

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.2
第41卷 第2期

目次

基于GAM模型分析中国典型区域网格化PM _{2.5} 长期变化影响因素	南洋, 张倩倩, 张碧辉 (499)
我国PCDD/Fs网格化大气排放清单	陈露露, 黄韬, 陈凯杰, 宋世杰, 高宏, 马建民 (510)
成都平原PM _{2.5} 中碳质组分时空分布特征与来源	史芳天, 罗彬, 张巍, 刘培川, 郝宇放, 杨文文, 谢绍东 (520)
南京江北新区冬季PM _{2.5} 中化学组分的昼夜变化特征及其来源解析	邱晨晨, 于兴娜, 丁铖, 时政, 张瑞芳, 侯思宇, 侯新红 (529)
南京北郊四季PM _{2.5} 中有机胺的污染特征及来源解析	李栩婕, 施晓雯, 马嫣, 郑军 (537)
长三角背景点夏季大气PM _{2.5} 中正构烷烃和多环芳烃的污染特征和来源解析	薛国艳, 王格慧, 吴灿, 谢郁宁, 陈玉宝, 李杏茹, 王心培, 李大鹏, 张思, 葛双双, 丁志健 (554)
2017年秋季长春市PM _{2.5} 中多环芳烃的污染来源及健康风险评价	张艺璇, 曹芳, 郑涵, 张东东, 翟晓瑶, 范美益, 章炎麟 (564)
京津冀及周边区域PM _{2.5} 叠加沙尘重污染过程特征及预报效果分析	朱媛媛, 高愈霄, 柴文轩, 王帅, 李亮, 王威, 王光, 刘冰, 王晓彦, 李健军 (574)
河南省臭氧污染特征与气象因子影响分析	齐艳杰, 于世杰, 杨健, 尹沙沙, 程家合, 张瑞芹 (587)
河南省气溶胶光学特性的时空变化特征	张瑞芳, 于兴娜 (600)
黑炭气溶胶质谱仪(SP-AMS)分析春季PM _{2.5} 中水溶性有机气溶胶	黄雯倩, 陈彦彤, 李旭东, 赵竹子, 马帅帅, 叶招莲, 盖鑫磊 (609)
南京市黑碳气溶胶时间演变特征及其主要影响因素	杨晓旻, 施双双, 张晨, 王红磊, 王振彬, 朱彬 (620)
连云港不同功能区挥发性有机物污染特征及臭氧生成潜势	乔月珍, 陈凤, 李慧鹏, 赵秋月 (630)
挥发性有机物污染控制方案的运行费用效能比较	羌宁, 史天哲, 缪海超 (638)
西安市大气降水污染和沉降特征及其来源解析	丁铖, 于兴娜, 侯思宇 (647)
4种动物养殖场空气中抗生素耐药菌的生物多样性及群落结构	沙云菲, 孙兴滨, 辛文鹏, 高浩泽, 程首涛, 高敏, 王旭明 (656)
辽宁省2000~2030年机动车排放清单及情景分析	金嘉欣, 孙世达, 王芃, 林应超, 王婷, 吴琳, 魏宁, 常俊雨, 毛洪钧 (665)
国六柴油机DPF再生时VOCs排放特性	钱枫, 薛常鑫, 许小伟, 马东, 李朋, 祝能 (674)
南小河流域地表水和地下水的稳定同位素和水化学特征及其指示意义	郭亚文, 田富强, 胡宏昌, 刘亚平, 赵思晗 (682)
乐安河中下游重金属时空分布特征及风险评价	余杨, 吕雅宁, 王伟杰, 渠晓东, 刘聚涛, 温春云 (691)
温榆河水环境质量与浮游植物群落结构的时空变化及其相互关系	朱利英, 陈媛媛, 刘静, 王亚炜, 王春荣, 魏源送, 张育新 (702)
新安江水库河口区水质及藻类群落结构高频变化	宣文怡, 朱广伟, 黎云祥, 吴志旭, 郑文婷, 兰佳, 王裕成, 许海, 朱梦圆 (713)
环渤海芦苇湿地磷的吸附容量及释放风险评估	宋佳伟, 徐刚, 张扬, 吕迎春 (728)
洱海藻类水华高风险期沉积物氮磷释放通量时空变化	刘思儒, 赵继东, 肖尚斌, 倪兆奎, 王圣瑞 (734)
西安市降雪中DOM荧光特性和来源分析	杨毅, 韩丽媛, 刘焕武, 雷颖, 李兢, 徐会宁 (743)
透水砖铺装的设施构造对运行效果的影响	张佳炜, 刘勇, 金建荣, 李田 (750)
微米SiC/石墨烯复合物光催化降解罗丹明B	朱红庆, 杨兵, 魏世强, 杨静静, 张进忠 (756)
锰铁改性针簇莫来石对水中BPA和EE2的去除	周秋红, 龙天渝, 何靖, 郭劲松, 高俊敏 (763)
载钼磁性水热生物炭的制备及其除磷性能	宋小宝, 何世颖, 冯彦房, 花昀, 唐婉莹, 朱秋蓉, 薛利红, 杨林章 (773)
复合金属改性生物炭对水体中低浓度磷的吸附性能	孙婷婷, 高菲, 小莉, 黎睿, 董磊 (784)
磁性硅藻土负载纳米过氧化钙对水中磷酸盐吸附	徐楚天, 李大鹏, 张帅, 耿雪, 陈丽媛, 宋小君, 郭超然, 黄勇 (792)
污水厂尾水受纳河段沉积物磷形态及释放风险效应	汤宁, 李如忠, 王丰庆, 何瑞亮, 刘超 (801)
生物膜生态浮床对城市尾水净化特征分析	赵志瑞, 张佳瑶, 李铎, 李方红 (809)
磁凝凝对市政污水中抗生素抗性基因和重金属抗性基因的削减效能	于雯超, 郑利兵, 魏源送, 王哲晓, 张鹤清, 黄光华, 焦赞仪, 吴振军 (815)
四环素抗生素对污泥中四环素抗性基因丰度和表达水平的作用影响	阮晓慧, 钱雅洁, 薛罡, 高品 (823)
异养硝化细菌Pseudomonas aeruginosa YL的脱氮过程及N ₂ O产生特性	杨垒, 崔坤, 任勇翔, 郭淋凯, 张志昊, 肖倩, 陈宁, 汪旭晖 (831)
包埋厌氧氨氧化菌的环境因子影响特性及群落结构分析	王晓瞳, 杨宏, 苏杨, 刘旭妍 (839)
包埋反硝化填料强化二级出水深度脱氮性能研究及中试应用	周亚坤, 杨宏, 王少伦, 何海超, 刘宗跃, 苏扬, 张辉 (849)
厌氧时间对间歇进水-间歇曝气的好氧颗粒污泥系统影响	张杰, 王玉颖, 李冬, 曹思雨, 李帅 (856)
除磷颗粒诱导的同步短程硝化反硝化除磷颗粒污泥工艺	李冬, 刘博, 王文琪, 张杰 (867)
桂西南地区地球化学异常区农田重金属空间分布特征及污染评价	王佛鹏, 肖乃川, 周浪, 虎瑞, 宋波 (876)
青藏高原表土重金属污染评价与来源解析	杨安, 王艺涵, 胡健, 刘小龙, 李军 (886)
黄河三角洲不同植物群落土壤酶活性特征及影响因子分析	莫雪, 陈斐杰, 游冲, 刘福德 (895)
管理措施对黄土高原油松人工林土壤水溶性碳氮及其三维荧光特征的影响	宋亚辉, 张娇阳, 刘鸿飞, 薛蕊, 李秧秧 (905)
生物炭输入对不同滨岸带土壤营养元素有效态变化的影响	周慧华, 袁旭音, 熊钰婷, 韩年, 叶宏萌, 陈耀祖 (914)
水热炭减少稻田氨挥发损失的效果与机制	余姗, 薛利红, 花昀, 李德天, 谢斐, 冯彦房, 孙庆业, 杨林章 (922)
接种菌根真菌对湿生植物根际土壤硝化反硝化活性的影响及其微生物机制	刘猷, 王磊, 曹湛波, 段灏 (932)
基于漂浮箱法和扩散模型测定淡水养殖鱼塘甲烷排放通量的比较	胡涛, 黄健, 丁颖, 孙志荣, 徐梦凡, 刘树伟, 邹建文, 吴双 (941)
超高效液相色谱串联质谱法同时测定叶菜中13种抗生素	陈乾, 刘洋, 肖丽君, 邹德玉, 刘海学, 吴惠惠 (952)
青菜中镉的吸收和累积对硒的响应规律	余焱, 罗丽韵, 刘哲, 付平南, 李花粉 (962)
两种不同镉富集能力油菜品种耐性机制	卞建林, 郭俊梅, 王学东, 杨俊兴, 杨军, 陈同斌, 曹柳, 成永霞, 任战红, 王杰, 周小勇 (970)
可生物降解螯合剂GLDA强化三叶草修复镉污染土壤	贺玉龙, 余江, 谢世前, 李佩柔, 周宽, 何欢 (979)
我国畜禽粪便重金属含量特征及土壤累积风险分析	穆虹宇, 庄重, 李彦明, 乔玉辉, 陈清, 熊静, 郭丽莉, 江荣凤, 李花粉 (986)
畜禽粪便和桃树枝工业化堆肥过程中微生物群落演替及其与环境因子的关系	蔡涵冰, 冯雯雯, 董永华, 马中良, 曹慧锦, 孙俊松, 张保国 (997)
4种粪便堆肥过程中抗生素的降解特性	朱为静, 朱凤香, 王卫平, 洪春来, 姚燕来 (1005)
《环境科学》征订启事(553)	
《环境科学》征稿简则(655)	
信息(664, 755, 885)	

国六柴油机 DPF 再生时 VOCs 排放特性

钱枫¹, 薛常鑫¹, 许小伟^{1*}, 马东^{2,3}, 李朋⁴, 祝能⁴

(1. 武汉科技大学汽车与交通工程学院, 武汉 430081; 2. 中国环境科学研究院国家环境保护机动车污染控制与模拟重点实验室, 北京 100012; 3. 清华大学环境学院, 北京 100084; 4. 武汉理工大学高性能船舶技术教育部重点实验室, 武汉 430063)

摘要: 颗粒物捕集器(DPF)是柴油机满足国六排放标准的必备装置之一。经台架实验证明,氧化型催化转化器(DOC)辅助DPF再生过程中挥发性有机物(VOCs)排放会大幅度升高,而2014年制定的《道路机动车大气污染物排放清单编制技术指南》并未考虑到DPF再生过程对VOCs排放的影响。通过台架实验,采集国六柴油机DPF再生过程的尾气,并用气相色谱质谱技术对尾气中的VOCs进行定量分析。结果表明,国六柴油机DPF再生过程中VOCs排放有显著增加,DPF再生阶段排放的VOCs总量是不再生时的4倍,增排量为 $2\,419.6\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,且DPF再生所排放的VOCs中,烷烃的含量最高,其次为芳香烃、醛酮和烯烃,分别占总排放VOCs的42.5%、29.7%、24.9%和2.9%;用臭氧和二次有机气凝胶生成潜势对增排VOCs的大气活性进行评价,发现DPF再生过程中增排的VOCs对环境的影响显著,由增排的VOCs所生成的臭氧和二次有机气溶胶分别为 $4\,272.8\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $9.0\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,其中芳香烃和烷烃对臭氧和二次有机气溶胶生成潜势的贡献率相对较高。因此,在计算柴油车VOCs排放因子时,应考虑DPF再生的影响;且该国六柴油机DPF再生时的VOCs排放因子为 $1.03\ \text{mg}\cdot(\text{kW}\cdot\text{h})^{-1}$,可为制定国六标准柴油车VOCs排放因子提供参考。

关键词: 颗粒物捕集器(DPF);挥发性有机物(VOCs);再生;排放因子;排放特性

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)02-0674-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201906012

VOCs Emission Characteristics of DPF Regeneration in National VI Diesel Engine

QIAN Feng¹, XUE Chang-xin¹, XU Xiao-wei^{1*}, MA Dong^{2,3}, LI Peng⁴, ZHU Neng⁴

(1. School of Automobile and Transportation Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 2. State Environmental Protection Key Laboratory of Vehicle Emission Control and Simulation, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 3. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 4. Key Laboratory of High Performance Ship of Ministry of Education, Wuhan University of Technology, Wuhan 430063, China)

Abstract: The diesel particulate filter (DPF) is one of the necessary devices required for diesel engines to meet the National VI emission standards. In this study, its function is tested in bench experiments, showing that the emission of volatile organic compounds (VOCs) during the regeneration of DPF assisted by the oxidized catalytic converter (DOC) is significantly increased. The “calculation guide of air pollutant emission for road vehicles” formulated in 2014 did not take into account the impact of the DPF regeneration process on VOCs emission. The tail gas of the DPF regeneration process of the National VI diesel engine was collected in the bench test, and the VOCs in the exhaust gas were quantitatively analyzed by gas chromatography mass spectrometry. Results show that the VOC emissions in the DPF regeneration process increased significantly. The total amount of VOCs is four times that during non-regeneration, and the increase is $2\,419.6\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. The VOCs emitted by DPF regeneration have the highest alkane content, followed by aromatic hydrocarbons, aldehydes and ketones, and olefins, which account for the total emission of VOCs, namely 42.5%, 29.7%, 24.9% and 2.9%, respectively. Using the generation potential of ozone and secondary organic aerosol to evaluate the atmospheric activity of VOCs, we found that the increased VOCs during DPF regeneration had a significant impact on the environment. The ozone and secondary organic aerosols generated by the increased VOCs were $4\,272.8\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and $9.0\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively. The aromatic hydrocarbons and alkanes contributed the most significantly to the ozone and secondary organic aerosols. Therefore, the impact of DPF regeneration on VOCs emissions from diesel engines should be considered. From the calculation, the VOCs emission factor of the DPF regeneration is $1.03\ \text{mg}\cdot(\text{kW}\cdot\text{h})^{-1}$, which can serve as a reference for the development of National VI diesel vehicle VOCs emission factors.

Key words: diesel particulate filter (DPF); volatile organic compounds (VOCs); regeneration; emission factor; emission characteristics

挥发性有机物(VOCs)是形成臭氧(O_3)、二次有机气溶胶(SOA)和颗粒物的重要前体物,也是引

收稿日期: 2019-06-03; 修订日期: 2019-08-22

基金项目: 湖北省教育厅科学技术研究项目(B2018003); 国家自然科学基金项目(51975426); 武汉市科技计划项目(2019010701011393)

作者简介: 钱枫(1983~),男,博士,讲师,主要研究方向为内燃机排放与控制, E-mail: feng.qian@wust.edu.cn

* 通信作者, E-mail: xxw15@163.com

发雾-霾、光化学污染等环境问题的重要因素^[1~3]。随着汽车保有量的逐年增加,机动车尾气排放已成为城市 VOCs 的主要来源之一^[4~6]。

近年来,机动车 VOCs 排放问题受到各方重视,国内外学者对机动车尾气中排放的 VOCs 做了大量研究。有学者根据隧道实验获得的机动车尾气 VOCs 源成分谱,计算出其主要成分的平均排放因子,从宏观上探究汽车尾气对 VOCs 的贡献率^[7~11];还有学者利用台架和实车实验,计算出 VOCs 各成分排放因子,并对多组实验数据进行横向对比分析,得到车辆工况、燃料质量、车型劣化程度等因素对 VOCs 排放因子的影响^[12~14];并且,还有学者在以上研究的基础上预估机动车尾气中 VOCs 可能生成的二次污染物产量,综合表征 VOCs 对环境的危害^[15, 16]。

然而现阶段涉及柴油车尾气后处理装置对 VOCs 排放影响的研究却很少。Yanagisawa 等^[17]通过台架实验证明了 VOCs 排放量在柴油车颗粒物捕集器(DPF)再生初期会大幅增加;Yamada 等^[18]初步探索了 DPF 再生时 VOCs 的生成机制,但未深入研究 DPF 再生对计算柴油车 VOCs 排放因子的影响以及对环境的危害程度。甚至文献^[19]在制定柴油车尾气 VOCs 排放因子的计算方法时,也未考虑尾气后处理装置的影响。目前,重型柴油车国六排放法规对污染颗粒物质量(PM)和颗粒数(PN)都提出了严格要求,DPF 已成为满足国六柴油机排放标准必选的车辆尾气后处理技术^[20, 21]。面对我国庞大的柴油车保有量,DPF 再生对车辆尾气中 VOCs 的影响不容忽视。

本文利用台架实验,从定性和定量的角度分析了某国六柴油机在 DPF 再生时 VOCs 的排放特性,并利用臭氧和二次气溶胶的生成趋势来反映 VOCs 增排对环境的污染程度,最后计算出该国六柴油机 DPF 再生时的 VOCs 中各成分的排放因子,以期对 VOCs 排放因子的修正提供有效参考。

1 材料与方法

1.1 柴油机及后处理系统

本实验选用的柴油机和尾气后处理系统以及所用燃料均符合国六标准。

该柴油机进气系统采用了增压中冷技术,供油系统采用高压共轨技术,由 ECU 控制喷油量,并且可通过设置合适的缸内后喷角度来满足 DPF 再生的需求。柴油机的具体参数如表 1 所示。

和该柴油机相匹配的后处理系统包括:氧化型催化转化器(DOC)、颗粒捕捉器(DPF)、选择性催

化还原器(SCR)和氨逃逸催化器(ASC)。其中 DOC 是为了氧化尾气中的 HC,生成热量以辅助 DPF 再生;DPF 是为了捕集尾气中的颗粒物;SCR 的作用则是向尾气中喷射尿素溶液,从而降低尾气中的 NO_x,ASC 用来处理因为尿素水溶液多喷而造成的氨气泄漏。后处理系统的具体参数如表 2 所示。

表 1 柴油机技术参数	
Table 1 Diesel engine technical parameters	
项目	参数
排量/L	2.968
额定功率/kW;转速/r·min ⁻¹	120; 3 800
最大扭矩/Nm;转速/r·min ⁻¹	360; 1 200~2 600
发火顺序	1-3-4-2

表 2 后处理装置技术参数		
Table 2 Technical parameters of post-treatment device		
后处理装置	项目	参数
DOC	载体材料/结构	直通式蜂窝状/堇青石
	载体孔密度	400 目
DPF	载体材料/结构	壁流式蜂窝状/堇青石
	载体孔密度	300 目
	再生方式	持续再生
	容积	9.593 L
SCR/ASC	载体材料/结构	直通式蜂窝状/堇青石
	载体孔密度	400 目

测试过程中台架设备的安装如图 1 所示,柴油机曲轴通过联轴器与测功机连接,排气口与尾气后处理系统连接,柴油机排出的尾气依次经过 DOC、DPF、SCR 和 ASC 到达尾气采集装置。

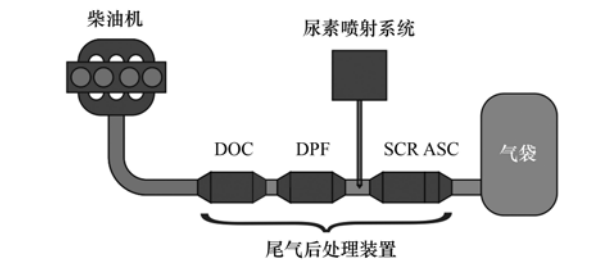


图 1 实验台架安装方式
Fig. 1 Schematic diagram of experimental bench installation

1.2 气体采集与分析方法

VOCs 气体采集主要有容器捕集法和固体吸附管采样法^[22]。容器捕集法中的气袋采集对气袋材质的要求较高,且不能与气体发生反应,而固体吸附管采样具有吸附体积大、易脱附的优点,利于后续气体的分析。

因此本实验采用两种方法相结合的形式,即先把尾气收集到气袋中,然后再用吉利安 Gilair-plus 采样泵以恒定流量将尾气通入到 Tenax 采样管采样。根据分析的成分不同,采样泵设置的流量也不

同,此次实验中分析醛酮类时的采样流量为 $0.8 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,分析 VOCs 中其他组分时的采样流量为 $0.2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,均采集 15min. 采集时的连接如图 2 所示.

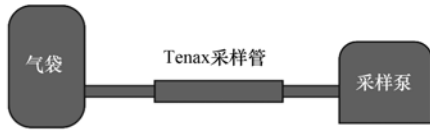


图 2 采集气体设备安装方式

Fig. 2 Schematic diagram of installation method for collecting gas equipment

1.3 气体分析方法与条件设置

VOCs 气体分析方法根据其原理不同可分为:气相色谱法、高效液相色谱法、气相色谱/质谱法等. 气相色谱/质谱法 (GC/MS) 因其灵敏度高、数据可靠的优点被广泛应用^[22]. 本实验采用美国 Agilent 公司生产的热脱附-气相色谱质谱联用仪,即先将 Tenax 管中采集到的气体进行热脱附,然后再用气相色谱/质谱联用的方法分析.

其中,热脱附条件为:先将 Tenax 管通气预吹 1 min,吹扫流速 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;一级热脱附温度为 280°C ,脱附 10 min;二级热脱附,先在冷阱 -10°C 进行吸附,冷阱加热温度为 300°C ,加热时间 3 min;解吸气流为 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,分流流速: $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;分流比为 62:1.

气相色谱条件为:色谱柱为 Agilent 公司生产的 122-5562 DB-5MS ($60 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$);载气为高纯度氦气;柱流量为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;升温程序为 40°C (5 min) $\rightarrow 5^\circ\text{C}/\text{min} \rightarrow 160^\circ\text{C}$ (2 min) $\rightarrow 10^\circ\text{C}/\text{min} \rightarrow 280^\circ\text{C}$ (5 min).

质谱条件为:溶液切除时间 3 min;离子源温度为 230°C ;检测器温度为 150°C ;扫描方式为 SCAN,扫描范围为 35 ~ 350 u;电子轰击能量为 70 eV.

1.4 测试循环的选择

重型柴油车国六标准中判断受检柴油机气态污

染物、颗粒物和粒子数量是否超标时,采用的是标准循环中的瞬态工况 (WHTC)^[23]. WHTC 循环历时 1 800 s,其中城市、郊区和高速工况占比分别为 49.6%、26% 和 24.3%^[24]. 考虑到柴油机工作时工作环境复杂、低速工况较多、启停次数较少等特点,本实验选用了 WHTC 热态循环,从而使实验结果更加符合道路实际情况^[25].

2 结果与讨论

2.1 实验结果分析

为了更好地体现 DPF 再生阶段 VOCs 的排放特性,此次的实验采集了 3 组尾气,并且分析出尾气中的 VOCs. 这 3 组尾气分别是经 DPF 持续再生后的尾气、DPF 不再生时的尾气和柴油机的涡轮尾气.

其中经 DPF 持续再生后的尾气和 DPF 不再生时的尾气为一组对比实验,除 DPF 再生与否之外,两组尾气的其他条件均相同. DPF 不再生时的尾气和柴油机涡轮尾气为一组对比实验,除尾气是否经过尾气后处理装置以外,其他条件均相同.

DPF 再生和不再生尾气的总离子流色谱如图 3 和图 4 所示,DPF 再生时所检测到尾气中的 VOCs 成分如表 3 所示.

在 WHTC 热态循环中,柴油机涡轮尾气中的 VOCs 总量为 $1\,666.8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,DPF 不再生时尾气的 VOCs 总量仅为 $734.9 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,可见柴油机尾气后处理装置对尾气中的 VOCs 有一定的净化作用. DPF 再生时尾气中 VOCs 总量为 $3\,154.5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,大约为发动机原排的 2 倍,为 DPF 不再生时的 4 倍,可见 DPF 再生对于柴油机尾气中的 VOCs 影响较大.

从图 5 和 6 中可看出,在 WHTC 热态循环中,DPF 再生阶段的芳香烃、脂肪烃和醛酮均比不再生时有大幅度增加,DPF 再生时烷烃增长幅度最大,为 $1\,342.2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,大约为 DPF 不再生时的 7 倍,而且

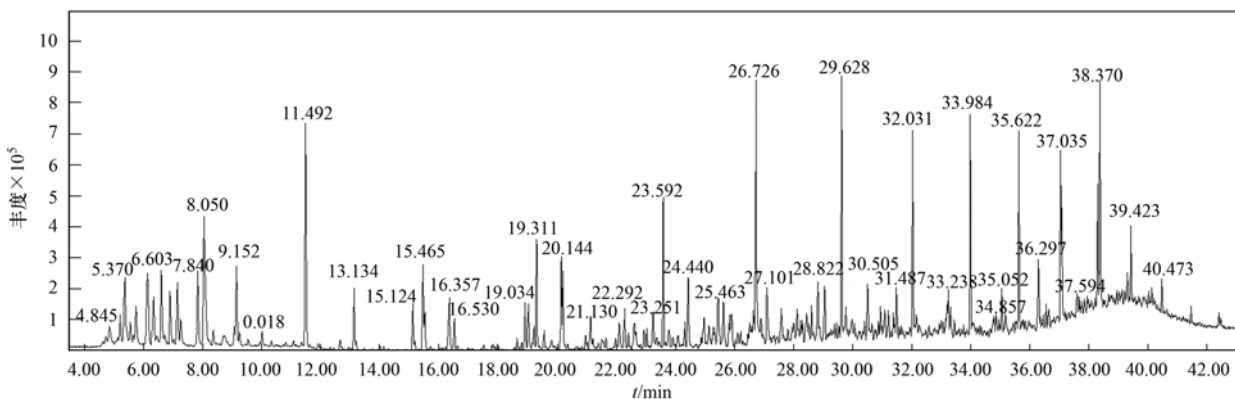


图 3 DPF 不再生阶段尾气总离子流色谱图

Fig. 3 Total ion chromatogram of tail gas in DPF non-regeneration stage

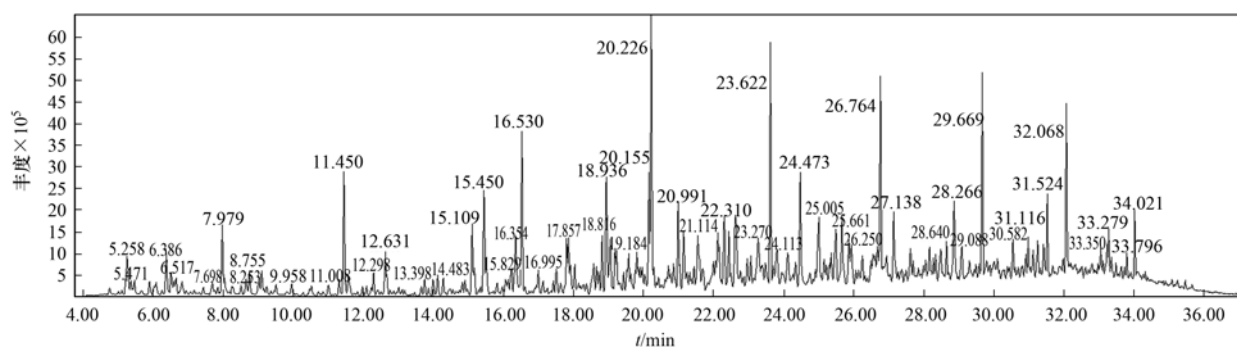


图4 DPF 再生阶段尾气总离子流色谱图

Fig. 4 Total ion chromatogram of tail gas in DPF regeneration stage

种类也显著增多,特别是碳原子小于 11 的烷烃; DPF 再生时醛酮类是 DPF 不再生的 2 倍,为 $785.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,种类在原有的基础上增加了 6 种,分别为 2-戊酮、巴豆醛、丁醛、苯甲醛、戊醛和对甲基苯甲醛;DPF 再生时排放的芳香烃为 $936.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,为不再生的近 5 倍,但是芳香烃种类有所减少,原因主要是苯环被烷基取代的方式变少;无论 DPF 是否再生,烯烃的含量均是最低,DPF 不再生时为 $18.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,DPF 再生时为 $90.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

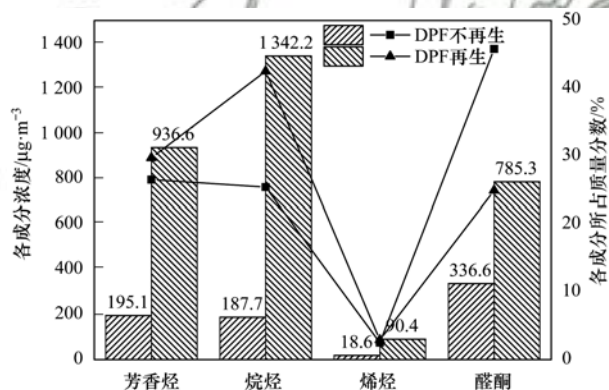


图5 DPF 再生与否 VOCs 浓度对比

Fig. 5 Contrast chart of VOCs content between DPF regeneration and non-regeneration

如图 7 所示,在所有的芳香烃中,C11 的脂肪烃含量最高,占比 29.3%,其次为 C10 的脂肪烃,占比 23.5%,C6 的脂肪烃最少,仅为 2.7%。

DPF 再生时所排放的 VOCs 中,主要包括芳香烃、烷烃、烯烃和醛酮,其中烷烃的含量最高,其次为芳香烃、醛酮和烯烃,分别占总排放 VOCs 的 42.5%、29.7%、24.9% 和 2.9%。在所有的 VOCs 中,丙酮的排放量最高为 $261.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,占比 8.3%,除此之外占比在 2% 以上的组分依次为:甲醛 7.4%、癸烷 5.8%、十一烷 5.3%、十三烷 4.3%、1-乙基-3-甲基苯 3.8%、壬烷 3.5%、十四烷 3.3%、2-甲基萘烷 3.3%、甲苯 3.2% 和对-二甲苯 3.0%。并且在所有 VOCs 中,被列为有毒有害名录 (OHAPs) 中的有 8 种,占比 20.4%。

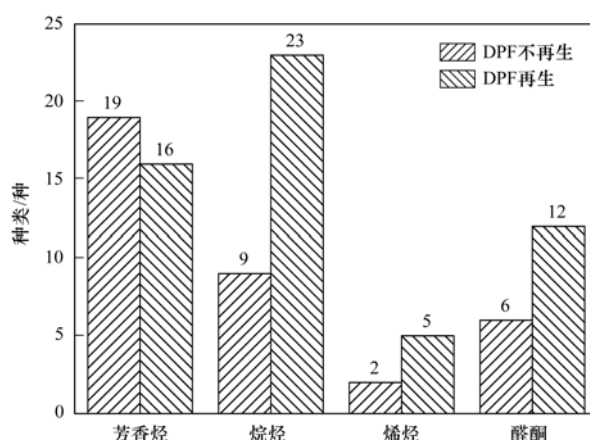


图6 DPF 再生与否 VOCs 种类对比

Fig. 6 Comparison of VOCs with or without DPF regeneration

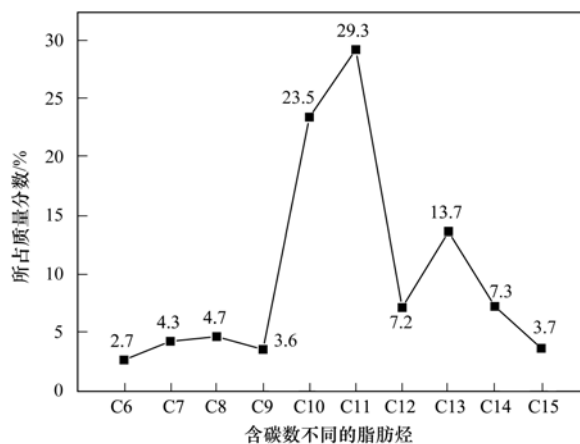


图7 DPF 再生所排放的 VOCs 中脂肪烃分类

Fig. 7 Classification of aliphatic hydrocarbons in VOCs discharged from DPF regeneration

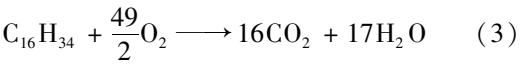
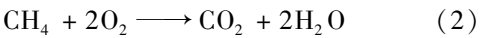
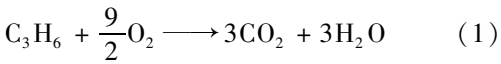
2.2 VOCs 生成机制分析

本实验中采用的再生方式为缸内次后喷 (LPI) 喷油助燃持续再生,即在柴油机活塞远离上止点时喷入适量柴油,增加发动机尾气中的碳氢化合物 (CH) 的浓度,在 DOC 中被氧化放热,使尾气的温度达到颗粒物的启燃温度,以达到再生的目的^[26]。DOC 中主要发生的 CH 氧化反应有:

表 3 DPF 再生阶段 VOCs 成分及排放因子

Table 3 VOCs composition and emission factors during DPF regeneration

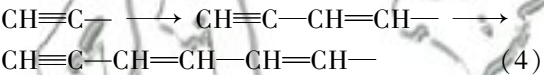
序号	分子式	中文名称	浓度值 / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	排放因子 / $\mu\text{g}\cdot(\text{kW}\cdot\text{h})^{-1}$
1	C_6H_{12}	己烯	38.12	12.156
2	C_6H_6	苯	54.18	17.277
3	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	2-戊酮	15.03	4.793
4	C_7H_{14}	庚烯	18.84	6.008
5	C_7H_{16}	庚烷	17.44	5.561
6	C_7H_{14}	甲基环己烷	8.64	2.755
7	C_7H_8	甲苯	99.72	31.799
8	C_7H_{12}	1-甲基环己烯	16.15	5.150
9	C_8H_{16}	1-辛烯	17.33	5.526
10	C_8H_{18}	辛烷	33.16	10.574
11	C_8H_{16}	乙基环己烷	16.92	5.396
12	C_9H_{18}	1,1,3-三甲基环己烷	12.87	4.104
13	C_8H_{10}	乙苯	58.39	18.620
14	C_8H_{10}	对-二甲苯	93.7	29.880
15	C_8H_{10}	间-二甲苯	28.59	9.117
16	C_8H_8	苯乙烯	23.55	7.510
17	C_8H_{10}	邻-二甲苯	52.92	16.875
18	C_9H_{20}	壬烷	110.72	35.307
19	C_9H_{18}	1-乙基-4-甲基环己烷	18.47	5.890
20	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	3,6-二甲基辛烷	32.17	10.259
21	C_9H_{18}	丙基环己烷	20.73	6.610
22	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	3-乙基-2-甲基庚烷	16.28	5.191
23	C_9H_{12}	丙基苯	20.04	6.390
24	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	4-甲基壬烷	38.68	12.334
25	C_9H_{12}	1-乙基-3-甲基苯	119.77	38.193
26	C_9H_{12}	1-乙基-4-甲基苯	49.45	15.769
27	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	3-甲基壬烷	30.07	9.589
28	C_9H_{12}	均-三甲基苯	21.22	6.767
29	C_9H_{12}	1-乙基-2-甲基苯	21.44	6.837
30	C_9H_{12}	1,2,3-三甲基苯	85.01	27.108
31	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	癸烷	181.34	57.827
32	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	4-甲基癸烷	58.56	18.674
33	C_9H_{12}	1,2,4-三甲基苯	57.85	18.448
34	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$	丁基环己烷	38.07	12.140
35	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	1,2-二乙基苯	66.87	21.324
36	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	4-甲基癸烷	29.82	9.509
37	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	1-甲基-3-异丙基苯	49.71	15.852
38	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	十一烷	166.27	53.021
39	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}$	2-甲基萘烷	165.68	52.833
40	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	2-甲基十一烷	66.51	21.209
41	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	3-甲基十一烷	36.51	11.643
42	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	2,6-二甲基十一烷	61.01	19.455
43	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	十三烷	135.63	43.250
44	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	2,6,10-三甲基十二烷	53.29	16.993
45	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	十四烷	104.08	33.190
46	CH_2O	甲醛	231.92	73.956
47	CH_3CHO	乙醛	62.06	19.790
48	CH_3COCH_3	丙酮	260.96	83.216
49	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	丙醛	27.73	8.843
50	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$	巴豆醛	4.44	1.416
51	$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$	甲基丙烯醛	81.59	26.018
52	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$	2-丁酮	18.4	5.867
53	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	丁醛	33.01	10.526
54	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$	苯甲醛	18.81	5.998
55	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	戊醛	24	7.653
56	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$	对-甲基苯甲醛	7.34	2.341



由于 DOC 内催化剂性能的影响,DOC 氧化 CH 的窗口温度为 250℃,王丹等^[27]通过台架实验发现,在柴油机低负荷时,DOC 温升较差,达不到氧化 CH 的窗口温度,上述 3 个反应无法继续进行,从而造成 CH 的泄漏.而在 WHTC 循环中,低工况占比较大,DOC 温度上升缓慢,达到窗口温度所需的时间较长,DPF 再生时 CH 的浓度较高,因此造成了烷烃、烯烃的泄漏.

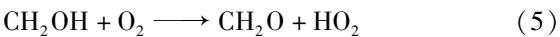
DPF 再生时苯系物、醛酮类的增多主要是来自于 CH 在 DOC 中发生其他的反应.

刘巽俊^[28]认为在高温下,未燃油油中的各种烃类会发生脱氢反应或 C—C 键断裂生成自由基,而各自由基之间会反应生成苯基.例如,甲烷给出亚甲基($\text{CH}_2=$),同时生成氢基($\text{H}-$),而乙烯生成乙炔基($\text{CH}_2\text{CH}-$),它很容易通过脱氢作用生成乙炔.乙炔利用加聚作用通过乙炔基($\text{CH}\equiv\text{C}-$)生成聚乙炔:



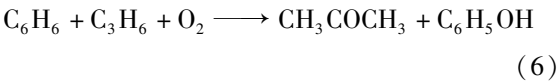
此基能经过分子内的成环作用生成苯基(C_6H_5-).这种苯基与甲基和乙基起反应,生成苯的烷基衍化物,即甲苯,二甲苯和乙苯等.因此在 DPF 再生时,VOCs 中苯系物的产生主要是因为 CH 化合物发生反应所导致的.文献[29,30]也通过实车和台架实验证明,气缸温度较低或燃料未充分燃烧都会造成尾气中苯系物的增多.

甲醛主要来源于柴油里所含的甲醇,可能发生的反应如下:



该反应的进行需要适宜的温度和氧气,正常情况下柴油机缸内的温度较高,气缸内的甲醇不易生成甲醛,尾气中的甲醛大部分由未燃烧的甲醇在尾气管中氧化生成的.然而在 DPF 再生过程中,由于多喷的柴油没有被燃烧,因此柴油中的甲醇在流经 DOC 时被氧化成甲醛,从而造成了甲醛的增加.

丙酮的增多可能是因为未燃烧的丙烯与尾气中的苯发生反应,从而生成丙酮和苯酚,反应式如下:



3 臭氧和二次有机气凝胶生成趋势估算

VOCs 是形成臭氧(O_3)、二次有机气溶胶

(SOA) 和颗粒物的重要前体物,也是引发雾-霾和光化学污染等环境问题的主要因素之一. 因此可以根据 DPF 再生增排的 VOCs 总量估算出各组分参与光化学反应生成的臭氧、二次有机气凝胶,以此反映增排的 VOCs 对环境的污染程度.

3.1 臭氧(O_3)生成趋势估算

研究 VOCs 对臭氧的影响通常有 3 种方法:最大增量反应活性法、 $\cdot OH$ 自由基消耗速率法和等效丙烯浓度法^[31,32]. 本文采用最大增量反应活性法来预估 DPF 再生期间排放的 VOCs 生成臭氧的量,常表示为 OFP, OFP 计算的公式如式(7):

$$OFP = \sum VOC_i \times MIR_i \quad (7)$$

式中, VOC_i 表示第 i 种 VOC 的含量, $\mu g \cdot m^{-3}$; MIR_i 表示第 i 种 VOC 生成臭氧的最大增量反应活性系数,取自 Carter 的修正值^[33].

通过计算,可得到本次实验中 DPF 再生阶段排放得 VOCs 的 OFP 为 $6332.9 \mu g \cdot m^{-3}$,与乔月珍等^[34]在 2012 年通过相同的方法估算出柴油车尾气中 VOCs 的 OFP 值 $(9.26 \pm 2.27) \times 10^3 \mu g \cdot m^{-3}$ 相近,其差别原因在于测试循环和采集气体体积不同. 用同样方法计算 DPF 不再生时排放的 VOCs 的 OFP 为 $2060.1 \mu g \cdot m^{-3}$,仅是 DPF 再生时的 1/3 左右. 此外,DPF 再生期间所生成 VOCs 中对生成臭氧有积极影响的成分有 25 种,而 DPF 不再生时仅为 16 种,其中脂肪烃增加了 5 种,芳香烃增加了 4 种.

在 DPF 再生阶段排放的 VOCs 中,从种类上看,芳香烃对 OFP 的贡献率最大,占比 61.8%,醛酮类为 33.9%,脂肪烃类为 4.3%. 如图 8 所示,从成分来看,对 OFP 贡献率最高的成分为甲醛,其 OFP 值为 $1669.8 \mu g \cdot m^{-3}$,占比 26.4%,其他贡献率排在前 10 的成分分别为 1,2,3-三甲基苯、间-二甲苯、1,2,4-三甲基苯、对-二甲苯、1,2-二乙基苯、乙醛、乙苯、均-三甲苯和丙酮,占比 12.0%、11.0%、8.0%、6.8%、6.8%、5.4%、4.3%、3.4%和 2.3%.

3.2 二次有机气凝胶(SOA)生成潜势估算

目前估算 SOA 的主要方法有:气溶胶生成系数法、OC/EC 比值法、WSOC 法等^[35]. 本文估算气溶胶生成潜势采用的是气溶胶生成系数法,以 Grosjean 等^[36]大量的烟雾箱实验数据为基础. 计算公式如下:

$$SOAPF = \sum VOC_i \times FAC_i \times F_{voci} \quad (8)$$

式中, VOC_i 表示第 i 种 VOC 的含量, $\mu g \cdot m^{-3}$; FAC_i 表示第 i 种 VOC 生成 SOA 的系数, %; F_{voci} 表示第 i 种 VOC 参与大气反应的比例.

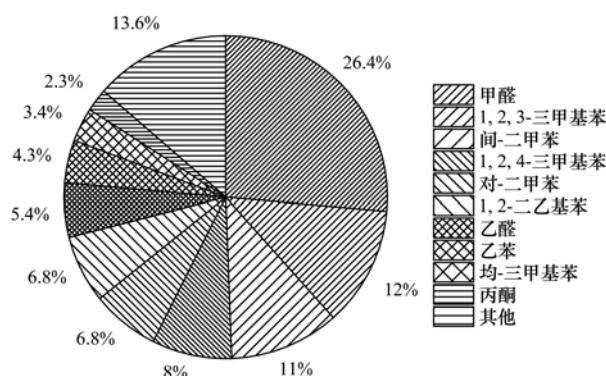


图8 VOCs 各组分生成 O_3 贡献率

Fig. 8 O_3 contribution rate of each component of VOCs

经计算得,实验中 DPF 再生排放的 VOCs 经过一系列反应得到的 SOAPF 为 $11.1 \mu g \cdot m^{-3}$,而 DPF 不再生时的 SOAPF 为 $2.1 \mu g \cdot m^{-3}$,仅为 DPF 再生时的 1/5 左右. 且相比于 DPF 不再生,DPF 再生时所排放 VOCs 中增加了 14 种可生成 SOA 的组分,其中芳香烃增加了 2 种,烷烃增加了 9 种,新出现了 3 种烯烃.

在 DPF 再生阶段排放的 VOCs 中芳香烃对 SOAPF 的贡献率最大,占比 46%,烷烃类为 43%,烯烃类为 11%. 如图 9 所示,对 SOA 贡献率最高的成分为间-二甲苯,占比 12.2%,其他贡献率排在前 10 的成分分别为 1,2,3-三甲基苯、十三烷、1-甲基环己烯、十四烷、十一烷、乙苯、癸烷、甲苯和 1,2,4-三甲基苯,占比 10.8%、9.2%、9.0%、8.0%、7.2%、5.6%、5.6%、4.9%和 4.7%.

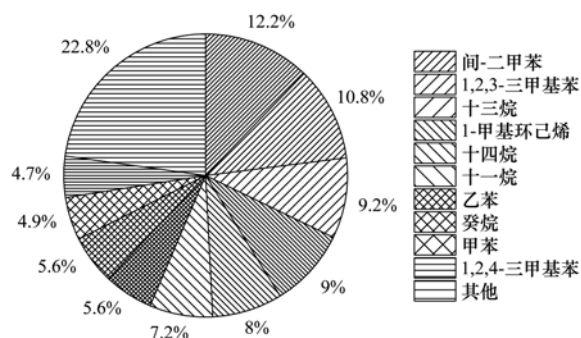


图9 VOCs 各组分生成 SOA 贡献率

Fig. 9 SOA contribution rate of each component of VOCs

4 VOCs 排放因子计算

通过 DPF 再生对 VOCs 排放的影响,以及增排的 VOCs 对环境污染程度的估算,可以发现 DPF 再生阶段所排放的 VOCs 不容忽视. 因此对于 DPF 再生时 VOCs 排放因子的研究也对柴油车污染排放清单的制定有着重要参考意义.

循环功指一个测试循环中发动机对外输出的功率积分,它是评价发动机排放的基础参数^[37]. 在整

个测试循环中,单位循环功下所排放的污染物含量越低就代表该发动机的排放性能越好,因此本文排放因子的计算就以该发动机在 WHTC 循环下的循环功为基础. 计算公式如下:

$$EF_i = I_{\text{vocsi}} / W_{\text{cycle}} \quad (9)$$

式中, EF_i 表示该发动机 DPF 再生时第 i 种 VOCs 的排放因子, $\mu\text{g} \cdot (\text{kW} \cdot \text{h})^{-1}$; I_{vocsi} 表示该发动机 DPF 再生时第 i 种 VOCs 的排放量, μg ; W_{cycle} 表示 WHTC 循环中发动机的循环功, $\text{kW} \cdot \text{h}$.

$$I_{\text{vocsi}} = S_{\text{vocsi}} \times f \times t_{\text{whtc}} / \rho \quad (10)$$

式中, S_{vocsi} 表示每次 DPF 再生时第 i 种 VOCs 的浓度值, $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; f 表示 WHTC 循环中的平均废气流量, $\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$; t_{whtc} 表示 WHTC 循环持续时间, min ; ρ 表示柴油机尾气密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

$$\rho = pM/RT \quad (11)$$

式中, p 表示排气压力, Pa ; M 表示尾气的摩尔质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 表示热力学常量, $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$; T 表示尾气温度, K .

综合式(9)~(11),可算出该柴油机 DPF 再生时排放 VOCs 的排放因子为 $1.03 \text{ mg} \cdot (\text{kW} \cdot \text{h})^{-1}$,各个组分的排放因子见表3.

5 结论

(1)在 WHTC 测试循环下,DPF 再生时 VOCs 的排放量相当于柴油机涡轮增压尾气的2倍,DPF 不再生的4倍,可见 DPF 再生过程中所排放的 VOCs 不容忽视. DPF 再生时排放的 VOCs 中,烷烃的含量最高,其次为芳香烃、醛酮和烯烃,分别占总排放 VOCs 的42.5%、29.7%、24.9%和2.9%. 在烷烃和烯烃中,C11 的脂肪烃含量最高,占比29.3%,C6 的脂肪烃最少,仅为2.7%.

(2)DPF 再生时缸内后喷的柴油没有完全燃烧,且在后处理系统中没有被 DOC 完全氧化,从而导致尾气中 VOCs 的增多;其中,一部分 VOCs 是由直接从尾气中泄漏的碳氢化合物,如烷烃和烯烃,另一部分是未燃烧的碳氢化合物在 DOC 中反应生成的中间产物,比如苯系物和醛酮类.

(3)本柴油机单次 DPF 再生增排的 VOCs 生成臭氧和二次有机气溶胶的含量分别为 $4272.8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $9.0 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,可见 DPF 再生所增排的 VOCs 对环境的危害较大. 其中 VOCs 中对生成臭氧贡献率较大的3个组分分别为甲醛、1,2,3-三甲基苯和间-二甲苯,贡献率为26.4%、12%和11%,对生成二次有机气凝胶贡献率较大的3个组分为间-二甲苯、1,2,3-三甲基苯和十三烷,贡献率为12.2%、10.8%和9.2%.

(4)DPF 再生时的喷油量对 VOCs 的排放量起决定性作用,因此在计算柴油车 VOCs 的排放因子时,应该将 DPF 再生的相关因素(DPF 再生喷油量、DPF 再生频率、DOC 催化剂活性等)作为修正因子. 本文给出了柴油车 DPF 再生时尾气中 VOCs 各个成分的排放因子,可为后续修正因子的制定提供参考依据.

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., 2012.
- [2] 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.
- [3] Wang H L, Jing S A, Lou S R, et al. Volatile organic compounds (VOCs) source profiles of on-road vehicle emissions in China [J]. Science of the Total Environment, 2017, 607-608: 253-261.
- [4] 乔月珍, 陈凤, 赵秋月, 等. 2015 年南京市城区挥发性有机物组成特征及大气反应活性 [J]. 环境科学, 2019, 40(5): 2062-2068.
Qiao Y Z, Chen F, Zhao Q Y, et al. Composition and atmospheric reactivity of ambient volatile organic compounds (VOCs) in the urban area of Nanjing, China [J]. Environmental Science, 2019, 40(5): 2062-2068.
- [5] 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.
- [6] Zhao B, Wang P, Ma J Z, et al. A high-resolution emission inventory of primary pollutants for the Huabei region, China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2012, 12(1): 481-501.
- [7] Zhang Y L, Yang W Q, Simpson I, et al. Decadal changes in emissions of volatile organic compounds (VOCs) from on-road vehicles with intensified automobile pollution control: case study in a busy urban tunnel in south China [J]. Environmental Pollution, 2018, 233: 806-819.
- [8] Zhang Q J, Wu L, Fang X Z, et al. Emission factors of volatile organic compounds (VOCs) based on the detailed vehicle classification in a tunnel study [J]. Science of the Total Environment, 2017, 624: 878-886.
- [9] Cui L, Wang X L, Ho K F, et al. Decrease of VOC emissions from vehicular emissions in Hong Kong from 2003 to 2015: results from a tunnel study [J]. Atmospheric Environment, 2018, 177: 64-74.
- [10] 孙露娜, 刘妍, 赵静波, 等. 天津隧道机动车 VOCs 污染特征与排放因子 [J]. 环境科学, 2019, 40(1): 104-113.
Sun L N, Liu Y, Zhao J B, et al. Pollution characteristics and emission factors of VOCs from vehicle emissions in the Tianjin tunnel [J]. Environmental Science, 2019, 40(1): 104-113.
- [11] 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.
- [12] 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): 397-505.
- [13] 刘明月, 吴琳, 张静, 等. 天津市机动车尾气排放因子研究 [J]. *环境科学学报*, 2018, **38**(4): 1377-1383.
- Liu M Y, Wu L, Zhang J, *et al.* Investigation of vehicle emission factors in Tianjin [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, **38**(4): 1377-1383.
- [14] 胡志远, 林骝骑, 黄成, 等. 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 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(2): 626-632.
- Hu Z Y, Lin B Q, Huang C, *et al.* Pollutant emissions from diesel buses fueled with waste cooking oil based biodiesel [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(2): 626-632.
- [15] 陈天增, 葛艳丽, 刘永春, 等. 我国机动车排放 VOCs 及其大气环境影响 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(2): 478-492.
- Chen T Z, Ge Y L, Liu Y C, *et al.* VOCs emission from motor vehicles in china and its impact on the atmospheric environment [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(2): 478-492.
- [16] 刘晓, 陈强, 郭文凯, 等. 移动源排放 VOCs 特征及臭氧生成潜势研究——以兰州市为例 [J]. *环境科学学报*, 2018, **38**(8): 3220-3228.
- Liu X, Chen Q, Guo W K, *et al.* Emission characteristics and ozone formation potential of VOCs from mobile sources: a pilot study in Lanzhou [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, **38**(8): 3220-3228.
- [17] Yanagisawa N, Shibata K, Enya K, *et al.* Transient behavior of VOCs emission and particle size distribution during active regeneration of diesel particulate filter equipped diesel engine [A]. In: *Proceedings of SAE International Powertrains, Fuels and Lubricants Meeting* [C]. Japan: Isuzu Advanced Engineering Center, Ltd., 2011.
- [18] Yamada H, Inomata S, Tanimoto H. Mechanisms of increased particle and VOC emissions during DPF active regeneration and practical emissions considering regeneration [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(5): 2914-2923.
- [19] 中华人民共和国环境保护部. 道路机动车大气污染物排放清单编制技术指南(试行) [R]. 2014.
- [20] GB17691-2018, 重型柴油车污染物排放限值及测量方法(中国第六阶段) [S].
- [21] 吴凤英, 王站成, 徐斌, 等. 柴油机颗粒捕集器(DPF)再生技术分析 [J]. *环境工程*, 2015, **33**(6): 67-70, 18.
- Wu F Y, Wang Z C, Xu B, *et al.* Analysis of the regeneration technologies for diesel particulate filter [J]. *Environmental Engineering*, 2015, **33**(6): 67-70, 18.
- [22] 刘丽莉, 姚志良. 机动车尾气排放 VOCs 研究进展 [J]. *环境科学与学技术*, 2012, **35**(3): 68-74.
- Liu L L, Yao Z L. Review on study of VOCs emission from vehicles [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **35**(3): 68-74.
- [23] HJ689-2014, 城市车辆用柴油发动机排气污染物排放限值及测量方法(WHTC 工况法) [S].
- [24] 赵国斌, 盖永田, 耿帅, 等. WHSC/WHTC 与 ESC/ETC 测试循环的试验比较与研究 [J]. *汽车工程学报*, 2015, **5**(1): 29-34.
- Zhao G B, Gai Y T, Geng S, *et al.* Experimental comparison and study of WHSC/WHTC and ESC/ETC test cycles [J]. *Chinese Journal of Automotive Engineering*, 2015, **5**(1): 29-34.
- [25] 董宏, 张仲荣, 刘立东, 等. 国3 柴油机排气中挥发性有机物排放特性的研究 [J]. *汽车工程*, 2012, **34**(5): 433-438.
- Dong H, Zhang Z R, Liu L D, *et al.* A study on the emission characteristics of volatile organic compounds from a State-III diesel engine [J]. *Automotive Engineering*, 2012, **34**(5): 433-438.
- [26] Frobert A, Creff Y, Lepreux O, *et al.* Generating thermal conditions to regenerate a DPF: impact of the reductant on the performances of diesel oxidation catalysts [A]. In: *Proceedings of SAE World Congress & Exhibition*. Canada: IFP, 2009.
- [27] 王丹, 刘忠长, 王忠恕, 等. 柴油机微粒捕集器缸内次后喷主动再生方法 [J]. *吉林大学学报(工学版)*, 2012, **42**(3): 551-556.
- Wang D, Liu Z C, Wang Z S, *et al.* Diesel particulate filter active regeneration by in-cylinder late post injection [J]. *Journal of Jilin University (Engineering and Technology Edition)*, 2012, **42**(3): 551-556.
- [28] 刘巽俊. 内燃机的排放与控制 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2002. 48-49.
- [29] Heeb N V, Forss A M, Weilenmann M. Pre- and post-catalyst-, fuel-, velocity- and acceleration-dependent benzene emission data of gasoline-driven EURO-2 passenger cars and light duty vehicles [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**(30): 4745-4756.
- [30] 王海龙, 冯斌. 柴油机苯系物及烯烃污染物的排放特性研究 [J]. *车用发动机*, 2014, (1): 45-49.
- Wang H L, Feng B. Emission Characteristics of benzene series and olefin pollutant for diesel engine [J]. *Vehicle Engine*, 2014, (1): 45-49.
- [31] 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): 0-35.
- [32] Martien P T, Harley R A, Milford J B, *et al.* Evaluation of incremental reactivity and its uncertainty in southern California [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(8): 1598-1608.
- [33] Carter W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds [J]. *Air & Waste*, 1994, **44**(7): 881-899.
- [34] 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.
- [35] 刘镇, 朱玉凡, 郭文凯, 等. 兰州市化石燃料燃烧源排放 VOCs 的臭氧及二次有机气溶胶生成潜势 [J]. *环境科学*, 2019, **40**(5): 2069-2077.
- Liu Z, Zhu Y F, Guo W K, *et al.* Formation potential of ozone and secondary organic aerosol of VOCs from fossil fuel combustion in lanzhou city [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(5): 2069-2077.
- [36] Grosjean D. *In situ* organic aerosol formation during a smog episode: estimated production and chemical functionality [J]. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 1992, **26**(6): 953-963.
- [37] 孙国华, 杜莺, 蒲雨新. WHTC 循环评价城市中柴油车尾气排放性能的适应性研究 [J]. *小型内燃机与摩托车*, 2013, **42**(5): 9-13.
- Sun G H, Du Q, Pu Y X. Study on the adaptability for WHTC cycle evaluating emission performance of diesel vehicles in cities [J]. *Small Internal Combustion Engine And Motorcycle*, 2013, **42**(5): 9-13.

CONTENTS

Influencing Factors of Long-term Variations on Gridded PM _{2.5} of Typical Regions in China Based on GAM Model	NAN Yang, ZHANG Qian-qian, ZHANG Bi-hui (499)
Gridded Atmospheric Emission Inventory of PCDD/Fs in China	CHEN Lu-lu, HUANG Tao, CHEN Kai-jie, <i>et al.</i> (510)
Spatio-Temporal Variations and Source Apportionment of Carbonaceous Species in PM _{2.5} Across Multiple Sampling Locations in the Chengdu Plain	SHI Fang-tian, LUO Bin, ZHANG Wei, <i>et al.</i> (520)
Diurnal Variations and Source Apportionment of Water-soluble Ions in PM _{2.5} During Winter in Nanjing Jiangbei New Area	QIU Chen-chen, YU Xing-na, DING Cheng, <i>et al.</i> (529)
Characterization, Seasonal Variation, and Source Apportionments of Particulate Amines (PM _{2.5}) in Northern Suburb of Nanjing	LI Xu-jie, SHI Xiao-wen, MA Yan, <i>et al.</i> (537)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of <i>n</i> -Alkanes and PAHs in Summertime PM _{2.5} at Background Site of Yangtze River Delta	XUE Guo-yan, WANG Ge-hui, WU Can, <i>et al.</i> (554)
Source Apportionment and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM _{2.5} in Changchun City, Autumn of 2017	ZHANG Yi-xuan, CAO Fang, ZHENG Han, <i>et al.</i> (564)
Heavy Pollution Characteristics and Assessment of PM _{2.5} Predicted Model Results in Beijing-Tianjin-Hebei Region and Surrounding Areas During November 23 to December 4, 2018	ZHU Yuan-yuan, GAO Yu-xiao, CHAI Wen-xuan, <i>et al.</i> (574)
Analysis of Characteristics and Meteorological Influence Factors of Ozone Pollution in Henan Province	QI Yan-jie, YU Shi-jie, YANG Jian, <i>et al.</i> (587)
Spatio-Temporal Distribution and Variation Characteristics of Aerosol Optical Properties in Henan Province	ZHANG Rui-fang, YU Xing-na (600)
Analysis of Water Soluble Organic Aerosol in Spring PM _{2.5} with Soot Particle Aerosol Mass Spectrometry (SP-AMS)	HUANG Wen-qian, CHEN Yan-tong, LI Xu-dong, <i>et al.</i> (609)
Temporal Evolution and Main Influencing Factors of Black Carbon Aerosol in Nanjing	YANG Xiao-min, SHI Shuang-shuang, ZHANG Chen, <i>et al.</i> (620)
Pollution Characteristics and Ozone Formation Potential of Ambient Volatile Organic Compounds(VOCs) in Summer and Autumn in Different Functional Zones of Lianyungang, China	QIAO Yue-zhen, CHEN Feng, LI Hui-peng, <i>et al.</i> (630)
Operation and Maintenance of Cost-Effective Volatile Organic Compounds Abatement Alternatives	QIANG Ning, SHI Tian-zhe, MIAO Hai-chao (638)
Pollution and Deposition Characteristics of Precipitation and Its Source Apportionment in Xi'an City	DING Cheng, YU Xing-na, HOU Si-yu (647)
Bacterial Diversity and Community Structure Antibiotic-resistant Bacteria in Bioaerosol of Animal Farms	SHA Yun-fei, SUN Xing-bin, XIN Wen-peng, <i>et al.</i> (656)
Vehicle Emission Inventory and Scenario Analysis in Liaoning from 2000 to 2030	JIN Jia-xin, SUN Shi-da, WANG Peng, <i>et al.</i> (665)
VOCs Emission Characteristics of DPF Regeneration in National VI Diesel Engine	QIAN Feng, XUE Chang-xin, XU Xiao-wei, <i>et al.</i> (674)
Characteristics and Significance of Stable Isotopes and Hydrochemistry in Surface Water and Groundwater in Nanxiaohegou Basin	GUO Ya-wen, TIAN Fu-qiang, HU Hong-chang, <i>et al.</i> (682)
Spatio-Temporal Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Middle and Lower Reaches of Le'an River	YU Yang, LÜ Ya-ning, WANG Wei-jie, <i>et al.</i> (691)
Spatio-temporal Evolution and Relationship of Water Environment Quality and Phytoplankton Community in Wenyu River	ZHU Li-ying, CHEN Yuan-yuan, LIU Jing, <i>et al.</i> (702)
High-Frequency Dynamics of Water Quality and Phytoplankton Community in Inflowing River Mouth of Xin'anjiang Reservoir, China	DA Wen-yi, ZHU Guang-wei, LI Yun-xiang, <i>et al.</i> (713)
Phosphorus Storage Capacity and Loss Risk in Coastal Reed Wetland Surrounding Bohai Sea	SONG Jia-wei, XU Gang, ZHANG Yang, <i>et al.</i> (728)
Spatio-Temporal Variation of Release Flux of Sediment Nitrogen and Phosphorus in High-Risk Period of Algal Bloom in Lake Erhai	LIU Si-ru, ZHAO Ji-dong, XIAO Shang-bin, <i>et al.</i> (734)
Fluorescence Characteristics and Source Analysis of DOM in Snowfall of Xi'an	YANG Yi, HAN Li-yuan, LIU Huan-wu, <i>et al.</i> (743)
Performance Assessment of Permeable Interlocking Concrete Pavement Facility Structure	ZHANG Jia-wei, LIU Yong, JIN Jian-rong, <i>et al.</i> (750)
Photocatalytic Degradation of Rhodamine B with Micro-SiC/Graphene Composite Under Visible Light Irradiation	ZHU Hong-qing, YANG Bing, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i> (756)
Removal of BPA and EE2 from Water by Mn-Fe Embedded in Acicular Mullite	ZHOU Qiu-hong, LONG Tian-yu, HE Jing, <i>et al.</i> (763)
Fabrication of La-MHTC Composites for Phosphate Removal; Adsorption Behavior and Mechanism	SONG Xiao-bao, HE Shi-ying, FENG Yan-fang, <i>et al.</i> (773)
Adsorption of Low-Concentration Phosphorus from Water by Composite Metal Modified Biochar	SUN Ting-ting, GAO Fei, LIN Li, <i>et al.</i> (784)
Phosphate Adsorption from Water on CaO ₂ -loaded Magnetic Diatomite	XU Chu-tian, LI Da-peng, ZHANG Shuai, <i>et al.</i> (792)
Phosphorus Forms and Release Risk of Sediments in Urban Sewage Treatment Plant Effluent and Receiving Stream Reach	TANG Ning, LI Ru-zhong, WANG Yu-qing, <i>et al.</i> (801)
Purification Characteristics of Urban Tail Water from Sewage Treatment Plant by Biofilm Ecological Floating Bed	ZHAO Zhi-rui, ZHANG Jia-yao, LI Duo, <i>et al.</i> (809)
Removal Performance of Antibiotic Resistance Genes and Heavy Metal Resistance Genes in Municipal Wastewater by Magnetic-Coagulation Process	YU Wen-chao, ZHENG Li-bing, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> (815)
Effect of Tetracycline Antibiotic on Abundance and Transcriptional Expression Level of Tetracycline Resistance Genes in Activated Sludge	RUAN Xiao-hui, QIAN Ya-jie, XUE Gang, <i>et al.</i> (823)
Denitrification Process and N ₂ O Production Characteristics of Heterotrophic Nitrifying Bacterium <i>Pseudomonas aeruginosa</i> YL	YANG Lei, CUI Shen, REN Yong-xiang, <i>et al.</i> (831)
Environmental Factors Influence and Microbial Community Structure Analysis of Entrapped Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria	WANG Xiao-tong, YANG Hong, SU Yang, <i>et al.</i> (839)
Research on Denitrification Performance of Enhanced Secondary Effluent by Embedded Denitrification Filler and Pilot Application	ZHOU Ya-kun, YANG Hong, WANG Shao-lun, <i>et al.</i> (849)
Temporal Anaerobic Effect on Aerobic Granular Sludge with Intermittent Influent-Intermittent Aeration	ZHANG Jie, WANG Yu-ying, LI Dong, <i>et al.</i> (856)
Simultaneous Short-Cut Nitrification-Denitrification Phosphorus Removal Granules Induced by Phosphorus Removal Granules	LI Dong, LIU Bo, WANG Wen-qi, <i>et al.</i> (867)
Spatial Distribution Characteristics and Pollution Assessment of Heavy Metals on Farmland of Geochemical Anomaly Area in Southwest Guangxi	WANG Fo-peng, XIAO Nai-chuan, ZHOU Lang, <i>et al.</i> (876)
Evaluation and Source of Heavy Metal Pollution in Surface Soil of Qinghai-Tibet Plateau	YANG An, WANG Yi-han, HU Jian, <i>et al.</i> (886)
Characteristics and Factors of Soil Enzyme Activity for Different Plant Communities in Yellow River Delta	MO Xue, CHEN Fei-jie, YOU Chong, <i>et al.</i> (895)
Effects of Management Measures on Soil Water-soluble Carbon and Nitrogen and Their Three-Dimensional Fluorescence Characteristics of <i>Pinus tabulaeformis</i> Plantations on Loess Plateau	SONG Ya-hui, ZHANG Jiao-yang, LIU Hong-fei, <i>et al.</i> (905)
Effects of Biochar Input on Changes of Available Nutrient Elements in Riparian Soils with Different Landuse Types	ZHOU Hui-hua, YUAN Xu-yin, XIONG Yu-ting, <i>et al.</i> (914)
Effect of Applying Hydrochar for Reduction of Ammonia Volatilization and Mechanisms in Paddy Soil	YU Shan, XUE Li-hong, HUA Yun, <i>et al.</i> (922)
Effects of Mycorrhizal Fungi on Nitrification and Denitrification in the Rhizospheric Soil of Aquatic Plants and Its Microbial Mechanism	LIU Duo, WANG Lei, CAO Zhan-bo, <i>et al.</i> (932)
Comparison of Floating Chamber and Diffusion Model Methods for Measuring Methane Emissions from Inland Fish-Aquaculture Ponds	HU Tao, HUANG Jian, DING Ying, <i>et al.</i> (941)
Simultaneous Quantitative Detection of Thirteen Common Antibiotics in Leafy Vegetables by Ultra-High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry	CHEN Qian, LIU Yang, XIAO Li-jun, <i>et al.</i> (952)
Accumulation and Translocation of Cd in <i>Brassica rapa</i> Under the Influence of Selenium	YU Yao, LUO Li-yun, LIU Zhe, <i>et al.</i> (962)
Tolerance Mechanism and Cadmium Enrichment Abilities in Two <i>Brassica napus</i> L. Cultivars	BIAN Jian-lin, GUO Jun-mei, WANG Xue-dong, <i>et al.</i> (970)
Enhanced Phytoextraction of Cadmium Contaminated Soil by <i>Trifolium Repens</i> with Biodegradable Chelate GLDA	HE Yu-long, YU Jiang, XIE Shi-qian, <i>et al.</i> (979)
Heavy Metal Contents in Animal Manure in China and the Related Soil Accumulation Risks	MU Hong-yu, ZHUANG Zhong, LI Yan-ming, <i>et al.</i> (986)
Microbial Community Succession in Industrial Composting with Livestock Manure and Peach Branches and Relations with Environmental Factors	CAI Han-bing, FENG Wen-wen, DONG Yong-hua, <i>et al.</i> (997)
Degradation Characteristics of Antibiotics During Composting of Four Types of Feces	ZHU Wei-jing, ZHU Feng-xiang, WANG Wei-ping, <i>et al.</i> (1005)