



论文

国产小汽车尾气非甲烷烃排放特征

戴天有, 王玮*, 任丽红, 陈建华, 刘红杰

中国环境科学研究院, 北京 100012

* 通讯作者, E-mail: wangwei@craes.org.cn

收稿日期: 2009-01-07; 接受日期: 2009-04-24

摘要 调查了国产小汽车尾气非甲烷烃(NMHCs)排放特征, 实验在北京工况下在测功机上进行. 小汽车 NMHCs 排放因子为 $0.9 \text{ g}\cdot\text{km}^{-1}$, 是澳大利亚的 2 倍, 是美国的 2~4 倍. 和美国相比, 国产小汽车 $\text{C}_4\sim\text{C}_7$ 烃的排放比例较高, 而 $\text{C}_2\sim\text{C}_3$ 烃排放比例较低. 尾气苯与甲苯比值为 0.5, 苯与甲苯、乙苯、二甲苯比值(BTEX)为 1/2.2/0.1/1.8, 这个比值与北京潭裕沟隧道结果基本一致. 首次检测到了 α -蒎烯和 β -蒎烯, 尾气蒎烯的排放特征与 $\text{C}_2\sim\text{C}_3$ 烃和苯乙烯类似, 同时检测到了异戊二烯, 表明空气蒎烯和异戊二烯与人类活动有关. 过去一直认为空气蒎烯和异戊二烯来自天然源, 本文结果显示, 在今后的工作中对待这个问题要慎重, 特别是像北京这样的大城市. 国产小汽车尾气 NMHCs 臭氧生成的反应性高于美国, 芳烃的臭氧生成的反应性也高于美国.

关键词排放因子
异戊二烯
蒎烯
光化学反应活性
北京工况
小汽车

1 引言

空气中非甲烷烃(NMHCs)与许多环境问题相关联, 如光化学烟雾. 许多非甲烷烃化合物是空气臭氧生成的前体物, 高分子非甲烷烃是气溶胶形成的主要贡献者, 一些这类化合物, 如芳烃, 在大气二次颗粒物的形成中亦扮演重要角色^[1, 2]. 而且一些非甲烷烃对人体健康有危害, 美国新洁净空气法中有 9 种非甲烷烃列为有毒有害空气污染物. 目前在中国这类污染物还没有空气质量标准, 也未列入例行监测的工作中.

汽车尾气是大气非甲烷烃的主要污染源. 随着中国经济的快速发展和城市能源使用的增加, 汽车尾气对大气非甲烷烃的贡献逐年增加. 研究表明, 北京 1997 年机动车尾气对大气非甲烷烃的贡献率为 72%, 而小汽车的贡献占机动车总排放量的 44%^[3]. 汽车保有量不断增加, 尤其是小汽车. 北京 1997 年民用汽车保有量为 102 万辆, 到 2005 年增加到 246 万

辆, 平均增速为 11.7%/年^[4]. 北京 2002 年, 小汽车占民用汽车总量的 26%, 到 2005 年增加到 40%^[4], 随着城镇居民收入的增加和小汽车成本的降低, 这个数值还将继续增高. 关于中国汽车的构成, 绝大部分汽车是国产的(2006 年, 全国进口车仅占 1.24%). 和发达国家相比, 国产车技术指标和尾气控制措施都比较落后. 汽车尾气对大气非甲烷烃的贡献必将继续增加.

为了改善空气质量, 国家环保部制定了一系列机动车排放控制措施, 而国内对汽车尾气非甲烷烃排放的研究还很少, 到目前为止, 还未见小汽车非甲烷烃排放的研究报道.

本文初步调查了国产小汽车尾气非甲烷烃的排放特征, 以期为我国流动源污染控制和管理提供技术支持. 实验选取 5 种国产小汽车(国内小汽车车队的主体车型), 在北京工况下, 用底盘测功机测试了 60 种非甲烷烃. 实验结果包括不同车型尾气排放非甲烷烃的组成特征, 特别是本文首次在汽车尾气中

检测到了 α -蒎烯和 β -蒎烯.

地面臭氧的形成是严重的环境问题. 地面臭氧不是来自于地面的一次排放, 而是由空气挥发性有机物(VOCs)和氮氧化物(NO_x)光化学反应产生的二次污染物. 不同挥发性有机物对空气臭氧形成的贡献不同, 挥发性有机物对空气臭氧形成贡献的差别一般以“臭氧反应性”(Ozone reactivity of VOC)来表征. 本文亦调查了汽车尾气的臭氧反应性.

2 方法与材料

2.1 受试车辆和燃料

在选择受试车辆时, 研究组特别关注了国内车队的构成. 国产车大部分车型技术比较低, 而服役时间又比较长. 本文选取了5种国产车型, 这5种车基本上代表了国内目前车队中小汽车的主体车型, 受试车参数见表1. 实验燃油为国产93号无铅汽油, 油品中苯、芳烃和烯的含量均低于国家标准限值(分别为2.5%, 40%和35%)^[5].

2.2 工况

北京城区车辆主要为小汽车, 交通体现了典型的都市特征. 目前我国采用欧洲ECE-15工况作为新车检验的国家标准^[6]. 本文采用国内研究的成果, “北京工况”. 北京工况总里程5.7 km, 总耗时1026 s, 最高速度65.3 $\text{km}\cdot\text{h}^{-1}$, 平均速度20 $\text{km}\cdot\text{h}^{-1}$, 怠速、加速、减速和恒速比例分别为16.5%、25.3%、30.9%和27.3% (见图1). 北京工况与ECE-15-04工况类似, 怠速和恒速比例较低, 加速和减速比例稍高^[7].

2.3 底盘测功机

实验采用日本HORIBA公司CTDY-1211型轻型

底盘测功机. 测试方法为国家标准方法^[6], 但工况是北京工况.

2.4 气体样品采集及分析

在测功机测试期间, 尾气在受控条件下以“零气”(将空气通过活性炭制备)连续自动稀释. 以恒流取样系统采集尾气样品, 同时采集零气. 零气中VOC背景浓度低于检出限(见表2). 以Summa罐收取整个测试周期的尾气样品. Summa罐事先以Entech3100罐清洗系统清洗, 装有限流阀. 采气体积为3.2 L(即Summa罐容积), 采样时间为1026 s, 与测功机测试周期相等.

试验使用两种定性定量分析参比标准, 一种是加拿大环保局提供的156种VOC混合标气, 另一种是美国EPA推荐使用的含有56种VOC的混合标气(Environ-Mat Ozone Precursor, Matheson, USA).

尾气样品取样后, 立即送往实验室进行气相色谱分析, 以避免由于空气与尾气成分的反应而造成的VOC成分的改变和定量结果的误差. 气相色谱仪为VARIAN 3400型, Entech 7100型预冷冻增浓仪用以富集尾气样品中VOC成分. Summa罐连接到Entech 7100上, 尾气样品经过三级冷凝富集处理后, 进入GC分析系统. 预冷冻增浓仪的吹扫气为高纯氮(99.999%). 色谱柱为DB-1石英毛细管柱(60 $\text{m}\times 0.32$ mm id, 1 μm 膜厚). 载气为高纯氮, 流速5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 检测器为FID, 温度为280 $^{\circ}\text{C}$, 燃气为氢气(24.6 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), 助燃气为空气(285.8 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), 高纯氮尾吹(24.6 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$). 程序升温为, 初始温度为0 $^{\circ}\text{C}$, 保持5 min, 升温速度为3 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 终温200 $^{\circ}\text{C}$.

以保留时间定性, 外标法定量, GC/MS用于辅助定性. 定量分析标气以加拿大参比标气经过高纯氮

表1 测试车辆的有关参数

厂商	最大总质量 (kg)	发动机排量 (L)	服役期 (Y)	点火	里程 (km)	尾气净化措施
帕萨特 Passat	1535	2.0	4	EFI ^{a)}	38720	TWC ^{b)}
雪铁龙-1 Citreon-1	1425	1.4	2	EFI	124000	TWC
夏利 Xiali	1170	1.0	4	化油器	58805	ECAP ^{c)} with TWC
奥迪 Audi	1710	1.8	9	化油器	225587	Magma [*]
雪铁龙-2 Citreon-2	1270	1.4	5	化油器	173235	ECAP with TWC

表中: * 一种排放控制设施; a) 电喷(electric fuel injection); b) 三元催化剂(three way catalyst); c) 电控补气(electronically-controlled air-pump)

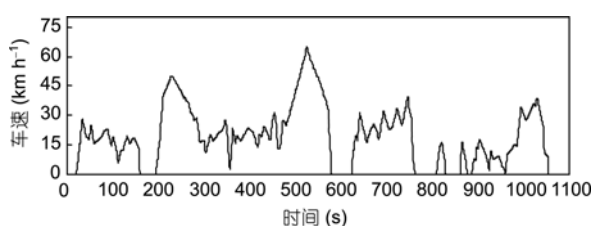


图1 北京工况

稀释配制(Entech 4600 动态稀释系统), 浓度系列为, 50, 25, 10, 5 和 1 ppbv. 尾气样品进样(Entech 7100)体积根据样品 VOC 浓度而变化, 一般为 100~500 mL. 校准曲线 R^2 值为 0.995, 相对标准偏差在 10% 以内, 准确度为 90%~120%, 方法检出限为 0.01 ppbv(1-丁烷)~0.035 ppbv(1,2-二乙基苯). VOC 排放因子按下式计算:

$$M_i = V_{\text{mix}} \times Q_i \times C_i \times d^{-1} \times 10^{-6}, \quad (1)$$

式中, M_i 为某化合物排放因子, $\text{g} \cdot \text{km}^{-1}$; V_{mix} 为尾气样品体积(273.2 K, 101.33 kPa, L); Q_i 为某化合物的密度(标准状态下), $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; C_i 为尾气样品中某化合物的浓度, ppmv; d 为测试总里程, km.

2.5 臭氧形成潜势(Ozone formation potential, 简称为 OFP)

评价臭氧形成潜势的方法有浓度法、OH 自由基反应活性法、增量反应活性和光化学臭氧形成潜势^[8-11]等. 其中最大增量反应活性(Maximum incremental reactivity, 简称为 MIR)法^[9, 12]已被美国加州空气资源局采纳, 用于评价汽车尾气排放 VOC 对空气臭氧形成的贡献. 尾气 NMHC 排放物的相对反应活性(Specific reactivity, 简称为 SR) ($\text{g O}_3 \cdot \text{g}^{-1}$ NMHCs emitted)可由每个化合物的相对反应活性(某一化合物的相对反应活性以 MIR 值给出)计算得到

$$\text{SR} (\text{g O}_3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ NMHCs emitted}) = \Sigma (\text{g VOC}_i \cdot \text{g}^{-1} \text{ NMHCs} \times \text{g O}_3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ VOC}_i \text{ emitted}), \quad (2)$$

式中, $\text{g VOC}_i \cdot \text{g}^{-1}$ NMHCs 为尾气排放 NMHCs 中某一个化合物的相对组成, $\text{g O}_3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ VOC}_i \text{ emitted}$ 为该化合物的 MIR 值. 某汽车排放物的反应活性(R)可由排放因子(M)和相对反应活性(SR)计算得到:

$$R (\text{g O}_3 \text{ formed} \cdot \text{km}^{-1}) = M (\text{g NMHCs emitted} \cdot \text{km}^{-1}) \times \text{SR} (\text{g O}_3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ NMHCs emitted}) \quad (3)$$

3 结果与讨论

3.1 尾气排放 NMHC 种类

表 2 列出了 5 种小汽车尾气排放 NMHC 种类. 试验共检出了 60 种 NMHC, 包括 25 种烷烃、20 种烯烃、一种炔烃和 14 种芳烃. 其中, 8 种排放物是美国 EPA 优先控制的有毒有害污染物, 如苯、甲苯、二甲苯、乙苯、苯乙烯和正己烷.

尾气中检出 4 种 $\text{C}_2 \sim \text{C}_3$ 烃, 如丙烷、丙烯、乙烯和乙炔, 这些化合物在燃油中并不存在, 它们是汽油燃烧的产物. 尾气中检出最多的排放物是 $\text{C}_5 \sim \text{C}_7$ 烷烃和烯烃, 如异戊烷、正己烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、2,3-二甲基戊烷、正庚烷等, 它们主要来自于未燃汽油的排放. C_4 烃有 5 种, 如丁烷、异丁烷、丁烯等, 这些化合物部分来自汽油燃烧, 部分来自汽油的挥发^[13]. 芳烃是另一类排放最多的污染物, 如苯、甲苯、二甲苯、乙苯、苯乙烯、乙基甲苯、三甲基苯等, 其中苯主要来自于燃烧过程, 未燃烃组分少, 而其他芳烃则大部分来自于燃油未燃烃的排放. 苯、甲苯、乙苯、二甲苯是人们最为关注的组分, 特别是在研究空气芳烃的来源的时候. α -蒎烯、 β -蒎烯和异戊二烯也出现在尾气中, 过去人们一直认为空气中这些化合物来自于天然源.

由表 2 可见, 不同车型排放的 NMHC 种类基本一致, 浓度分布也大体接近. 烷烃最高, 占 NMHC 排放总量的 43%~61%, 炔烃最少, 0~3%. 光化学活性组分, 包括烯烃和芳烃, 占到 NMHC 排放总量的 38%~57%, 来自于燃烧过程的 $\text{C}_2 \sim \text{C}_3$ 烃占 2%~17%. 5 种车型尾气排放 NMHC 组成特征为炔烃 < 烯烃 < 芳烃 < 烷烃.

3.2 排放因子

所有非甲烷烃化合物的排放总量为 277~1768 $\text{mg} \cdot \text{km}^{-1}$, 平均为 954 $\text{mg} \cdot \text{km}^{-1}$ (见表 2). 这个数据比澳大利亚 1990~2000 年底盘测功机测试的小汽车非甲烷烃排放因子高约 1 倍^[14], 是美国 1990~2000 年小汽车底盘测功机测值的 2~4 倍^[15, 16]. 光化学评价监视污染物(PAMs)排放因子也高于澳大利亚和美国^[14, 16](见图 2). 主要原因可能是国产车技术水平较低, 服役时间长, 里程较高, 维护水平也较低(下文还要讨论).

值得一提的是, 和发达国家相比, 国内车队普遍

表 2 受试小汽车尾气非甲烷烃排放因子($\text{mg C}\cdot\text{km}^{-1}$)

烷烃	Passat	Audi	Citreon-1	Citreon-2	Xiali	平均	SD	MDL ^{a)}	C _{ZA} ^{b)}	MIR ^{c)}
丙烷	0.1	6.2	0.1	0.7	0.0	1.4	2.7	0.011	ND	0.48
<i>n</i> -丁烷	3.4	12.0	8.0	18.0	2.3	8.7	6.5	0.010	ND	1.02
异丁烷	1.7	8.0	4.3	12.4	36.2	12.5	13.8	0.016	ND	1.21
2-甲基丁烷	19.7	64.2	60.0	67.3	237.2	89.7	84.7	0.012	ND	1.38
2,2-二甲基丁烷	0.8	3.4	4.2	2.4	21.8	6.5	8.6	0.014	ND	0.82
2,3-二甲基丁烷	2.3	8.3	9.7	3.1	71.3	18.9	29.4	0.015	ND	1.07
<i>n</i> -戊烷	8.1	14.0	14.3	10.1	0.0	9.3	5.8	0.011	ND	1.04
2-甲基戊烷	11.0	91.1	47.4	84.2	48.7	56.5	32.3	0.019	ND	1.50
3-甲基戊烷	6.7	29.8	31.6	25.3	25.8	23.8	9.9	0.016	0.017	1.50
甲基环戊烷	4.6	20.7	23.0	14.7	9.9	14.6	7.6	0.011	ND	2.80
2,4-二甲基戊烷	1.2	5.1	5.6	4.2	10.1	5.2	3.2	0.010	0.011	1.50
2,3-二甲基戊烷	8.5	36.5	37.2	31.7	26.7	28.1	11.8	0.010	ND	1.31
2,2,4-三甲基戊烷	1.9	6.9	3.6	5.8	15.4	6.7	5.2	0.015	ND	0.93
2,3,4-三甲基戊烷	0.7	2.8	2.4	1.8	7.1	3.0	2.4	0.015	ND	1.60
<i>n</i> -己烷	6.8	17.4	30.6	16.6	5.9	15.5	10.0	0.024	ND	0.98
3-甲基己烷	6.4	27.8	28.2	21.5	88.5	34.5	31.5	0.012	ND	1.40
环己烷	1.4	2.4	4.2	1.8	85.8	19.1	37.3	0.011	0.012	1.28
甲基环己烷	3.3	1.6	9.6	10.2	1.0	5.1	4.4	0.013	ND	1.80
<i>n</i> -庚烷	5.5	21.7	20.4	11.1	21.0	15.9	7.3	0.010	0.012	0.81
2-甲基庚烷	5.6	20.4	15.7	15.1	59.1	23.2	20.8	0.015	ND	0.96
3-甲基庚烷	5.6	15.4	18.2	14.7	4.3	11.6	6.3	0.015	0.016	0.99
<i>n</i> -辛烷	4.1	11.1	12.4	7.6	6.5	8.3	3.4	0.010	ND	0.60
<i>n</i> -壬烷	6.8	17.0	10.9	14.1	5.0	10.8	5.0	0.017	ND	0.54
<i>n</i> -癸烷	14.5	26.6	14.2	23.4	22.8	20.3	5.6	0.010	ND	0.46
十一烷	4.1	6.3	3.0	4.9	12.3	6.1	3.7	0.012	ND	0.42
烯烃										
乙烯	11.4	81.9	12.0	8.5	33.4	29.4	31.0	0.027	0.03	7.40
丙烯	8.3	59.3	11.3	45.6	0.0	24.9	25.9	0.018	ND	9.40
1-丁烯	5.3	50.6	19.9	35.2	1.4	22.5	20.6	0.020	ND	8.90
反-2-丁烯	1.5	16.2	3.6	9.3	17.9	9.7	7.3	0.010	0.013	10.00
顺-2-丁烯	1.2	10.7	3.6	10.1	33.8	11.9	12.9	0.018	ND	10.00
3-甲基-1-丁烯	0.2	4.0	2.3	3.1	27.4	7.4	11.3	0.012	0.014	6.20
2-甲基-1-丁烯	0.4	3.4	7.0	6.7	0.0	3.5	3.3	0.026	ND	4.90
2-甲基-2-丁烯	0.0	0.0	0.0	15.7	0.0	3.1		0.013	ND	6.40
1-戊烯	0.0	9.9	4.6	0.0	18.2	6.5	7.7	0.029	ND	6.20
反-2-戊烯	0.2	7.1	4.8	14.2	6.8	6.6	5.1	0.010	ND	8.80
顺-2-戊烯	3.1	8.4	9.7	7.5	0.0	5.7	4.1	0.018	ND	8.80
环戊烯	0.6	3.1	1.5	2.9	17.2	5.1	6.9	0.012	ND	7.70
4-甲基-1-戊烯	1.2	3.6	3.2	2.5	35.8	9.3	14.9	0.021	ND	
2-甲基-1-戊烯	0.0	7.7	1.0	6.4	58.8	14.8	24.8	0.020	ND	
顺-3-己烯	0.7	3.9	1.4	5.8	0.0	2.4	2.4	0.025	ND	6.70
反-2-己烯	0.4	2.8	4.7	3.3	0.0	2.2	2.0	0.024	ND	6.70
顺-2-己烯	0.8	2.8	2.9	4.6	0.0	2.2	1.8	0.026	ND	6.70
异戊二烯	0.5	12.3	9.4	15.5	0.3	7.6	6.9	0.016	ND	9.10
α -蒎烯	1.3	13.2	2.1	1.2	5.1	4.6	5.1	0.016	ND	3.3

表 2 (续)

烷烃	Passat	Audi	Citreon-1	Citreon-2	Xiali	平均	SD	MDL ^{a)}	C _{ZA} ^{b)}	MIR ^{c)}
β-蒎烯	2.3	1.7	2.1	4	43.9	10.8	18.5	0.016	ND	4.4
炔烃										
乙炔	4.4	31.2	3.4	0.0	8.1	9.4	12.5	0.028	0.029	0.50
芳烃										
苯	17.2	50.3	13.9	72.6	75.8	46.0	29.5	0.014	0.016	0.42
甲苯	29.2	71.2	48.4	149.9	182.2	96.2	66.5	0.016	ND	2.70
乙苯	2.1	0.0	2.9	1.1	12.7	3.8	5.1	0.021	0.021	2.70
3-甲基乙苯	3.9	2.3	4.8	13.1	21.7	9.2	8.2	0.015	ND	
<i>m+p</i> -二甲苯	18.2	65.5	52.8	68.0	153.0	71.5	49.7	0.024	ND	7.40
<i>o</i> -二甲苯	14.0	3.8	20.3	25.4	79.5	28.6	29.6	0.023	ND	6.50
苯乙烯	2.0	22.0	5.8	5.2	4.2	7.8	8.0	0.017	0.018	2.20
<i>n</i> -丙基苯	1.3	1.2	0.7	4.3	43.3	10.2	18.6	0.028	ND	2.10
异丙基苯	0.5	2.4	0.8	1.7	17.9	4.7	7.4	0.027	ND	2.20
1,3,5-三甲基苯	1.2	11.7	1.2	6.4	33.4	10.8	13.4	0.029	ND	10.10
1,2,4-三甲基苯	6.5	5.0	5.2	10.0	7.6	6.9	2.0	0.029	ND	8.80
1,2,3-三甲基苯	2.1	3.2	2.2	2.2	2.8	2.5	0.5	0.022	ND	8.90
1,2-二乙基苯	0.3	0.2	0.3	0.5	1.4	0.5	0.5	0.035	ND	
NMHC 总量	277.1	1049.3	688.6	985.2	1768.3	953.7				
Top10 总量分数(%)	56	58	55	62	63					
(α + β-蒎烯)/NMHC (%)	1.30	1.42	0.61	0.53	2.77					
烯烃总量	39.4	302.6	107.1	202.1	300.0					
芳烃总量	98.5	238.8	159.3	360.4	635.5					
C ₄ to C ₇ 烃	110.1	520.2	423.9	485.0	932.3					
C ₄ to C ₁₁ 烷烃	134.7	470.5	418.7	422.0	824.7					
C ₄ to C ₁₁ 烯烃	19.7	161.4	83.8	148.0	266.6					
反应活性(<i>R</i> , g O ₃ ·km ⁻¹)	0.87	3.97	2.12	3.44	5.27	3.16				
相对反应活性	3.14	3.78	3.08	3.49	2.98	3.31				
<i>SR</i> , g O ₃ ·g ⁻¹ NMHCs										

a) MDL 为方法检出限, ppbv; b) CZA 为零气中 VOC 的浓度, ppbv; c) MIR 值引自 William P Carter (1994)^[9]

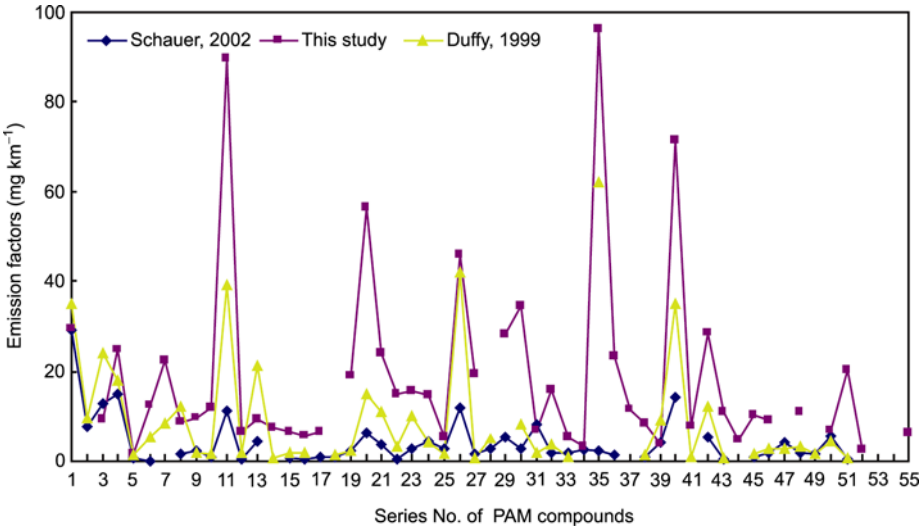


图 2 光化学评估监视目标化合物(PAMs)的排放因子

技术水平较低, 服役时间也较长, 这种状况还将持续, 因而汽车尾气污染仍将是国内主要的环境问题。

3.3 组分特征

所有受试车排放前 10 种 NMHC 种类(Top 10 species)基本一致, 异戊烷、甲苯、苯和二甲苯都列在前 10 位以内。C₅~C₇ 烷烃如 2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、2-3-二甲基戊烷、正己烷、正庚烷出现在前 10 位的比例很高。C₂~C₃ 烃, 如丙烯、乙烯, 在技术水平较高的车型(Audi, passat)中出现的比例高, 在技术水平较低的车型(Xiali)中出现的比例低。其原因可能是技术水平较高的车型的燃烧较充分, 排放 C₂~C₃ 烃较高。

电喷车 NMHC 排放总量低于化油器车, 里程高的车 NMHC 排放总量高, 技术水平高的车型 NMHC 排放因子比技术水平低的车型低。不同车辆排放的芳烃和 C₄~C₇ 烃也有类似的分布特征(见表 2)。

技术水平高的车型 C₂~C₃ 烃排放比例较高; 所有车型 C₄~C₇ 烃排放比例都较高。和美国的研究结果(Hoekman 等^[15]: C₄~C₁₁ 烃, 26.9%; C₂~C₃ 烃, 14.2%。Schauer 等^[16]: C₄~C₁₁ 烃, 41.3%; C₂~C₃ 烃, 28.7%。)相比, 我国小汽车 C₄~C₇ 烃排放比例较高, 而 C₂~C₃ 烃排放比例较低。其原因可能与燃料组成和车辆技术水平有关, 本文受试车辆均为国产车, 技术水平低; 另外, 试验所用汽油中芳烃和烯烃含量(分别为 40%和 35%)也比国外的高。高芳高烯油未燃烃排放高^[17], 技术水平较高的车型 C₂~C₃ 烃排放较高^[18]。

3.4 芳烃排放特征

5 种车型的芳烃排放特征类似。排放比例最高的

是甲苯、二甲苯和苯。芳烃的相对组成常用于分析评价环境空气中芳烃的来源, 如苯 / 甲苯(B/T)。本文测试车辆 B/T 值为 0.3~0.7, 平均 0.5。以苯的排放值作为比较基础, 考察甲苯、乙苯、(m+p)二甲苯与苯的比例关系, (以苯 / 甲苯 / 乙苯 / (m+p)二甲苯表示, BTEX), BTEX 值平均为 1/2.2/0.1/1.8。这个比值与北京潭裕沟隧道结果[1/(1.0~1.4)/(0.1~0.2)/(1.1~1.5)]^[19]基本一致。这个结果与之前的国外轻型车测试基本一致, 如 Chan 等^[20]报道的[1/(2.3~2.7)/0.3/(0.8~0.9)], Westerholm 等^[21]报道的[1/(1.3~1.4)/(0.33~0.35)/(0.5~0.7)], Rijkeboer 等^[22]报道的(1/2.8/0.7/3.2)。

3.5 小汽车源成分谱

如前文所述, 中国民用车中小汽车所占的比例最高, 而且还在增高, 因此有必要建立小汽车 NMHC 源成分谱, 为我国机动车尾气污染控制与管理提供技术支持。本文用归一化法计算了 55 种光化学评价监视污染物(PAMs)的质量百分比, 并与美国 Schauer 等^[16]的研究结果作了比较(见图 3)。结果表明, 本文 C₂~C₃ 烃结果明显低于美国, C₄~C₇ 烃明显高于美国, 芳烃也明显高于美国。其原因可能与燃油组成和发动机有关。本试验所用汽油中芳烃和烯烃含量(分别为 40%和 35%)比美国(芳烃 28.2%, 烯烃 3.7%, 苯 1%, 甲基叔丁基醚 14.3%)高。如前所述, 高芳高烯油未燃烃和芳烃排放都较高。国产车型技术水平较低, 因而国产车 C₂~C₃ 烃排放较低也是可以理解的。

3.6 尾气中检测到异戊二烯

异戊二烯在大气光化学研究中具有重要地位。

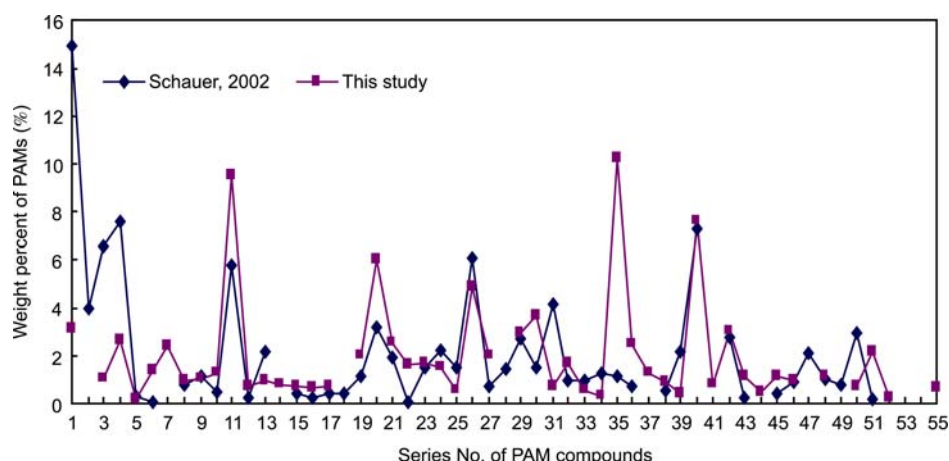


图 3 国产小汽车尾气排放 PAM 化合物源成分谱

异戊二烯对大气中氮氧化物(NO_x)和臭氧(O_3)的分布有重大的影响,甚至可能影响到平流层低层大气臭氧的水平^[23]。一般地讲,大气中异戊二烯主要来自于植物,与气温和太阳辐射相关^[24],因而植物源异戊二烯表现为夏季高,冬季低的特点。近来研究表明,城市冬季大气异戊二烯与人为因素有关^[25-28]。Liu 等^[29]在北京也观察到了类似的现象,北京市区空气异戊二烯冬季和早春较高($0.1\sim 0.3$ ppbv),日变化与交通显著相关,即早晚高峰时异戊二烯高,而中午和下午低。但与此同时,很少有人汽车尾气中直接检测到异戊二烯^[28]。因而本文在设计实验时特别关注这一点。结果表明,5种车型全部检测到了异戊二烯,而且排放因子比较高,平均为(7.6 ± 6.9) $\text{mg}\cdot\text{km}^{-1}$ 。本文结果进一步证实了大气异戊二烯与人为因素有关。过去,人们普遍将异戊二烯作为大气NMHC天然源的指示物,在此之后,这种处理方法需要慎重,而且有必要重新评价像北京这样的大城市的空气异戊二烯人为源的贡献。

3.7 尾气中检测到萜烯

大气中萜烯可以和臭氧、氮氧化物、OH自由基等反应,是光化学反应产生臭氧的前体物^[30-32],并参与二次气溶胶的形成^[33-37]。大气中萜烯来自于植物,已有大量报道^[38-40],但到目前为止,还未见有关于大气中萜烯与交通有关的报道。本文在国际上首次在汽车尾气中直接检测到了萜烯。5种车型全部检测到了萜烯,而且排放因子比较高, α -萜烯平均为 $1.2\sim 13.2$ $\text{mg}\cdot\text{km}^{-1}$, β -萜烯平均为 $1.7\sim 43.9$ $\text{mg}\cdot\text{km}^{-1}$ 。 β -萜烯排放因子高于 α -萜烯(见表2),不同车型($\alpha+\beta$ -萜

烯)/NMHC总量的分布趋势与 NMHC 总量的分布趋势一致。回归分析表明, $\alpha+\beta$ -萜烯的排放质量与 $\text{C}_2\sim\text{C}_3$ 烃(如乙烯、丙烯,它们在汽油中并不存在,是汽油燃烧的产物)和苯乙烯(它们在汽油中并不存在)相关性很好,相关系数分别为 $0.82\sim 0.99$ 和 0.99 。但与出现在 Top 10中的 $\text{C}_5\sim\text{C}_7$ 烃(如异戊烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、2,3-二甲基戊烷、正庚烷等,它们主要来自于未燃汽油的排放。)相关性很差,相关系数为 $0.4\sim 0.6$,与苯、甲苯、二甲苯的相关性也很差(相关系数为 $-0.11\sim 0.65$)。以上相关分析留给我们一个启示,汽车尾气萜烯的排放特征与 $\text{C}_2\sim\text{C}_3$ 烃和苯乙烯类似。

之前,人们一直认为大气萜烯来源于植物的排放。本实验表明,萜烯是汽车尾气的成分之一,大气中萜烯可能与人为因素有关。因此,有必要评价大气中萜烯的人为源的贡献,特别是像北京这样的大城市。

3.8 臭氧形成潜势(OFP)

表2给出了5种车型尾气NMHC排放物的相对反应活性(SR , $\text{g O}_3\cdot\text{g}^{-1}$ NMHCs emitted)和每一汽车排放物的反应活性(R , $\text{g O}_3\cdot\text{km}^{-1}$)。计算是基于形成 O_3 的最佳条件,如最高的太阳辐射通量和能够产生最大 O_3 的 VOC/NO_x 取值。值得一提的是,这样的条件是针对美国加州的典型情景(Scenario),北京夏季情景与此类似,但有不同。虽然如此,在比较VOC混合物的臭氧形成潜势时,这些MIR因子还是很有用的。结果显示,受试小汽车NMHC排放物的平均反应活性为 3.1 $\text{g O}_3\cdot\text{km}^{-1}$,对于不同车型而言,化油器车反应活性高于电喷车,里程长的车反应活性高。

表3 国产小汽车尾气芳烃排放物形成臭氧的相对反应活性

芳烃	本文			美国	
	MIR 值	质量分数 (wt, %)	MIR $\times$ (wt, %) g O_3 per 100g NMHCs	质量分数 (wt, %)	MIR $\times$ (wt, %) g O_3 per 100 g NMHCs
苯	0.42	4.90	2.06	1.40	0.59
乙苯	2.7	0.40	1.08	5.10	13.77
甲苯	2.7	10.25	27.68	0.80	2.16
(<i>m+p</i>)-二甲苯	7.4	7.62	56.39	2.60	19.24
o-二甲苯	6.5	3.05	19.81	1.60	10.40
1,3,5-三甲苯	10.1	1.15	11.63	1.90	19.19
1,2,4-三甲苯	8.8	0.74	6.47	2.30	20.24
总量			125.11		85.59

关于应用 MIR 法计算汽车尾气 NMHC 排放物的反应活性, 已有报道. Hoekman 等^[15]报道, 美国轻型车在底盘测功机上测试的非甲烷有机排放物(NMOC)的相对反应活性为 $2.72 \text{ g O}_3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ NMOCs}$. Kirchstetter 等^[41]和 Sagebiel 等^[42]对隧道的汽车排放物进行了测试, 小汽车 NMOC 的相对反应活性为 $\sim 4 \text{ g O}_3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ NMOCs}$. Rogak 等^[43]报道了加拿大轻型车隧道排放物的反应活性为 $\sim 3 \text{ g O}_3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ NMOCs}$. 本文在底盘测功机上测试的小汽车 NMHC 排放物的反应活性为

$3.3 \text{ g O}_3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ NMHCs}$, 这个数值高于美国轻型车底盘测功机测值, 与文献隧道结果接近.

中国目前使用的汽油芳烃含量较高, 因此有必要对尾气挥发性芳烃(VACs)的反应活性进行评价. 本文应用 MIR 法计算了小汽车尾气 VAC 排放物的相对反应活性, 并于美国 SPECIATE 数据库^[44]进行了比较. 结果(见表 3)表明, 国产小汽车尾气 VAC 排放物的相对反应活性为 $1.25 \text{ g O}_3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ NMHCs}$, 高于美国数据库($0.86 \text{ g O}_3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ NMHCs}$).

致谢 本工作得到国家自然科学基金(批准号: 40775075)、环保公益性行业科研专项(批准号: 200809052)、国家重点基础研究发展计划(编号: 2002CB211605, 2002CB410801, 2003CB415003)和北京市大气污染控制对策研究(国家科技专项)资助, 特此一并致谢.

参考文献

- 1 Odum JR, Jungkamp TPW, Griffin RJ, Forstner HJL, Flagan RC, Seinfeld JH. Aromatics, reformulated gasoline, and atmospheric organic aerosol formation. *Environ Sci Technol*, 1997, 31: 1890—1897[DOI]
- 2 Hurley MD, Sokolov O, Wallington TJ. Organic aerosol formation during the atmospheric degradation of toluene. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 1358—1366[DOI]
- 3 傅立新, 郝吉明, 何东全, 贺克斌. 北京机动车污染物排放特征. 环境科学, 2000, 21(3): 68—70
- 4 北京市统计局. 2006: 北京统计年鉴
- 5 中国环境保护部. 1999: 车用汽油有害物质控制标准(GWKB 1-1999)
- 6 中国环境保护部. 2001: 轻型汽车污染物排放限值及测量方法(GB 18352—2001)
- 7 周泽兴, 袁盈, 刘希玲, 王榕海, 岑运华. 北京市汽车行驶工况和污染物排放系数调查研究. 环境科学学报, 2000, 20(1): 48—53
- 8 Atkinson R. Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review. *Atmos Environ*, 1990, 24A: 1—14
- 9 Carter WPL. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds. *J Air Waste Manage Assoc*, 1994, 44: 881—899
- 10 Russell A, Milford J, Bergin MS, McBride S, McNair L, Yang Y, Stockwell WR, Croes B. Urban ozone control and atmospheric reactivity of organic gases. *Science*, 1995, 269: 491—495[DOI]
- 11 Derwent RG, Jenkin ME, Saunders SM. Photochemical ozone creation potentials for a large number of reactive hydrocarbons under European conditions. *Atmos Environ*, 1996, 30: 181—199[DOI]
- 12 Carter WPL, Atkinson R. Computer modeling study of incremental hydrocarbon reactivity. *Environ Sci Technol*, 1989, 23: 864—880[DOI]
- 13 Nelson PF, Quigley SM. The hydrocarbon composition of exhaust emitted from gasoline fueled vehicles. *Atmos Environ*, 1984, 18 (4): 79—87[DOI]
- 14 Duffy BL, Nelson PF, Ye Y, Weeks IA. Speciated hydrocarbon profiles and calculated reactivities of exhaust and evaporative emissions from 82 in-use light-duty Australian vehicles. *Atmos Environ*, 1999, 33: 291—307[DOI]
- 15 Hoekman SK. Speciated measurements and calculated reactivities of vehicle exhaust emission from conventional and reformulated gasoline. *Environ Sci Technol*, 1992, 26: 1206—1216[DOI]
- 16 Schauer JJ, Kleeman MJ, Cass GR, Simoneit BT. Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C_1 — C_{32} organic compounds from gasoline-powered motor vehicles. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 1169—1180[DOI]
- 17 Perry R, Gee IL. Vehicle emissions in relation to fuel composition. *Sci Total Environ*, 1995, 169: 149—156[DOI]
- 18 Sawyer RF, Harley RA, Cadle SH, Norbeck JM, Slott R, Bravo HA. Mobile source critical review: 1998 NASTO assessment. *Atmos Environ*, 2000, 34: 2161—2181[DOI]
- 19 王玮, 梁保生, 曾凡刚, 刘红杰, 叶慧海, 潘志. 潭峪沟隧道 VOC 污染特征和排放因子研究. 环境科学研究, 2001, 14(4): 9—12
- 20 Chan CC, Nien CK, Tsai CY, Her GR. Comparison of tail-pipe emissions from motorcycles and passenger cars. *J Air Waste Manage Assoc*, 1995, 45: 116—124

- 21 Westerholm R, Christensen A. Regulated and unregulated exhaust emissions from two three-way catalyst equipped gasoline fuelled vehicles. *Atmos Environ*, 1996, 30(20): 3529—3536[DOI]
- 22 Rijkeboer R, Hendriksen P. Regulated and unregulated exhaust gas components from cars on petrol, diesel, LPG and CNG. TNO-report 93. OR. VM. 029/1/1PHE/RR, Delft, the Netherlands. 1993
- 23 Shallcross DE, Monks PS. New directions: A role for isoprene in biosphere-climate-chemistry feedbacks. *Atmos Environ*, 2000, 34: 1659—1660[DOI]
- 24 Guenther AB, Zimmerman PR, Harley PC. Isoprene and monoterpene emission rate variability model evaluations and sensitivity analysis. *J Geo Res*, 1993, 98(D7): 12609—12617[DOI]
- 25 Reimann S, Calanca P, Hofer P. The anthropogenic contribution to isoprene concentrations in a rural atmosphere. *Atmos Environ*, 2000, 34: 109—115[DOI]
- 26 Derwent RG, Middleton DR, Field RA, Goldstone ME, Lester JN, Perry R. Analysis and interpretation of air quality data from an urban roadside location in central London over the period from July 1991 to July 1992. *Atmos Environ*, 1995, 29(8): 923—946[DOI]
- 27 McLaren R, Singleton DL, Lai JYK, Khouw B, Singer E, Wu Z, Niki H. Analysis of motor vehicle sources and their contribution to ambient hydrocarbon distributions at urban sites in Toronto during the southern oxidants study. *Atmos Environ*, 1996, 30(12): 2219—2232[DOI]
- 28 Borbon A, Fontaine H, Veillerot M, Locoge N, Galloo JC, Guillermo R. An investigation into the traffic-related fraction of isoprene at an urban location. *Atmos Environ*, 2001, 35: 3749—3760[DOI]
- 29 Liu Y, Shao M, Zhang J, Fu L L, Lu SH. Distributions and source apportionment of ambient volatile organic compounds in Beijing city, China. *J Environ Sci Health*, 2005, 40: 1843—1860
- 30 Calogirou A, Larsen BR, Kotzias D. Gas phases terpene oxidation products. *Atmos Environ*, 1999, 33: 1423—1439[DOI]
- 31 Trainer M, Williams E, Parrish D, Burhr M, Allwine E, Westburg H, Fehsenfeld F, Liu S. Models and observations of the impact of natural hydrocarbons on rural ozone. *Nature*, 1987, 329: 705—707[DOI]
- 32 Jacob D, Wofsy S. Photochemistry of biogenic emissions over the Amazon forest. *J Geo Res*, 1988, 93: 1477—1486[DOI]
- 33 Went FW. Blue hazes in the atmosphere. *Nature*, 1960, 187: 641—643[DOI]
- 34 Pandis S, Paulson S, Seinfeld J, Flagan R. Aerosols formation in the photooxidation of isoprene and β -pinene. *Atmo Environ, Part A*, 1991, 25: 997
- 35 Andreae MO, Crutzen PJ. Atmospheric aerosols: biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. *Science*, 1997, 276: 1052—1058[DOI]
- 36 Glausius M, Lahaniati M, Calogirou A, DiBella D, Jenson N, Hjorth J, Kotzias D, Larson B. Carboxylic acids in secondary aerosols from oxidation of cyclic monoterpenes by ozone. *Environ Sci Technol*, 2000, 34: 1001[DOI]
- 37 Presto AA, HuffHutz KE, Donahue NM. Secondary organic aerosol production from terpene ozonolysis. 1. Effect of UV radiation. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 7036—7045[DOI]
- 38 Rasemussen RA. What do the hydrocarbons from trees contribute to air pollution? *J Air pollut Control Assoc*, 1972, 22: 537—543
- 39 Zimmermann PR, Chatfield RB, Fishmann J, Crutzen PJ, Hanst PL. Estimates of the production of CO and H₂ from the oxidation of hydrocarbon emissions from vegetation. *Geo Res Let*, 1978, 5: 679—682[DOI]
- 40 Guenther AB, Hewitt CN, Erickson D, Fall R, Geron C, Graedel T, Harley P, Klinger L, Lerdau M, Mckay WA, Pierce T, Scholes B, Steinbrecher R, Tallamraju R, Taylor J, Zimmerman PA. Global model of natural volatile organic compound emissions. *J Geo Res*, 1995, 100: 8873—8892[DOI]
- 41 Kirchstetter TW, Singer BC, Harley RA, Kendall GR, Chan W. Impact of oxygenated gasoline use on California light duty vehicle emissions. *Environ Sci Technol*, 1996, 30: 661—670[DOI]
- 42 Sagebiel JC, Zielinska B, Pierson WR, Gertler AW. Real-world emissions and calculated reactivities of organic species from motor vehicles. *Atmos Environ*, 1996, 30: 2287—2296[DOI]
- 43 Rogak SN, Pott U, Dann T, Wang D. Gaseous emissions from vehicles in a traffic tunnel in Vancouver, BC. *J Air Waste Manage Assoc*, 1998, 48(7): 604—615
- 44 US EPA. VOC/PM Speciation data system user's manual version 4.1. EPA-450/2-91-027. 1991

Emissions of non-methane hydrocarbons from cars in China

DAI TianYou, WANG Wei, REN LiHong, CHEN JianHua & LIU HongJie

Chinese Research Academy of Environmental Science, Beijing 100012, China

Abstract: This study investigated the exhaust emission of non-methane hydrocarbons (NMHCs) from cars in China at the Beijing driving cycle on the chassis dynamometer. The emission factor average of NMHCs was 0.9 g/km, which was over twice that from the Australian car fleet and 2–4 times that of the American car emission in the 1990s–2000s. The emission profile of Beijing cars showed higher fractions of aromatics and C₄–C₇ HCs, and lower percentages of C₂–C₃ HCs, compared with those of the US car fleet. The average ratio of benzene/toluene for cars tested was 0.5, the average benzene/toluene/ethyl benzene/xylenes (BTEX) ratios were 1/2.2/0.1/1.8, which were consistent with those of the Tanyugou tunnel located in the suburb of Beijing. α -pinene and β -pinene were detected from the exhaust gas on dynamometer for the first time, and had likely similar exhaust emission characteristics with C₂–C₃ HCs and styrene, giving an evidence that air pinenes may be related to human activities. Isoprene was also detected directly. These observations suggest that the procedure regarding pinenes and isoprene as coming from biogenic sources of VOCs in the atmosphere should be applied with great care, especially in the core of the big city like Beijing. The specific reactivity of NMHCs was higher than that of cars of US, and the specific reactivity of volatile aromatic compounds was higher than that of the US SPECIATE database.

Keywords: emission factor, isoprene, pinene, photochemical reactivity, Beijing driving cycle, car