

# 汽油车非常规污染物排放特性研究

游秋雯<sup>1</sup>, 葛蕴珊<sup>1\*</sup>, 尤可为<sup>2</sup>, 王军方<sup>1</sup>, 何超<sup>1</sup>

(1. 北京理工大学汽车动力性与排放测试国家专业实验室, 北京 100081; 2. 中国汽车技术研究中心, 北京 100070)

**摘要:** 选择 3 种不同排量的典型汽油车, 基于国 III 标准的轻型车排放测试循环, 用 SKC 采样泵和 2, 4-DNPB/Tenax TA 采样管采集尾气中的非常规污染物, 利用高效液相色谱仪和热脱附气相色谱质谱联用仪分析汽油车排放中醛酮类化合物和挥发性有机物的组成及含量, 同时利用电子低压冲击仪研究了其颗粒物排放的粒径和质量浓度分布特征。结果表明, 不同汽油车之间非常规污染物的比排放值有较大差异, 3 辆汽油车总醛酮比排放量为 36.44、16.71、10.43 mg/km, TVOC 分别为 155.39、103.75、42.29 mg/km。排放的醛酮化合物中甲醛、乙醛、丙烯醛、丙酮和环己酮的检出含量较高, 占总醛酮量的 77.9%~89.7%, 且绝大部分为有毒有害物质; 废气中挥发性有机物绝大部分为芳香烃和烷烃, 分别占总数的 31.6%~39.2% 和 23.1%~27.9%, 其中又以芳香烃类化合物甲苯、二甲苯和苯的检出含量最高, 平均占 TVOC 的 16.68%、16.87% 和 5.23%; 其颗粒物排放以超细颗粒物(< 100nm) 为主, 高速工况下排放的颗粒物明显多于低速和中速工况。

**关键词:** 汽油车; 醛酮化合物; 挥发性有机物; 颗粒物; 粒径分布

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0253-3301(2009)02-0335-07

## Unregulated Emissions from the Gasoline Vehicle

YOU Qiu-wen<sup>1</sup>, GE Yun-shan<sup>1</sup>, YOU Ke-wei<sup>2</sup>, WANG Jun-fang<sup>1</sup>, HE Chao<sup>1</sup>

(1. National Laboratory of Auto Performance & Emission Test, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. China Automotive Technology & Research Center, Beijing 100070, China)

**Abstract:** Based on the emission test cycle of China National Regulation Stage III, the aldehyde and alkone emissions and VOCs emissions of three typical gasoline cars were studied with HPLC and TD-GC/MS and the exhausted particulates number and mass concentration were researched using ELPI. The results indicate that the unregulated emissions of different cars is diverse changed, the brake specific emission of the carbonyls in three cars are 36.44, 16.71 and 10.43 mg/km respectively and TVOC are 155.39, 103.75 and 42.29 mg/km respectively. Formaldehyde, acetaldehyde, acrolein, acetone and cyclohexanone are the main compounds in gasoline cars exhaust, which accounted for 77.9%~89.7% of total carbonyl compounds. Aromatic hydrocarbons and alkane are the main part of VOCs, the detected number of which is occupied 31.6%~39.2% and 23.1%~27.9% of VOCs. Toluene, xylene and benzene have high concentration, which are occupied 16.68%, 16.87% and 5.23% of TVOC in average. Ultra-fine particles (< 100 nm) dominate the particulates emission. Exhausted particulate number of high speeds is higher than that of slow and medium speeds.

**Key words:** gasoline vehicle; carbonyls; VOCs; particulates; size distribution

汽油车排放的非常规污染物主要包括醛酮类化合物、各种可挥发性有机物质(VOCs)以及包含多环芳烃(PAHs)的颗粒物等。近几年,国内外对汽油车排放特性作了许多研究<sup>[1-7]</sup>,指出汽油车有害排放主要包括 HC、CO、NO<sub>x</sub> 和少量 PM,但这些研究大都集中在常规排放特性上,对其非常规排放的研究较少。而这些非常规污染物质通常具有强烈的致癌和促癌性,对人类健康、动植物生长具有极大的危害性。美国、日本等发达国家已经把一些醛酮化合物列入重点污染物名单中<sup>[8]</sup>;VOCs 如苯类、芳烃类物质,会使人引起慢性中毒<sup>[9-11]</sup>;Morin 等<sup>[12]</sup>研究表明颗粒物的粒径大小对人体健康的危害程度直接相关,颗粒物粒径越小,其比表面积越大,所吸附的有害物质越多,而且由于粒径小,能沉积在呼吸道深处肺泡内甚至直接进入血液循环,对人体危害巨大。因此研

究汽油车的非常规排放,寻找其排放规律及对人类健康的影响是十分必要的。

本研究通过整车排放试验,分别利用高效液相色谱仪(HPLC)和热脱附气相色谱质谱联用仪(TD-GC/MS)对汽油车非常规排放中的醛酮化合物及 VOCs 进行了定性定量分析,并利用电子低压冲击仪(ELPI)分析了排气颗粒物的粒径和数量浓度分布特征,以获得典型轻型汽油车的非常规污染物排放特性。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验仪器与设备

收稿日期: 2008-04-29; 修订日期: 2008-05-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(50576003)

作者简介: 游秋雯(1984~),女,硕士研究生,主要研究方向为城市大气污染与噪声控制, E-mail: wendy\_10262003@yahoo.com.cn

\*通讯联系人: E-mail: geysunshan@bit.edu.cn

1.1.1 醛酮类分析

分析仪: HPLC( 美国 Agilent 1200LC), 配有自动进样器和紫外吸收检测器( UVD); 色谱柱: Agilent Eclipse XDB-C18( 4. 6 mm × 150 mm, 5 μm); 采样装置: 采样泵 SKC AirChek2000( 0~ 5 L/min) 和 2, 4-二硝基苯肼( 2, 4-DNPH) 采样管; 标样: 14 种醛酮- DNPH 衍生物标准品( 乙醛- DNPH、丙酮- DNPH、丙烯醛- DNPH、苯甲醛- DNPH、丁酮- DNPH、正丁醛- DNPH、丁烯醛- DNPH、甲醛- DNPH、己醛- DNPH、甲基丙烯醛- DNPH、戊醛- DNPH、丙醛- DNPH、甲基苯甲醛- DNPH、环己酮- DNPH, 美国 Supelco); 流动相: 乙腈( 色谱纯, 美国 Fisher 公司), 二次蒸馏水; 前处理装置: 12 管固相萃取装置( 美国 Supelco 公司), 超声波脱气机, 0. 45 μm 有机滤膜.

1.1.2 VOCs 类分析

分析仪: TD( 英国 Markes 公司), GC/MS( 美国 Agilent 6890N-5795C, 配备 NIST 标准谱图库); 毛细管气相色谱柱: HP-5MS( 30 m × 0. 25 mm × 0. 25 μm); 采样装置: 采样泵 SKC AirChek2000( 0~ 5 L/min) 和 Tenax TA 采样管; 标样: 9 种 VOC 标准溶液( 苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、乙酸丁酯、苯乙烯、十一烷, 国家环境保护总局标准样品研究所); 载气: 氦气.

1.1.3 颗粒物分析

分析仪: ELPI( 芬兰 DEKATI 公司), 包含荷电器、低压串级冲击器和多级静电计, 进行 13 级粒径分割, 粒径测量分析范围可达到 0. 007~ 10 μm.

1.2 采样系统

试验样车为汽油车 A( 排量 1. 0 L, 行驶里程 22 000 km), 汽油车 B( 排量 1. 6 L, 行驶里程 220 621 km), 汽油车 C( 排量 1. 3 L, 行驶里程 21 956 km), 上述 3 辆汽油车均采用电子燃油多点喷射系统, 带有三元催化反应器, 试验用燃料为 93 号北京市售汽油.

整车排放实验按照文献[ 13] 的实验标准进行. 实验采用 Ono Sokki 公司生产的 PECD9400 电力测功机, 用 CVS 定容取样系统稀释排气. 实验样车首先在温度为 25℃ ± 2℃ 的实验室中静置 16 h, 然后在底盘测功机上进行整车排放国家标准中的 I 型实验( 常温下冷启动后排气污染物排放实验). 实验循环具体工况如表 1 所示, 实验过程由 I 部( 城区行驶循环 ECE) 和 II 部( 城郊行驶循环 EUDC) 组成, 其中 I 部由 4 个相同城区行驶循环单元组成, 每个城区行驶循环单元包括 15 个工况, 运行时间 195 s, II 部包括 13 个工况, 运行时间 400 s, 实验循环的总运行时间为 1 180 s.

表 1 汽油车实验测试循环  
Table 1 Testing cycle in the experiment of gasoline car

| 城区行驶循环单元 |      |                        |            | 城郊行驶循环 |      |                        |            |
|----------|------|------------------------|------------|--------|------|------------------------|------------|
| 工况序号     | 行驶状态 | 车速/ km·h <sup>-1</sup> | 时间( 累计)/ s | 工况序号   | 行驶状态 | 车速/ km·h <sup>-1</sup> | 时间( 累计)/ s |
| 1        | 怠速   | 0                      | 11         | 1      | 怠速   | 0                      | 20         |
| 2        | 加速   | 0 → 15                 | 15         | 2      | 加速   | 0 → 70                 | 61         |
| 3        | 等速   | 15                     | 23         | 3      | 等速   | 70                     | 111        |
| 4        | 减速   | 15 → 0                 | 28         | 4      | 减速   | 70 → 50                | 119        |
| 5        | 怠速   | 0                      | 49         | 5      | 等速   | 50                     | 188        |
| 6        | 加速   | 0 → 32                 | 61         | 6      | 加速   | 50 → 70                | 201        |
| 7        | 等速   | 32                     | 85         | 7      | 等速   | 70                     | 251        |
| 8        | 减速   | 32 → 0                 | 96         | 8      | 加速   | 70 → 100               | 286        |
| 9        | 怠速   | 0                      | 117        | 9      | 等速   | 100                    | 316        |
| 10       | 加速   | 0 → 50                 | 143        | 10     | 加速   | 100 → 120              | 336        |
| 11       | 等速   | 50                     | 155        | 11     | 等速   | 120                    | 346        |
| 12       | 减速   | 50 → 35                | 163        | 12     | 减速   | 120 → 0                | 380        |
| 13       | 等速   | 35                     | 176        | 13     | 怠速   | 0                      | 400        |
| 14       | 减速   | 35 → 0                 | 188        |        |      |                        |            |
| 15       | 怠速   | 0                      | 195        |        |      |                        |            |

采样系统布置如图 1 所示. 汽车排放的尾气经 CVS 系统稀释后, 分别通过填充有 Tenax TA 的采样管和 2, 4-DNPH 采样管采集排气中的 VOCs 和醛酮类化合物. 用 SKC 采样泵恒流采样, 采样流量分别

为 260 mL/min 和 420 mL/min. 由排气管引出的另一部分稀释排气经过 ELPI, 用于分析排放颗粒物的粒径及浓度.

1.3 样品前处理

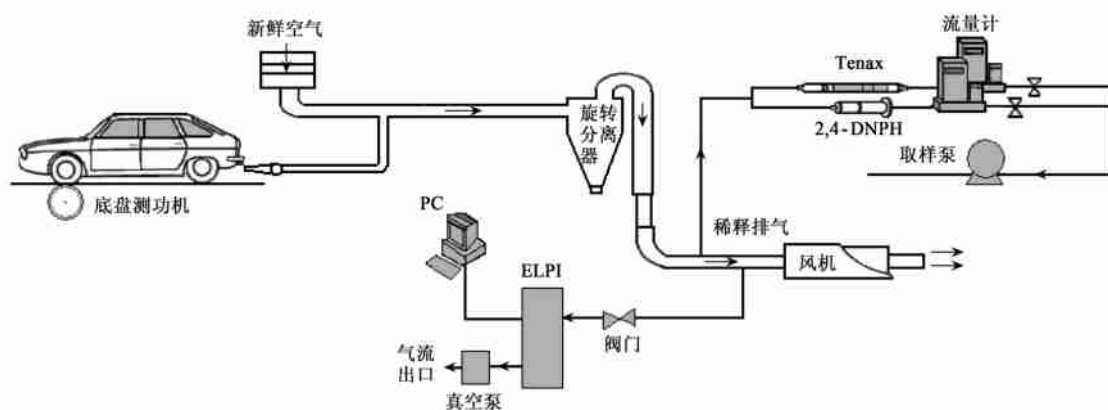


图1 汽油车非常规污染物采样系统

Fig.1 Sampling system of gasoline car's unregulated emissions

醛酮类样品的前处理采用固相萃取方法(SPE), SPE是一个柱色谱分离过程, 分离机制、固定相和溶剂的选择与高效液相色谱法相近<sup>[14]</sup>。采集到的醛酮类物质与采样管中填充的2, 4-DNPH发生反应, 生成稳定有色的腙类衍生物, 利用固相萃取装置可将吸附管中生成的腙类衍生物洗脱到小试剂瓶中, 进而放入HPLC中分析处理。

具体操作过程: 将2, 4-DNPH采样管放于固相萃取装置上, 准确倒入3 mL乙腈进行样品洗脱(此时乙腈的流向应与采样时的气流方向相反); 将洗脱液收集于小试管中, 用0.45  $\mu\text{m}$ 微孔滤膜对洗脱液进行过滤; 将过滤后的洗脱液倒入5 mL容量瓶中, 用乙腈定容至5 mL标线处, 之后用超声波脱气器处理3~5 min, 除去洗脱液中的气泡, 再将样品分置于样品瓶中, 贴上标签放于冰箱中保存。

Tenax TA采样管中吸附的VOCs无需经过前处理, 置于热解析仪上直接分析即可。

#### 1.4 分析条件及方法

##### 1.4.1 醛酮类样品

经前处理后的醛酮类样品通过HPLC进行分析。经优选, 流动相确定为乙腈: 水(60: 40), 采用均相等梯度洗脱, 柱温25  $^{\circ}\text{C}$ , 紫外检测波长为360 nm, 流速为1.0 mL/min, 进样量25  $\mu\text{L}$ , 应用此色谱条件可获得良好的分离和适宜的保留时间。色谱仪配有自动进样器, 可获得精确的进样量, 以确保定量的准确性。

利用14种醛酮-DNPH衍生物标样对样品进行定性定量分析。稀释配制5种不同浓度的标样, 分别进样25  $\mu\text{L}$ , 以目标组分的浓度 $c$  ( $\mu\text{g/mL}$ )为横坐标, 以扣除空白响应后的峰面积 $S$ 为纵坐标, 绘制校准

曲线, 得到各组分的曲线方程, 曲线斜率即是响应因子RF, 各方程的相关系数均可到0.999 0以上, 线性相关性良好。利用绘制的校准曲线, 以样品的峰面积对溶液浓度进行回归从而实现定量; 利用标样中14种醛酮物质出峰的保留时间对样品进行定性分析。

##### 1.4.2 VOCs类样品

Tenax采样管采集到的VOCs样品通过TD-GC/MS进行分析。热脱附条件: 采用不分流进样; 采样管脱附温度300  $^{\circ}\text{C}$ 、时间3 min; 冷阱升温程序-10  $^{\circ}\text{C}$   $\rightarrow$  40  $^{\circ}\text{C/s}$   $\rightarrow$  280  $^{\circ}\text{C}$  (3 min)。色谱条件: 进样口温度140  $^{\circ}\text{C}$ , 柱升温程序35  $^{\circ}\text{C}$  (5 min)  $\rightarrow$  5  $^{\circ}\text{C/min}$   $\rightarrow$  280  $^{\circ}\text{C}$  (10 min), 柱流量1 mL/min。质谱条件: EI电离源, 电子能量70 eV, 离子源温度230  $^{\circ}\text{C}$ , 传输线温度280  $^{\circ}\text{C}$ , 倍增器电压1.0 kV, SCAN模式, NIST05谱库检索。

检测到的组分以总离子流色谱图(TIC)中各组分的保留时间初步定性, 再利用NIST05谱库匹配检索进行精确定性(检索相似度>90%)<sup>[15]</sup>。采用外标法<sup>[16]</sup>定量, 配置5种不同浓度的TVOC标准溶液分别注入Tenax TA吸附管中, 将配制好标准系列的吸附管通过二次热解吸进入GC/MS分析, 可得到各浓度标液的TIC。以目标组分的浓度 $c$  ( $\mu\text{g/mL}$ )为横坐标, 以扣除空白响应后的峰面积 $S$ 为纵坐标绘制校准曲线。根据校准曲线以样品各组分的峰面积对其浓度进行回归, 从而实现定量。Tenax TA采样管使用前需经老化以去除干扰成分<sup>[17]</sup>。

##### 1.4.3 颗粒物

颗粒物通过ELPI实现对其浓度及粒径的实时监测。颗粒物随排气气流进入ELPI, 在荷电区内根据各自的空气动力学粒径均匀带电, 再由串级冲击

器实现粒径的分级筛选,每一级冲击器上由于带电颗粒连续沉积所产生的电流由多级静电计测得,电流与颗粒物数目浓度的关系为:

$$n = i / (pneq)$$

式中,  $n$  为颗粒数目浓度;  $i$  为电流;  $p$  为颗粒在荷电区的带电效率;  $n$  为颗粒所带的基本电荷数目;  $e$  为基本电荷电量;  $q$  为采样流量<sup>[18]</sup>。

2 结果与讨论

2.1 醛酮化合物排放分析

表 2 排气中醛酮类化合物的排放值/ $\text{mg}\cdot\text{km}^{-1}$

Table 2 Aldehyde and alkone emission from the tested vehicle/ $\text{mg}\cdot\text{km}^{-1}$

| 实验车辆  | 甲醛    | 乙醛    | 丙烯醛+ 丙酮 | 丙醛    | 丁烯醛   | 丁酮               | 甲基丙烯醛  |
|-------|-------|-------|---------|-------|-------|------------------|--------|
| 汽油车 A | 3 949 | 4 726 | 16.322  | 0.647 | 0 469 | ND <sup>1)</sup> | ND     |
| 汽油车 B | 1 771 | 6 342 | 1.439   | 0.293 | 0 212 | 0.223            | 0.274  |
| 汽油车 C | 1 948 | 2 727 | 1.317   | 0.619 | ND    | 1.008            | ND     |
| 实验车辆  | 丁醛    | 苯甲醛   | 戊醛      | 甲基苯甲醛 | 环己酮   | 己醛               | 醛酮总量   |
| 汽油车 A | 1 617 | 0 082 | 0.471   | ND    | 7 694 | 0.462            | 36 44  |
| 汽油车 B | ND    | 0 132 | 0.126   | 0.213 | 4 353 | 1.332            | 16 71  |
| 汽油车 C | ND    | 0 287 | ND      | ND    | 2 132 | 0.387            | 10.425 |

1) ND 表示未检出

醛、丙烯醛、丙酮和环己酮 5 种化合物的检出含量普遍较高,甲醛和乙醛分别占各汽油车排气总醛酮量的 10.83%、10.61%、18.69% 和 12.97%、37.95%、26.18%,丙烯醛和丙酮共占 12.97%、37.95%、26.18%,环己酮占 21.11%、26.05%、20.45%,其余醛酮化合物所占比重相对较少,均占总含量的 5% 以下。综上分析结果可知,汽油车醛酮化合物的排放量较高,种类较多,且绝大部分为有毒物质,对人体健康造成很大影响。

2.2 挥发性有机物排放分析

根据保留时间结合 NIST 谱库检索对样品进行定性分析,从汽油车 A、B 和 C 的尾气中共检出 51、54 和 45 种挥发性有机化合物,定性结果如表 3 所示。检出的 VOC 包括烷烃、烯烃、芳香烃、醇类、醛酮类、酯类及其它有机化合物,其中芳香烃和烷烃占绝大部分。芳香烃分别占汽油车 A、B、C 排放 VOC 总数的 39.2%、33.3%、31.6%,烷烃分别占 26.5%、23.1%、27.9%,其次为烯烃,分别占 12.1%、9.7%、14.5%,其余的醇类、醛酮类、酯类及其它物质所占比重相对较小,均在 10% 以下。

根据 9 种 VOC 标样绘制的校准曲线对样品进行定量分析,其他未知组分和总挥发性有机化合物的定量以甲苯的响应系数计算<sup>[19]</sup>。选取比排放量较

通过 HPLC 的分析,可得到所采集的醛酮的含量,再根据整车在测试循环中的行驶里程、采样时间、采样泵流量及稀释排气总流量,可以处理得到整车在测试循环中燃烧 93 号汽油后醛酮类化合物的比排放量,结果如表 2 所示。

结果显示,不同汽油车之间醛酮化合物的比排放值差异较大,汽油车 B 的总醛酮比排放量较汽油车 A 降低 54.14%,汽油车 C 较汽油车 A 降低 71.39%,这主要是由于发动机结构、行驶里程数及三元催化器效率的差异造成。3 辆汽油车中甲醛、乙

高且均检出的 10 种物质,定量结果如表 4 所示。

结果显示,不同汽油车之间可挥发性有机化合物的比排放值有一定差异,汽油车 B 的 TVOC 较汽油车 A 降低 32.36%,汽油车 C 较汽油车 A 降低 72.43%。3 辆汽油车中芳香烃类化合物甲苯、二甲苯和苯的排放量均相对较高,甲苯分别占 3 辆汽油车排气中 TVOC 的 17.25%、17.00% 和 15.80%,二甲苯分别占 16.68%、18.62% 和 15.66%,苯分别占 4.91%、8.38% 和 2.40%,它们是排气中的主要有机污染物。由于苯是已知的对人体有致癌作用的化合物<sup>[20]</sup>,而甲苯和其他芳香烃在大气氧化作用下具有较高的活性<sup>[21]</sup>,因此芳香烃排放量高的现象应引起重视。

2.3 颗粒物排放分析

根据 ELPI 的实时测量结果,得到汽油车瞬态循环颗粒物排放的时间历程曲线,如图 2 所示。从中可以看出汽油车的颗粒物排放与车辆行驶状况有很大关系,当车辆处于加速状态时,颗粒物的排放数量升高;当车辆处于减速状态时,颗粒物的排放量呈下降趋势;启动阶段的颗粒物排放量高于其他阶段。

根据图 2 的数量浓度峰值特点,有代表性地选取高排放点 1 065 s 处的粒径进行研究。图 3 和图 4 显示了高排放点颗粒物 13 级粒径的数量浓度分布

和质量浓度分布. 从中可以看出, 颗粒物的粒径绝大部分在 0.01~ 1.0  $\mu\text{m}$  之间, 其中直径范围在 0.1  $\mu\text{m}$  以下的超细颗粒物在数量上占绝大多数, 而超过 1  $\mu\text{m}$  的颗粒物数量则较少. 但质量浓度分布却完全相反, 粒径越大的质量浓度分布也越大, 直径在 0.1  $\mu\text{m}$  以内的颗粒物所占质量非常小, 在微粒直径 > 1  $\mu\text{m}$  后, 其质量浓度分布直线上升. 大颗粒物数量少但占总质量比例大, 而超细微粒数量众多但占总质

量比例小, 这与文献[22]的研究结果一致.

相关研究结果表明<sup>[23~26]</sup>: 大部分有害元素和化合物都富集在细颗粒上, 而且随着颗粒物粒径的降低, 粒子在大气中的保留时间和在呼吸系统的吸收率随之增加, 对人体健康的影响也越大, 因此, 细颗粒比粗颗粒对人体健康的危害更大. 目前国内外排放法规尚未对汽油机的颗粒物排放进行限制, 所以相关职能部门应重视汽油机的颗粒物排放.

表 3 排气中挥发性有机物的定性检测结果

| Table 3 Qualitative analysis of volatile organic compounds emitted from the tested vehicle |                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                           |                                                                                                                    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 类别                                                                                         | 汽油车 A                                                                                                                                                                   | 汽油车 B                                                                                                                                                     | 汽油车 C                                                                                                              |
| 烷烃                                                                                         | 庚烷、十六烷、2-甲基己烷、2,3,4-三甲基戊烷、3-甲基己烷、辛烷、正己烷、甲基环戊烷、乙基环己烷、2,5-二甲基庚烷、2,3-二甲基丁烷、3,4,5-三甲基庚烷、2-甲基戊烷                                                                              | 甲基环戊烷、4-甲基辛烷、己烷、甲基环己烷、壬烷、癸烷、庚烷、3-甲基辛烷、3-甲基己烷、3,5-二甲基庚烷、2,4-二甲基庚烷、2-甲基壬烷、2-甲基己烷、乙基环己烷                                                                      | 十二烷、3-甲基戊烷、己基环己烷、2,6-二甲基癸烷、2-甲基十一烷、己烷、1,2-二甲基环丙烷、3,8-二甲基癸烷、2,4-二甲基己烷、3-甲基庚烷、2-甲基丁烷、壬烷、2-甲基己烷、庚烷、甲基环己烷              |
| 烯烃                                                                                         | 苯乙烯、2,4-庚二烯、莰烯、3,4,5-三甲基庚烯、3-甲基环戊烯                                                                                                                                      | 苯乙烯、四氯乙烯、3-甲基-2-戊烯、莰烯、1,4-己二烯、甲基苯乙烯                                                                                                                       | 3-甲基-2-戊烯、苯乙烯、3-甲基-2-己烯、1-甲基环十一烯、莰烯、2-甲基-1-戊烯                                                                      |
| 芳香烃                                                                                        | 甲苯、苯、丙基苯、对间二甲苯、邻二甲苯、乙苯、1,2,4-三甲基苯、1,3,5-三甲基苯、1,2,3-三甲基苯、异丙基苯、1-乙基-3,5-二甲基苯、异丙基苯、1-甲基-3-丙基苯、1-乙基-3-甲基苯、1-乙基-3-异丙基苯、1-甲基-4-异丙基苯、2-丙烯基苯、1-乙基-2,4-二甲苯、1,3-二乙基苯、1,2,3,4-四甲基苯 | 甲苯、苯、丙基苯、对间二甲苯、乙苯、1,2,4-三甲基苯、1,3,5-三甲基苯、1,2,3-三甲基苯、异丙基苯、1-乙基-2,4-二甲苯、1-乙基-2-甲基苯、1-乙基-3,5-二甲基苯、邻二甲苯、1-甲基-3-丙基苯、1-乙基-3-甲基苯、1,2,4,5-四甲基苯、1-甲基-4-异丙基苯、2-甲基丙基苯 | 甲苯、苯、丙基苯、对间二甲苯、乙苯、1,2,4-三甲基苯、1,3,5-三甲基苯、1,2,3-三甲基苯、1-甲基-4-异丙基苯、1-乙基-3-甲基苯、1-甲基-3-丙基苯、邻二甲苯、1-甲基-3-异丙基苯、1,2,3,5-四甲基苯 |
| 醇类                                                                                         | 4-甲基环己醇                                                                                                                                                                 | 2-乙基-1-己醇                                                                                                                                                 | 乙醇、环十二醇、5-十四醇                                                                                                      |
| 醛酮类                                                                                        | 苯甲醛、苯乙酮、2,4-二甲基-3-戊酮、2-甲基-4-异丙基-2-环己烯酮                                                                                                                                  | 苯甲醛、苯乙酮、联苯甲酮                                                                                                                                              | 苯甲醛、苯乙酮                                                                                                            |
| 酯类                                                                                         | 2-丁炔酸甲酯、乙酸丁酯                                                                                                                                                            | 乙酸乙酯、2-甲基-2-丙烯酸甲酯、乙酸丁酯、5-己烯酸甲酯、6-庚烯酸甲酯                                                                                                                    | 乙酸-8-十二烯-1-酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯                                                                                             |
| 其他                                                                                         | 苯酚、甲基环己胺、1,2,3,4-四氢化萘、2,3-二氢-4-甲基-1H-茚、苯基顺酐                                                                                                                             | 萘、苯酚、辛烷醚、亚硝基二甲胺、1,2-苯甲二酸、十氢-2-甲基萘、苯基顺酐、2,3-二氢-5-甲基-1-氢-茚                                                                                                  | 乙烯乙醚、2-甲基-5-己基-1-氢-茚、1,6-二甲基-二氢萘、2-甲基-二氢萘、2-甲基丁烷-2-甲醚                                                              |

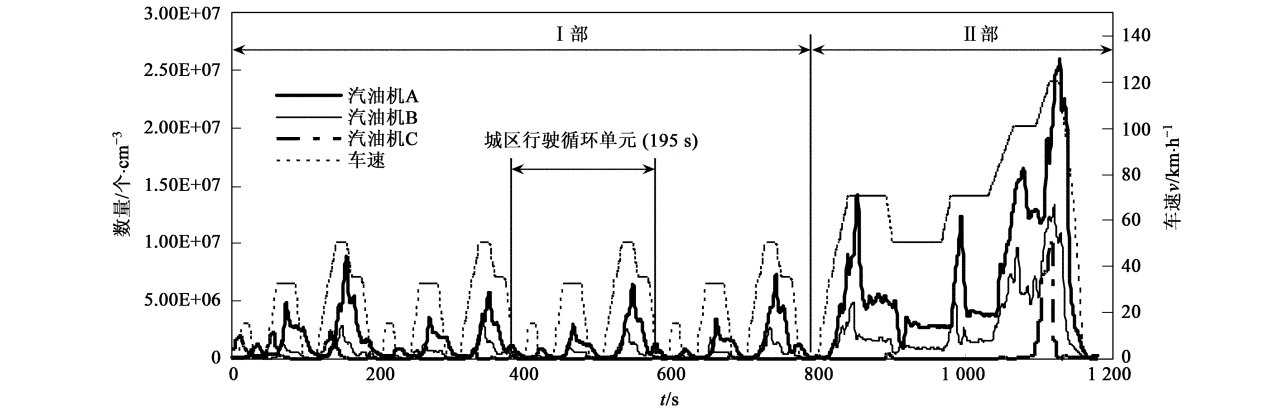


图 2 汽油车瞬态循环颗粒物排放

Fig. 2 Particulates emission from gasoline cars

表 4 排气中挥发性有机物的定量检测结果/ $\text{mg}\cdot\text{km}^{-1}$

Table 4 Concentration of volatile organic compounds emitted from the tested vehicle/ $\text{mg}\cdot\text{km}^{-1}$

| 化合物          | 汽油车 A  | 汽油车 B  | 汽油车 C |
|--------------|--------|--------|-------|
| 甲苯           | 26 457 | 17.638 | 6.681 |
| 对间二甲苯        | 18 321 | 11.120 | 3.934 |
| 1, 2, 4 三甲基苯 | 9 440  | 6.046  | 0.212 |
| 乙苯           | 8 065  | 4.976  | 0.590 |
| 苯            | 7 538  | 8.696  | 1.013 |
| 1-乙基-3-甲基苯   | 7 523  | 4.736  | 0.705 |
| 邻二甲苯         | 7 265  | 7.829  | 2.687 |
| 庚烷           | 4 103  | 1.686  | 0.471 |
| 1, 2, 3 三甲基苯 | 2 900  | 1.841  | 0.181 |
| 苯乙烯          | 2 699  | 1.235  | 0.337 |
| TVOC         | 153.39 | 103.75 | 42.29 |

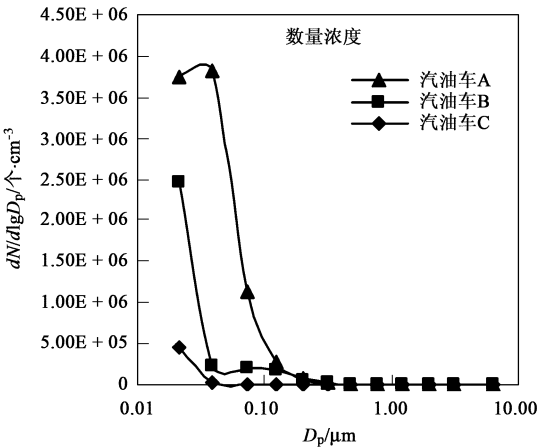


图 3 排气颗粒物数量浓度分布

Fig. 3 Number distribution of PM from gasoline cars

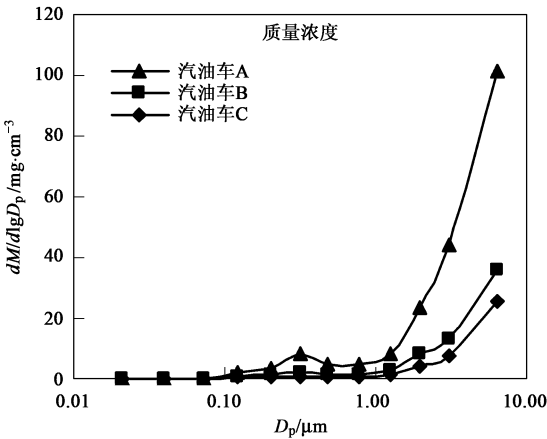


图 4 排气颗粒物质量浓度分布

Fig. 4 Mass distribution of PM from gasoline cars

3 结论

(1) 不同汽油车之间醛酮化合物的比排放值差异较大, 3 辆汽油车总醛酮比排放量分别为 36.44、16.71 和 10.43  $\text{mg}/\text{km}$ 。其中甲醛、乙醛、丙烯醛、丙酮和环己酮的检出含量普遍较高, 共占总醛酮量的 77.9%~89.7%, 且绝大部分为有毒有害物质。

(2) 不同汽油车燃烧排放的挥发性有机物中绝大部分为芳香烃和烷烃, 分别占总数的 31.6%~39.2% 和 23.1%~27.9%, 其中又以芳香烃类化合物甲苯、二甲苯和苯的检出含量最高, 平均占 TVOC 的 16.68%、16.87% 和 5.23%, 是排气中的主要有机污染物。

(3) 车速越高颗粒物的排放数量越多, 且在车辆冷启动阶段颗粒物的排放量也较多。典型工况下排气颗粒物的数量浓度分布表明, 直径范围在 0.1  $\mu\text{m}$  以下的超细颗粒物在数量上占绝大多数, 而超过 1  $\mu\text{m}$  的颗粒物数量则少很多; 而颗粒物质量浓度的分布与数量浓度分布呈相反变化趋势。

参考文献:

[1] 王建海, 孙大兴, 陆红雨, 等. 中国在用轻型汽油车排放现状调查与分析[J]. 汽车工程, 2006, 28(7): 636-638.

[2] 葛蕴珊, 杨志强, 张学敏, 等. 在用汽油车瞬态工况排放测试方法研究[J]. 汽车工程, 2007, 29(3): 212-215.

[3] Smallwood G J, Snelling D R. Transient Particulate Matter Measurements from the Exhaust of a Direct Injection Spark Ignition Automobile[C]. SAE, 2001-01-3581.

[4] Cadle S H, Mulawa P, Ragazzi R A. In-Use Light-Duty Gasoline Vehicle Particulate Matter Emissions on Three Driving Cycles[J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(1): 26-32.

[5] Wang Q, He K, Huo H, et al. Real-World Vehicle Emission Factors in Chinese Metropolis City-Beijing[J]. Journal of Environmental Sciences, 2005, 17(2): 319-326.

[6] 莫飞, 于雷, 宋国华. 车载尾气检测技术及相关研究现状[J]. 车辆与动力技术, 2006, 104(4): 57-62.

[7] Ristovski Z D, Moravska L, Bofinger N D, et al. Submicrometer and Supramicrometer Particulate Emission from Spark Ignition Vehicles[J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32(24): 3845-3852.

[8] 大气固定源的采样和分析编委会. 大气固定源的采样和分析[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1993. 502-508.

[9] Wallace L A, Tai H K, Lam S, et al. Personal exposures, indoor-outdoor relationships and breath levels of toxic air pollutants measured for 355 persons in New Jersey[J]. Atmos Environ, 1985, 19(11): 1652-1661.

[10] 董智敏, 赵进顺, 叶明宪, 等. 居室空气中挥发性化学物的遗传毒性研究[J]. 中国公共卫生, 2004, 20(5): 575-576.

[11] 伊冰. 室内空气污染与健康[J]. 国外医学卫生学分册, 2001, 28(3): 167-168.

- [12] Morin J P, Leprieur E. The influence of a particulate trap on the *in vitro* lung toxicity response to continuous exposure to diesel exhausts emissions[ C]. SAE, 1999-01-2710.
- [13] GB 18352.3-2005, 轻型汽车污染物排放限值及测量方法(中国 III、IV 阶段)[ S].
- [14] Hennion M C. Solid-phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography[ J]. Journal of Chromatography A, 1999, **856**( 1-2): 3-54.
- [15] 徐东群, 刘晨明, 张爱军, 等. Tenax TA 吸附/二次热解吸/毛细管气相色谱法测定环境空气中苯系物的方法[ J]. 卫生研究, 2004, **33**( 4): 425-427.
- [16] 盛龙生, 苏焕华, 郭丹滨. 色谱质谱联用技术[ M]. 北京: 化学工业出版社, 2006. 101-107.
- [17] ISO16000-6: 2004( E), 通过在 Tenax TA 吸收剂上活性取样、热解吸和 MS/FID 气相色谱法测定室内和实验室空气中挥发性有机化合物的含量[ S].
- [18] Marjamaki M, Keskenin J, Chen D R, *et al.* Performance Evaluation of the Electrical Low Pressure Impactor ( ELPI) [ J]. Journal of Aerosol Science, 2000, **31**(2): 249-261.
- [19] ISO16000-6, Indoor air-Part 6: Determination of volatile organic compounds in door and test chamber air by active sampling on Tenax TA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MS/FID [ S].
- [20] 胡衡生, 张新英, 黄文珊, 等. 装修后居室空气污染及健康效应[ J]. 环境与健康杂志, 2004, **21**( 1): 47-49.
- [21] Leung P L, Harrison R M. Roadside and in-vehicle concentrations of monoaromatic hydrocarbons[ J]. Atmospheric Environment, 1999, **3**( 3): 191-204.
- [22] Aakko P, Nylund N O. Particle emissions at moderate and cold temperature using different fuels[ C]. SAE, 2003-01-3285.
- [23] 王玮, 汤大钢, 刘红杰, 等. 中国 PM<sub>2.5</sub> 污染状况和污染特征的研究[ J]. 环境科学研究, 2000, **13**( 1): 1-5.
- [24] 金花, 常玉军, 韩巧叶. 机动车尾气中颗粒物对人体健康的危害[ J]. 内蒙古环境科学, 2007, **19**( 1): 97-98.
- [25] Kittelson D B. Engines and Nanoparticles: A Review[ J]. Journal of Aerosol Science, 1998, **29**( 5-6): 575-588.
- [26] Lighty J S, Veranth J M, Sarofim A F. Combustion aerosols: Factors governing their size and composition and implications to human health [ J]. Journal of the Air and Waste Management Association, 2000, **50**( 9): 1565-1618.