



机动车来源多环芳烃及其衍生物的排放特征研究进展

刘殷佐 赵静波 王婷 毛洪钧

Research progress of emission characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives of vehicle exhaust

LIU Yin-zuo, ZHAO Jing-bo, WANG Ting, MAO Hong-jun

引用本文:

刘殷佐, 赵静波, 王婷, 毛洪钧. 机动车来源多环芳烃及其衍生物的排放特征研究进展[J]. *工程科学学报*, 2021, 43(1): 10–21. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2020.08.10.002

LIU Yin-zuo, ZHAO Jing-bo, WANG Ting, MAO Hong-jun. Research progress of emission characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives of vehicle exhaust[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2021, 43(1): 10–21. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2020.08.10.002

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.08.10.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

气相多环芳烃的吸附净化技术研究进展

Research progress on adsorption purification technology of gaseous polycyclic aromatic hydrocarbons

工程科学学报. 2018, 40(2): 127 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2018.02.001>

基于非线性模型预测控制的自动泊车路径跟踪

Path tracking of automatic parking based on nonlinear model predictive control

工程科学学报. 2019, 41(7): 947 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.07.014>

口环密封对多级离心泵湿转子横-轴双向耦合动特性的影响

Effect of annular seal on the lateral–axial bi–direction coupled dynamic characteristics of a multi–stage pump wet rotor

工程科学学报. 2018, 40(12): 1540 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2018.12.013>

钢铁行业烧结烟气多污染物协同净化技术研究进展

A critical review on the research progress of multi–pollutant collaborative control technologies of sintering flue gas in the iron and steel industry

工程科学学报. 2018, 40(7): 767 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2018.07.001>

我国铜矿微生物浸出技术的研究进展

Progress of research in copper bioleaching technology in China

工程科学学报. 2019, 41(2): 143 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.02.001>

多机器人编队控制研究进展

Research development of multi–robot formation control

工程科学学报. 2018, 40(8): 893 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2018.08.001>

机动车来源多环芳烃及其衍生物的排放特征研究进展

刘殷佐^{1,2)}, 赵静波^{1,2)}, 王 婷^{1,2)}✉, 毛洪钧^{1,2)}

1) 南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071 2) 天津市城市交通污染防治研究重点实验室, 天津 300071

✉通信作者, E-mail: wangting@nankai.edu.cn

摘 要 随着机动车保有量快速增长, 机动车排放成为大部分大中城市大气中 PAHs 及其衍生物的主要来源之一。因此, 基于以往的研究成果, 汇总了台架实验、车载实验、隧道实验、路边实验等常用的机动车尾气采集方法, 对机动车来源 PAHs 及其衍生物的排放特征(排放因子、气粒分配规律、成分谱研究以及机动车车型、工况和行驶里程的影响等)进行了总结, 为不同研究需求下实验方法的选取以及机动车减排措施的制定提供科学参考。此外, 为缓解能源问题和机动车排放污染问题, 中国计划 2020 年在全国范围内推广使用车用乙醇汽油。由于乙醇汽油与普通汽油的性质存在诸多不同, 乙醇汽油对机动车排放的影响也引起了研究者的关注, 因此分析了乙醇汽油实施对机动车尾气 PAHs 及其衍生物的污染特征变化的影响, 以期为该领域未来的研究方向提供建议, 为机动车污染防控研究提供科学合理的参考。

关键词 机动车; 多环芳烃; 硝基多环芳烃; 含氧多环芳烃; 乙醇汽油

分类号 X734.2

Research progress of emission characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives of vehicle exhaust

LIU Yin-zuo^{1,2)}, ZHAO Jing-bo^{1,2)}, WANG Ting^{1,2)}✉, MAO Hong-jun^{1,2)}

1) College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China

2) Tianjin Key Laboratory of Urban Transport Emission Research, Tianjin 300071, China

✉ Corresponding author, E-mail: wangting@nankai.edu.cn

ABSTRACT Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are a type of persistent organic pollutants with carcinogenic, teratogenic, and mutagenic effects. Moreover, the derivatives of PAHs, including nitro-PAHs (NPAHs) and oxygenated-PAHs (OPAHs), have strong oxidizing properties, and their mutagenicity and carcinogenic potential can reach 10 times and 100,000 times of the parent PAHs, respectively. Various epidemiological and toxicological studies have shown that PAHs and their derivatives are closely related to the occurrence and growth of many critical diseases. Therefore, PAHs have received immense attention in academics and is becoming a hot topic in scientific research. In recent years, a rapid increase in the number of motor vehicles has resulted in emissions from vehicles that have become one of the primary sources of PAHs and their atmospheric derivatives in almost all large and medium-sized cities. Based on the previous research, this review has summarized several standard sampling methods for vehicle exhaust, including bench experiment, vehicle-mounted experiment, tunnel experiment, and roadside experiment, and concluded the characteristics of PAHs and their derivatives from vehicle emissions (i.e., emission factor, gas-particle phase partitioning, source profiles, the influence of vehicle type, operating condition, and vehicle mileage). This review also provides scientific references for collecting sampling methods under various research demands by formulating emission reduction measures for motor vehicles. The oxygen content of ethanol-gasoline is higher than that of regular gasoline. The use of ethanol-gasoline can reduce many kinds of harmful substances in vehicle exhaust. At the same time,

收稿日期: 2020-08-10

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金资助项目(21806082)

as straw is one of the raw materials of bioethanol, the promotion of ethanol gasoline for vehicles is also an important measure to solve the problem of burning agricultural waste such as straw and reduce the emission of pollutants. In this context, China plans to promote using vehicles with the ethanol-gasoline fuel nationwide in 2020 to alleviate the problem of pollution due to energy and motor vehicle emissions. However, there are certain differences in the properties between ethanol-gasoline and regular gasoline; hence, the impact of ethanol-blended gasoline on emissions from motor vehicles has attracted the attention of researchers. This paper reviewed the effect of ethanol-blended gasoline on the variation of pollution characteristics of PAHs and discussed their derivatives. Some useful suggestions for future research directions in this field are made, and scientific and reasonable references for the prevention and control measures of motor vehicle emission reduction are provided.

KEY WORDS vehicle; PAHs; nitro-PAHs; oxygenated-PAHs; ethanol gasoline

近年来,随着城市化和工业化进程的不断加快,城市交通网络不断完善,机动车保有量快速增长,机动车排放成为城市大气污染的主要贡献之一。多环芳烃(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是大气污染物中的重要物质,具有持久性、难降解性和可生物积累性等特点^[1],PAHs主要来自火山喷发、森林火灾等天然源,以及化石燃料、生物质的不完全燃烧、机动车排放和石油的挥发泄漏等人为源,其中人为源是大气环境空气中PAHs的主要来源^[2-3];PAHs的衍生物包括硝基多环芳烃(Nitro-PAHs, NPAHs)和含氧多环芳烃(Oxygenated-PAHs, OPAHs),因取代基的作用导致其具有强氧化性,与母体PAHs相比具有更强的毒性和致突变性^[4],可来自一次排放与二次生成。机动车尾气排放是城市大气环境中多环芳烃及其衍生物污染的最主要来源之一。本文总结了机动车尾气排放的常用研究方法,PAHs及其衍生物的污染特征,以及使用乙醇汽油后,PAHs及其衍生物排放特征的变化,以期为大气环境改善和机动车污染管控提供科学依据。

1 PAHs及其衍生物概述

1.1 PAHs

PAHs是一类广泛存在于环境中的持久性有机污染物,其分子中含有两个或两个以上苯环。PAHs在相对较低的浓度水平上有潜在的“三致”作用(致癌、致畸和致突变),且部分PAHs的代谢物或衍生物是潜在的诱变剂^[5]。暴露于多环芳烃会增加患肺癌的风险以及其他不良健康影响,包括支气管炎、哮喘、心脏病和生殖毒性等^[6]。

1976年美国环境保护局(USEPA)提出的129种“优先污染物”清单中,包含16种PAHs类化合物^[7],包括萘(Naphthalene, Nap)、苊烯(Acenaphthylene, Acy)、苊(Acenaphthene, Ace)、芴(Fluorene, Fl)、菲(Phenanthrene, Phe)、蒽(Anthracene, Ant)、荧蒽

(Fluoranthene, Flu)、芘(Pyrene, Pyr)、苯并[a]蒽(Benzo[a]anthracene, BaA)、蒽(Chrysene, Chr)、苯并[b]荧蒽(Benzo[b]fluoranthene, BbF)、苯并[k]荧蒽(Benzo[k]fluoranthene, BkF)、苯并[a]芘(Benzo[a]pyrene, BaP)、茚并[1,2,3-cd]芘(Ind[1,2,3-cd]pyrene, InP)、二苯并[a,h]蒽(Dibenzo[a,h]anthracene, DahA)和苯并[g,h,i]芘(Benzo[g,h,i]perylene, BghiP)。2011年,德国GS认证技术文件ZEK 01.4—08将GS认证测试PAHs的种类由原先的16种扩大为18种,增加的两项物质为苯并[j]荧蒽(Benzo[j]fluoranthene, Bjf)和苯并[e]芘(Benzo[e]pyrene, BeP)。

PAHs具有沸点高、分子量大、蒸汽压较低等特点,环数和分子量是影响其理化性质的重要因素。大气中PAHs的气粒分配取决于PAHs自身的理化性质以及环境温度、相对湿度、气溶胶的来源和性质等大气环境条件^[8-9]。一般低环PAHs(2~3个苯环)挥发性较强,主要存在于气相。虽然低环PAHs毒性相对较小,但它们能够与其他污染物(如O₃、NO_x和SO₂)发生反应,生成毒性更大的产物,例如NPAHs、OPAHs等^[2,10-12]。随着环数的增加,PAHs的蒸汽压减小,因此大多数高环数PAHs(包含5~6个苯环)主要存在于颗粒相中^[8,13]。

环境大气中的PAHs少量来自于天然源,绝大部分来自于人为源。天然源包括森林火灾、成岩作用和火山爆发等,人为源包括工业生产中的各种热解及焚烧过程、机动车排放、发电和生物质燃烧等^[2-3]。

1.2 NPAHs和OPAHs

NPAHs和OPAHs是指在芳香环上至少包含一个硝基、羟基或羰基官能团的PAHs衍生物。虽然环境中NPAHs和OPAHs的浓度比其母体PAHs浓度低,但是由于硝基和含氧官能团的存在,其极性和氧化性增强,已有研究表明,NPAHs和OPAHs具有比PAHs更大的毒性、致癌性,以及更强的直接致突变作用^[14-16],因此PAHs衍生物也逐

渐受到研究者们越来越多的关注。

NPAHs 主要包括 1-硝基萘 (1-Nitronaphthalene, 1-NNap)、2-硝基芴 (2-Nitrofluorene, 2-NFl)、3-硝基菲 (3-Nitrophenanthrene, 3-NPhe)、9-硝基菲 (9-Nitrophenanthrene, 9-NPhe)、9-硝基蒽 (9-Nitroanthracene, 9-NAnt)、2-硝基荧蒽 (2-Nitrofluoranthene, 2-NFlu)、3-硝基荧蒽 (3-Nitrofluoranthene, 3-NFlu)、1-硝基芘 (1-Nitropyrene, 1-NPyr)、2-硝基芘 (2-Nitropyrene, 2-NPyr)、3-硝基苯并蒽酮 (3-Nitrobenzanthrone, 3-NBA)、7-硝基苯并 [a] 蒽 (7-Nitrobenz[a]anthracene, 7-NBaA)、6-硝基蒾 (6-Nitrochrysene, 6-NChr)、6-硝基苯并 [a] 芘 (6-Nitrobenz[a]pyrene, 6-NBaP)、1,3-二硝基芘 (1,3-Dinitropyrene, 1,3-DNP)、1,6-二硝基芘 (1,6-Dinitropyrene, 1,6-DNP)、1,8-二硝基芘 (1,8-Dinitropyrene, 1,8-DNP) 等^[17-18]。

OPAHs 的主要组分有 1-茛酮 (1-Indanone, 1-INDA)、1,4-萘醌 (1,4-Naphthoquinone, 1,4-NQ)、1-萘甲醛 (1-Naphthaldehyde, 1-NALD)、联苯-2-甲醛 (2-Biphenylcarboxaldehyde, 2-BPCD)、9-芴酮 (9-Fluorenone, 9FO)、萘醌 (1,2-Acena-phthenequinone, 1,2-ACQ)、蒽醌 (9,10-Anthraquinone, 9,10-ATQ)、1,8-萘酐 (1,8-Naphthalic anhydride, 1,8-NAA)、苯并蒽酮 (Benzanthrone, BZO)、苯并 (a) 蒽-7,12-二酮 (Benz(a)anthracene-7,12-dione, BaAQ)、5,12-四并苯醌 (5,12-Naphthacenedione, 5,12-NACQ)、6H-苯并 [cd] 芘基-6-酮 (6H-benzo[cd]pyrene-6-one, BPYRone) 等^[19-20]。

PAHs 衍生物的浓度不易根据人类活动的强度来预测, 也不易与 PAHs 母体的浓度相关联。这是因为 PAHs 衍生物的人为源强度与 PAHs 不同。NPAHs 和 OPAHs 的直接来源主要有化石燃料的热解或不完全燃烧、工业排放、垃圾焚烧炉排放、交通排放、生物质燃烧以及自然火灾等^[17,21]。来自直接燃烧排放的 NPAHs 浓度通常比其母体 PAHs 低 1~3 个数量级^[22-23]。而对于城市环境, 有研究指出 NPAHs 和 OPAHs 的主要来源是机动车源, 包括汽油和柴油机动车尾气排放等^[21-22]。Wada 等^[24]发现, 日本长崎大气中颗粒物的 NPAHs 浓度与交通量呈正相关。

除了直接来源之外, NPAHs 和 OPAHs 还源于母体 PAHs 与大气氧化剂 (例如 OH、NO₃、N₂O₅ 和 O₃) 的气相和多相反应^[1], 这是多环芳烃衍生物重要的二次来源。Kojima 等^[25]研究发现在颗粒物中大部分的 OPAHs 主要来源于传输过程中的二次

生成作用。

NPAHs 和 OPAHs 的迁移和转化与其母体也有很大的不同, 因为它们的分子量更高, 吸附机制存在差异。其理化性质与其相对分子质量 (M_w) 和含硝基官能团数目相关。随着分子量的增加, NPAHs 具有较高的熔点 (M_p)、辛醇-水分配系数 (K_{ow})、辛醇-空气分配系数 (K_{oa})、有机碳-水分配系数 (K_{oc}) 和颗粒-气体分配系数 (K_p), 而蒸汽压 (V_p)、水溶性 (S) 和 Henry 常数 (H) 则较低^[17]。因此与母体 PAHs 相比, 当环数相同时, 极性官能团的存在使得它们的环境介质中具有更大的流动性, 分布更加广泛^[18]。较低的饱和蒸汽压使 NPAHs 和 OPAHs 更容易与细颗粒物相结合^[26]。有研究表明环境空气中 90% 以上的 NPAHs 和 OPAHs 质量分布在 PM_{2.5} 上, 随着细颗粒物进入人体肺部和支气管末端等结构和组织中^[3], 造成更大的潜在健康风险。

2 机动车尾气排放研究方法

为研究机动车尾气 PAHs 及其衍生物的排放特征, 需首先对机动车尾气进行采集。机动车尾气采样方法可根据实验场地的不同分为实验室台架实验和实际道路测试, 实际道路测试又包括车载实验、隧道实验和路边实验。

2.1 实验室台架实验

台架实验是选取常见的在用车, 通过发动机或者底盘测功机模拟车辆在实际道路上的行驶工况, 从而测量车辆在该工况下的尾气排放因子。台架实验装置如图 1 所示。常见的测试程序包括: 新欧洲驾驶循环 (NEDC)、全球轻型汽车测试循环 (WLTC)、美国联邦测试程序 (FTP)、附加联邦测试规程 (SFTP)、简易工况循环 (IM240)、欧盟经济委员会制定的模态工况 (ECE) 和密闭室蒸发排放测试 (SHED) 等。

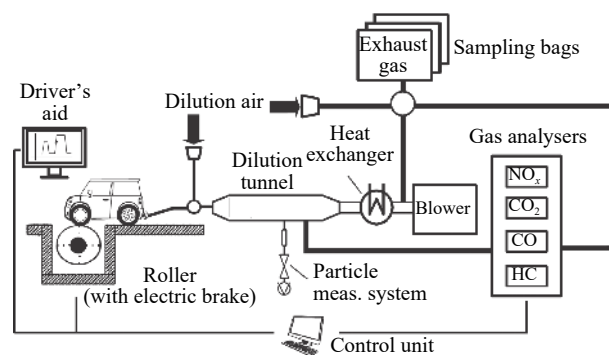


图 1 台架实验装置示意图^[32]

Fig.1 Schematic of a bench test facility^[32]

陆凯波等^[27]采用台架实验,研究了轻型柴油车在不同工况下 PAHs 的排放特征,总 PAHs 中占比最大的是 3 环 PAHs,其次是 2 环 PAHs,4 环 PAHs 占比最小,大于 4 环的 PAHs 未检出;Phe 是浓度最大的单体,其他的主要成分还包括 Nap、Pyr、Flu、Fl, PAHs 的分布与自身物理化学特性、柴油中的芳烃含量有关。

Zheng 等^[28]在 WLTC 循环工况下进行台架实验,对于颗粒相 PAHs,符合国 IV 和国 V 标准的轻型乘用车的排放量($0.81 \sim 5.78 \mu\text{g}\cdot\text{km}^{-1}$)远低于符合国 III 标准的轻型乘用车的排放量($11.3 \mu\text{g}\cdot\text{km}^{-1}$)。还发现汽油车尾气颗粒物中含有更多的中高环 PAHs,尤其是遗传毒性较大的 BaP 和 DahA。

Agarwal 等^[29]比较了乙醇汽油和汽油发动机在 50% 和 100% 发动机负荷下的尾气排放特征。在汽油发动机尾气中检测到更高的颗粒物和 PAHs,乙醇汽油发动机排放的颗粒物细胞毒性较低,活性氧生成潜力较低,致突变性也较低。这项研究表明,在汽油机中使用乙醇汽油,除了用可再生燃料部分替代化石燃料以达到节约能源的目的外,还能减少颗粒物的排放、降低颗粒物毒性。

Karavalakis 等^[30]利用发动机台架实验,对装有和未装有尾气后处理系统的重型卡车的尾气排放的潜在健康影响进行了评估,结果显示,后处理控制有效地减少了颗粒物和 PAHs 的排放。

台架实验不易受到其他污染源的影响,是目前实验条件控制最精确、实验重复性最好的测试方法,被广泛地应用于各国排放法规的制定^[31]。但缺点是成本较高,必须在固定的行驶工况下进行测试,不能真实反映实际道路上的尾气排放情况。

2.2 实际道路测试

(1) 车载实验。

车载实验是将便携式排放测试系统(Portable emission measurement systems, PEMS)通过安装在机动车上与尾气管相连,并通过车载诊断系统接口得到转速、进气管压力等发动机参数,与安装在车辆外部的定位系统、温湿度计等将数据一起传输到计算机,即可得到单车在实际道路行驶过程中瞬态逐秒工况下的尾气排放数据。

Hao 等^[33]使用 PEMS 在高速公路和非高速公路上测试了 16 辆不同排放标准(国 I 至国 V)的汽油乘用车的道路排放情况。结果显示,由于不完全燃烧,在非高速公路道路上检测到的 PAHs 和 NPAHs 排放量比在高速公路道路上更高。

Zheng 等^[34]用 PEMS 测试了 4 辆不同排放标

准的重型柴油车在实际道路上的 PAHs 排放因子,结果显示,国 V 车辆的 PAHs 排放因子比国 II 车辆的 PAHs 排放因子减少了 84%,BaP 毒性当量因子也随着标准的提高而降低,主要是因为发动机技术的改进有效地控制了毒性较高的高环 PAHs 的排放。

Cao 等^[35]采用 PEMS 对北京市 18 辆不同车型的柴油车排放的 PAHs 和 NPAHs 进行了测试,轻型、中型和重型柴油车的 PAHs 排放因子分别为 82.23、52.87 和 93.84 $\text{mg}\cdot\text{km}^{-1}$,远远高于相应车辆的 NPAHs 排放因子。

使用车载实验可以准确测量出车辆在真实道路环境下的尾气排放,但其结果只能代表单个车辆的排放情况,并不能代表车队整体的排放特征。

(2) 隧道实验。

隧道实验是将隧道看成理想环境,隧道内各污染物浓度的变化均由机动车排放引起。通过现场观测车流量、风速等数据,采集并测量隧道进出口污染物浓度,计算出车队整体的平均排放因子。

Tong 等^[36]同时在隧道和城市背景点采样,分析了大气颗粒物的组成,结果表明隧道里的 PAHs 和 NPAHs 浓度均高于城市背景点,得出机动车排放是城市大气中 PAHs 及其衍生物的重要来源。

Zhao 等^[37]分别在白天和夜间对青岛某隧道进行采样,研究了 PAHs、NPAHs 和 OPAHs 的排放特征和变化规律,PAHs、NPAHs 和 OPAHs 出口浓度为入口浓度的 1.07 ~ 3.43 倍;浓度较高的组分有 Pyr、2-NFlu、3-Flu、1-NPyr、9FO、ATQ;4-6 环 PAHs 占 $\text{PM}_{2.5}$ 载带 PAHs 的 90% 以上;隧道内机动车排放对 OPAHs 的贡献低于对 PAHs 和 NPAHs 的贡献。

Fang 等^[38]采集隧道内 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 样品,计算出机动车尾气排放对 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 的 PAHs 贡献率分别为 61.66% 和 62.22%,而非尾气排放(如道路扬尘、刹车和轮胎磨损等)的贡献率分别为 22.09% 和 19.34%;与粗颗粒物相比,来自机动车源的多环芳烃主要分布在细颗粒物中。

隧道环境不易受其他排放源的影响,空气扩散性较低,没有阳光直射,污染物在大气中无光化学反应,因而更能反映真实的机动车队污染状况。

(3) 路边实验。

路边实验是指选择受机动车影响较大的道路,在其两旁开放式大气环境中进行的样品采集。路边大气环境的污染物来源更为复杂,包含交通源,除交通源以外的人为源以及自然源,实验结果

反映的是真实交通受体环境的污染状况。

有研究表明, 路边大气环境中 72% 的颗粒物来自相邻道路上的交通排放^[39]。

Wu 等^[40] 基于路边实验采样, 研究了北京奥运会期间临时交通控制对路边 PAHs 的影响, 确定了主要道路附近的 PAHs 及其主要来源。非奥运期间 PAHs 浓度存在明显的季节特征; 奥运限行期间, PAHs 及其他污染物浓度大幅下降, 这主要是因为机动车排放量的减少。

Khanal 等^[41] 分别在城市交通主干道、高速公路、住宅区道路旁采集大气样品, 比较来自不同交通密度区域的污染物特征, 其中发现主干道和高速公路的 PAHs 主要来源是石油产品的燃烧, 而住宅区道路 PAHs 则来自生物质、石油、交通的混合源。

Xing 等^[42] 在某路边监测站采集了 PM_{2.5} 样品, 分析了 PAHs 和 NPAHs 的季节变化特征, 均表现为冬季高, 夏季低; 在不同季节, Flu 和 Pyr 是主要的 PAHs 单体, 而 1-NPyr 是主要的 NPAHs 单体, 它们主要都是由柴油车排放。

路边实验被广泛应用于道路交通受体环境的研究, 其优点是实验设备安装简单, 操作方法简单易行, 但缺点是易受到其他污染源和公路背景值的干扰, 故路边实验的直接结果无法完全反映机动车尾气排放的真实情况, 需要去除背景值和非机动车污染源的影响。

3 PAHs 及其衍生物排放因子研究进展

机动车排放因子 (Emission factor, EF) 是单辆机动车行驶单位里程或消耗单位质量燃料所排放的污染物的量, 通常以 $\text{g}\cdot\text{km}^{-1}$ 或 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 表示。它是反映机动车污染物排放最基本的参数, 也是确定机动车污染物排放总量及其环境影响的重要依据。

多数研究表明, PAHs 的 EF 比其衍生物高 1~3 个数量级。Hao 等^[33] 利用 PEMS 测定了中国不同排放标准车辆的 PAHs 及其衍生物排放因子, 得出气相、颗粒相和总 PAHs 的 EF 分别为 $(20565.7\pm 5562.4)\mu\text{g}\cdot\text{km}^{-1}$ 、 $(5452.4\pm 1615.9)\mu\text{g}\cdot\text{km}^{-1}$ 和 $(26018.1\pm 10539.7)\mu\text{g}\cdot\text{km}^{-1}$, 相应的 NPAHs 的 EF 分别为 $(315.6\pm 109.4)\mu\text{g}\cdot\text{km}^{-1}$ 、 $(7.9\pm 1.7)\mu\text{g}\cdot\text{km}^{-1}$ 和 $(323.5\pm 205.7)\mu\text{g}\cdot\text{km}^{-1}$, 并且随着排放标准的提高, PAHs 和 NPAHs 的 EF 均降低。Muñoz 等^[43] 通过台架实验, 对不同的欧洲机动车排放标准下的汽油车的 PAHs 排放因子进行研究, 也发现了相似的变化规律。

实验室测试得到的机动车排放因子和在真实

道路环境中测到的混合机动车队的排放因子间具有明显差异。研究发现, 在交通隧道和路边实验中测试的结果更能反映真实的机动车队污染状况, 因为其污染源和采样方法等条件更接近现实情况^[37-39]。

Alves 等^[20] 在葡萄牙布拉加城市隧道测得 PAHs 的 EF 为 $(71.1\pm 15.3)\mu\text{g}\cdot\text{km}^{-1}$ 。Liu 等^[44] 测定了上海某隧道中 PAHs 的气相和颗粒相 EF, 分别为 $(474\pm 413)\mu\text{g}\cdot\text{km}^{-1}$ 和 $(19.6\pm 32.6)\mu\text{g}\cdot\text{km}^{-1}$ 。Zhao 等^[37] 测得青岛某隧道 PAHs、NPAHs、OPAHs 的 EF 分别为 60.98、 (9.02 ± 2.52) 和 $(8.47\pm 1.36)\mu\text{g}\cdot\text{km}^{-1}$ 。通过隧道的车队组成和车流量的不同可能是其多环芳烃类物质的排放因子存在差异的主要原因。

在不同的研究中机动车排放 PAHs 及其衍生物的排放因子存在一定差异, 因为机动车排放受多方面的因素影响, 例如测试方法、车辆类型、驾驶条件、燃料类型和环境条件等^[17-19]。由于各地机动车组成和流量的差别, 机动车排放多环芳烃类物质呈现一定的区域性特征。因此, 测定本地化的排放因子对源解析研究, 以及对当地减少机动车排放控制措施和政策的制订是必不可少的。

4 机动车尾气中 PAHs 及其衍生物排放特征

4.1 PAHs 排放特征

中国大中城市源解析研究结果表明^[45-47], 近年来, 随着机动车保有量的快速增加, 机动车排放成为城市 PAHs 污染的重要来源。据估计, 机动车排放占城市环境颗粒物中 PAHs 总量的 46%~90%^[48]。李琦路等^[49] 运用聚类分析和因子分析判断河南省新乡市机动车排放与 PAHs 含量显著相关。杨旭曙等^[50] 的研究发现, 城市交通干道区大气中 54.7% 的颗粒态 PAHs 来源于机动车尾气。王超等^[51] 的研究表明, 京津冀地区大气 PM_{2.5} 中的 PAHs 在非采暖季以机动车排放来源为主, 且空气中的 PAHs 更易吸附到细颗粒物上。Yin 与 Xu^[52] 利用特征比值法和主成分分析法研究了夏季和冬季颗粒物中 PAHs 的来源, 得出柴油、汽油和煤燃烧对颗粒物中的 PAHs 污染贡献最大。

在气粒分配规律上, Pratt 等^[53] 在城市交通道路采集气相和颗粒相样品, 研究结果显示具有低蒸汽压和高辛醇-水分配系数的 PAHs, 更多地存在于颗粒相中, 反之则易存在于气相中, 在气相中未检测到 BaP、InP、BighP 等高环 PAHs。

Gaga 与 Ari^[54] 在城区、郊区及隧道内分别采集样品, 测定了气相和颗粒相 PAHs 的浓度, Fl、Phe、

Flu 和 Pyr 是三个采样点气相样品中最主要的 PAHs, 而 BaA、Chr、BbF、BkF 和 BaP 在颗粒相中含量较高。

Spezzano 等^[55]利用台架实验, 调查了 PAHs 在气相和颗粒相之间的分布, 温度、颗粒物的数量、颗粒大小以及气溶胶的表面积会影响 PAHs 的气粒分配。气相中 PAHs 的含量随着分子量的降低而增加, 最易挥发的 PAHs(Nap、Acy 和 Ace)主要存在于气相中, 而挥发性较低的组分(BaA、Chr、BbF、BkF、BeP、InP、DahA 和 BghiP 等)主要吸附在颗粒物上。

在成分谱研究方面, 朱利中等^[56]通过研究我国的机动车 PAHs 排放成分谱发现, 柴油车主要排放 BaA、Ace、Fl、InP 和 BghiP, 而汽油车主要排放 BkF、InP 和 BghiP, 柴油车排放的 3 环 PAHs 大于汽油车, 但 5-6 环 PAHs 的排放量小于汽油车。随着汽车里程数的增加, PAHs 的排放总量也增加, 特别是 Flu、Pyr、BaP、BghiP 增加明显。

Demir 等^[57]检测了某隧道的 PAHs 排放因子, 低分子量 PAHs 排放因子高于高分子量 PAHs, 排放因子最高的三种 PAHs 在夏季为 Phe、Ant 和 Pyr, 在冬季为 Phe、Fl 和 Pyr; 将其测得的单个 PAHs 平均排放因子与世界各地的其他隧道研究进行了比较, BaP、DahA、BaA、Chr、BbF、BkF、BghiP、InP 的排放因子约为其他研究的 10 倍, 它们是 PAHs 中最具致癌性和致突变性的化合物, 这可能会造成慢性健康影响, 尤其是对隧道工人等长期暴露人群, 因此作者建议改善隧道通风系统以降低这种风险。

Cui 等^[58]在烟台市区的隧道进行采样, 16 种 EPA 优先控制的 PAHs 总排放因子为 $0.149 \text{ mg} \cdot \text{km}^{-1}$, 单体 PAHs 的排放因子为 $0.001 \sim 0.033 \text{ mg} \cdot \text{km}^{-1}$, BghiP、Pyr、Flu 和 Chr 具有相对较高的排放因子; 隧道中高环 PAHs 比例较高, 4-6 环 PAHs 排放因子的百分占比为 82.5%。

Alves 等^[20]的研究显示, 在隧道中, 主要的 PAHs 为 Pyr, 其次为 BghiP。它们分别占 PM_{10} 中总 PAHs 水平的 $20.4\% \pm 2.5\%$ 和 $7.5\% \pm 0.58\%$, 总浓度分别在 $8.69 \sim 11.7 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $3.02 \sim 5.07 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 之间。

对于机动车车型影响的研究, Keyte 等^[59]在英国某隧道采样分析 PAHs 的污染特征, 通过该隧道的汽油车数量大于柴油车, 同时对比法国一处以柴油车数量占优势的隧道内 PAHs 的排放水平, 发现英国隧道 BaP、BkF、InP 等高环 PAHs 的浓度高于法国, 而 Pyr 等中低环组分则是法国高于英国, 这主要是两地的汽油车和柴油车所占比例不同导

致的。汽油车尾气通常显示出较高水平的高环 PAHs, 而柴油车尾气通常是中低环 PAHs 的来源。Wang 等^[60]在城市道路环境采集样品, 研究结果表明受车队构成影响, 早高峰时段机动车排放的颗粒数增加了 2 倍, 颗粒物结合的 PAHs 排放量增加了 3 倍。

针对工况对 PAHs 排放的影响, Zielinska 等^[61]研究发现, 当车辆处于怠速或发动机处于低负荷状态时, 排放的 Flu 和 Pyr 主要是在气相中, 但当车辆在较高的负荷下, 它们大部分存在于颗粒相中, 特别是对于柴油车。这可能表明隧道中的车辆在相对较高的负载下运行, 会导致这些半挥发 PAHs 的颗粒相浓度较高。Keyte 等^[59]的研究也得出了相似的结论, 在英国某隧道测定的半挥发性 PAHs(如 Pyr, Flu, Ret)在颗粒相中的比例明显高于背景点的比例。Lin 等^[10]将不同累积里程的柴油车排放的 PAHs 浓度进行了表征与量化, 发现随着行驶里程的增加, 排放的 PAHs 浓度也增加。

在机动车行驶里程的影响方面, 赵彤^[62]通过台架实验, 采集 54 辆在用汽油车尾气中的 $\text{PM}_{2.5}$ 样品, 并对其中的 PAHs 进行分析, 发现随着行驶里程的增加, 排放的高分子量 PAHs 的浓度通常保持不变或有所降低, 但低分子量 PAHs 的浓度呈现增加的趋势。在不同的排放标准下, 行驶里程超过 10^5 km 的汽油车的 PAHs 排放因子均大于行驶里程小于 10^5 km 的汽油车的 PAHs 排放因子, 且 4 环 PAHs 对总 PAHs 的贡献有明显增加。

Lin 等^[10]选取了 15 辆不同累积行驶里程($8733 \sim 965026 \text{ km}$)的柴油车, 测定其颗粒相 PAHs, 其研究结果同样是 PAHs 排放因子随着行驶里程的增加而增加。

有研究指出^[19-21], 随着机动车行驶里程的增加, 机动车发动机内积碳增加, 从而导致燃料在发动机内燃烧时空气与燃料的质量比较低, 燃料发生不完全燃烧, 而化石燃料的不完全燃烧是 PAHs 的主要来源。并且在机动车行驶里程增加的情况下, 机动车自身的机械磨损增加, 可能引起滑动损失、内摩擦损失及轴承摩擦的损失, 导致机动车的传动效率降低, 从而使机动车行驶过程中油耗上升, 较高的油耗导致了 PAHs 排放的增加^[62-63]。

4.2 NPAHs 和 OPAHs 排放特征

目前关于大气中 PAHs 及其衍生物的研究主要包括浓度特征、时空变化、来源解析、迁移转化和风险评价等方面^[42,64-65], 研究相对较为丰富, 而专门针对 NPAHs 和 OPAHs 的研究起步较晚, 相对

比较缺乏。

关于气粒分配规律, 目前对大气颗粒相的 NPAHs 和 OPAHs 研究较多, 而对气相衍生物的研究较少^[19,65-67]. NPAHs 和 OPAHs 的气粒分配取决于分子量、蒸气压和大气温度^[68-70]. Albinet 等^[68] 的研究表明, 相对分子质量小于 202 的 NPAHs 有 50% 以上分布在气相中, 而 4 环及 4 环以上的 NPAHs 超过 90% 存在于颗粒相中. 气粒分配的作用机制分为两种, 吸收和吸附机制^[71-72]. Wei 等^[2] 的研究表明, PAHs 和 OPAHs 同时显示出吸附和吸收机制, 而对于 NPAHs 则主要是吸收机制。

在成分谱研究方面, 衍生物浓度通常比 PAHs 母体浓度低 1~3 个数量级. Alves 等^[20] 在隧道及城市背景点采集了大气样品, 分析了 PAHs、NPAHs 和 OPAHs 排放因子. 隧道内 6-NChr 的排放因子是背景点的 2.3 倍, 由于城市大气中可能二次生成 NPAHs, 因此隧道与背景点之间的 NPAHs 浓度差异并不像 PAHs 那样明显. 隧道的 OPAHs 组分中 9FO 的排放因子较高, OPAHs 浓度是背景点的 2.5~3.6 倍。

Zhang 等^[73] 的研究显示, 在交通区, 工作日白天 NPAHs 的浓度比夜晚要高, 但周末的情况正好相反. 在郊区, 由于白天光化学降解作用的增强, 一些 NPAHs (9-NAnt、2-NPyr 和 7-NBaP) 在夜间的浓度高于白天. 而在同一地点, 一些 NPAHs (1-NPyr、4-NPyr 和 6-NBaP) 则是白天的浓度较高, 因为它们来自于交通源, 并且它们可以由 PAHs 与大气氧化剂的非均相反应形成。

Zhao 等^[74] 在城市主要道路附近采样, 测定了 NPAHs 和 OPAHs 浓度, 3NBA 占总 NPAHs 浓度的 48%, 其浓度高达 $267.30 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$, BZO 占总 OPAHs 浓度的 64%, 是最主要的 OPAH. 3-NBA, 9-NPhe 和 BZO 的浓度与天气条件之间无显著相关性, 但 1-NPyr 的浓度易受气象因素影响。

在源解析研究方面, Flu、Pyr 与 OH 或 NO_x 反应生成 2-NFlu 和 2-NPyr, 而 3-NFlu 和 1-NPyr 是在燃烧过程中产生并排放^[75]. 因此, 相关比值可以作为区分其来源的指示. 2-NFlu/1-NPyr 比值小于 5, 表明燃烧源占优势, 大于 5 则表明 PAHs 的光化学转化占优势。

NPAHs 和 NO_2 的对数浓度的回归斜率也被用作区分燃烧源和光化学转化的指标^[76]. 斜率小于 1 表示燃烧排放, 大于 1 则表示大气光化学反应在 NPAHs 形成中更占优势。

Zielinska 等^[61] 利用台架试验收集柴油车和汽

油车尾气样品, 发现 1-NNap 和 1-NPyr 是柴油车辆尾气中的主要 NPAHs. 柴油车排放的 NPAHs 浓度高于汽油车^[77]. 1-NNap, 2-NNap, 1-NPyr 和 9-NAnt 通常在柴油车尾气中检测到较高的水平, 而在汽油车尾气中浓度较低^[61,78], 因此可作为柴油车尾气排放的特征污染物。

在机动车行驶里程的影响方面, 赵彤^[62] 的研究结果显示, 与 PAHs 相似, 在不同排放标准下, 行驶里程超过 10^5 km 的汽油车与行驶里程小于 10^5 km 的汽油车相比, 其 NPAHs 排放因子有所增加, 但其增大幅度小于所对应的 PAHs. 这可能是由于在机动车发动机内, 燃料在高温燃烧时, 除一次排放外, 部分 NPAHs 可通过母体 PAHs 与 NO_x 的反应二次生成. 但不同行驶里程下, 各环数 NPAHs 的占比无明显差异。

5 乙醇汽油对 PAHs 及其衍生物排放的影响

近年来, 为提高发动机效率、减少二氧化碳排放, 从而缓解全球变暖问题, 在用车发动机逐步替代为汽油直喷发动机 (Gasoline direct injection, GDI). 预计到 2020 年, 全球约 50% 的机动车发动机将更换为 GDI^[79]. 但是, GDI 发动机的颗粒物排放量较高, 甚至超过加装柴油颗粒物捕集器 (Diesel particulate filters, DPF) 的柴油车的颗粒物排放^[80]. 此外, 有研究显示, GDI 发动机排放的 NPAHs 甚至也超过传统汽油发动机和柴油发动机的排放^[80].

根据《轻型汽车污染物排放限值及测量方法 (中国第六阶段)》征求意见稿的规定, 我国从 2020 年起正式实施国 VI 排放标准, 符合国 VI 标准的新车将加装汽油颗粒物捕集器 (Gasoline particulate filters, GPF). 但是, 目前在用车主要以国 IV 和国 V 标准车型为主, 《中国移动源环境管理年报 (2019)》显示, 目前我国国 IV 和国 V 标准车型保有量分别为 42.5% 和 30.9%, 其他为国 III 及以下标准车型. 并且, 全面实施国 VI 标准后, 国 IV 和国 V 标准车型在用车也将在一段时期内继续占有较大比例。

目前, 针对机动车排放污染问题, 我国采取了一系列措施. 2017 年, 国家发展和改革委员会、国家能源局等 15 个部委联合印发了《关于扩大生物燃料乙醇生产和推广使用车用乙醇汽油的实施方案》. 根据方案要求, 京津冀及周边等大气污染防治重点区域 2018 年开始推广车用乙醇汽油 (E10 汽油), 国家计划到 2020 年实现乙醇汽油全国基本覆盖。

乙醇汽油是一种由粮食及各种植物纤维加工成的燃料乙醇和普通汽油按一定比例混合配制形成的新型替代能源。按照我国的国家标准,乙醇汽油是用 90%(体积分数)的普通汽油与 10%(体积分数)的燃料乙醇调和而成,即 E10 汽油。乙醇汽

油中含氧量明显高于普通汽油,有利于颗粒物的减排。因此,在乙醇和芳香族化合物均能增加汽油辛烷值的情况下,使用乙醇代替芳香族化合物作为汽油添加剂,可以有效地减少颗粒物的排放。

乙醇汽油与普通汽油的性质对比如表 1 所示。

表 1 乙醇汽油与普通汽油质量指标的对比^[81-82]

Table 1 Comparison of a quality index between ethanol-gasoline and regular gasoline^[81-82]

Project	Ethanol gasoline (E10)	Regular gasoline (E0)
Research octane number (RON)	≥98	≥98
Antiknock index	≥93	≥93
Lead /($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	≥0.005	≥0.005
10% of evaporation temperature / $^{\circ}\text{C}$	≤70	≤70
50% of evaporation temperature / $^{\circ}\text{C}$	≤110	≤110
90% of evaporation temperature / $^{\circ}\text{C}$	≤190	≤190
End point of distillation / $^{\circ}\text{C}$	≤205	≤205
Residual quantity (volume fraction)/%	≤2	≤2
Vapour pressure during 1st November to 30st April/kPa	45-85	45-85
Vapour pressure during 1st May to 31st October/kPa	40-65	40-65
Unwashed gum content /($\text{mg}\cdot(100\text{ mL})^{-1}$)	≤30	≤30
Washed gum content /($\text{mg}\cdot(100\text{ mL})^{-1}$)	≤5	≤5
Induction period /min	≥480	≥480
Sulphur content /($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	≤10	≤10
Copper corrosion (50 $^{\circ}\text{C}$, 3 h) (grade)	≤1	≤1
Water-soluble acid or alkali	0	0
Mechanical admixture	0	0
H ₂ O (mass fraction)/%	≤0.20	0
Ethanol content (volume fraction)/%	10.0±2.0	0
other organic oxide content (mass fraction)/%	≤0.5	0
Benzene content (volume fraction)/%	≤0.8	≤0.8
Aromatic content (volume fraction)/%	≤35	≤35
Olefin content (volume fraction)/%	≤15	≤15
Manganese content /($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	≤0.002	≤0.002
Ferrum content /($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	≤0.01	≤0.01
Density (20 $^{\circ}\text{C}$)/($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	720-775	720-775

已有研究表明,使用乙醇汽油可有效减少汽车尾气中的碳排放、细颗粒物排放以及其他有毒物质的污染,从而改善空气质量^[83-86]。随着乙醇汽油的推广使用,其对机动车排放多环芳烃及其衍生物的影响也逐渐被研究者们所重视。

美国橡树岭国家实验室的研究表明,与普通汽油 E0 相比, E10 乙醇汽油的颗粒物减排量为 6%~6.6%, E20 乙醇汽油的颗粒物减排量能达到

29.4%~41.8%^[84]。USEPA 和加州理工学院的研究发现,汽油中的芳香族化合物会增加尾气中颗粒物的排放,同时也是形成二次细颗粒物 PM_{2.5} 的有机物的主要成分^[87-88]。

Muñoz 等^[89]的研究表明,相比于 E0,使用 E10 和 E85 的车辆颗粒物排放量分别降低了 97% 和 96%, PAHs 含量分别降低了 67%~96% 和 82%~96%,其遗传毒性潜势分别降低了 72% 和 83%。

NPAHs 含量则分别减少 31%~96% 和 38%~95%。环数和沸点越高的 PAHs, 其减排量越高。

Abrantes 等^[90] 研究调查了两种轻型车辆的 PAHs 排放, 燃料分别使用汽油(乙醇体积分数为 20%)和 100% 乙醇。结果显示, 乙醇燃料汽车的气相 PAHs 排放因子比汽油燃料汽车低 92%。

Ahmed 等^[83] 研究了 E5、E70 和 E85 三种含有不同比例乙醇的燃料, 对车辆的 PAHs 排放因子进行了测定。在 -7 °C (冷启动) 下, PAHs 和 OPAHs 的排放因子均是 E85 大于 E5, 使用 E70 时排放因子达到最大, 分别为 $71.5 \mu\text{g}\cdot\text{km}^{-1}$ 和 $4.12 \mu\text{g}\cdot\text{km}^{-1}$ 。在 22 °C (热启动) 下, PAHs 排放因子随燃料中乙醇比例的升高而减少, 但 OPAHs 随乙醇比例升高而增加, 使用乙醇汽油反而会使 OPAHs 的排放量增加, 这是因为燃料中较高的乙醇含量会增加乙醛和乙醇的排放, 从而导致了臭氧生成潜势的增加。Suarez-Bertoa 等^[85] 研究得出, 热启动时 E85 的臭氧生成潜势是 E5 的 2 倍, 在冷启动时, E75 的臭氧生成潜势是 E5 的 3 倍。臭氧通过参与大气光化学反应, 使 PAHs 二次形成 OPAHs, 因此, 乙醇汽油的使用可能导致排放的 OPAHs 增加。

针对乙醇汽油对 PAHs 及其衍生物影响的研究多集中于单车排放实验, 且缺乏系统的排放特征研究及成分谱数据, 未来的研究可以利用隧道实验、路边实验等手段, 关注车队的整体排放及对受体环境的影响, 以反映出真实的道路交通下 PAHs 及其衍生物的排放情况。

6 结论

(1) 城市大气中 PAHs、NPAHs 和 OPAHs 更趋向于分布在细颗粒物中, 机动车排放对 $\text{PM}_{2.5}$ 载带的 PAHs 及其衍生物贡献较大。

(2) NPAHs 和 OPAHs 的浓度比 PAHs 母体浓度低 1~3 个数量级, 但它们具有比 PAHs 更大的毒性、致癌性, 以及更强的直接致突变作用。

(3) 机动车尾气采样方法有实验室台架实验和包括车载、隧道、路边实验的实际道路测试, 分别适用于单车、车队及受体环境的机动车尾气样品采集。

(4) PAHs、NPAHs 和 OPAHs 的排放因子在不同研究中存在一定差异, 因此排放因子的本地化校正对机动车减排研究具有重大意义。

(5) PAHs 及其衍生物较轻的组分主要存在于气相中, 而较重的(4 环及以上)则更容易在颗粒相中富集。

(6) 柴油车的低环 PAHs 排放量较大, 而汽油车则是对高环 PAHs 贡献更大。在高负载运行下, 半挥发态 PAHs 更多地存在于颗粒相中。

(7) NPAHs 在柴油车尾气中排放较多, 并且有一些单体, 例如 1-NNap, 2-NNap, 1-NPyr 和 9-NAnt, 可以作为柴油车排放的特征标识物。

(8) NPAHs 和 OPAHs 的来源包括一次来源(燃烧排放)和二次来源(光化学转化), 其中 NPAHs 可以使用特征比值区分燃烧源和光化学转化源。

(9) PAHs 及其衍生物的排放随机动车行驶里程的增加而增加, 但由于二次生成的作用, 行驶里程对 NPAHs 的影响较小。

(10) 使用乙醇汽油会减少机动车 PAHs 和 NPAHs 的排放, 但可能会导致 OPAHs 的排放量增加。对于使用乙醇汽油的机动车, 其 PAHs 及其衍生物的排放特征, 还有待进一步研究。

参 考 文 献

- [1] Keyte I J, Harrison R M, Lammel G. Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons—a review. *Chem Soc Rev*, 2013, 42(24): 9333
- [2] Wei C, Han Y M, Bandowe B A M, et al. Occurrence, gas/particle partitioning and carcinogenic risk of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygen and nitrogen containing derivatives in Xi'an, central China. *Sci Total Environ*, 2015, 505: 814
- [3] Bandowe B A M, Meusel H, Huang R J, et al. $\text{PM}_{2.5}$ -bound oxygenated PAHs, nitro-PAHs and parent-PAHs from the atmosphere of a Chinese megacity: Seasonal variation, sources and cancer risk assessment. *Sci Total Environ*, 2014, 473-474: 77
- [4] Achten C, Andersson J T. Overview of polycyclic aromatic compounds (PAC). *Polycyclic Aromat Compd*, 2015, 35(2-4): 177
- [5] Wan X L, Chen J W, Tian F L, et al. Source apportionment of PAHs in atmospheric particulates of Dalian: Factor analysis with nonnegative constraints and emission inventory analysis. *Atmos Environ*, 2006, 40(34): 6666
- [6] World Health Organization. *WHO Guidelines for Indoor Air Quality: Selected Pollutants*. Copenhagen: World Health Organization Regional Office for Europe, 2010
- [7] Keith L H, Telliard W A. Priority pollutants: I. A perspective view. *Environ Sci Technol*, 1979, 13(4): 416
- [8] Zhong Y C, Zhu L Z. Distribution, input pathway and soil-air exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons in Banshan Industry Park, China. *Sci Total Environ*, 2013, 444: 177
- [9] Zhang Y X, Tao S. Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004. *Atmos Environ*, 2009, 43(4): 812
- [10] Lin Y C, Li Y C, Amesho K T T, et al. Characterization and quantification of $\text{PM}_{2.5}$ emissions and PAHs concentration in $\text{PM}_{2.5}$ from the exhausts of diesel vehicles with various

- accumulated mileages. *Sci Total Environ*, 2019, 660: 188
- [11] Karavalakis G, Boutsika V, Stourmas S, et al. Biodiesel emissions profile in modern diesel vehicles. Part 2: Effect of biodiesel origin on carbonyl, PAH, nitro-PAH and oxy-PAH emissions. *Sci Total Environ*, 2011, 409(4): 738
- [12] Aldhaidhawi M, Chiriac R, Badescu V. Ignition delay, combustion and emission characteristics of diesel engine fueled with rapeseed biodiesel—a literature review. *Renewable Sustainable Energy Rev*, 2017, 73: 178
- [13] Zheng H J, Kang S C, Chen P F, et al. Sources and spatio-temporal distribution of aerosol polycyclic aromatic hydrocarbons throughout the Tibetan Plateau. *Environ Pollut*, 2020, 261: 114144
- [14] Jariyasopit N, Zimmermann K, Schrlau J, et al. Heterogeneous reactions of particulate matter-bound PAHs and NPAHs with $\text{NO}_3/\text{N}_2\text{O}_5$, OH radicals, and O_3 under simulated long-range atmospheric transport conditions: Reactivity and mutagenicity. *Environ Sci Technol*, 2014, 48(17): 10155
- [15] Wang W T, Jariyasopit N, Schrlau J, et al. Concentration and photochemistry of PAHs, NPAHs, and OPAHs and toxicity of $\text{PM}_{2.5}$ during the Beijing Olympic Games. *Environ Sci Technol*, 2011, 45(16): 6887
- [16] Li Z Y, Liu Y S, Jiang L J, et al. Research progress on adsorption purification technology of gaseous polycyclic aromatic hydrocarbons. *Chin J Eng*, 2018, 40(2): 127
(李子宜, 刘应书, 姜理俊, 等. 气相多环芳烃的吸附净化技术研究进展. *工程科学学报*, 2018, 40(2): 127)
- [17] Bandowe B A M, Meusel H. Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (nitro-PAHs) in the environment—a review. *Sci Total Environ*, 2017, 581-582: 237
- [18] Idowu O, Semple K T, Ramadass K, et al. Beyond the obvious: Environmental health implications of polar polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ Int*, 2019, 123: 543
- [19] Alves C A, Vicente A M, Custodio D, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives (nitro-PAHs, oxygenated PAHs, and azaarenes) in $\text{PM}_{2.5}$ from Southern European cities. *Sci Total Environ*, 2017, 595: 494
- [20] Alves C A, Vicente A M P, Gomes J, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their derivatives (oxygenated-PAHs, nitrated-PAHs and azaarenes) in size-fractionated particles emitted in an urban road tunnel. *Atmos Res*, 2016, 180: 128
- [21] Vicente E D, Vicente A M, Bandowe B A M, et al. Particulate phase emission of parent polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their derivatives (alkyl-PAHs, oxygenated-PAHs, azaarenes and nitrated PAHs) from manually and automatically fired combustion appliances. *Air Qual Atmos Health*, 2016, 9(6): 653
- [22] Shen G F, Xue M, Wei S Y, et al. Emissions of parent, nitrated, and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons from indoor corn straw burning in normal and controlled combustion conditions. *J Environ Sci*, 2013, 25(10): 2072
- [23] Huang B, Liu M, Bi X H, et al. Phase distribution, sources and risk assessment of PAHs, NPAHs and OPAHs in a rural site of Pearl River Delta region, China. *Atmos Pollut Res*, 2014, 5(2): 210
- [24] Wada M, Kido H, Kishikawa N, et al. Assessment of air pollution in Nagasaki city: Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitrated derivatives, and some metals. *Environ Pollut*, 2001, 115(1): 139
- [25] Kojima Y, Inazu K, Hisamatsu Y, et al. Influence of secondary formation on atmospheric occurrences of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles. *Atmos Environ*, 2010, 44(24): 2873
- [26] Lui K H, Bandowe B A M, Ho S S H, et al. Characterization of chemical components and bioreactivity of fine particulate matter ($\text{PM}_{2.5}$) during incense burning. *Environ Pollut*, 2016, 213: 524
- [27] Lu K B, Liu S X, Li Z G, et al. Particulate matter and particle-phase PAHs emission characteristics of the China IV diesel engine. *China Environ Sci*, 2016, 36(2): 376
(陆凯波, 刘双喜, 李振国, 等. 国IV柴油机颗粒物与颗粒态多环芳烃排放特征. *中国环境科学*, 2016, 36(2): 376)
- [28] Zheng X, Zhang S J, Wu Y, et al. Measurement of particulate polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from gasoline light-duty passenger vehicles. *J Clean Prod*, 2018, 185: 797
- [29] Agarwal A K, Singh A P, Gupta T, et al. Toxicity of exhaust particulates and gaseous emissions from gasohol (ethanol blended gasoline)-fuelled spark ignition engines. *Environ Sci Processes Impacts*, 2020, 22(7): 1540
- [30] Karavalakis G, Gysel N, Schmitz D A, et al. Impact of biodiesel on regulated and unregulated emissions, and redox and proinflammatory properties of PM emitted from heavy-duty vehicles. *Sci Total Environ*, 2017, 584-585: 1230
- [31] Wang X, Westerdahl D, Hu J N, et al. On-road diesel vehicle emission factors for nitrogen oxides and black carbon in two Chinese cities. *Atmos Environ*, 2012, 46: 45
- [32] Franco V, Kousoulidou M, Muntean M, et al. Road vehicle emission factors development: A review. *Atmos Environ*, 2013, 70: 84
- [33] Hao X W, Zhang X, Cao X Y, et al. Characterization and carcinogenic risk assessment of polycyclic aromatic and nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in exhaust emission from gasoline passenger cars using on-road measurements in Beijing, China. *Sci Total Environ*, 2018, 645: 347
- [34] Zheng X, Wu Y, Zhang S J, et al. Characterizing particulate polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from diesel vehicles using a portable emissions measurement system. *Sci Rep*, 2017, 7: 10058
- [35] Cao X Y, Hao X W, Shen X B, et al. Emission characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons from diesel trucks based on on-road measurements. *Atmos Environ*, 2017, 148: 190
- [36] Tong H, Kourchev I, Pant P, et al. Molecular composition of organic aerosols at urban background and road tunnel sites using ultra-high resolution mass spectrometry. *Faraday Discuss*, 2016, 189: 51
- [37] Zhao T, Yang L X, Huang Q, et al. $\text{PM}_{2.5}$ -bound polycyclic

- aromatic hydrocarbons (PAHs) and their derivatives (nitrated-PAHs and oxygenated-PAHs) in a road tunnel located in Qingdao, China: Characteristics, sources and emission factors. *Sci Total Environ*, 2020, 720: 137521
- [38] Fang X Z, Wu L, Zhang Q J, et al. Characteristics, emissions and source identifications of particle polycyclic aromatic hydrocarbons from traffic emissions using tunnel measurement. *Transp Res Part D-Transp Environ*, 2019, 67: 674
- [39] Harrison R M, Beddows D C S, Dall'Osto M. PMF analysis of wide-range particle size spectra collected on a major highway. *Environ Sci Technol*, 2011, 45(13): 5522
- [40] Wu Y, Yang L, Zheng X, et al. Characterization and source apportionment of particulate PAHs in the roadside environment in Beijing. *Sci Total Environ*, 2014, 470-471: 76
- [41] Khanal R, Furumai H, Nakajima F, et al. Carcinogenic profile, toxicity and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons accumulated from urban road dust in Tokyo, Japan. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2018, 165: 440
- [42] Xing W L, Zhang L L, Yang L, et al. Characteristics of PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons and nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons at a roadside air pollution monitoring station in Kanazawa, Japan. *Int J Environ Res Public Health*, 2020, 17(3): 805
- [43] Muñoz M, Haag R, Honegger P, et al. Co-formation and co-release of genotoxic PAHs, alkyl-PAHs and soot nanoparticles from gasoline direct injection vehicles. *Atmos Environ*, 2018, 178: 242
- [44] Liu Y, Wang S Y, Lohmann R, et al. Source apportionment of gaseous and particulate PAHs from traffic emission using tunnel measurements in Shanghai, China. *Atmos Environ*, 2015, 107: 129
- [45] Wang Q, Liu M, Yu Y P, et al. Characterization and source apportionment of PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from Shanghai city, China. *Environ Pollut*, 2016, 218: 118
- [46] Zhang Y J, Lin Y, Cai J, et al. Atmospheric PAHs in North China: Spatial distribution and sources. *Sci Total Environ*, 2016, 565: 994
- [47] Feng B H, Li L J, Xu H B, et al. PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Beijing: Seasonal variations, sources, and risk assessment. *J Environ Sci*, 2019, 77: 11
- [48] Jang E, Alam M S, Harrison R M. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air using positive matrix factorization and spatial distribution analysis. *Atmos Environ*, 2013, 79: 271
- [49] Li Q L, Wu J T, Zhang Y, et al. Effects of vehicle emissions on heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons pollution in road dust in Xinxiang. *Environ Sci*, 2019, 40(12): 5258
(李琦路, 吴锦涛, 张颖, 等. 新乡市机动车排放对道路灰尘中重金属与多环芳烃污染的影响. *环境科学*, 2019, 40(12): 5258)
- [50] Yang X S, Wang Z P, Song Y T. Study on source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulate at urban traffic trunks. *Environ Sci Technol*, 2004, 27(6): 50
(杨旭曙, 王正萍, 宋艳涛. 城市交通干道区颗粒物中多环芳烃的源解析研究. *环境科学与技术*, 2004, 27(6): 50)
- [51] Wang C, Zhang L L, Dao X, et al. Pollution characteristics and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates of Beijing-Tianjin-Hebei Region, China. *China Environ Sci*, 2015, 35(1): 1
(王超, 张霖琳, 刀谓, 等. 京津冀地区城市空气颗粒物中多环芳烃的污染特征及来源. *中国环境科学*, 2015, 35(1): 1)
- [52] Yin H, Xu L Y. Comparative study of PM₁₀/PM_{2.5}-bound PAHs in downtown Beijing, China: Concentrations, sources, and health risks. *J Clean Prod*, 2018, 177: 674
- [53] Pratt G C, Herbrandson C, Krause M J, et al. Measurements of gas and particle polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air at urban, rural and near-roadway sites. *Atmos Environ*, 2018, 179: 268
- [54] Gaga E O, Ari A. Gas-particle partitioning and health risk estimation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at urban, suburban and tunnel atmospheres: Use of measured EC and OC in model calculations. *Atmos Pollut Res*, 2019, 10(1): 1
- [55] Spezzano P, Picini P, Cataldi D. Gas- and particle-phase distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in two-stroke, 50-cm³ moped emissions. *Atmos Environ*, 2009, 43(3): 539
- [56] Zhu L Z, Wang J, Du Y, et al. Research on PAHs: fingerprints of vehicle discharges. *Environ Sci*, 2003, 24(3): 26
(朱利中, 王静, 杜焯, 等. 汽车尾气中多环芳烃(PAHs)成分谱图研究. *环境科学*, 2003, 24(3): 26)
- [57] Demir T, Yenisoy-Karakas S, Karakas D. PAHs, elemental and organic carbons in a highway tunnel atmosphere and road dust: Discrimination of diesel and gasoline emissions. *Build Environ*, 2019, 160: 106166
- [58] Cui M, Chen Y J, Tian C G, et al. Chemical composition of PM_{2.5} from two tunnels with different vehicular fleet characteristics. *Sci Total Environ*, 2016, 550: 123
- [59] Keyte I J, Albinet A, Harrison R M. On-road traffic emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxy- and nitro-derivative compounds measured in road tunnel environments. *Sci Total Environ*, 2016, 566-567: 1131
- [60] Wang J M, Jeong C H, Zimmerman N, et al. Real world vehicle fleet emission factors: Seasonal and diurnal variations in traffic related air pollutants. *Atmos Environ*, 2018, 184: 77
- [61] Zielinska B, Sagebiel J, Arnott W P, et al. Phase and size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel and gasoline vehicle emissions. *Environ Sci Technol*, 2004, 38(9): 2557
- [62] Zhao T. *Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Their Derivatives (NPAHs, OPAHs) in PM_{2.5} Emitted from Motor Vehicles* [Dissertation]. Jinan: Shandong University, 2020
(赵彤. 机动车排放PM_{2.5}中多环芳烃(PAHs)及其衍生物(NPAHs, OPAHs)污染特征研究[学位论文]. 济南: 山东大学, 2020)
- [63] Ge Y S, Ding Y, Yin H. Research status of real driving emission measurement system for vehicles. *J Autom Saf Energy*, 2017, 8(2): 111
(葛蕴珊, 丁焰, 尹航. 机动车实际行驶排放测试系统研究现状. *汽车安全与节能学报*, 2017, 8(2): 111)

- [64] Huang H J, Cai C Y, Yu S Y, et al. Emission behaviors of nitro- and oxy-polycyclic aromatic hydrocarbons during pyrolytic disposal of electronic wastes. *Chemosphere*, 2019, 222: 267
- [65] Zhao T, Yang L X, Huang Q, et al. PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and nitrated-PAHs (NPAHs) emitted by gasoline vehicles: Characterization and health risk assessment. *Sci Total Environ*, 2020, 727: 138631
- [66] Lammel G, Kitanovski Z, Kukucka P, et al. Oxygenated and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air-levels, phase partitioning, mass size distributions, and inhalation bioaccessibility. *Environ Sci Technol*, 2020, 54(5): 2615
- [67] Ma L X, Li B, Liu Y P, et al. Characterization, sources and risk assessment of PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and nitrated PAHs (NPAHs) in Harbin, a cold city in Northern China. *J Clean Prod*, 2020, 264: 121673
- [68] Albinet A, Leoz-Garziandia E, Budzinski H, et al. Nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys - Part 1: Concentrations, sources and gas/particle partitioning. *Atmos Environ*, 2008, 42(1): 43
- [69] Wei S L, Huang B, Liu M, et al. Characterization of PM_{2.5}-bound nitrated and oxygenated PAHs in two industrial sites of South China. *Atmos Res*, 2012, 109-110: 76
- [70] Li W, Shen G F, Yuan C Y, et al. The gas/particle partitioning of nitro- and oxy-polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Northern China. *Atmos Res*, 2016, 172-173: 66
- [71] Harner T, Bidleman T F. Octanol-air partition coefficient for describing particle/gas partitioning of aromatic compounds in urban air. *Environ Sci Technol*, 1998, 32(10): 1494
- [72] Ringuet J, Albinet A, Leoz-Garziandia E, et al. Reactivity of polycyclic aromatic compounds (PAHs, NPAHs and OPAHs) adsorbed on natural aerosol particles exposed to atmospheric oxidants. *Atmos Environ*, 2012, 61: 15
- [73] Zhang J M, Yang L X, Mellouki A, et al. Diurnal concentrations, sources, and cancer risk assessments of PM_{2.5}-bound PAHs, NPAHs, and OPAHs in urban, marine and mountain environments. *Chemosphere*, 2018, 209: 147
- [74] Zhao J B, Zhang J, Sun L N, et al. Characterization of PM_{2.5}-bound nitrated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air of Langfang during periods with and without traffic restriction. *Atmos Res*, 2018, 213: 302
- [75] Reisen F, Arey J. Atmospheric reactions influence seasonal PAH and nitro-PAH concentrations in the Los Angeles Basin. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(1): 64
- [76] Lin Y, Qiu X H, Ma Y Q, et al. A novel approach for apportionment between primary and secondary sources of airborne nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs). *Atmos Environ*, 2016, 138: 108
- [77] Ozaki N, Takemoto N, Kindaichi T. Nitro-PAHs and PAHs in atmospheric particulate matters and sea sediments in Hiroshima Bay Area, Japan. *Water Air Soil Pollut*, 2010, 207(1-4): 263
- [78] Ratcliff M A, Dane A J, Williams A, et al. Diesel particle filter and fuel effects on heavy-duty diesel engine emissions. *Environ Sci Technol*, 2010, 44(21): 8343
- [79] Zimmerman N, Wang J M, Jeong C H, et al. Assessing the climate trade-offs of gasoline direct injection engines. *Environ Sci Technol*, 2016, 50(15): 8385
- [80] Miersch T, Czech H, Stengel B, et al. Composition of carbonaceous fine particulate emissions of a flexible fuel DISI engine under high velocity and municipal conditions. *Fuel*, 2019, 236: 1465
- [81] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of China. GB18351—2017 *Ethanol Gasoline for Motor Vehicles* (E10). Beijing: Standards Press of China, 2017 (中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB18351—2017车用乙醇汽油(E10). 北京: 中国标准出版社, 2017)
- [82] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of China. GB17930—2016 *Gasoline for Motor Vehicles*. Beijing: Standards Press of China, 2017 (中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB17930—2016车用汽油. 北京: 中国标准出版社, 2016)
- [83] Ahmed T M, Bergvall C, Westerholm R. Emissions of particulate associated oxygenated and native polycyclic aromatic hydrocarbons from vehicles powered by ethanol/gasoline fuel blends. *Fuel*, 2018, 214: 381
- [84] Storey J M, Barone T, Norman K, et al. Ethanol blend effects on direct injection spark-ignition gasoline vehicle particulate matter emissions. *SAE Int J Fuels Lubr*, 2010, 3(2): 650
- [85] Suarez-Bertoa R, Zardini A A, Keuken H, et al. Impact of ethanol containing gasoline blends on emissions from a flex-fuel vehicle tested over the Worldwide Harmonized Light duty Test Cycle (WLTC). *Fuel*, 2015, 143: 173
- [86] Su H B, Lin H L, Li F, et al. Mechanism study and analysis on emission reduction of pollutants with ethanol gasoline. *Chin J Environ Eng*, 2015, 9(2): 823 (苏海波, 林海龙, 李凡, 等. 乙醇汽油对减少机动车污染排放的机理研究与分析. *环境工程学报*, 2015, 9(2): 823)
- [87] Griffin R J, Cocker D R, Seinfeld J H. Incremental aerosol reactivity: Application to aromatic and biogenic hydrocarbons. *Environ Sci Technol*, 1999, 33(14): 2403
- [88] Odum J R, Jungkamp T P W, Griffin R J, et al. The atmospheric aerosol-forming potential of whole gasoline vapor. *Science*, 1997, 276(5309): 96
- [89] Muñoz M, Heeb N V, Haag R, et al. Bioethanol blending reduces nanoparticle, PAH, and alkyl- and nitro-PAH emissions and the genotoxic potential of exhaust from a gasoline direct injection flex-fuel vehicle. *Environ Sci Technol*, 2016, 50(21): 11853
- [90] de Abrantes R, de Assunção J V, Pesquero C R, et al. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from gasohol and ethanol vehicles. *Atmos Environ*, 2009, 43(3): 648