

DOI: 10. 13671/j. hjkxxb. 2014. 0614

区家敏,冯小琼,刘郁葱,等. 2014. 珠江三角洲机动车挥发性有机物排放化学成分谱研究[J]. 环境科学学报 34(4):826-834

Ou J M, Feng X Q, Liu Y C, et al. 2014. Source characteristics of VOCs emissions from vehicular exhaust in the Pearl River Delta region [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 34(4):826-834

珠江三角洲机动车挥发性有机物排放化学成分谱研究

区家敏¹,冯小琼^{1,3},刘郁葱¹,高宗江¹,杨杨¹,张洲²,王新明²,郑君瑜^{1,*}

1. 华南理工大学环境与能源学院,广州 510006

2. 中国科学院广州地球化学研究所,广州 510640

3. 四川省环境保护科学研究院,成都 610041

收稿日期:2014-01-09

修回日期:2014-02-05

录用日期:2014-02-05

摘要: 根据珠三角地区机动车挥发性有机物排放(VOCs)贡献特征,选取在用轻型汽油车、轻型柴油车、液化石油气(LPG)出租车和摩托车,采用底盘测功机及实际道路测试,获取了以上车型尾气排放的VOCs化学成分(59种非甲烷碳氢化合物)特征谱。轻型汽油车以及摩托车的尾气组成中芳香烃含量最高,其次为烷烃;苯系物、异戊烷以及乙烯占轻型汽油车尾气VOCs组成的54.5%;苯系物、异戊烷以及乙炔占摩托车尾气组成的54.6%。轻型柴油车的尾气组成中烷烃比例最高,其次是芳香烃和烯炔。除了苯和甲苯,正十一烷、正十二烷、正癸烷、乙烯、丙烯、1-丁烯亦在柴油车尾气中占有重要比例(41.2%)。LPG出租车尾气组成以丙烷、正丁烷、异丁烷为主,并伴有较高比例的1,2,4-三甲苯、1,2,3-三甲苯和甲苯。与类似研究比较结果表明:由于在油品、排放标准及采样与分析方法等方面的差异,机动车排放源成分谱相关研究结果仍存在一定的差异性,建议对机动车成分谱研究在尾气采样与分析方法等方面进行规范化和标准化。

关键词: 机动车; VOCs 排放; 化学成分谱; 珠三角

文章编号:0253-2468(2014)04-826-09

中图分类号:X511

文献标识码:A

Source characteristics of VOCs emissions from vehicular exhaust in the Pearl River Delta region

OU Jiamin¹, FENG Xiaoqiong^{1,3}, LIU Yucong¹, GAO Zongjiang¹, YANG Yang¹, ZHANG Zhou², WANG Xinming², ZHENG Junyu^{1,*}

1. College of Environment & Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006

2. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640

3. Sichuan Research Institute of Environmental Protection, Chengdu 610041

Received 9 January 2014;

received in revised form 5 February 2014;

accepted 5 February 2014

Abstract: Based upon VOCs emission contributions from on-road mobile sources in the Pearl River Delta (PRD), light-duty gasoline-fueled vehicles (LDGV), light-duty diesel-fueled vehicles (LDDV), liquefied petroleum gas (LPG)-fueled taxis and motorcycles were chosen to develop VOCs emission source profiles including 59 PAMs compounds by using chassis dynamometer and road measurements. VOCs compositions of LDGV and motorcycles were similar featuring high percentages of aromatics and alkanes. Benzene, toluene, ethyl benzene, xylenes and trimethyl benzene (BTEX), *i*-pentane and acetylene made up 54.5% of detected VOCs in LDGV exhausts, while BTEX, *i*-pentane and ethylene were responsible for 41.2% compositions in motorcycle exhaust. For LDDV exhaust, percentage of alkanes was the highest, followed by aromatics and alkenes. In addition to benzene and toluene, *n*-undecane, *n*-dodecane, *n*-decane, ethylene, propylene and 1-butene were also abundant, in diesel-fueled vehicular exhaust. LPG vehicular exhaust were characterized by propane and *i/n*-butane, as well as 1,2,4- & 1,2,3-trimethylbenzene and toluene. Compared to similar studies, differences in vehicle emission source profiles still exist due to differences in fuel quality and emission standards, and inconsistency in source sampling and chemical analytical standards. Regulations and guidelines on emission source sampling and chemical analysis are needed in future vehicle emission source profile studies.

基金项目: 国家自然科学基金-广东省联合基金项目(No. U1033001);中国科学院战略性先导科技专项(B类)大气灰霾追因与控制(No. XDB05020303);国家杰出青年科学基金项目(No. 41325020)

Supported by the NSFC-GD Joint Foundation of the Key Projects (No. U1033001), the Strategic Technical Project (B) on Haze Pollution Control of Chinese Academy of Sciences (No. XDB05020303) and the National Distinguished Yong Scholar Science Fund of NSFC (No. 41325020)

作者简介: 区家敏(1988—),女, E-mail: jiaminou.scut@gmail.com; * 通讯作者(责任作者) E-mail: zheng.junyu@gmail.com

Biography: OU Jiamin (1988—), female, E-mail: jiaminou.scut@gmail.com; * **Corresponding author** E-mail: zheng.junyu@gmail.com

Keywords: motor vehicles; VOCs emissions; source profiles; PRD region

1 引言 (Introduction)

近年来,我国城市群地区呈现出严峻的以高浓度细粒子($PM_{2.5}$)及臭氧(O_3)为特征的雾霾与光化学烟雾污染.自2012年新空气质量标准实施以来,空气质量监测数据显示 $PM_{2.5}$ 和 O_3 是各城市群地区的首要污染物(中国环境监测站,2013a).受排放及气象双重影响,珠三角地区2013年10月份空气达标天数仅为22.2%, O_3 取代 $PM_{2.5}$ 成为首要污染物,占超标天数的83.9%(中国环境监测站,2013b).粤港区域空气质量监控网络显示,2006—2012年间,珠三角地区二氧化硫、二氧化氮和可吸入颗粒物(PM_{10})呈现下降趋势,但 O_3 仍然保持缓慢上升趋势(广东省环境监测中心和香港特别行政区环境保护署,2013).香港地区1994—2007年的连续地面臭氧浓度观测表明:珠三角地区区域臭氧背景浓度以 $0.58\text{ ppbv}\cdot\text{a}^{-1}$ 速度增长(Wang *et al.*, 2009),显示珠三角地区大气氧化性有逐渐增强的趋势.大气氧化性增强使得二次转化在大气污染形成过程中的作用更为突出,从而增加了区域大气污染控制的难度和挑战.

过去10年,虽然珠三角地区在大气污染控制方面开展了卓有成效的工作, SO_2 和 PM_{10} 排放量呈现出了下降趋势,但VOCs排放的上升势头还没得到有效遏制.VOCs排放量上升的一个重要原因是区域内迅猛增长的机动车保有量(Lu *et al.*, 2013).研究表明:珠三角地区有35%~40%的VOCs排放量来源于机动车尾气排放(卢清,2013),是区域内VOCs最重要的来源之一;这个结果也被基于环境浓度的受体模型源解析研究结果所证实(Yuan *et al.*, 2012).VOCs包含成千上百种化学成分,每种成分的化学反应活性各不相同,对臭氧和二次有机气溶胶形成潜势也不尽相同.也就是说VOCs排放总量大的污染源在二次污染生成过程中的作用未必同样突出(Zheng *et al.*, 2009).目前,基于化学反应活性的VOCs污染控制思路正逐渐受到大家的重视和认可,然而开展基于化学反应活性的VOCs污染控制工作通常需要有代表性的表征污染源排放特征的化学成分谱.同时,准确可靠的VOCs排放源化学成分谱也是开展受体模型来源解析、有毒有害物质人体健康暴露评估以及区域空气质量模型模拟的重要基础数据.

基于此,排放源化学成分谱研究目前仍然是国内外排放源相关研究的热点之一.机动车作为重要的VOCs排放源,也一直是排放源化学成分谱的重要研究对象(Liu *et al.*, 2008; Guo *et al.*, 2011; 乔月珍等, 2012).在珠三角地区,针对主要机动车类型的化学成分特征研究也时有发生(王伯光等, 2006; 2008; Liu *et al.*, 2008).但由于目前我国缺乏在排放源化学成分特征研究相关的采样标准和分析规范,不同研究结果也时有差异.同时,近年来珠三角地区陆续颁发了较为严格的机动车排放和油品质量标准(广东省环境保护厅等, 2010),城市机动车尾气控制普遍上升到国Ⅲ、国Ⅳ排放标准水平.随着油品升级和排放标准的提高,机动车尾气排放中VOCs成分特征也可能发生相应变化;为此,本文针对目前珠三角地区的主要机动车类型,开展了不同燃油类型机动车尾气排放VOCs成分特征研究,以了解当前珠三角机动车尾气排放VOCs的化学成分特征.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 测试车辆选取

根据珠三角地区机动车的车型分布特征以及不同类型机动车VOCs排放分担率的研究结果(卢清, 2013)结合实际采样条件的可行性,本研究选取轻型汽油车、轻型柴油车、LPG出租车和摩托车作为测试车型.以上测试车型在机动车VOCs排放中分担率合计超过80%,覆盖了主要VOCs排放贡献车型,共收集35个有效VOCs排放源样品(详见表1).

2.2 样品采集

综合国内外研究结果,本论文采用台架实验和现场采样两种方法对机动车排放的VOCs进行样品采集.对于轻型汽油车、轻型柴油车和LPG出租车在底盘测功机上进行台架试验采样.采样工况设置按照国家标准《点燃式发动机汽车排气污染物排放限值及测量方法》(GB18285—2005)中的双怠速瞬态工况法,运行工况包括怠速、加速、匀速、减速及换挡.测试期间最大车速为 $50\text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$;平均车速为 $19\text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$;有效行驶时间为195 s;循环理论行驶距离为1.013 km.特别地,对于汽油小客车,除双怠速瞬态工况外,对 $0\text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$ 、 $30\text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$ 和 $60\text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$ 三个速度段进行测试,每个速度段采集3 min,以研

究不同速度对尾气化学成分特征的影响. 对于摩托车, 采用现场采样法, 于实际道路工况下行驶 20 min, 工况包括怠速、加速、匀速和减速, 行驶的最高速度为 $50 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$.

尾气样品采用国际通用的 2 L SUMMA 不锈钢真空采样罐, 于排气筒处直接收集. 采样罐和尾气

管之间用一段不锈钢管连接, 尾气通过颗粒物-水汽过滤玻璃管(玻璃棉-无水硫酸钠-玻璃棉)后进入降温管路, 经过降温后的气体再次通过颗粒物过滤器后进入采样罐. 采样速率在采样前根据采样时间确定, 由限流阀控制.

表 1 机动车 VOCs 排放采样情况及样品分布

Table 1 Information on vehicle emission source sampling

车型	燃油	工况	样品数	总样品数
轻型汽油客车	粤 IV 93#汽油	瞬态工况	12	21
		等速测试($0/30/60 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$)	9	
出租车	LPG	瞬态工况	5	5
轻型柴油车	粤 III 0#柴油	瞬态工况	4	4
摩托车	粤 IV 93#汽油	实际道路行驶	5	5

2.3 样品分析

VOCs 源样品成分分析主要参照 USEPA 推荐的 TO-14/TO-15 方法, 使用美国 EPA PAMS (The United States Environmental Protection Agency's ozone precursor monitoring program) 标气等实现对 59 种对大气光化学反应有重要作用的 $C_2 \sim C_{12}$ VOCs 的定性定量检测. 样品经过低温冷阱预浓缩后, 采用气相色谱 (Gas Chromatography, GC)-质谱检测仪 (Mass Selective Detector, MSD) /火焰离子化检测器 (Flame Ionization Detector, FID) 联用系统定性定量分析 $C_2 \sim C_{12}$ 的 VOCs. 样品先经 ENTECH7100 预浓缩仪三级冷阱脱除样品中的 CO_2 和水, 后以高纯氮气为载气进入 DB-1 色谱柱进行样品分离. 色谱分离后的气样分两段气流分别进入连接 MSD 的 I. D 不锈钢管 ($0.35 \text{ m}\times 0.10 \text{ mm}$) 及连接 FID 检测器的 HP PLOT-Q 柱 ($30 \text{ m}\times 0.32 \text{ mm}\times 20.0 \mu\text{m}$), 分别实现对 $C_4 \sim C_{12}$ 及 $C_2 \sim C_3$ 的 VOCs 检测. 根据目标化合物的保留时间和质谱图进行定性分析, 并采用工作曲线外标法定量. 具体分析方法和分析流程详见文献 (Wang *et al.*, 2008).

2.4 样品采集和分析的质量保证与质量控制

样品采集及分析过程中执行严格的质量保证与质量控制措施 (Quality Assurance and Quality Control, QA/QC), 主要包括采样罐的清洗、采样管路污染控制、样品运输及样品实验室分析. 采样管路采用不锈钢管, 满足低吸附、管路本身无额外污

染的要求. 管路中的玻璃过滤管填充前经马弗炉高温烘烤, 以去除杂质. 每次采样前管路经高纯氮气吹洗, 然后伸入机动车尾气管, 启动采样车辆发动机, 使机动车保持怠速, 再将 100 mL 抽气针筒与管路接头连接, 抽走管路中的空气, 重复抽气 8~10 次, 使管路充满机动车尾气, 然后再将采样罐与采样管路连接进行采样. 等速测试时, 在车速达到指定速度并稳定后才开始抽气. 样品采集后避光保存, 并于 24 h 内送至实验室保存. 为确保采样罐清洁, 所有采样罐在采样前使用零气反复清洗至少 5 次, 清洗后放置 24 h, 按样品分析方法抽样检测目标化合物的含量, 检出含量应低于检测限, 否则重新清洗. 分析系统在每天分析前用高纯氮气吹洗, 并对外标曲线进行单点校准. 本研究中芳香烃检测的准确度和精确度均为 10% 以内, 烷烃检测的准确度和精确度分别为 12%~14% 和 15% 以内, 烯炔烃检测的准确度和精确度为 13%~15% 和 15% 以内. 各目标化合物的检出限详见文献 (Wang *et al.*, 2008).

3 结果与讨论 (Results and discussion)

本文分别对轻型汽油车、轻型柴油车、LPG 出租车、汽油摩托车尾气排放成分特征进行了研究, 共对 59 种 VOCs 化学成分进行了检测, 包括 29 种烷烃, 16 种芳香烃, 14 种烯炔烃. 表 2 列出了各种机动车型尾气排放的 VOCs 化学成分特征谱.

表2 各车型尾气排放的 VOCs 化学成分特征谱(质量分数)

Table 2 VOCs emission source profiles of different vehicle types (Mass-weighted percent)

VOCs 物种	平均值(S. D. ^a)							
	轻型汽油车(n=12)		轻型柴油车(n=4)		LPG 出租车(n=5)		汽油摩托车(n=5)	
乙烷	1.51%	(1.67%)	0.16%	(0.09%)	5.37%	(2.71%)	0.73%	(0.85%)
丙烷	0.15%	(0.15%)	0.10%	(0.06%)	31.54%	(8.68%)	0.10%	(0.07%)
异丁烷	0.67%	(0.65%)	4.37%	(2.85%)	3.32%	(1.79%)	0.34%	(0.10%)
正丁烷	0.56%	(0.49%)	0.29%	(0.23%)	7.19%	(2.61%)	0.76%	(0.47%)
异戊烷	4.94%	(3.45%)	1.91%	(1.15%)	0.06%	(0.08%)	4.98%	(1.99%)
正戊烷	2.26%	(1.33%)	0.63%	(0.34%)	ND ^b	—	2.95%	(0.72%)
2,2-二甲基丁烷	0.60%	(0.47%)	0.15%	(0.13%)	ND	—	0.87%	(0.33%)
环戊烷	0.70%	(0.62%)	1.49%	(1.27%)	ND	—	0.44%	(0.05%)
2,3-二甲基丁烷	1.14%	(0.57%)	0.20%	(0.14%)	ND	—	0.86%	(0.42%)
2-甲基戊烷	3.77%	(1.55%)	0.47%	(0.62%)	ND	—	3.64%	(0.52%)
3-甲基戊烷	2.71%	(1.04%)	0.31%	(0.42%)	ND	—	2.57%	(0.34%)
正己烷	1.66%	(1.45%)	0.18%	(0.17%)	0.08%	(0.09%)	1.86%	(0.56%)
甲基-环戊烷	1.64%	(0.59%)	0.24%	(0.21%)	ND	—	1.59%	(0.25%)
2,4-二甲基戊烷	0.56%	(0.31%)	0.04%	(0.03%)	ND	—	0.62%	(0.12%)
环己烷	0.45%	(0.36%)	0.13%	(0.10%)	ND	—	0.32%	(0.04%)
2-甲基己烷	2.98%	(1.43%)	0.30%	(0.26%)	0.02%	(0.04%)	2.19%	(0.36%)
2,3-二甲基己烷	1.04%	(0.46%)	0.12%	(0.10%)	ND	—	0.82%	(0.14%)
3-甲基己烷	2.77%	(1.03%)	0.51%	(0.35%)	ND	—	2.01%	(0.32%)
2,2,4-三甲基戊烷	0.93%	(0.56%)	1.22%	(0.80%)	ND	—	2.69%	(2.77%)
正庚烷	2.34%	(1.17%)	0.54%	(0.46%)	0.02%	(0.05%)	1.76%	(0.57%)
甲基-环己烷	1.20%	(0.54%)	0.54%	(0.36%)	0.01%	(0.02%)	0.87%	(0.13%)
2,3,4-三甲基戊烷	0.20%	(0.24%)	0.06%	(0.05%)	ND	—	1.16%	(1.45%)
2-甲基庚烷	1.11%	(0.50%)	0.41%	(0.28%)	0.02%	(0.03%)	0.69%	(0.33%)
3-甲基庚烷	1.10%	(0.50%)	0.26%	(0.18%)	0.02%	(0.02%)	0.72%	(0.26%)
正辛烷	1.06%	(0.53%)	1.13%	(0.74%)	0.03%	(0.06%)	0.83%	(0.45%)
正壬烷	0.55%	(0.31%)	3.31%	(2.42%)	0.09%	(0.15%)	0.51%	(0.40%)
正癸烷	0.36%	(0.22%)	4.71%	(2.58%)	0.40%	(0.29%)	0.28%	(0.26%)
正十一烷	0.34%	(0.25%)	9.87%	(6.56%)	1.60%	(0.81%)	0.17%	(0.21%)
正十二烷	0.22%	(0.24%)	6.67%	(3.17%)	1.66%	(1.05%)	0.08%	(0.09%)
乙烯	3.38%	(3.84%)	5.94%	(5.26%)	0.12%	(0.07%)	2.50%	(2.58%)
乙炔	1.63%	(3.66%)	2.52%	(2.10%)	0.03%	(0.02%)	8.37%	(9.94%)
丙烯	1.92%	(2.24%)	5.29%	(3.61%)	0.10%	(0.06%)	3.37%	(2.48%)
1-丁烯	0.56%	(0.50%)	4.37%	(2.89%)	ND	—	1.07%	(0.63%)
反-2-丁烯	0.31%	(0.33%)	0.97%	(0.60%)	ND	—	0.45%	(0.23%)
顺-2-丁烯	0.23%	(0.24%)	0.68%	(0.43%)	ND	—	0.32%	(0.19%)
1-戊烯	0.16%	(0.15%)	3.48%	(2.37%)	ND	—	0.35%	(0.24%)
异戊二烯	0.00%	(0.02%)	0.00%	(0.00%)	ND	—	ND	—
反-2-戊烯	0.40%	(0.36%)	0.53%	(0.30%)	ND	—	0.59%	(0.32%)
顺-2-戊烯	0.19%	(0.16%)	0.32%	(0.20%)	ND	—	0.32%	(0.22%)
1-己烯	0.21%	(0.17%)	1.90%	(1.18%)	ND	—	0.30%	(0.20%)
α-蒎烯	ND	—	ND	—	0.08%	(0.18%)	ND	—
β-蒎烯	ND	—	ND	—	ND	—	ND	—
苯	5.61%	(1.69%)	8.56%	(5.44%)	0.63%	(0.36%)	4.04%	(2.29%)
甲苯	9.61%	(3.05%)	5.74%	(3.11%)	4.73%	(6.48%)	8.91%	(2.38%)
乙苯	3.09%	(1.15%)	1.57%	(0.88%)	1.10%	(0.73%)	3.84%	(0.99%)

续表2

VOCs 物种	平均值(S. D. ^a)							
	轻型汽油车 (n=12)		轻型柴油车 (n=4)		LPG 出租车 (n=5)		汽油摩托车 (n=5)	
间/对二甲苯	6.39%	(1.38%)	2.84%	(1.57%)	3.91%	(2.73%)	6.84%	(2.84%)
苯乙炔	0.17%	(0.34%)	0.11%	(0.11%)	ND	—	ND	—
邻二甲苯	2.72%	(0.48%)	1.38%	(0.76%)	1.87%	(1.11%)	3.03%	(1.39%)
异丙苯	0.55%	(0.24%)	0.22%	(0.12%)	0.12%	(0.03%)	0.53%	(0.21%)
正丙苯	1.11%	(0.45%)	0.66%	(0.38%)	0.84%	(0.12%)	1.32%	(0.47%)
间乙基甲苯	4.08%	(1.56%)	2.19%	(1.55%)	4.24%	(0.89%)	3.30%	(1.15%)
对乙基甲苯	2.18%	(0.61%)	1.03%	(0.74%)	1.77%	(0.32%)	1.79%	(0.69%)
1,3,5-三甲基苯	2.11%	(0.48%)	0.88%	(0.57%)	1.92%	(0.32%)	1.66%	(0.54%)
邻乙基甲苯	1.84%	(0.59%)	1.13%	(0.77%)	1.99%	(0.39%)	1.53%	(0.54%)
1,2,4-三甲基苯	7.51%	(2.12%)	4.03%	(2.72%)	14.83%	(4.72%)	4.95%	(2.08%)
1,2,3-三甲基苯	2.88%	(1.05%)	1.76%	(1.21%)	5.89%	(1.61%)	1.84%	(0.92%)
间二乙苯	0.53%	(0.22%)	0.33%	(0.23%)	1.02%	(0.36%)	0.45%	(0.35%)
对二乙苯	1.04%	(0.44%)	1.13%	(0.60%)	3.21%	(0.95%)	0.82%	(0.54%)
邻二乙苯	0.10%	(0.08%)	0.12%	(0.06%)	0.21%	(0.07%)	0.07%	(0.06%)

注: S. D. 表示样本标准偏差, ND 表示低于检测限.

3.1 轻型汽油车尾气排放成分特征

如图 1 示, 轻型汽油车尾气的化学组成中以芳香烃为主(51.5%), 其次为烷烃(39.5%), 烯炔烃所占比例较低(9.0%). 具体来说, 甲苯、苯、间/对二甲苯、1,2,4-三甲基苯和异戊烷是轻型汽油车尾气中质量比最高的 5 种成分, 在 59 种检测成分中所占比例合计 34.6%, 其次是乙烯、间-乙基甲苯、2-甲基乙烷、3-甲基戊烷和乙苯等(图 2). 以上 10 种主要成分均是我国其他地区机动车尾气 VOCs 排放研究中的主要成分(陆思华等, 2003; Liu *et al.*, 2008; 高爽等, 2012), 特别是甲苯、间/对二甲苯、苯、异戊烷、乙烯是本研究及以往研究中轻型机动车尾气排放组成的首要成分. 然而, 本研究中乙烯和乙烷所占的比例为 3.7% 和 1.6%, 而上述研究

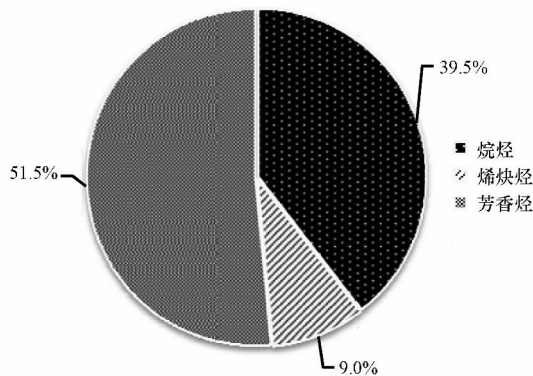


图 1 轻型汽油车尾气 VOCs 化学成分组成

Fig. 1 VOCs compositions of light-duty gasoline-fueled vehicle exhaust

(陆思华等, 2003; Liu *et al.*, 2008; 高爽等, 2012) 中, 乙烯的比例为 10.2% ~ 11.6%, 乙烷的比例为 4.0% ~ 7.6%. 另一方面, 本研究中 1,2,4-三甲基苯、间/对二甲苯所占的比例分别为 7.3% 和 6.3%, 以上其他研究中两者所占比例则分别为 2.3% ~ 3.8% 和 4.1% ~ 4.8%. 以上差异可能反映出不同地区机动车的实际组成, 以及油品升级对 VOCs 化学成分特征的影响. Liu 等(2008) 于 2007—2008 年在珠三角地区开展研究, 当时测试车辆主要适用的油品为“国 II”标准汽油; 高爽等(2012) 以及陆思华等(2003) 研究开展测试的地区及年份分别是天津(2012 年或之前) 和北京(2003 年或之前), 与本研究有所差异.

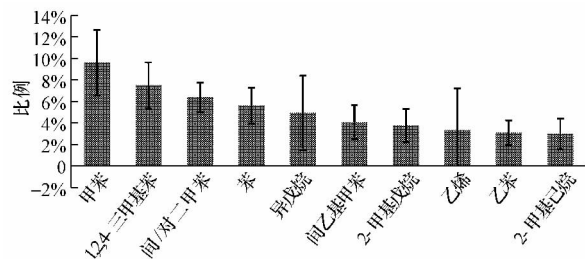


图 2 轻型汽油车尾气排放的主要 VOCs 成分

Fig. 2 Major species in light-duty gasoline-fueled vehicle exhaust

除了双怠速瞬态工况, 本文还对不同行驶速度下(0 km·h⁻¹、30 km·h⁻¹ 和 60 km·h⁻¹) 轻型汽油车的尾气化学组成进行了研究. 在 0 km·h⁻¹、30 km·h⁻¹ 以及 60 km·h⁻¹ 的行驶速度下, 烷烃所占的

比例分别是 55.2%、51.9% 和 50.6% ,芳香烃的比例则为 27.2%、32.9% 和 32.0% . 随着速度的上升,烷烃的比例有所下降,芳香烃的比例则轻微上升(图 3). 在 3 个速度段下,异戊烷、乙烯、甲苯、乙烷、2-甲基戊烷、苯、丙烯、1,2,4-三甲基苯等是尾气排放中的主要 VOCs 成分(图 4). 苯、甲苯、1,2,4-三甲基苯和间/对-二甲苯等均随着速度的上升呈现上升趋势. 乙烯所占比例随着速度上升呈现下降趋势,丙烯的比例则随着速度上升而有所增加. 目前我国大陆地区仍缺乏对不同速度下机动车尾气的化学成分特征的研究,香港地区 Guo 等(2011)对 4 个速度段下汽油小轿车和 LPG 出租车的排放特征进行了研究. 香港地区的研究显示,汽油小轿车尾气的 VOCs 组成中烷烃、烯烃和芳香烃的比例并未随着速度的改变呈现出明显的变化规律,但在 $0 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$ 、 $25 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$ 、 $50 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$ 3 个速度段下,苯

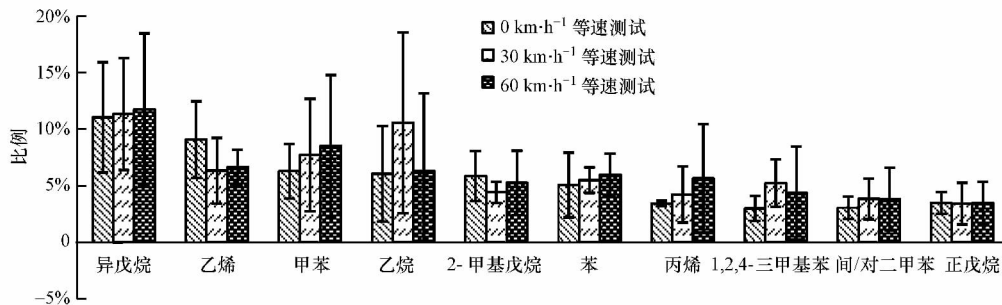


图 4 不同速度下轻型汽油车尾气排放的主要 VOCs 成分

Fig. 4 Major species in light-duty gasoline-fueled vehicle exhaust under different driving speed

3.2 轻型柴油车尾气排放化学成分特征

轻型柴油车的尾气 VOCs 化学成分特征谱如表 2 所示. 在 59 种检测成分中,烷烃所占比例为 40.3% ,芳香烃的比例为 33.7% ,烯烃的比例为

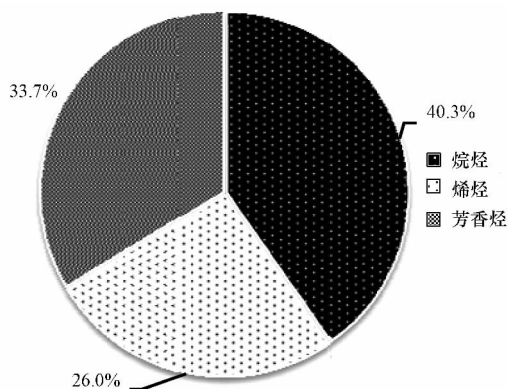


图 5 轻型柴油车尾气 VOCs 化学成分组成

Fig. 5 VOCs compositions of light-duty diesel-fueled vehicle exhaust

分别为 2.7%、3.1% 和 3.3% ,甲苯比例为 10.1%、11.4% 和 13.6% ,两者所占比例均有所上升,与本研究结果类似. 然而,由于现有研究在测试车辆及测试速度段的局限性,行驶速度对机动车尾气 VOCs 成分组成的影响仍需要进一步研究与探讨.

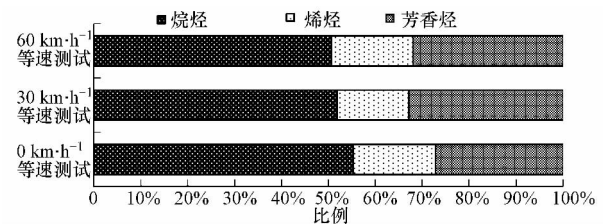


图 3 不同速度下轻型汽油车尾气 VOCs 化学成分组成

Fig. 3 VOCs compositions of light-duty gasoline-fueled vehicle exhaust under different driving speeds

26.0% (图 5). 烷烃所占的比例最高,其次为芳香烃和烯烃. 这和乔月珍等(2012)、付琳琳等(2005)对上海和北京的研究结果相近. 他们的研究结果显示烷烃是轻型柴油货车 VOCs 中含量最高的成分化合物,其次是芳香烃,烯炔最少. 但王伯光等(2006; 2008)对广州地区柴油车的研究指出,烯烃为柴油车 VOCs 的主要成分,质量百分比约达 79.7%,而烷烃为 19.5%,芳香烃仅为 0.2%. 这可能跟采样工况与分析方法的差异有关,王伯光等是在怠速时进行样品采集的,而本文是在双怠速瞬态工况下进行样品采集,包括了怠速、加速、匀速、减速及换挡多种行驶状态. 不仅如此,王伯光等研究的柴油车包括了重型柴油车,而本文只对轻型柴油车进行研究. 此外,相对于本研究中的轻型汽油车,轻型柴油车的尾气组成中芳香烃所占比例下降,烷烃比例则有所上升. 在主要成分方面,柴油车的特征亦与汽油车的不同. 正十一烷、苯、正十二烷、乙烯、甲苯、丙

烯、正癸烷、异丁烷以及 1-丁烯是轻型柴油车尾气排放中所占比例最高的 10 种成分(图 6)。类似地, Liu 等(2008)对珠三角柴油车的研究中,比例最高的 VOCs 成分依次为丙烯、乙烯、正癸烷、正十一烷、正十二烷、1,2,4-三甲基苯、壬烷、1-丁烯、苯等。长链烷烃在柴油车中尾气组成中占有重要比例,但在汽油车中比例较低。因此,相对于苯系物(在柴油车和汽油车中尾气组成中均占有重要比例),长链烷烃(如正癸烷、正十一烷、正十二烷)可作为一般柴油车尾气的标志物,应用于受体模型源解析中柴油车尾气与汽油车尾气的辨别中。

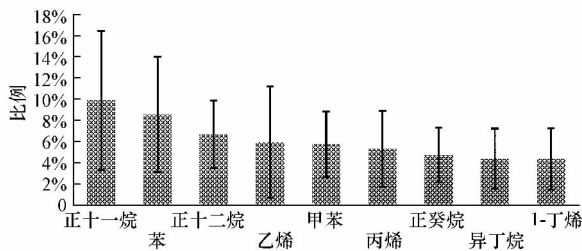


图 6 轻型柴油车尾气排放的主要 VOCs 成分

Fig. 6 Major species in light-duty diesel-fueled vehicle exhaust

3.3 LPG 出租车尾气排放化学成分特征

表 2 列出了 LPG 出租车尾气排放的 VOCs 化学成分谱。在双怠速瞬态工况下, LPG 出租车的尾气组成以烷烃为主(51.4%), 其次为芳香烃(48.3%) (图 7)。具体来说, 本研究中 LPG 出租车尾气排放的主要 VOCs 成分为丙烷、1,2,4-三甲基苯、正丁烷、1,2,3-三甲基苯、乙烷、甲苯、间-乙基甲苯、间/对-二甲苯、异丁烷和对-二乙苯(图 8)。我国北京(陆思华等, 2003)、广州(王伯光等, 2008)、香港地区(Guo *et al.*, 2011)以及国外研究(Theloke and Friedrich, 2007)均显示, LPG 机动车尾气排放中主要以低碳原子数的烷烃为主, 特别是丙烷、正丁烷和异丁烷, 与 LPG 的燃料组成相对应。然而, 现有研究对于 LPG 机动车中芳香烃以及烯炔的组成比例存在较大分歧。例如本研究中 LPG 出租车的尾气组成中芳香烃的比例仅次于烷烃, 远高于烯炔。然而在我国北京和香港地区的研究中, LPG 出租车的尾气组成由烷烃主导, 芳香烃和烯炔所占比例仅为 3.9% 和 1.9%。乔月珍等(2012)对 LPG 助动车的测试则显示乙炔为最主要的排放物种, 占其 VOCs 组成的 76.7%, 显著高于其他研究。不同地区使用的 LPG 品质、测试车型(出租车、公交车、助动车)、在用机动车的复杂性以及采样和分析方法的差异

可能是引起差异的重要原因。此外, LPG 机动车尾气排放中丙烷和丁烷的相对含量是目前源解析关注的问题之一。本研究中丙烷的含量约为丁烷(包括正丁烷和异丁烷)的 3 倍; 类似地, Lai 等(2009)对广州 LPG 巴士尾气、LPG 加油站附近环境空气的分析显示, 丙烷的含量约为丁烷(包括正丁烷和异丁烷)的 2~3 倍。而 Tsai 等(2006)对香港地区 LPG 的组成研究则显示, 正、异丁烷(46.4%、22.4%)的含量远高于丙烷(26.0%)。以上差异的原因可能是由于本研究及 Lai 等(2009)采集分析是 LPG 机动车的排放尾气, 而 Tsai 等(2006)分析研究的则是未经燃烧的 LPG 燃料。同时, 香港与广州两地的 LPG 油品差异可能也是两地研究中丙烷和丁烷的相对含量存在差异的原因之一。

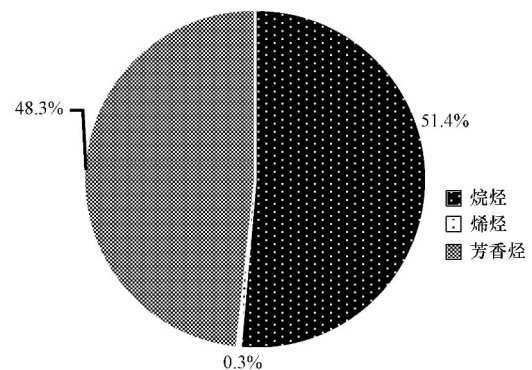


图 7 LPG 出租车尾气 VOCs 化学成分组成

Fig. 7 VOCs compositions of LPG-fueled taxi exhaust

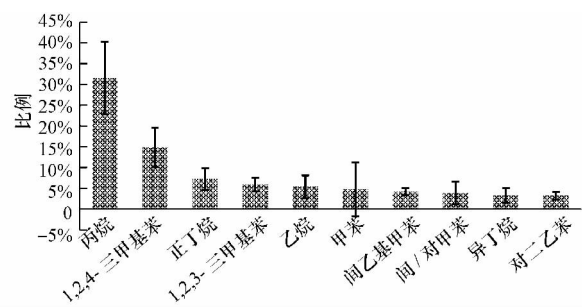


图 8 LPG 出租车尾气排放的主要 VOCs 成分

Fig. 8 Major species in LPG-fueled taxi exhaust

3.4 摩托车尾气排放化学成分特征

摩托车尾气排放的 VOCs 化学成分谱如表 2 示。在 59 种分析成分中, 芳香烃所占比例最高, 为 44.9%, 其次为烷烃(37.4%)和烯炔(17.6%) (图 9)。摩托车的尾气排放组成特征与本研究中的轻型汽油车较为相似, 可能是由于使用油品的相似性。如图 10 所示, 摩托车的尾气组成的主要 VOCs

成分分别是甲苯、乙炔、间/对-二甲苯、异戊烷、1,2,4-三甲基苯、苯、乙苯、2-甲基戊烷、丙烯和间-乙基甲苯。国内关于摩托车尾气 VOCs 化学成分特征的研究仍较少。乔月珍等(2012)于上海市对摩托车的研究显示,烷烃为主要排放物质,其次为芳香烃和烯烃,与本研究有所差异。这可能与两地的油品组成以及测试车辆的差异有关。乔月珍等研究中摩托车测试使用油品为“沪 IV”车用汽油,而本研究中珠三角所用油品为“国 IV”车用汽油。此外,乔月珍等选取的摩托车生产年份为 2000 年前至 2004 年,而本研究中摩托车生产年份为 2000 年至 2011 年。但在主要 VOCs 成分上,两研究的结果仍较为接近。乔月珍等的研究显示摩托车尾气排放的主要成分是乙炔,其次为 2-甲基己烷、间/对-二甲苯。乙炔以及间/对-二甲苯在本研究以及上海市摩托车尾气研究中均为主要的 VOCs 成分。

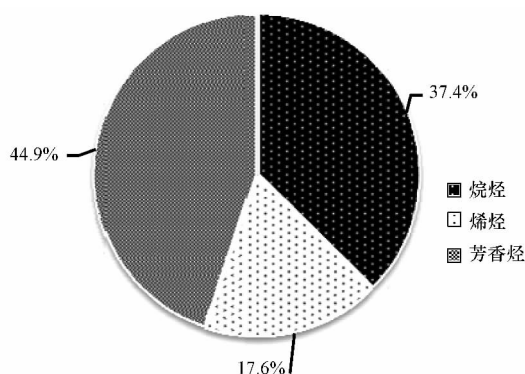


图 9 摩托车尾气 VOCs 化学成分组成

Fig. 9 VOCs compositions of motorcycle exhaust

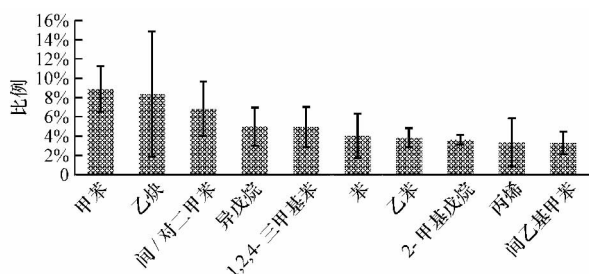


图 10 摩托车尾气排放的主要 VOCs 成分

Fig. 10 Major species in motorcycle exhaust

4 结论 (Conclusions)

1) 轻型汽油车的尾气组成中芳香烃所占比例最高,其次为烷烃,烯烃所占比例较小。主要成分为苯系物、异戊烷和乙烯等。随着行驶速度的上升,轻

型汽油车尾气中烷烃所占比例呈现下降趋势,芳香烃则有所增加。

2) 轻型柴油车尾气成分组成中烷烃所占比例最大,其次分别是芳香烃和烯烃。相较于本研究中的其他车型,轻型柴油车尾气中烯烃的比例最高。其主要成分除了正十一烷、正十二烷、正癸烷这些长链烷烃外,还有乙烯、丙烯、1-丁烯。

3) LPG 出租车的尾气组成以丙烷、正丁烷、异丁烷为主,同时还有较高比例的 1,2,4-三甲基苯、1,2,3-三甲基苯和甲苯。

4) 汽油摩托车尾气中烷烃、烯烃和芳香烃的比例与轻型汽油车较为相近,分别为芳香烃>烷烃>烯烃。主要成分为苯系物、乙炔和异戊烷等。

5) 我国各个地区由于测试车型、油品品质、排放标准、行驶工况以及源样品收集和分析方法的差异,机动车尾气 VOCs 化学组成特征也体现出一定的地域差异性。同时,即使在同一地区,由于采样与分析过程的差异,研究结果也不尽相同。表明我国在开展机动车尾气排放化学成分谱研究方面,除了需要加强研究的地理特性以外,还需要对机动车尾气采样(包括采样车辆、数量、方法与过程等)与分析方法和过程(包括分析方法、成分种类、QA/QC 等)等进行规范化和标准化。

责任作者简介: 郑君瑜(1968—),男,教授,博士,研究方向:大气污染源清单建立方法与模型定量不确定性分析。E-mail: zhengjunyu@gmail.com.

参考文献 (References):

- 付琳琳. 2005. 大气挥发性有机物(VOCs)人为源排放特征研究[D]. 北京: 北京大学
- 高爽, 金亮茂, 史建武, 等. 2012. 轻型汽油车 VOCs 排放特征和排放因子台架测试研究[J]. 中国环境科学, 32(3): 397-405
- 广东省环境保护厅, 广东省经济和信息化委员会, 广东省公安厅等. 2010. 关于珠江三角洲地区执行第四阶段国家机动车大气污染物排放标准的通告[R]. 粤环发[2010]75号. 广东省: 广东省环境保护厅, 广东省经济和信息化委员会, 广东省公安厅, 广东省质量技术监督局, 广东省工商局. 1-4
- 广东省环境监测中心, 香港特别行政区环境保护署. 2013. 粤港珠江三角洲区域空气监控网络-2012年监测结果报告[R]. PRDAIR-2012-2. 粤港珠江三角洲: 广东省环境监测中心, 香港特别行政区环境保护署. 1-23
- Guo H, Zou S C, Tsai W Y, et al. 2011. Emission characteristics of nonmethane hydrocarbons from private cars and taxis at different driving speeds in Hong Kong[J]. Atmospheric Environment, 45: 2711-2721
- Heeb N V, Forss A M, Bach C, et al. 2000. Velocity-dependent

- emission factors of benzene, toluene and C2-benzenes of a passenger car equipped with and without a regulated 3-way catalyst [J]. *Atmospheric Environment*, 34(7): 1123-1137
- Lai C H, Chang C C, Wang C H, *et al.* 2009. Emissions of liquefied petroleum gas (LPG) from motor vehicles [J]. *Atmospheric Environment*, 43: 1456-1463
- Liu Y, Shao M, Fu L L, *et al.* 2008. Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in China: Part I [J]. *Atmospheric Environment*, 42: 6247-6260
- Lu Q, Zheng J Y, Ye S Q, *et al.* 2013. Emission trends and source characteristics of SO₂, NO_x, PM₁₀ and VOCs in the Pearl River Delta region from 2000 to 2009 [J]. *Atmospheric Environment*, 76: 11-20
- 卢清. 2013. 珠江三角洲地区人为源 VOCs 排放特征及时空分配改进研究[D]. 广州: 华南理工大学
- 陆思华, 白郁华, 张广山, 等. 2003. 机动车排放及汽油中 VOCs 成分谱特征的研究[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 39(40): 507-511
- 乔月珍, 王红丽, 黄成, 等. 2012. 机动车尾气排放 VOCs 源成分谱及其大气反应活性[J]. *环境科学*, 33(4): 1071-1079
- Theloke J, Friedrich R. 2007. Compilation of a database on the composition of anthropogenic VOC emissions for atmospheric modeling in Europe [J]. *Atmospheric Environment*, 41(19): 4148-4160
- Tsai W Y, Chan L Y, Blake D R, *et al.* 2006. Vehicular fuel composition and atmospheric emissions in South China: Hong Kong, Macau, Guangzhou and Zhuhai [J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 6: 3281-3288
- Wang T, Wei X L, Ding A J, *et al.* 2009. Increasing surface ozone concentrations in the background atmosphere of southern China, 1994-2007 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(16): 6217-6227
- Wang X M, Wu T. 2008. Release of isoprene and monoterpenes during the aerobic decomposition of orange wastes from laboratory incubation experiments [J]. *Environmental Science & Technology*, 42: 3265-3270
- 王伯光, 邵敏, 张远航, 等. 2006. 机动车排放中挥发性有机污染物的组成及其特征研究[J]. *环境科学研究*, 19(6): 75-80
- 王伯光, 张远航, 邵敏, 等. 2008. 广州地区大气中 C2~C9 非甲烷碳氢化合物的人为来源 [J]. *环境科学学报*, 28(7): 1430-1440
- Yuan Z B, Zhong L J, Lau A K H, *et al.* 2012. Volatile organic compounds in the Pearl River Delta: Identification of source regions and recommendations for emission-oriented monitoring strategies [J]. *Atmospheric Environment*, 76: 162-172
- Zheng J Y, Shao M, Che W W, *et al.* 2009. Speciated VOC emission inventory and spatial pattern of ozone formation potentials in the Pearl River Delta, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 43: 8580-8586
- 中国环境监测总站. 2013a. 2013 年上半年京津冀、长三角、珠三角区域及直辖市、省会城市和计划单列市空气质量报告[R]. 北京: 中国环境监测总站. 1-10
- 中国环境监测总站. 2013b. 2013 年 10 月京津冀、长三角、珠三角区域及直辖市、省会城市和计划单列市空气质量报告[R]. 北京: 中国环境监测总站. 1-8