

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第4期

Vol.33 No.4

**2012**

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目次

碳同位素比技术定量估算城市大气 CO<sub>2</sub> 的来源 ..... 刘卫, 位楠楠, 王广华, 姚剑, 曾友石, 范雪波, 耿彦红, 李燕 (1041)

广州大气降水中稳定同位素对 2008 年初华南地区冰雪灾害期间水汽来源的反映 ..... 廖聪云, 钟巍, 马巧红, 薛积彬, 尹焕玲, 龙昆 (1050)

北京雾霾天气期间气溶胶光学特性 ..... 于兴娜, 李新妹, 登增然登, 德庆央宗, 袁帅 (1057)

白马泉风景区夏季大气 PM<sub>2.5</sub> 中二次有机物的初步研究 ..... 代东决, 李黎, 刘子芳, 赵敏, 冯加良, 赖玮, 曾燕梅, 周宇, 刘露云, 邓仕槐 (1063)

机动车尾气排放 VOCs 源成分谱及其大气反应活性 ..... 乔月珍, 王红丽, 黄成, 陈长虹, 苏雷燕, 周敏, 徐骅, 张钢锋, 陈宜然, 李莉, 陈明华, 黄海英 (1071)

法国梧桐叶片氮含量及氮同位素对城市大气湿沉降氮的响应研究 ..... 王燕丽, 肖化云, 肖红伟 (1080)

胶州湾及邻近海域表层海水中一氧化氮浓度分布及其影响因素探讨 ..... 薛超, 刘春颖, 杨桂朋, 祝陈坚, 张洪海 (1086)

基于不确定性分析的太湖水体多环芳烃的生态风险评价 ..... 郭广慧, 吴丰昌, 何宏平, 冯承莲, 张瑞卿, 李会仙 (1091)

流域水质时空分布特征及其影响因素初析 ..... 黄金良, 黄亚玲, 李青生, 周增荣, 冯媛, 张祯宇 (1098)

潮白河周丛生物群落元素组成与水质变化的生态计量学关系研究 ..... 崔经国, 单保庆, 王帅 (1108)

春季盘溪河水质日变化规律及水质评价 ..... 张千千, 王效科, 郝丽岭, 逯非, 欧阳志云, 侯培强 (1114)

西南喀斯特流域风化作用季节性变化研究 ..... 肖琼, 沈立成, 杨雷, 伍坤宇, 陈展图 (1122)

三峡水库开县消落区水域冬季蓄水期间藻类群落结构与水质评价 ..... 郭劲松, 谢丹, 李哲, 陈园, 孙志禹, 陈永柏, 龙曼 (1129)

淀山湖水华高发期浮游植物群落变化特征研究 ..... 徐春燕, 杨洁, 马明睿, 胡雪芹, 由文辉 (1136)

三峡库区典型消落带草本植物氮磷养分浸泡释放实验 ..... 王建超, 朱波, 汪涛, 易礼军 (1144)

沂蒙山区典型小流域特殊降雨的磷素输出特征 ..... 李振炜, 于兴修, 刘前进, 井光花 (1152)

合肥城区地表灰尘氮磷形态分布及生物有效性 ..... 李如忠, 周爱佳, 童芳, 李峰, 钱家忠 (1159)

鹤地水库沉积物营养盐及重金属分布和污染特征分析 ..... 张华俊, 陈修康, 韩博平, 罗勇, 杨浩文, 曾艳, 陈敬安 (1167)

三门峡库区河流湿地沉积物重金属赋存形态和风险评价 ..... 敖亮, 单保庆, 张洪, 唐文忠 (1176)

黄河三角洲滨海湿地表层沉积物重金属区域分布及生态风险评价 ..... 刘志杰, 李培英, 张晓龙, 李萍, 朱龙海 (1182)

竺山湾重金属污染底泥环保疏浚深度的推算 ..... 姜霞, 王雯雯, 王书航, 金相灿 (1189)

雷州近海、流沙湾和深圳湾沉积物 PAHs 污染特征分析 ..... 赵利容, 孙省利, 柯盛 (1198)

中国与印度典型城市道路街尘中多环芳烃与黑碳的对比研究 ..... 潘苏红, 张千, 孙亚莉, 解启来 (1204)

三江平原典型灌区井灌地下水中铁的随水迁移特征 ..... 邹元春, 于晓菲, 霍莉莉, 吕宪国, 姜明 (1209)

海水淡化水在既有管网输配的铁释放控制研究 ..... 田一梅, 刘扬, 赵鹏, 单金林, 杨所印, 刘伟 (1216)

新生态铁的混凝作用探索 ..... 杨雪, 张景成, 关小红 (1221)

饮用水中甲羟孕酮的臭氧氧化降解研究 ..... 岳婵媛, 缪恒锋, 任洪艳, 阮文权 (1227)

核壳式磁性碳纳米吸附剂的制备及其对水环境中金霉素的吸附研究 ..... 王懿萱, 张娣, 牛红云, 孟昭福, 蔡亚岐 (1234)

络合-超滤耦合工艺去除水中镍离子的研究 ..... 秦妹, 邵嘉慧, 何义亮, 李雯奎 (1241)

赤铁矿光助类 Fenton 降解有毒有机污染物 ..... 张钰, 顾彦, 杨慧, 何燕, 李瑞萍, 黄应平, 张爱清 (1247)

掺氮 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 诱发可见光-类 Fenton 体系降解阿特拉津研究 ..... 赵璐, 邓一荣, 杜瑛珣, 傅翔 (1252)

O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解水中扑灭通效能研究 ..... 李绍峰, 孙楚 (1260)

Pr-N 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 光电催化降解孔雀石绿动力学 ..... 沙爽, 周少奇, 张小娜, 周晓 (1267)

铜陵相思谷尾矿用于处理酸性矿山排水的实验研究 ..... 张楠, 陈天虎, 周跃飞, 黎少杰, 金杰, 王延明 (1272)

聚合铝铁对 A<sup>2</sup>/O 系统 EPS 及生物絮凝性能的影响 ..... 温沁雪, 刘爱翠, 陈志强, 施汉昌, 吕炳南 (1278)

温度对污水脱氮系统污染物去除效果及氧化亚氮释放的影响 ..... 张婷婷, 张建, 杨芳, 谢慧君, 胡振, 李一冉 (1283)

温度对厌氧氨氧化反应器脱氮效能稳定性的影响 ..... 李祥, 黄勇, 郑宇慧, 袁怡, 李大鹏, 潘杨, 张春蕾 (1288)

好氧颗粒污泥处理制糖工业废水厌氧出水的除磷特性研究 ..... 王硕, 于水利, 时文歆, 暴瑞玲, 衣雪松, 李建政 (1293)

除磷颗粒污泥系统中不同粒径颗粒的理化特性分析 ..... 李志华, 张玉蓉, 杨帆, 李胜, 姬晓琴 (1299)

利用氧化亚氮还原酶基因 (*nosZ*) 评价人工湿地系统中的反硝化菌 ..... 王晓君, 陈少华, 张兆基, 肖俊超 (1306)

紫外诱变法提高好氧反硝化菌降解性能的研究 ..... 于佳佳, 陈浚, 杨宣, 陈建孟 (1313)

1 株异养硝化菌胞外聚合物的研究 ..... 陈哲, 张斌, 湛志强, 邱志刚, 郭迎庆, 李君文, 王景峰 (1318)

氨氮对稀有鮎鲫胚胎及卵黄囊期仔鱼的毒性效应研究 ..... 王志坚, 鲁增辉, 石萍 (1323)

多年蔬菜连作对土壤氨氧化微生物群落组成的影响 ..... 孟德龙, 杨扬, 伍延正, 吴敏娜, 秦红灵, 朱亦君, 魏文学 (1331)

生物质炭施用对土壤中氯虫苯甲酰胺吸附及消解行为的影响 ..... 王廷廷, 余向阳, 沈燕, 张超兰, 刘贤进 (1339)

水稻光合同化碳向土壤有机碳库输入的定量研究:<sup>14</sup>C连续标记法 ..... 聂三安, 周萍, 葛体达, 童成立, 肖和艾, 吴金水, 张杨珠 (1346)

油田污染土壤残留油组成与特征参数分析 ..... 王坚, 张旭, 李广贺 (1352)

挥发性氯代烃在湿润土壤中的平衡吸附研究 ..... 孟凡勇, 刘锐, 小林刚, 万梅, 余素林, 陈吕军 (1361)

田间土壤外源铜镍在小麦中的累积及其毒害研究 ..... 黄锦孙, 韦东普, 郭雪雁, 马义兵 (1369)

中国磷消费结构的变化特征及其对环境磷负荷的影响 ..... 马敦超, 胡山鹰, 陈定江, 李有润 (1376)

基于 3MRA 模型的填埋场安全填埋废物污染物阈值评估方法与应用研究 ..... 袁英, 席北斗, 何小松, 魏自民, 李鸣晓, 姜永海, 苏婧, 安达 (1383)

填埋垃圾初始含水率对渗滤液产量的影响及修正渗滤液产量计算公式 ..... 兰吉武, 詹良通, 李育超, 陈云敏 (1389)

生物反应器填埋场中邻苯二甲酸二丁酯的迁移转化 ..... 方程冉, 龙於洋, 沈东升 (1397)

岩溶区峰丛洼地植被指数的克里格分析 ..... 杨奇勇, 蒋忠诚, 马祖陆, 曹建华, 罗为群, 李文军, 段晓芳 (1404)

《环境科学》征订启事(1062) 《环境科学》征稿简则(1107) 信息(1135, 1215, 1396)

# 机动车尾气排放 VOCs 源成分谱及其大气反应活性

乔月珍<sup>1,2</sup>, 王红丽<sup>1</sup>, 黄成<sup>1</sup>, 陈长虹<sup>1,2\*</sup>, 苏雷燕<sup>2</sup>, 周敏<sup>2</sup>, 徐骅<sup>1</sup>, 张钢锋<sup>1</sup>, 陈宜然<sup>1</sup>, 李莉<sup>1</sup>, 陈明华<sup>1</sup>, 黄海英<sup>1</sup>

(1. 上海市环境科学研究院, 上海 200233; 2. 华东理工大学资源与环境工程学院, 上海 200237)

**摘要:** 选取轻型汽油车、重型柴油车和摩托车等城市典型机动车种分别采用底盘测功机及实际道路实验, 结合 SUMMA 罐采样的方法, 获得了小轿车、出租车、公交车、卡车、摩托车和 LPG 助动车的尾气 VOCs 样品, 利用气相色谱-质谱分析了各车型机动车尾气 VOCs 的浓度及其物种组成. 结果表明, 轻型汽油车尾气 VOCs 以甲苯、二甲苯等芳香烃为主, 占 43.38% ~ 44.45%; 重型柴油车以丙烷、*n*-十二烷及 *n*-十一烷等烷烃组分为主, 占 46.86% ~ 48.57%, 还有 13.28% ~ 15.01% 的丙酮等含氧特征组分; 摩托车与 LPG 助动车的主要成分为乙炔, 分别占 39.75% 和 76.67% 左右. 各车型中, 摩托车和轻型汽油车尾气 VOCs 的化学活性显著高于重型柴油车辆, 以上海市为例, 其大气化学活性贡献分别占 55% 和 44% 左右, 是影响城市和区域大气氧化能力的关键污染源, 其中以甲苯、二甲苯、丙烯、苯乙烯等关键活性物种的贡献最大.

**关键词:** 机动车; VOCs; 源成分谱; 大气反应活性; OH 消耗速率; 臭氧生成潜势

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)04-1071-09

## Source Profile and Chemical Reactivity of Volatile Organic Compounds from Vehicle Exhaust

QIAO Yue-zhen<sup>1,2</sup>, WANG Hong-li<sup>1</sup>, HUANG Cheng<sup>1</sup>, CHEN Chang-hong<sup>1,2</sup>, SU Lei-yan<sup>2</sup>, ZHOU Min<sup>2</sup>, XU Hua<sup>1</sup>, ZHANG Gang-feng<sup>1</sup>, CHEN Yi-ran<sup>1</sup>, LI Li<sup>1</sup>, CHEN Ming-hua<sup>1</sup>, HUANG Hai-ying<sup>1</sup>

(1. Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China; 2. School of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** Light-duty gasoline taxis (LDGT) and passenger cars (LDGV), heavy-duty diesel buses (HDDB) and trucks (HDDT), gasoline motorcycles (MC) and LPG scooters (LPGS), were selected for tailpipe volatile organic compounds (VOCs) samplings by using transient dynamometer and on road test combined with SUMMA canisters technology. The samples were tested by GC-MS to analyze the concentration and species composition of VOCs. The results indicate that light-duty gasoline automobiles have higher fractions of aromatic hydrocarbons, which account for 43.38% - 44.45% of the total VOCs, the main aromatic hydrocarbons are toluene and xylenes. Heavy-duty diesel vehicles have higher fractions of alkanes, which constitute 46.86% - 48.57% of the total VOCs, the main alkanes are propane, *n*-dodecane and *n*-undecane. In addition, oxy-organics account for 13.28% - 15.01% of the VOCs, the main oxy-organics is acetone. The major compound from MC and LPGS exhaust is acetylene, it accounts for 39.75% and 76.67% of the total VOCs, respectively. VOCs exhaust from gasoline motorcycles and light-duty gasoline automobiles has a significantly higher chemical reactivity than those from heavy-duty diesel vehicles, which contribute 55% and 44% to the atmospheric chemical reactivity in Shanghai. The gasoline motorcycles and light-duty gasoline automobiles are the key pollution sources affecting city and region ambient oxidation, and the key active species of toluene, xylenes, propylene, and styrene make the greatest contribution.

**Key words:** vehicle; volatile organic compounds (VOCs); source profile; chemical reactivity; OH loss rate; ozone formation potential

污染源的成分谱是城市和区域复合型大气污染模拟和污染来源诊断的重要基础, 其中, 挥发性有机污染物 (VOCs) 因组分活跃, 对复合型大气污染的形成具有重要作用, 因此其成分谱资料显得尤为重要. 快速的城市化、工业化和机动化使得各城市空气中 VOCs 的组成越来越复杂<sup>[1~5]</sup>, 其中机动车排放是城市环境空气中 VOCs 的最主要来源<sup>[6~8]</sup>, 其对城市环境空气中 VOCs 的来源贡献率约达到 40% ~ 60%<sup>[9~11]</sup>.

为了掌握机动车 VOCs 排放特征, 广州、香港、台湾、巴黎、悉尼、苏黎世和汉城等地采用隧道实验

方法获得了车队在实际行驶过程中的 VOCs 排放水平及其组成特征<sup>[12~19]</sup>. 由于隧道实验无法区分各类车型的 VOCs 排放特征, 部分研究采用实验室转鼓和台架实验方法开展了各种车型的 VOCs 排放测试<sup>[20~23]</sup>. 与国外相比, 国内针对各车型 VOCs 排放

收稿日期: 2011-06-29; 修订日期: 2011-09-13

基金项目: 国家科技支撑计划项目 (2009BAK43B33); 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室专项经费资助项目 (11K05ESPCL); 国家环保部公益性项目 (201009001); 上海市科委资助项目 (10231203802, 10231201701, 11231200500)

作者简介: 乔月珍 (1987 ~), 女, 硕士, 主要研究方向为大气化学, E-mail: qiaoyuezheng@hotmail.com

\* 通讯联系人, E-mail: chencl@saes.sh.cn

及组分的特征研究相对较少,特别是针对机动车尾气 VOCs 在典型行驶工况下的成分谱测量则更少.为此,本研究选取了出租车、小轿车、公交车、卡车、摩托车、LPG 助动车等车辆,采用底盘测功机和实际道路采样的方法,获取了各车型在典型行驶工况下的尾气 VOCs 成分谱及其大气反应活性,旨在为城市和区域复合型大气污染科学防控和污染来源追踪提供基础.

表 1 被测车辆的基本信息

Table 1 General information of tested vehicles

编号	车型	车辆或发动机型号	燃料	生产年份	尾气控制水平	行驶里程/km
LDGT-01	轻型汽油车(出租车)	金杯	汽油	2001	国 1	270 000
LDGT-02	轻型汽油车(出租车)	桑塔纳 7181CEI	汽油	2002	国 1	100 000
LDGT-03	轻型汽油车(出租车)	桑塔纳	汽油	2003	国 2	99 638
LDGT-04	轻型汽油车(出租车)	桑塔纳 2000	汽油	2007	国 3	—
LDGT-05	轻型汽油车(出租车)	桑塔纳 SVW7182	汽油	2007	国 3	281 315
LDGT-06	轻型汽油车(出租车)	桑塔纳 VISTA	汽油	2008	国 3	—
LDGV-01	轻型汽油车(小轿车)	SMG7161AT	汽油	2008	国 3	80 856
LDGV-02	轻型汽油车(小轿车)	SMG7161AT	汽油	2008	国 3	87 662
LDGV-03	轻型汽油车(小轿车)	桑塔纳 SVW7182	汽油	2002	国 1	245 306
LDGV-04	轻型汽油车(小轿车)	SVW7180CEI	汽油	2005	国 2	59 790
HDDB-01	重型柴油车(公交车)	金龙 YC6G240	柴油	2006	国 2	295 236
HDDB-02	重型柴油车(公交车)	金龙 Hino P11C TH	柴油	2005	国 2	428 725
HDDB-03	重型柴油车(公交车)	金龙 ISCE260-30	柴油	2006	国 3	175 122
HDDT-01	重型柴油车(卡车)	东风 YC4110ZQE	柴油	2003	国 1	331 387
HDDT-02	重型柴油车(卡车)	解放 CA4DF2	柴油	2004	国 2	271 125
HDDT-03	重型柴油车(卡车)	东风 YC4110ZQE	柴油	2003	国 1	271 000
HDDT-04	重型柴油车(卡车)	/	柴油	2009	国 3	—
HDDT-05	重型柴油车(卡车)	解放 赛龙	柴油	2009	国 3	70 000
HDDT-06	重型柴油车(卡车)	解放 CA4DF2	柴油	2004	国 2	204 193
MC-01	摩托车	豪爵	汽油	2004	国 2	96 969
MC-02	摩托车	豪爵	汽油	2000 年前	国 1 前	13 912
MC-03	摩托车	轻便摩托车	汽油	2003	国 2	15 000
MC-04	摩托车	豪爵	汽油	2003	国 2	11 191
MC-05	摩托车	轻便摩托车	汽油	2003	国 2	5 379.2
LPGS-01	助动车	呈捷	LPG	2004	国 2	10 135
LPGS-02	助动车	呈捷	LPG	2007	国 2	30 000

车为柴油车.测试车辆分别为 2001~2009 年生产的国 1~国 3 各阶段排放标准车辆.

## 1.2 测试方法

测试过程中,轻型车和重型车分别置于底盘测功机上分别按简易瞬态工况法(VMAS)和加载减速法(Lugdown)测试流程测试尾气排放,测试过程中采样人员将一个容积为 6 L 经钝化处理的 SUMMA 采样罐通过 Teflon 采样管与车辆排气管连接,通过调节阀控制采样流速,工况运行过程中采集机动车在不同测试工况下的混合 VOCs 气体,工况运行结束时完成采样,采样前 SUMMA 罐用高纯氮清洗并抽真空. VMAS 工况的测试循环为 195 s,包括怠速、加速、等速、减速 4 种工况,平均车速为 18.7 km·h<sup>-1</sup>,最高车速为 50 km·h<sup>-1</sup>. 重型车在 Lugdown

## 1 材料与方法

### 1.1 测试车辆

本研究选取的测试车辆为出租车、小轿车、公交车、卡车及摩托车、LPG 助动车共 26 辆,它们均经过正常的维护保养,车辆的详细信息见表 1. 测试车辆大致覆盖了目前国内各城市的主要车辆类型和燃油类型,其中,出租车和小轿车为汽油车,公交车和卡

测试过程中可分别达到 100%、90% 和 80% 的最大功率点,为高负荷运行状态,最高车速可高达 70 km·h<sup>-1</sup>.

目前,国内关于摩托车和 LPG 助动车尾气 VOCs 的研究极少,对其尾气排放的 VOCs 缺乏基本认识.为此,本研究选取了 2000~2007 年各主要年限的摩托车和 LPG 助动车,在实际道路行驶过程中开展采样测试.测试过程中,采用与排气管同等直径的不锈钢管与排气管相连,将 SUMMA 罐采样管固定于不锈钢管中心点,摩托车或 LPG 助动车进入线路后开启采样阀,在行驶过程中进行 VOCs 同步采样.同时,在摩托车和 LPG 助动车上安装 GPS 实时测量其行驶工况.采样的路线选择在摩托车和 LPG 助动车出行率较高的城区主干路和居民区次干路,

测试路线全长约 15 km, 采样时间持续约 1 h, 平均车速约  $20 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$ , 最高车速约为  $50 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$ .

### 1.3 检测仪器与分析条件

样品用 Agilent 7890A/5975C 气相色谱/质谱联用法(GC/MS)分析 VOCs, 用 Spectra Gas 标准气对样品进行定量分析, 该方法可定量测试 105 种 VOCs. 气体由 Entech 7016CA 自动进样器进样, 经 Entech 7100 预浓缩仪处理后进入 GC/MS 分析并采集数据. 预浓缩仪首先抽取 50 mL 样品捕集在 1/4 英寸的液氮冷阱中, 除水和除  $\text{CO}_2$  后, 经 GC 分离进入 MS 检测分析. 系统载气为氦气.

预浓缩进样系统操作条件: 一级冷阱捕集阱温度  $-150^\circ\text{C}$ 、解析温度  $10^\circ\text{C}$ ; 二级冷阱捕集阱温度  $-30^\circ\text{C}$ 、解析温度  $180^\circ\text{C}$  (3.5 min); 三级冷阱捕集阱温度  $-160^\circ\text{C}$ 、解析温度  $250^\circ\text{C}$ . 色谱柱 DB-1 (60 m  $\times$  320 mm  $\times$  1.0  $\mu\text{m}$ ) 操作条件: 初始温度  $-50^\circ\text{C}$ , 保持 2 min, 以  $6^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的速率升到  $220^\circ\text{C}$ , 保持 6 min, 流速为  $1.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . 质谱扫描模式为全扫描, 扫描范围 25 ~ 300 u. 电子轰击源, 电离能量为 70 eV. 目标化合物是由色谱保留时间和质谱图来鉴别, 浓度通过内标法来计算.

## 2 结果与讨论

### 2.1 各车型机动车尾气 VOCs 浓度及成分谱

测试结果显示, 出租车 (LDGT)、小轿车 (LDGV)、公交车 (HDDB)、卡车 (HDDT)、摩托车 (MC) 和 LPG 助动车 (LPGS) 的尾气 VOCs 平均浓度分别为  $(2.92 \pm 0.46) \times 10^5$ 、 $(1.50 \pm 0.11) \times 10^5$ 、 $(3.11 \pm 0.30) \times 10^3$ 、 $(3.83 \pm 0.66) \times 10^3$ 、 $(6.41 \pm 2.14) \times 10^5$  和  $(3.84 \pm 0.77) \times 10^5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 其中摩托车最高, 其次为 LPG 助动车. 汽油车 (出租车和小轿车) VOCs 的浓度水平相当于柴油车 (公交车和卡车) 的 64 倍, 远高于王伯光等<sup>[24]</sup> 在怠速条件下测得的结果 (汽油出租车 VOCs 的浓度水平约为柴油轻型卡车的 25 倍).

机动车尾气中共检出 103 种挥发性有机物, 其中烷烃 29 种、烯烃 11 种、芳香烃 18 种、卤代烃 34 种、含氧/硫化物以及乙炔 11 种. 芳香烃和烷烃是汽油车排放的主要 VOCs 物种, 分别占出租车 VOCs 组分的 44.45% 和 37.82%, 小轿车 VOCs 组分的 43.38% 和 39.62%. 甲苯、间, 对-二甲苯和邻-二甲苯的质量分数最高, 三者之和分别占出租车和小轿车尾气 VOCs 组分的 18.41% 和 20.39%, 高于陆思华等<sup>[25]</sup> 在怠速工况下获得的实验结果 (13.47%).

苯系物排放比例较高可能与汽油中添加了芳香烃有关 (GB 17930-2011). 汽油车 VOCs 中的主要烷烃成分为异戊烷、*n*-戊烷、甲基环戊烷、2-甲基戊烷和 3-甲基戊烷等, 这些污染物主要来自汽油及其添加剂中的未燃烧组分<sup>[9, 25, 26]</sup>.

柴油车尾气 VOCs 的主要物种为烷烃, 分别占公交车和卡车尾气 VOCs 组分的 46.86% 和 48.57%, 其次为烯烃、芳香烃及含氧/硫化物, 共占 VOCs 组分的 47.43% (公交车) 和 45.56% (卡车). 柴油车尾气中富含丙烯、丙烷等短链碳氢化合物, 这可能与柴油发动机热效率高, 燃料燃烧充分有关. 此外, 柴油车中还含有较大量的 *n*-十二烷、*n*-十一烷和癸烷等 C8 以上的直链烷烃, Liu 等<sup>[3]</sup> 的台架实验数据支持了这一结果, 这些组分主要是柴油的未燃烧成分. 柴油车中的含氧有机物组分显著高于其他车型, 分别占公交车、卡车尾气 VOCs 的 13.28% 和 15.01%, 其中又以丙酮为主, 这可能是由于柴油机在运行过程中普遍处于稀薄燃烧状态, 缸内部分区域存在较多的过量空气, 使该区域内温度降低而氧含量升高, 燃料在该区域内易发生弱氧化过程, 产生含氧有机物.

摩托车的 VOCs 组分主要为乙炔, 占 VOCs 组分的 39.75%, 其次为 2-甲基己烷, 占摩托车 VOCs 组分的 15.65%. 尾气中芳香烃和烯烃的含量分别为 12.05% 和 6.67%, 其中间, 对-二甲苯和乙烯的含量分别达到 3.99% 和 2.20%. 此外, 摩托车尾气中还含有约 2.76% 的甲基叔丁基醚, 这可能是由于汽油添加剂未燃烧产生的.

LPG 助动车排放的 VOCs 主要以低碳原子数的短链碳氢化合物为主, 依次为乙炔、乙烷、乙酸乙酯、丙烯、异丁烯、乙烯等, 这主要与 LPG 燃料以丙烷、丙烯、丁烷等短链烷烃和烯烃类物质为主的特征有关<sup>[14, 23, 27, 28]</sup>. 其中乙炔为最主要的物种, 占其组分的 76.67%, 显著高于其他 VOCs 物种.

图 1 所示为各车型机动车尾气的 VOCs 组分分布特征.

### 2.2 各排放阶段机动车的 VOCs 浓度与组成特征比较

机动车排放的 VOCs 是燃料蒸发与不完全燃烧的混合物. 文献 [29 ~ 33] 研究发现, 机动车尾气污染物排放与其燃料特性、发动机工作状态、排放控制技术和维护保养等因素密切相关. 图 2 所示为各排放阶段以及不同年限车辆 VOCs 浓度以及各主要成分比较. 由图 2(a) 可见, 汽油车 (包括出租车和小轿

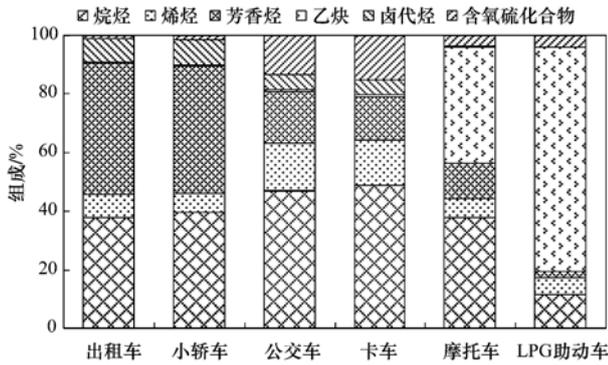


图1 机动车尾气 VOCs 的物种组成

Fig. 1 Species composition of VOCs from vehicle exhaust

车)的VOCs浓度及其组分与其排放标准和使用情况存在较大的相关性. 国1标准出租车的VOCs浓度相当于国2和国3标准车型的1.3倍, 国2和国3标准出租车的VOCs浓度水平无显著差异. 出租车受其营运特点影响, 其单车行驶里程要远高于同等排放标准的小轿车, 其VOCs浓度是小轿车平均水平的1.9倍. 国3标准小轿车的VOCs浓度要略高于国2车辆, 这可能与车辆的维护保养水平有关. 各车型VOCs的组成特征大致一致, 基本不随其排放控制技术和使用年限的变化而变化.

由图2(b)可见, 柴油车(包括公交车和卡车)各车型VOCs浓度水平基本相当, 因国3车辆使用年限较短, VOCs浓度略低于其他车型. 从车辆类型来看, 卡车的VOCs浓度水平略高于公交车, 国2和国3标准卡车的尾气VOCs浓度分别相当于同等排放阶段公交车的1.2倍和1.3倍, 可能是由于公交车的总体维护保养水平好于以社会营运为主的卡车所致. 各车型柴油车的VOCs组分分布也大致相同, 说明燃料品种可能是影响机动车尾气VOCs成分谱的关键因素.

图2(c)给出了摩托车和LPG助动车的各组分VOCs浓度比较. 由图可见, 摩托车的VOCs浓度受行驶里程的影响较大, 其中, 高使用车辆(行驶里程数约 $10 \times 10^4$  km)尾气中VOCs浓度相当于中等使用车辆(行驶里程数约 $1.5 \times 10^4$  km)的2.7倍, 是低使用车辆(行驶里程数约 $0.5 \times 10^4$  km)的5.6倍, 且高使用车辆尾气VOCs的组成特征也有别于其他车辆, 芳香烃含量相当高. LPG助动车的VOCs浓度相对较低, 仅为摩托车平均水平的42%. LPG助动车尾气VOCs中烷烃的相对含量降低, 且基本不含芳香烃.

### 2.3 机动车尾气VOCs成分谱和T/B比的研究比较

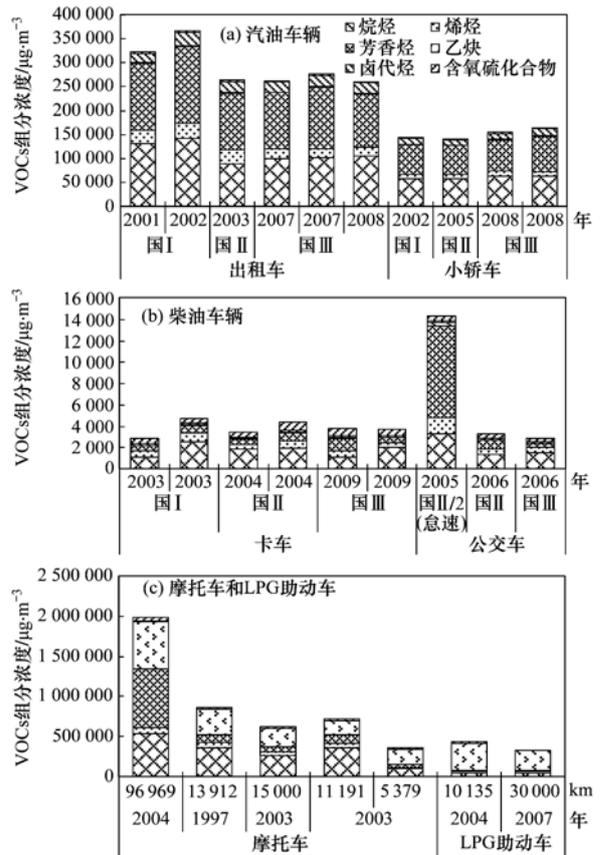


图2 不同排放阶段和年限的机动车尾气VOCs的浓度及其物种组成

Fig. 2 Concentration and its species composition of VOCs from vehicle exhaust at different emission stage as well as use age

表2所示分别为各车型机动车VOCs的主要物种和T/B(甲苯/苯)及其与隧道、交通干道和环境空气观测结果的比较. 芳香烃中的苯是机动车尾气VOCs的典型物种, 而甲苯除受机动车以外还受多种污染源的影响, 因此许多研究采用T/B浓度比来评价环境受机动车尾气影响的程度<sup>[34]</sup>. 通常认为,  $T/B < 2.0$ 表示受机动车尾气影响显著<sup>[35]</sup>, 而受溶剂挥发等其他VOCs排放源影响时, T/B则相对较大<sup>[23, 36]</sup>.

由表2可见, 本研究汽油车和柴油车尾气VOCs的T/B比分别为2.26和0.74, 与其他地区的研究结果大致相同, 其中汽油车尾气VOCs的特征物种为甲苯和二甲苯, 柴油车尾气VOCs的特征物种为长链烷烃和丙烯、丙酮, 可用于标识本地机动车尾气VOCs的组成特征. 本研究与陆思华<sup>[25]</sup>研究结果之间的差异可能是由于受试车辆及其运行工况不同所致. 本研究利用台架实验采集的是机动车在整个运行工况后的混合尾气, 而陆思华等仅采集了机动车

在怠速工况下的尾气. 本研究与 Schauer 等<sup>[20,21]</sup> 研究结果之间的差异可能与受试车辆和燃料油品有关. 此外, 本研究的测试结果与隧道、交通干道等其他研究成果之间存在比较好的相关性. 表 2 所示各地区隧道空气中测得的 T/B 比平均为  $2.38 \pm 0.50$ , 接近于汽油车和柴油车原始排放的 T/B 比, 且其 VOCs 主要物种为甲苯、二甲苯、苯和短链碳氢化合物. 交通干道测得的平均 T/B 比为  $2.75 \pm 0.41$ , 略高于隧道空气的测试结果, 说明交通干道 VOCs 组分除受原生的机动车排气直接影响外, 还可能受其他污染源以及光化学反应的影响, 但影响的程度

较小.

各地环境空气的 T/B 比平均为  $4.97 \pm 3.30$ . 但是, 各地区之间的 T/B 比差异比较大, 此外 VOCs 的主要物种亦有所差异, 这主要与各地区环境空气 VOCs 的主要污染源及其地理分布有关. 上海、北京、广州等地环境空气 T/B 比及 VOCs 主要物种相对更接近于机动车尾气, 说明监测点位受机动车污染影响较大, 而日本、韩国等地环境空气中的 T/B 比相对较高, VOCs 的主要物种有别于机动车, 可能受其他污染源影响或点位远离交通干道, 污染气团传输过程中已发生老化.

表 2 各种车辆 VOCs 成分谱主要物种和 T/B 比的比较

Table 2 Comparison of T/B ratio and dominated VOCs species from different types of vehicles

项目	T/B	VOCs 成分谱主要物种	地点	文献
汽油车	2.26	甲苯、二甲苯、乙苯、癸烷、1,2,4-三甲苯	上海	本研究
	1.64	乙烯、甲苯、乙烷、丙烷、苯、间、对-二甲苯	北京	[25]
	2.09	甲苯、二甲苯、C5 ~ C6 烷烃、苯、C2 ~ C4 烯烃	北京	[22]
	1.78	甲苯、二甲苯、苯、C2 ~ C4 的烷烃和烯烃	美国	[21]
汽油车平均	$1.94 \pm 0.28$			
柴油车	0.74	十二烷、丙烯、丙酮、十一烷、丙烷、苯	上海	本研究
	0.62	乙烷、丙烷、乙烯、苯、乙炔、癸烷	北京	[25]
	1.45	丙酮、乙烯、乙炔、甲苯、丙烷、苯	美国	[20]
	0.66		美国 <sup>1)</sup>	[37]
柴油车平均	$0.87 \pm 0.39$			
隧道	1.56	C2 ~ C4 烷烃和烯烃、C5 ~ C6 烷烃、甲苯、苯	上海	[38]
	2.67	乙烯、甲苯、C3 ~ C5 烷烃和烯烃、苯	香港	[14]
	2.38	甲苯、乙烯、乙炔、C3 ~ C5 烷烃和烯烃	台湾	[15]
	2.87	丁烷、乙烯、甲苯、异丁烷、间、对-二甲苯	韩国	[19]
	2.40	异戊烷、甲苯、丁烷、苯、间、对-二甲苯	瑞士	[18]
隧道平均	$2.38 \pm 0.50$			
交通干道	2.41	甲苯、乙烯、乙烷、丙烷、异戊烷、苯	上海	[38]
	2.89	甲苯、苯、间、对-二甲苯、邻-二甲苯、庚烷	香港	[34]
	2.42	甲苯、苯、三氯乙烷、间、对-二甲苯、乙苯	南京	[39]
	3.27	丙烯、甲苯、C2 ~ C5 烷烃、乙炔、异丁烯、苯	日本	[40]
交通干道平均	$2.75 \pm 0.41$			
环境空气	2.56	甲苯、丙烷、乙烯、乙烷、异戊烷	上海 <sup>2)</sup>	[41]
	3.44	丙烷、乙炔、甲苯、乙烯、乙烷、丁烷	广州	[42]
	2.05	异戊烷、甲苯、间、对-二甲苯、丁烷、丙烷	北京	[43]
	7.10	甲苯、乙醛、甲醛、苯、丙酮、乙苯	日本	[44]
	9.68	甲苯、丙烷、丁烷、乙炔、乙烯	韩国	[45]
环境空气平均	$4.97 \pm 3.30$			

1) VOCs 的检测物种有限, 无法比较; 2) 选用该文献“五一”期间的测试数据

## 2.4 机动车尾气 VOCs 的大气反应活性

VOCs 的大气反应活性是指 VOCs 中的成分参与大气化学反应的能力, 通常采用等效丙烯浓度、OH 消耗速率和 VOCs 最大增量反应活性 (MIR) 来衡量<sup>[46,47]</sup>. 本研究采用 OH 消耗速率法和 VOCs 最大增量反应活性法来研究各种 VOCs 化合物大气反应活性的大小. 其中, VOCs 与 OH 的反应是大气中

臭氧形成过程的关键步骤, 其反映的是单个 VOCs 物种对日间光化学反应的相对贡献<sup>[48]</sup>, 本研究使用的 OH 消耗速率常数取自文献<sup>[49,50]</sup>. VOCs 最大增量反应活性计算的是单个 VOCs 物种的臭氧生成潜势 (OFP), OFP 可以用来简单估计各 VOCs 物种在一定条件下能生成的臭氧量, MIR 的计算依据来自 Carter 的修正值<sup>[51]</sup>.

图3所示为各车型机动车尾气 VOCs 的 OH 消耗速率( $L_{OH}$ )和臭氧生成潜势(OFP). 计算结果显示,出租车尾气 VOCs 的  $L_{OH}$  和 OFP 分别为  $(2.58 \pm 0.34) \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  和  $(1.01 \pm 0.13) \times 10^6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 小轿车尾气 VOCs 的  $L_{OH}$  和 OFP 分别为  $(1.23 \pm 0.06) \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  和  $(5.00 \pm 0.31) \times 10^5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 出租车由于使用频繁,劣化率较高,其尾气 VOCs 的化学活性显著高于小轿车;公交车和卡车等柴油车辆的大气化学反应活性普遍低于汽油车辆,公交车尾气 VOCs 的  $L_{OH}$  和 OFP 分别为  $(2.93 \pm 0.26) \times 10^2 \text{ s}^{-1}$  和  $(8.20 \pm 1.92) \times 10^3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 卡车尾气 VOCs 的  $L_{OH}$  和 OFP 分别为  $(3.38 \pm 0.64) \times 10^2 \text{ s}^{-1}$  和  $(9.26 \pm 2.27) \times 10^3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 仅为汽油车的 1%~2%; 摩托车尾气 VOCs 的  $L_{OH}$  和 OFP 分别为  $(93.68 \pm 1.48) \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  和  $(1.20 \pm 0.46) \times 10^6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 可见,摩托车排放的 VOCs 活性普遍高于其他车型,对于光化学反应的贡献不容忽视. LPG 助动车的活性相对较低,其  $L_{OH}$  和 OFP 分别为  $(1.57 \pm 0.61) \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  和  $(4.12 \pm 0.92) \times 10^5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

Huang 等<sup>[8]</sup>计算了 2007 年长三角地区机动车的污染物排放清单,其中,上海市出租车、小轿车、

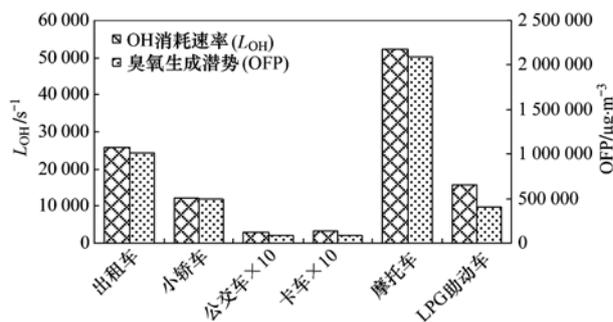


图3 机动车尾气 VOCs 的  $L_{OH}$  和 OFP

Fig. 3  $L_{OH}$  and OFP of VOCs from vehicle exhaust

公交车、卡车和摩托车等各车型的 VOCs 排放分担率分别为 22.4%、39.5%、5.1%、7.9% 和 25.2%, 如图 4(a) 所示. 结合各车型的  $L_{OH}$  和 OFP 测试结果,经换算可得各车型的  $L_{OH}$  和 OFP 贡献率,如图 4(b) 和图 4(c) 所示. 由图 4 可见,摩托车、出租车和小轿车等以汽油为主要燃料的机动车对上海市大气化学反应活性的贡献最大,分别达到 55%、24% 和 20% 左右,从防治臭氧等光化学污染的角度来看,上述车辆应当成为各城市机动车污染防治的重点,特别是摩托车的光化学反应贡献可能占到所有车种的一半以上,需要引起特别的重视.

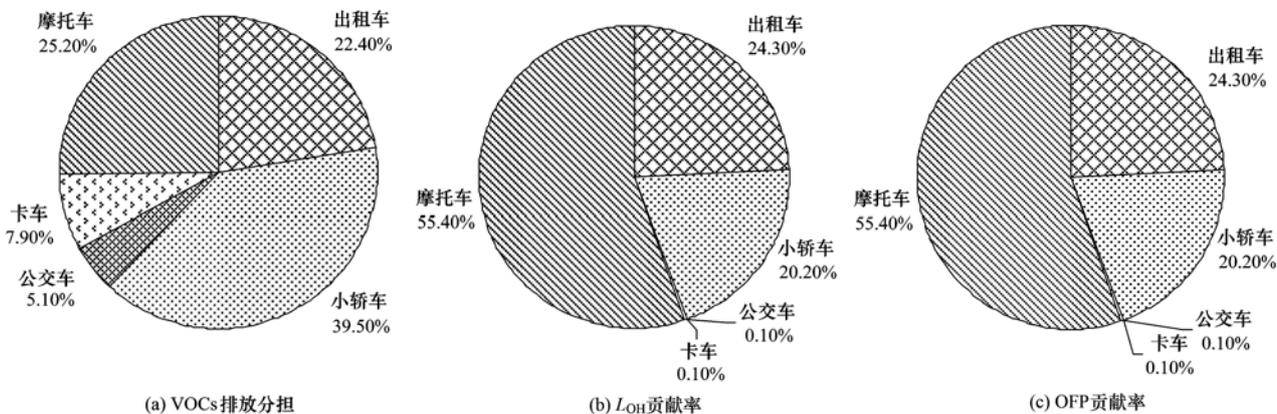


图4 机动车尾气 VOCs 的排放分担率及其  $L_{OH}$  和 OFP 的贡献率

Fig. 4 Contribution rate of VOCs emission,  $L_{OH}$  and OFP from vehicle exhaust

## 2.5 机动车尾气 VOCs 的关键活性物种

表3是机动车尾气 VOCs 对  $L_{OH}$  和 OFP 贡献最大的前 10 种物种. 由表 3 可见,间,对-二甲苯、邻-二甲苯、1,2,4-三甲苯、1,3,5-三甲苯、1,2,3-三甲苯以及丙烯和 1-丁烯是汽油车尾气 VOCs 的关键活性物种,对出租车、小轿车尾气 VOCs  $L_{OH}$  的贡献达 44.29% 和 45.69%, 对 OFP 的贡献达 52.91% 和 56.62%. 结合公交车、卡车尾气 VOCs 物种对  $L_{OH}$  和 OFP 的贡献,可知丙烯、*n*-十二烷、间,对-二甲苯、

1,2,4-三甲苯、1,2,3-三甲苯和 1-丁烯是柴油车尾气 VOCs 的关键活性物种,其中丙烯对公交车、卡车尾气 VOCs  $L_{OH}$  和 OFP 的贡献分别达 48.88%、42.78% 和 43.51%、39.02%, 是柴油车尾气 VOCs 中最关键的活性物种. 摩托车、LPG 助动车尾气 VOCs 的关键活性物种有所差异. 摩托车尾气 VOCs 的关键活性物种为 2-甲基己烷、乙炔、间,对-二甲苯、乙烯和 1-丁烯,其对  $L_{OH}$  和 OFP 的贡献分别为 50.75% 和 53.86%. LPG 助动车尾气 VOCs 的关键

活性物种为乙炔、丙烯、1-丁烯和乙烯,其对  $L_{OH}$  和 OFP 的贡献分别为 78.90% 和 78.18%,其中乙炔对

$L_{OH}$  和 OFP 的贡献分别达 39.07% 和 35.75%,是 LPG 助动车尾气 VOCs 种活性最高的物种。

表 3 机动车尾气 VOCs 对  $L_{OH}$  和 OFP 贡献最大的前 10 种物种

Table 3 Top 10 species of VOCs to the  $L_{OH}$  and OFP from vehicle exhaust

车型	VOCs 物种
LDGT	$L_{OH}$ : 苯乙烯、丙烯、1-丁烯、间,对-二甲苯、三甲苯、顺-2-丁烯、顺-2-戊烯、邻-二甲苯 OFP: 间,对-二甲苯、邻-二甲苯、三甲苯、对-乙基甲苯、甲苯、1-丁烯、丙烯、乙苯
LDGV	$L_{OH}$ : 间,对-二甲苯、苯乙烯、1-丁烯、三甲苯、反-2-戊烯、丙烯、邻-二甲苯、甲苯 OFP: 间,对-二甲苯、邻-二甲苯、三甲苯、甲苯、1-丁烯、对-乙基甲苯、乙苯、丙烯
HDDB	$L_{OH}$ : 丙烯、 <i>n</i> -十二烷、1-己烯、1-丁烯、 <i>n</i> -十一烷、间,对-二甲苯、三甲苯、1-戊烯、反-2-丁烯 OFP: 丙烯、间,对-二甲苯、对-二乙苯、三甲苯、 <i>n</i> -十二烷、1-丁烯、间-乙基甲苯、甲苯、邻-二甲苯
HDDT	$L_{OH}$ : 丙烯、 <i>n</i> -十二烷、1-己烯、1-丁烯、1-戊烯、间,对-二甲苯、三甲苯、 <i>n</i> -十一烷、反-2-丁烯 OFP: 丙烯、间,对-二甲苯、三甲苯、1-丁烯、 <i>n</i> -十二烷、甲苯、1-己烯、1-戊烯、乙苯
MC	$L_{OH}$ : 乙炔、2-甲基己烷、间,对-二甲苯、1-丁烯、乙炔、1-己烯、顺-2-丁烯、反-2-丁烯、反-2-戊烯、丙烯 OFP: 间,对-二甲苯、乙炔、2-甲基己烷、乙炔、1-丁烯、邻-二甲苯、1-己烯、乙苯、顺-2-丁烯、甲苯
LPGS	$L_{OH}$ : 乙炔、丙烯、1-丁烯、乙炔、乙酸乙酯、反-2-丁烯、顺-2-丁烯、1,3-丁二烯、间,对-二甲苯、异丁烷 OFP: 乙炔、丙烯、1-丁烯、乙炔、间,对-二甲苯、异丁烷、反-2-丁烯、异戊烷、 <i>n</i> -丁烷、邻-二甲苯

### 3 结论

(1) 汽油车尾气 VOCs 中含量最丰富的组分是苯、甲苯、间,对-二甲苯等苯系物,其中异戊烷等 C5~C6 烷烃化合物主要来自燃料汽油及其添加剂中的未燃烧组分。柴油车尾气中富含丙酮、丙烯、丙烷等短链碳氢化合物,而含量丰富的 *n*-十二烷和 *n*-十一烷主要是柴油的未燃烧成分。2-甲基己烷、乙炔、乙烷、乙炔和间,对-二甲苯是摩托车尾气 VOCs 的主要物种,而 LPG 助动车排放的 VOCs 以低碳原子数的短链碳氢化合物为主。摩托车和 LPG 助动车尾气 VOCs 的浓度依次高于汽油车和柴油车。

(2) 汽油车尾气 VOCs 的浓度与排放标准和车辆使用情况有关,而 VOCs 的物种组成基本不变。柴油车各车型尾气 VOCs 的浓度相当,其物种组成基本一致。摩托车和 LPG 助动车尾气 VOCs 的浓度与使用年限有关。

(3) 汽油车和柴油车尾气 VOCs 的 T/B 比分别为 2.26 和 0.74,与其他研究结果基本相同,其主要 VOCs 物种为甲苯和二甲苯等。隧道空气中测得的 T/B 与汽油车和柴油车原始排放的混合 T/B 接近。交通干道空气中的 T/B 略高于隧道,而各地环境空气中的 T/B 以及 VOCs 主要物种由于受其他污染源和检测点位的影响,差异较大。

(4) 汽油车尾气 VOCs 的关键活性物种为间,对-二甲苯、邻-二甲苯、1,2,4-三甲苯、1,3,5-三甲苯、1,2,3-三甲苯以及丙烯和 1-丁烯。柴油车尾气 VOCs 的关键活性物种为丙烯、*n*-十二烷、间,对-

甲苯、1,2,4-三甲苯、1,2,3-三甲苯和 1-丁烯。摩托车和 LPG 助动车尾气 VOCs 的关键活性物种分别为 2-甲基己烷、乙炔、间,对-二甲苯、乙炔和 1-丁烯,乙炔、丙烯、1-丁烯和乙炔。

(5) 以汽油和 LPG 为燃料的出租车、小轿车、摩托车和 LPG 助动车尾气 VOCs 的化学活性显著高于公交车和卡车等柴油车辆,其中尤以摩托车的化学活性最强。从防治臭氧等光化学污染的角度来看,摩托车、出租车和小轿车等以汽油为主要燃料的机动车应当成为机动车污染防治的重点。

#### 参考文献:

- [1] 盛国英,傅家谟,成玉,等. 粤港澳地区大气中有机污染物初步研究 [J]. 环境科学, 1999, 20(4): 6-11.
- [2] Wang B G, Shao M, Lu S H, *et al.* Variation of ambient non-methane hydrocarbons in Beijing city in summer 2008 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, 10(13): 5911-5923.
- [3] Liu Y, Shao M, Fu L L, *et al.* Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in China: Part I [J]. Atmospheric Environment, 2008a, 42(25): 6247-6260.
- [4] Liu Y, Shao M, Lu S H, *et al.* Source apportionment of ambient volatile organic compounds in the Pearl River Delta, China: Part II [J]. Atmospheric Environment, 2008b, 42(25): 6261-6274.
- [5] 贾记红,黄成,陈长虹,等. 炼焦过程挥发性有机物排放特征及其大气化学反应活性 [J]. 环境科学学报, 2009, 29(5): 905-912.
- [6] Scheff P A, Wadden R A. Receptor modeling of volatile organic compounds. 1. Emission inventory and validation [J]. Environmental Science and Technology, 1993, 27(4): 617-625.

- [ 7 ] Zheng J Y, Shao M, Che W W, *et al.* Speciated VOC emission inventory and spatial patterns of ozone formation potential in the Pearl River Delta, China [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, **43**(22): 8580-8586.
- [ 8 ] Huang C, Chen C H, Li L, *et al.* Emission inventory of anthropogenic air pollutants and VOC species in the Yangtze River Delta region, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11**(9): 4105-4120.
- [ 9 ] Watson J G, Chow J C, Fujita E M. Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**(9): 1567-1584.
- [ 10 ] 邵敏, 付琳琳, 刘莹, 等. 北京市大气挥发性有机物的关键活性组分及其来源 [J]. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2005, **35**(增刊 1): 123-130.
- [ 11 ] 陆思华, 白郁华, 张广山, 等. 大气中挥发性有机化合物 (VOCs) 的人为来源研究 [J]. *环境科学学报*, 2006, **26**(5): 757-763.
- [ 12 ] 王伯光, 张远航, 祝昌健, 等. 城市机动车排放因子隧道试验研究 [J]. *环境科学*, 2001, **22**(2): 55-59.
- [ 13 ] 付琳琳, 邵敏, 刘源, 等. 机动车 VOCs 排放特征和排放因子的隧道测试研究 [J]. *环境科学学报*, 2005, **25**(7): 879-885.
- [ 14 ] Ho K F, Lee S C, Ho W K, *et al.* Vehicular emission of volatile organic compounds (VOCs) from a tunnel study in Hong Kong [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(19): 7491-7504.
- [ 15 ] Hwa M Y, Hsieh C C, Wu T C, *et al.* Real-world vehicle emissions and VOCs profile in the Taipei tunnel located at Taiwan Taipei area [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**(12): 1993-2002.
- [ 16 ] Hsu Y C, Tsai J H, Chen H W, *et al.* Tunnel study of on-road vehicle emissions and the photochemical potential in Taiwan [J]. *Chemosphere*, 2001, **42**(3): 227-234.
- [ 17 ] Duffy B L, Nelson P F. Non-methane exhaust composition in the Sydney Harbour Tunnel: a focus on benzene and 1, 3-butadiene [J]. *Atmospheric Environment*, 1996, **30**(15): 2759-2768.
- [ 18 ] Stemmler K, Bugmann S, Buchmann B, *et al.* Large decrease of VOC emissions of Switzerland's car fleet during the past decade: results from a highway tunnel study [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(6): 1009-1018.
- [ 19 ] Na K. Determination of VOC source signature of vehicle exhaust in a traffic tunnel [J]. *Journal of Environmental Management*, 2006, **81**(4): 392-398.
- [ 20 ] Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, *et al.* Measurement of emissions from air pollution source. 2. C<sub>1</sub> through C<sub>30</sub> organic compounds from medium duty diesel trucks [J]. *Environmental Science and Technology*, 1999, **33**(10): 1578-1587.
- [ 21 ] Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, *et al.* Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub> organic compounds from gasoline-powered motor vehicle [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, **36**(6): 1169-1180.
- [ 22 ] Dai T Y, Wang W, Ren L H, *et al.* Emissions of non-methane hydrocarbons from cars in China [J]. *Science China Chemistry*, 2010, **53**(1): 263-272.
- [ 23 ] Tsai W Y, Chan L Y, Blake D R, *et al.* Vehicular fuel composition and atmospheric emissions in South China: Hong Kong, Macau, Guangzhou and Zhuhai [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, **6**(12): 3281-3288.
- [ 24 ] 王伯光, 邵敏, 张远航, 等. 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*, 2006, **19**(6): 75-80.
- [ 25 ] 陆思华, 白郁华, 张广山, 等. 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)*, 2003, **39**(4): 507-511.
- [ 26 ] 邵敏, 赵美萍, 白郁华, 等. 北京地区大气中非甲烷碳氢化合物 (NMHC) 的人为源排放特征研究 [J]. *中国环境科学*, 1994, **14**(1): 6-11.
- [ 27 ] Lai C H, Chang C C, Wang C H, *et al.* Emissions of liquefied petroleum gas (LPG) from motor vehicles [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(7): 1456-1463.
- [ 28 ] 梁宝生, 周原. 不同类型机动车尾气挥发性有机化合物排放特征研究 [J]. *中国环境监测*, 2005, **21**(1): 8-11.
- [ 29 ] 黄成, 陈长虹, 景启国, 等. 重型柴油车车载排放实测与加载影响研究 [J]. *环境科学*, 2006, **27**(11): 2303-2308.
- [ 30 ] 黄成, 陈长虹, 景启国, 等. 重型柴油车实际道路排放与行驶工况的相关性研究 [J]. *环境科学学报*, 2007, **27**(2): 177-184.
- [ 31 ] 黄成, 陈长虹, 楼狄明, 等. 重型柴油车实际道路油耗与排放模拟及其应用研究 [J]. *环境科学学报*, 2010, **30**(12): 2369-2376.
- [ 32 ] 陈长虹, 景启国, 王海鲲, 等. 重型机动车实际排放特性与影响因素的实测研究 [J]. *环境科学学报*, 2005, **25**(7): 870-878.
- [ 33 ] Chen C H, Huang C, Jing Q G, *et al.* On-road emission characteristics of heavy-duty diesel vehicles in Shanghai [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(26): 5334-5344.
- [ 34 ] Chan C Y, Chan L Y, Wang X M, *et al.* Volatile organic compounds in roadside microenvironments of metropolitan Hong Kong [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**(12): 2039-2047.
- [ 35 ] Barletta B, Meinardi S, Rowland F S, *et al.* Volatile organic compounds in 43 Chinese cities [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(32): 5979-5990.
- [ 36 ] Ho K F, Lee S C, Guo H, *et al.* Seasonal and diurnal variations of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Hong Kong [J]. *Science of the Total Environment*, 2004, **322**(1-3): 155-166.
- [ 37 ] Cocker D R III, Shah S D, Johnson K C, *et al.* Development and application of a mobile laboratory for measuring emissions from diesel engines. 2. Sampling for toxics and particulate matter [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, **38**(24): 6809-6816.
- [ 38 ] 鲁君, 王红丽, 陈长虹, 等. 上海市机动车尾气 VOCs 组成及

- 其化学反应活性 [J]. 环境污染与防治, 2010, **32**(6): 19-26.
- [39] Wang P, Zhao W. Assessment of ambient volatile organic compounds (VOCs) near major roads in urban Nanjing, China [J]. Atmospheric Research, 2008, **89**(3): 289-297.
- [40] Kawashima H, Minami S, Hanai Y, *et al.* Volatile organic compound emission factors from roadside measurements [J]. Atmospheric Environment, 2006, **40**(13): 2301-2312.
- [41] 王红丽, 陈长虹, 黄成, 等. 上海市城区春节和“五一”节日期间大气挥发性有机物的组成特征 [J]. 环境科学学报, 2010, **30**(9): 1749-1757.
- [42] Liu Y, Shao M, Lu S H, *et al.* Volatile organic compound (VOC) measurements in the Pearl River Delta (PRD) region, China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2008, **8**(6): 1531-1545.
- [43] Song Y, Dai W, Shao M, *et al.* Comparison of receptor models for source apportionment of volatile organic compounds in Beijing, China [J]. Environmental Pollution, 2008, **156**(1): 174-183.
- [44] Kume K, Ohura T, Amagai T, *et al.* Field monitoring of volatile organic compounds using passive air samplers in an industrial city in Japan [J]. Environmental Pollution, 2008, **153**(3): 649-657.
- [45] Na K, Kim Y P, Moon K C. Diurnal characteristics of volatile organic compounds in the Seoul atmosphere [J]. Atmospheric Environment, 2003, **37**(6): 733-742.
- [46] Duan J C, Tan J H, Yang L, *et al.* Concentration, sources and ozone formation potential of volatile organic compounds (VOCs) during ozone episode in Beijing [J]. Atmospheric Research, 2008, **88**(1): 25-35.
- [47] Martien P T, Harley R A, Milford J B. Evaluation of incremental reactivity and its uncertainty in Southern California [J]. Environmental Science and Technology, 2003, **37**(8): 1598-1608.
- [48] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2006. 255-256.
- [49] Atkinson R, Arey J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds [J]. Chemical Reviews, 2003, **103**(12): 4605-4638.
- [50] Atkinson R. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions [J]. Chemical Reviews, 1986, **86**(1): 69-201.
- [51] Carter W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds [J]. Journal of the Air and Waste Management Association, 1994, **44**(7): 881-899.

## CONTENTS

Quantitative Estimation Source of Urban Atmospheric CO <sub>2</sub> by Carbon Isotope Composition .....	LIU Wei, WEI Nan-nan, WANG Guang-hua, <i>et al.</i> (1041)
Moisture Sources of Guangzhou During the Freezing Disaster Period in 2008 Indicated by the Stable Isotopes of Precipitation .....	LIAO Cong-yun, ZHONG Wei, MA Qiao-hong, <i>et al.</i> (1050)
Optical Properties of Aerosol During Haze-Fog Episodes in Beijing .....	YU Xing-na, LI Xin-mei, DENG Zen-grandeng, <i>et al.</i> (1057)
Secondary Organic Tracers in Summer PM <sub>2.5</sub> Aerosols from Baima Spring Scenic Area, Yaan, Sichuan Province .....	DAI Dong-jue, LI Li, LIU Zi-fang, <i>et al.</i> (1063)
Source Profile and Chemical Reactivity of Volatile Organic Compounds from Vehicle Exhaust .....	QIAO Yue-zhen, WANG Hong-li, HUANG Cheng, <i>et al.</i> (1071)
<i>Platanus orientalis</i> Foliar N% and δ <sup>15</sup> N Responses to Nitrogen of Atmospheric Wet Deposition in Urban Area .....	WANG Yan-li, XIAO Hua-yun, XIAO Hong-wei (1080)
Distribution and Controlling Factors of Nitric Oxide Concentrations in Surface Seawater of Jiaozhou Bay and Adjacent Waters .....	XUE Chao, LIU Chun-ying, YANG Gui-peng, <i>et al.</i> (1086)
Uncertainty Characterization Approaches for Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in Taihu Lake .....	GUO Guang-hui, WU Feng-chang, HE Hong-ping, <i>et al.</i> (1091)
Preliminary Analysis of Spatiotemporal Variation of Water Quality and Its Influencing Factors in the Jiulong River Watershed .....	HUANG Jin-liang, HUANG Ya-ling, LI Qing-sheng, <i>et al.</i> (1098)
Ecological Stoichiometric Relationships of Periphyton Community Elemental Composition and Variations of Water Quality in the Chaobai River .....	..... CUI Jing-guo, SHAN Bao-qing, WANG Shuai (1108)
Diurnal Variation and Evaluation of Water Quality of Panxi River in Spring .....	ZHANG Qian-qian, WANG Xiao-ke, HAO Li-ling, <i>et al.</i> (1114)
Weathering Seasonal Variations in Karst Valley in Southwest China .....	XIAO Qiong, SHEN Li-cheng, YANG Lei, <i>et al.</i> (1122)
Algal Community Structure and Water Quality Assessment on Drawdown Area of Kaixian Waters in Three Gorges Reservoir During Winter Storage Period .....	..... GUO Jing-song, XIE Dan, LI Zhe, <i>et al.</i> (1129)
Characteristics of Phytoplankton Community Changes in Dianshan Lake During Peak Period of Algal Blooms .....	XU Chun-yan, YANG Jie, MA Ming-rui, <i>et al.</i> (1136)
Nitrogen and Phosphorus Release from Herbaceous Vegetation Under Simulated Inundation Experiment of Water-Level Fluctuation Zone in the Three Gorges Reservoir Area .....	..... WANG Jian-chao, ZHU Bo, WANG Tao, <i>et al.</i> (1144)
Output Characteristics of Non-point Phosphorus from a Typical Small Watershed in Yimeng Mountainous Area Under the Special Rainfall .....	LI Zhen-wei, YU Xing-xiu, LIU Qian-jin, <i>et al.</i> (1152)
Distribution and Bioavailability of Nitrogen and Phosphorus Species in the Urban Dusts from Hefei City .....	LI Ru-zhong, ZHOU Ai-jia, TONG Fang, <i>et al.</i> (1159)
Distribution and Pollution Characteristics of Nutrients and Heavy Metals in Sediments of Hedi Reservoir .....	ZHANG Hua-jun, CHEN Xiu-kang, HAN Bo-ping, <i>et al.</i> (1167)
Heavy Metals Distribution and Risk Assessment of Sediments in the Riverine Wetland of Sanmenxia Reservoir .....	AO Liang, SHAN Bao-qing, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (1176)
Regional Distribution and Ecological Risk Evaluation of Heavy Metals in Surface Sediments from Coastal Wetlands of the Yellow River Delta .....	..... LIU Zhi-jie, LI Pei-ying, ZHANG Xiao-long, <i>et al.</i> (1182)
Calculation of Environmental Dredging Depth of Heavy Metal Polluted Sediments in Zhushan Bay of Taihu Lake .....	JIANG Xia, WANG Wen-wen, WANG Shu-hang, <i>et al.</i> (1189)
Characteristics of PAHs Pollution in Sediments from Leizhou Coastal Marine Area, Liusha Bay and Shenzhen Bay .....	ZHAO Li-rong, SUN Sheng-li, KE Sheng (1198)
Distribution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Black Carbon in Road Dusts from Typical Cities of China and India .....	PAN Su-hong, ZHANG Gan, SUN Ya-li, <i>et al.</i> (1204)
Waterborne Iron Migration by Groundwater Irrigation Pumping in a Typical Irrigation District of Sanjiang Plain .....	ZOU Yuan-chun, YU Xiao-fei, HUO Li-li, <i>et al.</i> (1209)
Research on Controlling Iron Release of Desalted Water Transmitted in Existing Water Distribution System .....	TIAN Yi-mei, LIU Yang, ZHAO Peng, <i>et al.</i> (1216)
Exploration of Newly-Formed Ferric as the Coagulant .....	YANG Xue, ZHANG Jing-cheng, GUAN Xiao-hong (1221)
Degradation of Medroxyprogesterone in Drinking Water by Ozone Oxidation .....	YUE Chan-yuan, MIAO Heng-feng, REN Hong-yan, <i>et al.</i> (1227)
Synthesis of Core/Shell Structured Magnetic Carbon Nanoparticles and Its Adsorption Ability to Chlortetracycline in Aquatic Environment .....	..... WANG Yi-xuan, ZHANG Di, NIU Hong-yun, <i>et al.</i> (1234)
Removal of Nickel from Aqueous Solutions Using Complexation-Ultrafiltration Process .....	QIN Shu, SHAO Jia-hui, HE Yi-liang, <i>et al.</i> (1241)
Degradation of Organic Pollutants by Photo-Fenton-Like System with Hematite .....	ZHANG Yu, GU Yan, YANG Hui, <i>et al.</i> (1247)
Study on the Degradation of Atrazine in Photo-Fenton-Like System Under Visible Light Irradiation Promoted by N-doped Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	ZHAO Lu, DENG Yi-rong, DU Ying-xun, <i>et al.</i> (1252)
Degradation of Prometon by O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	LI Shao-feng, SUN Chu (1260)
Photoelectrocatalytic Degradation Kinetics of Malachite Green by Pr-N Co-doped TiO <sub>2</sub> Photocatalyst .....	SHA Shuang, ZHOU Shao-qi, ZHANG Xiao-na, <i>et al.</i> (1267)
Experimental Study on Acid Mine Drainage Treatment Using Mine Tailings of Xiangsi Valley, Tongling, China .....	ZHANG Nan, CHEN Tian-hu, ZHOU Yue-fei, <i>et al.</i> (1272)
Effect of Polymeric Aluminum-iron on EPS and Bio-flocculation in A <sup>2</sup> /O System .....	WEN Qin-xue, LIU Ai-cui, CHEN Zhi-qiang, <i>et al.</i> (1278)
Effect of Temperature on Pollutant Removal and Nitrous Oxide Emission of Wastewater Nitrogen Removal System .....	ZHANG Ting-ting, ZHANG Jian, YANG Fang, <i>et al.</i> (1283)
Effect of Temperature on Stability of Nitrogen Removal in the ANAMMOX Reactor .....	LI Xiang, HUANG Yong, ZHENG Yu-hui, <i>et al.</i> (1288)
Phosphorus Removal Characteristics by Aerobic Granules in Normal Molasses Wastewater After Anaerobic Treatment .....	WANG Shuo, YU Shui-li, SHI Wen-xin, <i>et al.</i> (1293)
Physicochemical Characteristics of Granules with Different Size in a Granular Sludge System for Phosphorus Removal .....	LI Zhi-hua, ZHANG Yu-rong, YANG Fan, <i>et al.</i> (1299)
Denitrifying Bacteria of Constructed Wetland System Based on Nitrous Oxide Reductase Gene ( <i>nosZ</i> ) .....	WANG Xiao-jun, CHEN Shao-hua, ZHANG Zhao-ji, <i>et al.</i> (1306)
Improving Degradation Ability of an Aerobic Denitrifier by Ultraviolet Mutagenesis .....	YU Jia-jia, CHEN Jun, YANG Xuan, <i>et al.</i> (1313)
Characteristics of the Extracellular Polymeric Substances of a Heterotrophic Nitrifying Bacterium Strain .....	CHEN Zhe, ZHANG Bin, SEN Zhi-qiang, <i>et al.</i> (1318)
Study on Toxic Effects of Ammonia on Embryonic and Yolk-sac Stage Larvae of Rare minnow .....	..... WANG Zhi-jian, LU Zeng-hui, SHI Ping (1323)
Effects of Continuous Cropping of Vegetables on Ammonia Oxidizers Community Structure .....	MENG De-long, YANG Yang, WU Yan-zheng, <i>et al.</i> (1331)
Impact of Biochar Amendment on the Sorption and Dissipation of Chlorantraniliprole in Soils .....	WANG Ting-ting, YU Xiang-yang, SHEN Yan, <i>et al.</i> (1339)
Quantifying Rice ( <i>Oryza sativa</i> L.) Photo-assimilated Carbon Input into Soil Organic Carbon Pools Following Continuous <sup>14</sup> C Labeling .....	NIE San-an, ZHOU Ping, GE Ti-da, <i>et al.</i> (1346)
Compositions and Diagnostic Ratios of Heavily Degraded Crude Oil Residues in Contaminated Soil in Oilfields .....	WANG Jian, ZHANG Xu, LI Guang-he (1352)
Study on Equilibrium Adsorption of Volatile Chlorinated Hydrocarbons on Humid Soils .....	MENG Fan-yong, LIU Rui, Kobayashi Takeshi, <i>et al.</i> (1361)
Toxicity and Accumulation of Copper and Nickel in Wheat Plants Cropped on Alkaline and Acidic Field Soils .....	HUANG Jin-sun, WEI Dong-pu, GUO Xue-yan, <i>et al.</i> (1369)
Change Traits of Phosphorous Consumption Structure in China and Their Effects on Environmental Phosphorous Loads .....	MA Dun-chao, HU Shan-ying, CHEN Ding-jiang, <i>et al.</i> (1376)
Research Based on 3MRA Model About the Risk Assessment Methods and Applications of the Landfill Waste .....	YUAN Ying, XI Bei-dou, HE Xiao-song, <i>et al.</i> (1383)
Impacts of Initial Moisture Content of MSW Waste on Leachate Generation and Modified Formula for Predicting Leachate Generation .....	LAN Ji-wu, ZHAN Liang-tong, LI Yu-chao, <i>et al.</i> (1389)
Transformation of Dibutyl Phthalate in Bioreactor Landfill .....	FANG Cheng-ran, LONG Yu-yang, SHEN Dong-sheng (1397)
Kriging Analysis of Vegetation Index Depression in Peak Cluster Karst Area .....	YANG Qi-yong, JIANG Zhong-cheng, MA Zu-lu, <i>et al.</i> (1404)

# 《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军  
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明  
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞  
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

( HUANJING KEXUE )

(月刊 1976年8月创刊)

2012年4月15日 33卷 第4期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 4 Apr. 15, 2012

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市 2871 信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码: 100085) 电话: 010-62941102, 010-62849343 传真: 010-62849343 E-mail: hjkx@reces. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science ( HUANJING KEXUE ) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel: 010-62941102, 010-62849343; Fax: 010-62849343 E-mail: hjkx@reces. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街 16 号 邮政编码: 100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话: 010-64017032 E-mail: journal@mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京 399 信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301  
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 70.00 元

国外发行代号: M 205

国内外公开发 行