

罗 飞, 宋 静, 陈梦舫. 油菜饼粕生物炭制备过程中多环芳烃的生成、分配及毒性特征[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(11): 2210-2215.

LUO Fei, SONG Jing, CHEN Meng-fang. Generation, distribution and toxicity characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons during the preparation of biochar from rapeseed cake[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(11): 2210-2215.

## 油菜饼粕生物炭制备过程中多环芳烃的生成、分配及毒性特征

罗 飞<sup>1,2</sup>, 宋 静<sup>2</sup>, 陈梦舫<sup>2\*</sup>

(1. 深圳市环境科学研究院, 广东 深圳 518001; 2. 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室, 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

**摘 要:**以油菜饼粕为原料,在 300、500、700 °C 下进行缺氧慢速热解,研究生物炭和生物油中 PAHs(多环芳烃)的生成、分配及毒性特征。结果表明:PAHs 的生成量随热解温度升高而逐渐减少,在 300~700 °C 下热解后分配于生物炭和生物油中的 PAHs 含量分别为 42.7~1 460.8  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  和 5 799.9~53 151.0  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。生成的 PAHs 以低环(2 环、3 环、4 环)为主,其在生物炭和生物油中所占比例分别为 97.4%~98.8%和 97.8%~99.0%。97%以上的 PAHs 分配于生物油相,生物炭中 PAHs 的残留量较低。5 环 PAHs 是生物炭和生物油中苯并[a]芘毒性当量浓度(TEQ<sub>BaP</sub>)的主要贡献者。较高温度条件下热解有利于降低 PAHs 的生成量及其潜在的致癌风险,可作为制备油菜饼粕生物炭的推荐工艺条件。

**关键词:**生物炭;生物油;多环芳烃;毒性当量;环境安全

中图分类号:X712 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2016)11-2210-06 doi:10.11654/jaes.2016-0529

### Generation, distribution and toxicity characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons during the preparation of biochar from rapeseed cake

LUO Fei<sup>1,2</sup>, SONG Jing<sup>2</sup>, CHEN Meng-fang<sup>2\*</sup>

(1. Shenzhen Academy of Environmental Sciences, Shenzhen 518001, China; 2. Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

**Abstract:** In the present study, rapeseed cake was slowly pyrolyzed under anoxic conditions at 300, 500, and 700 °C. The generation, distribution and toxicity characteristics of PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) in both biochars and bio-oils were investigated. The results showed that the amount of generated PAHs decreased with increasing pyrolysis temperature. When produced between 300 and 700 °C, PAHs concentrations ranged from 42.7 to 1 460.8  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  in biochars and from 5 799.9 to 53 151.0  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  in bio-oils, respectively. Light molecular weight PAHs (2 rings, 3 rings and 4 rings) were the dominant components, accounting for 97.4%~98.8% in biochars and 97.8%~99.0% in bio-oils. More than 97% of the PAHs mass were allocated in the bio-oil phase whereas only a small portion existed in the carbon material. 5 ring PAHs were the major contributors to the toxic equivalency of BaP (TEQ<sub>BaP</sub>) of biochars and bio-oils. Higher temperature is recommended for production of biochars from rapeseed cake due to lower PAHs generation and lower potential cancer risk.

**Keywords:** biochar; bio-oil; polycyclic aromatic hydrocarbons; toxic equivalency; environmental safety

收稿日期:2016-04-17

基金项目:国家自然科学基金项目(51309214);中国科学院科技服务网络计划(KFJ-EW-STS-091)

作者简介:罗 飞(1986—),男,重庆人,博士,从事环境污染与防治研究。E-mail:feiluo2006@qq.com

\* 通信作者:陈梦舫 E-mail:mfchen@issas.ac.cn

生物炭是由生物质原材料在高温缺氧条件下热解产生的一类稳定的、高度芳香化的、富含碳素的固态物质<sup>[1]</sup>。生物炭作为一种新型环境功能材料,其在固碳减排<sup>[2]</sup>、土壤改良<sup>[3-4]</sup>、环境修复<sup>[5-6]</sup>等方面表现出巨大的应用潜力,因而近年来受到国内外研究人员的广泛关注。

制备生物炭的前体材料来源非常多样,包括木屑、树皮、作物秸秆、甘蔗残渣、油菜籽饼、畜禽粪便、城市污泥、生活垃圾等废弃物<sup>[7]</sup>。少量研究表明,废物原材料在缺氧热解过程中容易产生有机污染物,以松木、高羊茅、牛粪、秸秆、菜籽饼、生活污水等为前体材料制备的生物炭中便存在一定含量的PAHs(多环芳烃)<sup>[8-12]</sup>,经热解产生的气体和生物油内也可检测出PAHs<sup>[13-16]</sup>。PAHs是一类具有“三致”效应的持久性有机污染物<sup>[17]</sup>,生物炭制备及使用过程中PAHs可能会对环境产生二次污染,因此需要引起格外重视。然而,目前的研究主要集中于生物炭的性能及其在农业和环境领域中的应用,极少关注生物炭制备过程中PAHs的生成情况,更缺乏PAHs在生物炭和生物油中的分布及毒性特征方面的研究。

因此,本研究将油菜饼粕作为前体材料并于不同温度条件下缺氧热解,分析PAHs生成量与热解温度间的关系,研究PAHs在生物炭和生物油中的分配规律,分析炭体材料和生物油中PAHs的毒性特征,以期优化生物炭制备工艺、削减有机污染物产生提供理论支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 生物炭制备及生物油收集

原材料油菜饼粕采集自某油料加工厂,于80℃烘箱中烘干,破碎后过40目(0.450 mm)筛。称取一定量的油菜饼粕粉末于陶瓷坩埚中,放置于立式电炉(国炬电炉,GWL-1000LGQGA)内,升温速率为5℃·min<sup>-1</sup>,热解目标温度分别设为300、500、700℃,保留时间6 h,全程通入纯度为99.99%的氮气(300 mL·min<sup>-1</sup>)以保持缺氧环境,生物炭冷却至室温后过100目(0.154 mm)筛并置于干燥器内备用。热解产生的气体和生物油通过导管进入装有500 mL 丙酮/正己烷混合液(V:V=1:1)的玻璃容器内,热解结束后将生物油过0.45 μm 滤膜,以去除其中的颗粒物杂质,使用丙酮/正己烷混合液(V:V=1:1)清洗杂质6遍,将清洗液转入生物油内,再采用旋转蒸发仪(Büchi,R-100)清除生物油中多余的丙酮/正己烷溶液(压力500

mbar,转速35 r·min<sup>-1</sup>,水浴温度40℃),最后将收集到的生物油置于4℃冷库内保存备用。丙酮/正己烷(V:V=1:1)作为优良的混合有机溶剂,可将热解气体中的PAHs吸收保留,因此收集到的油相产物中包含了热解气中的PAHs。各个热解温度设置3个重复。以BC300、BC500、BC700分别表示不同温度下制备的油菜饼粕生物炭,以BO300、BO500、BO700分别表示不同温度下收集的油菜饼粕生物油。

### 1.2 生物炭中PAHs含量测定

称取0.20 g生物炭及等量的无水硫酸钠,用滤纸包裹后放入索氏提取器内,以80 mL 丙酮/正己烷混合液(V:V=1:1)于70℃水浴中提取24 h,旋转蒸发近干后加入2.00 mL 环己烷溶解PAHs。取其中1.00 mL 溶解液转移至用正己烷饱和后的硅胶柱中,并用丙酮/正己烷混合液(V:V=1:1)洗脱,收集洗脱液约4 mL,使用纯度为99.99%的氮气吹干,最后用乙腈稀释定容至2.00 mL。

采用高效液相色谱-二极管阵列-荧光串联检测器(HPLC-FLD-DAD)测定样品,目标PAHs为美国环保署优先控制的16种污染物,包括萘(NAP)、苊烯(ACY)、苊(ACE)、芴(FLU)、菲(PHE)、蒽(ANT)、荧蒽(FLA)、芘(PYR)、苯并[a]蒽(BaA)、蒎(CHR)、苯并[b]荧蒽(BbF)、苯并[k]荧蒽(BkF)、苯并[a]芘(BaP)、二苯并[a,h]蒽(DahA)、苯并[g,h,i]芘(BghiP)和茚并[1,2,3-cd]芘(InP)。具体分析参考文献[18]和[19]。ACY采用二极管阵列检测器测定,检出限为2.3 μg·L<sup>-1</sup>,其余15种PAHs采用荧光检测器测定,检出限为0.01~0.10 μg·L<sup>-1</sup>。试验过程中设置空白样、基质加标样和平行样以保证分析质量。将生物炭作为加标基质,向0.20 g基质中加入0.100 mL含有16种PAHs且各单体浓度为1000 μg·L<sup>-1</sup>的混合标准样品,测得NAP的回收率为36%,其余15种PAHs的回收率为68%~89%。采用与生物炭相同的测定方法检测油菜饼粕中PAHs含量。结果表明16种PAHs均低于检出限。

为了掌握油菜饼粕在热解过程中PAHs的总生成量及其在炭体材料和生物油相中的分配规律,按式(1)将生物炭中PAHs含量换算为基于前体材料的PAHs含量。

$$C_{\text{BC}} = C_1 \times \frac{m_1}{m} \quad (1)$$

式中: $C_{\text{BC}}$ 为基于前体材料的分配于生物炭中的PAHs含量,μg·kg<sup>-1</sup>;  $C_1$ 为生物炭中的PAHs含量,μg·kg<sup>-1</sup>;

$m_1$  为制得的生物炭质量, g;  $m$  为前体材料干质量, g。

### 1.3 生物油中 PAHs 含量测定

称取一定量(约 0.2 g)的生物油样品, 将其转移至用正己烷饱和后的硅胶柱中, 并用丙酮/正己烷混合液(V:V=1:1)洗脱, 收集洗脱液约 4 mL, 使用纯度为 99.99%的氮气吹干, 最后用乙腈稀释定容至 2.00 mL。采用 HPLC-FLD-DAD 测定样品, 测试方法同生物炭。试验过程中设置空白样、基质加标样和平行样进行质量控制。将生物油作为加标基质, 向其中加入 0.100 mL 含有 16 种 PAHs 且各单体浓度为  $1000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  的混合标准样品, 测得 NAP 的回收率为 28%, 其余 15 种 PAHs 的回收率为 71%~114%。

按式(2)将生物油中 PAHs 含量换算为基于前体材料的 PAHs 含量。

$$C_{B0} = C_2 \times \frac{m_2}{m} \quad (2)$$

式中:  $C_{B0}$  为基于前体材料的分配于生物油中的 PAHs 含量,  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;  $C_2$  为生物油中的 PAHs 含量,  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;  $m_2$  为收集的生物油质量, g。

### 1.4 生物炭和生物油中 PAHs 的毒性评估

采用 Tsai 等<sup>[20]</sup>关于 PAHs 的毒性当量因子(TEF)评价方法来评估生物炭和生物油中 PAHs 的毒性。该

方法以苯并[a]芘(BaP)为标准参考物, 设其 TEF 值为 1, 其余 15 种多环芳烃类物质的 TEF 取值参见文献[20]。按式(3)计算所有 PAHs 的苯并[a]芘毒性当量浓度(TEQ<sub>BaP</sub>)。

$$\text{TEQ}_{\text{BaP}} = \sum C_i \times \text{TEF}_i \quad (3)$$

式中:  $C_i$  为第  $i$  种 PAH 的含量,  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;  $\text{TEF}_i$  为第  $i$  种 PAH 的毒性当量因子。

### 1.5 数据统计分析

采用 SPSS 19.0 进行数据统计分析, 运用单因素方差分析法(ANOVA)检验不同温度下生物炭和生物油中 PAHs 含量的差异显著性, 选择 Duncan 法进行两两比较。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热解温度对 PAHs 生成特征的影响

油菜饼粕在缺氧条件下热解会产生 PAHs, 在制得的生物炭和生物油中均检测出 PAHs, 且 PAHs 的生成量与热解温度密切相关, 如表 1 所示。

分配于生物炭和生物油中的 PAHs 含量均随热解温度的升高而逐渐减少。300 °C 条件下热解产生的 PAHs 总量( $\Sigma \text{PAHs}$ )最大, 高达  $54\,611.8 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 分

表 1 热解过程中多环芳烃的生成量( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

Table 1 The amount of PAHs generated during the pyrolysis process( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

| 项目 Item              | 生物炭 Biochar   |            |           | 生物油 Bio-oil        |                    |                |
|----------------------|---------------|------------|-----------|--------------------|--------------------|----------------|
|                      | 300 °C        | 500 °C     | 700 °C    | 300 °C             | 500 °C             | 700 °C         |
| NAP                  | 93.2±17.9a    | 16.1±3.1b  | 5.3±1.5b  | 27 328.2±10 416.5a | 18 385.8±3 348.5ab | 1 392.6±281.4b |
| ACY                  | 449.8±42.7a   | 25.4±4.3b  | ND        | 2 550.7±447.6a     | 1 480.5±352.8b     | 835.1±106.5b   |
| ACE                  | 86.4±10.2a    | 44.7±7.5b  | 12.6±1.7c | 5 089.0±2 255.5a   | 1 767.9±246.2ab    | 762.1±242.9b   |
| FLU                  | 55.3±5.7      | ND         | ND        | 7 246.2±1 027.1a   | 4 954.1±1 360.1a   | 713.4±98.1b    |
| PHE                  | 453.7±46.9a   | 70.0±7.1b  | 10.8±1.6b | 6 269.8±1 399.5a   | 4 171.7±463.7a     | 1 018.5±133.8b |
| ANT                  | 37.4±5.0      | ND         | ND        | 1 595.8±187.6a     | 987.3±213.9b       | 327.1±67.8c    |
| FLA                  | 70.4±8.1a     | 10.7±2.1b  | 4.3±1.6b  | 452.5±81.2a        | 257.6±48.3b        | 153.9±44.5b    |
| PYR                  | 120.5±13.3a   | 8.9±0.7b   | 5.6±1.0b  | 639.2±89.7a        | 416.0±40.7b        | 145.5±34.9c    |
| BaA                  | 33.9±2.9a     | 4.6±0.6b   | 2.6±0.5b  | 657.1±97.5a        | 831.7±97.1a        | 144.2±22.6b    |
| CHR                  | 22.5±2.6a     | 5.2±0.4b   | 0.9±0.3b  | 810.3±113.0a       | 1 174.7±253.4a     | 178.5±20.0b    |
| BbF                  | 6.0±1.0       | ND         | ND        | 135.1±23.3a        | 162.3±46.1a        | 35.6±4.1b      |
| BkF                  | 3.0±0.5       | ND         | ND        | 36.2±6.1a          | 17.7±4.1b          | 17.3±1.7b      |
| BaP                  | 5.1±0.5a      | 1.0±0.2b   | 0.5±0.1b  | 154.6±22.1b        | 247.3±17.7a        | 46.3±3.6c      |
| DahA                 | 4.3±0.4       | ND         | ND        | 22.5±4.4b          | 110.2±13.3a        | 9.2±1.6b       |
| BghiP                | 8.2±0.8a      | 0.4±0.04b  | ND        | 69.0±7.2a          | 59.2±9.0a          | 12.4±2.5b      |
| InP                  | 11.2±2.1a     | 1.3±0.2b   | ND        | 94.8±13.5a         | 34.7±7.0b          | 8.4±2.8b       |
| $\Sigma \text{PAHs}$ | 1 460.8±76.1a | 188.3±1.1b | 42.7±8.1c | 53 151.0±16 183.1a | 35 058.7±6 521.9ab | 5 799.9±505.9b |

注: 字母不同表示各温度处理间差异显著( $P<0.05$ ); ND 表示未检出。

Note: Different letter indicates significant differences between different temperature treatments( $P<0.05$ ); ND indicates not detected.

配于生物炭和生物油中的 PAHs 含量分别为  $1\,460.8\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $53\,151.0\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ;  $700\ ^\circ\text{C}$  条件下热解所生成的 PAHs 总量最小, 为  $5\,842.6\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 且分配于炭体材料中的量仅为  $42.7\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 占 PAHs 总量的  $0.7\%$ 。这表明油菜饼粕在低温条件下 ( $300\ ^\circ\text{C}$ ) 更容易生成 PAHs, 热解温度升高会限制 PAHs 的形成。Keiluweit 等<sup>[9]</sup>研究发现,  $400\sim 700\ ^\circ\text{C}$  制得的松木生物炭中 PAHs 含量随热解温度升高而显著降低; Hale 等<sup>[10]</sup>采用柳枝稷制备生物炭,  $350\ ^\circ\text{C}$  以上制得的生物炭中 PAHs 含量也随温度上升而逐渐下降。两者均表明高温条件下会影响 PAHs 的生成, 降低其在炭体材料中的残留量。少量研究表明, 分子量较大的 PAHs 在高温作用下会裂解为分子量较小的 PAHs<sup>[21]</sup>, 并且可能发生二次裂解生成  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$  等低分子化合物<sup>[22]</sup>, 导致高温条件下 PAHs 生成量减少。然而, 关于生物炭制备过程中 PAHs 的生成机理尚未完全明晰, 有待开展更加系统深入的研究。

由图 1 可知, 不同热解条件下生物炭和生物油中不同环数 PAHs 的分布特征具有差异性。

热解温度为  $300\ ^\circ\text{C}$  时, 生物炭中 2 环 PAH (NAP) 仅占炭体材料 PAHs 总量的  $6.4\%$ ; 3 环 PAHs (ACY、ACE、FLU、PHE 和 ANT) 含量最高, 占炭体材料 PAHs 总量的  $74.0\%$ ; 其次为 4 环 PAHs (FLA、PYR、BaA 和 CHR), 其含量占 PAHs 总量的比例为  $17.0\%$ ; 5 环 PAHs (BbF、BkF、BaP 和 DahA) 和 6 环 PAHs (BghiP 和 InP) 所占比例较低, 各占  $1.3\%$ 。该温度条件下产生的生物油中, 2 环 PAH 含量最高, 占油相中 PAHs 总量的  $50.8\%$ ; 其次为 3 环 PAHs, 其含量所占比例为  $43.3\%$ ; 油相中 5 环和 6 环 PAHs 所占比例较低, 两者之和仅为  $1.0\%$ 。

热解温度为  $500\ ^\circ\text{C}$  时, 生物炭和生物油中不同环

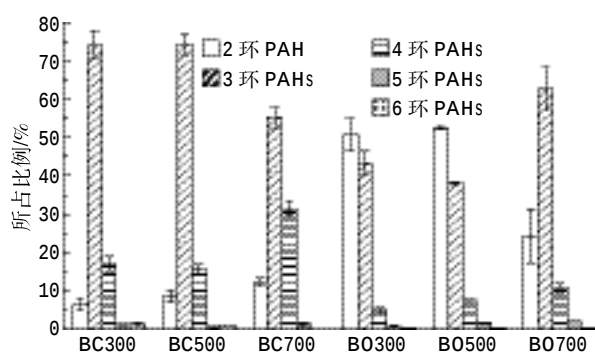


图 1 生物炭和生物油中不同环数多环芳烃的含量所占比例

Figure 1 The proportion of different PAHs components in biochars and bio-oils

数 PAHs 分布规律与  $300\ ^\circ\text{C}$  时相似, 炭体材料中不同环数 PAHs 所占比例的高低顺序依次为 3 环 > 4 环 > 2 环 > 6 环 > 5 环, 生物油中不同环数 PAHs 所占比例的高低顺序依次为 2 环 > 3 环 > 4 环 > 5 环 > 6 环。

热解温度为  $700\ ^\circ\text{C}$  时, 生物炭中 3 环 PAHs 含量最高, 占炭体材料 PAHs 总量的  $55.1\%$ , 其次为 4 环 PAHs, 所占比例为  $31.4\%$ ; 生物油中 3 环 PAHs 含量所占比例最大, 高达  $62.8\%$ , 其次为 2 环 PAH, 所占比例为  $24.3\%$ 。

NAP 的沸点为  $218\ ^\circ\text{C}$ , 当热解温度超过  $300\ ^\circ\text{C}$  时能够使绝大部分 NAP 挥发进入生物油内, 因而本研究所有温度条件下残留于生物炭中的 NAP 所占比例均较低, 生物油中的 NAP 所占比例相对较高。部分研究表明, 以高羊茅、松木、玉米秸秆、生活污水制备的生物炭中, FLU、PHE、ANT 等 3 环 PAHs 的含量与 4 环、5 环、6 环 PAHs 相比, 前者处于较高水平<sup>[9, 12]</sup>, 说明热解过程中较易形成 3 环 PAHs, 致使生物炭中该环 PAHs 所占比例较高。

所有热解条件下, 生物炭中低环 PAHs (2 环、3 环、4 环) 所占比例为  $97.4\%\sim 98.8\%$ , 生物油中低环 PAHs 所占比例为  $97.8\%\sim 99.0\%$ , 表明油菜饼粕在热解过程中更容易形成低环结构的 PAHs, 而高环 PAHs (5 环、6 环) 的产量相对较小。

## 2.2 PAHs 在生物炭和生物油中的分配规律

由表 2 可知, 油菜饼粕在热解过程中产生的 PAHs 绝大部分都分配于生物油相, 其中 PAHs 含量占 PAHs 总生成量的比例为  $97.2\%\sim 99.5\%$ , 而残留于炭体材料中的 PAHs 含量较小, 所占比例均不足  $2.8\%$ 。热解温度为  $300\ ^\circ\text{C}$  时, 分配于生物油中的 PAHs 所占比例相对较低,  $500\ ^\circ\text{C}$  时达到峰值, 随后在  $700\ ^\circ\text{C}$  时稍有下降。Keiluweit 等<sup>[9]</sup>以草本植物高羊茅制备生物炭时发现, 高温 ( $700\ ^\circ\text{C}$ ) 热解会导致 PAHs 挥发损失, 生物炭中 PAHs 含量仅为  $190\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; Cordella 等<sup>[16]</sup>以草本植物玉米秸秆为原材料, 高温 ( $650\ ^\circ\text{C}$ ) 热解得到的生物油中 PAHs 含量高达  $27\,970\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; Luo 等<sup>[12]</sup>在  $700\ ^\circ\text{C}$  条件下制备的污泥生物炭中 PAHs 含量仅为  $179\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; 胡艳军等<sup>[23]</sup>在相同温度下制得的污泥裂解油中 PAHs 含量却高达  $47\,800\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 高出污泥生物炭中 PAHs 含量  $266$  倍。上述研究表明, 热解产生的 PAHs 绝大部分能够转移至生物油相中, 而残留于生物炭中的 PAHs 含量相对较低。总体而言, 生物炭制备过程中在热气流和载气的综合作用下, 热解产生的 PAHs 容易与炭体材料分离并进入生物油相

表 2 热解过程中分配于生物炭和生物油中的多环芳烃所占比例(%)  
Table 2 The proportion of PAHs allocated in biochars and bio-oils during pyrolysis(%)

| 项目 Item | 2 环 PAH<br>2-ring PAH | 3 环 PAHs<br>3-ring PAHs | 4 环 PAHs<br>4-ring PAHs | 5 环 PAHs<br>5-ring PAHs | 6 环 PAHs<br>6-ring PAHs | Σ PAHs   |
|---------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----------|
| BC300   | 0.4±0.2               | 4.6±0.6                 | 8.9±1.7                 | 5.0±0.1                 | 10.7±2.7                | 2.8±0.7  |
| B0300   | 99.6±0.2              | 95.4±0.6                | 91.1±1.7                | 95.0±0.1                | 89.3±2.7                | 97.2±0.7 |
| BC500   | 0.1±0.0               | 1.1±0.2                 | 1.1±0.3                 | 0.2±0.1                 | 1.8±0.1                 | 0.5±0.1  |
| B0500   | 99.9±0.0              | 98.9±0.2                | 98.9±0.3                | 99.8±0.1                | 98.2±0.1                | 99.5±0.1 |
| BC700   | 0.4±0.2               | 0.6±0.0                 | 2.1±0.1                 | 0.5±0.1                 | 0.0±0.0                 | 0.7±0.1  |
| B0700   | 99.6±0.2              | 99.4±0.0                | 97.9±0.1                | 99.5±0.1                | 100.0±0.0               | 99.3±0.1 |

中,从而大幅降低了生物炭中 PAHs 的残留量。

2.3 生物炭和生物油中 PAHs 的毒性特征

生物质废弃物热解制备的生物炭中因存在 PAHs 等有毒有害物质,可能会对土壤环境和农作物安全产生威胁<sup>[12,24]</sup>;热解所得的生物油也可能对人体健康产生慢性暴露风险和急性毒性危害,对水生生态系统产生毒性效应等<sup>[16]</sup>。因此,分析生物质热解产物中 PAHs 的毒性特征显得尤为重要。

油菜饼粕生物炭和生物油中 PAHs 的苯并[a]芘毒性当量浓度  $TEQ_{BaP}$  见表 3。随着热解温度的升高,生物炭中的  $TEQ_{BaP}$  逐渐下降,而生物油中的  $TEQ_{BaP}$  随着热解温度先升高后降低;700 ℃条件下,炭体材料和生物油相中的  $TEQ_{BaP}$  均相对较低,表明高温热解可降低 PAHs 的致癌风险水平。基于保护人体健康和环境安全方面的考虑,高温条件可作为制备油菜饼粕生物炭的推荐工艺条件之一。生物油中的  $TEQ_{BaP}$  远高于生物炭,因此生物油具有更高的致癌风险水平,在油品资源化应用时应引起注意。

生物炭和生物油中不同环数 PAHs 对  $TEQ_{BaP}$  的贡献率具有相似性,如图 2 所示。生物炭和生物油中 5 环 PAHs 对  $TEQ_{BaP}$  的贡献率最大,分别为 54.6%~61.2%和 56.7%~72.9%;其次为 4 环 PAHs,贡献率分别为 22.6%~35.6%和 18.5%~21.8%;2 环 PAH 和 6 环 PAHs 对  $TEQ_{BaP}$  的贡献率相对较小,均低于 8%。BbF、BkF、BaP 和 DahA 均属于 5 环 PAHs,世界卫生组织的国际癌症研究机构(IARC)将 BaP 归为 1 类物质(有足够证据表明其是人类致癌物),将 DahA 归为 2A 类物质(极有可能的人类致癌物,流行病学调查证据有限,但动物试验证据充分),将 BbF 和 BkF 归为 2B 类

物质(可能的人类致癌物,流行病学调查和动物试验证据有限)<sup>[25]</sup>。虽然热解过程中分配于生物炭和生物油中的 5 环 PAHs 含量非常低,所占比例均小于2%(见图 1),但是 5 环 PAHs 均属于强致癌物( $TEF_{BbF}=TEF_{BkF}=0.1$ ,  $TEF_{BaP}=TEF_{DahA}=1$ ),因此它是  $TEQ_{BaP}$  的主要贡献者。

3 结论

(1)油菜饼粕缺氧热解会产生 PAHs 并分配于生物炭和生物油内,热解温度对 PAHs 的形成影响显著,PAHs 的生成量随着热解温度的升高而变小。

(2)热解更容易形成低环(2 环、3 环、4 环)PAHs,生成的高环(5 环、6 环)PAHs 所占比例较小。热解产生的 PAHs 绝大部分分配于生物油相,生物炭中 PAHs 的残留量较低。

(3)高温条件下(700 ℃)热解时 PAHs 的生成量更小,生物炭和生物油中 PAHs 的致癌风险水平

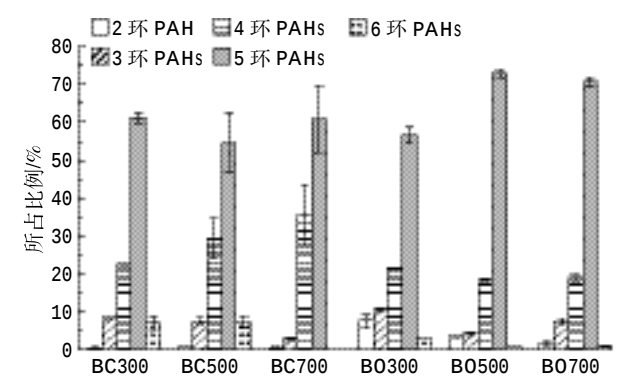


图 2 生物炭和生物油中不同环数多环芳烃对苯并[a]芘毒性当量浓度的贡献率  
Figure 2 The contribution of different PAHs components to  $TEQ_{BaP}$  in biochars and bio-oils

表 3 生物炭和生物油中的苯并[a]芘毒性当量浓度( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )  
Table 3 Toxic equivalency of BaP ( $TEQ_{BaP}$ ) of biochars and bio-oils( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )

| 生物炭/生物油 Biochar/Bio-oil | BC300    | BC500   | BC700   | B0300      | B0500      | B0700    |
|-------------------------|----------|---------|---------|------------|------------|----------|
| $TEQ_{BaP}$             | 16.8±1.2 | 1.8±0.2 | 0.8±0.0 | 343.7±50.6 | 515.7±57.0 | 86.2±9.6 |

也更低,可将其作为制备油菜饼粕生物炭的推荐工艺条件之一。

#### 参考文献:

- [1] Lehmann J, Rillig M C, Thies J, et al. Biochar effects on soil biota: A review[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2011, 43(9):1812-1836.
- [2] 张阿凤, 潘根兴, 李恋卿. 生物黑炭及其增汇减排与改良土壤意义[J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(12):2459-2463.  
ZHANG A-feng, PAN Gen-xing, LI Lian-qing. Biochar and the effect on C stock enhancement, emission reduction of greenhouse gases and soil reclamation[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(12):2459-2463.
- [3] Van Z L, Kimber S, Morris S, et al. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility[J]. *Plant and Soil*, 2010, 327(182):235-246.
- [4] Sohi S P, Krull E, Lopez-Capel E, et al. A review of biochar and its use and function in soil[M]//Donald L S. *Advances in agronomy*. Salt Lake City: Academic Press, 2010:47-82.
- [5] Cao X D, Ma L N, Liang Y, et al. Simultaneous immobilization of lead and atrazine in contaminated soils using dairy-manure biochar[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(11):4884-4889.
- [6] Yang Y N, Sheng G Y. Enhanced pesticide sorption by soils containing particulate matter from crop residue burns[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(16):3635-3639.
- [7] 刘莹莹, 秦海芝, 李恋卿, 等. 不同作物原料热裂解生物质炭对溶液中  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附特性[J]. *生态环境学报*, 2012, 21(1):146-152.  
LIU Ying-ying, QIN Hai-zhi, LI Lian-qing, et al. Adsorption of  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  in aqueous solution by biochars produced from the pyrolysis of different crop feedstock[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, 21(1):146-152.
- [8] Brown R A, Kercher A K, Nguyen T H, et al. Production and characterization of synthetic wood chars for use as surrogates for natural sorbents[J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37(3):321-333.
- [9] Keiluweit M, Kleber M, Sparrow M A, et al. Solvent-extractable polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar: Influence of pyrolysis temperature and feedstock[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(17):9333-9341.
- [10] Hale S E, Lehmann J, Rutherford D, et al. Quantifying the total and bioavailable polycyclic aromatic hydrocarbons and dioxins in biochars[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(5):2830-2838.
- [11] 罗飞, 宋静, 董敏刚, 等. 菜籽饼生物炭中污染物赋存特征及其用于土壤改良的适宜性评价[J]. *环境科学研究*, 2014, 27(11):1292-1297.  
LUO Fei, SONG Jing, DONG Min-gang, et al. Characterization of contaminants in rapeseed cake derived biochars and evaluation of their suitability as soil amendments[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2014, 27(11):1292-1297.
- [12] Luo F, Song J, Xia W X, et al. Characterization of contaminants and evaluation of the suitability for land application of maize and sludge biochars[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(14):8707-8717.
- [13] Mastral A M, Call N M S. A review on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from energy generation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(15):3051-3057.
- [14] Tsai W, Mi H, Chang Y, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in bio-crudes from induction-heating pyrolysis of biomass wastes[J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(5):1133-1137.
- [15] Pittman C U, Mohan D, Eseyin A, et al. Characterization of bio-oils produced from fast pyrolysis of corn stalks in an auger reactor[J]. *Energy & Fuel*, 2012, 26(6):3816-3825.
- [16] Cordella M, Torri C, Adamiano A. Bio-oils from biomass slow pyrolysis: A chemical and toxicological screening[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 231-232(18):26-35.
- [17] USEPA. Integrated risk information system (IRIS) [EB/OL]. [2015-10-20]. <http://www.epa.gov/IRIS/>.
- [18] Huang Y J, Wei J, Song J, et al. Determination of low levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil by high performance liquid chromatography with tandem fluorescence and diode-array detectors[J]. *Chemosphere*, 2013, 92(8):1010-1016.
- [19] 韦婧, 宋静, 黄玉娟, 等. 溶解性富里酸对土壤中多环芳烃迁移的影响[J]. *土壤学报*, 2013, 50(2):230-236.  
WEI Jing, SONG Jing, HUANG Yu-juan, et al. Effect of dissilvable fulvic acid on transport of polycyclic aromatic hydrocarbon in soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2013, 50(2):230-236.
- [20] Tsai W T, Mi H H, Chang J H, et al. Levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in the bio-oils from induction-heating pyrolysis of food-processing sewage sludges[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009, 86(2):364-368.
- [21] 管志超. 城市污水污泥热解油中多环芳烃(PAHs)生成规律研究[D]. 杭州:浙江工业大学, 2012.  
GUAN Zhi-chao. Formation law of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in pyrolysis oil generated from municipal wastewater sewage sludge[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2012.
- [22] 赵俊成, 孙立, 易维明. 在管式炉中生物质热解的机理[J]. *山东理工大学学报(自然科学版)*, 2004, 2:33-36.  
ZHAO Jun-cheng, SUN Li, YI Wei-ming. Mechanism of biomass pyrolysis in a tube furnace[J]. *Journal of Shandong University of Technology (Natural Science Edition)*, 2004, 2:33-36.
- [23] 胡艳军, 管志超, 郑小艳. 污水污泥裂解油中多环芳烃的分析[J]. *化工学报*, 2013, 6:2227-2231.  
HU Yan-jun, GUAN Zhi-chao, ZHENG Xiao-yan. Analysis on polycyclic aromatic hydrocarbons in pyrolysis oil from municipal wastewater sewage sludge[J]. *CIESC Journal*, 2013, 6:2227-2231.
- [24] Kusmierz M, Oleszczuk P. Biochar production increases the polycyclic aromatic hydrocarbon content in surrounding soils and potential cancer risk[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(5):3646-3652.
- [25] IARC. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans[R]//Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures. Lyon:International Agency for Research on Cancer, 2010.