

机动车尾气和非尾气排放多环芳烃及其衍生物的影响因素研究进展

付家祺, 王 婷[✉], 毛洪钧

天津市城市交通污染防治研究重点实验室, 南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071
[✉]通信作者, E-mail: wangting@nankai.edu.cn

摘 要 机动车尾气排放多环芳烃 (PAHs) 及其衍生物主要源于化石燃料的不完全燃烧, 排放特征随燃烧条件和燃料种类变化而有所不同。随着尾气排放控制标准日益严格和新能源汽车的逐渐普及, 非尾气排放污染对交通大气污染的贡献逐年加大。因此, 包括刹车磨损、轮胎磨损、道路扬尘再悬浮和路面磨损在内的非尾气排放过程作为城市环境 PAHs 的重要污染源, 其占比不容忽视。机动车来源 PAHs 及其衍生物的排放特征主要受燃烧条件、路面条件和机动车部件材料种类等多种因素影响。本文对国内外现有的机动车尾气排放以及非尾气排放 PAHs 及其衍生物的数据进行了梳理和总结。总的来说, 对于尾气排放, 严格的排放标准导致 PAHs 及其衍生物排放量降低; 冷启动、加速等工况下, 发动机燃烧效率降低, 排放量增大; 柴油车排放量远高于汽油车; 汽油直喷发动机比气道喷射发动机排放更高; 车辆行驶里程增加排放量增加。且研究发现刹车片化学成分、制动情况、轮胎材料和路面条件等均会影响排放, 具有高度的不确定性, 有待进一步研究。本文旨在分析机动车来源 PAHs 及其衍生物在不同影响因素下的排放特征, 为排放控制技术发展和政策标准制定提供科学依据。

关键词 机动车排放; 多环芳烃; 硝基多环芳烃; 含氧多环芳烃; 尾气排放; 非尾气排放

分类号 X734.2

Research progress on the influencing factors of polycyclic aromatic hydrocarbons and derivatives from vehicle exhaust and non-exhaust emissions

FU Jia-qi, WANG Ting[✉], MAO Hong-jun

Tianjin Key Laboratory of Urban Transport Emission Research, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China
[✉] Corresponding author, E-mail: wangting@nankai.edu.cn

ABSTRACT Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are a group of toxic organic compounds from vehicle emissions. Many PAHs are carcinogenic, teratogenic, mutagenic, and immunotoxic, causing a negative impact on human health and severe damage to the environment and ecosystems. Although PAH derivatives, including nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs) and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (OPAHs), are one to three orders of magnitude lower in concentration than PAH parents, some components are far more mutagenic and carcinogenic than PAH parents. The PAHs and their derivatives in motor vehicle exhaust emission are mainly caused by the incomplete combustion of fossil fuels, and their emission characteristics vary with the combustion conditions and fuel compositions. With the increasingly strict control of exhaust emission standards and the gradual popularization of electric vehicles, non-exhaust emissions have become the main contributors to traffic air pollution. Therefore, as the main source of PAHs in an urban environment, non-exhaust emissions, including brake wear, tire wear, road dust resuspension, and road wear emissions, cannot be ignored in terms of their contribution proportion. The emission characteristics of PAHs and their derivatives from

收稿日期: 2022–08–09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (42177084); 天津市科技支撑重点资助项目 (20YFZCSN01000); 中央高校基本科研业务费资助项目 (63221411)

vehicles are mainly affected by many factors, such as combustion conditions, road conditions, and the types of motor vehicle parts and materials. This paper collates and summarizes the existing data on vehicle exhaust and non-exhaust emissions of PAHs and their derivatives at home and abroad. In general, for exhaust emission, stricter emission standards lead to lower emission of PAHs and their derivatives; under operating modes, including cold start and acceleration, the engine combustion efficiency is reduced, leading to an increase in emission; the emission of diesel vehicles is much higher than that of gasoline vehicles; gasoline direct injection (GDI) exhibits higher PAH emissions than port fuel injection (PFI); and emissions increase with increasing vehicle mileage. At present, studies on the non-exhaust emission of PAHs and their derivatives are lacking. Existing studies find that the chemical composition of brake pads, braking conditions, tire materials, and pavement conditions affect non-exhaust emissions, but these findings have a high degree of uncertainty and need further research. This paper is intended to analyze the emission characteristics of PAHs and their derivatives from motor vehicles under different influence factors to provide a scientific basis for developing emission control technology and formulating policy standards.

KEY WORDS vehicle emission; PAHs; NPAHs; OPAHs; vehicle exhaust; non-exhaust emission

机动车尾气排放是我国乃至全球的主要道路交通污染源之一,且随着全球机动车保有量不断高速增长,机动车尾气排放污染贡献逐渐加大.近年来,新能源汽车技术的逐渐成熟和市场的不断推广,与机动车尾气排放相比,非尾气排放污染已经成为不容忽视的问题.

多环芳烃 (PAHs) 是机动车尾气污染物中的一类具有较大毒性的有机化合物,具有致癌性、致畸性、致突变性和免疫毒性^[1],对人类健康造成极大危害,同时对生态系统造成严重破坏.而 PAHs 的衍生物硝基多环芳烃 (NPAHs) 和含氧多环芳烃 (OPAHs),虽然污染水平比母体低 1~3 个数量级,但部分组分的毒性当量因子远高于 PAHs^[2]. PAHs 及其衍生物主要来自机动车发动机中燃料的热解,同时存在着表面生长和氧化的动态过程^[3],因此发动机缸内燃烧条件的不同,可能会导致排放组分和浓度发生变化.但是,现有研究针对不同影响因素下 PAHs 及其衍生物的排放特征还相对较少.为此,本文主要从排放标准、测试工况、燃料种类、发动机类型、后处理技术、车型与行驶里程、机动车部件材料种类以及路面条件等方面系

统探讨机动车尾气排放和非尾气排放 PAHs 及其衍生物的排放特征.

1 影响机动车尾气排放 PAHs 及其衍生物的因素

1.1 车辆排放标准

目前国际上机动车排放标准以美国、日本、欧洲三大体系为主导.由于其完善的法律法规、健全的运行机制以及严格的排放标准,使欧洲在 20 世纪 90 年代末成为世界领先者.随着美国定义了 2025 年目标的长期愿景以及更加严格的排放标准出台,许多国家开始借鉴美国法规标准^[4].我国的机动车排放标准发展初期以欧洲体系为参考对象和依据,因此出台的国Ⅳ、国Ⅴ法规与欧洲排放标准类似;随后逐渐转向美国的排放法律法规,并在 2020 年实施的国Ⅵ标准限制严于欧Ⅵ排放标准.

表 1 显示了在不同排放标准下汽柴油车排放尾气的 PAHs 环数分布和排放因子的相关研究.这些研究在排放因子数量级上的差异可能由不同工况、燃油以及车辆类型等复杂因素造成.

表 1 不同排放标准下 PAHs 的环数分布及总 PAHs 排放因子^[5,8,10]

Table 1 Distribution of different PAHs rings and emission factors reported in the literature under different emission standards^[5,8,10]

Test cycles	WLTC, Gasoline			CHTC-HT, Diesel		ARTEMIS Urban, Gasoline		
	China III	China IV	China V	China III	China IV	China III	China IV	China V
PAHs at 2-3 rings	4.2%	4.3%	4.4%	80.3%	100.0%	99.5%	100.0%	100.0%
PAHs at 4 rings	27.3%	25.7%	25.1%	19.7%	BDL	0.5%	BDL	BDL
PAHs at 5 rings	44.9%	44.4%	45.2%	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
PAHs at 6 rings	23.6%	25.6%	25.3%	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
ΣPAHs emission factors/(μg·km ⁻¹)	924.655	794.395	744.645	7.1	2.6	225.651	40.502	0.388

Notes: WLTC—Worldwide harmonised light-duty vehicles test cycle; CHTC-HT—China heavy-duty commercial vehicle test cycle for heavy trucks; ARTEMIS Urban—Urban Artemis driving cycle; BDL—Below detection limit.

Zhao 等^[5]选取国 I 至国 V 排放标准的汽油车进行台架实验, 结果表明汽油车尾气排放 PAHs 含量随排放标准的升高明显降低, 最高和最低 PAHs 排放因子分别为国 I 和国 V 的 1, 206.87 和 790.70 $\mu\text{g}\cdot\text{km}^{-1}$ 。其中苯并 [g, h, i] 芘 (BghiP)、二苯并 [ah] 蒽 (DahA) 和苯并 [k] 荧蒽 (BkF) 为 PAHs 排放总量贡献最大三种 PAHs; 对于 NPAHs, 其排放因子变化与 PAHs 类似, 国 I 至国 V 的 PAHs 排放因子分别为 28.74、27.29、20.42、17.55 和 16.68 $\mu\text{g}\cdot\text{km}^{-1}$ 。这是由于部分 NPAHs 由母体 PAHs 与 NO_x 的二次反应生成。Zheng 等^[6]对汽油车 PAHs 排放因子研究结果显示国 IV 和国 V 相对于国 III 减少了 49%~93%, 并且总 PAHs 排放量相当均匀地分布在 3~6 环之间。

在欧洲排放标准汽油车尾气排放 PAHs 研究中, Lin 等^[7]发现, 与欧 III 和欧 IV 相比, 车辆排放的 2、4、6 和 7 环的 PAHs 占比在欧 V 和欧 VI 中减少, 而欧 V 汽油车中, 3 环和 5 环的 PAHs 呈上升趋势, 总 PAHs 中 2~3 环 (萘 (NAP)、苊烯 (ACY)、苊 (ACE)、芴 (FLU)、菲 (PHE) 和蒽 (ANT) 贡献为 66.6%。这与 Alves 等^[8]研究结果相似, PAHs 排放量欧 III>欧 IV>欧 V, 欧 V 车 2~3 环 PAHs 较 IV 稍高, 4~6 环 PAHs 均在检测限以下, 且 2~4 环 PAHs 总是占主导地位。

不同排放标准下柴油车尾气排放 PAHs 含量变化与汽油车结果一致。Zerboni 等^[9]对欧 III 和欧 VI 柴油车尾气颗粒 PAHs 含量进行测量, 欧 III 总 PAHs (394 $\text{ng}\cdot\text{mg}^{-1}$) 含量高于欧 VI 样品 (261 $\text{ng}\cdot\text{mg}^{-1}$), 且二者含量最丰富 PAHs 为 PHE。Chen 等^[10]通过二维气相色谱飞行时间质谱 (GC×GC-ToF-MS) 测量国 IV 和国 VI 车辆的 PAHs 排放因子分别 19.2±21.1 $\mu\text{g}\cdot\text{km}^{-1}$ 和 2.6±1.3 $\mu\text{g}\cdot\text{km}^{-1}$, 超过 90% 的 3 环和 4 环 PAHs 分布于气相。Cao 等^[11]进行车载实验, 中型柴油车从国 III 到国 IV, 排放标准的变化发现 PAHs 排放因子有明显的降低趋势, 气相 PAHs 占总 PAHs 总量的 56%~89%; NPAHs 气相约占 97%, 气相 NPAHs 中 4 环 (1, 3-硝基芘, 1, 3-NPYR) 成分最为丰富, 平均贡献约为 84.9%。

因此, 机动车排放标准对车辆尾气 PAHs 及其衍生物排放量的降低起到重要作用, 是排放控制要求最基本的底线。各国政府根据各国国情和民众意愿加强了排放控制标准。中国为在改善空气质量、保护生态环境、构建人类命运共同体上做出表率, 对机动车污染物排放标准日益严格, 同时也得到了较为满意的整改效果。

1.2 车辆行驶工况

在欧洲, 新欧洲驾驶循环 (NEDC) 一直沿用至今, 而美国则通过联邦测试程序 75 (FTP75) 进行测试, 自 2000 年以来, 通过增加补充周期和加入低温循环, 这组测功机测试周期确保了与现实驾驶更密切的关系, 而 NEDC 实验室结果和现实之间的差距自 21 世纪初以来一直在扩大, 因此全球协调轻型车辆测试程序 (WLTP) 在 2017 年 9 月至 2021 年初之间逐步取代前者。但美国环保署在 2010 年表明不采用该程序, 欧盟、日本、印度和韩国等国仍将 WLTP 作为基准。同时从 2020 年起, 中国采用了 WLTP 进行乘用车认证测试^[4]。WLTP 对 NEDC 的基本变化包括: 相对较长、更高的速度和更短暂的驾驶周期; 略低的环境温度以及测试程序的一些变化^[12]。

Zheng 等^[6]在 WLTC 和 NEDC 两种循环下采集尾气排放颗粒物, WLTC 下所测得 3 环 PAHs 排放量较 NEDC 略有下降 (4%~9%), 然而, 4、5 和 6 环物种的排放量均有所增加; 同时在冷启动下 WLTC 的 PAHs 排放量分别是热启动的 1.1~17 倍; 比较 WLTC 中速段和 WLTC 高速段时发现, 高速驱动条件会导致更高的燃烧压力和温度, 从而减少 PAHs 前驱体 (如乙炔、乙烯) 的产生, 并有利于 PAHs 化合物向烟灰颗粒的生长趋势。Kostenedou 等^[13]研究发现, 在 Artemis 欧洲驾驶循环的不同阶段中, 热启动中的 PAHs 浓度略低于冷启动, PAHs 排放主要在冷启动城市循环 (ArtUrb) 的最初几分钟和高速公路循环的加速期, 2~4 环 PAHs 均占主导地位。Alves 等^[8]之前的研究也得出了相似的结果, 机动车在冷启动 ArtUrb 和道路驾驶循环 (ArtRoad) 条件下 PAHs 排放量最高。在中国重型卡车/商用车试验循环 (CHTC-HT) 中, Chen 等^[10]在没有后处理装置的国 IV 型车辆冷启动条件下颗粒相 PAHs 排放更高; 对于配备了柴油颗粒物过滤器 (DPF) 的国 VI 车辆, 颗粒相 PAHs 从冷启动到热启动条件变化很小, 无论冷启动和热启动条件如何, DPF 都能有效地降低 PAHs 排放。Wang 等^[14]采用冷启动瞬态、热启动瞬态、怠速和稳态四个驱动周期对柴油车进行测试, 稳态循环中平均总 PAHs 排放因子为 0.0834±0.146 $\text{mg}\cdot\text{km}^{-1}$, 低于冷启动 (0.180±0.303 $\text{mg}\cdot\text{km}^{-1}$) 和热启动 (0.239±0.310 $\text{mg}\cdot\text{km}^{-1}$) 循环, 所有驾驶周期中收集到的 PAHs 均以 4 环和 5 环为主 (PYR、苯并 [a] 蒽 (BaA)、C-HR、苯并 [k] 荧蒽 (BbF)、BkF 和苯并 [a] 荧蒽 (BaF) 等)。总的来说, 低温启动下发动机燃烧效率降低,

有利于不完全燃烧过程中 PAHs 前体的形成, 使 PAHs 排放量增加。

对于机动车负荷对排放的影响, An 等^[15]通过台架实验发现, 在 $2000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下, 随着发动机从低负荷 (扭矩保持在 $60 \text{ N} \cdot \text{m}$) 到高负荷 (扭矩保持在 $120 \text{ N} \cdot \text{m}$), PAHs 排放量逐渐增加, 气相中 NAP ($90 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 增加到 $200 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)、PHE ($3 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 增加到 $8.7 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)、FLT ($0.4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 增加到 $0.8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) 和 PYR ($0.1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 增加到 $0.6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) 浓度显著增加, 颗粒相 4 环 PAHs 中 BbF ($0.55 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 增加到 $0.87 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) 和 BghiP ($0.45 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 增加到 $0.65 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) 质量浓度变化明显。同样, Arias 等^[16]在高负荷 ($2,400 \text{ min}^{-1}$, $90 \text{ N} \cdot \text{m}$) 下检测到柴油车尾气中总 PAHs 排放量较低负荷 (1750 min^{-1} , $71 \text{ N} \cdot \text{m}$) 高, 且 PAHs 以 3 和 4 环为主存在于气相, 毒性较高的, DBaP 和 BaP 存在于颗粒相。Li 等^[17]分别对柴油车发动机在 20%、50% 和 80% 负荷下尾气排放 PAHs 及其衍生物排放特征进行研究, PAHs 总排放量在低负荷和高负荷下高, 在中负荷下低 (低中高分别在 $372 \sim 890$ 、 $274 \sim 745$ 和 $364 \sim 913 \mu\text{g} \cdot \text{kWh}^{-1}$ 之间), NPAHs 变化与 PAHs 类似, OPAHs 排放量则随发动机负荷的增加呈升高趋势。这是由于在低负荷下, 较低的发动机燃烧效率使燃料中 PAHs 燃烧不完全从而残留更多; 过高负荷下, 有利于 PAHs 前体的形成, 导致 PAHs 排放量增加。Geldenhuyts 等^[18]采用欧 II 标准发动机, 通过二维气相色谱飞行时间质谱 (TD-GC $\subseteq$ GC-ToF-MS) 分析发现, 发动机在最大功率模式下 PAHs 浓度明显高于怠速模式 (33.9 和 $6.3 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$); 最大功率模式排放的 PAHs 主要存在于颗粒相, 而怠速模式主要产生气相 PAHs, NAP 是二者的 PAHs 优势组分。

在路况对排放的影响方面, 在实际道路研究中, Cao 等^[11]通过车载实验对非公路和公路路线中柴油车尾气排放 PAHs 和 NPAHs 进行测量, 柴油车在非公路道路上行驶时, 更容易发生不完全燃烧, 导致 PAHs 和 NPAHs 排放增多; 反之在较高速度的驾驶条件下, 由于排气温度的增加将导致化合物更好地氧化, 从而 PAHs 排放更低。然而, 中型柴油车的 PAHs 和 NPAHs 与轻型和重型柴油车呈现相反的结果, 在公路上排放较高。Dhital 等^[19]沿台湾城市 (UR)、郊区 (SU) 和高速公路 (FW) 三条路线, 在正常驾驶行为和攻击性驾驶行为 (快速加速车辆) 下测量真实道路机动车尾气 PAHs 的排放量。总 PAHs 的排放以 4 环 ($57.83\% \sim 83.42\%$) 和 3 环 ($7.07\% \sim 33.65\%$) PAHs 为主; UR 的平均总 PAHs

排放因子分别为 SU 和 FW 的 1.5 倍和 2.4 倍; AG 驱动模式下总 PAHs 的排放因子和总 PAHs 的 BaP 等效毒性分别增加了 128% 和 951%。

因此, 不同运行工况下启动温度、驾驶模式和发动机负荷的变化将导致 PAHs 及其衍生物排放的差异。其根本原因是通过影响发动机的预热、稳定性和缸内温度及压力, 从而降低发动机燃烧效率, 造成燃料不完全燃烧, 促进 PAHs 前体物的形成。

1.3 燃料种类

随着机动车保有量的快速增长和更加严格的排放限值的出现, 可再生能源逐渐成为各个国家未来的研究重点。欧盟指令 2018/2001 将 2030 年运输部门的强制性可再生能源提高到 14%。排放污染物更低的可再生燃料替代化石燃料是一种可行的选择。生物燃料是指从植物油或动物脂肪通过酯交换过程与甲醇获得脂肪酸甲酯的混合物, 由于部分生物燃料存在的堵塞问题以及难存储等问题, 因此当前研究更关注生物燃料的混合, 如生物醇。生物乙醇是目前较为常见的醇类燃料, 但正丁醇具有较高的十六烷数、较高的热值、较低的挥发性、较高的闪点、更好的润滑性和于柴油的混溶性, 使其在运输、储存和燃烧性质方面比乙醇更安全和高效, 因此正丁醇作为混合成分的研究也成为了热点^[20]。

与柴油车相比, 汽油车较重分子量 PAHs 对总 PAHs 的相对贡献增加, 柴油车主要以低分子量 PAHs 为主, 不同研究中柴油和汽油 PAHs 排放因子如图 1 所示。在 Alves 等^[8]的研究中, 柴油尾气颗粒中的 PAHs 主要是 NAP、PHE、PYR 和 FLT, 排放因子分别达 925 、 12.5 、 12.5 和 $4.98 \mu\text{g} \cdot \text{km}^{-1}$; 汽油车尾气中主要的 PAHs 为 NAP、PHE 和 ANT, 最大排放量分别为 223 、 1.21 和 $1.14 \mu\text{g} \cdot \text{km}^{-1}$ 。Perrone 等^[21]也得到了相似的结果, 柴油车和汽油车中 PYR 对总 PAHs 的贡献最高, 分别为 60% 和 23%; 汽油车中 BghiP 是另一种贡献较大的 PAHs (18%), 而其在柴油车的贡献较小 (2%)。

在 Wang 等^[22]进行的不同芳烃含量的汽油燃料 PAHs 排放研究中, 汽油中较高的芳烃含量导致颗粒物和 PAHs 排放量更高, BaP 等效毒性也更高。Huang 等^[23]结果表明, 与 ULSD 相比, 所含芳烃含量更小的瑞典柴油, PAHs 排放量减少了 45% ~ 68%, NPAH 的排放量减少了 50% ~ 58%。

McCaffery 等^[24]将不同比例的乙醇燃料 (E10、E51、E83) 和异丁醇燃料 (iBut55) 与汽油混合发

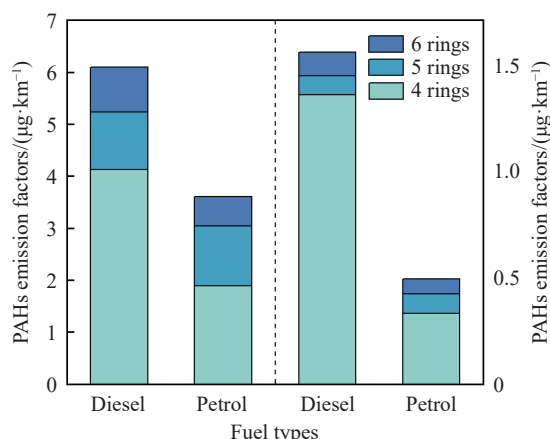
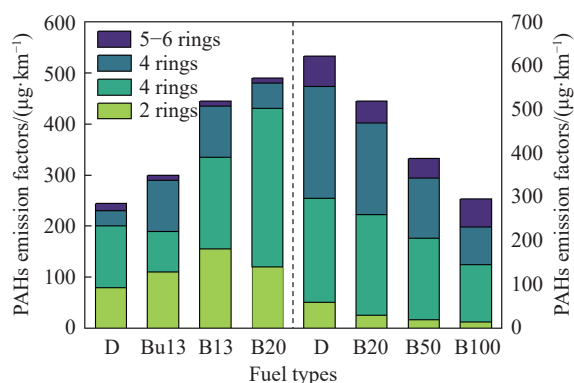


图1 不同燃料类型 PAHs 的环数分布及总 PAHs 排放因子^[8,21]

Fig.1 Distribution of different PAHs rings and emission factors reported in the literature under different fuel types^[8,21]

现,在气相 PAHs 中,醇类燃料的添加使得机动车 PAHs 排放量显著减少;在进气道喷射发动机 (GDI) 中,颗粒相 PAHs 排放量随乙醇含量增加而减少, E51 和 E83 分别比纯汽油减少 58% 和 69%。而芳香族含量和氧含量都比 E51 更低的 iBut55 燃料 PAHs 排放量减少了 39%,说明 PAHs 排放的减少主要是由于燃料中氧含量的增加,而不是芳烃含量的减少而引起的稀释效应。此外,缸内直喷发动机 (PFI) 的测量结果与 GDI 恰恰相反,随着乙醇和异丁醇共混物的增加,总颗粒相 PAHs 排放量逐渐增加。

从图 2 可以看出,在柴油与可再生燃料的混合研究中,结果不尽一致。Arias 等^[16]在清洁超低硫柴油 (ULSD) 中添加丁醇和生物柴油发现,二者的



Notes: D—Diesel; Bu13—The volume fraction of 13% butanol blending with diesel; B13, B20, and B50—The volume fraction of 13%, 20%, and 50% biodiesel blending with diesel, respectively; B100—Biodiesel

图2 不同可再生燃料/柴油混合比 PAHs 的环数分布及总 PAHs 排放因子^[16-17]

Fig.2 Distribution of different PAHs rings and emission factors reported in the literature with diesel, biodiesel and biodiesel/n-butanol blends^[16-17]

加入使芳香族化合物减少,但 PAHs 的总排放量增加, NAP、PHE+ANT 是主要气相 PAHs, PHE+ANT 和 PYR 则是粒子相主要 PAHs,表明燃烧过程中发生了低分子量烃类化合物的热解和热合成过程,生成的自由基结合形成乙炔,通过缩合产物形成芳香环。Yilmaz 等^[25]的研究结果表明,在较高正丁醇与生物柴油 (BBu) 混合比下 PAHs 排放量增加, BBu10、BBu20 和 BBu40 分别为 111 ~ 247、186 ~ 296 和 257 ~ 495 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

Lim 等^[26]同样将 ULSD 与生物柴油混合,发现燃料中生物柴油含量的增加会减少颗粒相 PAHs 的排放, NAP 是含量最高的 PAHs,其次为 FLU、PYR 和 FLT。这与 Li 等^[17]研究一致。与柴油相比,使用 B20、B50 和 B100 的 PAHs 总排放量分别下降了 28.2%、43.2% 和 60.4%,低分子量 PAHs(PHE、PYR、ACE 和 FLU) 是主要的 PAHs 组分; NPAHs 排放量的减少与母体 PAHs 相一致;而较高的氧含量使 B20 和 B50 的 OPAHs 总排放量分别增加了 24.3% 和 51.9%,在 B100 中过量的氧含量抑制了母体 PAHs 的形成,从而其 OPAHs 总排放量仅增加了 8.9%。

1.4 车辆发动机类型

传统的汽油发动机通过将燃料和空气混合在进气系统中并引入气缸,后来演变成进气道喷射 (PFI) 发动机。随着温室气体减排政策和相关目标的提出, PFI 发动机向增压、更高效、更小尺寸的汽油直喷 (GDI) 发动机转变。与 PFI 发动机相比, GDI 发动机具有更高的压缩比和更低的充电温度,从而提供更高的燃油经济性。然而,由于燃料雾化时间和相关的燃料撞击时间缩短,大多数 GDI 发动机产生的颗粒物排放量远高于传统 PFI 发动机,同时也对尾气排放 PAHs 及其衍生物的排放特征带来相关影响^[27-28]。

Zhao 等^[5]对 GDI 和 PFI 发动机汽油车尾气排放 PAHs 及其衍生物含量测量,发现在不同行驶里程下,两种汽油车排放因子最大均为 BghiP 和 DahA,且 GDI 排放因子均明显小于 PFI 汽油车 PAHs 排放因子,表明 GDI 汽油车可降低中、高分子量 PAHs 的排放; NPAHs 排放也呈相似趋势, PFI 汽油车 NPAHs 的排放因子在 6.43 ~ 12.45 $\mu\text{g}\cdot\text{km}^{-1}$, GDI 排放因子在 5.42 ~ 7.95 $\mu\text{g}\cdot\text{km}^{-1}$,均为 4 环 NPAHs 对总量贡献最大。而 McCaffery 等^[24]观察到相反的结果,在使用 E10 汽油中, GDI 的总气相 PAHs 排放量是 PFI 的 5 倍以上,以 NAP 为最主要 PAHs; 颗粒相 PAHs 排放浓度 GDI 也比 PFI 表现

出更高的浓度, 这与烟尘颗粒物排放结果一致, 印证了 PAHs 有助于促进烟尘颗粒物表面生长的观点. 此外, 两种车辆尾气中均含有 OPAHs, 其中贡献最大的是 1, 4-萘醌 (1, 4-NQ) 和蒽醌 (9, 10-ATQ). 这一结论也得到了验证. Kostenidou 等^[13] 实验中 GDI 排放的 PAHs 质量浓度明显高于 PFI, 分别为 1.66 和 0.47 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; Zheng 等^[6] 发现 GDI 车辆 ($4.8 \pm 1.4 \mu\text{g}\cdot\text{km}^{-1}$) 比 PFI 车辆 ($1.6 \pm 1.2 \mu\text{g}\cdot\text{km}^{-1}$) PAHs 排放高 3 倍, 且 PAHs 增长趋势比颗粒物排放量更为显著.

图 3 对比了近年来文献中不同发动机的 PACs 排放因子. 总的来说, GDI 车辆排放的 PAHs 浓度一般远高于 PFI 车辆, 且相比于气相 PAHs, 颗粒相 PAHs 浓度增加更为明显, 说明 GDI 发动机较高的颗粒物排放量是导致 PAHs 排放量增加的主要原因.

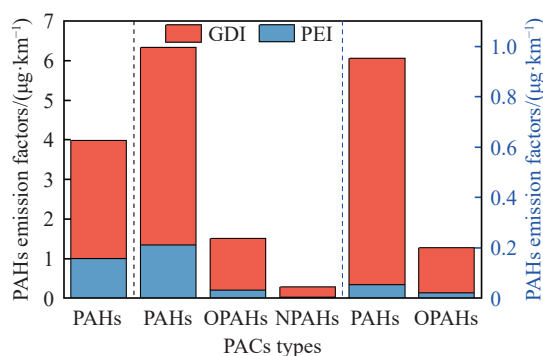


图 3 PFI 和 GDI 发动机的 PACs 的排放因子^[6,13,24]

Fig.3 PACs emission factors reported in the literature from PFI and GDI vehicles^[6,13,24]

1.5 机动车后处理技术

柴油颗粒捕集器 (DPF) 是目前公认的控制柴油废气颗粒排放最有效、相对成熟的装置. 当废气通过 DPF 时, 颗粒物首先被 DPF 捕集, 然后被捕集的颗粒将被氧化并燃烧, 以完成 DPF 的再生^[29], 而柴油氧化催化器 (DOC) 通常用于减少柴油发动机车辆的 CO 和碳氢 (HC) 排放, 二者通常联用以提高污染物转化效率^[30]. 同时, 如前文所提到的, GDI 发动机的颗粒物排放一直是一个显著的缺点. 对此, 许多国家已经对 GDI 车辆的颗粒物和颗粒数排放量实施了严格的规定, 并且对颗粒物减排的研究也在积极地进行着, 其中汽油颗粒捕集器 (GPF) 是减少颗粒排放的主要方法之一. GPF 类似于在柴油车的 DPF 中收集和氧化颗粒物的方法, 但它与 DPF 的规格和再生时间略有不同^[31].

Lim 等^[26] 对比了配备 DPF 与 DOC 的车辆, 配备 DPF 的车辆的 PAHs 排放量的减少量比配备

DOC 的车辆高出 85% 以上, 颗粒相 PAHs 的平均减少量在 48.9% ~ 79.7%. Huang 等^[23] 在探究 DPF 捕集过程和再生过程中 PAHs 及其衍生物的排放中发现, 虽然在 DPF 再生过程中排放量稍有增加, 但 PAHs 和 NPAHs 的排放率仍然比没有配置 DPF 的排放低得多 (83% ~ 99%).

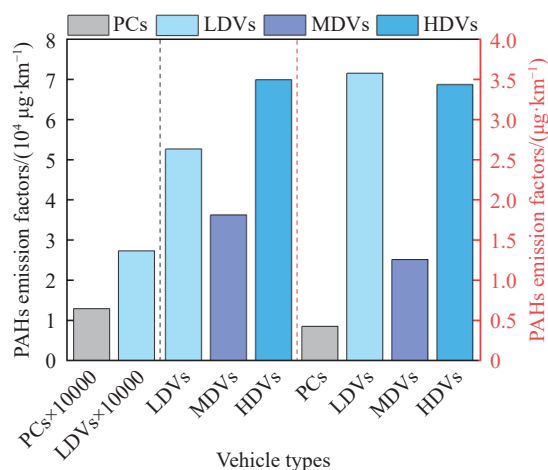
Yang 等^[32] 发现随着 GPF 的应用, 颗粒相 PAHs 排放量总体上都有大幅下降, 两种 GPF 的平均排放量分别为 97% 和 99%; 气相 PAHs 的减少量普遍较低. NAP 是气相和颗粒相中主要的 PAHs. 与母体 PAHs 相似, 两种 GPF 的 NPAHs 总排放量分别减少了 91% 和 77%, 但一些 NPAHs 只在配置了 GPF 的车辆中检测到, 这表明这些 NPAHs 通过选择性硝化反应在 GPF 系统中形成. Muñoz 等^[33] 研究了两种涂有贵金属 (GPF-2、GPF-3) 和两种非涂层 (GPF-1、GPF-4) 的 GPF 对尾气排放的影响, 四个 GPF 一定程度上都降低了 PAHs 的排放, 但只有非涂层的 GPF-1 影响显著. 对于 BaP 排放量, GPF-1 和 GPF-2 和 GPF-3 分别降低了 99%、99% 和 77%; 然而, 经 GPF-4 排放后, PAHs 的排放量甚至更高, PYR 增加 9 倍, FLT 增加 2 倍, 总 PAHs 排放量增加 19 倍, 这可能是 GPF-4 在低温条件下积累了半挥发性 PAHs, 并在高温条件下再次部分释放. 同时在过滤颗粒数方面, GPF-1 效率 (96% ~ 99.8%) 是最好的, 颗粒数排放降低 2 ~ 3 个数量级; GPF-3 和 GPF-4 的过滤效率很差 (60% ~ 79%).

综上所述, 机动车在配置 DPF 和 GPF 尾气后处理装置后能够大幅度降低 PAHs 及其衍生物的排放, 且其降低效果通常与后处理装置的颗粒物过滤效率呈正相关.

1.6 机动车车型与行驶里程

机动车的内部因素如车型 (PCs、LDVs、MDVs、HDVs) 和行驶里程同样对尾气排放 PAHs 及其衍生物有着显著影响.

Perrone 等^[21] 对私家车 (PCs) 和轻型车 (LDVs) 进行台架实验, 以柴油为燃料的 PCs 的 PAHs 排放因子与相同欧洲标准的 LDVs 相当, PCs 和 LDVs 欧 I 车辆 PM_{10} 中 PAHs 含量分别为 0.41 和 0.23 $\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$. Cao 等^[11] 采用轻型、中型、重型柴油车 (LDVs、MDVs 和 HDVs) 进行测试, LDVs、MDVs 和 HDVs 的颗粒相 PAHs 的排放因子分别为 52, 626.6304、36, 214.18955 和 69, 908.82575 $\mu\text{g}\cdot\text{km}^{-1}$, 其中 MDVs 与其他柴油车车型有较大差异. 如图 4 所示, Wang 等^[14] 也有类似发现, 说明车辆尺寸对 PAHs 排放的影响有待进一步研究.



Notes: PCs —Passenger cars; LDVs —Light-duty vehicles; MDVs—Medium-duty vehicles; HDVs—Heavy-duty vehicles.

图4 不同车型的PAHs排放因子^[11,14,21]

Fig.4 PAHs emission factors reported in the literature under different vehicle types^[11,14,21]

Zhao等^[5]探究车辆行驶里程影响因素时发现,行驶里程大于 10^5 km的汽油车总PAHs排放因子更大,并且4环PAHs对总PAHs的贡献增加了1.10~1.23倍,这是由于发动机内部积碳和车辆油耗随行驶里程的增加而增加,从而导致发动机的空气/燃料比下降,造成燃料的不完全燃烧;而不同行驶里程下NPAHs各环数的分布无明显差异.这对于行驶里程大于 10^4 km的汽油车同样适用, Lin等^[7]研究结果显示,行驶里程大于 10^4 km的汽油车,总PAHs的排放因子随行驶里程增加而增大, $2 \leq 10^5$ km后排放因子略微下降.

2 影响机动车非尾气排放PAHs及衍生物的因素

随着机动车尾气控制技术的发展和排放标准的更加严格,交通尾气排放颗粒物已迅速下降.同时,电动汽车的逐步推广以及非尾气排放标准的缺失,使得机动车非尾气排放甚至超过了尾气排放.2020年经济合作与发展组织估计,到2030年,全球乘用车排放的非尾气排放 $PM_{2.5}$ 总量可能较2017年的基线增加53%^[34-35].机动车非尾气排放颗粒物主要有4个方面:刹车磨损、轮胎磨损、道路扬尘再悬浮以及道路磨损.

2.1 刹车磨损

刹车磨损产生在刹车片与盘式制动器或鼓式制动器的摩擦减速过程中.刹车片和制动器分别由摩擦材料和灰口铸铁制成.刹车片按材料成分可分为:非石棉有机材料(NAO)、半金属材料(SM)和低金属材料(LM).NAO刹车片磨损率低和制动

噪声低,但高温下制动性不好,通常作为轻型和小型车辆的刹车片材料. LM刹车片由有机化合物和少量金属成分的混合物制成,具有高摩擦力和良好的高温制动能力,但磨损率高,适用于中型汽车、货车和卡车^[35-36].

刹车磨损在机械摩擦过程中伴随着机械能转化为热能.机械磨损主要产生在 300°C 以下,刹车片和制动器的各种成分以粗颗粒的形式排放;而温度高于 300°C 后,一些热稳定性较低的成分通过热过程或化学过程以细颗粒和超细颗粒的形式释放^[35].

Plachá等^[37]采用LM制动片(含17%的碳质化合物)进行测功机实验,分别在测功机底部和采集管中收集颗粒物进行测量.环境空气中观察到的BaP的极限质量浓度为 $1\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, PM_{10} 中BaP的质量浓度已多次超过环境空气的极限值,以ANT(8, 130 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、PYE(7, 978 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、PHE、NAP、BghiP、茚并[g, h, i]芘(IncdP)为主.

对于不同制动循环下不同材料刹车片的PAHs排放差异,Alves等^[38]研究结果表明,刹车片NAO1和NAO2显示出完全不同的PAHs排放模式:NAO1在最平稳的制动循环中没有检测到PAHs,但NAO2在相同的测试运行下中产生了最高的PAHs颗粒质量分数(接近 $140\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$),推测可能是由于虽然NAO1与NAO2刹车片属于同一类,但它们可能含有显著不同的有机材料,同理二者在不同制动循环下PAHs含量变化也不一致.此外,LM与NAO材料排放PAHs主要组分均为FLU,其次为PHE和ACE.

2.2 轮胎磨损

轮胎的成分主要是有机材料组成.然而,与制动系统类似,轮胎的具体组成在车辆类型和制造商之间差异很大,除橡胶本身外,还可以添加填料、强化剂、加工辅助剂、加速剂和缓凝剂、粘合剂和活化剂.欧盟指令2005/69/EC对含PAHs填充油在橡胶制造中的使用进行了规定,并用低含量PAHs替代品替代.2010年1月1日以后生产的新轮胎或用于翻新的轮胎胎面不得含有任何PAHs浓度超过某些阈值的填充油^[36].

轮胎磨损是由于车轮与路面之间的接触产生的剪切力和摩擦力从而使轮胎磨损颗粒排放或挥发.轮胎磨损颗粒的产生取决于各种因素,包括驾驶方式、轮胎材料、路面状况以及环境温度、降水和湿度等^[34].由于发生了热化学变化以及路面磨损颗粒的混合,轮胎磨损颗粒往往与原始轮胎材

料所含 PAHs 组分不同.

2.2.1 轮胎类型

Alves 等^[39]测定两种夏季轮胎排放颗粒物 PAHs 含量, 轮胎之间的 PAHs 含量在不同的制造商之间差异显著, 主要的 PAHs 组分是 NAP, 同时存在于气相和颗粒相中, PM₁₀ 中富含 FLT、CHR、PYR 和 PHE. 人工磨损轮胎碎屑中以 CHR、PYR、BaP 和 BghiP 为主. PM₁₀ 中 NAP、ACE、PHE、FLT 和 BkF 含量是轮胎碎屑中含量的 10 倍以上.

Wu 等^[40]选择 17 种国内外品牌轮胎进行磨损并检测 20 种 PAHs, 同样发现 PAHs 含量在不同品牌下有显著差异, 国外品牌轮胎 PAHs 含量略高于国内, 而其主要贡献 PAHs 环数略低于国内品牌. 总 PAHs 含量在 12.13 ~ 433.64 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间变化, 其中 4 环 PAHs 如 PYR、CHR 和 FLT 贡献最大, 其次是 3 环和 5 环 PAHs 如 PHE 和 BaP.

Sadiktsis 等^[41]分别对不同制造商的夏季轮胎和冬季轮胎颗粒进行提取, 分析发现同一制造商的夏季轮胎 PAHs 含量总是低于镶钉和不镶钉的冬季轮胎. Nokian 品牌的冬季轮胎的 PAHs 含量比夏季轮胎高出 300% 以上; Bridgestone 品牌的镶钉冬季轮胎的 PAHs 含量比夏季轮胎高约 27%.

2.2.2 行驶里程

Aatmeeyata 等^[42]探究了行驶里程对轮胎磨损颗粒排放 PAHs 浓度的影响, 非尾气排放大颗粒物 (直径大于 40 μm)LPNE 排放量中多环芳烃的浓度随累积公里运行呈线性增加. 轮胎中只含有 PHE、FLU、PYR 和 BghiP、ANT、BbF、BkF 和 BaP 均低于检测限; PYR 的含量最高 ($30 \pm 4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), 其次是 BghiP ($17 \pm 2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), 总 PAHs 为 $53.8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. PHE 和 FLU 的增长大于 BghiP 和 PYR, 由于轮胎排放 PAHs 的机制是通过挥发和产生轮胎磨损碎片, PHE 和 FLU 的波动性高于 BghiP 和 PYR, 因此 PHE 和 FLU 同时通过这两种机制产生.

2.2.3 路面类型

Kreider 等^[43]分别收集道路扬尘 (RP)、轮胎磨损颗粒 (TWP) 以及胎面颗粒 (TP), TWP 和 TP 之间 PAHs 的分布有所不同, TWP 中 PHE (1.66×10^{-6})、PYR (4.77×10^{-6})、BghiP (3.22×10^{-6}) 和 FLT (0.98×10^{-6}) 为主要 PAHs 组分, TP 以 PHE (1.21×10^{-6})、ACE (1.24×10^{-6})、BaA (2.87×10^{-6})、BghiP (1.77×10^{-6})、CHR (2.95×10^{-6}) 和 FLT (1.62×10^{-6}) 为主. 这是由于 TWP 是在由标准化的沥青质量分数为 6.1% 的沥青混凝土路面进行收集, 沥青中所含 PAHs 可能在车辆行驶过程中被释放出来.

2.3 路面磨损

路面通常由混凝土或沥青基铺成, 后者主要由质量分数为 95% 矿物骨料和 5% 沥青组成. 当轮胎与路面机械摩擦时产生路面磨损颗粒, 路面沥青材料的转化也是形成原因之一. 路面磨损颗粒通常与轮胎路面磨损颗粒内部混合排放, 因此在现场或真实实验室条件下测量的轮胎磨损颗粒尺寸光谱可以很好地反映路面磨损. 此外, 直接磨损排放 (轮胎、刹车或道路磨损) 和再悬浮磨损排放很难区分, 因此其对大气 PM 水平的相对贡献也不易区分^[35].

2.4 道路扬尘再悬浮

道路扬尘通常由刹车磨损颗粒、轮胎磨损颗粒以及路面磨损颗粒混合组成, 另外还可能源于周围环境中的粉尘如建筑工地、裸露土壤、大气沉积物和车辆带入的灰尘等. 因此, 道路扬尘再悬浮是一个复杂的过程, 受道路扬尘负荷、路面纹理、交通条件以及气象、温度和湿度等环境条件因素的影响, 并且很大程度上因时间和空间而异^[44].

Alves^[45]等在葡萄牙 5 个主要道路采集大气颗粒物, 在其他道路样品中, 只检测到 5 种 PAHs, 总共不到 $10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 而在马加尔海斯大道 (Fernão de Magalhães Avenue) 采集的样品中观察到最高的 PAHs 含量 2, 321 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 在该道路上由于红绿灯和斑马线较多, 机动车刹车非常频繁, 导致内燃机效率低下, 从而导致 PAHs 的排放增加; 同时, 其周围还分布较多餐饮区和居住区. 这说明道路扬尘中 PAHs 的含量不仅取决于交通量, 还取决于其流动性和周围环境中的其他燃烧源.

Demir 等^[46]收集道路扬尘并在高纯度氮气流下重新悬浮, 对碳组分比值进行分析, 确定道路扬尘样品的排放源. 在元素碳 (EC) 各组分与道路扬尘中 PAHs 浓度的相关性分析后发现, EC1 ($r = 0.64$)、EC2 ($r = 0.81$) 和 EC3 ($r = 0.63$) 与 PAHs 浓度存在很强的相关性, EC1 ~ EC3 可能来自于非尾气排放 (车辆的机械部件、刹车磨损和轮胎磨损), 其中, EC2 对道路扬尘样品中的 EC 浓度有很大的贡献 (分布在 40% 以上), 道路扬尘样品中以刹车排放的非废气排放为主.

Kreider 等^[43]实验表明, 非轮胎源在道路扬尘中占主要贡献. 胎面颗粒和轮胎磨损颗粒分别占道路扬尘的 5% 和 4%, 道路扬尘中 PAHs 的含量显著高于胎面和轮胎磨损颗粒 ($p < 0.005$).

因此, 不同地区的道路扬尘组成成分和分布特征与当地天气环境、车队组成以及道路条件等

因素紧密相关。应根据当地相关排放系数制定排放清单,以确定道路扬尘对大气污染的具体贡献。

3 结论

影响机动车尾气排放 PAHs 及其衍生物的相关因素可分为:

(1) 随着排放标准的严格,机动车尾气 PAHs 及其衍生物排放量大大降低,排放标准在控制汽车污染物排放上具有强有力的执行力。汽油车以 2 环和 3 环 PAHs 为主,随排放标准严格 3 环 PAHs 占比略有增加;柴油车以 5 环和 6 环 PAHs 为主,5 环 PAHs 贡献随排放标准的严格逐渐增大。

(2) 机动车在冷启动、瞬态启动、加速阶段、攻击性驾驶行为和高负荷下,由于发动机燃烧效率降低,有利于 PAHs 前体的形成,PAHs 及其衍生物排放量增大。应树立驾驶人员正确安全的开车习惯,从行车启动、油门以及车速控制上减少污染物的排放。

(3) 柴油车通常以低分子量 PAHs 如 NAP、PHE 等为主,排放量远大于汽油车。汽油车高分子量 PAHs 的贡献较柴油车更大,其中 BghiP 可作为汽油车排放的标志物。可再生燃料的添加使 PAHs 和 NPAHs 排放减少主要源于燃料含氧组分的增加,同时这也使 OPAHs 排放量增加。然而对于丁醇混合燃料在 PAHs 的影响上没有达成共识,有研究发现正丁醇与生物柴油的混合可能会增加 PAHs 排放。

(4) 与 PFI 发动机相比,GDI 发动机 PAHs 排放与其颗粒物排放呈类似的增加趋势。DPF、GPF 等机动车尾气后处理装置能明显减少颗粒相 PAHs 的排放。

(5) 不同行驶里程和车型差异对 PAHs 及其衍生物排放存在一定影响。车辆 PAHs 及其衍生物排放量随行驶里程增加而增加;柴油 PCs 和 LDVs 在 PAHs 排放因子上无明显差异,与 LDVs 和 HDVs 相比,中型尺寸的柴油车 PAHs 排放因子略低。通过对机动车定期维护保养能有效减少车辆零件损耗和对环境的污染。

影响机动车非尾气排放 PAHs 及其衍生物的相关因素可分为:

(1) 刹车磨损排放 PAHs 及其衍生物主要来自于刹车片有机组分的高温和高压反应。不同化学成分的刹车片排放刹车磨损颗粒成分存在一定差异,且不同刹车片在不同制动情况下 PAHs 浓度变化趋势也不尽相同。

(2) 与刹车磨损类似,轮胎磨损颗粒受轮胎材料、车辆驾驶以及路面条件等影响,其排放 PAHs 通过挥发和轮胎磨损两个机制产生。轮胎磨损颗粒 PAHs 中 PYE 和 PHE 是贡献较大的化合物。

(3) 道路扬尘包括刹车磨损颗粒、轮胎磨损颗粒、路面磨损颗粒以及其他沉积在道路上的颗粒。交通状况、车队组成、道路条件、大气降水和道路清扫以及外部污染源存在导致其具有高度的不确定性,使得更新当地的排放系数制定排放清单成为必要。

(4) 相比于机动车尾气排放 PAHs 及其衍生物,非尾气排放研究较为缺乏,与尾气排放相比其对 PAHs 及其衍生物排放的贡献相对较小,其排放特征和影响因素有待进一步研究。

参 考 文 献

- [1] Patel A B, Shaikh S, Jain K R, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, toxicity, and remediation approaches. *Front Microbiol*, 2020, 11: 562813
- [2] Bandowe B A M, Meusel H. Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (nitro-PAHs) in the environment-A review. *Sci Total Environ*, 2017, 581-582: 237
- [3] Xu Y Z, Zhang J, Yuan L M, et al. Sewage treatment based on plasma technology. *Res Explor Lab*, 2021, 40(4): 66 (许允之, 章金, 袁丽梅, 等. 基于等离子体技术的污水处理. 实验室研究与探索, 2021, 40(4): 66)
- [4] Hooftman N, Messagie M, van Mierlo J, et al. A review of the European passenger car regulations-Real driving emissions vs local air quality. *Renew Sustain Energy Rev*, 2018, 86: 1
- [5] Zhao T, Yang L X, Huang Q, et al. PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and nitrated-PAHs (NPAHs) emitted by gasoline vehicles: Characterization and health risk assessment. *Sci Total Environ*, 2020, 727: 138631
- [6] Zheng X, Zhang S J, Wu Y, et al. Measurement of particulate polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from gasoline light-duty passenger vehicles. *J Clean Prod*, 2018, 185: 797
- [7] Lin Y C, Li Y C, Shangdiar S, et al. Assessment of PM_{2.5} and PAH content in PM_{2.5} emitted from mobile source gasoline-fueled vehicles in concomitant with the vehicle model and mileages. *Chemosphere*, 2019, 226: 502
- [8] Alves C A, Barbosa C, Rocha S, et al. Elements and polycyclic aromatic hydrocarbons in exhaust particles emitted by light-duty vehicles. *Environ Sci Pollut Res*, 2015, 22(15): 11526
- [9] Zerbini A, Rossi T, Bengalli R, et al. Diesel exhaust particulate emissions and *in vitro* toxicity from Euro 3 and Euro 6 vehicles. *Environ Pollut*, 2022, 297: 118767
- [10] Chen T, Zheng X, He X, et al. Comprehensive characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from heavy-duty diesel vehicles utilizing GC × GC-ToF-MS. *Sci Total Environ*, 2022,

- 833: 155127
- [11] Cao X Y, Hao X W, Shen X B, et al. Emission characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons from diesel trucks based on on-road measurements. *Atmos Environ*, 2017, 148: 190
 - [12] Agarwal A K, Mustafi N N. Real-world automotive emissions: Monitoring methodologies, and control measures. *Renew Sustain Energy Rev*, 2021, 137: 110624
 - [13] Kostenidou E, Martinez-Valiente A, R'Mili B, et al. Technical note: Emission factors, chemical composition, and morphology of particles emitted from Euro 5 diesel and gasoline light-duty vehicles during transient cycles. *Atmos Chem Phys*, 2021, 21(6): 4779
 - [14] Wang B, Lau Y S, Huang Y H, et al. Chemical and toxicological characterization of particulate emissions from diesel vehicles. *J Hazard Mater*, 2021, 405: 124613
 - [15] An Y Z, Teng S P, Pei Y Q, et al. An experimental study of polycyclic aromatic hydrocarbons and soot emissions from a GDI engine fueled with commercial gasoline. *Fuel*, 2016, 164: 160
 - [16] Arias S, Molina F, Palacio R, et al. Assessment of carbonyl and PAH emissions in an automotive diesel engine fueled with butanol and renewable diesel fuel blends. *Fuel*, 2022, 316: 123290
 - [17] Li X L, Zheng Y, Guan C, et al. Effect of biodiesel on PAH, OPAH, and NPAH emissions from a direct injection diesel engine. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2018, 25(34): 34131
 - [18] Geldenhuys G, Wattrus M, Forbes P B C. Gas and particle phase polycyclic aromatic hydrocarbon emission factors from a diesel vehicle engine: Effect of operating modes in a developing country context. *Atmos Environ X*, 2022, 13: 100158
 - [19] Dhital N B, Wang S X, Lee C H, et al. Effects of driving behavior on real-world emissions of particulate matter, gaseous pollutants and particle-bound PAHs for diesel trucks. *Environ Pollut*, 2021, 286: 117292
 - [20] Fernández-Rodríguez D, Lapuerta M, German L. Progress in the use of biobutanol blends in diesel engines. *Energies*, 2021, 14(11): 3215
 - [21] Perrone M G, Carbone C, Faedo D, et al. Exhaust emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons, n-alkanes and phenols from vehicles coming within different European classes. *Atmos Environ*, 2014, 82: 391
 - [22] Wang Y H, Zheng R, Qin Y H, et al. The impact of fuel compositions on the particulate emissions of direct injection gasoline engine. *Fuel*, 2016, 166: 543
 - [23] Huang L, Bohac S V, Chernyak S M, et al. Effects of fuels, engine load and exhaust after-treatment on diesel engine SVOC emissions and development of SVOC profiles for receptor modeling. *Atmos Environ*, 2015, 102: 228
 - [24] McCaffery C, Durbin T D, Johnson K C, et al. The effect of ethanol and iso-butanol blends on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from PFI and GDI vehicles. *Atmos Pollut Res*, 2020, 11(11): 2056
 - [25] Yilmaz N, Davis S M. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) formation in a diesel engine fueled with diesel, biodiesel and biodiesel/n-butanol blends. *Fuel*, 2016, 181: 729
 - [26] Lim C, Lee J, Hong J, et al. Evaluation of regulated and unregulated emissions from a diesel powered vehicle fueled with diesel/biodiesel blends in Korea. *Energy*, 2014, 77: 533
 - [27] Giechaskiel B, Joshi A, Ntziachristos L, et al. European regulatory framework and particulate matter emissions of gasoline light-duty vehicles: A review. *Catalysts*, 2019, 9(7): 586
 - [28] Raza M, Chen L F, Leach F, et al. A review of particulate number (PN) emissions from gasoline direct injection (GDI) engines and their control techniques. *Energies*, 2018, 11(6): 1417
 - [29] Wang Z B, Liu P, Li H M, et al. The development of diesel particulate filter technology. *IOP Conf Ser:Earth Environ Sci*, 2021, 632(3): 032012
 - [30] Zhang Z Q, Ye J D, Tan D L, et al. The effects of Fe₂O₃ based DOC and SCR catalyst on the combustion and emission characteristics of a diesel engine fueled with biodiesel. *Fuel*, 2021, 290: 120039
 - [31] Jang J, Lee J, Choi Y, et al. Reduction of particle emissions from gasoline vehicles with direct fuel injection systems using a gasoline particulate filter. *Sci Total Environ*, 2018, 644: 1418
 - [32] Yang J C, Roth P, Durbin T D, et al. Gasoline particulate filters as an effective tool to reduce particulate and polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from gasoline direct injection (GDI) vehicles: A case study with two GDI vehicles. *Environ Sci Technol*, 2018, 52(5): 3275
 - [33] Muñoz M, Haag R, Zeyer K, et al. Effects of four prototype gasoline particle filters (GPFs) on nanoparticle and genotoxic PAH emissions of a gasoline direct injection (GDI) vehicle. *Environ Sci Technol*, 2018, 52(18): 10709
 - [34] Harrison R M, Allan J, Carruthers D, et al. Non-exhaust vehicle emissions of particulate matter and VOC from road traffic: A review. *Atmos Environ*, 2021, 262: 118592
 - [35] Piscitello A, Bianco C, Casasso A, et al. Non-exhaust traffic emissions: Sources, characterization, and mitigation measures. *Sci Total Environ*, 2021, 766: 144440
 - [36] Wei L, Choy Y S, Cheung C S. A study of brake contact pairs under different friction conditions with respect to characteristics of brake pad surfaces. *Tribol Int*, 2019, 138: 99
 - [37] Plachá D, Vaculik M, Mikeska M, et al. Release of volatile organic compounds by oxidative wear of automotive friction materials. *Wear*, 2017, 376-377: 705
 - [38] Alves C, Evtugina M, Vicente A, et al. Organic profiles of brake wear particles. *Atmos Res*, 2021, 255: 105557
 - [39] Alves C A, Vicente A M P, Calvo A I, et al. Physical and chemical properties of non-exhaust particles generated from wear between pavements and tyres. *Atmos Environ*, 2020, 224: 117252
 - [40] Wu L, Zhang X F, Men Z Y, et al. The chemical component characteristics of vehicle tire wear particles. *China Environ Sci*, 2020, 40(4): 1486

- (吴琳, 张新峰, 门正宇, 等. 机动车轮胎磨损颗粒物化学组分特征研究. 中国环境科学, 2020, 40(4): 1486)
- [41] Sadiktsis I, Bergvall C, Johansson C, et al. Automobile tires-a potential source of highly carcinogenic dibenzopyrenes to the environment. *Environ Sci Technol*, 2012, 46(6): 3326
- [42] Aatmeeyata, Sharma M. Polycyclic aromatic hydrocarbons, elemental and organic carbon emissions from tire-wear. *Sci Total Environ*, 2010, 408(20): 4563
- [43] Kreider M L, Panko J M, McAtee B L, et al. Physical and chemical characterization of tire-related particles: Comparison of particles generated using different methodologies. *Sci Total Environ*, 2010, 408(3): 652
- [44] Fussell J C, Franklin M, Green D C, et al. A review of road traffic-derived non-exhaust particles: Emissions, physicochemical characteristics, health risks, and mitigation measures. *Environ Sci Technol*, 2022, 56(11): 6813
- [45] Alves C A, Evtugina M, Vicente A M P, et al. Chemical profiling of PM₁₀ from urban road dust. *Sci Total Environ*, 2018, 634: 41
- [46] Demir T, Karakaş D, Yenisoy-Karakaş S. Source identification of exhaust and non-exhaust traffic emissions through the elemental carbon fractions and Positive Matrix Factorization method. *Environ Res*, 2022, 204: 112399