呋喃类化合物,这可能与植物本身的多糖结构有关。

另外,不同类型的燃料 soot 与 charcoal 的热解产物亦有不同。例如煤 soot 和 charcoal 裂解产物虽然均以芳香化合物为主,但 soot 的芳香性热解产物相对含量(43.1%)要明显低于 charcoal (85.8%);而其他化合物如呋喃类化合物、酚类化合物和含氮化合物在 soot 中相对含量则明显高于 charcoal。此外,含硫化合物只在煤 charcoal 的热解产物中检出。马尾松 soot 和 charcoal 裂解产物特征与煤相类似,soot 芳香化合物相对含量比 charcoal 中相对含量要低,其余化合物则相反。对于稻秆,除酚类化合物之外,soot 裂解产物中芳香性化合物、呋喃类化合物和含氮化合物中的相对含量均比 charcoal 裂解产物中相对含量要低。玉米秆类 soot 裂解产物中芳香性化合物和呋喃类化合物相对含量低于相应 charcoal 中的相对含量;而另外两大类化合物酚类和含氮化合物在 soot 裂解产物中的相对含量要高于 charcoal 中的相对含量。这种不同类型黑碳的 soot 和 charcoal 之间的差异,可能是由不同燃料的化学组成和结构上的差异造成的。

3 结 论

(1) 4 种燃料 soot 和 charcoal 的元素分析表明,C 元素是各黑碳样品的主要组成部分,其次为 O、H 和 N。其中煤 soot 中 C 含量(75.3%)要高于 charcoal (65.9%),而 3 种生物质燃料则不同,charcoal 样品中 C 含量均高于相应 soot 中 C 含量,而 N、H 和 O 含量则相反。由 H/C、O/C 和(O+N)/C 原子比可以看出,4 种 soot 的芳香性从高到低依次为煤>马尾松~玉米秆~稻秆,charcoal 的芳香性则不同,煤 charcoal 含有

稍低的芳香碳结构。此外,相同燃料的 soot 比 charcoal 具有相对较低的芳香性和较高的极性。

(2) 不同类型黑碳(soot 和 charcoal)由 Py-GC/MS 检测出的热解产物具有一定的相似性。这些化合物主要以芳香化合物为主,同时包含含氮化合物、酚类化合物和呋喃类化合物,反映了 soot 和 charcoal 黑碳都是以高度芳香性的结构为内核,外部连接有含氧、氮等杂原子基团等组成。

(3) 不同类型的黑碳(soot 和 charcoal)热解产物虽然组成类似,但各组分在总裂解产物中的相对含量并不相同。同种燃料来源的 soot 和 charcoal 的裂解产物既具有类似的特征,又有明显的差异。3 种生物质 soot 比其 charcoal 的热解产物包含更多的来自燃料本身如蛋白质类、木质素类和多糖类结构信息。可能是由燃料本身的化学组成和结构差异,以及不同黑碳的形成过程造成的。

参考文献(References):

- [1] 韩永明,曹军骥.环境中的黑碳及其全球生物地球化学循环[J].海洋地质与第四纪地质,2005,25(1):125-132.
Han Yong-ming, Cao Jun-ji. Black carbon in the environments and its global biogeochemical cycle[J]. Mar Geol Quatern Geol, 2005, 25(1): 125-132 (in Chinese with English abstract).
- [2] Purakayastha T J, Kumari S, Pathak H. Characterisation, stability, and microbial effects of four biochars produced from crop residues[J]. Geoderma, 2015, 239-240: 293-303.
- [3] Song J Z, Peng P A. Characterisation of black carbon materials by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry[J]. J Anal Appl Pyrol, 2010, 87(1): 129-137.
- [4] Masiello C A. New directions in black carbon organic geochemistry[J]. Mar Chem, 2004, 92(1-4): 201-213.
- [5] Brewer C E, Schmidt-Rohr K, Satrio J A, Brown, R C. Characterization of biochar from fast pyrolysis and gasification systems[J]. Environ Prog Sustain, 2009, 28(3): 386-396.
- [6] Hammes K, Smernik R J, Skjemstad J O, Schmidt, M W I. Characterisation and evaluation of reference materials for black carbon analysis using elemental composition, colour, BET surface area and C-13 NMR spectroscopy[J]. Appl Geochem, 2008, 23(8): 2113-2122.
- [7] Keiluweit T M, Nico P S, Johnson M G, Kleber, M. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (Biochar)[J]. Environ Sci Technol, 2010, 44(4): 1247-1253.
- [8] De la Rosa J M, Knicker H, Lopez-Capel E, Manning, D A C, Gonzalez-Perez F J. Direct detection of black carbon in soils by Py-GC/MS, carbon-13 NMR spectroscopy and thermogravimetric techniques[J]. Soil Sci Soc Am J, 2008, 72(1): 258-267.
- [9] Kaal J, Brodowski S, Baldock J A, Nierop K G J, Cortizas A M. Characterisation of aged black carbon using pyrolysis-GC/MS, thermally assisted hydrolysis and methylation (THM),

- direct and cross-polarisation C-13 nuclear magnetic resonance (DP/CP NMR) and the benzenepolycarboxylic acid (BPCA) method[J]. *Org Geochem*, 2008, 39(10): 1415–1426.
- [10] Lin J H. Identification of the surface characteristics of carbon blacks by pyrolysis GC-MASS[J]. *Carbon*, 2002, 40(2): 183–187.
- [11] Ross A B, Junyapoon S, Jones J M, Williams A, Bartle K D. A study of different soots using pyrolysis-GC-MS and comparison with solvent extractable material[J]. *J Anal Appl Pyrol*, 2005, 74(1/2): 494–501.
- [12] Rombola A G, Marisi G, Torri C, Fabbri D, Buscaroli A, Ghidotti M, Hornung A. Relationships between Chemical Characteristics and Phytotoxicity of Biochar from Poultry Litter Pyrolysis[J]. *J Agr Food Chem*, 2015, 63(30): 6660–6667.
- [13] 黄卫, 毕新慧, 张国华, 黄渤, 林钦浩, 王新明, 盛国英, 傅家谟. 民用蜂窝煤燃烧排放颗粒物的化学组成和稳定碳同位素特征[J]. *地球化学*, 2014, 43(6): 640–646.
Huang Wei, Bi Xin-hui, Zhang Guo-hua, Huang Bo, Lin Qin-hao, Wang Xin-ming, Sheng Guo-ying, Fu Jia-mo. The chemical composition and stable carbon isotope characteristics of particulate matter from the residential honeycomb coal briquettes combustion[J]. *Geochimica*, 2014, 43(6): 640–646 (in Chinese with English abstract).
- [14] 杨冰玉, 黄星星, 郑桢, 刘碧莲, 吴水平. 厦门城区大气颗粒物 PM₁₀ 中有机酸源谱特征分析[J]. *环境科学*, 2013, 34(1): 8–14.
Yang Bing-yu, Huang Xing-xing, Zheng An, Liu Bi-lian, Wu Shui-ping. Compositions of organic acids in PM₁₀ emission sources in Xiamen urban atmosphere[J]. *Environ Sci*, 2013, 34(1): 8–14 (in Chinese with English abstract).
- [15] Jeong C Y, Dodla S K, Wang J J. Fundamental and molecular composition characteristics of biochars produced from sugarcane and rice crop residues and by-products[J]. *Chemosphere*, 2016, 142: 4–13.
- [16] Fushimi A, Tanabe K, Hasegawa S, Kobayashi S. Investigation of characterization method for nanoparticles in roadside atmosphere by thermal desorption-gas chromatography/mass spectrometry using a pyrolyzer[J]. *Sci Total Environ*, 2007, 386(1-3): 83–92.
- [17] Kaal J, Cortizas A M, Reyes O, Solino M. Molecular characterization of *Ulex europaeus* biochar obtained from laboratory heat treatment experiments - A pyrolysis-GC/MS study[J]. *J Anal Appl Pyrol*, 2012, 95: 205–12.
- [18] Kaal J, Nierop K G J, Kraal P, Preston C M. A first step towards identification of tannin-derived black carbon: Conventional pyrolysis (Py-GC-MS) and thermally assisted hydrolysis and methylation (THM-GC-MS) of charred condensed tannins[J]. *Org Geochem*, 2012, 47: 99–108.
- [19] Kaal J, Cortizas A M, Nierop K G J. Characterisation of aged charcoal using a coil probe pyrolysis-GC/MS method optimised for black carbon[J]. *J Anal Appl Pyrol*, 2009, 85(1/2): 408–416.
- [20] Chen B L, Johnson E J, Chefetz B, Zhu L Z, Xing B S. Sorption of polar and nonpolar aromatic organic contaminants by plant cuticular materials: Role of polarity and accessibility [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(16): 6138–6146.
- [21] Conti R, Rombola A G, Modelli A, Torri C, Fabbri D. Evaluation of the thermal and environmental stability of switchgrass biochars by Py-GC-MS[J]. *J Anal Appl Pyrol*, 2014, 110: 239–247.
- [22] Sun Y, Gao B, Yao Y, Fang J, Zhang M, Zhou Y M, Chen H, Yang L Y. Effects of feedstock type, production method, and pyrolysis temperature on biochar and hydrochar properties[J]. *Chem Eng J*, 2014, 240: 574–578.
- [23] Crombie K, Mašek O, Sohi S P, Brownsort P, Cross A. The effect of pyrolysis conditions on biochar stability as determined by three methods[J]. *Global Change Biology Bioenergy*, 2013, 5(2): 122–131.
- [24] Zhao X C, Ouyang W, Hao F H, Lin C Y, Wang F L, Han S, Geng X J. Properties comparison of biochars from corn straw with different pretreatment and sorption behaviour of atrazine[J]. *Bioresour Technol*, 2013, 147: 338–344.
- [25] Wang S S, Gao B, Zimmerman A R, Li Y C, Ma L N, Harris W G, Migliaccio K W. Physicochemical and sorptive properties of biochars derived from woody and herbaceous biomass[J]. *Chemosphere*, 2015, 134: 257–262.
- [26] Kim P, Johnson A, Edmunds C W, Radosevich M, Vogt F, Rials T G, Labbe N. Surface functionality and carbon structures in lignocellulosic-derived biochars produced by fast pyrolysis[J]. *Energ Fuel*, 2011, 25(10): 4693–4703.
- [27] Zhao L, Cao X D, Mašek O, Zimmerman A. Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures[J]. *J Hazard Mater*, 2013, 256-257: 1–9.