

燃料类型、燃烧阶段和光老化对挥发性有机物排放和健康风险的影响

陈智文, 叶新鹏, 杨佳尔, 何昆, 孙健, 彭泽志, 沈振兴

(西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安)

摘要: 从健康视角出发, 采用飞行时间质谱仪表征玉米秸秆、烟煤和煤基生物质型煤燃烧时的挥发性有机物(VOCs)排放特征, 分析其健康风险。首先, 根据燃烧效率分析不同燃烧阶段对各类燃料总挥发性有机物(TVOC)的排放影响; 然后, 基于美国环境保护署健康风险模型, 计算不同燃料燃烧过程中的实时健康风险; 最后, 采用氧化流动反应器对燃烧烟气进行紫外辐照处理, 评估光化学老化对 VOCs 排放特征的影响。研究表明: 玉米秸秆燃烧产生的 TVOC 质量浓度最高, 烟煤次之, 型煤最低; 修正燃烧效率与 VOCs 的生成量呈负相关, 不完全燃烧使得污染物排放强度显著提升; 健康风险评估模型评估显示, 玉米秸秆、烟煤和型煤 3 种燃料的非致癌风险指数均大于 30, 累积致癌风险指数均大于 1.0×10^{-4} , 超过了安全阈值, 非致癌风险和致癌风险较高; 光老化使得致癌风险降低了 70.46%, 但对非致癌风险的削减程度有限。研究结果可为公共健康防护政策制定和清洁能源利用策略提供科学依据。

关键词: 固体燃料燃烧; 挥发性有机物; 燃烧效率; 健康风险评估; 光老化

中图分类号: X511 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202602012 **文章编号:** 0253-987X(2026)02-0125-11

Influences of Fuel Type, Combustion Phase, and Photoaging on Volatile Organic Compound Emissions and Health Risks

CHEN Zhiwen, YE Xinpeng, YANG Jiaer, HE Kun, SUN Jian, PENG Zezhi, SHEN Zhenxing

(School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: From a healthy combustion perspective, time-of-flight mass spectrometry was employed to characterize volatile organic compounds (VOCs) emissions from corn straw, bituminous coal, and coal-biomass briquettes, and to assess their associated health risks. First, the influence of different combustion phases on total volatile organic compound (TVOC) emissions from various fuels was analyzed based on combustion efficiency. Second, the U. S. environmental protection agency health risk model was used to calculate real-time health risks during the combustion of different fuels. Finally, an oxidation flow reactor was applied to simulate ultraviolet irradiation of combustion flue gas, and the effect of photochemical aging on VOC emission characteristics was evaluated. The results show that the TVOC mass concentration emitted from corn straw combustion was the highest, followed by bituminous coal, with coal-based biomass briquettes being the lowest. A negative correlation was observed between modified combustion efficiency and VOC generation,

收稿日期: 2025-05-29。 作者简介: 陈智文(2000—), 男, 硕士生; 孙健(通信作者), 男, 副教授, 硕士生导师。 基金

项目: 国家自然科学基金资助项目(41907188); 陕西省自然科学基金资助项目(2024JC-ZDXM-20)。

网络出版时间: 2025-08-11

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/61.1069.t.20250811.0915.004>

and incomplete combustion significantly increased pollutant emission intensity. Health risk assessment indicated that the hazard index for all three fuels exceeded 30, and the cumulative carcinogenic risk exceeded 1×10^{-4} , surpassing safety thresholds and indicating high non-carcinogenic and carcinogenic risks. Photoaging reduced carcinogenic risk by 70.46%, but had a limited mitigating effect on non-carcinogenic risk. The findings provide a scientific basis for the formulation of public health protection policies and clean energy utilization strategies.

Keywords: solid fuel combustion; volatile organic compounds; combustion efficiency; health risk assessment; photoaging

挥发性有机物(VOCs)是一类在常温下易挥发的有机化合物,广泛存在于环境介质中,显著影响着空气质量^[1]。这类污染物不仅参与大气光化学反应生成臭氧和细颗粒物(PM_{2.5}),部分 VOCs 还具有致癌性和致畸性,直接威胁着人体健康^[2]。当前,VOCs 的环境问题已引发全球关注,尤其是在城市和工业区域,其高浓度暴露对居民健康构成潜在风险^[3]。

固体燃料燃烧产生的污染物可通过氧化应激和活性氧生成,对健康细胞产生毒性作用,同时促进癌细胞的增殖与生长^[4]。生物质、烟煤及煤基生物质型煤等固体燃料的燃烧是人为排放 VOCs 的主要来源之一^[5]。以农业废弃物、木材和动物粪便为代表的生物质燃料在燃烧过程中会释放大量 VOCs,但排放量因燃料类型差异显著。例如,玉米芯的 VOCs 排放因子为 50.0~55.8 g/kg^[6],而烟煤仅为 6.4~8.2 g/kg^[7]。不同木材燃烧产生的颗粒物和气态组分对细胞和小鼠均表现出细胞毒性和遗传毒性,其中松木燃烧产生的多环芳烃浓度较高,导致遗传毒性更强^[8]。此外,同一燃料类型的排放因子因燃烧条件差异存在显著波动^[7]。

烟煤和型煤作为固体燃料的重要组成部分,广泛用于民用供暖、工业生产和发电领域^[9]。煤炭燃烧产生的 VOCs 排放特征受煤种和组成影响显著,例如 He 等^[10]在煤燃烧排放中检测到 105 种非甲烷挥发性有机物(NMVOCs),其中 1 kg 煤燃烧产生的 VOCs 为(233±90)~(1 690±722) mg。

固体燃料燃烧的毒理学效应因燃料类型和燃烧阶段(如点火和明燃)而异。尽管点火阶段颗粒物浓度较低,但其致突变性更强;而相同质量下,明燃阶段颗粒物表现出更强的肺毒性^[11]。此外,燃烧条件也对 VOCs 排放特征有着显著影响,其中点火阶段排放量最高,明燃阶段逐渐降低,熄灭时达到最低。VOCs 进入大气后通过光化学老化发生降解,但其降解产物仍可能对环境 and 人体健康造成二次风险。

虽然这些过程至关重要,但关于燃烧阶段和光化学老化对 VOCs 排放及健康风险影响的研究仍较为有限,尤其缺乏针对不同燃烧和光氧化阶段健康风险(而非单纯排放因子)的系统研究^[8]。

为深入解析民用固体燃料燃烧过程中燃料类型、燃烧阶段及光化学老化对 VOCs 排放及健康风险的综合影响,本文采用飞行时间质谱仪(TOF-MS)对玉米秸秆、烟煤及煤基生物质型煤 3 种燃料的 VOCs 排放特征进行表征,并基于美国环境保护署模型开展实时健康风险评估,以量化固体燃料燃烧的健康效应。研究结果可为理解燃烧因素对人群健康的影响提供科学依据,并为清洁燃料开发和公共卫生政策制定提供理论基础。

1 试验方法及研究方案

1.1 燃料选择

本文聚焦中国北方地区居民生活常用的 3 种固体燃料:玉米秸秆、烟煤及煤基生物质型煤(下文简称型煤)。所有实验燃料均采集自陕西省咸阳市。表 1 给出了烟煤和生物质的工业分析数据。

表 1 烟煤和生物质的工业分析数据

Table 1 Industrial analysis data of bituminous coal and biomass

成分	质量分数/%	
	烟煤	生物质
挥发性物质	26.79	82.96
灰分	6.09	2.15
水分	7.58	4.38
固定碳	59.54	10.51
碳	69.30	46.56
氢	4.32	7.88
氮	13.50	1.28
硫	0.72	0.07

型煤的制备工艺为:将原煤与生物质原料粉碎成粒径小于 1 mm 的颗粒,其中煤粉粒径按质量百分比进行级配优化,18~50 目的质量分数为 50%,50~100 目的质量分数为 25%,大于 100 目的质量分数为 25%。将煤粉与生物质颗粒粉碎,制成的固体燃料颗粒与黏土(作为粘结剂)按 5:1 的质量比混合,采用冷压成型技术压制成型,确保型煤干燥抗压强度(型煤在干燥状态下能够承受的最大压力)超过 400 N。型煤的可燃组分中煤与生物质的质量比为 4:1,所选黏土粘结剂不可燃且无污染,对燃烧排放物的影响可忽略不计。本文实验采用的燃料样品见图 1。



图 1 本文实验采用的燃料样品

Fig. 1 Fuel sample used in this experiment

1.2 实验方法

每次实验均在可编程温控 VSF1400 升降炉中进行,具体操作为:将 40 g 玉米秸秆、50 g 型煤及 50 g 烟煤分别置于炉膛内燃烧。升降炉两侧通入空气,实验初始炉温设为 250 °C,随后放入燃料,采用线性升温模式在 35 min 内升至 1 100 °C 后结束,以模拟民用固体燃料的实际燃烧工况。为模拟民用采暖场景下室内烟气条件,燃烧烟气经 27.1 倍稀释(含 6.6 倍初级稀释和 4.1 倍次级稀释)后,采用氧化流动反应器进行紫外辐照处理,以评估光化学老化对 VOCs 排放特征的影响。在氧化流动反应器中,羟基自由基通过一系列紫外灯照射下的光化学反应生成。从氧化流动反应器的入口到出口,稀释后的烟雾在充满羟基自由基的环境中经历了大气老化模拟过程。在 3.0 V 电压下操作紫外灯,其中内部的羟基自由基产率约为 7.8×10^{-8} mol/(L · min)。一般假设大气中的平均羟基自由基产率约为 1.5×10^{-13} mol/(L · min)^[12],因而估计烟雾的等效大气老化时间约为 6 d。采用奥地利 Ionicon 公司生产的 PTR-TOF 8000 型质子转移反应飞行时间质谱仪,每 30 s 对 VOCs 质量浓度进行实时监测;同步采用 Sundo 公司的 Smart pro 10-CO₂-Hb 型便携式多功能二氧化碳检测仪和 Smart pro 10 型一氧化碳检测

仪,以相同时间间隔记录 CO₂ 和 CO 的浓度数据。为确保数据的准确性,每组实验条件均重复测试 2 次。计算光老化前、后 3 种燃料中每种 VOC 的 $\log_2 R_{FC}$ (R_{FC} 定义为处理组与对照组表达量的比值)和 $-\log_{10} p$,通过成对 t 检验评估了老化前、后浓度的变化。其中, $\log_2 R_{FC}$ 反映了浓度变化的倍数, $-\log_{10} p$ 体现了浓度变化的统计显著性。

1.3 燃烧效率

修正燃烧效率 η_{MCE} 是表征燃料燃烧阶段的关键参数,能够反映燃烧过程中氧化反应的充分程度。 η_{MCE} 可作为判断燃烧工况的重要指标:当 $\eta_{MCE} > 0.9$ 时,对应完全燃烧状态;当 $\eta_{MCE} < 0.9$ 时,则表明存在不完全燃烧过程^[13]。本文通过 VSF1400 提升炉系统,分别测定玉米秸秆、烟煤及型煤燃烧过程中的 η_{MCE} ,计算公式为

$$\eta_{MCE} = \frac{\Delta\varphi(\text{CO}_2)}{\Delta\varphi(\text{CO}_2) + \Delta\varphi(\text{CO})} \quad (1)$$

式中: $\Delta\varphi(\text{CO})$ 、 $\Delta\varphi(\text{CO}_2)$ 分别为 CO 和 CO₂ 的相对体积分数,表示烟气中该组分的体积分数与其在背景空气中体积分数的差值。

1.4 健康风险评估

健康风险评估是量化污染物暴露对人体健康危害程度的核心工具,可系统评价污染物导致不良健康效应的可能性。美国环境保护署推荐的健康风险评估模型是国际公认的 VOCs 健康效应量化方法。该模型综合考虑暴露浓度、毒性数据和暴露时间等因素,通过计算非致癌危害商和致癌风险两项核心指标实现风险表征。

(1)暴露浓度。暴露特指污染物与人体外边界的接触过程,暴露浓度 C_{EC} 定义为参与该接触过程的污染物物质总量,计算式为

$$C_{EC} = \frac{C_{MCI} t_{ET} f_{EF} t_{ED}}{t_{AT}} \quad (2)$$

式中: C_{MCI} 为实测 VOC_s 中第 i 个个体的暴露浓度; t_{ET} 为日均暴露时长,本文取 2 h; f_{EF} 为暴露频率; t_{ED} 为暴露周期,本文取中国人均预期寿命 74.8 a; t_{AT} 为平均暴露时间,本文取 655 248 h。

(2)非致癌风险。采用非致癌危害商评估单一污染物的非致癌风险,表达式写为

$$R_{HQ} = \frac{C_{EC}}{C_{RFC}} \quad (3)$$

式中: C_{RFC} 为有害物质的参考质量浓度,取值参考美国环境保护署发布的标准数据,如表 2 所示。

表2 选定 VOCs 的参考质量浓度^[14]Table 2 C_{RFC} of selected VOCs^[14]

VOCs	$C_{\text{RFC}}/(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	VOCs	$C_{\text{RFC}}/(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$
氯乙烯	100	苯乙烯	1 000
正戊烷	1 000	乙苯	1 000
甲基叔丁基醚	3 000	氯苯	50
二硫化碳	700	异丙苯	400
苯	30	萘	3.7
环己烷	6 000	正壬烷	20
乙酸乙烯酯	200	三氯乙烯	2
甲苯	5 000	四氯乙烯	40
1, 1-二氯乙烯	200	1, 2, 4-三氯苯	2
甲基环己烷	3 000	四氢呋喃	2 000
甲基丙烯酸甲酯	700	苯乙烯	1 000

非致癌风险可由平均暴露浓度除以参考质量浓度计算得到,其值表示在不引发人体健康不良效应的前提下,单位体重单位时间内可摄入的最大污染物剂量。鉴于多种污染物可对人体健康产生叠加效应,因此将各类有害 VOCs 的非致癌风险累加,得到综合反映多重暴露风险的非致癌风险指数,计算公式为

$$R_{\text{HI}} = \sum R_{\text{HQ}} \quad (4)$$

根据美国环境保护署的评估标准,当 $R_{\text{HI}} > 1$ 时,表明受评污染物组合可能对人体产生非致癌健康风险。

(3) 终身致癌风险。终身致癌风险用于评估 VOCs 的致癌风险,其值表示癌症发生的概率,通常以特定人群中的癌症患者数来表述。例如,致癌风险指数为 $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ 时,意味着每百万人至千万人中可能新增一例癌症病例,表达式为

$$R_{\text{LCR}} = R_{\text{IUR}} C_{\text{EC}} \quad (5)$$

式中: R_{IUR} 为单位吸入风险,表示有害物质的单位吸入致癌风险,取值参考美国环境保护署发布的标准数据,如表 3 所示。

表3 选定 VOCs 的单位吸入风险参考值^[14]Table 3 Reference values of R_{IUR} of selected VOCs^[14]

VOCs	$R_{\text{IUR}}/(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	VOCs	$R_{\text{IUR}}/(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$
氯乙烯	8.8×10^{-6}	乙苯	2.5×10^{-6}
甲基叔丁基醚	2.6×10^{-7}	三氯乙烯	4.1×10^{-6}
苯	7.8×10^{-6}	四氯乙烯	2.6×10^{-7}

终身致癌风险 R_{LCR} 量化了单位质量浓度污染物经呼吸吸入后引发的终身致癌概率。据此,累

积致癌风险指数可表示为多种污染物终身致癌风险的总和,数学表达式如下

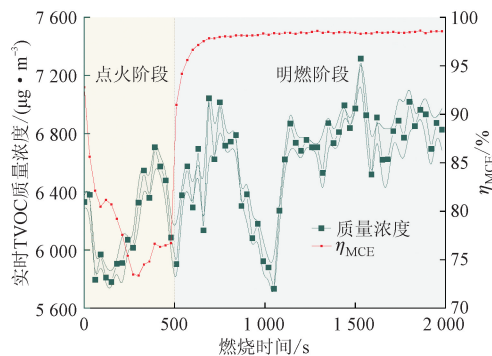
$$R_{\text{CR}} = \sum R_{\text{LCR}} \quad (6)$$

基于美国环境保护署的风险评估框架,累积致癌风险通过概率量化了污染物暴露导致的癌症发生可能性,其值直接对应特定人群中的超额癌症病例。当累积致癌风险指数大于 1.0×10^{-4} 时,表明污染物存在明确致癌风险,意味着每万人暴露将新增 1 例以上癌症患者;当累积致癌风险指数介于 $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-5}$ 之间,则判定为很可能致癌风险,对应每万人至十万人暴露可能新增 1 例癌症病例;当累积致癌风险指数处于 $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-6}$ 时,可视为潜在致癌风险,提示每十万至百万人暴露存在理论致癌可能;而当累积致癌风险指数低于 1.0×10^{-6} 时,癌症风险则被视为可忽略水平。

2 结果与讨论

2.1 燃烧阶段对总挥发性有机物排放的影响

玉米秸秆、烟煤及型煤燃烧过程中,得到实时总挥发性有机物(TVOC)排放和修正燃烧效率 η_{MCE} 的实验结果如图 2 所示。其中,图 2(a)~2(c)展示了 TVOC 及 η_{MCE} 随燃烧时间的变化规律,图 2(d)、2(e)通过半小提琴图展示了 TVOC 及 η_{MCE} 的概率密度分布和集中趋势。由图可见,3 种燃料在初始燃烧阶段的 η_{MCE} 均较高,但随着燃烧进程逐渐降低,这可能与点火过程中炉内氧气含量递减,导致不完全燃烧产生一氧化碳和 VOCs 等副产物,使得燃烧效率降低有关^[15]。低温条件下化学反应速率受阿伦尼乌斯方程制约^[6],进一步抑制了燃烧效率。约 500 s 时, η_{MCE} 均达到极小值,其中玉米秸秆最低,烟煤与型煤次之。燃烧效率下降可归因于碳氧化不完全,这与木质纤维素生物质热解、焦炭气化和二次气相反应密切相关^[16]。玉米秸秆的低燃烧效率还可能是因为其低密度和高亲水性特征阻碍了均匀燃烧层的形成^[17]。



(a) 玉米秸秆

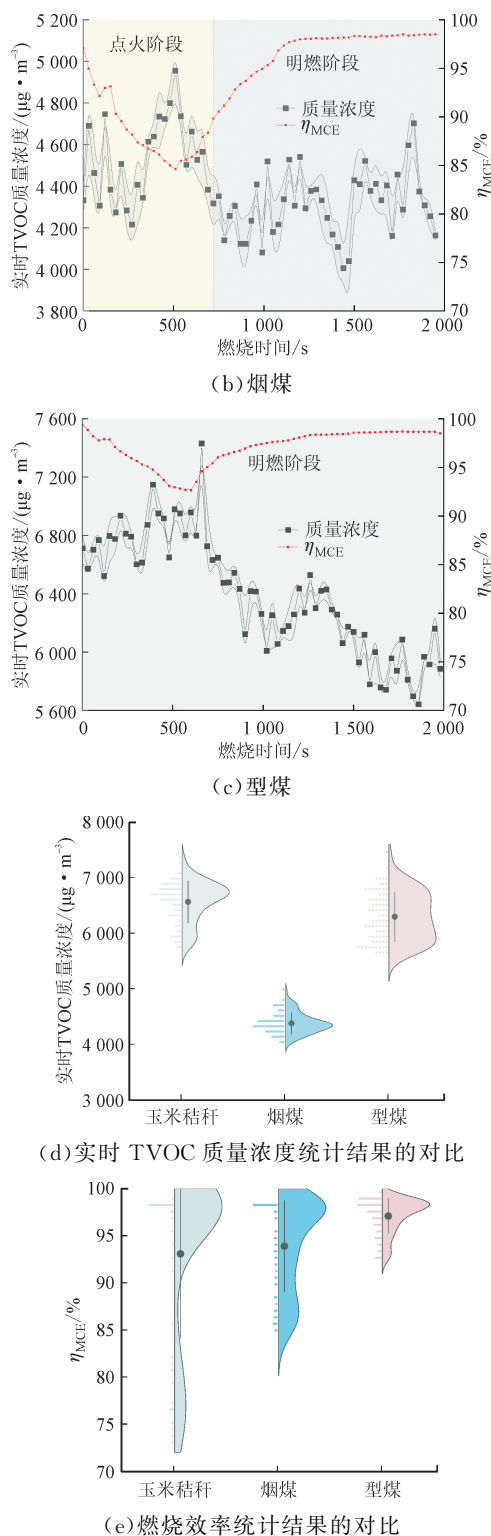


图2 不同燃料的实时 TVOC 质量浓度和燃烧效率

Fig.2 Real time TVOC mass concentration and combustion efficiency with different fuels

在大部分燃烧时段,玉米秸秆和烟煤的 $\eta_{MCE} < 0.9$,而型煤始终呈现为 $\eta_{MCE} > 0.9$,表明其燃烧效率更高。这得益于型煤热压工艺减少了煤热解过程中的气泡形成,限制了二氧化碳向焦炭内部的扩

散^[18]。相较于单一煤或生物质,型煤具有更大的孔径、体积和比表面积,其热解起始温度更低,从而更易点燃、燃烧更充分且速率更快。 η_{MCE} 与 TVOC 的质量浓度呈负相关,不完全燃烧是生成 VOCs 的主导因素^[19]。尽管型煤燃烧的 TVOC 峰值并未严格对应于 η_{MCE} 的最低点,但两者时序接近,当燃烧 800 s、 η_{MCE} 超过 97% 时,TVOC 排放量显著下降,由此印证了该关联性。玉米秸秆在 500 s 后燃烧效率骤升至 95% 以上,这可能与氧供-燃料消耗的动态平衡优化有关^[20]。此后,TVOC 排放趋势主要受燃料特性影响。

由图 2 还可以看出,3 种燃料的 TVOC 排放模式差异显著:玉米秸秆燃烧呈现波动上升;烟煤排放相对稳定,质量浓度约为 $4\,400\ \mu\text{g}/\text{m}^3$;型煤燃烧呈现下降趋势。玉米秸秆的持续 VOCs 排放源于其富含纤维素、木质素和半纤维素等有机成分,燃烧时会释放大量 VOCs,且有机成分与无机元素的相互作用进一步加剧了 TVOC 的生成^[21]。烟煤的稳定排放并非意味着组分间无相互作用,而是反映出其反应活性低于秸秆。型煤的 TVOC 排放下降归因于生物质组分改善了传热性能,从而形成额外热分布通道,实现了更均匀加热与更完全燃烧^[22]。

表 4 展示了 3 种燃料燃烧过程中 VOCs 的平均质量浓度。由图 2(d)及表 4 的数据可知,玉米秸秆 TVOC 质量浓度最高,为 $6\,565.3\ \mu\text{g}/\text{m}^3$,烟煤为 $6\,295.2\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 次之,型煤最低,为 $4\,374.6\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。尽管玉米秸秆的 TVOC 生成量高于烟煤,但烟煤排放中二硫化碳和氯苯等特定 VOCs 的质量占比更高。型煤 TVOC 质量浓度虽低,却能释放出更多的正癸烷等组分,这种差异源于燃料化学组成及燃烧特性的多样性。主要 VOCs 组分有:玉米秸秆以质量浓度为 $895.1\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的 1,2,4-三氯苯、 $702.7\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的正癸烷和 $333.6\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的乙酸乙酯为主;烟煤以质量浓度为 $1\,023.4\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的正癸烷、 $818.9\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的 1,2,4-三氯苯和 $177.0\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的萘为主;型煤以质量浓度为 $966.7\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的正癸烷、 $552.0\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的 1,2,4-三氯苯和 $341.6\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的正壬烷为主。1,2,4-三氯苯和正癸烷为 3 种燃料燃烧过程中的共有组分,表明它们在燃烧副产物中的重要地位。TVOC 含量与煤中挥发分含量相关,挥发分质量分数约 30% 的烟煤,TVOC 生成量最高^[23]。玉米秸秆燃烧呈现单一排放峰,烟煤峰型与其相似但时间特性不同,型煤排放则呈现分散特征,兼具前两者特性。值得注意的是,虽然型煤中生物质含量仅占其总质量的 20%,但其 TVOC 排放量远高于相同质量烟煤,这可能与生物质组分挥发分含量增加有关。

表4 不同燃料燃烧过程中 VOCs 组分的平均质量浓度

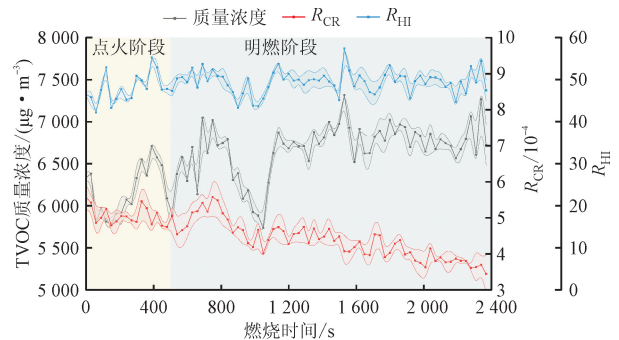
Table 4 Average mass concentration of VOCs components during combustion process of different fuels

VOCs 组分	平均质量浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)		
	玉米秸秆	烟煤	型煤
异丙醇	39.4	38.3	33.2
正丁烯/反-2-丁烯/顺-2-丁烯	13.1	15.8	10.2
氯乙烯	474.0	241.0	51.2
异戊二烯	16.7	18.1	15.1
反-2-戊烯/戊烯-1/顺-2-戊烯/环戊烷	23.8	21.2	14.7
异戊烷/正戊烷	27.4	29.0	20.0
甲基叔丁基醚/四氢呋喃	48.7	46.4	30.4
二硫化碳	76.2	100.1	49.8
苯	319.0	152.2	83.1
环己烷/己烯-1/甲基环戊烷	59.6	58.1	33.9
乙酸乙烯酯	34.2	41.1	21.9
2,2-二甲基丁烷	108.8	95.3	51.4
乙酸乙酯	333.6	278.6	132.6
甲苯	159.9	197.9	147.2
1,1-二氯乙烯	122.7	76.0	54.0
甲基环己烷	54.5	57.7	34.0
甲基丙烯酸甲酯	29.7	22.8	8.6
2,4-二甲基戊烷	87.2	75.0	47.4
苯乙烯	79.4	68.2	49.0
乙苯	199.8	203.0	140.7
顺式-1,3-二氯-1-丙烯	369.1	166.7	130.7
氯苯	240.8	320.7	293.4
2,2,4-三甲基戊烷	81.7	133.2	5.4
异丙苯	116.2	106.1	66.4
萘	183.6	177.0	107.9
正壬烷	293.1	405.7	341.6
三氯乙烯	91.7	90.7	55.0
对二乙苯	150.4	127.0	92.4
正癸烷	702.7	1 023.4	966.7
1,3-二氯苯	115.5	127.5	53.8
正十一烷	378.8	490.2	466.1
四氯乙烯	397.2	294.6	159.8
正十二烷	241.3	177.8	54.8
1,2,4-三氯苯	895.1	818.9	552.0

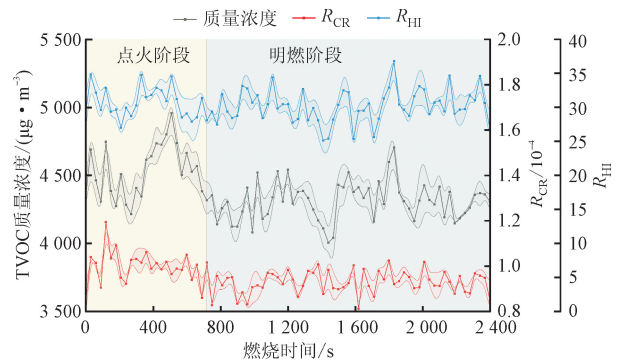
2.2 不同燃料燃烧过程中的实时健康风险

基于美国环境保护署健康风险模型,图3展示了3种燃料非致癌风险和累积致癌风险的评估结果。由图可见,所有燃料燃烧过程的非致癌风险指数 R_{HI} 均大于30,累积致癌风险指数 R_{CR} 均大于 1.0×10^{-4} ,超过 $R_{\text{HI}}=1$ 及 $R_{\text{CR}}=1.0 \times 10^{-6}$ 的安全阈值^[24],存在较高的非致癌风险和致癌风险。此外,3种燃料的健康风险趋势与 TVOC 排放模式并

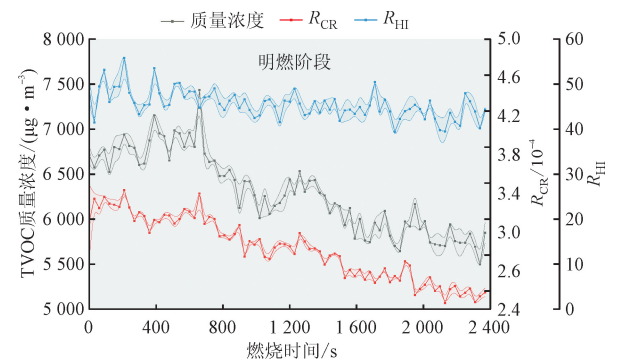
不完全一致。由于主要有害物质1,2,4-三氯苯在燃烧过程中的质量浓度保持稳定,玉米秸秆、烟煤和型煤3种燃料的非致癌风险均维持在相对稳定水平,平均 R_{HI} 分别为49.1、30.1和45.4。



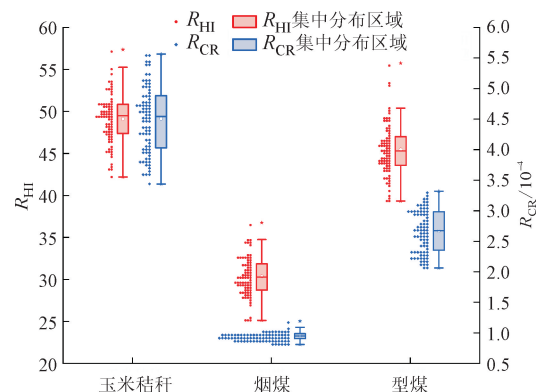
(a) 玉米秸秆



(b) 烟煤



(c) 型煤



(d) 非致癌风险与累积致癌风险指数统计结果的对比

图3 不同燃料的燃烧健康风险

Fig. 3 Health risks of combustion of different fuels

如图 3(a)和 3(c)所示,玉米秸秆和型煤的致癌风险随燃烧进程呈下降趋势。在玉米秸秆明燃阶段,尽管 TVOC 的质量浓度从 $5\,845\,\mu\text{g}/\text{m}^3$ 升至 $7\,095\,\mu\text{g}/\text{m}^3$,但累积致癌风险指数却从 4.5×10^{-4} 降至 3.1×10^{-4} ,表明 TVOC 质量浓度单独并不能作为健康风险的可靠指标。致癌风险的下降可归因于燃烧过程中氯乙烯质量浓度的降低,而氯乙烯是致癌风险的主要贡献物质。相比之下,图 3(b)所示烟煤燃烧的 TVOC 质量浓度较低,且癌症风险降幅较小。

如图 3(d) 所示, 非致癌风险与致癌风险由大到小排序均为玉米秸秆、型煤、烟煤。值得注意的是, 型煤燃烧的健康风险并非玉米秸秆与烟煤风险的简单线性叠加。虽然型煤中生物质质量分数仅占其总质量的 20%, 但其燃烧后产生的非致癌风险与玉米秸秆相近, 且致癌风险是烟煤的 2 倍以上。这可能是由于型煤燃烧过程中产生了不成比例的 VOCs, 如氯乙烯和苯。由此可知, 生物质与煤的混合燃烧并不一定会降低健康风险, 在某些情况下甚至可能会加剧风险。

2.3 光老化对 VOCs 组分的影响

VOCs 排放至大气后,经由复杂的光化学反应发生降解,其中光老化过程发挥着关键作用^[25]。为评估光老化对民用固体燃料燃烧烟气 VOCs 的降解效果,将 3 种燃料燃烧产生的烟气置于氧化流动反应器中进行为期 6 d 的光老化处理,结果如渐变火山图 4 所示,图中散点颜色的渐变表示 p 值显著性水平的高低。可见, $-\log_{10} p \geq 1.3$ 的区域为高显著性区域,且处于 $\log_2 R_{FC} < -1$ 区域内的挥发物为显著下调,处于 $\log_2 R_{FC} > 1$ 区域内的挥发物为显著上调。由图 4(a)可见,在玉米秸秆燃烧产生的烟气中,氯乙烯的质量浓度变化尤为显著,其 $\log_2 R_{FC}$ 为

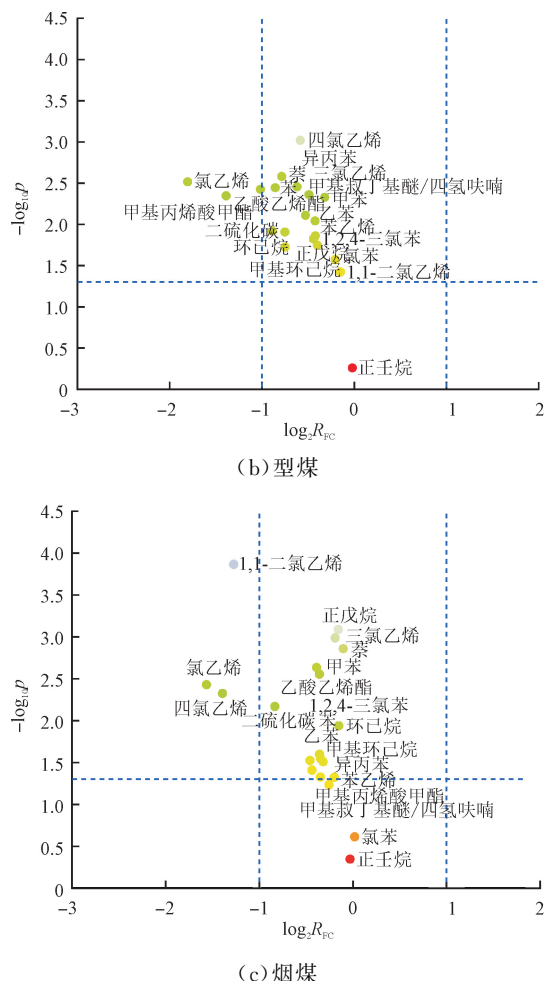
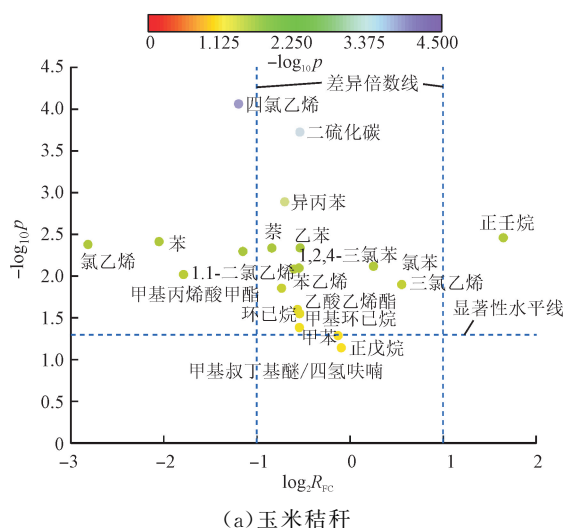


图 4 3 种燃料燃烧烧烟气经光老化处理后 VOCs 的质量浓度变化

Fig. 4 Changes in the mass concentration of VOCs in the flue gas of three types of fuel combustion after photo aging treatment

-2.81, $-\log_{10} p$ 为 2.37, 表明这一变化具有高度的统计显著性。氯乙烯和苯质量浓度的下降可能是由于其在光照条件下发生了光氧化反应, 生成了过氧自由基等活性中间体, 进而被降解为更小的分子所致^[26]。甲基丙烯酸甲酯质量浓度的降低幅度也较为明显, 其分子结构中含有酯基和双键, 这些官能团赋予其较高的光反应活性。四氯乙烯与 1, 1-二氯乙烯的质量浓度也有所降低, 但幅度远小于氯乙烯。尽管 1, 1-二氯乙烯也含有双键, 具有一定的光反应活性, 但相邻氯原子的存在通过共轭效应或诱导效应稳定了分子结构, 使其更难发生光解反应。同时, 多个氯原子的存在使得四氯乙烯分子结构更加稳定, 难以发生光解反应。

由图 4(b)可见,在型煤燃烧产生的烟气中,甲基丙烯酸甲酯和氯乙烯的质量浓度变化较为显著。

甲基丙烯酸甲酯的 $\log_2 R_{FC}$ 为 -1.39 , $-\log_{10} p$ 为 2.34 , 表明变化具有统计显著性。同样地, 由图 4(c) 可见, 在烟煤燃烧产生的烟气中, 氯乙烯、四氯乙烯和 1, 1-二氯乙烯的质量浓度显著下降。值得注意的是, 玉米秸秆燃烧产生的烟气中 VOCs 的光老化效应明显强于烟煤和型煤, 这可归因于烟气成分的不同。玉米秸秆燃烧产生的烟气中可能有较高含量的水蒸气和较低质量浓度的颗粒物。水蒸气能够参与光化学反应, 促进 VOCs 的降解; 而较低的颗粒物质量浓度则减少了 VOCs 的吸附和遮挡效应, 使

得 VOCs 分子更直接地暴露在光能下, 从而提高了光老化效率。相比之下, 烟煤和型煤燃烧产生的烟气中可能含有较多颗粒物和较低水蒸气含量, 这些因素共同抑制了它们燃烧所产生 VOCs 的光老化过程。

2.4 光老化对 VOCs 健康风险的影响

为评估光老化对健康风险的影响, 分别计算了 3 种燃料燃烧烟气光老化前、后的累积致癌风险和非致癌风险指数, 结果如图 5、图 6 所示。可以看出, 经光老化处理后, 致癌风险显著降低, 而非致癌风险仅呈现小幅下降。

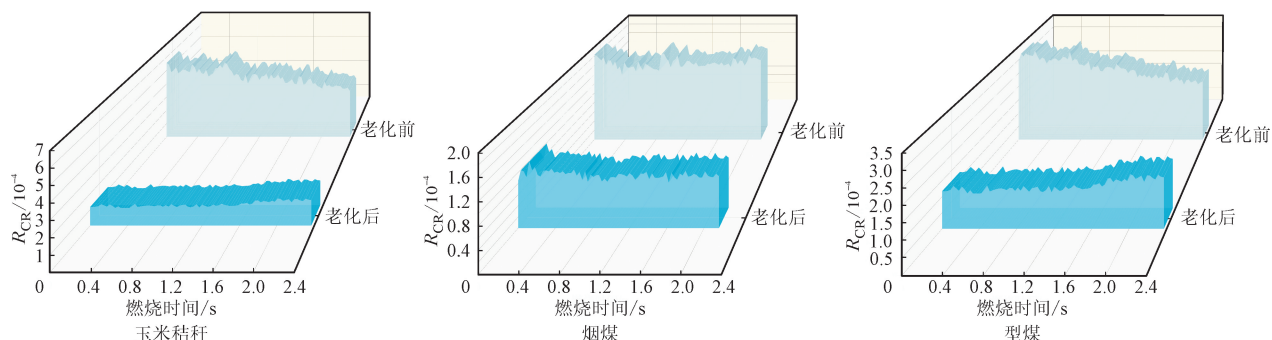


图 5 3 种燃料燃烧烟气光老化前、后的累积致癌风险指数对比

Fig. 5 Comparison of carcinogenic risk of three flue combustion smoke before and after photo-aging

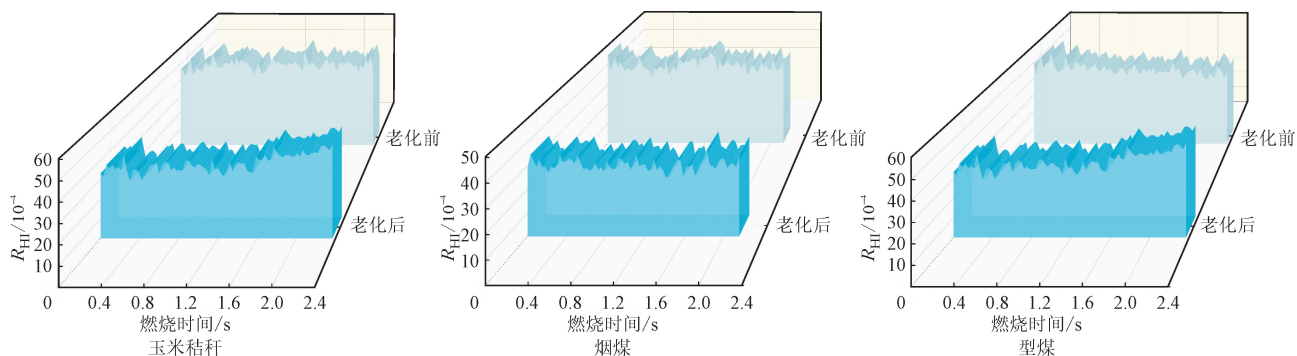


图 6 3 种燃料燃烧烟气光老化前、后的非致癌风险指数对比

Fig. 6 Comparison of non-carcinogenic risk of three flue combustion smoke before and after photo-aging

由图 5、图 6 可知, 光老化过程对玉米秸秆、烟煤和型煤燃烧产生的 VOCs 所引起的致癌风险及非致癌风险均产生抑制作用。相较于光老化前, 累积致癌风险分别下降了 70.46% 、 42.65% 及 57.21% , 玉米秸秆、烟煤、型煤的非致癌风险分别下降了 22.01% 、 24.47% 和 26.08% 。6 d 光老化处理可使固体燃料燃烧产生的 VOCs 致癌风险降低 50% 以上, 但经光老化处理的 VOCs 仍存在非致癌风险隐患。玉米秸秆和型煤燃烧点火阶段产生的

VOCs 健康风险降低幅度大于明燃阶段, 表明光老化对燃料本身挥发分的降解效率优于对燃烧组分相互作用生成的 VOCs 的降解效率。这是因为非致癌风险的主要贡献物 1, 2, 4-三氯苯及致癌风险的主要贡献物氯乙烯和苯, 主要产生于点火阶段, 且其光降解性能优于其他 VOCs。

3 种燃料燃烧烟气光老化前、后的健康风险贡献对比如表 5 所示。由表可知, 各燃料组非致癌风险的主要贡献物依次为 1, 2, 4-三氯苯、萘、三氯乙

烯。此类化合物普遍存在于固体燃料燃烧烟气中,属已知毒性物质,具有显著健康危害^[27-28]。尽管三氯苯的其他暴露途径已引发研究者关注,但生物质燃烧烟气中高质量浓度三氯苯所致的健康风险尚未得到充分重视。在致癌风险方面,玉米秸秆组的主要贡献物为氯乙烯、乙苯和三氯乙烯;烟煤及型煤组则以氯乙烯、二硫化碳和苯为主。

光老化处理可降低致癌性 VOCs 中氯乙烯的占比。由表 5 还可以看出,在玉米秸秆燃烧产物中,

氯乙烯累积致癌风险的贡献占比从 77.2%降至 37.1%。尽管直接针对氯乙烯光降解的研究较少,但聚氯乙烯的相关研究表明,光老化可诱导其发生脱氢氯化反应,生成氯化氢及碳正离子,并进一步氧化为羰基及羟基化合物^[29]。此类降解产物的毒性较低,故氯乙烯的光降解效率较高。然而,经 6 d 光老化处理后,各燃料组的累积致癌风险指数仍大于 1.0×10^{-4} ,非致癌风险指数亦大于 1,表明健康风险仍持续存在。

表 5 3 种燃料燃烧烟气光老化前、后的健康风险贡献对比

Table 5 Comparison of health risk contributions of flue gas from the combustion of three fuels before and after photo-aging

燃料	VOCs	非致癌风险贡献占比/%		累计致癌风险贡献占比/%	
		老化前	老化后	老化前	老化后
玉米秸秆	1,2,4-三氯苯	75.9	66.4		
	萘	8.4	6.0		
	三氯乙烯	7.8	14.6	7.0	34.5
	正壬烷	2.5	9.9		
	氯乙烯			77.2	37.1
	乙苯			9.2	21.5
	苯			4.6	3.8
	四氯乙烯			<2.0	2.8
烟煤	1,2,4-三氯苯	76.1	75.9		
	萘	6.7	8.0		
	三氯乙烯	8.4	7.6		
	正壬烷	3.5	4.7		
	四氯乙烯	2.2	<2.0		
	氯乙烯			56.7	39.6
	二硫化碳			20.9	30.9
	苯			12.9	19.8
	环己烷			4.8	3.6
	甲基叔丁基醚			4.4	5.7
型煤	1,2,4-三氯苯	74.9	76.3		
	萘	8.7	6.9		
	三氯乙烯	8.4	8.1		
	正壬烷	3.7	5.0		
	氯乙烯			66.2	44.4
	二硫化碳			15.8	27.3
	苯			11.6	19.4
	甲基叔丁基醚			3.7	4.8
	环己烷			2.4	3.7

3 结 论

本文从健康燃烧视角出发,评估了燃烧点火阶段与明燃阶段 TVOC 排放的健康效应,并对新鲜及光老化 VOCs 开展实时健康风险评估,揭示了不同燃料燃烧产生的 VOCs 的显著差异及其健康风险特征,为固体燃料燃烧的健康效应评估及缓解策略制定提供了科学依据。研究得到的主要结论如下。

(1)VOCs 排放特征。玉米秸秆、烟煤和型煤燃烧产生的 TVOC 质量浓度存在显著差异,其中玉米秸秆燃烧产生的 TVOC 质量浓度最高,烟煤次之,型煤最低。燃烧阶段是决定 VOCs 排放的关键因素,点火阶段产生的 VOCs 多于明燃阶段。

(2)健康风险评估结果。在烟气稀释 27.1 倍后,所有燃料燃烧过程中排放 VOCs 的非致癌风险指数 R_{HI} 均大于 30、累计致癌风险指数 R_{CR} 均大于 1.0×10^{-4} ,仍具有较高的非致癌风险和致癌风险,均超出 $R_{HI}=1$ 及 $R_{CR}=1.0 \times 10^{-6}$ 的安全阈值。非致癌风险和致癌风险的变化趋势并非仅取决于 TVOC 的质量浓度,而是受到特定毒性物质生成的影响,如 1, 2, 4-三氯苯和氯乙烯。型煤燃烧的健康风险并非玉米秸秆与烟煤燃烧风险的简单线性组合,表明生物质与煤的混燃并不一定带来更健康的燃烧场景。

(3)光老化处理的影响。光老化处理通过降解氯乙烯和乙苯等 VOCs,有效降低了致癌风险,但其对非致癌风险的影响有限。即使经过 6 d 的光老化处理,致癌风险和非致癌风险仍高于安全阈值,表明健康风险持续存在。

为降低上述风险,建议通过采用更清洁的燃料、优化燃烧条件以减少点火阶段、提高燃烧效率等措施,从源头减少固体燃料燃烧产生的 VOCs 排放。未来研究应进一步探索如何减少居住环境和工业环境中 VOCs 排放及其相关健康风险的有效措施。

参考文献:

- [1] 张蕊,孙雪松,王裕,等.北京市城区夏季大气 VOCs 变化特征及臭氧生成潜势[J].环境科学,2023,44(4):1954-1961.
ZHANG Rui, SUN Xuesong, WANG Yu, et al. Variation characteristics and ozone formation potential of ambient VOCs in urban Beijing in summer[J]. Environmental Science, 2023, 44(4): 1954-1961.
- [2] 曹梦瑶,林煜棋,章炎麟.南京工业区秋季大气挥发性有机物污染特征及来源解析[J].环境科学,2020,41(6):2565-2576.
CAO Mengyao, LIN Yuqi, ZHANG Yanlin. Characteristics and source apportionment of atmospheric VOCs in the Nanjing industrial area in autumn[J]. Environmental Science, 2020, 41(6): 2565-2576.
- [3] 司雷霆,王浩,李洋,等.太原市夏季大气 VOCs 污染特征及臭氧生成潜势[J].中国环境科学,2019,39(9):3655-3662.
SI Leiting, WANG Hao, LI Yang, et al. Pollution characteristics and ozone formation potential of ambient VOCs in summer in Taiyuan[J]. China Environmental Science, 2019, 39(9): 3655-3662.
- [4] KARAKOÇAK B B, PATEL S, RAVI N, et al. Investigating the effects of stove emissions on ocular and cancer cells[J]. Scientific Reports, 2019, 9(1): 1870.
- [5] NIU Xinyi, LIU Xinyao, ZHANG Bin, et al. Health benefits from substituting raw biomass fuels for charcoal and briquette fuels: in vitro toxicity analysis[J]. Science of the Total Environment, 2023, 866: 161332.
- [6] DESSERTETAZ M, PIKRIDAS M, STAVROULAS I, et al. Emission of volatile organic compounds from residential biomass burning and their rapid chemical transformations[J]. Science of the Total Environment, 2023, 903: 166592.
- [7] HUANG Guanghan, WANG Shuxiao, CHANG Xing, et al. Emission factors and chemical profile of I/SVOCs emitted from household biomass stove in China[J]. Science of the Total Environment, 2022, 842: 156940.
- [8] IHANTOLA T, DI BUCCHIANICO S, HAPPO M, et al. Influence of wood species on toxicity of log-wood stove combustion aerosols: a parallel animal and air-liquid interface cell exposure study on spruce and pine smoke[J]. Particle and Fibre Toxicology, 2020, 17(1): 27.
- [9] CHEN Yuexi, XIE Shuojia, CHEN Xirong, et al. Impact of solid fuel use on asthma prognosis and consistent peak expiratory flow changes: evidence from China[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2025, 290: 117555.
- [10] HE Kun, SHEN Zhenxing, ZHANG Bin, et al. Emission profiles of volatile organic compounds from various geological maturity coal and its clean coal briquetting in China[J]. Atmospheric Research, 2022, 274: 106200.
- [11] KIM Y H, WARREN S H, KRANTZ Q T, et al. Mutagenicity and lung toxicity of smoldering vs. flaming emissions from various biomass fuels: implications

- for health effects from wildland fires [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2018, 126(1): 017011.
- [12] MAO J, REN X, BRUNE W H, et al. Airborne measurement of OH reactivity during INTEx-B [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, 9(1): 163-173.
- [13] URBANSKI S P. Combustion efficiency and emission factors for wildfire-season fires in mixed conifer forests of the northern Rocky Mountains, US [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, 13(14): 7241-7262.
- [14] U. S. Environmental Protection Agency. Air toxics risk assessment reference library volume 2 facility-specific assessment [EB/OL]. [2025-03-15]. https://www.epa.gov/sites/default/files/2013-08/documents/volume_2_facilityassess.pdf.
- [15] DEMIRBAS A. Combustion efficiency impacts of bio-fuels [J]. *Energy Sources: Part A Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2009, 31(7): 602-609.
- [16] SIEGMUND T, GOLLMER C, SCHERZINGER M, et al. A review of CO emissions during solid biofuel combustion: formation mechanisms and fuel-related reduction measures [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2024, 116: 101762.
- [17] TU Ren, SUN Yan, WU Yujian, et al. Improvement of corn stover fuel properties via hydrothermal carbonization combined with surfactant [J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2019, 12(1): 249.
- [18] WEI Qingwen, PANG Keliang, LIANG Cai, et al. Co-pyrolysis of coal with biomass residues and coke breeze for superior quality coke via hot pressing technology [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2024, 180: 106547.
- [19] SUN Jian, SHEN Zhenxing, ZHANG Bin, et al. Chemical source profiles of particulate matter and gases emitted from solid fuels for residential cooking and heating scenarios in Qinghai-Tibetan Plateau [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 285: 117503.
- [20] DULA M, KRASZKIEWICZ A, PARAFINIUK S. Combustion efficiency of various forms of solid biofuels in terms of changes in the method of fuel feeding into the combustion chamber [J]. *Energies*, 2024, 17(12): 2853.
- [21] 张鹤丰. 中国农作物秸秆燃烧排放气态、颗粒态污染物排放特征的实验室模拟 [D]. 上海: 复旦大学, 2009.
- [22] YAN Zhonghao, GAO Yu, ZHANG Yong, et al. Study on the emission characteristics of VOCs under the condition of biomass blending combustion [J]. *Heliyon*, 2023, 9(12): e22340.
- [23] XU Jingxin, ZHU Fahua, GE Xinlei, et al. Research progress on volatile organic compounds emissions from coal-fired power plants [J]. *Current Pollution Reports*, 2022, 8(3): 303-314.
- [24] ZHANG Dong, HE Bing, YUAN Minghao, et al. Characteristics, sources and health risks assessment of VOCs in Zhengzhou, China during haze pollution season [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, 108: 44-57.
- [25] SUN Xue, LI Chaolin, YU Boping, et al. Removal of gaseous volatile organic compounds via vacuum ultraviolet photodegradation: review and prospect [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2023, 125: 427-442.
- [26] 宋彦龙, 游俊琴, 张忠良, 等. 真空紫外光降解苯的研究 [J]. *环境工程学报*, 2008, 2(11): 1535-1538.
- SONG Yanlong, YOU Junqin, ZHANG Zhongliang, et al. Study on degradation of benzene by vacuum ultraviolet [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2008, 2(11): 1535-1538.
- [27] CHEN Jin, FAN Bo, LI Ji, et al. Development of human health ambient water quality criteria of 12 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and risk assessment in China [J]. *Chemosphere*, 2020, 252: 126590.
- [28] ZHU Lifu, JIA Xueqian, XIE Haibo, et al. Trichloroethylene exposure, multi-organ injury, and potential mechanisms: a narrative review [J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 946: 174029.
- [29] ANWER M B, AL-MASHHADANI M H, AL-SAYED R, et al. Optimizing PVC photostability and UV blocking capability through nanoparticles incorporation: a comprehensive review [J]. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2025, 31(2): 259-278.

(编辑 李慧敏)