

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第2期

Vol.39 No.2

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

特别策划:挥发性有机污染物(VOCs)排放特征、减排控制、环境政策研究专辑(III)

序 郝郑平(477)

我国机动车排放VOCs及其大气环境影响 陈天增,葛艳丽,刘永春,贺泓(478)

基于PMF量化工业排放对大气挥发性有机物(VOCs)的影响:以南京市江北工业区为例 胡崑,王鸣,郑军,王红丽,卢兴东,景盛翱,陈超(493)

南京工业区挥发性有机物来源解析及其对臭氧贡献评估 张玉欣,安俊琳,王俊秀,师远哲,刘静达,梁静舒(502)

某工业园区VOCs臭氧生成潜势及优控物种 武蕾丹,王秀艳,杨文,郭凤艳,刘锦(511)

某石油化工园区秋季VOCs污染特征及来源解析 胡天鹏,李刚,毛瑶,郑煌,秦世斌,闵洋,张家泉,邢新丽,祁士华(517)

某典型石油化工园区冬季大气中VOCs污染特征 毛瑶,李刚,胡天鹏,郑煌,安艺伟,闵洋,邢新丽,祁士华(525)

杭州市工业源VOCs排放清单及排放特征 卢滨,黄成,卢清,杨强,井宝莉,夏阳,唐伟,顾泽平(533)

秦皇岛市工业行业挥发性有机物排放特征 虎啸宇,刘航,王乃玉,王灿,揣莹(543)

浙江省汽摩配行业挥发性有机物排放特征及排放系数 杨忠平,王浙明,何志桥,徐志荣,滕富华,张华岳(551)

汽车制造企业恶臭来源及影响分析 石田立,张伟霞,陈小方,张嘉妮,梁小明,范丽雅,叶代启(557)

典型酿造业厂界无组织排放VOCs污染特征与风险评价 高占啟,胡冠九,王荃,朱冰清,陈素兰(567)

成都市大气环境VOCs污染特征及其健康风险评价 李友平,唐娅,范忠雨,蒲敏,章金莲,杨铮铮,吴大磊(576)

上海地区住宅儿童卧室室内甲醛和苯系物浓度的现场检测分析 蒋巧云,刘平平,王雪颖,路荣春,刘炜,周华元,龚莹莹,周亚欣,黄晨(585)

江苏省人为源VOCs排放清单及其对臭氧生成贡献 夏思佳,刘倩,赵秋月(592)

江门市人为源挥发性有机物排放清单 陈小方,张伟霞,陈柄旭,张嘉妮,范丽雅,叶代启(600)

长江三角洲2014年天然源BVOCs排放、组成及时空分布 刘岩,李莉,安静宇,张伟,严茹莎,黄凌,黄成,王红丽,王卿,王敏(608)

北京城市副中心(通州区)加油站VOCs排放清单 黄玉虎,胡玮,李贝贝,纪旋,肖宇,任碧琪,秦建平(618)

公交车使用废食用油制生物柴油的污染物排放及VOCs成分谱 胡志远,林骠骑,黄成,王红丽,景盛翱,楼狄明(626)

生物滴滤塔净化甲基叔丁基醚废气的研究 褚其英,姚露露,吕雄标,叶杰旭,叶虹霓,潘梁柱,陈建孟,陈东之(633)

低温等离子体-生物耦合系统对复合CVOCs的降解 郭海倩,缪晶晶,姜理英,张迪(640)

水质异味期间钱塘江杭州段表层水体中挥发性和半挥发性有机物污染特征及健康风险评价 陈峰,唐访良,徐建芬,王奕奕,阮东德,张伟,周姗(648)

城市自来水管网中挥发性有机物的空间分布特征 许美佳,王海亮,李春梅,徐雄,王东红(655)

不同通勤模式暴露于VOCs的健康风险评价 佟瑞鹏,张磊(663)

家具制造过程中VOCs的来源分析及环境健康风险评价 佟瑞鹏,张磊,杨校毅,朱旭波,任传耕(672)

研究报告

北京市PM_{2.5}时空分布特征及其与PM₁₀关系的时空变异特征 杨文涛,姚诗琪,邓敏,王艳军(684)

小型池塘水-气界面CH₄冒泡通量的观测 张秀芳,肖薇,张弥,王伟,赵佳玉,胡勇博,谢成玉,张圳,谢燕红,黄文晶(691)

中国七大流域全氟烷基酸污染水平与饮水暴露风险 王鑫璇,张鸿,王艳萍,罗骥(703)

铁岭市河流氮素时空分布及源解析 杨丽标,雷坤,乔飞,孟伟(711)

基于三维荧光及平行因子分析的川西高原河流水体CDOM特征 刘堰杨,秦纪洪,刘琛,孙辉,唐翔宇,范诗雨(720)

宁波市地表水重金属污染现状和健康风险评价 徐美娟,鲍波,陈春燕,王永川,高夫燕,虞效益(729)

巢湖水体可溶态重金属时空分布及污染评价 吴蕾,刘桂建,周春财,刘荣琼(738)

广西龙江沉积物重金属污染现状及生物有效性 蓝小龙,宁增平,肖青相,黄正玉,刘意章,肖唐付,赵彦龙,吴世良(748)

内电解人工湿地冬季低温尾水强化脱氮机制 郑晓英,朱星,王菊,周翔,徐亚东,韦诚,高雅洁,周徽(758)

河道型水库支流库湾营养盐动态补给过程 徐雅倩,徐飘,杨正健,刘德富,马骏(765)

降雨对蓝藻水华消退影响及其机制分析 刘心愿,宋林旭,纪道斌,刘德富,崔玉洁,黄佳维,赵冲,唐咏春,平明明(774)

城市河流沉水植物与大型底栖动物群落的关系 梁晓东,余杨,张敏,段龙飞,彭文启(783)

三峡库区兰陵溪小流域径流氮磷输出及其降雨径流过程特征 张林,黄志霖,肖文发,曾立雄,宋文梅(792)

基于污染评价的地下水中优控污染物筛选 赵鹏,何江涛,王曼丽,黄德亮,王磊,梁雨(800)

硫和石英砂比对自养填充床反应器去除高浓度高氯酸盐的影响 陶华强,邵冬海,张超,宋圆圆,逯彩彩,郭建博(811)

活性炭/高分子复合水凝胶对水中亚甲基蓝和Cu(II)的去除性能 孔岩,庄媛,石宝友,韩志勇,郝昊天,韩昆,于建伟(819)

三维网状HZO@SGH对水中氟离子的吸附作用和机制 马福臻,周少奇,刘泽璐,支亮亮,周璇(828)

MgO/活性炭催化臭氧氧化降解有机物的作用机制 许珊珊,林存旺,丁亚磊,童少平(838)

污水厂二级出水中难降解有机物的臭氧化特性 侯瑞,金鑫,金鹏康,苟邦耀,王晓昌(844)

染料探针技术对二级出水中优势污染物的定量检测 孟晓荣,王隽,王磊,王旭东,乔茹凯,任婷婷,唐卫婷(852)

污水处理厂厌氧氨氧化工艺小试 李冬,赵世勋,王俊安,朱金凤,关宏伟,张杰(859)

间歇曝气模式下曝气量对短程硝化恢复的影响 刘宏,南彦斌,李慧,王翔,彭永臻,陈永志(865)

好氧/除磷颗粒对亚硝化颗粒污泥启动的影响 李冬,郭跃洲,曹美忠,张泽文,李帅,张杰(872)

处理垃圾渗滤液的SBR中微生物种群与污泥比阻 蔡丽云,黄泽彬,须子唯,江志斌,林莉莉,黄宇(880)

基于城镇化进程表层土壤多环芳烃来源解析及风险评价 姚宏,张士超,刘明丽,王静,鲁垠涛,于晓华(889)

西江流域土壤砷含量空间变异与污染评价 刘畅,宋波,张云霞,雷梅,田美玲,余元元,庞瑞(899)

开封城市土壤磷素组成特征及流失风险 白秀玲,马建华,孙艳丽,刘德新(909)

电子垃圾拆解区土壤-水稻系统重金属分布特征及健康风险评价 尹伊梦,赵委托,黄庭,程胜高,赵珍丽,余葱葱(916)

上海市稻米中有机氯农药残留水平及健康风险评价 孟媛,刘翠翠,仇雁翎,周轶慧,朱志良(927)

四环素类抗生素对不同蔬菜生长的影响及其富集转运特征 迟菽琳,王卫中,徐卫红,李桃,李彦华,张春来(935)

硅肥耦合水分管理对复合污染稻田土壤As-Cd生物有效性及稻米累积阻控 李园星露,叶长城,刘玉玲,李丹阳,刘寿涛,罗海艳,刘孝利,铁柏清,孙健(944)

电子垃圾拆解工人的肝功能和肾功能健康状况及影响因素分析:以清远市龙塘镇为例 严晓,李淑圆,王美欢,许榕发,郑晶,任明忠(953)

《环境科学》征稿简则(584) 《环境科学》征订启事(683) 信息(799,908,934)

我国机动车排放 VOCs 及其大气环境影响

陈天增^{1,2}, 葛艳丽^{1,2}, 刘永春^{1,2,3*}, 贺泓^{1,2,3}

(1. 中国科学院生态环境研究中心, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100085; 2. 中国科学院大学资源与环境学院, 北京 100049; 3. 中国科学院城市环境研究所, 中国科学院区域大气环境研究卓越创新中心, 厦门 361021)

摘要: 挥发性有机化合物(volatile organic compounds, VOCs)作为大气中主要污染物之一, 是 O₃ 和二次有机气溶胶(secondary organic aerosol, SOA)的重要前体物. 为全面了解我国城市机动车排放 VOCs 对空气质量的影响, 本文系统介绍了我国部分城市大气中 VOCs 的源解析最新成果, 并分车型、分燃料综述了我国机动车 VOCs 的排放因子、成分谱及其对二次污染的贡献, 以期对未来机动车 VOCs 排放和控制提供数据和理论支持. 研究发现, 机动车是我国城市大气 VOCs 的最大源, 平均贡献率为 36.8%; 摩托车和轻型汽油车是主要排放车型. 机动车尾气排放 VOCs 对城市 O₃ 和 SOA 生成都有重要贡献, 随着排放标准提升和运行工况改善, 机动车排放因子和臭氧生成潜势(ozone formation potentials, OFPs)明显降低, 成分谱以芳香烃和烯烃等活性组分为主, 对二次污染的贡献较大.

关键词: VOCs; 机动车; 源解析; 排放特征; 二次污染物

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)02-0478-15 DOI: 10.13227/j.hjxx.201705129

VOCs Emission from Motor Vehicles in China and Its Impact on the Atmospheric Environment

CHEN Tian-zeng^{1,2}, GE Yan-li^{1,2}, LIU Yong-chun^{1,2,3*}, HE Hong^{1,2,3}

(1. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Center for Excellence in Regional Atmospheric Environment, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China)

Abstract: Volatile organic compounds (VOCs) are important precursors of O₃ and secondary organic aerosols (SOAs). In order to fully understand the impacts of VOCs from motor vehicles on urban air quality, the current state-of-the-art research results on source apportionment are systematically introduced. The contribution of VOCs from motor vehicles to secondary pollutants in China is further discussed. It was found that motor vehicle exhaust is the largest source of urban atmospheric VOCs, and the average contribution ratio is up to 36.8%, wherein motorcycles and light gasoline vehicles are the main emission sources. The results showed that VOCs from vehicles play an important role in O₃ and SOA formation in urban areas, whereas with the improvement of emission standards and operating conditions, the motor vehicle emission factors and ozone formation potentials (OFPs) are obviously reduced. Moreover, the composition profile of the exhaust is mainly composed of aromatic hydrocarbons and alkenes, which contribute more to secondary pollution. This work can aid in providing data and theoretical support for the control of VOCs from motor vehicles in the future.

Key words: volatile organic compounds (VOCs); motor vehicle; source apportionment; emission characteristics; secondary pollutants

挥发性有机化合物(volatile organic compounds, VOCs)是大气环境中臭氧(O₃)和细粒子(PM_{2.5})的重要前体物^[1], 并在大气复合污染形成过程中发挥重要作用^[2-4]. 其来源广泛、成分复杂, 物理化学性质多样, 因此, 其造成的污染范围和影响也比较广泛.

在对流层, 活性较强的 VOCs 可以在一定条件下与氮氧化物(NO_x)发生光化学反应, 引起 O₃ 体积分数增加, 形成光化学烟雾^[5-8]. 同时, 对流层中 VOCs 可与大气中的 OH 自由基、NO₃ 自由基和 O₃ 等氧化剂反应, 生成低挥发性的有机中间产物, 通过气-粒分配、均相成核或非均相成核等过程生

成二次有机气溶胶(secondary organic aerosol, SOA)^[8,9].

在平流层, 一些含氯 VOCs 会在太阳紫外线作用下分解释放卤素原子, 与臭氧分子发生化学反应, 从而造成臭氧空洞, 使得更多的太阳紫外线进入对流层, 影响辐射强迫, 间接影响全球气候变化. 此外, 一些 VOCs 物种对人体健康也有不利影响

收稿日期: 2017-05-13; 修订日期: 2017-08-11

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(B类)(XDB05010300, XDB05040100); 国家重点研发计划项目(2016YFC0202700)

作者简介: 陈天增(1990~), 男, 博士, 主要研究方向为非均相大气环境化学, E-mail: tzchen_st@rcees.ac.cn

* 通信作者, E-mail: ycliu@rcees.ac.cn

响^[10]。例如,有研究发现二甲苯长期暴露对人体健康存在潜在影响^[11],苯的暴露可导致血液异常,甚至白血病^[12]。

国外对 VOCs 开展比较系统的研究始于 20 世纪 70 年代初期^[13, 14]。到 20 世纪末,欧美国家在广泛开展大气 VOCs 观测的基础上,对其体积分数水平、时空变化和来源解析,以及对流层中成分及其参与的化学过程都已做了大量研究工作^[15-17]。相对而言,国内相关研究起步较晚。20 世纪 70 年代末我国兰州地区首次发现了光化学烟雾^[18],促使国内研究者对我国城市大气中 VOCs 的研究^[3, 4, 7, 19, 20]。到 80 年代末期,国内已形成了比较成熟的 VOCs 研究方法^[21, 22],对 VOCs 的排放特征^[3, 23]、源解析^[24, 25]和臭氧生成潜势(ozone formation potentials, OFPs)^[26]等进行了研究。例如,王伯光等^[21]建立了预浓缩-GC-MS 方法体系,测定了空气中挥发性有毒有机物成分,并利用源特征化合物或混合比例等方法解析污染物来源,具有普遍适用性。王跃思等^[22]自行建立了测定大气痕量 VOCs 的二步冷冻浓缩进样系统和气相色谱/质谱(GC/MS)联用技术,其灵敏度、回收率、检测限等指标优良,可实现大气痕量 VOCs 的准确、原位、连续监测,且具有普适性,为开展 VOCs 源解析提供了基础数据。基于 VOCs 定量的监测数据,不同学者利用化学质量平衡法(CMB)^[27-30]、正矩阵因子分解法(PMF)^[31-40]、UNMIX 模型法^[41-43]、主成分分析法(PCA)^[24, 44, 45]等模型对不同地区的 VOCs 进行了源解析,结果发现,在城市地区,机动车排放是全球最大的 VOCs 人为源。因此,我国政府于 2000 年对《大气污染防治法》进行了修正,将机动车排放污染的防治纳入法规管理的范围,并对机动车的排放标准做出了多次加严调整。

1 我国部分城市大气中 VOCs 源解析

随着我国经济的发展和人们生活水平的提高,煤、石油和天然气等资源被大量开发利用,同时机动车保有量持续增加,加之各行各业中广泛使用各类化学品(如溶剂、涂料、添加剂等),致使其中很大一部分以 VOCs 的形式排放到大气中,使得大气中 VOCs 的来源越来越多。因此,需要识别和定量分析 VOCs 的来源,为采取相应控制措施提供科学依据。

排放源可以通过建立源清单、大气污染物扩散模式和受体模型等进行量化,但源清单的建立通常

耗时耗力,而扩散模式的准确性很大程度上依赖于源清单的精度,同时复杂的大气运动会降低模式结果的准确性。因此,基于化学成分的受体模型常用于进行源解析^[39, 46, 47]。国内外部分城市大气中 VOCs 源解析结果见表 1。

从表 1 可以看出,由于测定时间和地点不同以及源解析方法和选取的 VOCs 种类和数量不同,不同源在不同城市表现出不同的重要性。但对于大多数城市地区而言,机动车尾气均是大气中 VOCs 的主要来源,平均贡献率达 36.8%,如北京、珠江三角洲、长江三角洲、香港、韩国首尔、美国洛杉矶等国内外城市地区,最高贡献率达 67.4%。同时,对于同一地区利用不同源解析方法所得到的结果也存在一定差异,但结果具有可比性。这是由于每种源解析方法都具有一定的假设和约束条件,利用多种方法进行源解析,有助于更准确了解该城市地区的 VOCs 来源。

2 我国机动车数量及油品现状

2010~2016 年全国机动车保有量由 19 006.2 万辆增长为 27 560.8 万辆,年均增长 6.4%^[61],变化趋势如图 1(a)。据北京市统计局资料显示^[62],截止到 2016 年底,北京市机动车保有量为 571.8 万辆,较 2015 年增加 9.9 万辆,同比上升 1.8%。与 2000 年底比较,16 年来机动车保有量增加了 414.0 万辆,如图 1(b)。

如前所述,机动车尾气排放已成为我国大气中 VOCs 的重要来源。研究发现,在采用各种先进技术和排放控制措施减少汽车有害气体排放的同时,车用燃油的组分和技术指标也是不容忽视的因素。因此,美、日、欧等国家和地区的汽车、石化行业纷纷合作进行“汽车-发动机-燃油”的系统研究,具有代表性的有美国的 AQIRP、欧洲的 EPEFE、日本的 JCAP。但我国很少进行燃油品质对车辆排放影响方面的系统性研究^[63, 64]。

车用燃油主要由 3 种烃类物质即烯烃、烷烃和芳香烃组成。主要的技术指标有硫含量、烯烃含量、芳香烃含量和挥发性等。美国 AQIRP 实验结果表明^[63, 64],由于烯烃具有非常高的化学反应活性,把烯烃含量从 20% 降为 5% 可以明显降低 O₃ 的生成能力。同时,芳香烃对总有毒物质的影响最大,总芳香烃量由 45% 降至 20%,尾气中的有毒成分会减少 28%。饱和蒸气压和馏程是燃油挥发性的两项重要指标,与汽车的低温排放和燃油蒸发密切相

表1 国内外部分城市大气中 VOCs 源解析结果

研究时间	研究站点	源解析方法	源个数	VOCs 物种数 ¹⁾										其他源
				机动车尾气	燃油挥发	溶剂使用	工业源	生物质燃烧	植物排放	液化石油气	其他源			
2013年5~8月 ^[48]	南京1个站点	PMF	6	34.0	— ²⁾	30.0	22.0	—	5.00	9.00	—	—		
2005年1月~2008年12月 ^[49]	广州1个站点	PMF	7	25.0	13.0	17.0	17.0	12.0	10.00	—	—	老化气团		
2014年10月1~16日 ^[50]	北京1个站点	PMF	8	36.0~48.0	3.00~6.00	5.0~11.0	5.00~15.0	5.00~13.0	—	0~1.00	—	—		
2012年3月 ^[51]	台湾4个站点	PCA	2	67.4	—	32.6	—	—	—	—	—	—		
2014年11月~2015年10月 ^[52]	天津1个站点	PMF	7	28.5	8.70	4.70	19.9	10.6	—	18.6	—	其他未知源		
2008~2011年 ^[34]	贡嘎峰	PMF	5	40(40)	—	21.8	8.70	29.1	5.20	—	—	畜牧业		
2011年3月~2012年2月 ^[53]	南京1个站点	PCA	6	20(56)	15.0	11.0	23.0	—	1.00	—	—	—		
2008~2009年 ^[54]	珠江三角洲84个站点	PMF	9	41(51)	8.70	12.7	15.9	—	2.10	13.0	—	推进剂排放、二次形成、老化气团		
2007~2010年 ^[55]	上海1个站点	PMF	7	18(31)	15.0	15.0	29.0	9.00	—	—	—	煤燃烧		
2005年8月 ^[39]	北京1个站点	CMB	7	23(45)	14.1	2.90	—	—	0.60	26.4	—	天然气、石油化工产品		
2005年8月 ^[39]	北京1个站点	PMF	8	31(45)	11.8	4.70	—	—	1.60	11.0	—	天然气、石油化工产品		
2005年8月 ^[39]	北京1个站点	UNMIX	6	22(45)	5.70	—	—	—	2.00	19.9	—	天然气、石油化工产品、喷涂		
2002~2003年和2006~2007年 ^[56]	香港4个站点	PMF	9	37(51)	6.20	5.00	3.50	—	1.90	29.0	—	家庭消费品、干洗、老化气团		
2002年9月~2003年8月 ^[25]	香港4个站点	PCA	3~5	22(51)	48.0~65.0	14.0~24.0	0~15.0	—	0~2.00	0~15.0	—	燃油		
2004年10~11月 ^[57]	珠江三角洲7个站点	CMB	12	58(134)	31.2~52.6	5.60~6.50	16.2~43.7	—	0~14.3	—	4.90~16.3	化工厂、炼油厂、干洗、其他未知源		
1997年11月~1999年7月 ^[58]	韩国首尔1个站点	PCA	2	7(8)	—	48.0	—	—	—	—	—	—		
2001~2003年夏季 ^[33]	美国洛杉矶2个站点	PMF	5~6	56(56)	22.0~24.0	13.0~27.0	17.0	—	1.00~3.00	—	—	天然气		
2010年1~11月 ^[39]	法国巴黎2个站点	PMF	6	21(21)	15.0	20.0	—	—	18.0	15.0	23.0	—		
2013年11月~2014年1月 ^[60]	马来西亚吉隆坡2个站点	PCA	4	17(17)	43.0	15.0	10.0	—	—	—	—	—		

1) 括号外数字表示测定的 VOCs 物种数, 括号中数字指输入源解析模型中的 VOCs 物种数; 2) “—”代表文献中未报道该源

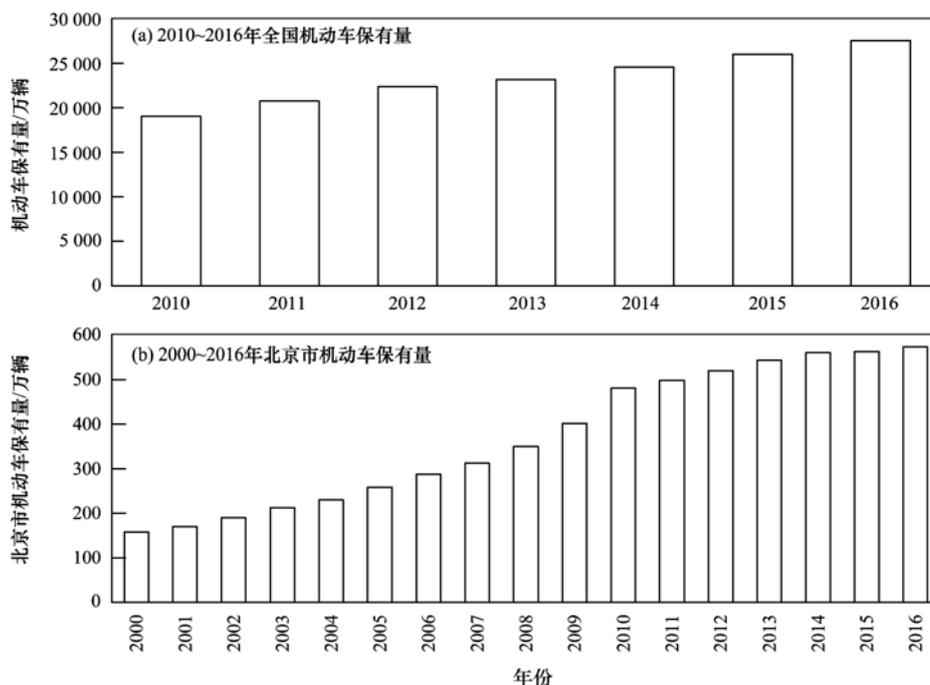


图1 全国及北京市机动车保有量变化趋势

Fig. 1 Trend of motor vehicle ownership in China and Beijing

关。燃油的馏程一般用 T_{50} (其指 50% 燃油被蒸馏出来的温度) 表示, T_{50} 过高可导致正常环境温度下启动和暖机性能变差。

王建海等^[65]对我国市售燃油油品进行了调查分析, 结果表明, 我国各地市场上的燃油关键指标差异较大, 抽取样品的 T_{50} 均小于 110°C 。同时, 所抽油样的饱和蒸气压介于 $53 \sim 70 \text{ kPa}$, 可基本反映我国市售燃油的平均水平。烯烃体积分数从 11% ~ 31% 不等, 在我国油品挥发成分谱中的比例较高, 而芳烃体积分数基本上在 35% 以下。

Zhang 等^[66]利用 GC-MSD/FID 对广州加油站的液体汽油成分及臭氧生成潜势 (OFPs) 的研究结果显示, 液体汽油中烷烃、烯烃和芳香烃的比例分别是 33% ~ 51%、8% ~ 15% 和 38% ~ 48%, 臭氧生成潜势 (OFPs, 以 O_3/VOCs 计, 下同) 为 $4.07 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$, 比 Na 等^[67]、Harley 等^[68] 和 Schauer 等^[69] 的研究结果均高, 三者臭氧生成潜势 (OFPs) 分别为 3.33、2.46 和 $2.82 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Tang 等^[70] 利用 GC-MS 研究了我国北方 5 个省份的 31 个汽油样品有机成分及其对空气污染的潜在影响。结果显示, 汽油中烷烃、烯烃、芳香烃和其它有机成分分别占 40.6%、12.9%、38.1% 和 8.4%。同时, 31 个样品中芳香烃和苯含量超过国 III 标准的分别占 48.4% 和 25.8%。

总之, 我国汽油中芳香烃和烯烃含量较高, 比

1990 年美国汽油分别高 10% 和 5%^[71], 机动车排放因子比国外其它国家高 2 ~ 10 倍^[72]。同时, 有研究表明, 降低汽油中芳香烃和烯烃的比例, 有助于提高机动车催化转化设备效率, 可以降低挥发性有机物、CO 和有毒物质的排放, 进而减少二次污染物的形成。因此, 我国面临着机动车总量大、油品相对较差的现状, 亟需按照“车-油-路”的思路统筹考虑, 加强对机动车污染的综合防治和全过程控制。

3 我国机动车排放因子及成分谱

3.1 我国机动车排放因子

机动车的排放总量和分担率是制定城市机动车污染控制战略的主要依据, 因此, 明确机动车的排放规律意义重大, 而排放因子是其中的关键性参数。机动车排放因子是指单辆机动车运行单位里程或消耗单位燃料所排放的污染物量, 单位为 $\text{g}\cdot(\text{km}\cdot\text{辆})^{-1}$ 或 $\text{g}\cdot(\text{kg}\cdot\text{辆})^{-1}$, 它反映了机动车排放污染物的水平, 是污染控制对策研究的基础和主要依据。获取机动车排放因子比较成熟的手段包括台架实验^[73, 74]、实际道路测量^[75]、隧道实验^[76]、遥感技术测量^[77, 78]、模式模拟^[79, 80]等。我国目前已有的机动车排放因子研究主要集中在台架测试、隧道实验^[81-84]的直接测量和应用模型^[80, 85-87]的模式计算上。

台架实验便于得到不同类型机动车的排放因

子,其不足之处是仅针对尾气排放过程,而燃油挥发、泄漏等非尾气排放过程未包括在内,因此,难以代表一个城市或地区的机动车排放水平.隧道实验在国际上也广泛开展^[88~96],得到了当地的机动车排放因子.我国在北京潭峪沟隧道^[76]、广州珠江隧道^[81,83]、西安文昌门—和平门隧道^[84]、台湾 Taipei 隧道^[91]、台湾 Chung-Cheng 隧道^[97]、香港城

门隧道^[98]等进行了机动车 VOCs 排放特征和排放因子的隧道实验.国内外部分城市隧道实验排放因子汇总如表 2.隧道实验由于包含了当地车况、路况和气象条件等的影响,因此,可更真实地反映机动车在道路上的行驶情况,从而可以获得更加可靠的排放因子和源成分谱.其不足之处在于对其它地区不具备广泛的适用性.

表 2 国内外部分城市隧道实验排放因子

Table 2 Summary of the emission factors derived from tunnel experiments in select domestic and foreign cities

隧道	时间(年-月)	排放因子/ $\text{g}\cdot(\text{km}\cdot\text{辆})^{-1}$				主要物种
		平均	轻型车	重型车	摩托车	
潭峪沟隧道 ^[76]	1997-07	6.7 ± 1.7	— ¹⁾	—	—	甲苯、苯、2-甲基丁烷
珠江隧道 ^[83]	2004-09	0.52 ± 0.070	0.32 ± 0.14	0.26 ± 0.33	1.2 ± 0.26	乙烯、异戊烷和甲苯
西安文昌门—和平门隧道 ^[84]	2014-07	0.32 ± 0.17	—	—	—	—
台湾 Taipei 隧道 ^[91]	2000-07	0.44 ± 0.060	—	—	—	甲苯、乙烯和 1,2,4-三甲苯
台湾 Chung-Cheng 隧道 ^[97]	1997	1.5	—	—	—	异戊烷、2-甲基戊烷和甲苯
香港城门隧道 ^[98]	2003	0.12 ± 0.030	—	—	—	乙烯、甲苯、正丁烷和丙烷
Gubrist ^[88]	1993-09	0.44 ± 0.060	0.46 ± 0.040	0.29 ± 0.27	—	乙烯、异戊烷和甲苯
Fort Mchenry ^[93]	1992-06	—	0.39 ± 0.060	0.96 ± 0.29	—	异戊烷、甲苯、间/对二甲苯、乙烯
Tuscarora Mountain ^[93]	1992-09	—	0.18 ± 0.040	0.43 ± 0.12	—	异戊烷、甲苯、间/对二甲苯、乙烯

1)“—”代表文献中未报道

从表 2 可知,我国与欧洲同时期机动车排放水平差距较大.VOCs 组分以烯烃和芳香烃等活性较高的物种为主.此外,付琳琳等^[83]在珠江隧道实验的同时,开展了机动车台架测试,其中轻型车、重型车和摩托车的排放因子分别为 (0.37 ± 0.49) 、 (0.34 ± 0.20) 和 $(1.26 \pm 0.98) \text{g}\cdot(\text{km}\cdot\text{辆})^{-1}$.与表 2 中珠江隧道实验对比可知,隧道实验获得的机动车排放因子稍低于台架测试结果,可能是由于台架实验中低速和怠速工况使 VOCs 的排放量增加.有研究表明,车辆的行驶工况对污染物的排放浓度及排放因子有明显影响^[99].Wang 等^[100]对比了汽油车在 ECE 和 EUDC 不同测试循环工况下的排放因子,分别介于 $(0.10 \sim 0.25) \text{g}\cdot(\text{km}\cdot\text{辆})^{-1}$ 和 $(0.010 \sim 0.020) \text{g}\cdot(\text{km}\cdot\text{辆})^{-1}$,且臭氧生成潜势(OFPs)前者比后者高 10 倍.其中,乙烯(11.80%)、甲苯(11.27%)和苯(8.83%)是尾气中的主要成分.

在考虑了燃料特征、排放控制水平、行驶工况等实际因素的影响后,机动车排放因子也可以利用机动车排放因子模型来估算.美国和欧洲等国家在开展了大量的台架实验的基础上^[101~103],建立了机动车排放因子数据库和排放模型.例如,美国环保署(EPA)基于大量实测数据开发了 MOBILE(最新版本 6.2)系列模型,该模型可模拟当地机动车运行状况和气候条件,从而预测当地实际排放因子.

欧洲委员会(EC)开发了 COPERT(最新版本 IV)系列模型,该模型采用大量可靠实验数据,对不同国家标准和参数变量具有普遍兼容性.由于我国采用的排放标准与欧洲类似,而 MOBILE 模型的参数基于 EPA 采集的数据,与我国机动车技术水平和行驶工况差异较大^[104],同时,COPERT 模型更适用于有着不同尾气排放标准和缺乏交通数据资料的国家^[79].

因此,国内学者应用 COPERT 模型^[105],综合考虑车况、路况、油品质量以及环境温度等影响机动车 VOCs 排放因子的因素,计算得到了乘用车、轻型货车、重型货车、公交车和摩托车等不同车型在实施欧 0~欧 VI 等机动车排放标准情况下的 VOCs 排放因子.可以发现,随着排放标准的提高,各车型的 VOCs 排放因子都明显降低.因此,各地应综合评估当地经济发展水平、油品质量等因素,尽快实施更加严格的机动车排放标准,以降低机动车排放因子,改善城市机动车污染,提高城市空气质量.同时,该结果代表我国机动车的平均排放因子水平,对我国机动车排放清单估算和机动车污染控制措施和战略的制定和评价提供了科学依据和数据支持.

宋翔宇等^[80]和龚芳^[106]以中国各省统计年鉴中关于机动车及道路信息的数据为基础,并根据符合我国国情的 VOCs 排放因子信息分别建立了中国机

动车 2002 年和 2010 年的排放源清单. 从中可以看出, 两年中机动车 VOCs 排放量最高的 5 个省份依次为广东、山东、江苏、河北和浙江, 5 省排放量均占全国总排放的 40% 以上. 同时可以看出, 我国部分省份机动车 VOCs 排放量呈下降趋势, 这与当地采取的相应措施密切相关. 如广东 8 年内下降 21.6%, 可能与深圳市采取的“禁摩”政策有关, 使得摩托车保有量远小于其他城市^[107]. 我国大多数省份机动车 VOCs 排放量保持不变, 这可能是由于伴随着其机动车保有量的逐渐增加, 相关减排措施带来的 VOCs 排放量被抵消, 因此同样要注意相关控制政策的制定.

此外, 有研究表明, 2010 年我国轻型载客汽车 VOCs 排放量比重高达 35.1%, 是最主要的排放车型, 其次是摩托车 (约 23.7%) 和重型汽油车 (约 20.4%)^[106], 如图 2(a). 图 2(b) 为分车型、分燃料的排放情况. 其中对于汽车而言分为汽油和柴油两类, 二冲程和四冲程是针对摩托车的分类. 从图 2(b) 可知, 摩托车中四冲程为主要排放源, 贡献率为 77.6%; 重型载客汽车以柴油类为主要排放源, 排放比重为 65.3%; 轻型载客汽车中柴油车排放量仅为 0.1 万 t, 而汽油车排放量为 168.5 万 t; 重型载货汽车柴油车和汽油车贡献率分别为 41.7% 和 58.3%; 轻型载货汽车柴油车和汽油车排放比重分别为 45.3% 和 54.7%.

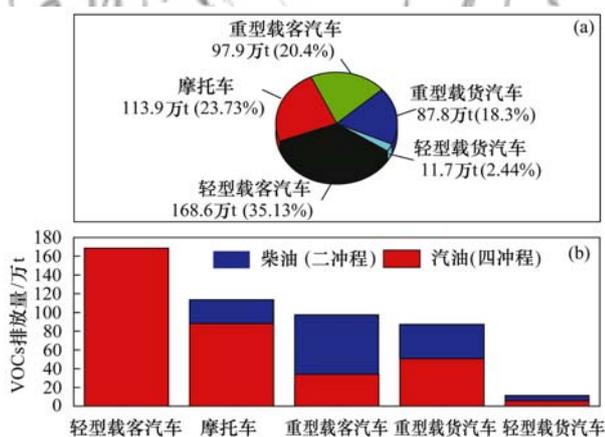


图 2 2010 年移动源排放情况^[106]

Fig. 2 Emissions from mobile sources in 2010

有研究发现^[106], 2010 年我国江苏、福建、江西、湖北、广东、广西、海南等地摩托车排放贡献显著, 西藏地区重型载客汽车贡献最大, 其他省(市)轻型载客汽车居于重要地位. 因此, 考虑到各省机动车保有量中不同车型贡献的差异, 各省在控制机动车排放时其控制重点也应有所不同.

3.2 我国机动车排放成分谱

机动车排放作为全球最大的 VOCs 人为源, 其排放特征及对区域 VOCs 的贡献引起了研究者的广泛关注. 利用化学质量平衡受体模型(CMB)可定量计算区域 VOCs 的贡献率, 其前提条件是必须建立相应的源成分谱. 国外在这一领域开展了大量的研究工作, 由于国内外大气环境差别较大, 因此直接引用国外源成分谱会对结果的准确性造成影响. 因此, 建立适于我国实际大气环境的机动车 VOCs 成分谱至关重要.

目前, 多采用实验室转鼓和台架实验的方法研究各种车型排放的 VOCs 成分谱^[103, 108, 109]. 影响机动车排放 VOCs 成分谱的主要因素包括车况、油品质量、怠速比例、行驶速度、行驶里程和催化器等^[110]. 大量国内外研究表明, 机动车排放的 VOCs 主要包含烷烃、烯烃、芳香烃等物质^[111~115]. 与国外相比, 国内针对不同车型 VOCs 成分谱的研究相对较少, 图 3 和图 4 给出了我国部分城市不同车型的主要 VOCs 成分谱.

此外, 区家敏等^[116]和陆思华等^[117]分别较全面地给出了珠江三角洲和北京地区不同类型机动车排放 VOCs 的成分谱.

从中可以看出: 不同地区的轻型汽油车排放 VOCs 的成分谱中甲苯、苯、间/对-二甲苯、1,2,4-三甲苯均占较高的比重, 是机动车尾气 VOCs 中的主要成分. 但各组分所占比例存在差异, 可能与不同地区汽油车的生产年份和油品升级等因素有关. 如陆思华等^[117]和高爽等^[118]的研究分别针对天津和北京地区开展, 所用测试车辆的生产年份也存在差异, 分别是 2012 年或之前、2003 年或之前; 柴油车排放的 VOCs 中以正十一烷、苯、正十二烷等为主要成分, Liu 等^[119]也发现长链烷烃是柴油车尾气中的重要组成成分. 而陆思华等^[117]和王伯光等^[120]的研究发现柴油车排放 VOCs 中分别以乙烷 (14.80%) 和甲苯 (11.90%) 为主, 这可能与采样工况和分析方法的差异有关; LPG 机动车排放 VOCs 中以低碳原子数的烷烃为主, 尤其是丙烷、正丁烷和异丁烷, 与 LPG 燃料的组成吻合. 而乔月珍等^[121]对 LPG 助动车的研究发现, 乙炔是最主要的成分 (76.7%), 远高于其他研究结果. 这可能与不同地区的 LPG 油品质量、测试车型 (出租车、公交车、助动车)、机动车构成比例以及采样和分析方法的差异有关; 目前, 国内关于摩托车排放 VOCs 的研究相对较少, 结果也有所差异, 这可能

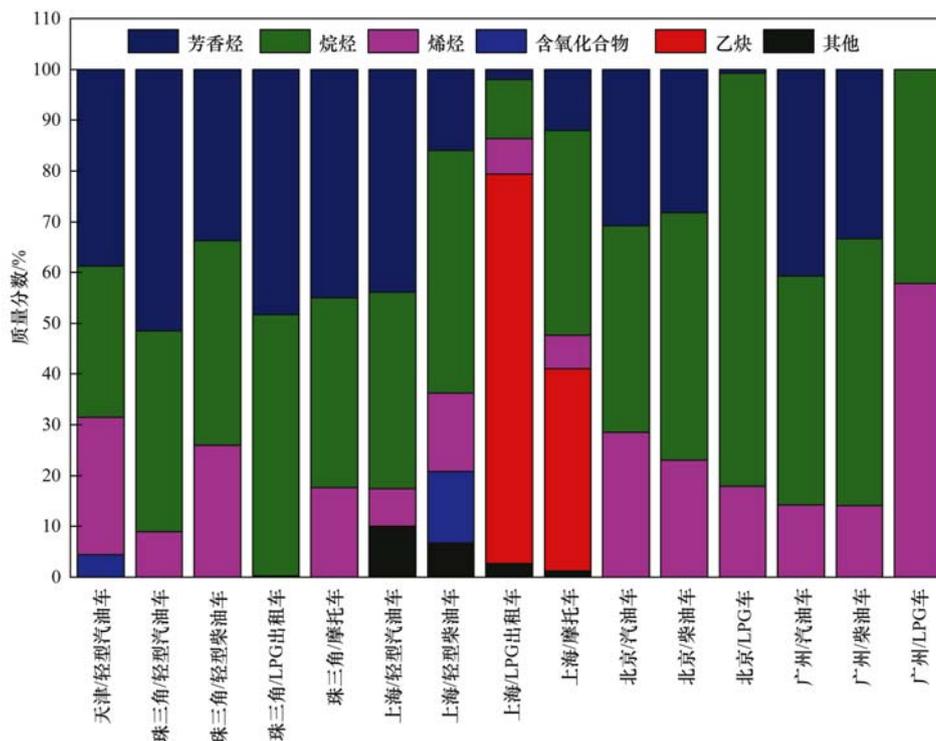


图3 我国部分城市不同车型排放 VOCs 的物种组成

Fig. 3 Composition distribution of VOCs from different models of vehicle in select cities of China

与油品质量和测试车辆的差异有关. 如乔月珍等^[12]研究中摩托车所用油品为“沪IV”车用汽油, 而区家敏等^[116]使用油品为“国IV”车用汽油, 且乔月珍等^[121]研究中摩托车生产年份为2000年前至2004年, 而区家敏等^[116]选取的摩托车生产年份为2000~2011年.

因此, 我国机动车尾气是相对复杂的 VOCs 混合体系, 同时由于测试车型、油品品质、排放标准、行驶工况以及采样和分析方法的差异, 机动车排放 VOCs 的成分谱也具有一定的地域差异. 即使在同一地区, 受采样与分析方法的影响, 研究结果也不尽相同, 表明我国在机动车排放 VOCs 成分谱方面, 除了需要研究不同地域成分谱的差异之外, 还需要对机动车 VOCs 采样和分析方法(包括分析方法、成分种类、质量控制等)等方面进行规范和标准化. 因此, 我国在机动车排放 VOCs 成分谱方面值得进一步深入研究, 以期对机动车尾气控制提供更为具体的防治措施和理论支持.

4 机动车尾气排放 VOCs 对我国二次大气污染物生成贡献

随着我国机动车拥有量的增长和排放标准的升级, 迫切需要评估机动车尾气对重要大气二次污染物(O₃ 和 SOA)的生成潜力. 其中, 机动车尾气生

成 O₃ 的能力常用臭氧生成潜势(OFPs)^[122]衡量, SOA 的生成潜势常用气溶胶生成系数(fractional aerosol coefficient, FAC)和气溶胶产率(aerosol yield)表达.

其中, OFPs 为某 VOCs 的体积分数与该 VOCs 的 MIR(最大增量反应活性系数)的乘积, 计算公式为:

$$\text{OFP}_i = \text{MIR}_i \times [\text{VOCs}]_i$$

式中, $[\text{VOCs}]_i$ 表示某 VOCs 的体积分数, 单位为 $\times 10^{-9}$; MIR_i 表示某 VOCs 化合物在臭氧最大增量反应中的臭氧生成系数^[123], 单位为 $\text{cm}^3 \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$.

FAC 是从排放量的角度提出的概念, 定义为单位排放量的前体 VOCs 经过大气化学过程后最终生成的气溶胶的质量:

$$\text{FAC} = \frac{\text{气溶胶生成量 (kg)}}{\text{VOCs 排放量 (kg)}}$$

FAC 实际上认为气溶胶生成量只决定于前体物的排放量, 而忽略了 VOC 氧化、分配以及多相反应等中间过程的影响因素, 只是简单地把气溶胶生成和 VOCs 排放直接关联起来. 因此, FAC 存在很大的误差, 一般只在粗略估算时使用.

气溶胶产率来源于反应过程, 其定义为:

$$\text{yield} = \frac{\Delta M_o}{\Delta \text{HC}}$$

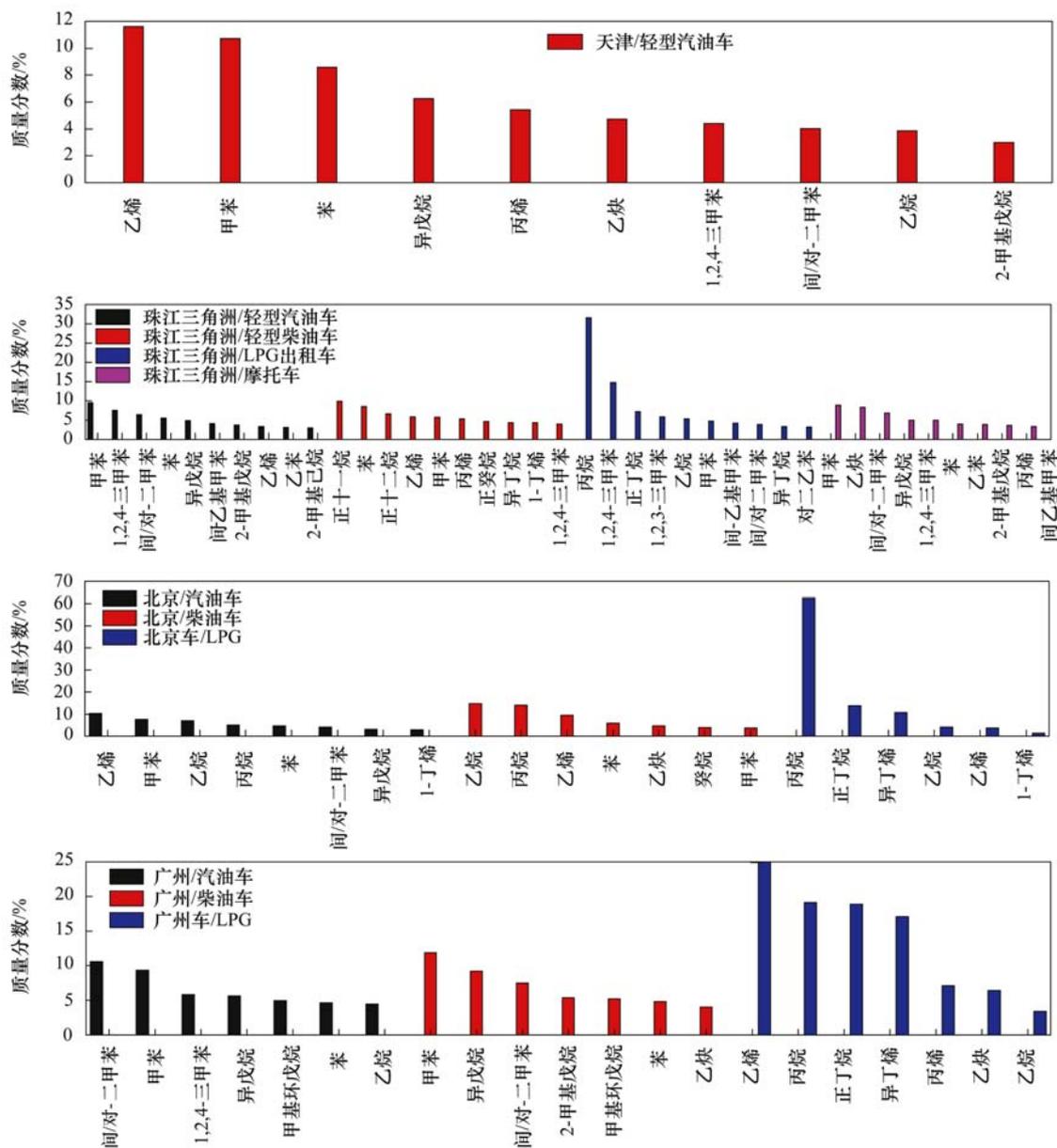


图 4 我国部分城市不同车型排放 VOCs 成分谱

Fig. 4 Composition profile of VOCs emitted from different models of vehicle in select cities of China

式中, $\Delta\text{HC}(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$ 表示反应消耗的前体物 VOCs 的量, $\Delta M_0(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$ 是反应生成的有机气溶胶的量. 气溶胶产率以大量的烟雾箱实验数据为基础, 根据分配定理, Pankow 等^[124] 和 Odum 等^[125] 发展了气溶胶生成过程的气相-颗粒相吸收分配模型, 这一模型考虑了 SOA 生成中的气相氧化和气固相分配过程, 并且能够科学解释烟雾箱中观测到的气溶胶产率随气溶胶产量明显增加的现象.

基于上述算法, 很多学者开展了 VOCs 臭氧生成潜势和 SOA 产率方面的研究, 以评估 VOCs 对二次污染物的贡献. 表 3 汇总了不同学者对不同车型尾气的臭氧生成潜势的研究结果.

从表 3 可以看出, 不同工况和不同时速条件下 VOCs 的臭氧生成潜势不同, 这可能与发动机技术、运行工况和燃料组成等有关. 同时, Cao 等^[126] 对不同排放标准的轻型汽油车排放 VOCs 的臭氧生成潜势的结果表明, 随着排放标准的提高, OFPs(以 O_3 计, 下同)显著下降, 从国 0 ~ 国 IV 分别为 $1\ 300.0$ 、 210.00 、 150.00 、 80.000 和 $33.000\ \text{mg}\cdot\text{km}^{-1}$, 说明提高机动车排放标准的重要性和必要性. 此外, Schmitz 等^[130] 对装有 三效催化剂的汽油车在 FTP-75 工况下的 OFPs 进行了研究, 结果低于 $100.00\ \text{mg}\cdot\text{km}^{-1}$, 表明末端治理手段对净化机动车尾气效果显著. 乔月珍等^[121] 在上海地区以出租车、小轿

表 3 不同车型排放 VOCs 的臭氧生成潜势

Table 3 OFPs of VOCs emitted from different models of vehicle

地点	车型	运行工况/运行速度	臭氧生成潜势(OFPs, 以 O ₃ 计) /mg·km ⁻¹
北京 ^[126-128]	农用四轮车	实际运行工况	670.60 ± 227.20
	农用三轮车	实际运行工况	1 454.1 ± 643.00
	轻型柴油车	实际运行工况	306.70 ± 85.700
	中型柴油车	实际运行工况	350.50 ± 77.200
	重型柴油车	实际运行工况	430.90 ± 217.70
	汽油车	实际运行工况	33.000 ~ 1 300.0
台湾 ^[129]	轻型柴油车	FTP-75 工况	852.00
	轻型柴油车	高速工况	478.00
香港 ^[26, 100]	汽油私家车	0 km·h ⁻¹	1 006.0
		25 km·h ⁻¹	803.00
		50 km·h ⁻¹	1 056.0
		70 km·h ⁻¹	354.00
		100 km·h ⁻¹	450.00
	LPG 出租车	0 km·h ⁻¹	962.00
		25 km·h ⁻¹	30.000
		50 km·h ⁻¹	10.000
天津 ^[100]	汽油车	70 km·h ⁻¹	10.000
		100 km·h ⁻¹	8.000 0
		ECE + EUDC	380.00 ~ 920.00

车、公交车、卡车、摩托车、LPG 助动车等车型为研究对象,采用底盘测功机和实际道路采样的方法,通过 GC-MS 分析手段获取了各车型在典型行驶工况下的尾气排放 VOCs 成分谱及其大气反应活性.结果显示,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,其大气化学活性贡献率分别为 55% 和 44% 左右,是影响城市和区域大气氧化能力的重要污染源,其中贡献最大的关键活性物种依次为甲苯、二甲苯、丙烯、苯乙烯.同时,研究结果表明,摩托车尾气 VOCs 的 OH 消耗速率(L_{OH})和臭氧生成潜势(OFPs)分别为 $(93.68 \pm 1.48) \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ 、 $(1.20 \pm 0.46) \times 10^3 \text{ mg} \cdot \text{km}^{-1}$,活性明显高于其他车型,对光化学反应的贡献不容忽视.

烟雾箱是评估 SOA 生成潜势的主要手段,模拟结果表明机动车尾气对 SOA 有较大的贡献.文献[131, 132]将汽油车和柴油车在热怠速工况下产生的尾气直接通入 30 m³ 烟雾箱,模拟 SOA 的生成情况.结果显示,汽油车尾气生成的 SOA 可达其一次排放有机气溶胶(POA)的 46 ~ 259 倍,SOA 生成因子为 $(0.001 \sim 0.044) \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,SOA 有效产率为 2.8% ~ 17.2%.柴油车尾气产生的 SOA 则与 POA 相当,但柴油车尾气中 POA 与 SOA 的综合贡献远高于汽油车.Nordin 等^[133]研究欧洲轻型汽油车空

载工况下的尾气老化时发现,SOA/POA 为 9 ~ 500,SOA 生成因子为 $0.005 \sim 0.09 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$.而 Gordon 等^[134]和 Platt 等^[135]报道的 SOA/POA 分别为 3 ~ 4 倍和 9 ~ 15 倍,二者比例相对较低.Chirico 等^[136]在研究中型柴油车尾气老化时发现其 SOA 是 POA 的 3.1 倍左右,Gordon 等^[137]在研究中型和重型柴油车尾气老化时也发现了类似的比例.对比 SOA/POA 的比例系数发现,柴油车尾气 SOA/POA 比例系数比汽油车尾气低 1 ~ 2 个数量级,表明汽油车尾气对 OA 贡献可能比柴油车尾气处于更重要的地位.于艳等^[138]基于天津市机动车尾气 VOCs 的监测数据,利用气溶胶生成系数(FAC)对天津市机动车排放 VOCs 的 SOA 生成潜势进行了估算.结果表明,邻-二甲苯、甲苯、苯、间-二甲苯、对-二甲苯、对-二乙苯等物种对 SOA 的生成贡献最大,分别占 SOA 生成潜势的 13.87%、10.27%、9.79%、8.43%、8.13% 和 7.67%;芳香烃是对 SOA 生成贡献最大的前体物,其 SOA 生成量占 SOA 生成潜势的 88.95%.因此,严格控制机动车芳香烃类物质的排放,可在一定程度上有效控制 SOA 的生成.

5 结论与展望

(1)本文系统地介绍了我国城市大气中 VOCs 的源解析结果和机动车油品现状及其 VOCs 排放因

子、成分谱和对二次污染物的生成贡献. 源解析的结果表明, 机动车排放是城市地区 VOCs 的主要来源, 平均贡献率达 36.8%.

(2) 我国机动车总量大且增速较快, 油品中芳香烃和烯烃含量较高. 受车型、运行工况、所用油品和排放标准等的影响, 我国机动车 VOCs 排放因子和成分谱有较大差异. 研究表明, 摩托车和轻型汽油车是主要排放车型. 广东、山东、江苏、河北和浙江五省机动车 VOCs 排放量最高, 随时间总体呈降低趋势. 同时, 随着排放标准的提升和油品、运行工况的改善, 机动车排放因子和臭氧生成潜势 (OFPs) 明显降低. 汽油车排放 VOCs 中以甲苯、苯、间/对-二甲苯等活性组分为主, 对二次污染物的贡献较大; 柴油车中长链烷烃含量较多; LPG 车以低碳原子数的烷烃为主.

(3) 与 VOCs 相比, 国内关于 OVOCs 的研究相对薄弱, 而这些物质在大气化学反应中也具有重要作用. 研究表明, 低碳烃类和醛酮化合物等不完全燃烧产物是我国机动车尾气的特征 VOCs 组分, 同时, 随着乙醇和甲醇汽油、生物质柴油等含氧燃油的逐渐推广使用, 醛酮化合物成为机动车尾气中更为突出的一类化合物, 其中以甲醛、乙醛、丙酮、丙醛等组分为主, 它们会随着车况、路况、油品质量和尾气处理装置等的不同而产生变化, 因此, 应引起研究者的关注和重视.

(4) 为了提高未来 VOCs 排放估算的准确性, 需全面了解各类生产和生活活动, 获得更准确的 VOCs 排放特征和时空特性, 同时逐渐细化源分类, 发展代表当地实际大气环境条件的排放因子, 为相应政策的制定提供科学依据.

参考文献:

- [1] Seinfeld J H, Pandis S N. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change (2nd ed.) [M]. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- [2] Na K, Kim Y P, Moon K C, *et al.* Concentrations of volatile organic compounds in an industrial area of Korea [J]. Atmospheric Environment, 2001, **35**(15): 2747-2756.
- [3] Cao J J, Lee S C, Ho K F, *et al.* Characteristics of carbonaceous aerosol in Pearl River Delta Region, China during 2001 winter period [J]. Atmospheric Environment, 2003, **37**(11): 1451-1460.
- [4] Barletta B, Meinardi S, Rowland F S, *et al.* Volatile organic compounds in 43 Chinese cities [J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**(32): 5979-5990.
- [5] Geng F H, Tie X X, Xu J M, *et al.* Characterizations of ozone, NO_x, and VOCs measured in Shanghai, China [J]. Atmospheric Environment, 2008, **42**(29): 6873-6883.
- [6] Zhang Y H, Su H, Zhong L J, *et al.* Regional ozone pollution and observation-based approach for analyzing ozone-precursor relationship during the PRIDE-PRD2004 campaign [J]. Atmospheric Environment, 2008, **42**(25): 6203-6218.
- [7] Zou Y, Deng X J, Zhu D, *et al.* Characteristics of 1 year of observational data of VOCs, NO_x and O₃ at a suburban site in Guangzhou, China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015, **15**(12): 6625-6636.
- [8] Dechapanya W, Eusebi A, Kimura Y, *et al.* Secondary organic aerosol formation from aromatic precursors. 1. Mechanisms for individual hydrocarbons [J]. Environmental Science & Technology, 2003, **37**(16): 3662-3670.
- [9] Chan A W H, Kroll J H, Ng N L, *et al.* Kinetic modeling of secondary organic aerosol formation: effects of particle- and gas-phase reactions of semivolatile products [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2007, **7**(15): 4135-4147.
- [10] Tchepel O, Penedo A, Gomes M. Assessment of population exposure to air pollution by benzene [J]. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2007, **210**(3-4): 407-410.
- [11] Lee C R, Yoo C I, Lee J H, *et al.* Hematological changes of children exposed to volatile organic compounds containing low levels of benzene [J]. Science of the Total Environment, 2002, **299**(1-3): 237-245.
- [12] Sekizawa J, Ohtawa H, Yamamoto H, *et al.* Evaluation of human health risks from exposures to four air pollutants in the indoor and the outdoor environments in Tokushima, and communication of the outcomes to the local people [J]. Journal of Risk Research, 2007, **10**(6): 841-851.
- [13] Calvert J G. Hydrocarbon involvement in photochemical smog formation in Los Angeles atmosphere [J]. Environmental Science & Technology, 1976, **10**(3): 256-262.
- [14] Ioffe B V, Isidorov V A, Zenkevich I G. Certain regularities in the composition of volatile organic pollutants in the urban atmosphere [J]. Environmental Science & Technology, 1979, **13**(7): 864-868.
- [15] Singh H B, O'Hara D, Herlth D, *et al.* Acetone in the atmosphere: distribution, sources, and sinks [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1994, **99**(D1): 1805-1819.
- [16] Goldan P D, Kuster W C, Fehsenfeld F C, *et al.* Hydrocarbon measurements in the southeastern United States; the Rural Oxidants in the Southern Environment (ROSE) program 1990 [J]. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 1995, **100**(D12): 25945-25963.
- [17] Derwent R G, Davies T J, Delaney M, *et al.* Analysis and interpretation of the continuous hourly monitoring data for 26 C₂-C₈ hydrocarbons at 12 United Kingdom sites during 1996 [J]. Atmospheric Environment, 2000, **34**(2): 297-312.
- [18] 张远航, 邵可声, 唐孝炎, 等. 中国城市光化学烟雾污染研究 [J]. 北京大学学报(自然科学版), 1998, **34**(2-3): 392-400.
- [19] Zhang Y H, Shao K S, Tang X Y, *et al.* The study of urban photochemical smog pollution in China [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 1998, **34**(2-3): 392-400.
- [19] 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.

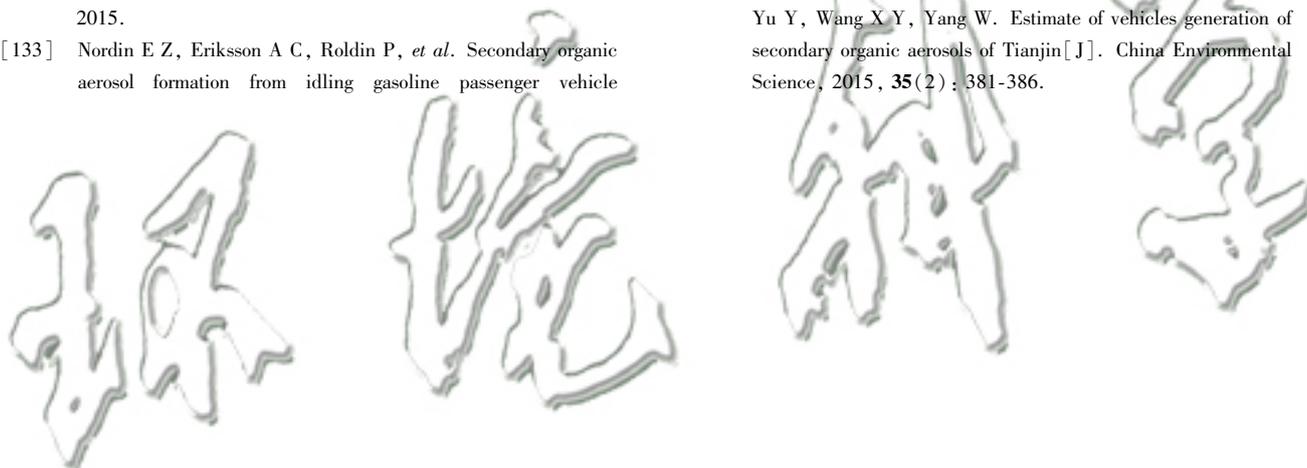
- [20] Liu C M, Xu Z L, Du Y G, *et al.* Analyses of volatile organic compounds concentrations and variation trends in the air of Changchun, the northeast of China [J]. Atmospheric Environment, 2000, **34**(26): 4459-4466.
- [21] 王伯光, 张远航, 邵敏, 等. 预浓缩-GC-MS 技术研究室内空气挥发性有毒有机物[J]. 环境化学, 2001, **20**(6): 606-615.
Wang B G, Zhang Y H, Shao M, *et al.* Study of volatile organic compounds from indoors by preconcentrator-GC-MS [J]. Environmental Chemistry, 2001, **20**(6): 606-615.
- [22] 王跃思, 孙扬, 徐新, 等. 大气中痕量挥发性有机物分析方法研究[J]. 环境科学, 2005, **26**(4): 18-23.
Wang Y S, Sun Y, Xu X, *et al.* Measurement method research on trace volatile organic compounds in atmosphere [J]. Environmental Science, 2005, **26**(4): 18-23.
- [23] Geng F, Zhang Q, Tie X, *et al.* Aircraft measurements of O₃, NO_x, CO, VOCs, and SO₂ in the Yangtze River Delta region [J]. Atmospheric Environment, 2009, **43**(3): 584-593.
- [24] Cao J J, Wu F, Chow J C, *et al.* Characterization and source apportionment of atmospheric organic and elemental carbon during fall and winter of 2003 in Xi'an, China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2005, **5**(11): 3127-3137.
- [25] Guo H, So K L, Simpson I J, *et al.* C₁-C₈ volatile organic compounds in the atmosphere of Hong Kong: overview of atmospheric processing and source apportionment [J]. Atmospheric Environment, 2007, **41**(7): 1456-1472.
- [26] Guo H, Zou S C, Tsai W Y, *et al.* Emission characteristics of nonmethane hydrocarbons from private cars and taxis at different driving speeds in Hong Kong [J]. Atmospheric Environment, 2011, **45**(16): 2711-2721.
- [27] Fujita E M. Hydrocarbon source apportionment for the 1996 Paso del Norte ozone study [J]. Science of the Total Environment, 2001, **276**(1-3): 171-184.
- [28] 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.
- [29] McGaughey G R, Desai N R, Allen D T, *et al.* Analysis of motor vehicle emissions in a Houston tunnel during the Texas Air Quality Study 2000 [J]. Atmospheric Environment, 2004, **38**(20): 3363-3372.
- [30] Olson D A, Hammond D M, Seila R L, *et al.* Spatial gradients and source apportionment of volatile organic compounds near roadways [J]. Atmospheric Environment, 2009, **43**(35): 5647-5653.
- [31] Paatero P, Tapper U. Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values [J]. Environmetrics, 1994, **5**(2): 111-126.
- [32] Buzcu B, Fraser M P. Source identification and apportionment of volatile organic compounds in Houston, TX [J]. Atmospheric Environment, 2006, **40**(13): 2385-2400.
- [33] Brown S G, Frankel A, Hafner H R. Source apportionment of VOCs in the Los Angeles area using positive matrix factorization [J]. Atmospheric Environment, 2007, **41**(2): 227-237.
- [34] Zhang J K, Sun Y, Wu F K, *et al.* The characteristics, seasonal variation and source apportionment of VOCs at Gongga Mountain, China [J]. Atmospheric Environment, 2014, **88**: 297-305.
- [35] Paatero P. Least squares formulation of robust non-negative factor analysis [J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 1997, **37**(1): 23-35.
- [36] Guo H, Cheng H R, Ling Z H, *et al.* Which emission sources are responsible for the volatile organic compounds in the atmosphere of Pearl River Delta? [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **188**(1-3): 116-124.
- [37] Ling Z H, Guo H, Cheng H R, *et al.* Sources of ambient volatile organic compounds and their contributions to photochemical ozone formation at a site in the Pearl River Delta, southern China [J]. Environmental Pollution, 2011, **159**(10): 2310-2319.
- [38] Reff A, Eberly S I, Bhavsar P V. Receptor modeling of ambient particulate matter data using positive matrix factorization: review of existing methods [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2007, **57**(2): 146-154.
- [39] 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.
- [40] Yuan Z B, Lau A K H, Shao M, *et al.* Source analysis of volatile organic compounds by positive matrix factorization in urban and rural environments in Beijing [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2009, **114**(D2): D00C15.
- [41] Jorquera H, Rappenglück B. Receptor modeling of ambient VOC at Santiago, Chile [J]. Atmospheric Environment, 2004, **38**(25): 4243-4263.
- [42] Hellén H, Hakola H, Laurila T. Determination of source contributions of NMHCs in Helsinki (60° N, 25° E) using chemical mass balance and the unmix multivariate receptor models [J]. Atmospheric Environment, 2003, **37**(11): 1413-1424.
- [43] Miller S L, Anderson M J, Daly E P, *et al.* Source apportionment of exposures to volatile organic compounds. I. evaluation of receptor models using simulated exposure data [J]. Atmospheric Environment, 2002, **36**(22): 3629-3641.
- [44] Wang G, Cheng S Y, Li J B, *et al.* Source apportionment and seasonal variation of PM_{2.5} carbonaceous aerosol in the Beijing-Tianjin-Hebei region of China [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2015, **187**(3): 143.
- [45] Thurston G D, Spengler J D. A quantitative assessment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in metropolitan Boston [J]. Atmospheric Environment (1967), 1985, **19**(1): 9-25.
- [46] 冯小琼, 彭康, 凌镇浩, 等. 香港地区2005-2010年VOCs污染源解析及特征研究 [J]. 环境科学学报, 2013, **33**(1): 173-180.
Feng X Q, Peng K, Ling Z H, *et al.* Source apportionments and characteristics of VOCs from 2005 to 2010 in Hong Kong [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, **33**(1): 173-180.
- [47] 印丽媛. 华北地区不同类型站点大气挥发性有机物(VOCs)特征研究 [D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2012.
- [48] Shao P, An J L, Xin J Y, *et al.* Source apportionment of VOCs and the contribution to photochemical ozone formation during summer in the typical industrial area in the Yangtze River Delta, China [J]. Atmospheric Research, 2016, **176-177**: 64-74.
- [49] Wu F K, Yu Y, Sun J, *et al.* Characteristics, source apportionment and reactivity of ambient volatile organic compounds at Dinghu Mountain in Guangdong Province, China

- [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **548-549**: 347-359.
- [50] Wu R, Li J, Hao Y, *et al.* Evolution process and sources of ambient volatile organic compounds during a severe haze event in Beijing, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **560-561**: 62-72.
- [51] Cheng J H, Hsieh M J, Chen K S. Characteristics and source apportionment of ambient volatile organic compounds in a Science Park in central Taiwan[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2016, **16**(1): 221-229.
- [52] Liu B S, Liang D N, Yang J M, *et al.* Characterization and source apportionment of volatile organic compounds based on 1-year of observational data in Tianjin, China[J]. *Environmental Pollution*, 2016, **218**: 757-769.
- [53] An J L, Zhu B, Wang H L, *et al.* Characteristics and source apportionment of VOCs measured in an industrial area of Nanjing, Yangtze River Delta, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **97**: 206-214.
- [54] Yuan Z B, Zhong L J, Lau A K H, *et al.* Volatile organic compounds in the Pearl River Delta: identification of source regions and recommendations for emission-oriented monitoring strategies[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **76**: 162-172.
- [55] Cai C J, Geng F H, Tie X X, *et al.* Characteristics and source apportionment of VOCs measured in Shanghai, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(38): 5005-5014.
- [56] Lau A K H, Yuan Z, Yu J Z, *et al.* Source apportionment of ambient volatile organic compounds in Hong Kong[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, **408**(19): 4138-4149.
- [57] 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*, 2008, **42**(25): 6261-6274.
- [58] Na K, Moon K C, Kim Y P. Source contribution to aromatic VOC concentration and ozone formation potential in the atmosphere of Seoul [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(30): 5517-5524.
- [59] Baudic A, Gros V, Sauvage S, *et al.* Seasonal variability and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in the Paris megacity (France) [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16**(18): 11961-11989.
- [60] Hosaini P N, Khan M F, Mustafa N I H, *et al.* Concentration and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in the ambient air of Kuala Lumpur, Malaysia [J]. *Natural Hazards*, 2017, **85**(1): 437-452.
- [61] 中华人民共和国环境保护部. 中国机动车环境管理年报(2017) [EB/OL]. <http://dqhj.mep.gov.cn/jdchjgl/zghgldt/201706/P020170605550637870889.pdf>, 2017-06-03.
- [62] 北京市统计局. 北京市 2016 年国民经济和社会发展统计公报 [EB/OL]. http://www.bjstats.gov.cn/tjsj/tjgb/ndgb/201702/t20170227_369467.html, 2017-02-25.
- [63] 戴春蓓. 汽油品质对汽车排放及车载诊断系统影响的试验研究[D]. 长春: 吉林大学, 2007.
- [64] 郭和军. 汽油品质对车辆尾气排放影响研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2005.
- [65] 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, 646. Wang J H, Sun D X, Lu H Y, *et al.* An investigation into the emission level of in-use light-duty gasoline-fuelled vehicles in China[J]. *Automotive Engineering*, 2006, **28**(7): 636-638, 646.
- [66] Zhang Y L, Wang X M, Zhang Z, *et al.* Species profiles and normalized reactivity of volatile organic compounds from gasoline evaporation in China[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **79**: 110-118.
- [67] Na K, Kim Y P, Moon I, *et al.* Chemical composition of major VOC emission sources in the Seoul atmosphere [J]. *Chemosphere*, 2004, **55**(4): 585-594.
- [68] Harley R A, Coulter-Burke S C, Yeung T S. Relating liquid fuel and headspace vapor composition for California reformulated gasoline samples containing ethanol[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, **34**(19): 4088-4094.
- [69] Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, *et al.* Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C₁-C₃₂ organic compounds from gasoline-powered motor vehicles [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**(6): 1169-1180.
- [70] Tang G Q, Sun J, Wu F K, *et al.* Organic composition of gasoline and its potential effects on air pollution in North China [J]. *Science China Chemistry*, 2015, **58**(9): 1416-1425.
- [71] Agency E P. The Clean Air Act; Part C-Clean Fuel Vehicles [EB/OL]. <https://www.gpo.gov/fdsys/pkg/USCODE-2013-title42/html/USCODE-2013-title42-chap85-subchap-II-partC-sec7581.htm>, 2013.
- [72] Liu T Y, Wang X M, Wang B G, *et al.* Emission factor of ammonia (NH₃) from on-road vehicles in China: tunnel tests in urban Guangzhou[J]. *Environmental Research Letters*, 2014, **9**(6): 064027.
- [73] Jost P, Hassel D, Sonnborn K S. A new method to determine exhaust emission factors for heavy duty vehicles [J]. *Science of the Total Environment*, 1995, **169**(1-3): 213-217.
- [74] 邓顺熙, 史宝忠. 我国轻型汽车污染物排放因子的测试研究[J]. *中国环境科学*, 1999, **19**(2): 176-179. Deng S X, Shi B Z. An experimental study on pollutant emission factors of light duty vehicles in China[J]. *China Environmental Science*, 1999, **19**(2): 176-179.
- [75] 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. Chen C H, Jing Q G, Wang H K, *et al.* Testing research on real world emission characteristics of heavy duty vehicles and influencing factors[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, **25**(7): 870-878.
- [76] 王玮, 梁宝生, 曾凡刚, 等. 潭峪沟隧道 VOCs 污染特征和排放因子研究[J]. *环境科学研究*, 2001, **14**(4): 9-12. Wang W, Liang B S, Zeng F G, *et al.* Study on pollution characteristics and emission factors of volatile organic compounds (VOCs) in tanyugou highway tunnel [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2001, **14**(4): 9-12.
- [77] Bishop G A, Starkey J R, Ihlenfeldt A, *et al.* IR long-path photometry: a remote sensing tool for automobile emissions[J]. *Analytical Chemistry*, 1989, **61**(10): 671A-677A.
- [78] Sjödin Å, Andréasson K. Multi-year remote-sensing measurements of gasoline light-duty vehicle emissions on a freeway ramp[J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**(27): 4657-4665.

- [79] 谢绍东, 宋翔宇, 申新华. 应用 COPERT III 模型计算中国机动车排放因子[J]. 环境科学, 2006, **27**(3): 415-419.
Xie S D, Song X Y, Shen X H. Calculating vehicular emission factors with COPERT III mode in China [J]. Environmental Science, 2006, **27**(3): 415-419.
- [80] 宋翔宇, 谢绍东. 中国机动车排放清单的建立[J]. 环境科学, 2006, **27**(6): 1041-1045.
Song X Y, Xie S D. Development of vehicular emission inventory in China [J]. Environmental Science, 2006, **27**(6): 1041-1045.
- [81] 王伯光, 张远航, 吴政奇, 等. 广州市机动车排放因子隧道测试研究[J]. 环境科学研究, 2001, **14**(4): 13-16.
Wang B G, Zhang Y H, Wu Z Q, *et al.* Tunnel test for motor vehicle emission factors in Guangzhou [J]. Research of Environmental Sciences, 2001, **14**(4): 13-16.
- [82] 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.
Wang B G, Zhang Y H, Zhu C J, *et al.* A study on city motor vehicle emission factors by tunnel test [J]. Environmental Science, 2001, **22**(2): 55-59.
- [83] 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.
Fu L L, Shao M, Liu Y, *et al.* Tunnel experimental study on the emission factors of volatile organic compounds (VOCs) from vehicles [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2005, **25**(7): 879-885.
- [84] 田鹏山, 曹军骥, 韩永明, 等. 机动车排放因子的隧道测试——以西安市为例[J]. 科技导报, 2015, **33**(6): 59-63.
Tian P S, Cao J J, Han Y M, *et al.* A tunnel test for emission factors of motor vehicles in Xi'an [J]. Science & Technology Review, 2015, **33**(6): 59-63.
- [85] 傅立新, 贺克斌, 何东全, 等. MOBILE 汽车源排放因子计算模式研究[J]. 环境科学学报, 1997, **17**(4): 474-479.
Fu L X, He K B, He D Q, *et al.* A study on models of mobile source emission factors [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 1997, **17**(4): 474-479.
- [86] 傅立新, 郝吉明, 何东全, 等. 北京市机动车污染物排放特征[J]. 环境科学, 2000, **21**(3): 68-70.
Fu L X, Hao J M, He D Q, *et al.* The emission characteristics of pollutants from motor vehicles in Beijing [J]. Environmental Science, 2000, **21**(3): 68-70.
- [87] 王歧东, 丁焰. 中国机动车排放模型的研究与展望[J]. 环境科学研究, 2002, **15**(6): 52-55.
Wang Q D, Ding Y. Studies and prospect on Chinese vehicle emission models [J]. Research of Environmental Sciences, 2002, **15**(6): 52-55.
- [88] Staehelin J, Schl pfer K, B rgin T, *et al.* Emission factors from road traffic from a tunnel study (Gubrist tunnel, Switzerland). part I: concept and first results [J]. Science of the Total Environment, 1995, **169**(1-3): 141-147.
- [89] Touaty M, Bonsang B. Hydrocarbon emissions in a highway tunnel in the Paris area [J]. Atmospheric Environment, 2000, **34**(6): 985-996.
- [90] Staehelin J, Keller C, Stahel W, *et al.* Emission factors from road traffic from a tunnel study (Gubrist tunnel, Switzerland). Part III: results of organic compounds, SO₂ and speciation of organic exhaust emission [J]. Atmospheric Environment, 1998, **32**(6): 999-1009.
- [91] Hwa M Y, Hsieh C C, Wu T C, *et al.* Real-world vehicle emissions and VOCs profile in the Taipei tunnel located at Taipei area [J]. Atmospheric Environment, 2002, **36**(12): 1993-2002.
- [92] Na K, Kim Y P, Moon K C. Seasonal variation of the C₂-C₉ hydrocarbons concentrations and compositions emitted from motor vehicles in a Seoul tunnel [J]. Atmospheric Environment, 2002, **36**(12): 1969-1978.
- [93] Pierson W R, Gertler A W, Robinson N F, *et al.* Real-world automotive emissions—summary of studies in the Fort McHenry and Tuscarora mountain tunnels [J]. Atmospheric Environment, 1996, **30**(12): 2233-2256.
- [94] Sagebiel J C, Zielinska B, Pierson W R, *et al.* Real-world emissions and calculated reactivities of organic species from motor vehicles [J]. Atmospheric Environment, 1996, **30**(12): 2287-2296.
- [95] Zielinska B, Sagebiel J C, Harshfield G, *et al.* Volatile organic compounds up to C₂₀ emitted from motor vehicles; measurement methods [J]. Atmospheric Environment, 1996, **30**(12): 2269-2286.
- [96] 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.
- [97] 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.
- [98] 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.
- [99] 董刚, 陈达良, 张镇顺, 等. 机动车行驶中尾气排放的遥感测量及排放因子的估算[J]. 内燃机学报, 2003, **21**(2): 115-119.
Dong G, Chen D L, Zhang Z S, *et al.* Remote sensing measurement of on-road motor vehicle emissions and estimation of emission factors [J]. Transactions of CSICE, 2003, **21**(2): 115-119.
- [100] Wang J, Jin L M, Gao J H, *et al.* Investigation of speciated VOC in gasoline vehicular exhaust under ECE and EUDC test cycles [J]. Science of the Total Environment, 2013, **445-446**: 110-116.
- [101] Hausberger S, Rodler J, Sturm P, *et al.* Emission factors for heavy-duty vehicles and validation by tunnel measurements [J]. Atmospheric Environment, 2003, **37**(37): 5237-5245.
- [102] Sigsby J E, Tejada S, Ray W, *et al.* Volatile organic compound emissions from 46 in-use passenger cars [J]. Environmental Science & Technology, 1987, **21**(5): 466-475.
- [103] Gentner D R, Worton D R, Isaacman G, *et al.* Chemical composition of gas-phase organic carbon emissions from motor vehicles and implications for ozone production [J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(20): 11837-11848.
- [104] 程颖, 于雷, 王宏图, 等. 基于 PEMS 的 MOBILE 与 COPERT 排放模型对比研究[J]. 交通运输系统工程与信息

- 息, 2011, **11**(3): 176-181.
- Cheng Y, Yu L, Wang H T, *et al.* Comparative study of MOBILE and COPERT emission models based on PEMS[J]. *Journal of Transportation Systems Engineering and Information Technology*, 2011, **11**(3): 176-181.
- [105] 蔡皓, 谢绍东. 中国不同排放标准机动车排放因子的确定[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2010, **46**(3): 319-326.
- Cai H, Xie S D. Determination of emission factors from motor vehicles under different emission standards in China[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2010, **46**(3): 319-326.
- [106] 龚芳. 我国人为源 VOCs 排放清单及行业排放特征分析[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2013.
- [107] 刘永红, 姚达文, 黄建彰. 珠三角地区机动车排放清单建立与来源分析[J]. *环境科学与技术*, 2015, **38**(6P): 458-463.
- Liu Y H, Yao D W, Huang J Z. Vehicle exhaust emissions inventory and characteristics in the Pearl River Delta Region[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **48**(6P): 458-463.
- [108] Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, *et al.* Measurement of emissions from air pollution sources. 2. C₁ through C₃₀ organic compounds from medium duty diesel trucks[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, **33**(10): 1578-1587.
- [109] Platt S M, El Haddad I, Pieber S M, *et al.* Gasoline cars produce more carbonaceous particulate matter than modern filter-equipped diesel cars[J]. *Scientific Reports*, 2017, **7**(1): 4926.
- [110] 刘丽莉, 姚志良. 机动车尾气排放 VOCs 研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2012, **35**(3): 68-74, 103.
- Liu L L, Yao Z L. Review on study of VOCs emission from vehicles[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **35**(3): 68-74, 103.
- [111] Tsai J H, Hsu Y C, Weng H C, *et al.* Air pollutant emission factors from new and in-use motorcycles[J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**(28): 4747-4754.
- [112] 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.
- Wang B G, Shao M, Zhang Y H, *et al.* A study of volatile organic compounds and its emission factors from city vehicles[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2006, **19**(6): 75-80.
- [113] 游秋雯, 葛蕴珊, 尤可为, 等. 汽油车非常规污染物排放特性研究[J]. *环境科学*, 2009, **30**(2): 335-341.
- You Q W, Ge Y S, You K W, *et al.* Unregulated emissions from the gasoline vehicle[J]. *Environmental Science*, 2009, **30**(2): 335-341.
- [114] 袁敏, 李利荣. 机动车排放尾气中挥发性有机污染物对环境空气质量影响初探[J]. *中国环境监测*, 2009, **25**(4): 81-83.
- Yuan M, Li L R. The influence of volatile organic compounds from vehicle exhaust to air quality[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2009, **25**(4): 81-83.
- [115] 戴天有, 王玮, 任丽红, 等. 国产小汽车尾气非甲烷烃排放特征[J]. *中国科学: 化学*, 2010, **40**(1): 76-85.
- 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.
- [116] 区家敏, 冯小琼, 刘郁葱, 等. 珠江三角洲机动车挥发性有机物排放化学成分谱研究[J]. *环境科学学报*, 2014, **34**(4): 826-834.
- Qu J M, Feng X Q, Liu Y C, *et al.* Source characteristics of VOCs emissions from vehicular exhaust in the Pearl River Delta region[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, **34**(4): 826-834.
- [117] 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.
- Lu S H, Bai Y H, Zhang G S, *et al.* Study on the characteristics of VOCs source profiles of vehicle exhaust and gasoline emission[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2003, **39**(4): 507-511.
- [118] 高爽, 金亮茂, 史建武, 等. 轻型汽油车 VOCs 排放特征和排放因子台架测试研究[J]. *中国环境科学*, 2012, **32**(3): 397-405.
- Gao S, Jin L M, Shi J W, *et al.* VOCs emission characteristics and emission factors of light-duty gasoline vehicles with bench test[J]. *China Environmental Science*, 2012, **32**(3): 397-405.
- [119] Liu Y, Shao M, Fu L L, *et al.* Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in China: part I[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(25): 6247-6260.
- [120] 王伯光, 张远航, 邵敏, 等. 广州地区大气中 C₂~C₉ 非甲烷碳氢化合物的人为来源[J]. *环境科学学报*, 2008, **28**(7): 1430-1440.
- Wang B G, Zhang Y H, Shao M, *et al.* Sources apportionment of anthropogenic C₂~C₉ non-methane hydrocarbons in the atmosphere of Guangzhou, China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, **28**(7): 1430-1440.
- [121] 乔月珍, 王红丽, 黄成, 等. 机动车尾气排放 VOCs 源成分谱及其大气反应活性[J]. *环境科学*, 2012, **33**(4): 1071-1079.
- Qiao Y Z, Wang H L, Huang C, *et al.* Source profile and chemical reactivity of volatile organic compounds from vehicle exhaust[J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(4): 1071-1079.
- [122] Yan Y L, Peng L, Li R M, *et al.* Concentration, ozone formation potential and source analysis of volatile organic compounds (VOCs) in a thermal power station centralized area: a study in Shuozhou, China[J]. *Environmental Pollution*, 2017, **223**: 295-304.
- [123] Carter W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds[J]. *Air & Waste*, 1994, **44**(7): 881-899.
- [124] Pankow J F. An absorption model of the gas/aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol[J]. *Atmospheric Environment*, 1994, **28**(2): 189-193.
- [125] Odum J R, Hoffmann T, Bowman F, *et al.* Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields[J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, **30**(8): 2580-2585.
- [126] Cao X Y, Yao Z L, Shen X B, *et al.* On-road emission characteristics of VOCs from light-duty gasoline vehicles in

- Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, **124**: 146-155.
- [127] Yao Z L, Shen X B, Ye Y, *et al.* On-road emission characteristics of VOCs from diesel trucks in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **103**: 87-93.
- [128] Yao Z L, Wu B B, Shen X B, *et al.* On-road emission characteristics of VOCs from rural vehicles and their ozone formation potential in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **105**: 91-96.
- [129] Tsai J H, Chang S Y, Chiang H L. Volatile organic compounds from the exhaust of light-duty diesel vehicles [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, **61**: 499-506.
- [130] Schmitz T, Hassel D, Weber F J. Determination of VOC-components in the exhaust of gasoline and diesel passenger cars [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34** (27): 4639-4647.
- [131] Liu T, Wang X, Deng W, *et al.* Secondary organic aerosol formation from photochemical aging of light-duty gasoline vehicle exhausts in a smog chamber [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15** (15): 9049-9062.
- [132] 刘腾宇. 汽油车尾气二次有机气溶胶生成的烟雾箱模拟 [D]. 广州: 中国科学院研究生院(广州地球化学研究所), 2015.
- [133] Nordin E Z, Eriksson A C, Roldin P, *et al.* Secondary organic aerosol formation from idling gasoline passenger vehicle emissions investigated in a smog chamber [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13** (12): 6101-6116.
- [134] Gordon T D, Presto A A, May A A, *et al.* Secondary organic aerosol formation exceeds primary particulate matter emissions for light-duty gasoline vehicles [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, **14** (9): 4661-4678.
- [135] Platt S M, El Haddad I, Zardini A A, *et al.* Secondary organic aerosol formation from gasoline vehicle emissions in a new mobile environmental reaction chamber [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13** (18): 9141-9158.
- [136] Chirico R, DeCarlo P F, Heringa M F, *et al.* Impact of aftertreatment devices on primary emissions and secondary organic aerosol formation potential from in-use diesel vehicles: results from smog chamber experiments [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10** (23): 11545-11563.
- [137] Gordon T D, Presto A A, Nguyen N T, *et al.* Secondary organic aerosol production from diesel vehicle exhaust; impact of aftertreatment, fuel chemistry and driving cycle [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, **14** (9): 4643-4659.
- [138] 于艳, 王秀艳, 杨文. 天津市机动车二次有机气溶胶生成潜力的估算 [J]. *中国环境科学*, 2015, **35** (2): 381-386.
Yu Y, Wang X Y, Yang W. Estimate of vehicles generation of secondary organic aerosols of Tianjin [J]. *China Environmental Science*, 2015, **35** (2): 381-386.



CONTENTS

Preface	HAO Zheng-ping (477)
VOCs Emission from Motor Vehicles in China and Its Impact on the Atmospheric Environment	CHEN Tian-zeng, GE Yan-li, LIU Yong-chun, <i>et al.</i> (478)
Quantification of the Influence of Industrial Emissions on Volatile Organic Compounds (VOCs) Using PMF Model; A Case Study of Jiangbei Industrial Zone in Nanjing HU Kun, WANG Ming, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (493)
Source Analysis of Volatile Organic Compounds in the Nanjing Industrial Area and Evaluation of Their Contribution to Ozone	ZHANG Yu-xin, AN Jun-lin, WANG Jun-xiu, <i>et al.</i> (502)
Ozone Formation Potential and Priority Species of VOCs in an Industrial Park	WU Lei-dan, WANG Xiu-yan, YANG Wen, <i>et al.</i> (511)
Characteristics and Source Apportionment of VOCs of a Petrochemical Industrial Park During Autumn in China	HU Tian-peng, LI Gang, MAO Yao, <i>et al.</i> (517)
Characteristics of VOCs Pollution in the Winter Atmosphere of a Typical Petrochemical Industry Park	MAO Yao, LI Gang, HU Tian-peng, <i>et al.</i> (525)
Emission Inventory and Pollution Characteristics of Industrial VOCs in Hangzhou, China	LU Bin, HUANG Cheng, LU Qing, <i>et al.</i> (533)
Industrial VOCs Emission in Qinhuangdao	HU Xiao-yu, LIU Hang, WANG Nai-yu, <i>et al.</i> (543)
Pollution Characteristics and Emission Coefficient of Volatile Organic Compounds from Auto/motorcycle Parts & Accessories Manufacturing in Zhejiang Province YANG Zhong-ping, WANG Zhe-ming, HE Zhi-qiao, <i>et al.</i> (551)
Stench Sources and Impact Analysis in Automobile Making	SHI Tian-li, ZHANG Wei-xia, CHEN Xiao-fang, <i>et al.</i> (557)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of VOCs Fugitively Emitted from Typical Brewers	GAO Zhan-qi, HU Guan-ju, WANG Hui, <i>et al.</i> (567)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Atmospheric VOCs in Chengdu	LI You-ping, TANG Ya, FAN Zhong-yu, <i>et al.</i> (576)
Indoor Formaldehyde and Benzene Series in Shanghai Residences and Their Associations with Building Characteristics and Lifestyle Behaviors JIANG Qiao-yun, LIU Ping-ping, WANG Xue-ying, <i>et al.</i> (585)
Emission Inventory of Anthropogenically Sourced VOCs and Its Contribution to Ozone Formation in Jiangsu Province	XIA Si-jia, LIU Qian, ZHAO Qiu-yue (592)
Emission Inventory of Anthropogenic VOCs in Jiangmen City	CHEN Xiao-fang, ZHANG Wei-xia, CHEN Bing-xu, <i>et al.</i> (600)
Emissions, Chemical Composition, and Spatial and Temporal Allocation of the BVOCs in the Yangtze River Delta Region in 2014	LIU Yan, LI Li, AN Jing-yu, <i>et al.</i> (608)
VOCs Emission Inventory of Service Stations in a Subcenter (Tongzhou District) of the City of Beijing	HUANG Yu-hu, HU Wei, LI Bei-bei, <i>et al.</i> (618)
Pollutant Emissions from Diesel Buses Fueled with Waste Cooking Oil Based Biodiesel	HU Zhi-yuan, LIN Biao-qi, HUANG Cheng, <i>et al.</i> (626)
Treatment of the Waste Gas Containing Methyl <i>tert</i> -Butyl Ether via a Biotrickling Filter	CHU Qi-ying, YAO Lu-lu, LÜ Xiong-biao, <i>et al.</i> (633)
Composite CVOCs Removal in a Combined System of Nonthermal Plasma and a Biotrickling Filter	GUO Hai-qian, MIAO Jing-jing, JIANG Li-ying, <i>et al.</i> (640)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Volatile Organic Compounds (VOCs) and Semi-volatile Organic Compounds (SVOCs) in Qiantang River's Hangzhou Section During a Water Odor Pollution Event	CHEN Feng, TANG Fang-liang, XU Jian-fen, <i>et al.</i> (648)
Occurrence and Spatial Distribution of Volatile Organic Compounds in Urban Drinking Water Distribution Systems	XU Mei-jia, WANG Hai-liang, LI Chun-mei, <i>et al.</i> (655)
Health Risk Assessment of Volatile Organic Compounds for Different Commuting Modes TONG Rui-peng, ZHANG Lei (663)
Source Analysis and Environmental Health Risk Assessment of VOCs in Furniture Manufacturing	TONG Rui-peng, ZHANG Lei, YANG Xiao-yi, <i>et al.</i> (672)
Spatio-temporal Distribution Characteristics of PM _{2.5} and Spatio-temporal Variation Characteristics of the Relationship Between PM _{2.5} and PM ₁₀ in Beijing YANG Wen-tao, YAO Shi-qi, DENG Min, <i>et al.</i> (684)
Quantification of Methane Ebullition Flux from Small Ponds Using the Inverted-Funnel Method	ZHANG Xiu-fang, XIAO Wei, ZHANG Mi, <i>et al.</i> (691)
Contamination Levels and Exposure Risk via Drinking Water from Perfluoroalkyl Acids in Seven Major Drainage Basins of China WANG Xin-xuan, ZHANG Hong, WANG Yan-ping, <i>et al.</i> (703)
Spatio-temporal Distribution and Source Apportionment of Nitrogen in Rivers of Tieling	YANG Li-biao, LEI Kun, QIAO Fei, <i>et al.</i> (711)
Characteristics of Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) in Rivers of Western Sichuan Plateau Based on EEM-PARAFAC Analysis LIU Yan-yang, QIN Ji-hong, LIU Chen, <i>et al.</i> (720)
Assessment of Heavy Metal Pollution and Human Health Risk of Surface Waters in the City of Ningbo, China	XU Mei-juan, BAO Bo, CHEN Chun-yan, <i>et al.</i> (729)
Temporal-spatial Distribution and Pollution Assessment of Dissolved Heavy Metals in Chaoju Lake	WU Lei, LIU Gui-jian, ZHOU Chun-cai, <i>et al.</i> (738)
Spatial Distribution, Sources and Bioavailability of Heavy Metals in the Surface Sediments of Longjiang River, Southern China LAN Xiao-long, NING Zeng-ping, XIAO Qing-xiang, <i>et al.</i> (748)
Mechanism on Enhanced Nitrogen Removal in Municipal Secondary Effluent via Internal-Electrolysis Constructed Wetlands at Low Temperature in Winter ZHENG Xiao-ying, ZHU Xing, WANG Ju, <i>et al.</i> (758)
Dynamic Replenishment Process of Nutrients in Tributary of Channel Reservoir	XU Ya-qian, XU Piao, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (765)
Effect of the Rainfall on Extinction of Cyanobacteria Bloom and Its Mechanism Analysis	LIU Xin-yuan, SONG Lin-xu, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (774)
Relationship Between Macrophyte Communities and Macroinvertebrate Communities in an Urban Stream	QU Xiao-dong, YU Yang, ZHANG Min, <i>et al.</i> (783)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Output in Runoff and Rainfall Runoff in Lanlingxi Watershed, Three Gorges Reservoir Area ZHANG Lin, HUANG Zhi-lin, XIAO Wen-fa, <i>et al.</i> (792)
Screening Method of Priority Control Pollutants in Groundwater Based on Contamination Assessment	ZHAO Peng, HE Jiang-tao, WANG Man-li, <i>et al.</i> (800)
Effect of Sulfur to Quartz Sand Ratios on the Removal of High-Concentration Perchlorate in Packed-Bed Reactors	TAO Hua-qiang, SHAO Dong-hai, ZHANG Chao, <i>et al.</i> (811)
Adsorption of Methylene Blue and Cu(II) by Activated Carbon/Macromolecule Composite Hydrogel	KONG Yan, ZHUANG Yuan, SHI Bao-you, <i>et al.</i> (819)
Adsorption Performance and Mechanism of HZO@SGH for the Removal of Fluoride from Aqueous Solution	MA Fu-zhen, ZHOU Shao-qi, LIU Ze-jun, <i>et al.</i> (828)
Mechanism of MgO/GAC Catalyzed Ozonation of Organic Compounds	XU Shan-shan, LIN Cun-wang, DING Ya-lei, <i>et al.</i> (838)
Ozonation Characteristics of Low Coagulability Organic Matter from the Secondary Effluent of WWTPs	HOU Rui, JIN Xin, JIN Peng-kang, <i>et al.</i> (844)
Quantitative Analysis of Dominant Pollutants in Secondary Effluent via Dye Probe Technology	MENG Xiao-rong, WANG Cong-hui, WANG Lei, <i>et al.</i> (852)
Lab-scale ANAMMOX Process in a Wastewater Treatment Plant	LI Dong, ZHAO Shi-xun, WANG Jun-an, <i>et al.</i> (859)
Effect of Aeration Rate on Shortcut Nitrification Recovery in Intermittent Aeration Mode	LIU Hong, NAN Yan-bin, LI Hui, <i>et al.</i> (865)
Effect of Aerobic/Phosphorus Granules on Start-up of Partial Nitrification Granular Sludge	LI Dong, GUO Yue-zhou, CAO Mei-zhong, <i>et al.</i> (872)
Microbial Communities and Sludge Specific Resistance in Two SBRs Treating Leachate	CAI Li-yun, HUANG Ze-bin, XU Zi-wei, <i>et al.</i> (880)
Sources and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from the Urbanization Process of Topsoil	YAO Hong, ZHANG Shi-chao, LIU Ming-li, <i>et al.</i> (889)
Spatial Variability and Contamination of Arsenic in Soils of Xijiang River Basin	LIU Chang, SONG Bo, ZHANG Yun-xia, <i>et al.</i> (899)
Characterization of Phosphorus in Urban Surface Soils in Kaifeng City and Its Risk of Loss	BAI Xiu-ling, MA Jian-hua, SUN Yan-Li, <i>et al.</i> (909)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in a Soil-Rice System in an E-waste Dismantling Area	YIN Yi-meng, ZHAO Wei-tuo, HUANG Ting, <i>et al.</i> (916)
Residue Levels and Health Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Rice from Shanghai	MENG Yuan, LIU Cui-cui, QIU Yan-ling, <i>et al.</i> (927)
Effects of Tetracycline Antibiotics on Growth and Characteristics of Enrichment and Transformation in Two Vegetables	CHI Sun-lin, WANG Wei-zhong, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (935)
Bioavailability of Silicon Fertilizer Coupled Water Management on Soil Bioavailability and Cumulative Control of Rice in Compound Contaminated Paddy Soils LI Yuan-xing-lu, YE Chang-cheng, LIU Yu-ling, <i>et al.</i> (944)
Liver and Kidney Function of E-waste Dismantling Workers and Potential Influencing Factors	YAN Xiao, LI Shu-yuan, WANG Mei-huan, <i>et al.</i> (953)