

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

基于碳减排目标与排放标准约束情景的火电大气污染物减排潜力

李辉, 孙雪丽, 庞博, 朱法华, 王圣, 晏培



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年12月

第42卷 第12期

Vol.42 No.12

目次(卷终)

基于碳减排目标与排放标准约束情景的火电大气污染物减排潜力	李辉, 孙雪丽, 庞博, 朱法华, 王圣, 晏培 (5563)
汽修行业挥发性有机物排放与控制现状及对策	王海林, 杨涛, 聂磊, 方莉, 张中申, 郝郑平 (5574)
西宁市生物质燃烧源大气污染物排放清单	高玉宗, 姬亚芹, 林孜, 林宇, 杨益 (5585)
新冠疫情期间四川盆地空气质量及影响因素分析	陈军辉, 冯小琼, 李媛, 王书肖 (5594)
基于 iLME + Geoi-RF 模型的四川省 PM _{2.5} 浓度估算	吴宇宏, 杜宁, 王莉, 蔡宏, 周彬, 吴磊, 敖迪 (5602)
《大气污染防治行动计划》后期成都大气 PM _{2.5} 中水溶性无机离子特征	李佳琪, 张军科, 董贵明, 邓嘉琳, 刘子锐, 王跃思 (5616)
洛阳市大气细颗粒物化学组分特征及溯源分析	孙佳侯, 董喆, 李利萍, 刘洋, 陈红阳, 张瑞芹 (5624)
北京市黑碳气溶胶浓度特征及其主要影响因素	曹阳, 安欣欣, 刘保献, 景宽, 王琴, 罗霄旭 (5633)
天津市郊夏季 VOCs 化学特征及其时间精细化的来源解析	王艺璇, 刘保双, 吴建会, 张裕芬, 冯银厂 (5644)
沈阳市挥发性有机物污染特征及反应活性	杜寒冰, 王男, 任万辉, 苏枞枞, 胡建林, 于兴娜 (5656)
典型化工集中区环境空气 SVOCs 污染特征及来源解析	葛祥, 吴健, 高松, 冯加良, 陈俊伟, 张舒惟, 焦正 (5663)
南京毒性挥发性有机化合物夏冬季源解析及健康风险评估	张子金, 林煜棋, 张煜烟, 曹梦瑶, 章炎麟 (5673)
基于排放清单和实地测试的工业 VOCs 排放特征: 以郑州市高新区为例	任何, 卢轩, 刘洋, 尹沙沙, 胡鹤霄 (5687)
我国水性建筑涂料 VOCs 排放特征及其环境影响	高美平, 王海林, 刘文文, 聂磊, 李国昊, 安小栓 (5698)
VOCs 源强不确定性对臭氧生成及污染防治影响的模拟分析	王峰, 汪健伟, 杨宁, 翟菁, 侯灿 (5713)
山东省 O ₃ 时空分布及影响因素分析	张森, 丁椿, 李彦, 王桂霞, 林晶晶, 孟赫, 许杨 (5723)
2020 年成都市典型臭氧污染过程特征及敏感性	钱骏, 徐晨曦, 陈军辉, 姜涛, 韩丽, 王成辉, 李英杰, 王波, 刘政 (5736)
基于高分辨率在线测量的轻型汽油车含氧挥发性有机物排放模型构建	郝钰琦, 袁自冰, 王梦雷, 沙青娥, 杜新悦, 刘元向, 刘学辉, 段乐君, 袁斌, 郑君瑜, 邵敏, 闫宇 (5747)
三重属性的承载力约束下中国水资源利用效率动态演进特征分析	张凯, 吴凤平, 成长春 (5757)
长江流域总氮排放量预测	丁肇慰, 郑华 (5768)
1980~2015 年长江流域净人为氮输入与河流氮输出动态特征	姚梦雅, 胡敏鹏, 陈丁江 (5777)
黄河水环境特征与氮磷负荷时空分布	韩谔, 潘保柱, 陈越, 刘亚平, 侯易明 (5786)
基于氮氧同位素解析不同降雨条件下硝酸盐污染源	邢子康, 余钟波, 衣鹏, 钱睿智, 王嘉毅 (5796)
水源水库真核微生物种群结构季相演替特征	张海涵, 黄鑫, 黄廷林, 刘凯文, 马曼丽, 刘祥, 苗雨甜, 宗容容 (5804)
达里湖表层水体浮游细菌群落结构的夏-冬季节差异	李文宝, 郭鑫, 张博尧, 杜蕾, 田雅楠 (5814)
尾水排放对受纳水体底栖生物膜细菌群落和水溶性有机质的影响机制	王钰涛, 范晨阳, 朱金鑫, 李轶, 王龙飞 (5826)
武汉典型饮用水水源中典型 POPs 污染特征与健康风险评估	张坤峰, 付青, 涂响, 昌盛, 樊月婷, 孙兴滨, 王山军 (5836)
上海沙田湖养殖区及周边水体中氟喹诺酮类抗性基因的分布特征及其与环境因子关系	徐慕, 李世豪, 马巾, 王丽卿, 张玮 (5848)
曝气人工湿地脱除低污染水中氮的影响因素	李琳琳, 李荣涛, 孔维静, 杨苹果, 杜志超, 毕斌, 卢少勇 (5857)
水平潜流人工湿地对畜禽养殖废水中特征污染物的去除	赵伟, 范增增, 杨新萍 (5865)
木屑生物炭对填料土的氮磷吸附及雨水滞留改良影响	孟依柯, 王媛, 汪传跃, 王报 (5876)
黑臭河道中聚乙烯醇/海藻酸钠固定微米沸石粉去除氨氮	魏超, 陈涛, 江桥, 王姝, 邱伟建, 成小英 (5884)
玉米秸秆生物炭对灰钙土吸附金霉素的影响	南志江, 蒋煜峰, 毛欢欢, 梁新茹, 邓雪儒 (5896)
饮用水砂滤池中微生物对微量污染物的降解潜力与途径	周洁, 王东麟, 林慧, 柏耀辉 (5905)
污水分析方法监测城市毒品滥用长期趋势	曹禹, 董小棠, 邵雪婷, 刘琳, 王德高 (5912)
阿奇霉素和铜对活性污泥古菌群落和 ARGs 的胁迫影响及后效应	高玉玺, 李星, 赵君如, 张忠兴, 樊晓燕 (5921)
典型冶炼行业场地土壤重金属空间分布特征及来源解析	李强, 曹莹, 何连生, 王耀峰, 龚成, 何书涵 (5930)
我国焦化场地多环芳烃和重金属分布情况及生态风险评价	王耀峰, 何连生, 姜登岭, 曹莹, 李强, 官健 (5938)
浙江省香榧主产区土壤重金属空间异质性及其生态风险	王敏, 董佳琦, 白龙龙, 张勇, 蒋仲龙, 姜雯雯, 吴家森, 张璐瑶, 方嘉, 傅伟军 (5949)
北方农田镉污染土壤玉米生产阈值及产区划分初探	管伟豆, 郭堤, 王萍, 张增强, 李荣华 (5958)
典型铅锌矿区耕地土壤团聚体重金属含量与农作物含量相关性及其风险评价	强瑞, 李英菊, 罗谦, 陈美凤, 李海燕, 黄先飞, 秦樊鑫 (5967)
雄安新区企业周边农田土壤-作物系统重金属污染风险及累积效应	周亚龙, 王乔林, 王成文, 刘飞, 宋云涛, 郭志娟, 杨志斌 (5977)
铜仁土壤-水稻重金属累积效应与安全种植区划	朱亮亮, 吴勇, 周浪, 唐乐斌, 宋波 (5988)
干湿交替对铈锰改性生物炭固定红壤 As 的影响	黄晓雅, 李莲芳, 朱昌雄, 黄金丽, 吴翠霞, 叶婧 (5997)
铵态氮肥和腐殖酸协同促进孔雀草对土壤中 Cd 的去除	王冰清, 阳琴, 李虹颖, 熊启中, 徐刚, 孙瑞波, 田达, 李军利, 郇建建, 叶新新 (6006)
稻田灌溉河流 CH ₄ 和 N ₂ O 排放特征及影响因素	吴双, 杨蔚桐, 盛扬悦, 方贤滔, 张天睿, 胡靖, 刘树伟, 邹建文 (6014)
节水灌溉和控释肥施用耦合措施对单季稻田 CH ₄ 和 N ₂ O 排放的影响	王永明, 徐永记, 纪洋, 冯彦房 (6025)
有机无机配施下西北旱区麦田土壤 N ₂ O 的排放特征及微生物特性	王楷, 史雷, 马龙, 王书停, 张然, 郑伟, 李紫燕, 翟丙年 (6038)
不同秸秆还田方式对旱地红壤细菌群落、有机碳矿化及玉米产量的影响	孔培君, 郑洁, 栾璐, 陈紫云, 薛敬荣, 孙波, 蒋瑞霖 (6047)
氮磷添加对盐渍化草地土壤微生物特征的影响	杨建强, 刁华杰, 胡姝姝, 陈晓鹏, 王常慧 (6058)
化肥和有机肥配施生物炭对紫色土壤养分及磷赋存形态的影响	向书江, 余砾, 熊子怡, 罗东海, 王莹燕, 邓正昕, 王子芳, 高明 (6067)
浒苔生物炭与木醋液复配改良碱化土壤效果及提高油菜产量	王正, 孙兆军, Sameh El-Sawy, 王珍, 何俊, 韩磊, 邹本涛 (6078)
《环境科学》第42卷(2021年)总目录	(6091)
《环境科学》征订启事(5593) 《环境科学》征稿简则(5623) 信息(5643, 5835, 5883)	

基于高分辨率在线测量的轻型汽油车含氧挥发性有机物排放模型构建

郝钰琦¹, 袁自冰^{1*}, 王梦雷¹, 沙青娥², 杜新悦¹, 刘元向¹, 刘学辉¹, 段乐君¹, 袁斌², 郑君瑜², 邵敏², 闫宇³

(1. 华南理工大学环境与能源学院, 广州 510006; 2. 暨南大学环境与气候研究院, 广州 511443; 3. 帕莫瑞科技有限公司, 北京 100071)

摘要: 机动车排放的含氧挥发性有机物 (OVOCs) 具有较高的大气反应活性, 但在线测量识别其高分辨率排放特征的研究仍处于起步阶段, 缺乏计算和预测 OVOCs 排放特征的模型工具. 本研究利用质子转移反应飞行时间质谱仪 (PTR-TOF-MS) 与离子/分子反应质谱仪 (IMR-MS), 在简易瞬态测试工况下对轻型汽油车排放甲醛、丙酮和乙醇等 8 种 OVOCs 组分进行了在线测量. 结果表明, OVOCs 组分受工况变化影响显著, 国 I ~ 国 V 车辆排放过程中 OVOCs 排放峰值相对于怠速阶段的增幅分别为 183%、105%、56%、92% 和 244%, 同时随着排放标准从国 I 升级到国 V, 含量较高且作为特征组分的甲醛、丙酮和甲醇排放量的降幅分别为 90.9%、93.3% 和 93.7%, 但乙醇排放相对稳定. 国 I ~ 国 V 排放标准下轻型汽油车 8 种 OVOCs 总量排放因子分别为 12.5、10.2、5.4、4.2 和 1.6 mg·km⁻¹, 总体减排幅度 87%. 本研究发现 OVOCs 排放率与比功率 (VSP), 排放因子与修正碳燃烧效率 (MCE) 密切相关, 将不同排放标准车辆的 VSP 与排放率和 MCE 与基于里程的排放因子 (EFs) 进行拟合, 分别建立了一阶线性函数关系. 提出了修正碳燃烧损失率 (MCL) 这一概念, 并得到简化的 MCL 与排放因子的正比例函数关系, 从而阐明了 OVOCs 排放因子的决定性因素. 基于 VSP 和 MCL 建立的 OVOCs 排放模型可以计算和预测轻型汽油车在不同热运行状态下的排放率和排放因子, 从而为准确评估 OVOCs 排放贡献和建立排放源清单提供有效工具.

关键词: 含氧有机物 (OVOCs); 在线观测; 排放模型; 比功率; 修正碳燃烧损失率

中图分类号: X511 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2021)12-5747-10 **DOI:** 10.13227/j.hjxx.202104352

Development of an Emission Model for Oxygenated Volatile Organic Compounds from Gasoline Vehicles Based on the Online Measurement

HAO Yu-qi¹, YUAN Zi-bing^{1*}, WANG Meng-lei¹, SHA Qing-e², DU Xin-yue¹, LIU Yuan-xiang¹, LIU Xue-hui¹, DUAN Le-jun¹, YUAN Bin², ZHENG Jun-yu², SHAO Min², YAN Yu³

(1. School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Institute for Environment and Climate Research, Jinan University, Guangzhou 511443, China; 3. Palmary Technology Co., Ltd., Beijing 100071, China)

Abstract: The oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) emitted by motor vehicles have high atmospheric reactivity; however, research on the identification of their high-resolution emission characteristics using online measurements is still in its infancy, and there is a lack of model tools to calculate and predict the OVOC emissions. In this study, eight OVOC species including formaldehyde, acetone, and ethanol were measured by PTR-TOF-MS and IMR-MS under the simple transient test conditions. The results showed that the OVOC species were significantly affected by the change in working conditions. Compared with that of the idling stage, the emission peak of OVOCs increased by 183%, 105%, 56%, 92%, and 244%. Meanwhile, with the upgrading of the emission standard from national I to national V, the emissions of formaldehyde, acetone, and methanol decreased by 90.9%, 93.3%, and 93.7%, respectively. By contrast, the emission of ethanol was stable. From national I to national V, the total emission factors of the eight species were 12.5, 10.2, 5.4, 4.2, and 1.6 mg·km⁻¹, and the overall emission reduction was 87%. It was found that the emission rate of OVOCs was closely related to the vehicle specific power (VSP), whereas the emission factor was closely related to the modified combustion efficiency (MCE). The first-order linear functional relationships were established by fitting the VSP and emission rate as well as the MCE and the mileage-based emission factor (EFs). The concept of modified combustion loss (MCL) was proposed, and the simplified proportional functional relationship between MCL and EFs was established, thus clarifying the decisive factor of the OVOC emission factor. The OVOC emission model based on VSP and MCL can calculate and predict the emission rates and emission factors of light-duty gasoline vehicles under different hot running conditions so as to provide an effective tool for accurately evaluating OVOC emission contributions and establishing an emission inventory.

Key words: oxygenated volatile organic compounds (OVOCs); online measurement; emission model; vehicle specific power; modified combustion loss

挥发性有机物 (VOCs) 和氮氧化物 (NO_x) 是对流层臭氧 (O₃) 与二次有机气溶胶 (SOA) 形成的关键前体物^[1]. 甲醛、乙醛、丙酮和乙醇等含氧有机物 (oxygenated volatile organic compounds, OVOCs) 会通过光解等作用形成活性自由基, 在大气光化学反应中起到重要作用, 是对流层氧化性的重要来源^[2,3]. 相较于烷烃、烯炔烃和芳香烃等碳氢类组分, OVOCs

具有生命期短、来源及形成过程复杂和含量低难以准确量化等特点^[4]. 同时 OVOCs 中的醛酮类化合物对生物具有较强毒性, 甲醛被吸入人体一定量后可

收稿日期: 2021-04-30; 修订日期: 2021-06-02

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFC0202201)

作者简介: 郝钰琦 (1995 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为挥发性有机物的排放, E-mail: 2995505180@qq.com

* 通信作者, E-mail: zibing@scut.edu.cn

致癌、致畸,酮类组分则对人体表面有强烈刺激性,严重情况下可致眩晕和昏迷等症状^[5,6].因此,解析 OVOCs 来源及生成特征对于制定其防控策略,从而保障人体健康和生态系统安全具有重要意义.

我国机动车排放是 OVOCs 的重要来源之一.近 10 年全国机动车保有量飞速增长,2020 年末首次超过 2.6 亿辆,碳氢化合物(HC)排放量达 368.8 万 t,其中汽油车排放贡献超过 80%^[7].有研究发现,OVOCs 排在国Ⅲ~国Ⅴ标准车辆中已占总 VOCs 的 17%~26%^[8,9],甲醛、乙醛、丙酮和乙醇等是机动车尾气中的特征物种^[8,10,11].因此,需要对机动车特别是汽油车的 OVOCs 排放进行更为深入细致地研究,以支撑 OVOCs 排放控制策略的制定.

目前,机动车 OVOCs 排放主流的采样方法是使用 2,4-二硝基苯肼(DNPH)硅胶管基于底盘测功机进行离线采样,并采用 EPA TO-11 方法应用高效液相色谱进行组分分析^[12,13].有研究应用这一方法获取了不同地区、不同车型和不同排放标准下甲醛、乙醛、丙烯醛、丙酮和乙醇等 OVOCs 成分的排放因子,估算了臭氧生成潜势,揭示了行驶里程、车身质量、排放标准和车辆后处理装置等因素对排放的影响^[14~17].然而,离线采样通常需要持续一段时间,难以精细化识别工况变化对排放的影响,且 OVOCs 排放具有高温、高湿和高酸且伴随着高浓度颗粒物的特点,导致离线获取的样本往往存在损耗而致使结果可能有所低估^[11].考虑到离线采样对 OVOCs 识别的局限性,研究人员近年来已开始尝试应用在线仪器设备对机动车 OVOCs 排放进行测量.当前 OVOCs 在线测量的仪器包括质子转移反应质谱仪(PTR-MS)和离子/分子反应质谱仪(IMR-MS)等,前者的灵敏度和分辨率高,可获取较多酮类组分和甲醇,但对醛类准确度较低;后者环境适应性强、测量迅速,可获取较多醛类组分和乙醇,但对酮类准确度较低^[18,19].考虑到单一仪器测试的局限性,将 PTR-MS 和 IMR-MS 相结合,可以较为全面地识别机动车 OVOCs 高分辨率精细化排放特征.

机动车排放模型是计算和预测排放因子和构建排放清单的重要工具,尤其对于 OVOCs 这类测量难度较大的物种,排放模型对于准确评估排放量更为重要.当前常用的机动车排放模型包括 MOVES、COPERT 和 IVE 等,可用于估算车辆的总烃(THC)排放^[20,21].然而,上述模型均为国外开发,开发时间均早于 2014 年,并不适用于国内机动车排放特征且难以反映我国机动车排放标准更新较快这一现状.另外,上述模型未涵盖醛酮类等关键 OVOCs 组分.因此需要开发可以体现我国机动车实际排放特征的

OVOCs 排放模型.近年来, Huang 等^[22]的研究通过开展机动车 NH₃ 排放在线观测,获取了 NH₃ 排放率与比功率(VSP)和 NH₃ 排放因子与修正碳燃烧效率(MCE)之间的一阶线性函数关系,从而开发了预测城市和郊区机动车 NH₃ 排放因子的排放模型,提高了 NH₃ 排放预测的准确性,为 NH₃ 排放清单的编制和机动车排放量的预测提供了新的思路.这一思路可以借鉴应用于机动车 OVOCs 排放模型的构建中.

综上所述,高分辨率精细化排放特征识别和排放模型构建是当前机动车 OVOCs 排放研究中两大薄弱环节.针对这一现状,本研究结合质子转移反应飞行时间质谱仪(PTR-TOF-MS)和 IMR-MS,在珠三角地区对不同排放标准的轻型汽油车 OVOCs 排放开展在线测量.本研究选用可以描述城市交通低匀速多变行驶状态的简易瞬态工况法(VMAS)搭配底盘测功机进行测量,以较为全面地识别城市路况下轻型汽油车高分辨率 OVOCs 排放组分特征和影响因素,进而构建基于行驶里程和燃烧效率的 OVOCs 排放模型.本研究对于深入阐释城市路况下轻型汽油车 OVOCs 排放特征,编制 OVOCs 高分辨率排放清单,准确估算 OVOCs 对于臭氧和 SOA 生成的贡献,进而制定机动车 OVOCs 排放控制策略都具有重要的意义.

1 材料与方法

1.1 测试程序

本实验基于底盘测功机采用 VMAS 对不同国标的轻型汽油车进行采样测试.台架测试采样系统如图 1 所示,流量管尾端插入采样探头,尾气经排气流量管进入稀释系统,稀释系统采用分流式-定比例稀释,该系统自主设计搭建,可以实现高温、高湿和高酸环境条件下对目标尾气进行稀释.以液氮提供的 N₂ 作为稀释气(CFR, 40, Chapter I, Subchapter U, Part 1065),在稀释腔内降低目标气体的温、湿度和浓度,稀释通道的材料为特氟龙(Teflon).系统进气流量在 0.5~3 L·min⁻¹,稀释气流量在 27.5~29.5 L·min⁻¹,稀释比在 10~60 之间.经稀释通道后加热 Teflon 管至(47±5)℃,再经一个 Teflon 滤膜分别连接 PTR-TOF-MS 和 IMR-MS,进气流量分别为 0.4 L·min⁻¹和 1 L·min⁻¹,时间分辨率精确到 1 s.

本实验采用的 PTR-TOF-MS 由奥地利 Ionicon Analytic GmbH 公司生产,采用化学电离源(CI)技术.首先母离子是由离子源产生的初始反应离子 H₃O⁺在电场中受到作用后进入漂移管,借助于 VOCs 的质子本身具有的亲和性,使得母离子与

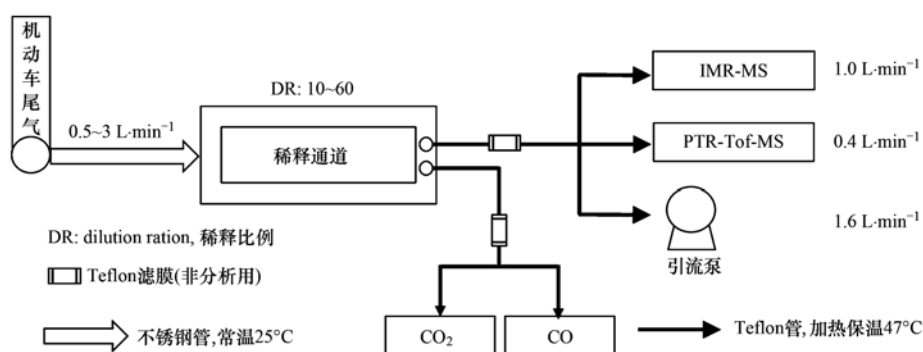


图1 OVOCs 实验采样测试系统

Fig. 1 OVOCs experimental sampling system

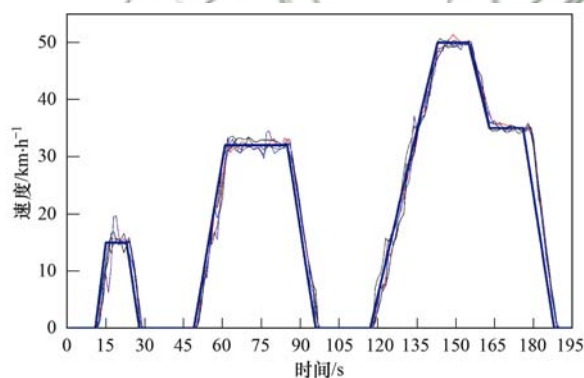
VOCs 发生质子转移反应, 产生 RH^+ 并作为子离子, 反应剩余的 H_3O^+ 和反应生成的 RH^+ 一起进入漂移管后端的质谱检测器进行检测. 标定过程是将特定浓度的 VOCs 混合存储于钢瓶内, 借助另一瓶 23 组分的 VOCs 标气, 利用合成空气为载气来将 VOCs 标气稀释到不同浓度后, 合成空气与标气混合稀释, 通过调整标准气体与稀释气比例, 从而得到 $1 \sim 5 \mu g \cdot L^{-1}$ 范围的混合气体进行标定, 计算后得到响应因子.

IMR-MS 则是奥地利 VF 公司开发的 AirSense, 该仪器利用低能量的汞 (Hg)、氙 (Xe) 和氪 (Kr) 离子电离待测的分子产生带正电的分子母离子, 电离过程中有效避免了离子的碎片化生成, 因此能够检测复杂混合气中的多种 VOCs、OVOCs、氨气、氮氧化物和硫化物等有机和无机化合物, 操作条件可在环境温度 $20 \sim 35^\circ C$ 下进行. 在线获取的检测信号用 N_2 和苯进行标定即可得到物质浓度, 这种间接标定的方法即通过一种或几种组分的标气, 完成对所有待测组分的标定. 这是借助 CombiSense 具有非常好的线性, 相同浓度下, CombiSense 测量不同组分的信号之间具有一定的比例关系, 而该比例关系不会随着浓度的改变而发生变化, 即可根据一种组分的标定结果去计算另一种或另外几种组分的标定结果, 从而实现一种或几种组分标定所有待测组分的间接标定.

1.2 测试工况

本研究测试在广东省广州市某车检站进行. 考虑到轻型汽油车日常普遍在城市道路上行驶, 呈低匀速、多变速和怠速热运行的状态特点, 过度复杂多变的 WLTC 和 NEDC 以及过度简单的 ASM 和双怠速等工况有可能造成对结果的高估或低估, 因此本研究选取较为贴近城市实际行驶特征的 VMAS 开展测试. 按照现行的《在用点燃式发动机轻型汽车排气污染物排放限值 (简易瞬态工况法)》(DB 44/632-2009) 广东省地方标准, 所用 VMAS 运转情况如

图 2 所示, 全程共用时 195 s, 涵盖怠速、匀速和变速 (加速和减速) 这 3 个运转工况, 4 次怠速分别持续 11、21、21 和 7 s, 4 次匀速分别持续 8、24、12 和 13 s; 速度依次为 15 、 32 、 50 和 $35 km \cdot h^{-1}$, 3 次加速和 4 次减速分别持续 4、5、12、11、26、8 和 12 s; 加速度依次为 1.04 、 -0.83 、 0.74 、 -0.81 、 0.53 、 -0.52 和 $-0.81 m \cdot s^{-2}$.



深蓝色直线为理论工况线, 其它颜色曲线均为实际扫描工况线

图2 VMAS 工况理论值与实测扫描

Fig. 2 Operational diagram of the theoretical and actual speed in the VMAS working condition

1.3 测试对象

为了研究排放标准对 OVOCs 排放特征的影响, 本研究选取了 27 辆不同排放标准的机动车进行采样, 均为广东省注册登记的轻型汽油车. 根据现阶段不同排放标准在用车的比例, 选定了 4 辆国 I 车、5 辆国 II 车、4 辆国 III 车、10 辆国 IV 车和 4 辆国 V 车 (表 1), 车辆出厂年限跨度为 1992 ~ 2017 年, 排量为 $1.2 \sim 3.0 L$, 累积里程在 $8\,500 \sim 290\,000 km$. 由于国 I 和国 II 车辆排放性能相对较差且在冷启动状态下排放超高^[22~24], 因此对所有车辆均在热运行状态下进行采样, 以规避启动阶段高排放带来的影响.

1.4 排放模型构建

本研究利用时间分辨率为 1 s 的轻型汽油车排放甲醛、乙醛、苯甲醛、丙酮、MVK、MEK、甲醇和乙

表 1 测试车辆基本信息
Table 1 Details of tested vehicles

车辆类型	排放标准	数量	测试工况	行驶里程/万 km	排量/L
轻型汽油车	国 I	4	VMAS	12 ~ 29	1.3 ~ 3.0
	国 II	5	VMAS	8 ~ 23	1.2 ~ 2.9
	国 III	4	VMAS	0.85 ~ 22	1.5 ~ 3.0
	国 IV	10	VMAS	2.9 ~ 16	1.5 ~ 3.0
	国 V	4	VMAS	1.7 ~ 15	1.5 ~ 2.4

醇的浓度,通过对排放率、排放因子和影响因素进行拟合,构建可以计算和预测 OVOCs 排放特征的排放模型.排放模型构建需要计算瞬时排放率、基于燃油消耗排放因子、基于里程排放因子、工况输出比功率、瞬时碳燃烧效率和平均碳燃烧效率等一系列参数,各项计算方法如下.

瞬时排放率运用公式(1)计算:

$$ER_i = V_{OVOC} \times M_i \times Q_i / (R \times 1\,000) \quad (1)$$

式中, ER_i 为瞬时排放率($\mu\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$); V_{OVOC} 为 OVOCs 的体积分数; M_i 为组分 i 的相对分子质量; R 为标准条件(273.12 K, 101.33 kPa)下的气体摩尔体积,即 $22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$; Q_i 为瞬时流量($\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$).

由于工况存在无里程的怠速阶段,为获得高分辨率的 OVOCs 排放因子与 MCE 对应性,需假设燃油完全燃烧生成 CO_2 ,得出瞬态 OVOCs 基于燃油消耗的排放因子^[25].应用与 OVOCs 观测同时进行的 CO_2 排放在线观测数据,利用公式(2)计算基于燃油消耗的 OVOCs 瞬时排放因子:

$$EF_i = \frac{\rho(\text{OVOC}) \times M(\text{CO}_2) \times E \times 1\,000}{\rho(\text{CO}_2) \times M_C} \quad (2)$$

式中, EF_i 为基于燃油消耗的 OVOCs 瞬时排放因子(基于燃油, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); $\rho(\text{OVOC})$ 为 OVOCs 质量浓度($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$); $\rho(\text{CO}_2)$ 为 CO_2 瞬时质量浓度($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$); $M(\text{CO}_2)$ 为 CO_2 相对分子质量,即 44; M_C 为碳相对分子质量,即 12; E 为汽油燃烧系数,即 0.82^[26].

一般来讲,机动车燃油消耗数据获取难度较高,而行驶里程数据则相对容易获取,因此构建基于行驶里程的 OVOCs 排放模型更具应用价值.由于 VMAS 工况下有接近 1/3 的怠速时间无法获得基于行驶里程的排放因子,本研究中通过公式(3)计算基于里程的全工况 OVOCs 平均排放因子:

$$EF_s = \frac{\sum_{i=1}^{195} ER_i}{(195 \times \bar{v})} \quad (3)$$

式中, EF_s 为基于里程的 OVOCs 全工况 195 s 平均排放因子($\text{mg} \cdot \text{km}^{-1}$); $\bar{v}$ 为全工况平均速度($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$).

机动车在实际道路行驶过程中,由于交通流和

道路状况的影响,会引起机动车运行状态的改变,带来车辆功率需求的变化,从而导致发动机瞬时油耗和排放量的差异.为了准确描述功率需求随车辆行驶状态的变化,衡量速度、加速度、坡度和车辆质量等多种因素对 OVOCs 排放变化的综合作用,利用公式(4)^[27]计算机动车比功率:

$$\begin{aligned} VSP &= v \times \left[a(1 + \varepsilon_i) + g(s + C_R + C_i) + \right. \\ &\quad \left. 0.5\rho_i \frac{-C_d \times A}{m}(v + v_i)^2 \right] \\ &= v \times (1.1a + 0.132) + 0.000\,302 \times v^3 \quad (4) \end{aligned}$$

式中, v 为瞬时速度($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$); v_i 为风速($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$),取 0; a 为瞬时加速度($\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$); ε_i 为质量因子,轻型汽油车取 0.1; ρ_i 为空气密度,取 $1.293 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; C_d 为空气阻力系数, A 为车辆前部面积, m 为车辆质量, $-C_d \times A/m$ 取近似值 0.000 5; g 为重力加速度,取 $9.81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$; s 为道路坡度,本研究为 0; C_R 为旋转阻力系数,取 0.013 5; C_i 为摩擦系数,可忽略.各项参数代入,得到公式(4)的第二部分,即 VSP 仅为瞬时速度和瞬时加速度的函数.

CO 为燃油不完全燃烧的产物, CO_2 为完全燃烧的产物,因此可以根据 CO 和 CO_2 的瞬时浓度计算修正碳燃烧效率 MCE 的瞬时值和全工况平均值:

$$MCE_i = \frac{\Delta\text{CO}_2}{\Delta\text{CO}_2 + \Delta\text{CO}} \quad (5)$$

$$MCE = \frac{\sum_{i=1}^{195} MCE_i}{195} \quad (6)$$

式中, MCE_i 为修正碳燃烧效率瞬时值; ΔCO_2 为 CO_2 瞬时排放比例(%); ΔCO 为 CO 瞬时排放比例(%); MCE 为全工况 195s 修正碳燃烧效率的平均值.

2 结果与讨论

2.1 简易瞬态工况下 OVOCs 在线排放特征

2.1.1 OVOCs 高分辨率排放特征

本研究测试的 OVOCs 组分包含甲醛、乙醛、苯甲醛、丙酮、MVK、MEK、甲醇和乙醇,在过往离线研究证实了这些是机动车 OVOCs 排放的主要组分^[13,28,29],占总 OVOCs 排放量的 60% ~

70%^[13,28,29], 因此, 将所测 OVOCs 组分的浓度逐秒合并, 可以近似表征 OVOCs 总排放浓度的变化趋势. 测试结果表明, 8 种 OVOCs 总排放量从国 I ~ 国 V 降幅为 87%, 小于 VOCs 99% 的降幅^[28,30]. 这可能是由于过往减排措施主要针对碳氢类组分, 导致 OVOCs 在 VOCs 排放中的占比随排放标准的提升逐渐升高. OVOCs 在国 II ~ 国 III 降幅最高, 达 73.3%, 国 III ~ 国 IV 基本持平, 而现阶段保有量最多的国 IV 和国 V 车辆之间降幅为 49.1%.

如图 3 所示, 工况变化对排放影响显著. 其中怠速阶段排放最低, 且波动较小、平缓下降, 这是因为该段的燃油消耗最低, 且转速较稳定; 匀速阶段略高于怠速, 呈现波动下降的特征, 结合过往研究分析这是由于该阶段有较多燃油消耗, 且维持匀速的实际操作中不存在不稳定性而造成的; 变速阶段排放最突出, 其中加速会产生峰值, 减速也可能出现排放略微升高的情况, 这是因为变速过程中燃油消耗处于不断增加或减少的变化中, 发动机负荷较高. 国 I ~ 国 V 车辆排放过程 OVOCs 排放峰值相对于怠速排放阶段的增幅分别为 183%、105%、56%、92% 和 244%. 值得注意的是国 V 车辆的增幅最高, 且 OVOCs 排放集中于 VMAS 工况前两个加速阶段, 占整体排放的 40% 左右, 而第三个加速阶段排放峰值由于车辆热运行更加稳定而明显降低. 可见随着国标升级, OVOCs 排放越趋集中于加速阶段. 这主要是由于加速过程中产生了较高的 VSP 输出, 且该阶段 MCE 下降造成的. 这将在第 2.2 和 2.3 节进一步分析.

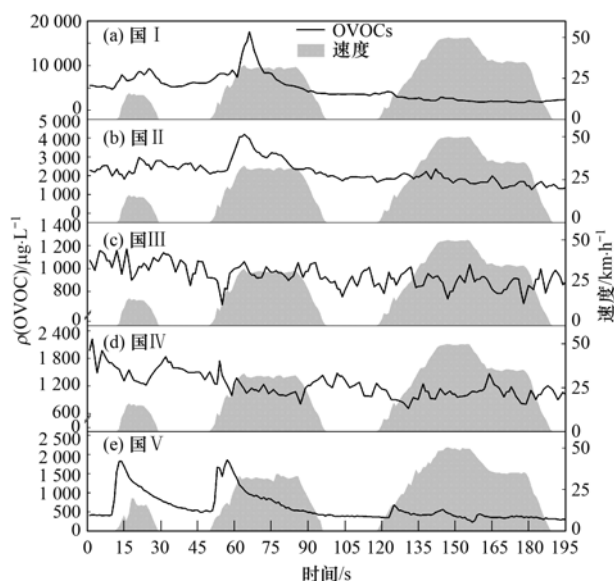


图 3 不同排放标准下 8 种 OVOCs 总排放量
高分辨率排放特征

Fig. 3 Emission characteristics of eight OVOCs with high temporal resolution under different emission standards

2.1.2 OVOCs 组分高分辨率排放特征

珠三角过往的机动车离线测试结果表明, 甲醛和丙酮是机动车 VOCs 排放的重要组分, 占 VOCs 总排放量的 5% ~ 10%^[8,16,31], 本研究中占 8 种 OVOCs 总排放量的 40% ~ 75%, 因此选取甲醛和丙酮作为醛酮类的代表组分与醇类一起进行组分排放特征分析.

图 4 显示同一排放标准下各组分排放随工况变化具有一定差异, 其中甲醛和甲醇受工况影响相对显著, 峰值的出现频率更高表明组分对工况较强的敏感性, 而丙酮排放较为平缓. 另外, 国 IV 排放标准下各组分均未出现显著峰值. 随着排放标准从国 I 升级到国 V, 甲醛、丙酮和甲醇排放量的降幅分别为 90.9%、93.3% 和 93.7%, 而乙醇排放在各排放标准下变化不大, 使得在国 IV 和国 V 标准下乙醇排放量高过甲醇. 原因是除了燃烧生成外, 乙醇排放主要来自于汽油中添加的乙醇组分^[31,32]. 此外, OVOCs 组分通常在第二个加速阶段出现最高峰, 原因在于该阶段操作不稳定导致 MCE 有所下降, 通过对 MCE 与排放因子进行建模可以更加清晰揭示 MCE 对排放的影响.

2.2 基于比功率输出的 OVOCs 排放率模型构建

前文表明 OVOCs 排放受到速度和加速度变化等多重因素的影响, VSP 可以衡量速度和加速度等因素对 OVOCs 排放变化的综合作用, 因此首先探究 OVOCs 排放率与 VSP 的动态关系. 将公式 (4) 得到的 VSP 计算结果划分成间隔为 2 的不同区间, 计算各区间内 ER_i 的平均值并与 VSP 进行线性拟合. 如图 5 所示, VMAS 全工况的 VSP 在 -6 ~ 11 之间, 其中 VSP 为 0 的怠速阶段, OVOCs 排放率为全工况最低, 在国 I ~ 国 V 分别为 46.97、14.56、22.13、2.87 和 3.11 $\mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$. 当 VSP 为负时, 车辆处于减速状态, 反之则处于加速或巡航速度状态; 当 VSP 处于 0 ~ 15 之间时, 车辆通常处于低速瞬态或巡航状态^[22].

将 VSP 分为正负两个区间分别进行拟合得到两个线性方程: $ER_i = a_1 \times VSP + b_1$. 从国 I ~ 国 V 拟合正相关系数 R^2 为 0.90、0.92、0.88、0.90 和 0.87, 拟合负相关系数 R^2 为 0.74、0.64、0.52、0.46 和 0.53, 表明 OVOCs 排放率与比功率之间较强的关联性. 相对于负值而言, 比功率输出为正值时 OVOCs 排放率变化更大且与比功率相关性更高, 说明比功率升高会使得排放量增大, 并且主要集中于加速阶段. 值得一提的是, 随着排放标准提升, 在正负比功率的线性关系中 $|a_1|$ 均呈明显下降趋势, 表明排放标准提升的过程中对 THC 减排不低于 55%

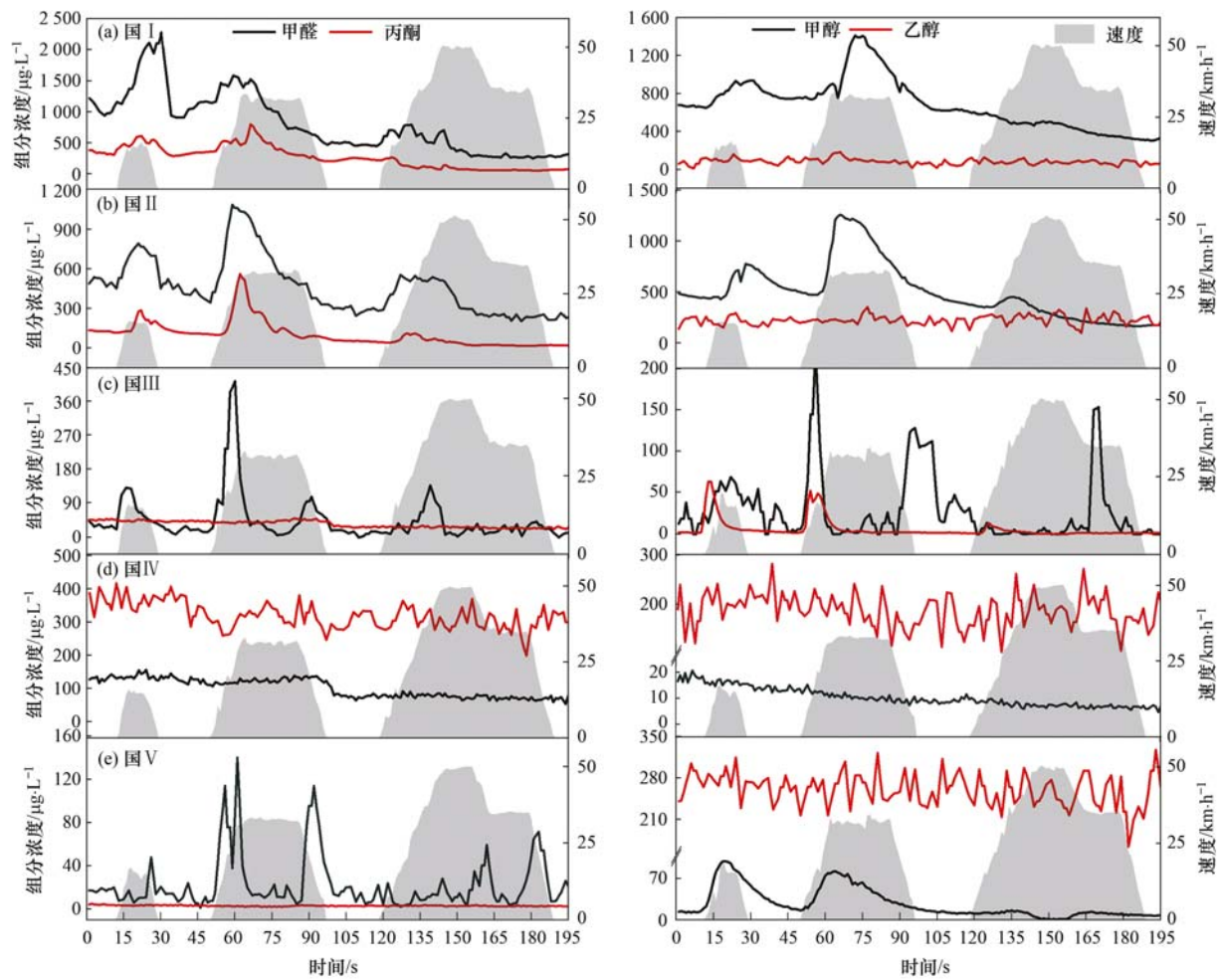


图 4 不同排放标准下 OVOCS 组分高分辨率排放特征

Fig. 4 Emission characteristics of OVOCS species with high temporal resolution under different emission standards

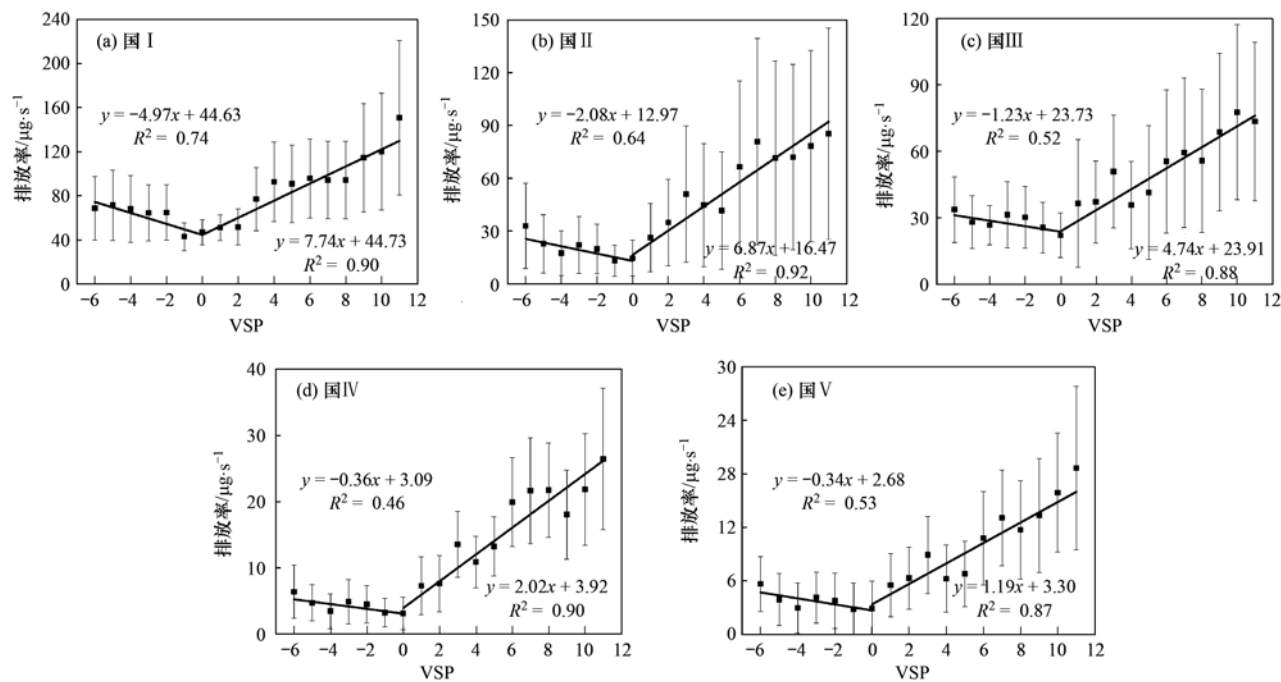


图 5 不同排放标准下比功率与排放率拟合结果

Fig. 5 Regression between VSP and Eri under different emission standards

的要求也对 OVOCs 排放控制产生了一定的效果. 基于 VSP 与排放率拟合的两段方程构建的 OVOCs 排放率模型可以用来计算和预测城市低匀速行驶状态下不同速度和加速度条件下 OVOCs 的排放率.

2.3 基于燃烧效率的 OVOCs 排放因子模型构建

2.3.1 OVOCs 排放与燃烧效率的高分辨率关联特征

在构建 OVOCs 排放率模型的基础上, 进一步探究燃烧效率与 OVOCs 排放的关联性, 并建立 OVOCs 排放因子模型. 图 6 显示了不同排放标准下基于燃油消耗的 OVOCs 动态排放因子 EF_i 和修正碳燃烧效率 MCE_i 的变化特征. MCE_i 与 EF_i 呈现较好地对应关系, 最为显著的是最高排放的国 I 车辆中, 几乎清晰地呈现出“镜像”对称关系, 两者之间的相关系数达 -0.77 , 说明燃烧效率是 OVOCs 排放

的决定性因素.

如图 6 所示, 国 I 和国 V 车辆的 EF_i 变化区间分别为 $40 \sim 250 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $4 \sim 22 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 若忽略工况变化产生的峰值, 国 I 和国 V 车辆的平均排放因子分别约为 $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 降幅为 95%. 随着排放标准提升, OVOCs 排放越发集中在热运行状态下的加速和高比功率输出阶段, 而该阶段受燃烧效率影响显著. 此外, MCE_i 从国 I 和国 II 的 $0.92 \sim 0.99$ 提升并缩窄至国 IV 和国 V 的 $0.98 \sim 1.00$, 说明随着排放标准提升燃烧效率和稳定性均有所改善. 国 V 在第二个加速阶段 MCE_i 值相对较低, 主要是由于该阶段比功率输出较高和测试人员操作存在一定波动, 造成了该加速阶段燃烧效率有所下降.

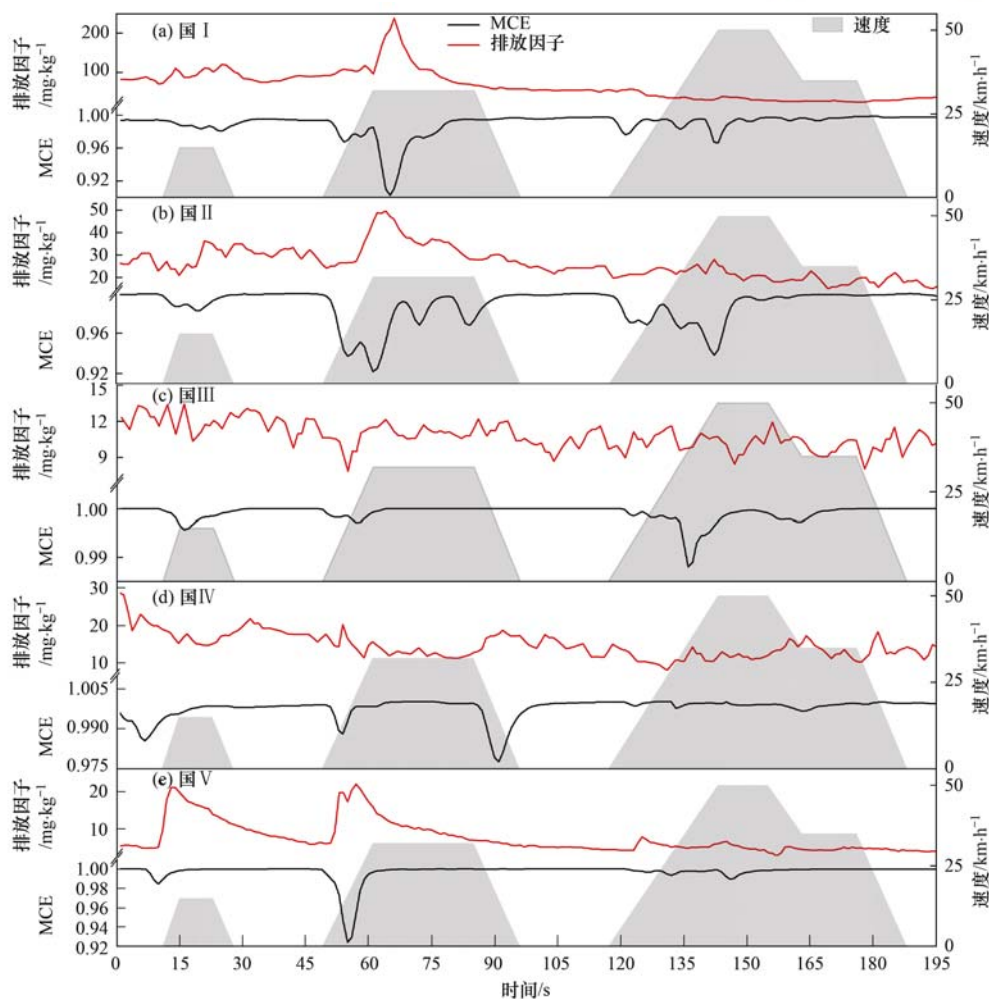


图 6 不同排放标准下修正碳燃烧效率与基于燃油消耗排放因子的高分辨率对应关系

Fig. 6 Correspondence between MCE_i and EF_i with high temporal resolution under different emission standards

EF_i 与 MCE_i 高分辨率对应特征表明, 燃烧效率是 OVOCs 排放的决定性因素, 因此可以通过燃烧效率对 OVOCs 排放进行评估. 然而, 基于燃油消耗的排放因子以 CO_2 为参照得出, 即假定燃烧效率为 100%, 与实际情况存在一定偏差, 且机动车燃油消

耗数据获取难度较高, 而行驶里程数据则相对容易获取, 因此构建基于行驶里程和燃烧效率的 OVOCs 排放模型更具应用价值.

2.3.2 基于燃烧效率的 OVOCs 排放因子模型构建

由于 VMAS 工况下有接近 1/3 的怠速时间无法

获得基于行驶里程的排放因子,因此根据全工况 OVOCs 平均排放因子与平均 MCE 进行建模. 图 7

显示了不同排放标准下 MCE 与基于里程的 OVOCs 排放因子 EFs 的线性拟合结果.

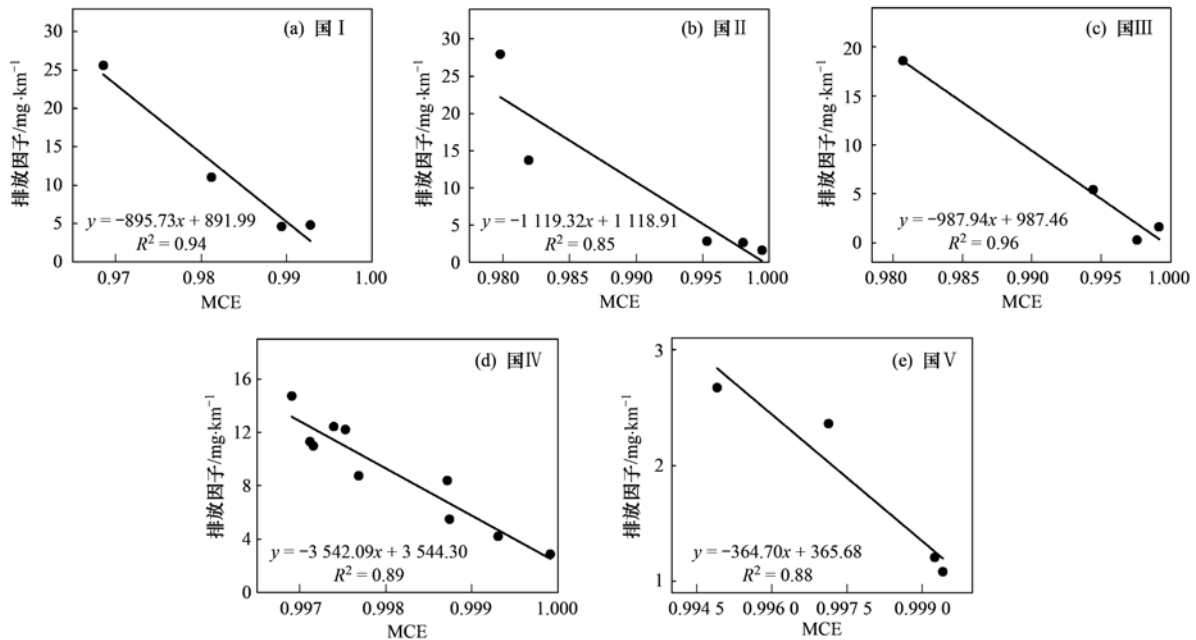


图 7 不同排放标准下修正碳燃烧效率与基于里程排放因子拟合结果

Fig. 7 Regression between MCE and EFs under different emission standards

随着排放标准提升,轻型汽油车行驶状态下油料燃烧效率有所提高,国 I ~ 国 III 车辆 MCE 处于 0.97 ~ 1.00 范围,而国 IV 和国 V 则达到 0.995 ~ 1.00. 国 I ~ 国 V 排放标准下基于里程的 OVOCs 排放因子分别为 4.6 ~ 25.7、2.8 ~ 27.9、1.0 ~ 18.6、2.2 ~ 14.7 和 1.0 ~ 2.7 $\text{mg} \cdot \text{km}^{-1}$,可见即使在相同排放标准下,轻型汽油车排放因子仍有较高差异性,特别是国 I ~ 国 III 车辆差异较为显著. 国 I ~ 国 V 排放标准下基于里程的 OVOCs 平均排放因子分别为 12.5、10.2、5.4、4.2 和 1.6 $\text{mg} \cdot \text{km}^{-1}$,降幅为 87%.

由图 7 可以看出,不同排放标准下 OVOCs 排放因子均与 MCE 呈一阶线性负相关关系. 国 I ~ 国 V 车辆拟合后 R^2 分别为 0.94、0.85、0.96、0.89 和 0.88,说明排放因子与 MCE 具有较强相关性. 不同排放标准下 R^2 均明显高于 NH_3 排放研究中 R^2 的 0.79^[22],这主要因为 OVOCs 这类有机物作为不充分燃烧的产物^[33],与燃烧效率表现出较强的敏感性所致.

根据排放因子与 MCE 的相关性,拟合得出国 I ~ 国 V 排放标准下 5 个线性方程: $\text{EFs} = a_2 \times \text{MCE} + b_2$,且 $|a_2| \approx |b_2|$. 因此,可以将拟合方程简化为 $\text{EFs} = |b_2| \times (1 - \text{MCE})$,将公式(4)代入,则可得“1 - MCE”为 $\text{CO}/(\text{CO} + \text{CO}_2)$,MCE 代表的是燃烧效率,相应地 $\text{CO}/(\text{CO} + \text{CO}_2)$ 定义为“修正碳燃烧损失率”(MCL),即 $\text{EFs} = |b_2| \times \text{MCL}$. 与过往 NH_3 排放模型的研究结论相比,本研究表明高活性

有机组分 OVOCs 与燃烧关系更为紧密,并可应用 MCL 进一步简化其与 OVOCs 的 EFs 之间的线性关系,MCL 值越高,OVOCs 排放量越大.

综上所述,本研究构建的 OVOCs 排放模型主要分为两个部分:VSP 与排放率拟合的两段方程可以用来评估城市低变速行驶状态下不同工况 OVOCs 的排放率,而 MCE 与基于里程的排放因子拟合的方程可以用来评估车辆不同燃烧效率下 OVOCs 的排放因子. 同时对 MCE 这一概念进行了延伸,提出了 MCL 这一新概念并得到简化的 MCL 与排放因子的正比例函数关系,从而阐明了 OVOCs 排放因子的决定性因素.

需要指出的是,尽管 VSP 和 MCE 是影响 OVOCs 排放的关键因素,但由于车辆属性差异,特别是累积行驶里程造成发动机老化,以及样本量有限和采用的 VMAS 工况未涵盖高速及更复杂多变的路面交通等方面的原因,本研究得到的模型结果会存在一定的不确定性. 建议在今后的工作中纳入不同车型和燃油类型作为样本,采用更具有丰富变化的模拟工况深入研究,并添加车辆累积行驶里程等因素作为模型参数,以进一步提高应用该模型计算和预测不同行驶状态下 OVOCs 排放特征的准确性和全面性.

3 结论

(1)应用 PTR-TOF-MS 和 IMR-MS 对轻型汽油

车尾气中甲醛、乙醛、苯甲醛、丙酮、MVK、MEK、甲醇和乙醇这 8 种关键组分进行了在线测量。甲醛和丙酮浓度最高, 所有样本中占比 OVOCs 在 40% ~ 75%, 并且各组分受到工况变化影响显著, 国 I ~ 国 V 车辆排放过程 OVOCs 排放峰值相对于低排放阶段的增幅分别为 183%、105%、56%、92% 和 244%。OVOCs 排放集中于 VMAS 工况的前两个加速阶段, 占据整体排放的 40% 左右。

(2) 以 VMAS 工况获取了车辆实时运转的比功率输出值, 对 VSP 与 OVOCs 排放率进行拟合, 发现 VSP 为负时, VSP 与 OVOCs 呈一阶线性负相关; VSP 为正时, VSP 与 OVOCs 呈一阶线性正相关。相对于负值而言, 比功率输出为正值时 OVOCs 排放率变化更大且与比功率相关性更高, 说明比功率升高会使得排放量增大, 并且主要集中于加速阶段。VSP 为零时 OVOCs 排放率最低。

(3) OVOCs 在线观测可以将基于燃油消耗的排放因子与 MCE 的“镜像对称”清晰反映出来, 说明燃烧效率是 OVOCs 排放的决定性因素。国 I ~ 国 V 排放标准下基于里程的 OVOCs 排放因子分别为 12.5、10.2、5.4、4.2 和 1.6 $\text{mg} \cdot \text{km}^{-1}$, 总体减排幅度 87%。MCE 与基于里程的 OVOCs 排放因子呈现明显的一阶线性负相关关系, R^2 达 0.85 ~ 0.96。提出 MCL 这一概念, 得到简化的 MCL 与排放因子的正比例函数关系, 阐明了 OVOCs 排放因子的决定性因素。

(4) 基于 VSP 与 OVOCs 排放率和 MCE 与 OVOCs 排放因子的相关关系, 从 VSP 和 MCE 两个维度构建了城市低变速行驶状态下 OVOCs 排放模型, 可以根据机动车行驶速度、加速度和燃烧效率计算和预测 OVOCs 排放率和排放因子。该模型尚缺乏不同车辆类型、燃油类型的验证, 同时对于高速及更复杂多变的路面交通的预测仍具有不确定性, 需要基于更广泛的样本量和高速多变的工况深入研究, 从而构建更为完善和全面的 OVOCs 排放模型。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Akimoto H. Global air quality and pollution[J]. *Science*, 2003, **302**(5651): 1716-1719.
- [3] Ruiz F A, Cadrazco M, López A F, *et al.* Impact of dual-fuel combustion with n-butanol or hydrous ethanol on the oxidation reactivity and nanostructure of diesel particulate matter [J]. *Fuel*, 2015, **161**: 18-25.
- [4] Legreid G, Reimann S, Steinbacher M, *et al.* Measurements of OVOCs and NMHCs in a swiss highway tunnel for estimation of road transport emissions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(20): 7060-7066.
- [5] Siew S S, Kauppinen T, Kyyrönen P, *et al.* Occupational exposure to wood dust and formaldehyde and risk of nasal, nasopharyngeal, and lung cancer among finnish men[J]. *Cancer Management and Research*, 2012, **4**: 223-232.
- [6] Olsen J H, Jensen S P, Hink M, *et al.* Occupational formaldehyde exposure and increased nasal cancer risk in man [J]. *International Journal of Cancer*, 1984, **34**(5): 639-644.
- [7] 《中国移动源环境管理年报(2020)》发布[J]. *中国能源*, 2020, **42**(8): 1.
- [8] 李文石, 沙青娥, 袁自冰, 等. 珠江三角洲轻型汽油车匀速状态挥发性有机物排放特征研究[J]. *环境科学学报*, 2019, **39**(1): 243-251.
- [9] Li W S, Sha Q E, Yuan Z B. *et al.* Emission characteristics of VOCs from light-duty gasoline vehicles at constant speed in the Pearl River Delta[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, **39**(1): 243-251.
- [10] Wang M L, Li S Y, Zhu R C, *et al.* On-road tailpipe emission characteristics and ozone formation potentials of VOCs from gasoline, diesel and liquefied petroleum gas fueled vehicles[J]. *Atmospheric Environment*, 2020, **223**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2020.117294.
- [11] Hasan A O, Abu-Jrai A, Al-Muhtaseb A H, *et al.* Formaldehyde, acetaldehyde and other aldehyde emissions from HCCL/SI gasoline engine equipped with prototype catalyst[J]. *Fuel*, 2016, **175**: 249-256.
- [12] Suarez-Bertoa R, Clairotte M, Arlitt B, *et al.* Intercomparison of ethanol, formaldehyde and acetaldehyde measurements from a flex-fuel vehicle exhaust during the WLTC [J]. *Fuel*, 2017, **203**: 330-340.
- [13] 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.
- [14] 沙青娥. 挥发性有机物组分与活性量化方法改进: 以道路移动源为例[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
- [15] Sha Q E. Methodological improvement on speciated volatile organic compounds (VOCs) emission inventory and reactivity assessment: a case study of on-road mobile source [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019.
- [16] 丁嘉磊, 张铁臣, 高俊华, 等. 轻型汽油车不同工况下 NMOG 的排放特性研究[J]. *实验科学与技术*, 2018, **16**(2): 30-36, 41.
- [17] Ding J L, Zhang T C, Gao J H, *et al.* Research on NMOG emissions characteristics of light-duty gasoline vehicles under different work conditions [J]. *Experiment Science and Technology*, 2018, **16**(2): 30-36, 41.
- [18] 莫梓伟, 邵敏, 陆思华. 中国挥发性有机物(VOCs)排放源成分谱研究进展[J]. *环境科学学报*, 2014, **34**(9): 2179-2189.
- [19] Mo Z W, Shao M, Lu S H. Review on volatile organic compounds (VOCs) source profiles measured in China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, **34**(9): 2179-2189.
- [20] 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.
- [21] Ou 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.

- [17] 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.
- [18] Gueneron M, Erickson M H, VanderSchelden G S, *et al.* PTR-MS fragmentation patterns of gasoline hydrocarbons [J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2015, **379**: 97-109.
- [19] Yang W D, Zhang Q Y, Wang J L, *et al.* Emission characteristics and ozone formation potentials of VOCs from gasoline passenger cars at different driving modes [J]. Atmospheric Pollution Research, 2018, **9**(5): 804-813.
- [20] Fujita E M, Campbell D E, Zielinska B, *et al.* Comparison of the MOVES2010a, MOBILE6. 2, and EMFAC2007 mobile source emission models with on-road traffic tunnel and remote sensing measurements [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2012, **62**(10): 1134-1149.
- [21] Ritner M, Westerlund K K, Cooper C D, *et al.* Accounting for acceleration and deceleration emissions in intersection dispersion modeling using MOVES and CAL3QHC[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2013, **63**(6): 724-736.
- [22] Huang C, Hu Q Y, Lou S R, *et al.* Ammonia emission measurements for light-duty gasoline vehicles in China and implications for emission modeling[J]. Environmental Science & Technology, 2018, **52**(19): 11223-11231.
- [23] Saliba G, Saleh R, Zhao Y L, *et al.* Comparison of gasoline direct-injection (GDI) and port fuel injection (PFI) vehicle emissions: emission certification standards, cold-start, secondary organic aerosol formation potential, and potential climate impacts [J]. Environmental Science & Technology, 2017, **51**(11): 6542-6552.
- [24] 段乐君, 袁自冰, 沙青娥, 等. 不同排放标准下机动车挥发性有机化合物排放特征趋势研究[J]. 环境科学学报, 2021, **41**(4): 1239-1249.
Duan L J, Yuan Z B, Sha Q E, *et al.* Investigation on the trend of emission characteristics of volatile organic compounds from motor vehicle exhaust under different emission standards [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2021, **41**(4): 1239-1249.
- [25] 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.
- [26] Zhao Y L, Nguyen N T, Presto A A, *et al.* Intermediate volatility organic compound emissions from on-road diesel vehicles: chemical composition, emission factors, and estimated secondary organic aerosol production[J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(19): 11516-11526.
- [27] Jiménez-Palacios J L. Understanding and quantifying motor vehicle emissions with vehicle specific power and TILDAS remote sensing[D]. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology, 1999.
- [28] 郝钰琦, 沙青娥, 庄文辉, 等. 简易瞬态工况下汽油车挥发性有机物在线排放特征研究[J]. 环境科学学报, 2020, **40**(12): 4470-4482.
Hao Y Q, Sha Q E, Zhuang W H, *et al.* Online emission characteristics of volatile organic compounds from gasoline vehicles under simple transient driving mode[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2020, **40**(12): 4470-4482.
- [29] Mo Z W, Shao M, Lu S H. Compilation of a source-profile database for hydrocarbon and OVOC emissions in China[J]. Atmospheric Environment, 2016, **143**: 209-217.
- [30] 谢岩, 廖松地, 朱曼妮, 等. 轻型汽油车稳态工况下的尾气排放特征[J]. 环境科学, 2020, **41**(7): 3112-3120.
Xie Y, Liao S D, Zhu M N, *et al.* Emission characteristics of light-duty gasoline vehicle exhaust based on acceleration simulation mode[J]. Environmental Science, 2020, **41**(7): 3112-3120.
- [31] Aakko-Saksa P, Koponen P, Roslund P, *et al.* Comprehensive emission characterisation of exhaust from alternative fuelled cars [J]. Atmospheric Environment, 2020, **236**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2020.117643.
- [32] 姚春德, 彭红梅, 黄钰, 等. 柴油/甲醇组合燃烧尾气中甲醛的检测[J]. 环境科学学报, 2008, **28**(2): 289-293.
Yao C D, Peng H M, Huang Y, *et al.* Measurement of formaldehyde emission from diesel/methanol compound combustion[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2008, **28**(2): 289-293.
- [33] 王阳. 烃类燃料的预混层流火焰燃烧特性研究[D]. 天津: 天津大学, 2008.
Wang Y. Study on the premixed laminar flame characteristic of hydrocarbon combustion[D]. Tianjin: Tianjin University, 2008.

CONTENTS

Emission Reduction Potential of Air Pollutants of Thermal Power Industry Based on Carbon Emission Reduction Target and Emission Standard Constraint Scenarios	LI Hui, SUN Xue-li, PANG Bo, <i>et al.</i> (5563)
Volatile Organic Compounds in the Vehicle Repairing Industry of China: Emission, Management, Purification, and Policy	WANG Hai-lin, YANG Tao, NIE Lei, <i>et al.</i> (5574)
Pollutant Emission Inventory of Biomass Combustion Sources in Xining City	GAO Yu-zong, JI Ya-qin, LIN Zi, <i>et al.</i> (5585)
Analysis of Air Quality and Influencing Factors in Sichuan Basin During the COVID-19 Outbreak	CHEN Jun-hui, FENG Xiao-qiong, LI Yuan, <i>et al.</i> (5594)
Estimation of PM _{2.5} Concentration in Sichuan Province Based on Improved Linear Mixed Effect Model and Geo-intelligent Random Forest	WU Yu-hong, DU Ning, WANG Li, <i>et al.</i> (5602)
Characterization of Water-soluble Inorganic Ions in Atmospheric PM _{2.5} in Chengdu During the Later Stage of the Air Pollution Prevention and Control Action Plan	LI Jia-qi, ZHANG Jun-ke, DONG Gui-ming, <i>et al.</i> (5616)
Characteristics of Chemical Composition and Source Apportionment of Atmospheric Fine Particulate Matter in Luoyang	SUN Jia-bin, DONG Zhe, LI Li-ping, <i>et al.</i> (5624)
Characteristics and Main Influencing Factors of Black Carbon Aerosol in Beijing	CAO Yang, AN Xin-xin, LIU Bao-xian, <i>et al.</i> (5633)
Chemical Characteristics and Source Apportionment with Temporal Refinement for VOCs in Tianjin Suburb in Summer	WANG Yi-xuan, LIU Bao-shuang, WU Jian-hui, <i>et al.</i> (5644)
Pollution Characteristics and Reactivity of Volatile Organic Compounds in Shenyang	DU Han-bing, WANG Nan, REN Wan-hui, <i>et al.</i> (5656)
Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric SVOCs Around Typical Chemical Industry Zones	GE Xiang, WU Jian, GAO Song, <i>et al.</i> (5663)
Source Analysis and Health Risk Assessment of Toxic Volatile Organic Compounds in Nanjing in Summer and Winter	ZHANG Zi-jin, LIN Yu-chi, ZHANG Yu-xian, <i>et al.</i> (5673)
Emission Characteristics of Industrial VOCs Based on Emission Inventory and Field Test: A Case Zhengzhou High-tech Zone	REN He, LU Xuan, LIU Yang, <i>et al.</i> (5687)
VOCs Emission Characteristics of Water-based Architectural Coatings and the Influence on the Atmospheric Environment in China	GAO Mei-ping, WANG Hai-lin, LIU Wen-wen, <i>et al.</i> (5698)
WRF-Chem Simulations of the Impacts of Uncertainty in VOCs Emissions on Ozone Formation and Control Strategies	WANG Feng, WANG Jian-wei, YANG Ning, <i>et al.</i> (5713)
Spatial and Temporal Distribution of Ozone and Influencing Factors in Shandong Province	ZHANG Miao, DING Chun, LI Yan, <i>et al.</i> (5723)
Chemical Characteristics and Contaminant Sensitivity During the Typical Ozone Pollution Processes of Chengdu in 2020	QIAN Jun, XU Chen-xi, CHEN Jun-hui, <i>et al.</i> (5736)
Development of an Emission Model for Oxygenated Volatile Organic Compounds from Gasoline Vehicles Based on the Online Measurement	HAO Yu-qi, YUAN Zi-bing, WANG Meng-lei, <i>et al.</i> (5747)
Dynamic Evolution Characteristics of Water Resources Utilization Efficiency in China Under the Constraint of Triple Attribute Carrying Capacity	ZHANG Kai, WU Feng-ping, CHENG Chang-chun (5757)
Prediction of Total Nitrogen Load in Yangtze River Basin	DING Zhao-wei, ZHENG Hua (5768)
Dynamic of Net Anthropogenic Nitrogen Inputs and Riverine Nitrogen Export in the Yangtze River Basin in 1980-2015	YAO Meng-ya, HU Min-peng, CHEN Ding-jiang (5777)
Characteristics of Water Environment and Spatial-temporal Distribution of Nitrogen and Phosphorus Load in the Yellow River	HAN Xu, PAN Bao-zhu, CHEN Yue, <i>et al.</i> (5786)
Analysis of Nitrate Pollution Sources Under Different Rainfall Conditions Based on $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ Values	XING Zi-kang, YU Zhong-bo, YI Peng, <i>et al.</i> (5796)
Seasonal Variation Characteristics of Eukaryotic Microbial Community Composition in the Source Water Reservoir	ZHANG Hai-han, HUANG Xin, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (5804)
Characteristics of Planktonic Bacteria Community Between Summer and Winter Surface Water in Dali Lake	LI Wen-bao, GUO Xin, ZHANG Bo-yao, <i>et al.</i> (5814)
Impacts of Wastewater Effluent Discharge on Bacteria Community and Water-soluble Organic Matter in Benthic Biofilm in Receiving River	WANG Yu-tao, FAN Chen-yang, ZHU Jin-xin, <i>et al.</i> (5826)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Typical POPs in Typical Drinking Water Sources in Wuhan	ZHANG Kun-feng, FU Qing, TU Xiang, <i>et al.</i> (5836)
Investigation on Fluoroquinolone Resistance Genes in the Intensive Aquaculture Area of Shatianhu Intensive Aquaculture Farm and Surrounding Waterbodies in Shanghai, China	XU Mu, LI Shi-hao, MA Jin, <i>et al.</i> (5848)
Influencing Factors of Nitrogen Removal from Low-Pollution Water by Aerated Constructed Wetland	LI Lin-lin, LI Rong-tao, KONG Wei-jing, <i>et al.</i> (5857)
Removal of Characteristic Pollutants in Livestock Wastewater by Horizontal Subsurface Flow Constructed Wetlands	ZHAO Wei, FAN Zeng-zeng, YANG Xin-ping (5865)
Improvement of Nitrogen and Phosphorus Adsorption and Stormwater Retention Capacity by Hardwood Biochar as an Additive Material in Filler Soil	MENG Yi-ke, WANG Yuan, WANG Chuan-yue, <i>et al.</i> (5876)
Removal of Ammonia Nitrogen from Polyvinyl Alcohol/Sodium Alginate Fixed Micron Zeolite Powder in Black and Smelly Rivers	WEI Chao, CHEN Tao, JIANG Qiao, <i>et al.</i> (5884)
Effect of Corn Stalk Biochar on the Adsorption of Aureomycin from Sierozem	NAN Zhi-jiang, JIANG Yu-feng, MAO Huan-huan, <i>et al.</i> (5896)
Microbial Degradation Potential and Transformation Pathway of Micropollutants in Sand Filters of Drinking Water Treatment Plants	ZHOU Jie, WANG Dong-lin, LIN Hui, <i>et al.</i> (5905)
Long-term Trends in Illicit Drugs Abuse in the City Assessed by Wastewater Analysis	CAO Yu, DONG Xiao-tang, SHAO Xue-ting, <i>et al.</i> (5912)
Stress and Post Effects of Azithromycin and Copper on Archaeal Community and ARGs in Activated Sludge	GAO Yu-xi, LI Xing, ZHAO Jun-ru, <i>et al.</i> (5921)
Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Soil Heavy Metals at Typical Smelting Industry Sites	LI Qiang, CAO Ying, HE Lian-sheng, <i>et al.</i> (5930)
Distribution and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Heavy Metals in Coking Sites in China	WANG Yao-feng, HE Lian-sheng, JIANG Deng-ling, <i>et al.</i> (5938)
Spatial Variation and Risk Assessment of Heavy Metals in Soils of Main <i>Torreya grandis</i> Plantation Region in Zhejiang Province	WANG Min, DONG Jia-qi, BAI Long-long, <i>et al.</i> (5949)
Investigations on the Derivation of Safe Maize-Producing Threshold of Soil Cd Content and on Classification of Cd Contaminated Maize-Producing Areas in Northern China	GUAN Wei-dou, GUO Di, WANG Ping, <i>et al.</i> (5958)
Relationship Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metal Contents in Soil Aggregates and in Crops Around a Typical Pb-Zn Mining Area	QIANG Yu, LI Ying-ju, LUO Qian, <i>et al.</i> (5967)
Heavy Metal Pollution and Cumulative Effect of Soil-crop Systems Around Typical Enterprises in Xiong'an New District	ZHOU Ya-long, WANG Qiao-lin, WANG Cheng-wen, <i>et al.</i> (5977)
Heavy Metal Accumulation Effect and Safe Planting Zoning of Soil and Rice in Tongren	ZHU Liang-liang, WU Yong, ZHOU Lang, <i>et al.</i> (5988)
Effect of Dry-Wet Alternation on the Immobilization of Arsenic in Red Soil by Cerium Manganese Modified Biochar	HUANG Xiao-ya, LI Lian-fang, ZHU Chang-xiong, <i>et al.</i> (5997)
Ammonium Nitrogen Fertilizer and Humic Acid Synergically Promote the Removal of Cd from Soil by <i>Tagetes patula</i> L.	WANG Bing-qing, YANG Qin, LI Hong-ying, <i>et al.</i> (6006)
Characteristics and Influencing Factors of the Dissolved Methane and Nitrous Oxide Concentrations and Emissions from a Rice Paddy Drainage River in China	WU Shuang, YANG Wei-tong, SHENG Yang-yue, <i>et al.</i> (6014)
Coupling Effects of Water-saving Irrigation and Controlled-release Fertilizer (CRF) Application on CH ₄ and N ₂ O Emission in Single Cropping Paddy Field	WANG Yong-ming, XU Yong-ji, JI Yang, <i>et al.</i> (6025)
Effects of Manure Combined Chemical Fertilizers on Soil N ₂ O Emission and Microbial Characteristics of Wheat Crop System in Northwest Arid	WANG Kai, SHI Lei, MA Long, <i>et al.</i> (6038)
Effects of Different Types of Straw Returning on the Bacterial Community, Organic Carbon Mineralization and Maize Yield in Upland Red Soil	KONG Pei-jun, ZHENG Jie, LUAN Lu, <i>et al.</i> (6047)
Effects of Nitrogen and Phosphorus Additions on Soil Microorganisms in Saline-alkaline Grassland	YANG Jian-qiang, DIAO Hua-jie, HU Shu-ya, <i>et al.</i> (6058)
Effects of Combined Application of Biochar with Chemical Fertilizers and Organic Fertilizers on Nutrients and Phosphorus Forms in Purple Soils	XIANG Shu-jiang, YU Luo, XIONG Zi-yi, <i>et al.</i> (6067)
Effects of <i>Enteromorpha prolifera</i> Biochar and Wood Vinegar Co-application on Takyric Solonetz Improvement and Yield of Oil Sunflower	WANG Zheng, SUN Zhao-jun, Sameh El-Sawy, <i>et al.</i> (6078)