柴油车排放烟羽中细颗粒物变化特征研究

（申请清华大学工学博士学位论文）

培 养 单 位： 环境学院

学　　科： 环境科学与工程

研 究 生： 申 现 宝

指 导 教 师： 贺 克 斌　教　授

二〇一五年一月

Study on Variation Characteristics of Fine Particles in Diesel Vehicles Exhaust Plume

Dissertation Submitted to

Tsinghua University

in partial fulfillment of the requirement

for the degree of

Doctor of Philosophy

in

Environmental Science and Engineering

by

Shen Xianbao

Dissertation Supervisor: Professor He Kebin

January, 2015

摘 要

二次有机气溶胶（SOA）是大气 $PM_{2.5}$ 的重要组成部分，其数值模拟结果与实际观察结果相比尚存在数量级的低估。柴油车排放烟羽中近排放口区域存在快速反应过程，生成大量的二次颗粒物，而现有空气质量模型的化学机制还没有包括快反应过程。由于柴油车对机动车排放 $PM_{2.5}$ 的贡献超过 90%，因此研究柴油车烟羽中的二次颗粒物生成过程，对减少 SOA 模拟值与观测值间的差异，有十分重要的意义。本研究搭建了机动车尾气烟羽沿程多点采样测试系统，对三类国 III 柴油车进行了烟羽沿程排放采样，分析了其近排放口区域烟羽中细颗粒物质量浓度及其组分沿程变化特征，并与车载测试结果进行全面对比，对 SOA 低估的原因进行了定性分析与定量估算。

研究结果表明：（1）搭建的尾气烟羽沿程多点采样系统可靠，可以准确采集近排放口区域尾气烟羽。（2）柴油车尾气排放后，烟羽中 $PM_{2.5}$ 随距离增加逐渐增加，说明柴油车尾气烟羽中存在二次颗粒物生成过程。烟羽 $PM_{2.5}$ 中 EC 基本保持不变，OC、TC 均随距离增加而增加，说明柴油车烟羽中存在 SOC（二次有机碳）生成过程，距离尾气管口越远，SOC 生成越多。NH_4^+，NO_3^-和 SO_4^{2-}在烟羽中均随距离增加而增加，说明柴油车尾气烟羽中存在 SNA（二次无机气溶胶）生成过程。测试区域烟羽中，NH_4^+主要与 NO_3^-结合，其比例随稀释比增加逐渐降低，与 SO_4^{2-}结合的比例随稀释比增加而逐渐升高。（3）SOC 对已知二次细颗粒物的贡献平均为 76%，远远超过 SNA 的贡献（24%），说明测试区域烟羽中 SOC 生成对已解析的二次细颗粒物生成起主导作用。并且二次颗粒物的生成过程并不会一直持续。（4）车载测试测结果高于烟羽测试中尾气管口的测试结果，说明车载测试结果高估一次细颗粒物；高估的比例与车载测试的稀释比相关。车载测试 $PM_{2.5}$ 结果与相似稀释比的烟羽测试结果相比略低，原因除车载测试的瞬时稀释比是变化的外，另一个是车载测试的稀释空气是洁净空气，而烟羽的稀释空气是大气，大气中含有的颗粒物可能促进新颗粒物生成，并为半挥发性有机物冷凝提供介质表面。（5）车载测试结果高于烟羽测试尾气管口结果，而低于烟羽测试末端结果，导致 SOA 低估的原因有 2 个：原因 1 为车载测试结果将烟羽中生成的 SOA 被计入 POA 的部分（约有车载测试确定的 POA 值的 32-53%）；原因 2 为数值模拟中丢失的烟羽中生成的 SOA（至少约有车载测试确定的 POA 值的 39%）。

关键词： 柴油车；烟羽；细颗粒物；组分；变化特征

Abstract

Secondary Organic Aerosol (SOA) is an important component of fine-particle ($PM_{2.5}$) mass throughout the atmosphere, SOA simulated by model may underestimate more than 10 times compared with the actually measured value. There is a quick reaction process in the area near the exhaust gas discharge outlet when the vehicle emissions exhaust into the air. A large number of secondary particles were producted in this process, but has not included in the existing air quality model. As the diesel vehicles contribute more than 90% $PM_{2.5}$ emissions of motor vehicles, so it is of great significance to study formation process of secondary particles for reducing the difference of SOA between simulated values and observed values. A new multipoint sampling system were established, which is suit to study the exhaust plume near the exhaust gas discharge outlet. The three kinds of diesel vehicles were studied using this multipoint sampling system. The variation characteristics of $PM_{2.5}$ mass concentration and its component in diesel exhaust plume were analyzed and compared with the on-board test results. The cause of underestimating SOA was carried on the qualitative analysis and quantitative estimation.

The results show that: (1) motor vehicle exhaust multipoint sampling system is reliable, can accurately capture nearly exhaust plume discharge outlet area. (2) The $PM_{2.5}$ emissions gradually increase with the distance, when the motor vehicle exhaust emissions into the air, explained the process of production of secondary particles existed in the plume. Elemental Carbon (EC) emissions were basically unchanged, Orangic Carbon (OC) and Total carbon (TC) increase with the increase of distance, explained the generation process Secondary Organic Carbon (SOC) existed in the motor vehicle exhaust plume. The farther distance exhaust nozzle, the more SOC generated. The NH_4^+， NO_3^- and SO_4^{2-} emissions increased with the increasing of distance, illustrated the formation process of SNA(Sulfate, Nitrate, Ammounium) existed in the motor vehicle exhaust plume. The NH_4^+ mainly unites with NO_3^- in the plume of test area, the proportion of NH_4^+ uniting with NO_3^- is decreasing with the increasing of dilution ratio, on the contrary, the proportion of NH_4^+ uniting with SO_4^{2-} is increasing with the increasing of dilution ratio. (3) The averaged contribution of SOC to the known secondary $PM_{2.5}$ is 76%, far

more than the contribution of SNA (24%), explained the generate process of SOC plays a leading role in generate process of secondary $PM_{2.5}$. The generation process of secondary particles will not always continue. (4) The results of on-road test were above the results of exhaust nozzle in plume test, the results of on-road test overestimated the primary particulate. The more overestimating, the higher dilution ratio in on-road test. The on-road tesults tested by PEMS was slightly lower than results for plume test with the similar dilution ratio, the first reason of this phenomenon was that the dilution ratio in on-road test was always changing; The second was that the on-road test dilution air was clean air, but atmosphere for plume test, the particle in atmosphere may promoted new particle generated and provide medium surface for condensation. (5) There are two reasons to the underestimate of SOA, first is that part of the SOA will be treated as POA (about 32-53% POA which was determined by on-road test). Second, vehicle on-road test results contains only part of the secondary particles in the plume, the other part of SOA formed in the plume are lack (about 39% POA which was determined by on-road test).

Keywords: Diesel Vehicles; Plume; Fine particles; Component; Variation characteristics

目 录

第 1 章 绪论 1
1.1 研究背景 1
1.1.1 有机气溶胶数值模拟的不确定性 1
1.1.2 机动车排放与有机气溶胶不确定性关系 3
1.2 机动车排放测试方法研究进展 5
1.2.1 隧道测试 5
1.2.2 遥感测试 7
1.2.3 车载测试 8
1.2.4 移动实验室跟踪测试 9
1.2.5 不同在路测试方法对比 10
1.3 机动车尾气烟羽测试研究进展 11
1.3.1 机动车尾气的烟羽过程 11
1.3.2 移动实验室跟踪测试烟羽中颗粒物研究进展与不足 13
1.3.3 烟羽中新颗粒物生成情况研究进展与不足 15
1.4 研究目的和意义 19
1.5 研究内容与技术路线 20
第 2 章 采样测试系统的搭建与调试 22
2.1 机动车烟羽排放测试系统的设计 22
2.2 机动车烟羽排放测试系统的搭建 25
2.2.1 单路采样系统构成 25
2.2.2 烟羽测试系统中仪器 26
2.3 样品采集后实验室分析方法 31
2.3.1 机动车尾气中颗粒物中碳质组分 31
2.3.2 机动车尾气颗粒物中无机离子 31
2.3.3 颗粒物样品称重 32
2.4 质量保证 32
2.5 本章小结 33
第 3 章 柴油车烟羽中细颗粒物及其组分变化特征 35
3.1 引言 35

3.2 测试信息 35
3.2.1 测试车辆选择 35
3.2.2 测试路线 36
3.2.3 采样测试系统现场安装 37
3.3 测试结果与数据初步处理 38
3.3.1 数据同步 38
3.3.2 烟羽准确采集判定 40
3.3.3 稀释比 43
3.4 尾气烟羽中 $PM_{2.5}$ 变化特征 46
3.4.1 $PM_{2.5}$ 相对因子变化特征 46
3.4.2 $PM_{2.5}$ 中碳质组分相对因子变化特征 50
3.4.3 $PM_{2.5}$ 中离子相对因子变化特征 56
3.5 烟羽中二次颗粒物生成情况分析 63
3.5.1 二次细颗粒物的生成过程中的主导者 63
3.5.1 烟羽中二次细颗粒物生成过程分析 65
3.6 本章小结 66

第 4 章 烟羽测试与车载测试结果对比分析 68
4.1 引言 68
4.2 柴油车车载排放测试 71
4.2.1 柴油车车载排放测试系统 71
4.2.2 测试信息 74
4.3 烟羽测试与车载测试结果对比 77
4.3.1 $PM_{2.5}$ 相对因子对比分析 77
4.3.2 $PM_{2.5}$ 中碳质组分对比分析 81
4.3.3 $PM_{2.5}$ 中主要离子对比分析 85
4.4 快反应过程对车载测试颗粒物排放因子的影响 89
4.5 本章小结 91

第 5 章 SOA 低估原因的定性分析和定量估算 93
5.1 引言 93
5.2 SOA 的定义 93
5.3 SOA 低估原因的定性分析 95
5.4 SOA 低估原因的定量估算 97

5.4.1 SOA 低估原因 1 的定量估算 97
5.4.2 SOA 低估原因 2 的定量估算 100
5.5 不确定性分析 101
5.6 本章小结 102
第 6 章 结论与建议 104
6.1 结论 104
6.2 建议 105
参考文献 107
致 谢 119
声 明 120
附录 A 测试车辆信息 121
个人简历、在学期间发表的学术论文与研究成果 123

第1章 绪论

1.1 研究背景

在中国，近年来城市灰霾现象日益加重，颗粒物污染问题已经不仅仅是科学研究热点，也是全社会关注的热点。大气颗粒物对人体健康，大气能见度，酸沉降，降水以及全球气候变化等均有不同程度的影响。大量的病理学研究表明长期或短期暴露在颗粒物与多种健康指示如就诊率，肺活量降低，呼吸系统发病率、病症加剧和死亡率等之间有很大的关系。悬浮在空气中的颗粒物通过散射和消光作用对光在大气中的传播产生干扰而导致能见度降低。大气颗粒物通过参与云中的微物理过程来改变降水的分布和强度。大气颗粒物中的铵盐和碳酸钙等碱性组分可以降低酸沉降的酸度。大气颗粒物不仅通过吸收和散射太阳辐射以及吸收地表辐射而直接影响气候，而且可以通过改变云的微物理、光学特征以及降水效率间接改变气候 (贺克斌等 2011)。

1.1.1 有机气溶胶数值模拟的不确定性

有机气溶胶（OA）是大气中细颗粒的重要组成部分，可以达到 20-90% (Kanakidou et al., 2005)，而且在北半球普遍存在 (Zhang et al., 2007)。有机气溶胶来源既有自然源，也有人为源。研究者把直接排放到大气中的有机气溶胶称为一次有机气溶胶（POA）；把通过物理化学变化而形成的有机气溶胶称为二次有机气溶胶（SOA）。POA 主要来自化石燃料燃烧，森林大火等，SOA 主要来自大气中气态前体物的氧化反应 (Seinfeld et al., 2003)。大气观察时，OA 中 POA 和 SOA 的量不能直接测量出来，研究者用间接方法来估算 POA，例如用 OC/EC 比值法来估算 SOA。OA 的整体定量比较困难，研究者通常用以 OA 中的碳含量来表征，一般用二次有机碳（Secondary Organic Carbon， SOC）的含量来表征 SOA。Zhang 等(2007) 利用 AMS（Aerosol Mass Spectrometer）将 OA 划分成 HOA（Hydrocarbon-like OA）和 OOA（Oxygenated OA），HOA 和 OOA 一定程度上可以较好的分别代表 POA 和 SOA，研究结果表明全球 14 个城市（包括北京）OA 中 OOA 的比例平均为 63%，11 个乡村采样点的 OA 中 OOA 的平均比例为 95%。其他研究（Jimenez et al., 2009）结果也表明，城市中 OOA 对 OA 的贡献超过 50%。这些研究结果表明 SOA 是 OA 的主要组成部分。

由于对 OA 在大气中的形成和演变认识，以及测量等方面的不足，导致模型在模拟 OA 方面有很大的不确定性(Goldstein and Galbally, 2007)，特别是对于 SOA，如图 1-1，不同研究者估算全球 SOA 来源清单的范围为 12-1820Tg/year, 差异较大，SOA 清单估算结果的巨大差异也反映出对 SOA 认识的不足。

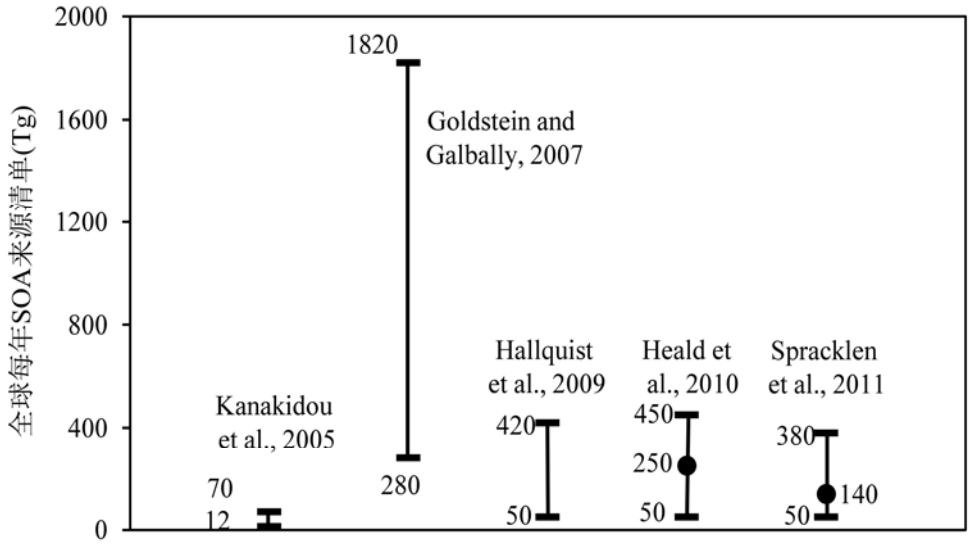

图 1-1 文献中全球 SOA 来源清单

在污染地区传统的模型对 SOA 的低估可能达到 2-10 倍 (Heald et al., 2005; Volkamer et al., 2006)。Spracklen 等(2011) 将 SO_4^{2-}、OA、HOA 以及 OOA 的模拟值与观察值进行对比，如图 1-2 所示，由图可知，数值模拟结果虽然比较准确的模拟了 SO_4^{2-}，但是低估了 OA 值，OA 的观察值最高为模拟值的 10 倍；严重低估了 OOA， OOA 的模拟值与观察值相比最高可低估 100 倍，对 HOA 的低估远小于 OOA，甚至在郊区对 HOA 有一定的高估。导致数值模拟时 OA 低估的主要原因是部分 OA 没有被包括在现有的模拟过程中，这部分 OA 中包括低估的 POA 和数值模拟中未包括的 SOA 生成部分。OOA 的低估比例高于 OA 的低估比例，可能是由于 OA 中 POA 和 SOA 的分割误差导致的，如果数值模拟时将一部分观察结果认为的 SOA 计为 POA，那么就会导致 SOA 低估，但是并不会导致 OA 的低估。

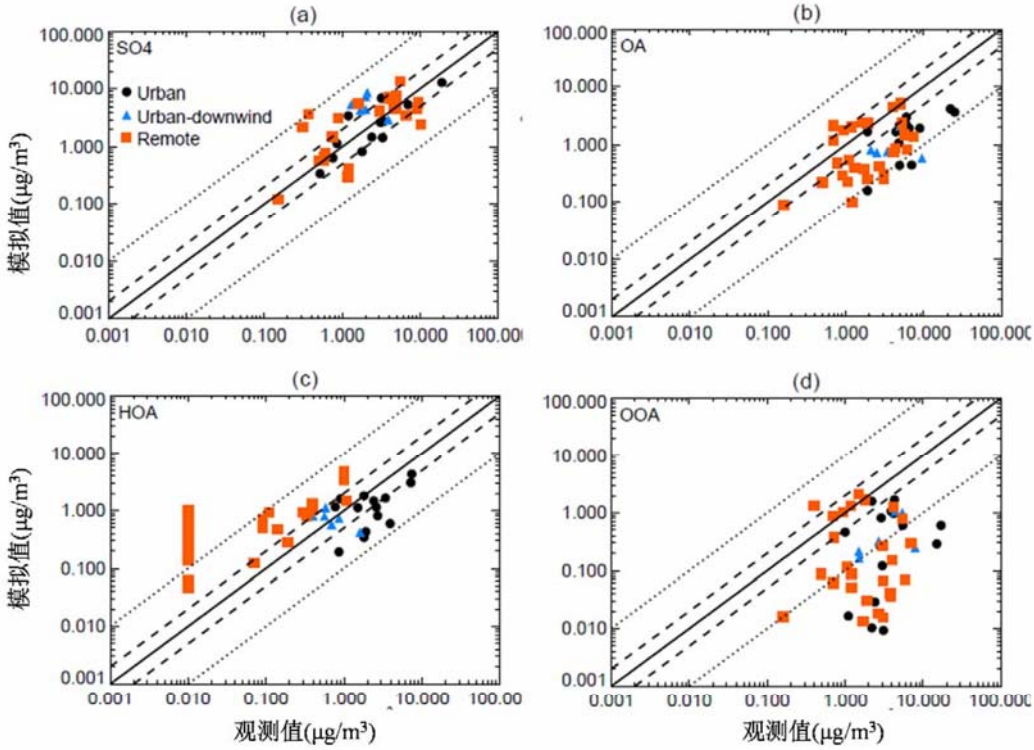

图 1-2 SO_4^{2-}，OA，HOA 以及 OOA 模拟值与观察值的对比(Spracklen et al., 2011)
注：1:1 线（实线），2:1 线（点划线），10:1 线（虚线）

SOA 模型模拟值与观测值的差异可能原因如下：

1）未识别的前体物还没有包括在已有的模型中，包括半挥发性有机物(SVOC)和中间挥发性有机物(IVOC) (Goldstein et al., 2007; Ronbinson et al., 2007; de Gouw et al., 2011)。

2）模型中已有的前体物可能产生更多的 SOA(Tsimpidi et al., 2010)。

3）云中和颗粒物中水相化学反应(Ervens et al., 2008)。

4）气态物质的非均相吸收 (Volkamer et al., 2007)。

5）目前对 SOA 和 POA 界定存在误差 (Cheng et al., 2011)。

6）在污染严重的地区，污染物可能增加自然源排放产生的 SOA(Hoyle et al., 2011)。

7）目前的一次气溶胶和已知二次气溶胶前体物的排放清单存在很大的不确定性(Kanakidou et al., 2005)。

1.1.2 机动车排放与有机气溶胶不确定性关系

机动车已经成为城市污染的主要来源(中国人民共和国环境保护部，2011)。

Chow 等（2011）计算了机动车 BC 和 OC 排放清单，结果表明在路汽油车对 BC 和 OC 的贡献分别为 6-38%，24-75%，在路重型柴油车对 BC 和 OC 的贡献分别是 33-74%，20-47%。柴油车尾气光氧化过程形成的 SOA 的 AMS 特征谱和在实际大气中观测到的含氧有机气溶胶(OOA) 特征谱十分相似。并且如图 1-3 所示，柴油车尾气的光氧化反应迅速产生大量的 SOA，但是根据已知气态前体物和反应路径模拟得到的 SOA 浓度还不足观测值的 10% (Robinson et al., 2007)。实验数据表明机动车尾气很多种类 SOA 前体物对大气中 SOA 的形成有很大的贡献，但是这些前体物还没有被识别，而且这些前体物的排放量还很大。因此研究机动车尾气排放的 POA 和形成的 SOA 对减少观察值和模型模拟值之间的差异有重要的意义。

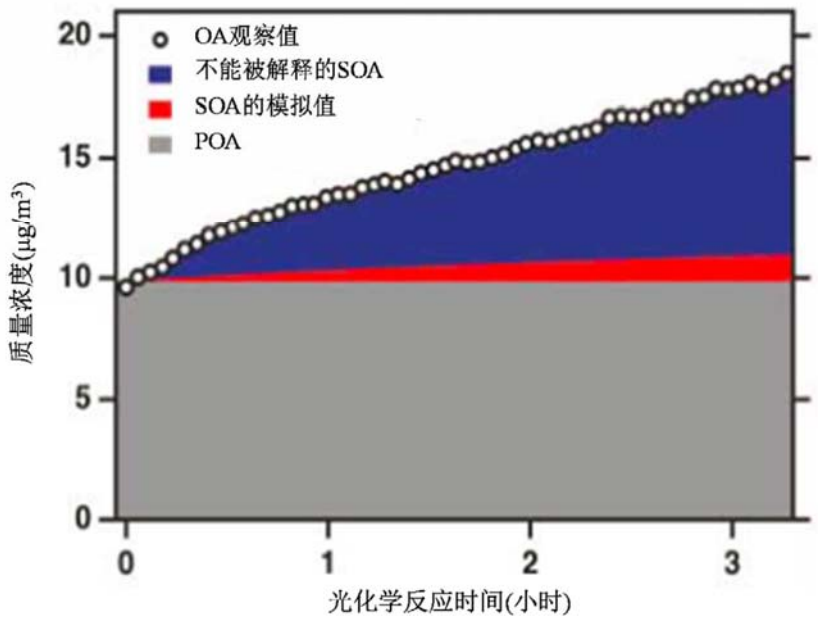

图 1-3 柴油车尾气的光氧化过程 (Robinson et al., 2007)

机动车尾气排放到空气中后，经过大气过程，机动车排放的气态前体物通过光化学反应生成二次颗粒物，机动车排放的一次颗粒物和生成二次颗粒物组成一个复杂的混合体被我们观测到。在大气观察的过程中，研究人员不能直接区分是一次或者二次颗粒物，只能利用 OC/EC 比值法等间接方法区分一次和二次颗粒物。研究人员主要通过烟雾箱实验研究尾气的大气过程，并将研究结果整合进空气质量模型。研究人员对机动车排放研究的过程则是首先利用机动车排放测试获取排放因子，进而利用机动车排放因子以及活动水平计算排放清单，将排放清单作为参数输入空气质量模型，计算得到大气中颗粒物浓度。而目前存在的主要问题是，数值

模拟得到的 OA 值与观察结果相比存在严重低估，特别是对于 SOA，模拟结果存在数量级的低估。法规中规定的机动车颗粒物排放是指机动车尾气经净化的空气稀释后，温度不超过 325K（52℃），在规定的过滤介质上收集的所有物质。但是 Mathis 等(2004)研究发现稀释温度、稀释比、停留时间，相对湿度对尾气中颗粒物形成有重要影响，而且尾气中有机化合物也可能起了很重要的作用。机动车在实际的行驶过程中尾气是直接排放到空气中，这与目前的测试条件有一定的不同，就稀释比而言，稀释系统的稀释比范围基本在 1-2000，而直接排放到大气中的稀释比可以达到 20000 (Robinson et al., 2007)。稀释系统采用的是净化后的空气，而实际空气的污染物本底浓度很高，这也会对颗粒物的形成和生长产生一定的影响。总之机动车尾气排放到空气中时，由于大气条件不同以及急剧稀释，导致温度，压强，等一系列参数发生的很大变化，是一个剧烈的变化过程，在这个过程中，存在新颗粒物的生成过程，但是对此过程中颗粒物的变化情况研究还很少，而且在目前的空气质量和化学传输模型中还没有考虑此过程。

本研究将柴油车近排放口区域尾气烟羽中 $PM_{2.5}$ 作为研究对象，通过烟羽排放测试，研究柴油车近排放口区域尾气烟羽中 $PM_{2.5}$ 及其组分变化特征，并与车载测试结果对比，分析 SOA 被低估的原因，为提高数值模拟的准确性提供实验依据。

1.2 机动车排放测试方法研究进展

上世纪 60 年代，国外研究人员已经开始进行机动车污染控制研究，由于对机动车污染认识程度的逐渐提高，更多国家的研究人员开始进行以机动车排放测试为基础的机动车污染控制研究。机动车排放测试方法分为实验室测试方法和在路（on-road）测试方法，实验室测试方法主要指台架测试，是指在实验室利用转鼓或发动机台架对机动车在标准工况（FTP75，ECE15+EUDC）或者指定工况（城市合成工况）下的排放情况进行测试，分为整车台架和发动机台架 2 种。由于台架测试无法反映机动车在实际行驶过程中的真实排放，会对机动车的实际排放水平造成严重低估（De Vlieger，1997；Lenaers and De Vlieger，1997；De Vlieger et al.，2000）。在路（on-road）测试方法包括隧道（tunnel）测试，遥感 (remote sensing) 测试，车载排放测试(PEMS)和移动实验室跟踪（Mobile Laboratory Chasing）测试方法。

1.2.1 隧道测试

因为隧道内除机动车外没有其他污染源，所以通过隧道入口和出口空气中污染物的浓度差，以及同一时间通过隧道的车辆类型和数量的统计、可以计算得到隧

道内各种污染物浓度与通过隧道车辆间的关系，进而获得分类型车辆的平均排放因子或者车队的平均排放因子（Pierson et al., 1996）。表 1-1 给出了隧道测试从 20 世纪 70 年代末至今的发展过程中，在测试地域，测试内容，测试技术，排放因子计算方法，以及应用方面的研究进展情况。隧道测试在测试机动车排放因子方面应用地域比较广泛，在美国(Gillies et al., 2001； Gertler et al., 2002； Mcgaughey et al., 2004；Geller et al., 2005；Landis et al., 2007)、欧洲（Wingfors et al., 2001; Laschober et al., 2004; Kristensson et al., 2004）、中国北京(王玮等，2001)、广州(Huang et al., 2006; He et al., 2008)，深圳（He et al., 2006）、香港(Cheng et al., 2006)以及台湾(Chiang et al., 2007)等地方都有应用，而测试内容也在逐渐丰富，从开始时的常规气态污染物（NO_X+CO+HC）（Pierson et al., 1996）以及颗粒物（$PM_{2.5}$+PM_{10}+TSP）(Gillies et al., 2001; Jamrisk et al., 2004)，到颗粒物中的组分（OC、EC、元素、离子）(Laschober et al., 2004; Chiang and Huang, 2009)和 VOC(付琳琳等, 2005; Hwa et al., 2002; Ho et al., 2007)的组分，也有测试一些非常规污染物，例如 PAH(Ho et al., 2009)、金属（Sternbeck et al., 2002; Limbeck et al., 2007）、氯氟烃(Stemmler et al., 2004)和 二噁英（Chang et al., 2004）等。采样技术也从采样后实验室分析发展到在线实时监测(Grieshop et al., 2006)。该测试方法在计算排放因子（Chang et al., 2009），校验模型（John et al., 1999），排放趋势研究(Stemmler et al., 2005)，排放特征(Grieshop et al., 2006)研究等方面均有应用。

表 1-1 隧道测试研究进展

项目	内容
时间	上世纪 70 年代末----至今
地域	美国（Fort McHenry, Los Angeles, San Francisco, etc.）； 欧洲（瑞典，瑞士，奥地利，挪威等） 中国（北京，广州，深圳，香港，台湾等）
内容	NO_X+CO+HC+$PM_{2.5}$+PM_{10}+TSP+OC+EC+VOC(individual) +PAH+O_3+颗粒物中元素，离子+金属+氯氟烃等
技术	采样后实验室分析-----实时监测
计算方法	基于里程排放因子-----基于油耗排放因子
应用	计算排放因子；校验模型；排放趋势研究；排放特征研究；

通过分析隧道测试方法可知，隧道测试时，机动车尾气排放后，先与隧道中空气进行混合，经过一段时间反应然后被观察到的，如果烟羽中存在新颗粒物生成过

程，就可能导致隧道测试的颗粒物排放因子大于机动车直接排放的颗粒物。

1.2.2 遥感测试

遥感测试时，机动车尾气中 CO、HC、NO_X 和 $PM_{2.5}$ 浓度利用 NDIR（非分散红外分析法）和 NDUV （非分散紫外分析法）等光学测量方法测得，并通过质量平衡方法计算其排放因子。自从 1987 年美国丹佛大学首次利用红外遥测设备测试 CO 和 HC 排放因子后（Pokharel et al., 2002），遥感测试方法得到很大发展，表 1-2 给出了遥感测试研究进展，从 1987 年丹佛以后，在芝加哥、洛杉矶（Pokharel et al., 2003）、华盛顿州（Burgard et al., 2009）、拉斯维加斯（Mazzoleni et al., 2004）、奥马哈、澳大利亚、墨西哥(Aguilar et al., 2009)、欧洲（Ekstrom et al., 2004）、香港(Ning and Chan, 2007)、杭州(Guo et al., 2007a)、北京(周昱等，2005)等城市也都进行了遥感测试。测试内容也从仅仅可以测试 CO 和 HC，发展到可以测试 NO_X(Popp et al., 1999)，再到可以测试 $PM_{2.5}$（Mazzoleni et al., 2004）以及 NH_3 和 SO_2（Burgar et al., 2006）。计算方法也从回归分析法到燃油排放碳平衡法(Kuhns et al., 2004; Chan et al., 2007)。遥感测试在计算排放因子(Ning and Chan, 2007)、排放清单计算(Guo et al., 2007a)、排放污染变化趋势(Schifter et al., 2008; Pokharel et al., 2003)、I/M 制度实施效果评估(Corley et al., 2003)、机动车在路实时监测(Corley et al., 2003)、高排放车筛选(Zeng et al., 2007)、模型开发校验(Guo et al., 2007b)等方面都有应用。遥感测试不是直接采集尾气进行测量，而测量的是尾气排放到空气中后经过一定稀释的尾气，如果烟羽中存在新颗粒物的生成过程，那么烟羽测试结果也可能高于机动车真实的排放情况。

表 1-2 遥感测试研究进展

项目	内容
时间	1987 年----至今
地域	丹佛、芝加哥、洛杉矶、加州、拉斯维加斯、奥马哈、澳大利亚、墨西哥、瑞典、香港、杭州、北京、天津、南京、广州等
内容	NO_X+CO+HC+$PM_{2.5}$
技术	NDIR+NDUV+LIDAR
计算方法	回归分析法+燃油排放碳平衡法
应用	计算排放因子；排放规律研究；排放清单计算，排放变化趋势；I/M 制度实施效果评估；机动车在路实时监测；高排放车筛选；模型开发校验

1.2.3 车载测试

车载测试方法又称 PEMS 技术，在实际道路正常行驶的车辆上安装便携式测试系统，该系统可以获取被测车辆在实际行驶过程中的速度、尾气温度、湿度等参数以及尾气中各污染物的浓度，进而计算机动车实际行驶过程中的排放因子。表 1-3 给出了车载测试技术的研究进展，车载测试技术从上世纪 90 年代发展至今， 在欧美(Frey et al., 2008; Johnson et al., 2009)以及中国北京(Wang et al., 2011； Wu et al., 2012)、上海(Chen et al., 2007)、西安(liu et al., 2009)、深圳（殷俊等，2011）等城市得到应用。近年来，PEMS 技术逐渐发展成熟。最初出现的五气分析仪只能测试气态污染物，逐渐发展到五气分析仪与油耗仪相耦合的 VOEM 车载测试系统（De Vlieger et al.，2000；De Vlieger， 1997；Lenaers and De Vlieger，1997），其可以测试机动车在实际道路行驶过程中气态污染物瞬态质量排放；后来出现的 OEM-2100 车载测试系统，基于 OBD（On-Board Diagnostic，车载诊断系统）与五气分析仪的耦合技术，也可以获取瞬时质量排放；目前使用较多的是 SEMTECH-DS 和 OBS-2000 系列测试系统（Unal，2002; 殷俊等，2011），前者由美国 Scnsors 公司生产，后者由日本 HORIBA 公司生产，均采用直接测量尾气瞬时质量流量的方式获得质量排放，其中利用 SEMTECH-DS 测试重型车气态污染物排放已经获得美国环保局认证。PEMS 技术发展至今，由于经历了两个方面的重大改进，一是从从测量体积浓度到测量质量浓度，二是从从间接测量到直接测量尾气质量流量，所以在准确度上也获得了巨大的提升。精度从-17.7%--+11.5%发展到现在的 ±3-4%。车载测试技术在计算排放因子(Huo et al., 2012)，排放清单计算(Lewis et al., 2009)，排放特征分析(Chen et al., 2007; 景启国等，2006)，模型开发校验(Frey et al., 2010; 薛佳平等，2011)等方面都有很好的应用。

表 1-3 车载排放测试研究进展

项目	内容
时间	上世纪 90 年代----至今
地域	美国+欧洲+中国（北京、上海、西安、武汉、长春）等
内容	NO_X+CO+HC+$PM_{2.5}$+CO_2
技术	VPEMS+MEMS+OEM+SEMTECH-D+OBS2000 等
精度	-17.7%--+11.5%； ±3-4%
应用	计算排放因子；排放清单计算，排放特征分析；模型开发校验

1.2.4 移动实验室跟踪测试

移动实验室（Mobile Laboratory）是上世纪 90 年代开始发展起来的一种新型的测试机动车尾气排放情况和道路空气质量的测试方法。移动实验室是一个移动实时测试平台，将需要的分析仪器安装在一辆车辆上，并由发电机提供测试仪器的电力，然后根据不同的目的在车辆合适的位置安装合适的采样头，采集的样品及时的在车上的测试平台进行测量，得到在路实时的排放情况(Shah et al., 2004; Cocker et al., 2004a; Cocker et al., 2004b; Pirjola et al., 2009)。

移动实验室可以用来实时测量空气中各种污染物的浓度(kolb et al., 2004; Yli-Tuomi et al., 2005)，Wang 等(2009)利用移动实验室评估了 2008 年奥运期间北京在路空气污染状况；还可以被用来在道路上跟踪其他的车辆，用来测试被跟踪车辆的排放情况(Shorter et al., 2005)，可以测得大量样本的排放因子，识别高排放车辆，例如 Jiang 等(2005)利用移动实验室测试了墨西哥城的机动车 CO、NO_X、VOCs、$PM_{2.5}$ 排放情况，并首次测试了 BC 和颗粒相的 PAHs 排放情况，在 75 小时测量中大约测量了超过 30000 辆机动车，代表了不同机动车类型和不同行驶状况。Wang 等(2012) 利用移动实验室追踪测试方法，在中国北京，重庆测试了 440 辆重型柴油卡车的排放因子。移动实验室跟踪测试除了测试常规气体污染外（Cocker et al., 2004a；Durbin et al., 2008），还可以测试颗粒物(Cocker et al., 2004b; Canagaratna et al., 2004)，SO_2 (Herndon et al., 2005)、 PAH(Jiang et al., 2005)、VOCs(Gentner et al., 2009; Zavala et al., 2009)以及颗粒物的组分(Canagaratna et al., 2010)等。一般情况下，在实验室可以测试的项目，基本上都可以利用移动实验室里进行跟踪测试获得。

移动实验室还可以用来在空旷的地方单独跟踪一辆车，详细测试该车辆的排放情况，分析尾气烟羽中的新颗粒物生成情况（Casati et al., 2007）或者与实验室台架测试等其他方法（Zavala et al., 2009; Johnson et al., 2009; Vogt et al., 2003）进行对比分析。目前世界上比较著名的移动实验室有三个，分别是美国明尼苏达大学（University of Minnesota）开发的 MEL（Mobile Emission Laboratory）(Kittelson et al., 2006)，芬兰的赫尔辛基理工学院（Helsinki Polytechnic）开发的名为“Sniffer”的移动实验室（Pirjola et al., 2004），以及德国福特研究中心开发的 FML（Fort Mobile Laboratory）（Vogt et al., 2003）。研究人员用这些移动实验室研究较多的是机动车尾气烟羽中颗粒物。这部分将在下节中详细综述。

总之在进行跟踪测试时，机动车尾气没有被人工稀释系统稀释，机动车是按照正常行驶状态，尾气直接排放到大气中。移动实验室上可以搭载不同需要的测试仪器，可以测试机动车尾气中不同污染物的实时在路的排放情况，这样可以最大限度

的还原机动车在行驶过程中的真实排放情况，特别是颗粒物从尾气管中排放到大气中的短时间内的真实演变情况。

表 1-4 移动实验室研究进展

项目	内容
时间	上世纪 90 年代----至今
地域	美国+欧洲+墨西哥+中国（北京，重庆）
内容	NO_X+CO+$PM_{2.5}$+SO_2+O_3+VOC+OC+颗粒物表面积等
技术	ELPI+SMPS---TILFAS+AMS+FIR-MS 等
应用	获得车队排放因子；排放清单计算，城市空气质量监测等

1.2.5 不同在路测试方法对比

不同的在路测试方法发展到现在，都有较广泛的应用，但是因为测试方法不同的原理，所以各测试方法有不同的优点和局限性，在应用方面也有一定的不同，要根据实际情况选择不同的测试方法。表 1-5 对在路测试方法从开始应用时间，应用地域，测试内容，使用技术，计算方法以及应用等方面进行了对比分析。按照开展时间排序依次是隧道测试，遥感测试，车载测试和移动实验室。按照应用地域广泛程度排序依次是遥感测试，隧道测试，车载测试和移动实验室，隧道测试虽然开始应用较早，但是受到隧道这个特定环境的影响，所以应用地域相比遥感测试要小，但是相比后来发展起来的车载测试和移动实验室要广泛。测试内容隧道测试最广，其次是移动实验室，再者是车载测试，最后是遥感测试。需要的测试技术从高到低分别是移动实验室，车载测试，遥感测试，隧道测试，与他们开始发展的顺序相反，这是因为随着测试技术的进步，不同的测试方法才发展起来。车载测试可以直接测试尾气质量流量以获得质量排放因子，准确度高于基于碳平衡获得的排放因子（隧道，遥感，移动实验室）。

在应用方面，四种方法都可以计算排放因子，但是隧道测可以获得特定工况的综合排放因子，可以获得大量车辆样本排放水平，对分车型特别是单车排放因子不敏感；遥感测试可以获得大量样本的排放因子数据，但是测试样本工况比较单一（Hawirko, 2003）；车载测试可以获得车辆在实际行驶时的各种工况下的比较准确的排放因子，但是样本有限，很难反应车队整体排放水平；移动实验室可以获得大量测试样本不同工况下的排放因子，但是采样时容易受环境因素影响。四种方法测得的排放因子都可以用来计算排放清单，要根据实际情况选择测试方法。对基于台

架实验建立的排放模型，因为各种方法都能反应实际行驶下的排放，所以均有较好的校正。基于车载测试建立的排放模型可以更加准确预测排放，所以车载排放测试更多的被用来校验模型。在研究排放特征方面，隧道测试可以分析重型车和轻型车排放差异，分析坡度对排放的影响，燃油对排放影响；遥感测试可以分析燃油、控制技术、车龄、行驶里程等对排放影响。车载测试和移动实验室可以很好的分析行驶特征、使用特征因素和车量自身特在对排放影响。另外遥感测试和移动实验室在 I/M 制度实施效果评估、机动车在路实时监测、高排放车筛选等方面有较好的应用。

表 1-5 在路排放测试方法对比分析

项目	内容
时间	隧道测试→遥感测试→车载测试→移动实验室
地域	遥感测试＞隧道测试＞车载测试＞移动实验室
内容	隧道测试＞移动实验室＞车载测试＞遥感测试
技术	移动实验室＞车载测试＞遥感测试＞隧道测试
计算方法	车载测试可以直接测试尾气质量流量以获得质量排放因子，准确度高于基于碳平衡获得的排放因子（隧道，遥感，移动实验室）
烟羽测试应用	移动实验室跟踪测试方法被应用于烟羽排放测试

隧道测试，遥感测试和移动实验室测试排放因子时，都经过了自然稀释过程，由于隧道测试和烟感测试方法在获得排放因子的局限性，所以并没有被用来研究尾气烟羽；移动实验室测试方法，由于可以测试单个车辆在不同的行驶工况下的排放情况，采样距离可以调整，所以这种测试方法近年来被用来研究机动车尾气烟羽。需要指出的是，隧道测试，遥感测试，移动实验室测试时虽然都经过了自然稀释过程，但是稀释程度不同，如果机动车尾气在烟羽过程中是变化的，那么这三种测试方法测试结果表征的是烟羽中不同阶段的排放情况，排放因子结果也不具有可比性。

1.3 机动车尾气烟羽测试研究进展

1.3.1 机动车尾气的烟羽过程

机动车排放的污染物从排放到受体，需要经过大气过程（Atmospheric Processing），在大气过程中，排放的污染物经过复杂的大气物理化学变化，生成二

次污染物，最终与排放源排放的一次污染物组成复杂的混合体被受体接受。大气过程可以分为烟羽过程（Plume Processing）和环境过程（Ambient Processing）两部分，烟羽过程与环境过程无论在时间和空间尺度都是不同的（Zhang and Wexler, 2004）。环境过程发生持续几小时或几天在城市尺度和区域尺度；烟羽过程一般发生在距离排放源几百米内，持续时间大约在几分钟内。烟羽过程也可以分成尾气管到路（Tailpipe to Road）和路到环境（Road to Ambient）两部分。本研究中指的烟羽过程主要指尾气管到路的过程。在尾气管到路的过程中，机动车尾气可能存在以下变化过程： 成核（Nucleation）、凝结（Coagulation）和冷凝（Condensation）（Wang and Zhang, 2012）。成核是气态前体物形成新的颗粒物的过程，高温尾气在被环境空气稀释的过程中，温度急剧降低，导致气态前体物过饱和，引发硫酸-水的均相成核，成核速率取决于紊流混合过程和前体物的浓度。半挥发性和低挥发性有机物在气固态的分割导致可冷凝的物质冷凝到颗粒物上或从颗粒物表面蒸发。在成核的过程中，由于具有低挥发性以及在烟羽中存在大比表面积的颗粒物，硫酸和大量有机物质会迅速冷凝到颗粒物表面，这个过程可能会或者不会抑制成核过程。易成核物质具有两个特征，一是具有低挥发性，二是在凝结相中有小的摩尔体积（Zhang and Wexler, 2002），高分子有机物虽然蒸汽压非常低，但是凝结相摩尔体积很高，所以与硫酸相比，不易成为成核物质。冷凝时间可以短至 0.1-1 秒，如果冷凝持续时间长，颗粒物可以成长很大，所以停留时间对颗粒物的粒径分布有较大的影响。凝结是指两个以上的颗粒物组合成一个大的颗粒物的过程。

柴油发动机在气缸内产生炭黑颗粒（Soot particle），炭黑颗粒由 10-20 nm 的基本碳小球体积聚成形状不规则颗粒物。颗粒物呈接近对数正态单峰分布，几何平均直径（Geometric Mean Diameter，GMD）为 30-100 nm（Harris and Maricq, 2001）。由于颗粒物的积聚态结构使其内部空隙体积很高（Ristimäki et al., 2007）。机动车尾气中除炭黑颗粒外，还存在含有半挥发性的硫化物和碳氢化合物。硫化物源自燃油和润滑油中的硫，硫化物在发动机缸内燃烧过程中大部分转化成 SO_2，少部分氧化生成 SO_3，SO_3 进一步生成气相硫酸。未燃烧的燃料和润滑油是尾气中碳氢化合物的来源，在一些情况下，这些碳氢化合物在尾气管内部就已经吸附到炭黑颗粒物表明，但是研究表明他们最大能吸附几个分子层厚度（Ristimäki et al., 2007）。

机动车尾气的温度较高，当高温尾气排放后，被低温空气稀释时，混合气温度会急剧下降，尾气中含有的部分化合物会过饱和，过饱和的气态化合物倾向于凝结到任何颗粒物表面，包括已有的颗粒物表面（Keskinen and Rönkkö, 2010）。有研究人员（Tobias et al., 2001; Sakurai et al., 2003a, 2003b）研究了尾气中气态化合物冷

凝到炭黑颗粒物表面的过程，冷凝到炭黑颗粒物表面的碳氢化合物能达到颗粒物质量或体积的 20-80%（Ristimäki et al., 2007；Sakurai et al., 2003b）。由于积聚态炭黑颗粒物的空隙较大，冷凝过程并不会改变颗粒物的数目和粒径大小分布（Ristimäki et al., 2007），所以如果没有新颗粒物生成，稀释不会对测试的粒径分布产生明显的影响。一些化合物过饱和时，成核产生新颗粒物的过程也会发生。新生成的颗粒物粒径要远小于已经存在的炭黑颗粒物，粒径较大的炭黑颗粒物一般会被称为集聚态(Accumulation mode)颗粒物，新成核的颗粒物称为核膜态颗粒物（Nucleation mode），稀释温度、稀释比、停留时间，稀释相对湿度对核膜态颗粒物形成有重要影响（Mathis et al., 2004）。

1.3.2 移动实验室跟踪测试烟羽中颗粒物研究进展与不足

目前的研究中主要利用三种分别为MEL(Kittelson et al., 2006a), Sniffer (Rönkkö et al., 2006; Rönkkö et al., 2007; Lemmetty et al., 2008)和 FML(Casati et al., 2007; Giechaskei et al., 2005; Vogt et al., 2003)的移动实验室对机动车烟羽颗粒物排放进行跟踪测试。利用移动实验室跟踪测试烟羽中颗粒物研究情况汇总如表 1-6 所示。目前的跟踪测试研究主要集中于对烟羽中颗粒物的数浓度，粒径分布和瞬时浓度进行测量，所以使用的都是仪器都是 CPC（Condensation Particle Counters），SMPS（Scanning Mobile Particle Size），ELPI (Electrical Low-Pressure Impactors)和 EEPS（Engine Exhaust Particle Sizers）等仪器。这些仪器虽然都是在线的仪器，但是不能对颗粒物中的组分特征进行分析，仅有 Schneider 等(2005)利用 AMS（Aerodyne aerosol Mass Spectrometer）研究了不同测试条件下柴油车尾气颗粒物的大小和组成情况。

由于跟踪测试时是利用移动实验室跟踪正在行驶中被测车辆，基于安全方面的考虑，移动实验室与被测车辆间的距离不能太近，那么就导致尾气排放口到采样点的距离不能太近，所以目前的大部分跟踪测试研究采样点与尾气管口的距离大部分集中在 5m 以后（Bergmann et al., 2009；Giechaskei et al., 2005； Rönkkö et al., 2007；Kittelson et al., 2006a；Kittelson et al., 2008），最远可到 100m（Casati et al., 2007；Vogt et al., 2003）。仅有德国的研究人员（Uhrner er al., 2007；Wehner et al., 2009；Uhrner et al., 2011），设计了一种新型的装置（如图 1-4），可以安装在轿车的后面，采样点可以在 45-90 cm 的范围内可调节，可以测量 1 m 内烟羽中颗粒物的排放情况。但是由于条件限制，实验时使用的仪器仅有 SMPS，对近排放口区域的烟羽中颗粒物中组分特征研究较少，而且没有对柴油卡车进行研究。

表 1-6 移动实验室跟踪测试烟羽中颗粒物研究情况

研究人员	车辆类型	距离(m)	硫含量(ppm)	颗粒物测量仪器
Bergmann et al., 2009	轿车	10	<10	CPC, EEPS
Casati et al., 2007	轿车	14; 25; 100	<10; 310	CPC，SMPS
Giechaskei et al., 2005	轿车	14	280	CPC，SMPS
Kittelson et al., 2000	重卡		280	CPC，SMPS，ELPI
Kittelson et al., 2006a	重卡	7		CPC，SMPS，EEPS
Kittelson et al., 2006b	重卡	7	15	CPC，SMPS，EEPS
Kittelson et al., 2008	重卡	7	4-45	CPC，SMPS，ELPI
Vogt et al., 2003	轿车	14,100	10;40;350	CPC，SMPS
Rönkkö et al., 2006	公交车	5,10	50	ELPI，SMPS
Rönkkö et al., 2007	重卡	5,10,15,20	<10; 48	ELPI，SMPS
Uhrner et al., 2007	轿车	0.45,0.9	7	SMPS
Wehner et al., 2009	轿车	0.45,0.9	7	SMPS
Uhrner et al., 2011	轿车	0.45,0.9	<10	SMPS



图 1-4 可以安装在轿车上采集其尾气管后 45-90 cm 区域烟羽的实验装置

（Wehner et al., 2009）

虽然一些研究（Casati et al., 2007；Vogt et al., 2003；Rönkkö et al., 2006；Rönkkö et al., 2007； Uhrner er al., 2007； Wehner et al., 2009； Uhrner et al., 2011）测试了不同距离尾气烟羽中颗粒物的情况，但是对不同距离的测量都没有同时采集，均是在一个距离测试完成后，在相似的条件下测试其他距离烟羽中的颗粒物，这一方面是由于跟踪测试的限制，另一方面是移动实验室中搭载的仪器都比较贵重，实验室很难同时使用多台同样仪器进行多点同时采样。

1.3.3 烟羽中新颗粒物生成情况研究进展与不足

虽然跟踪测试的区域集中在 5-100 m 的区域内，但是少量的近排放口区域的研究（Uhrner er al., 2007； Wehner et al., 2009； Uhrner et al., 2011）结果表明，柴油轿车在距尾气管口 0.45 m 和 0.9 m 处均有核膜态的颗粒物被观察到，如图 1-5 所示，在 0.45m 和 0.9m 处，在高速度和高转速下（4000 rpm 和 150 km/h），核膜态颗粒物的数浓度最高。

研究人员（Uhrner er al., 2007；Uhrner et al., 2011）利用 FLUENT 软件结合 FPM（Fine particle model）模拟了尾气排放后的核膜态颗粒物浓度。模型中重要的假设如下：

1、核膜态颗粒物可以通过 H_2SO_4-H_2O 成核形成，而且可以通过冷凝和凝结方式生长；

2、增加了简化的有机物增长机制。

3、 炭黑颗粒是尾气直接排放的，可以通过凝结以及 H_2SO_4，H_2O 和有机物的冷凝到表面成长。用粗柴油（gas-oil）做为化学替代品代表低挥发性有机物（Low-volatile organic）。

模拟结果表明在机动车尾气烟羽中近排放口区域，存在大量核模态颗粒物，如图 1-6 所示，说明在近排放区域存在新颗粒物生成过程。最大的成核速率出现在硫酸浓度，温度，湿度以及稀释比变化最大的地方，但是距离尾气管口特别近的区域并没有成核现象，主要是这区域的尾气的温度太高（图 1-6B）。同样 Wang and Zhang（2012）建立的 CTAG 模型模拟结果也证明了这一点。

但是基于理论或者假设模拟的结果与实测值相比还存在一定差异，如图 1-7 所示， 数值模拟得到的核膜态颗粒物的数浓度在 0.45 m 和 0.9 m 处分别为 1.5×10^{13} $\#m^{-3}$ 和 0.9×10^{13} $\#m^{-3}$， 分别为实测值的 30%和 45%，远低于实测值，这说明目前的成核机制还没有完全清楚，有可能存在除硫酸外其他的成核物质，例如有机物等。

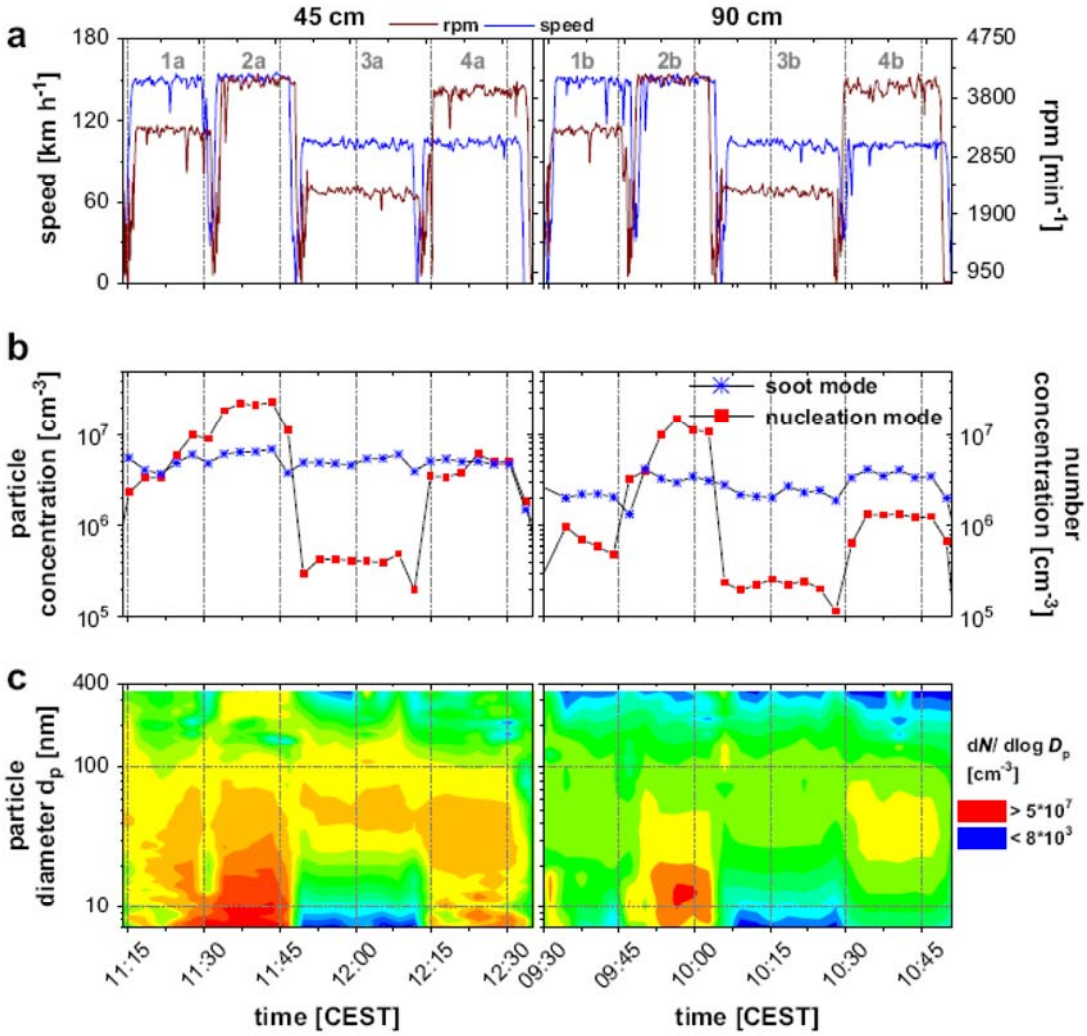

图 1-5 (a): 测试时的速度与转速；(b): 核膜态颗粒物(7-25 nm)与 soot 模态(25-400 nm)颗粒物的数浓度；(c):测试的柴油轿车的数目粒径分布；(Wehner et al., 2009)

基于安全方面的考虑，目前利用移动实验室跟踪测试的研究主要集中在 5 m 以后，对于轻型柴油卡车，在距离尾气管口 10 m（Morawska et al., 2007）和 14 m（Giechaskei et al., 2005; Vogt et al., 2003; Giechaskei et al., 2007; Casati et al., 2007）处，同样观察到了核膜态颗粒物。但是当距离从 14 m 增加到 20 m，甚至到 100 m 时，利用稀释比修正后的粒径分布并没有明显变化（Kittelson et al., 2006）。对于重型柴油车，在 5 m 和 10 m（Rönkkö et al., 2006），8 m 到 23 m 间（Rönkkö et al., 2007）以及 7 m 处（Kittelson et al., 2006a；Kittelson et al., 2008）都观察到核膜态颗粒物，但是从 8-23 m 间，核膜态颗粒物的粒径分布并不随距离增加而变化(Rönkkö et al., 2006; Keskinen et al., 2010)，如图 1-8。这说明新颗粒物的生成与成

长是在尾气被排放到空气中后迅速发生的，在近排放口区域存在快反应过程。随后稀释只会导致颗粒物数浓度的减少，并不会改变粒径分布。需要指出的是在繁忙的公路上，由于被稀释的尾气与其他车辆排放的尾气的相互作用，这种过程有可能持续。在核膜态被观察到的最近距离时，稀释比大约为 10，当稀释比超过 100 时，距离增加并不会对颗粒物的粒径分布产生影响。根据这些结果分析，成核过程与生长过程主要发生在稀释比 10 到 100 之间。

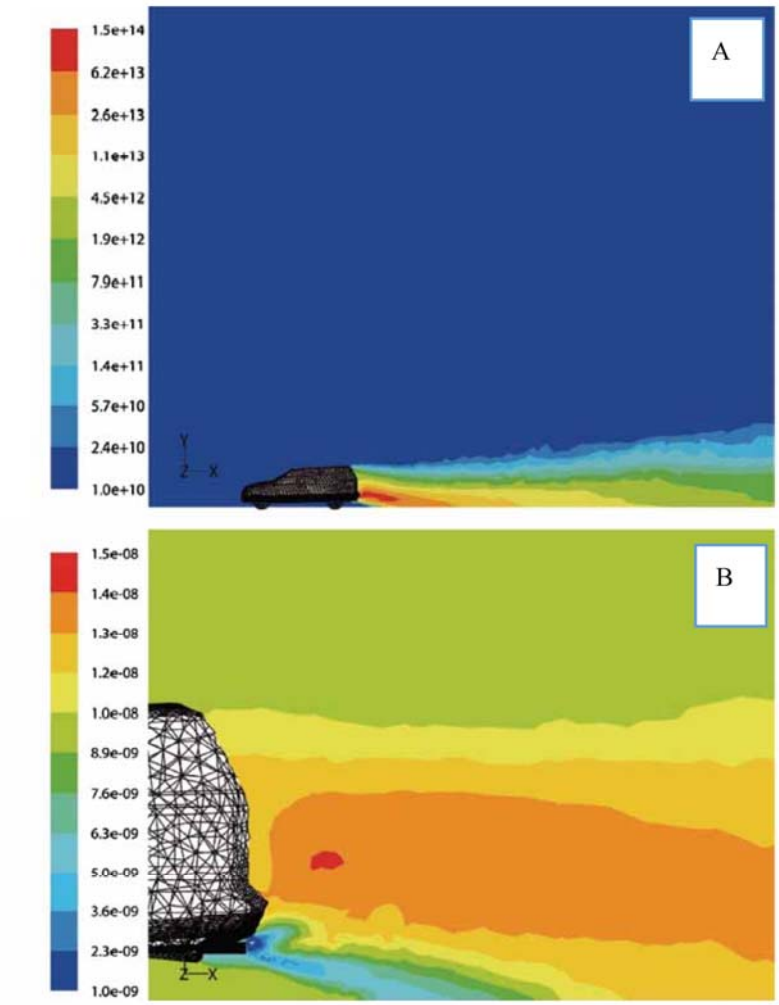

图 1-6 烟羽中近排放口区域颗粒物生成

注：A-模拟得到的烟羽中核膜态颗粒物的数浓度（#m^{-3}, 148 km/h, 4000 rpm），模拟区域 22.5 m，轿车长 4.28 m，高 1.51 m，烟羽长度大约为 15 m；B-模拟得到的烟羽中核膜态颗粒物的粒径(m，148 km/h, 4000 rpm)，模拟的区域为 3.1 m*2.4 m，轿车尺寸与 A 相同，烟羽长度为 2 m。(Uhrner er al., 2011)

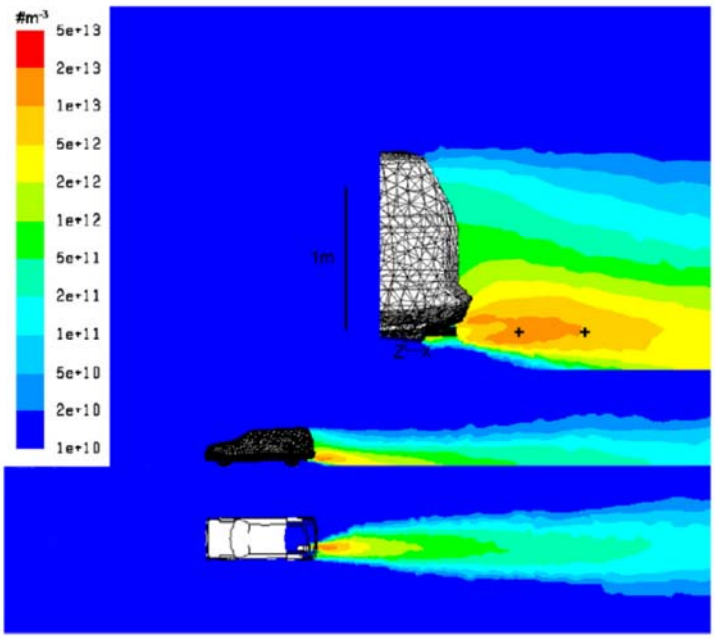

图 1-7 模拟的核膜态颗粒物的数浓度与实测值对比

注：速度=148 km/h，转速=4000 rpm，气温=300 K，空气湿度=65%，+表示测试时的采样位置，实测值在 0.45 m 处为 5×10^{13} #m^{-3}，在 0.9 m 处为 2×10^{13} #m^{-3}。(Uhrner er al., 2007)

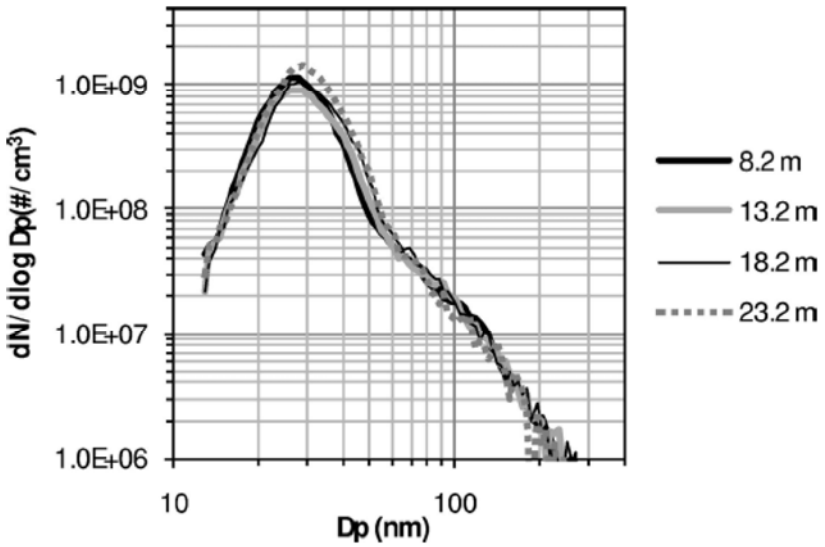

图 1-8 重型柴油卡车四个距尾气管口不同距离的烟羽中的核膜态颗粒物粒径分布

Rönkkö 等(2007) 研究了核膜态颗粒物的挥发性，发现在稀释前核膜态颗粒物就形成了一个不可挥发的核（如图 1-9a），这个核在稀释的过程中，由于半挥发性有机物（主要是碳氢化合物）的冷凝作用成长，稀释后尾气中的碳氢化合物浓度越高，核膜态颗粒物的几何平均直径（GMD，Geometric Mean Diameter）就越大 (如

图 1-9b), 不存在不可挥发性的核时，有机物也可能直接成核（如图 1-10）， 在 DPF（颗粒物捕击器）存在时，还可以观察到核膜态颗粒物，但是具有可挥发性。作者虽然研究了有机物在颗粒物的成核和成长方面的作用，但是缺乏定量研究。

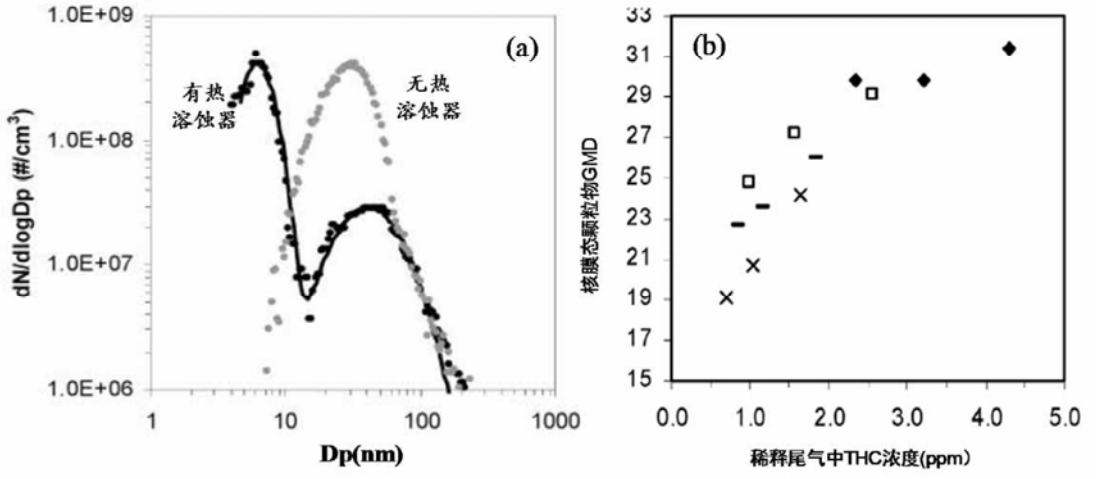

图 1-9 核膜态颗粒物的挥发性(a)与稀释尾气中 THC 对核膜态颗粒物几何平均直径（GMD）的影响(b) （Rönkkö et al., 2007）

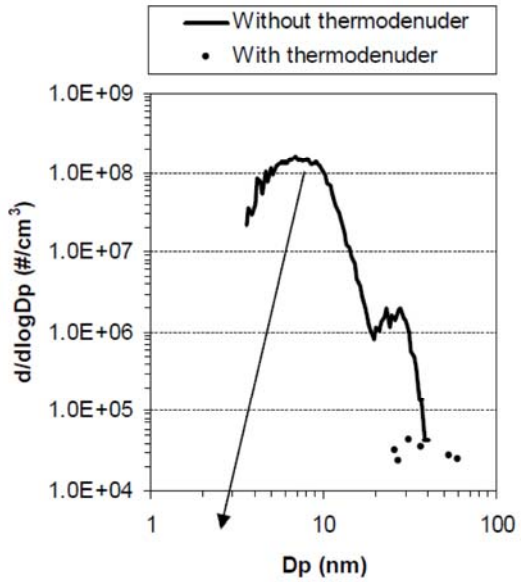

图 1-10 有 DPF 存在时核膜态颗粒物的挥发性（Rönkkö et al., 2007）

1.4 研究目的和意义

观察结果表明，OA 是大气 $PM_{2.5}$ 的重要组成部分，而且 SOA 是 OA 的主要组成部分，但是目前全球 SOA 的产量清单具有很大的不确定性，大气中 SOA 的模

拟值与观察值相比还存在数量级的低估，国内外研究者针对造成这种差异存在的原因开展了一系列研究，其中重要的研究表明，柴油车尾气排放后迅速产生大量的SOA，但是目前的模拟方法模拟的 SOA 不到观察值 10%。机动车已经成为城市污染的主要来源，其中柴油车对机动车排放 $PM_{2.5}$ 的贡献超过 90%, 机动车尾气排放到空气中后经过烟羽过程和环境过程，尾气中的气态前体物形成二次颗粒物，与一次颗粒物形成复杂的混合体被我们观察到，目前的空气质量模型中并没有包括尾气的烟羽过程，但是在烟羽过程的近排放口区域存在二次颗粒物的快反应过程，所以研究柴油车烟羽过程对减少模拟值与观察值间的差异有重要意义。

目前虽然有研究人员利用移动实验室跟踪测试烟羽中颗粒物的情况，但是由于跟踪测试安全方面的考虑，测试的烟羽范围都在 5 m 以后，对近排放口区域（0-3 m）的研究较少，而且测试不能对多个点同时采样分析，不能分析烟羽中颗粒物中变化过程，对烟羽中颗粒物组分的变化特征研究较少，虽然对有机物在颗粒物的成核和成长方面有定性分析，但是缺少定量研究。

所以本研究基于搭建的机动车尾气烟羽沿程多点采样测试系统，分析近排放口区域烟羽中细颗粒物及其组分变化特征，初步分析其变化过程，并与车载测试结果进行对比分析，定性分析与定量估算 SOA 低估的原因，为提高数值模拟的准确性提供实验依据。

1.5 研究内容与技术路线

本研究以柴油车尾气烟羽的变化过程为研究对象，研究内容主要包括：

1. 搭建与调试机动车尾气烟羽沿程多点采样测试系统，使测试系统可以同时测试近排放口区域多个采样点的烟羽，可以分析烟羽中细颗粒物及其碳质组分和离子组分的变化（第二章）。
2. 利用搭建的烟羽测试系统进行烟羽排放测试，分析近排放口区域烟羽中颗粒物及其碳质组分与离子组分的变化特征，初步分析其变化过程（第三章）。
3. 将烟羽测试结果与同步进行的车载测试结果对比分析（第四章）。
4. 基于烟羽测试结果以及与车载测试结果的对比分析，定性分析 SOA 低估的原因，并进行定量估算（第五章）。

根据研究内容，本研究的技术路线如图 1-11 所示。

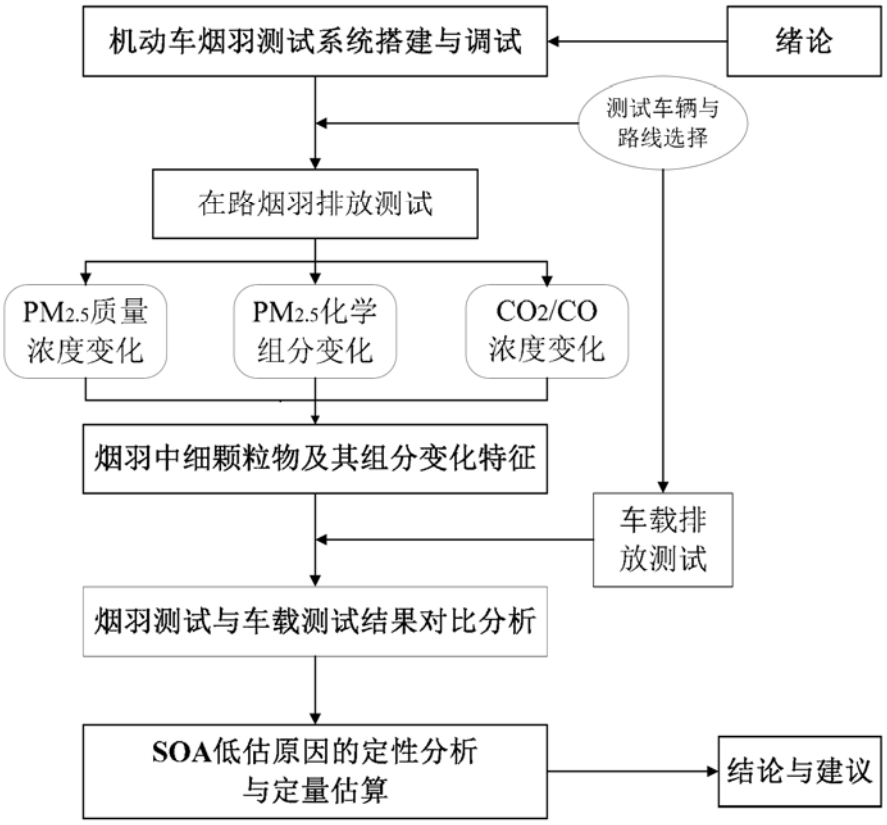

图 1-11 研究技术路线图

第2章 采样测试系统的搭建与调试

2.1 机动车烟羽排放测试系统的设计

机动车尾气采样系统包括台架测试采样系统，遥感测试采样系统，隧道测试采样系统，车载排放测试系统和移动实验室采样系统。台架测试采样系统是将置于台架上的发动机或整车排放的尾气利用洁净空气进行全流稀释后，利用特定的仪器直接测试稀释后尾气中各种气态污染物以及颗粒物；隧道测试系统通过测试隧道入口、出口各种污染物的浓度，以及监测通过隧道的车辆，来计算通过隧道车辆平均排放状况；遥感测试系统利用非接触式光学测量方法来获取机动车排放状况；车载排放测试系统直接安装在实际行驶中的车辆上进行尾气中气态污染物测量，尾气经洁净空气稀释后测量颗粒物的浓度；移动实验室是通过跟踪车辆测试机动车尾气中各种污染物的浓度。但是台架测试系统测试结果不能反应机动车在实际行驶过程中的排放，而且稀释系统与实际大气稀释会有一定的误差；隧道测试系统仅能测试车队平均排放情况，不能测试单车排放情况；遥感测试系统仅能测量车辆在单一工况下的排放情况，不能反映车辆在实际行驶过程中的综合排放情况；车载排放测试系统不能捕捉尾气排放到大气后的实际变化情况；移动实验室仅对尾气后一点进行采样，也不能反映机动车尾气排放到大气中的变化过程；因此需要一种采样系统，用来采集机动车在实际行驶过程中尾气从尾气管排放到大气中时的变化过程，用来研究此过程中机动车尾气演变规律。

为了实现多点采样的目的，在现有的车载排放测试系统的基础上，设计了一种机动车尾气排放沿程多点采样分析系统，如图 2-1 所示，机动车在实际行驶过程，尾气从尾气管口排放到大气中，1~4 号采样头分别位于尾气排放方向上距排放口不同距离的位置，采集尾气排放到大气中的经空气稀释后的尾气样品，5 号采样头位于尾气排放方向的反方向上远离排放口的位置，采集空气样品作为背景值。5 个采样头所采集到的尾气样品及背景空气样品分别通过每个采样头的 5 个平行支路通过采样管进入管路箱，在管路箱中，采样管通过一定的分配规则，每个采样头的 5 个平行支路分别将样品导入相应的多通道膜采样系统，CO_2/CO 分析仪，挥发性有机物（VOC）采样系统，DustTrack 气溶胶分析仪，气溶胶质谱分析仪（AMS），多通道膜采样系统同时采集不同位置的尾气样品，分析尾气样品中颗粒物的无机组分和有机组分并通过多通道膜采样系统数据可以分析机动车尾气中颗粒物在排放到大气的过程中的有机组分和无机组分等变化特征；能够采集机动车在路实时排

放，可以反映机动车实际行驶工况下的排放情况；尾气直接排放到大气中，排除了因为人工稀释系统与真实大气稀释相比带来的误差；可以多点同时采样，用来研究机动车尾气排放到大气中的变化过程。

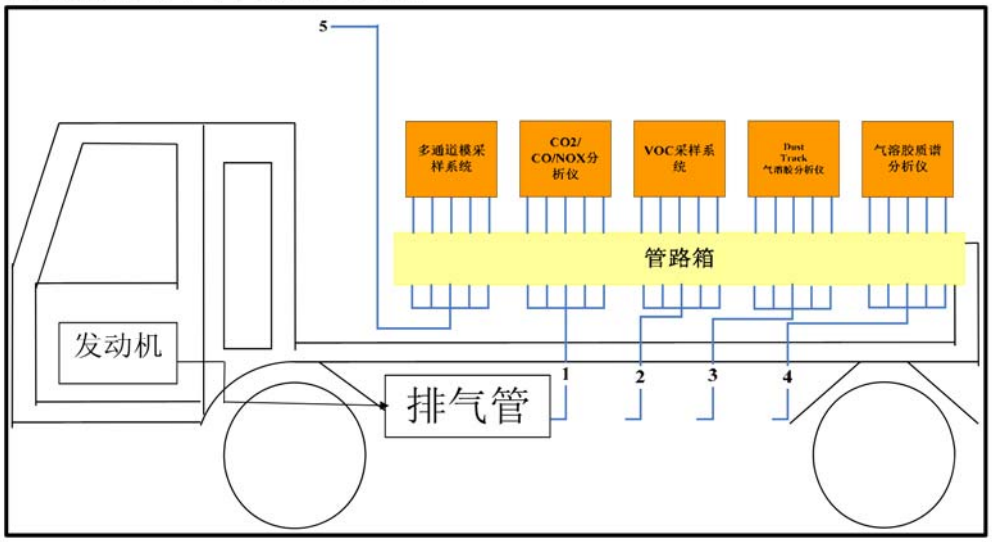

图 2-1 尾气排放沿程多点采样系统采样方案 1 示意图

由于机动车类型的差异造成的尾气管口位置的不同，采样器的位置以及相应的采样方法也有区别。对于在机动车尾气管口后方直接安装采样器可以满足测试要求的车辆按照上述采样方法进行采样。如果在机动车尾气管口后方直接安装采样器不能满足测试要求的车辆，需要加装可拆卸的尾气管延长管，利用尾气管延长管将尾气从尾气管口引至适合安装采样器的位置，然后在此适合位置安装采样器，进行采样，采样方案 2。对于安装尾气延长管路也无法满足测量要求的车辆，采用跟踪车辆安装上述采样分析系统的方式对被测试车辆尾气进行跟踪采样方式采样，具体为将采样分析系统安装在跟踪车辆上，采样器布置在车辆的头部，通过行驶中的跟踪被测车辆与行驶中的被测试车辆保持一定车距来采集被测车辆在行驶过程中尾气排放到大气中的样品，通过控制与被测车辆的距离来控制采样头到尾气管口的距离，实现距离尾气管口较长距离的多点同时采样，采样方案 3。

图 2-2 给出了动车机动车尾气排放沿程多点采样分析系统采样方案 2 示意图。由于机动车类型的不同尾气管口的位置也存在差异，有些车辆的尾气管口位于机动车的末端，或者尾气管口的尾气排放方向的问题，给尾气排放方向后方采样器的安装带来挑战，有些车辆甚至尾气管后甚至无法安装采样头器，所以在采样方案 2 中引入了附属设备尾气管延长管路。尾气经尾气管延长管路引入到合适位置排放，然后在合适位置的后方安装采样器进行采样，采集的尾气以及背景空气通过管路

箱分配到分析仪器进行分析。尾气延长管路是为了将尾气引到合适位置排放，以便于在其后方安装采样器。尾气管延长管路具有保温装置，可以尽可能降低尾气温度在延长管路内的变化，以减少采样误差。

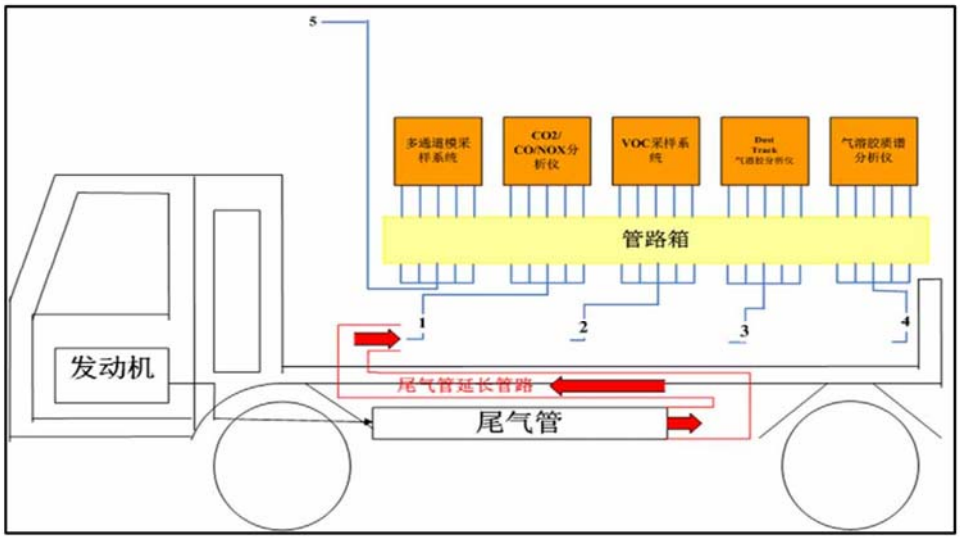

图 2-2 尾气排放沿程多点采样系统采样方案 2 示意图

图 2-3 给出了动车机动车尾气排放沿程多点采样分析系统采样方案 3 示意图。对于安装延长管路也无法满足安装采样器要求的车辆，以及为了采集距离尾气管口更远距离位置的样品，采样方案 1 与采样方案 2 都无法满足要求，所以采用采样方案 3，具体如下：按照方案 1 将仪器安装在车辆上，但是采样器安装位置不同，要将采样器安装在测试车辆的前端，所有的采样都要安装在车辆尾气管排放口的前端，避免本车尾气对采样结果的影响，如图 2-3 所示，跟踪被测车辆，通过控制与被测车辆的距离实现尾气沿程不同距离位置的采样。

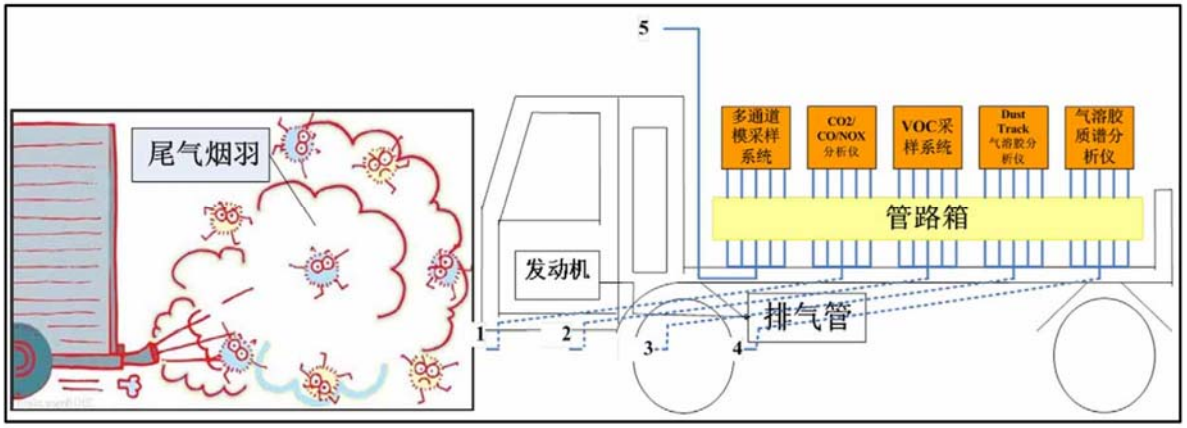

图 2-3 尾气排放沿程多点采样系统采样方案 3 示意图

通过采样方案 1，采样方案 2，采样方案 3 的联合使用，可以实现对不同车型不同采样距离的沿程采样。

由于实验条件所限，本研究中搭建的采样系统包括多通道膜采样系统，CO/CO_2 分析系统和颗粒物在线分析系统，但是预留了 VOC 采样系统和气溶胶质谱仪采样系统接口。

2.2 机动车烟羽排放测试系统的搭建

2.2.1 单路采样系统构成

单路采样系统如图 2-4 所示，每个采样点尾气会被不同的分析仪器进行分析采集，分别进入 PM 在线分析仪器用来分析 PM 瞬时浓度；进入 CO_2/CO 分析仪获得 CO_2 和 CO 瞬时浓度；进入膜采样系统，采集机动车尾气颗粒物的膜样品用来在实验室进一步分析颗粒物组分。

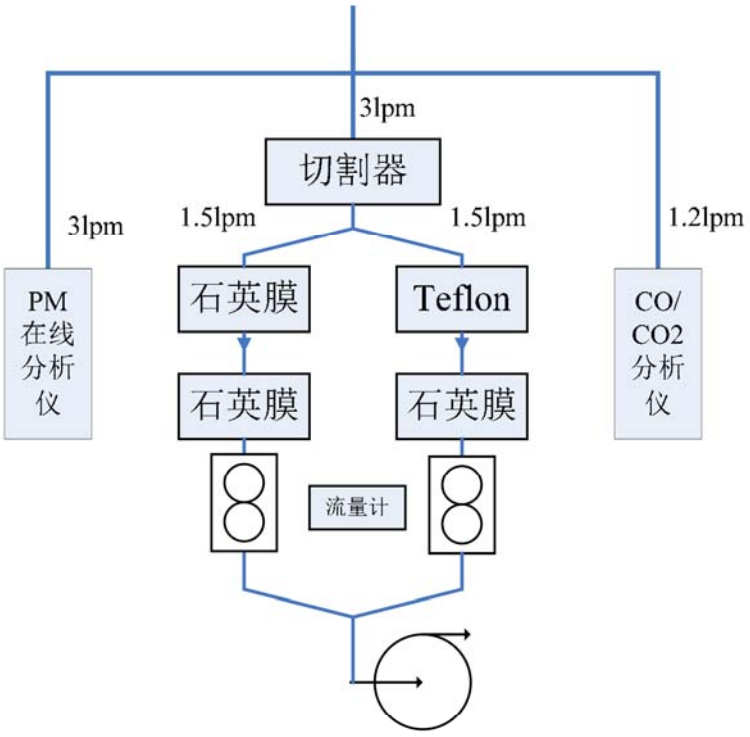

图 2-4 单路采样系统示意图

2.2.2 烟羽测试系统中仪器

2.2.2.1 颗粒物在线分析仪

颗粒物在线分析仪，使用的是 DMM230 和 Dusttrak II 8530 气溶胶分析仪。

DMM-230 颗粒分析仪由芬兰 Dekati 公司生产，可以测试机动车尾气中颗粒物瞬时质量浓度，其外观如图 2-5 所示。其工作原理如下：颗粒物通过仪器时首先会被充电，按粒径大小分为 7 个粒径段的带电颗粒物分别被捕获，通过测试 7 个粒径段颗粒物的带电量获得 7 个粒径段颗粒物的数浓度，乘以不同粒径段的颗粒物密度就可以获得颗粒物的质量浓度。工作原理示意如图 2-6 所示。DMM-230 具有测试范围宽（0~5 mg/m^3）和响应时间短(<5 s)的优点。



图 2-5　DMM-230 颗粒物排放测量仪外观图

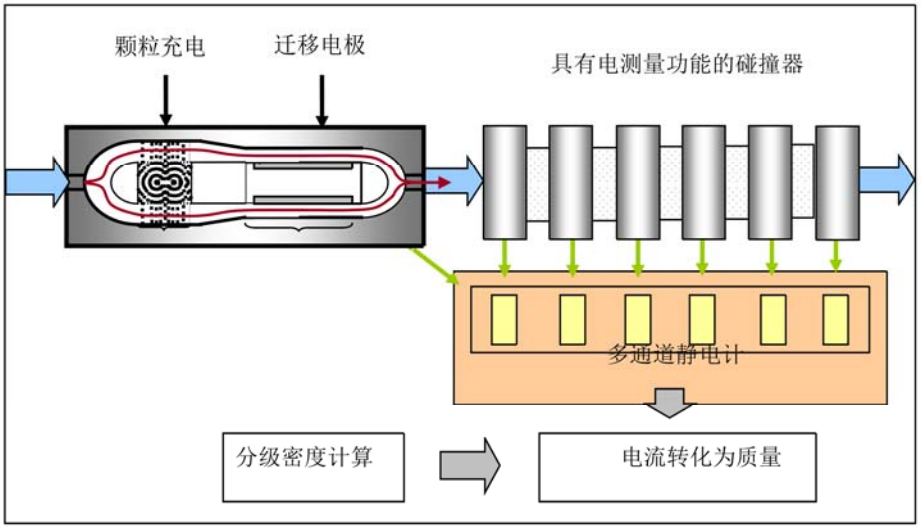

图 2-6　DMM-230 工作原理示意

Dusttrak II 8530 气溶胶分析仪由美国 TSI 公司生产，外观如图 2-7 所示，它主要由散射激光光度计，电池和数据采集系统组成，由于其利用鞘气系统来隔离光学室内的气溶胶的独特设计，所以具有很好的可靠性和较低的维护成本。它被广泛用在各种环境下气溶胶的测量，量程为 0.001-150 mg/m^3； 分辨率为 0.001 mg/m^3；流量范围为 1.4-3.0 L/min，可以调节；数据记录间隔可调节，最小为 1 s；Maricp (2013)利用台架测试，将 Dusttrak II 8530 与膜称重方法以及其他采样仪器作对比，结果表明 Dusttrak II 8530 可以作为测量机动车 PM 排放因子的便携仪器。在实验前 Dusttrak II 8530 用膜称重方法进行校正，在每次测试前，都要进行调零。Dusttrak II 8530 自身携带的锂电池可以连续工作 6 小时以上。



图 2-7 Dusttrack II 8530 外观图

2.2.2.2 CO_2/CO 分析仪

CO_2/CO 分析仪是德国 Saxon 公司生产的 Infralyt50 型气体分析仪，使用 NDIR（非分散红外方法）测试尾气中 CO_2 和 CO 浓度，本研究中使用的 5 路 CO_2/CO 分析仪的量程和分辨率如表 2-1 所示。由于尾气在排放到空气是逐渐被稀释的，所以不同位置所用的 CO_2/CO 分析仪的量程和分辨率不能一成不变。CO_2 和 CO 分析单元的量程随采样点与尾气管口距离增加逐渐降低，而分辨率随采样点与尾气管口距离增加逐渐升高，如表 2-1 所示。

为了方便实验时安装与拆卸，本研究将 5 路所需的 CO_2/CO 分析仪集成一个整体，并且集成了数据的采集和存储模块，使其具备 5 个通道 CO_2/CO 数据实时数值显示、曲线显示、存储、查询、导出等功能。集成后的 CO_2/CO 分析仪如图 2-8 所示。

表 2-1 CO_2/CO 分析仪量程、分辨率和精度

采样点		量程	分辨率	精度
1	CO_2	0-20%	0.01%	相对值 3%
	CO	0-4%	0.001%	相对值 3%
2	CO_2	0-10%	0.01%	相对值 3%
	CO	0-2000 ppm	1ppm	相对值 3%
3	CO_2	0-8000 ppm	1ppm	相对值 3%
	CO	0-1000 ppm	1ppm	相对值 3%
4	CO_2	0-5000 ppm	1ppm	相对值 3%
	CO	0-500 ppm	1ppm	相对值 3%
5	CO_2	0-5000 ppm	1ppm	相对值 3%
	CO	0-500 ppm	1ppm	相对值 3%



图 2-8 CO_2/CO 分析仪集成图

2.2.2.3 膜采样系统

膜采样系统，是利用 URG 公司生产的切割器，采样头，泵等配件组合成一个膜采样系统，如图 2-4 所示， 尾气通过切割器将粒径大于 2.5μm 的颗粒物去除，然后分成两个平行通道，通道 1 由两个石英膜组成，分别为前置石英膜（Q）和石英膜后置石英膜（QBQ）；通道 2 由特氟龙（Teflon）滤膜和石英膜组成，其中特氟龙（Teflon）滤膜在前，用 T 表示，石英膜在后，称为特氟龙膜后置石英膜（QBT）。通道 1 中前置石英膜（Q）用来分析尾气颗粒物中碳质组分与离子，通道 2 中特氟龙（Teflon）滤膜用来称量获得颗粒物重量以及进行元素分析，特氟龙后置石英膜（QBT）用来修正前置石英膜对尾气中有机物的吸附。通过流量计控制通过通道 1 和 2 的尾气的流量，由于切割器要求的空气流量是 3 L/min，所以通道 1 和 2 流量均为 1.5 L/min。由于尾气在排放过程中因稀释浓度逐渐降低，为便于确定采样时间和实验室分析，采样点 1 和 2 的流量为 3 L/min, 采样点 3 和 4 的流量为 10 L/min，采样点 5 是背景采样，由于空气中颗粒物浓度远低于机动车尾气中，所以采样点 5 流量为 100 L/min。

为了方便实验时安装与拆卸，本研究将采样系统进行集成，并预留出 VOC 采样系统，羰基化合物采样系统，SMPS 和 AMS 等仪器接口，图 2-9 是集成后外观图。

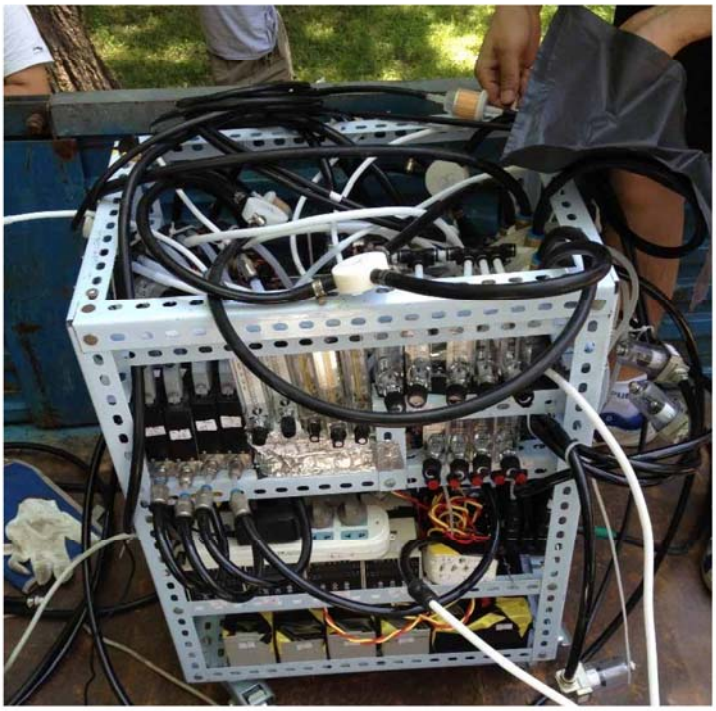

图 2-9 采样系统集成后外观图

2.2.2.4 其他所需仪器

此外，整个系统由 4 台 SKC 气泵提供采样动力。流量计对各通道流量进行控制。

本研究利用 SEMTECH-DS 气态污染物分析仪测试分析第一路尾气，测试机动车尾气中的 CO_2、CO、NO、NO_2 和 THC 瞬时浓度数据，被测车辆行驶过程中的速度和经纬度，海拔以及空气和尾气的温度和湿度等参数。SEMTECH-DS 由美国 Sensors 公司生产，仪器外观和技术规格分别如图 2-9 和表 2-2 所示。仪器原理等详细信息见姚志良（2009）的研究。



图 2-9 SEMTECH-DS 分析仪外观图

表 2-2 SEMETCH-DS 技术参数

气体	量程	分辨率	准确度
CO_2 (%)	0-20	0.01	±0.1
CO (ppm)	0-80000	10	±50
NO (ppm)	0-2500	1	±15
NO_2 (ppm)	0-500	1	±10
	0-100	0.1	±2
THC (ppm)	0-1000	1	±5
	0-10000	1	±10

2.3 样品采集后实验室分析方法

2.3.1 机动车尾气中颗粒物中碳质组分

本研究采用 DRI Model-2001 型碳分析仪测定机动车尾气颗粒物中碳质组分，采集的样品均采用热光学方法，NOISH 升温程序。上世纪 90 年代开始，研究人员逐渐建立了 NIOSH 方法（Birch and Cary，1996； Birch，1998），NIOSH 方法的主要特点是采用透射修正，在 NOISH 分析方法中，取 0.525 cm^2 圆形石英膜样品送入石英炉中，在氦气氛围中程序升温，挥发的有机碳首先转化成 CO_2，接着被还原成 CH_4，再通过 FID 进行测定，获得 OC 值。然后在氧化性氛围中程序升温，测定 EC 元素碳。图 2-10 给出了典型的机动车尾气颗粒物样品 NOISH 测试图谱。在测试过程中，加热会使部分有机碳碳化生成焦化碳，本研究中利用透射光进行修正。每天样品测试前利用 CH_4/CO_2 标准气体对仪器进行校准，每天进行实验室空白样品测试，OC 检测限为 0.2 μg C/cm^2，测定的误差小于测定 OC 值的±8%。

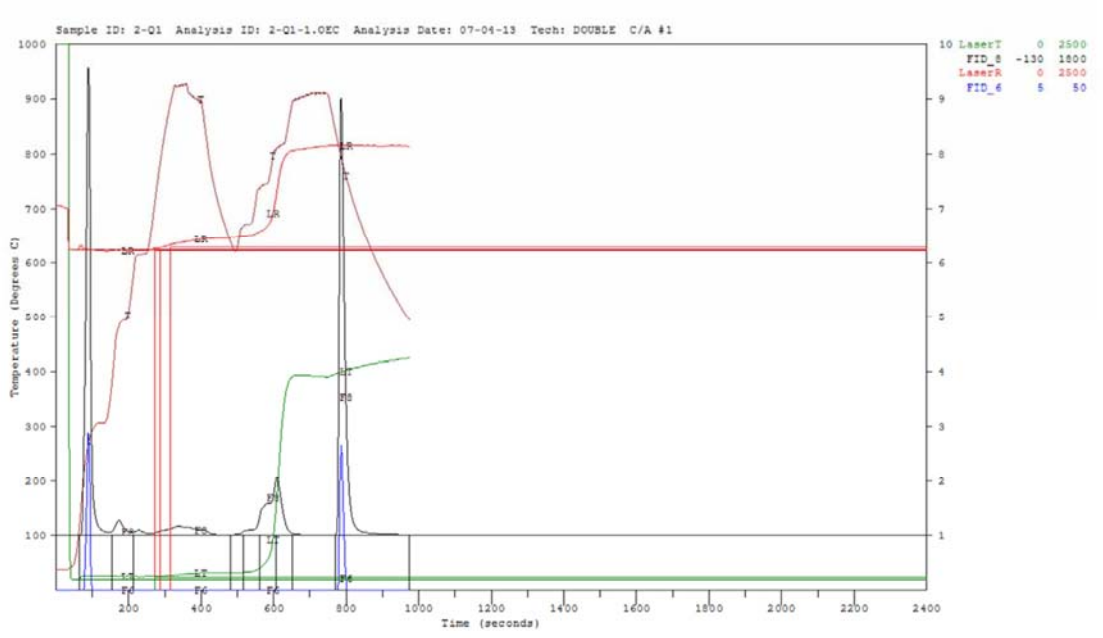

图 2-10 机动车尾气颗粒物样品 NOISH 测试图谱

2.3.2 机动车尾气颗粒物中无机离子

本研究采用离子色谱（IC）方法分析石英膜样品中的 NH_4^+，NO_3^-，SO_4^{2-}等水溶性离子。样品首先进行前处理，前处理方法为：选取同等面积的机动车尾气采集样品和空白膜分别加入洗净的实验瓶中，加入 5 ml 高纯水，超声波清洗器恒温振

荡 35 分钟，用 0.45 μm 微孔过滤头过滤后移入试管中，然后采用美国产 Dionex 600 离子色谱仪上机分析，分析阴阳离子分别用弱碱（76.2mM NaOH+H_2O）和弱酸（20mM MSA）作为梯度淋洗液。所有离子色谱上机实验均在北京师范大学样品分析中心完成，方法相对偏差均低于 5%，检测限达 10 μg/L，回收率 80%-120%，利用国家标准物质进行质量控制，保证数据可靠。

2.3.3 颗粒物样品称重

本研究利用微量天平在采样前后对 Teflon 膜进行称重，用来计算采样质量，称重工作均在中国计量科学研究院进行，保证数据准确和统一。Teflon 膜保存在-18℃的冰箱中，在称重前，在恒温恒湿房间放置 24 小时，然后称重。

2.4 质量保证

（1）测试车辆的要求

每次测量前检查尾气管是否存在破损，通过观察尾气管路外是否有黑烟痕迹存在，或者利用 SEMTECH-DS 测量怠速时车辆的尾气浓度，如果 O_2 浓度很高，很有可能与尾气管的破损有关。一旦发现破损情况，会及时确定破损位置，进行修补，如果因破损严重而无法修理，会考虑立即更换车辆。

（2）测试仪器预热

为了保证测量结果的准确性，不同的测试仪器需要不同的预热时间，其中 SEMTECH-DS 需要预热 60 分钟，DMM-230 需要预热 30 分钟，Dusttrack II 8530 需要预热 30 分钟，CO_2/CO 分析仪需要预热 30 分钟，以保证仪器测量的稳定可靠。

（3）测试仪器标定

在每次测量之前要用高纯氮（99.999%以上）SEMTECH-DS 进行较零，然后用 CO_2，CO，NO 和 C_3H_8 混合标准气体进行校准，以保证测试结果的准确性。

Dusttrack II 8530 每次实验前需要进行 1 分钟较零。并将其与膜采样结果进行对比分析，将系数写入仪器中，因为测试不同的气溶胶需要不同的参数。

每次测试前对 CO_2/CO 分析仪高纯氮（99.999%以上）进行较零，并用标准气体进行校准。

（4）气密性检验和流量校准

每个通道的流量对实验结果的准确性非常重要，所以每次实验前后均对各通道的流量用 BIOS 公司生产的 Defender530 流量校准器进行校准，并对气密性进行

检验。

(5)系统组成

膜采样系统和颗粒物在线分析仪的管路均采用美国 TSI 公司生产的防静电管，管内有 Teflon 材质涂层，以减少测量误差。

（6）膜采样系统平行性测试

膜采样系统为自行组建，本课题主要研究颗粒物在烟羽的中变化过程，测试系统的平行准确性对测试结果有重要影响，所以在实验前对膜采样系统的平行性进行测试，结果如图 2-11 所示，由图可知，采样系统测试得到颗粒物中的 OC/EC、OC、EC、TC 已经 NH_4^+、NO_3^-、SO_4^{2-}等离子 4 个平行通道间的相对标准偏差均小于 7.6%，其中偏差是采样系统和分析过程的综合偏差，这说明多点采样系统比较可靠，可以用于今后的实际测试分析。

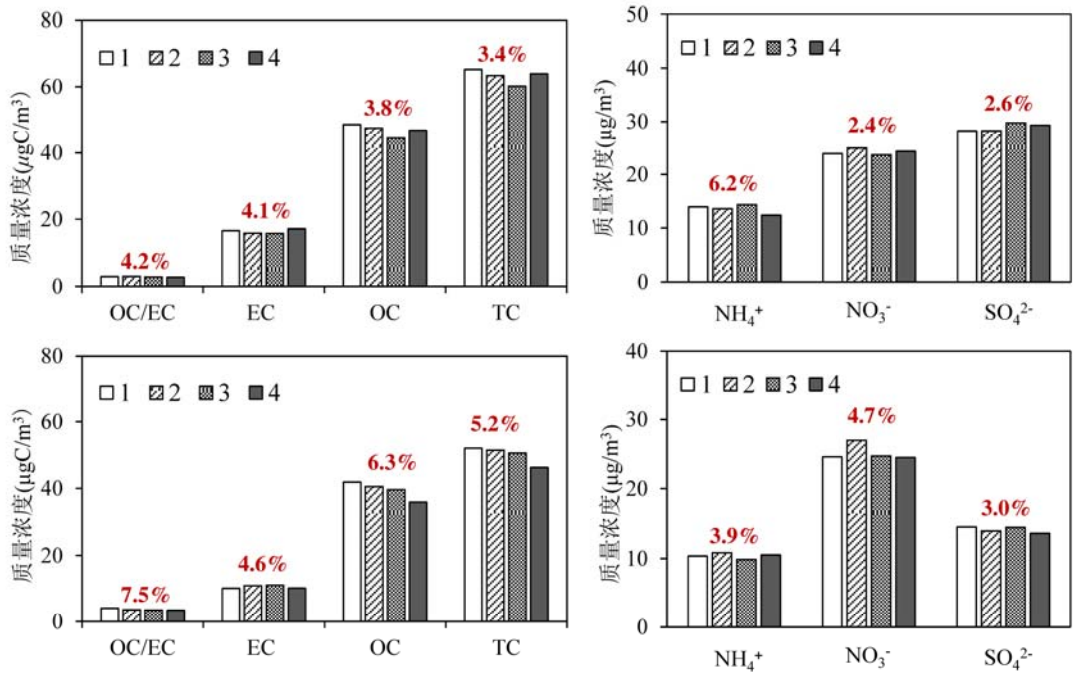

图 2-11 测试系统平行性测试结果

注：红色数字表示相对标准偏差

2.5 本章小结

（1） 基于目前烟羽测试中存在的问题，搭建了机动车尾气烟羽多点采样系统，该测试系统可以同时采集分析机动车尾气烟羽中 4 个采样点的颗粒物，并同时分析背景空气中的颗粒物，依此分析尾气烟羽中颗粒物的变化特征。

（2） 搭建的采样系统通过三种方式来满足不同类型机动车和不同采样距离的烟羽采集与分析。

（3） 实验前对膜采样系统的平行性进行测试，采样系统测试测试得到颗粒物中的 OC/EC、OC、EC、TC，以及 NH_4^+、NO_3^-、SO_4^{2-}等离子 4 个平行通道间的相对标准偏差均小于 7.6%，多点采样系统比较可靠。

第3章　柴油车烟羽中细颗粒物及其组分变化特征

3.1 引言

机动车尾气温度较高，含有高浓度的有机物，以及 EC 等难挥发颗粒物，在排放到空气中的短时间内，由于被空气稀释，尾气温度、压强等参数发生剧烈变化，导致在近排放口有新颗粒物生成。研究人员（Uhrner er al., 2007；Uhrner et al., 2011；Wang and Zhang, 2012）利用模型模拟的结果表明在近排放口区域存在大量的核膜态颗粒物，同样实测结果也表明在近排放口区域尾气烟羽中存在大量的核膜态颗粒物（Uhrner er al., 2007； Wehner et al., 2009； Uhrner et al., 2011），但是模拟结果要远远小于实测结果(Uhrner er al., 2007)。目前研究人员主要利用跟踪测试方法对烟羽中颗粒物进行研究，采样点距尾气管口距离主要集中 5m 以后，主要测试的是颗粒物的数浓度，粒径分布和瞬时浓度等参数，对烟羽中颗粒物的组分研究较少（Bergmann et al., 2009；Giechaskei et al., 2005； Rönkkö et al., 2007；Kittelson et al., 2006a；Kittelson et al., 2008）。气态有机物在颗粒物成核和成长方面有重要意义，但是研究较少（Rönkkö et al., 2007）。气态有机物通过冷凝作用会吸附在已有炭黑颗粒物的表面，这个过程虽然没有核膜态颗粒物生成，颗粒物的粒径也没有太大变化，但是会导致颗粒物的质量增加。所以本研究利用搭建的机动车尾气烟羽多点采样测试系统，对柴油车尾气排放到大气中的近排放区域的颗粒物及其组分的变化特征进行测试分析。

3.2 测试信息

3.2.1 测试车辆选择

由于柴油车颗粒物物排放因子比汽油车高 1-2 两数量级，而且烟羽中核膜态颗粒物也远远高于汽油车，所以本研究将柴油卡车作为研究对象，在北京由于国 II 以前的柴油卡车因高排放问题已经被淘汰，所以国 III 柴油车占绝大多数；在其他地区大量的国 II 以前的柴油车也会逐渐被淘汰，所以国 III 柴油车也会成为柴油车主体。所以本研究选取了 10 辆不同质量的国 III 柴油卡车，研究其烟羽中细颗粒变化特征。详细信息如表 3-1 所示。

表 3-1 烟羽排放测试车辆详细信息

编号	类型	车辆型号	出厂年份	符合标准	行驶里程(km)	总质量(t)	测试地点
YT01	轻型厢式货车	福田	2013	国 III	15617	4.4	北京
YT02	轻型厢式货车	东风	2009	国 III	197959	4.3	北京
YT03	轻型厢式货车	福田	2008	国 III	200000	4.0	北京
YT04	重型普通货车	华凯	2009	国 III	129332	15.6	北京
YT05	重型普通货车	江淮	2009	国 III	103626	12.0	北京
YT06	轻型厢式货车	福田	2011	国 III	138429	4.4	北京
YT07	轻型厢式货车	东风	2009	国 III	216000	4.3	北京
YT08	中型厢式货车	解放	2008	国 III	120000	8.0	北京
YT09	重型厢式货车	东风	2012	国 III	83600	15.9	北京
YT10	重型厢式货车	解放	2009	国 III	144140	13.5	北京

3.2.2 测试路线

为更好捕捉尾气烟羽以及涵盖更全行驶工况，需要选取一条既有城市道路又有城市快速路的道路。本论文选取阜成路和阜石路为实验路线，这条线路为直线，其中阜成路为城市道路，阜石路为城市快速路，能较好的反映柴油车的行驶情况。如图 3-1 所示。



图 3-1 柴油车烟羽排放测试路线图

3.2.3 采样测试系统现场安装

实验中如何安装采样点才能准确捕捉尾气烟羽是主要难点。经过反复试验与调整，确定了采样点的安装方法和位置，在实验中要根据车辆不同需要随时调整。图 3-2 给出了采样系统采样点安装图。在测试中所有车辆的各采样点均布置在尾气管口后 2.5 m 以内，第 1 个采样点位于尾气管口，为了减少空气的干扰，一般会将第一个采样点深入尾气管内部 10-20 cm 左右。第 2 至第 4 个采样点在尾气排放直线方向上分布，高度与尾气排放烟羽的中心线一致，以采集到尾气烟羽为准，利用 CO_2 浓度变化情况来判定是否准确采集烟羽，在 3.3.2 中将对准确采集的烟羽的判定依据进行详述。第 2 至第 4 个采样点与尾气管口的距离会随测试车辆的不同而变化，距离主要依据测试车辆的实际情况，以保证准确采集烟羽以及方便安装为第一准则，在测试初期为了测试不同距离的稀释比，采样点尾气也考虑了在不同距离安装，以获取不同的距离与稀释比的数据。第 5 个采样点是背景点，放置在尾气排放的反方向上，并且远离尾气管口，以减少测试车辆的影响。



图 3-2 多点采样系统采样点安装图

采样系统其它部分均在被测柴油车上放置，图 3-3 是尾气烟羽采样系统布置图。采样点采集尾气后到车上分成支路分别进入不同的测试单元。



图 3-3 多点采样系统安装布置图

3.3 测试结果与数据初步处理

3.3.1 数据同步

为了获取测试车辆行驶过程中的其他信息，我们将车载测试系统中 SEMTECH-DS 接入了采样系统中，SEMTECH-DS 可以测试速度、经纬度、海拔、空气温度、湿度、尾气温度以及尾气中 CO、CO_2、HC 和 NO_X 的浓度。这样整个采样系统可以测试车辆行驶过程中的速度、经纬度、海拔、空气温度、湿度、尾气温度、尾气中 CO、CO_2、HC 和 NO_X 的浓度、尾气沿程的 CO_2 浓度、$PM_{2.5}$ 浓度、以及空气中的 CO_2 浓度和 $PM_{2.5}$ 浓度，通过实验室分析可以获得尾气烟羽沿程颗粒物中的碳质组分、主要离子组分。这些测试结果由不同的测试仪器测试得到，存在时间不一致，因此在计算前需要进行时间同步。首先将 SEMTECH-DS 测试的速度、经纬度、海拔、空气温度、湿度、尾气温度、尾气中 CO、CO_2、HC 和 NO_X 浓度进行时间同步，在以往的研究中（姚志良，2009）有详述，本研究不再赘述。

SEMTECH-DS 和烟羽测试中第 1 个采样点 Infralyt50 测试的均为尾气管口尾气中 CO_2 浓度，通过 CO_2 浓度的时间同步可以将 SEMTECH-DS 测试的速度等参数与尾气烟羽中的 CO_2 浓度同步，如图 3-4 所示，通过建立的联系可以准确将尾气烟羽中 CO_2 浓度与速度进行时间同步，如图 3-5 所示。由于第 2 至第 4 采样点测试的 CO_2 浓度与采样点 1 的 CO_2 浓度同步，所以通过 CO_2 浓度同步可以将速度、空气温度、湿度、尾气温度、尾气中 CO、CO_2、HC 和 NO_X 浓度等参数与烟羽中不同采样点的稀释比数据同步，可以获得不同速度下的不同采样点的稀释比，其中稀释比计算方法将在 3.3.3 中详述，在此不再赘述。通过烟羽中 CO_2 浓度与 $PM_{2.5}$ 浓度的时间同步，如图 3-6 所示，可以获得 $PM_{2.5}$ 浓度与速度、稀释比等参数的时间同步。通过时间同步过程，可以将测试系统中不同测试仪器获得的测试结果进行对应，删除测试过程中某些仪器存在的测试异常点。由于在测试时，不同仪器的开关时间不一致，数据记录时间不同，时间同步处理可以减少此因素引入的误差。总之，通过时间同步处理，可以将烟羽多点采样系统测试的各个参数进行一一对应，剔除测试数据异常点，减少系统误差。

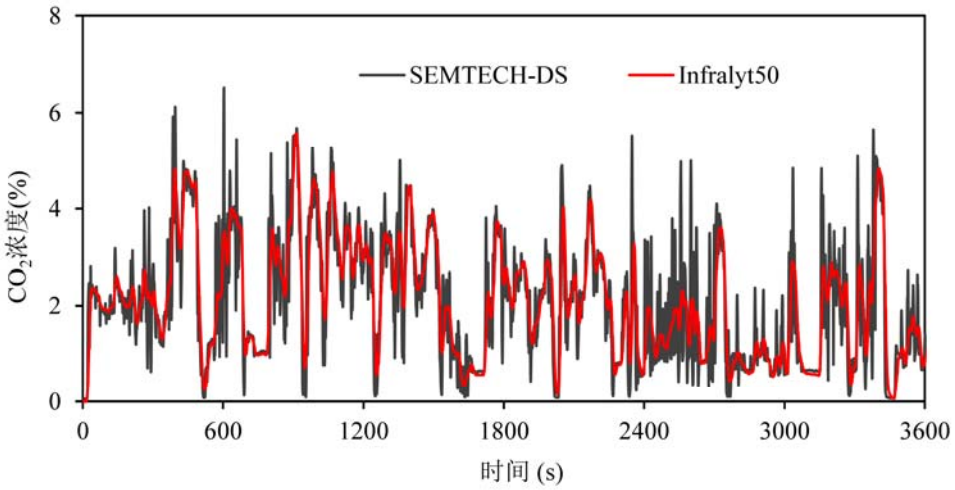

图 3-4 SEMTECH-DS 与 Infralyt50 测试 CO_2 浓度时间同步示意

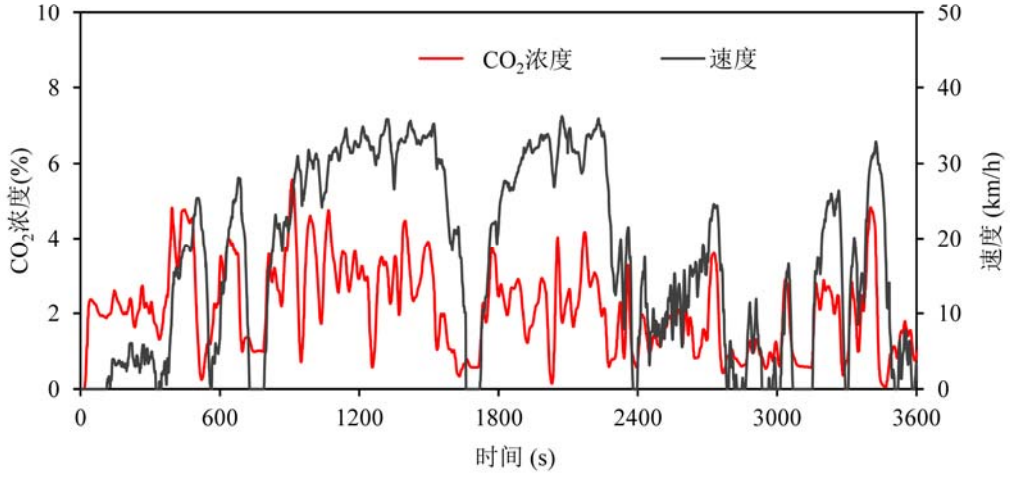

图 3-5 CO_2 浓度与速度时间同步示意图

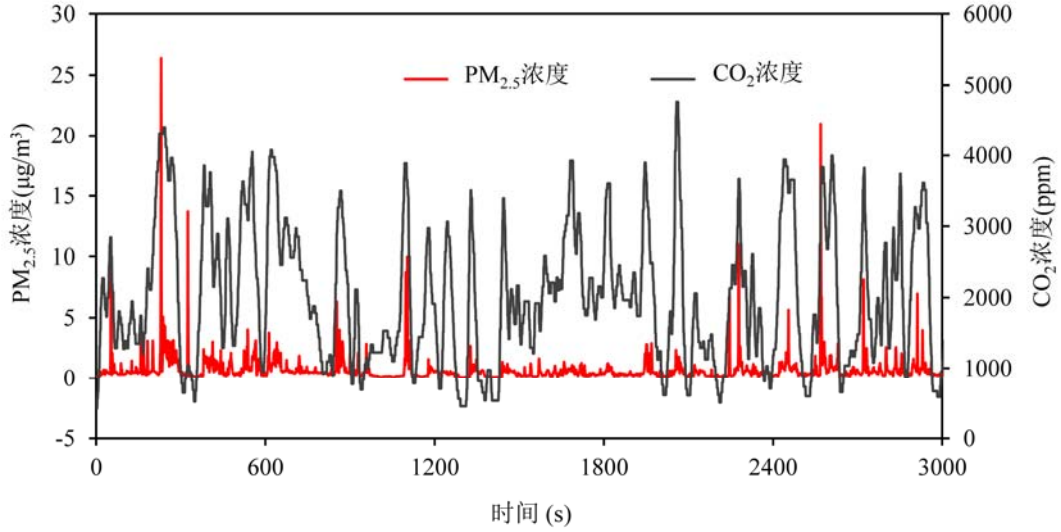

图 3-6 CO_2 浓度与 $PM_{2.5}$ 浓度时间同步示意图

3.3.2 烟羽准确采集判定

尾气烟羽的准确采集是本论文研究的基础，由于 CO_2 性质稳定，在大气中不易发生化学反应，本论文用 CO_2 浓度变化情况来确定尾气烟羽沿程的采样点是否准确采集了到了尾气。机动车尾气中 CO_2 在排放到空气中后，被逐渐稀释，CO_2 浓度在尾气烟羽中的分布应该是距离尾气管口越远浓度越低，且变化趋势一致。如果不同采样点的 CO_2 浓度变化趋势一致，且高于空气中 CO_2 浓度，则可以认为不同采样点均较好的采集到了所测车辆烟羽。当采用点未采集到被测车辆烟羽时，会有两种情况发生：第一种情况，如果采用点的 CO_2 浓度与采集的背景空气中 CO_2 浓度一致，说明此采样点未采集到尾气烟羽，仅仅采集的是背景空气；第二种情况，

如果采用点的 CO_2 浓度高于采集的背景空气中 CO_2 浓度，但是与尾气管口以及其他采样点的测试的 CO_2 浓度变化趋势不一致，说明此采样点可能采集到了其他机动车的尾气烟羽。一般情况下，出现未采集到烟羽的采样点大多是距离尾气管口最远的采样点。

本实验采用的集成的 5 路 CO_2/CO 分析仪具有数据的采集和存储模块，具备 5 个通道 CO_2/CO 数据实时数值显示和曲线显示功能，所以在实验过程中，通过监视 CO_2 浓度变化情况，可以判定各采样点是否准确采集到烟羽，如果发生未准确采集烟羽的情况，会立即停车，进行处置，确保本研究中所有测试中不同采样点 CO_2 浓度均有很好的一致性，不同采样点均采集到了所测机动车尾气烟羽。如图 3-7 到图 3-10 分别给出了 YT03，YT04，YT08 和 YT10 测试中，烟羽中不同采样点和空气中 CO_2 浓度变化情况，由图可知，不同采样点的 CO_2 浓度变化趋势一致，且高于空气中 CO_2 浓度，说明在采样过程中各个采样点均准确采集了所测机动车尾气烟羽。

在实验中，我们利用在线的 PM 分析仪测试瞬时 $PM_{2.5}$ 浓度，如果在实验中出现某些采样点没有采集到尾气烟羽的现象，可以利用测试数据对这部分进行修正，在实验中同时也测试了空气中 CO_2 和 $PM_{2.5}$ 的浓度。

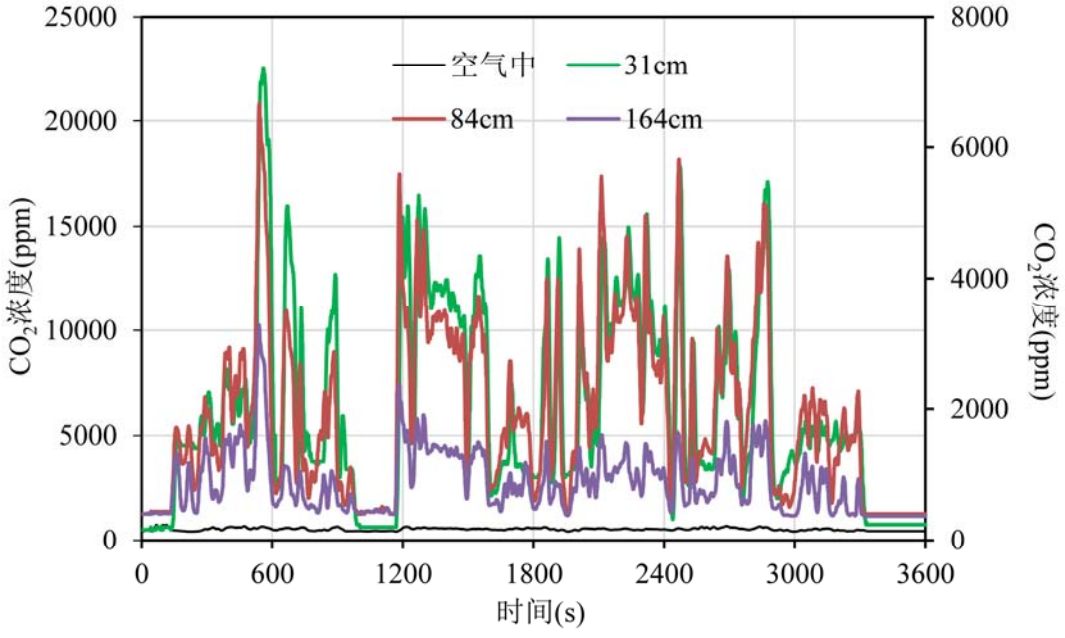

图 3-7 YT03 不同采样点和空气中 CO_2 浓度

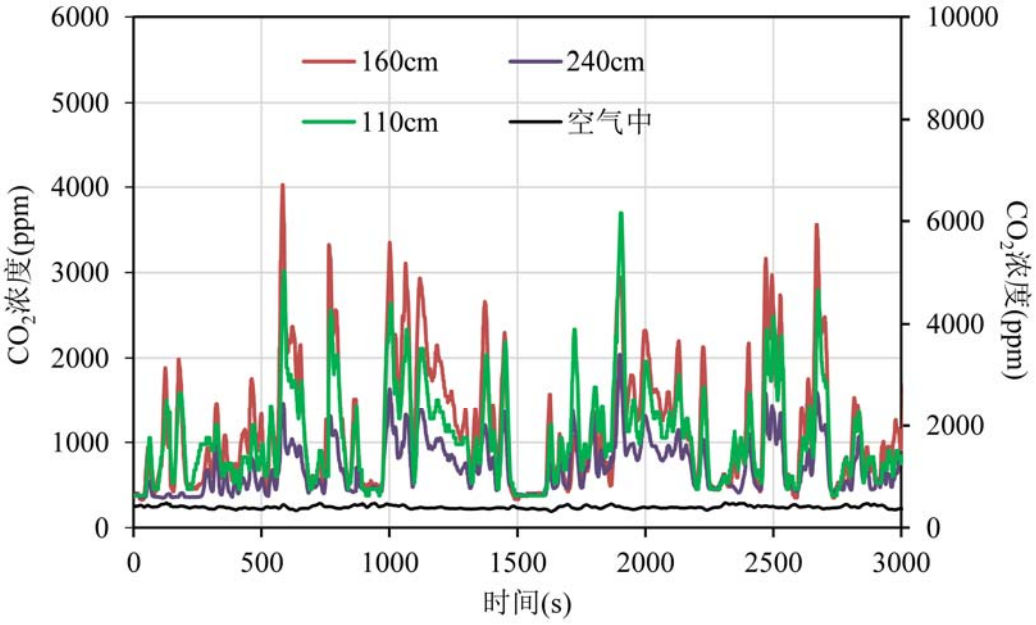

图 3-8 YT04 不同采样点和空气中 CO_2 浓度

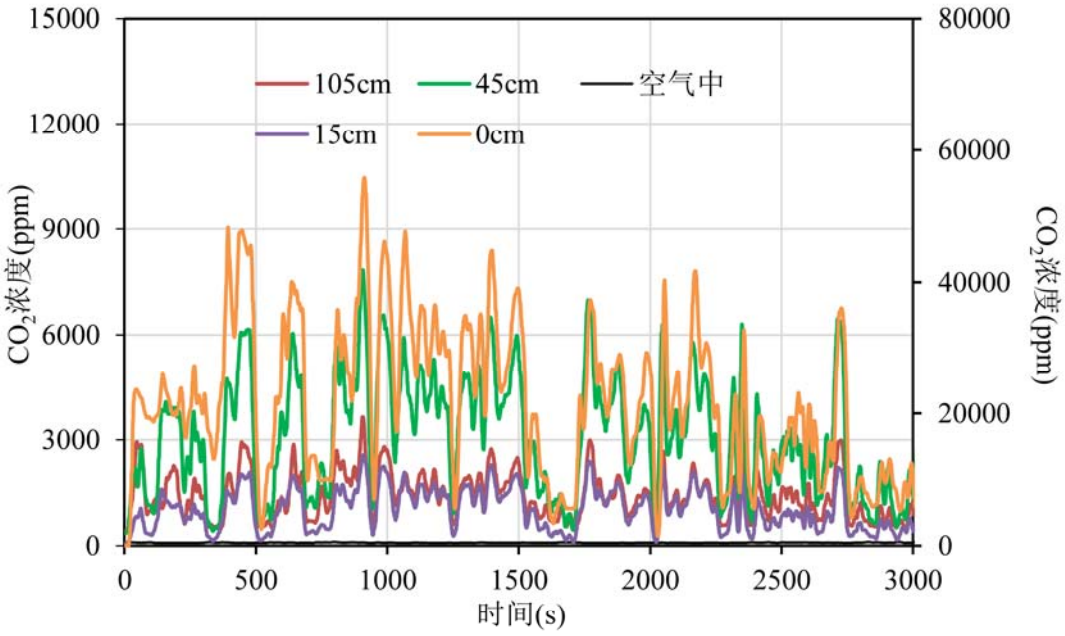

图 3-9 YT08 不同采样点和空气中 CO_2 浓度

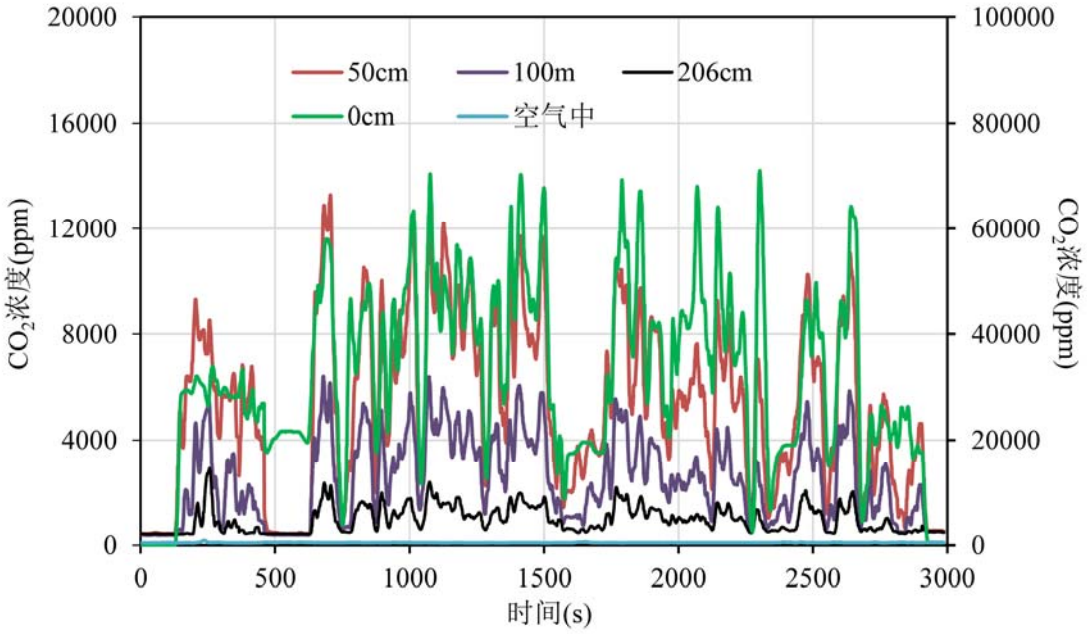

图 3-10 YT10 不同采样点和空气中 CO_2 浓度

3.3.3 稀释比

以往研究主要通过测量烟羽中 NO_X（Vogt et al., 2003; Morawska et al., 2007; Kwak et al., 2014），CO_2（Giechaskiel et al., 2005; Lipsky and Robinson, 2006; Kittelson et al., 2008; Rönkkö et al., 2007; Uhrner et al., 2007; Casati et al., 2007）和黑炭颗粒（Soot Particle）（Rönkkö et al., 2006）的浓度变化计算柴油车尾气烟羽中距离尾气管口不同距离的稀释比。

但是在一些研究中（Giechaskiel et al., 2005; Rönkkö et al., 2006; Rönkkö et al., 2007; Vogt et al., 2003; Casati et al., 2007）尾气管口的尾气中 NO_X，CO_2 和黑炭浓度并不是与烟羽中 NO_X，CO_2 和黑炭浓度同时测试的，尾气排放口尾气中 NO_X，CO_2 和黑炭浓度是在实验室里利用台架测试得到。利用非同时测试得到的 NO_X，CO_2 和黑炭浓度计算稀释比时，由于两次测试在工况，温度，湿度等条件上的差异，将导致台架测试 NO_X，CO_2，黑炭浓度与追踪测试烟羽时尾气排放口的浓度存在差异，进而会导致稀释比计算结果的误差。

在本研究中，不同采样点的 CO_2 浓度有相同变化趋势，将 CO_2 浓度用空气中 CO_2 浓度校正后，两个采样点间的 CO_2 浓度较好的线性相关性。如图 3-11 和 3-12 所示，这说明一定距离上稀释比例是相对恒定的，同时也说明距离恒定时，稀释比受行驶速度的影响较小。Morawska 等(2007)研究结果也表明一定距离上的稀释比

受速度影响较小。

由于一定距离上稀释比相对恒定，给我们利用 CO_2 浓度来计算稀释比，提供了依据，所以本研究中利用式（3-1）计算不同距离的稀释比。

$$稀释比 = (C_0-C_{空})/ (C_X-C_{空}) \quad (3\text{-}1)$$

其中 C_X 为距离尾气管口 X 米处烟羽中 CO_2 浓度；$C_{空}$ 为空气中 CO_2 浓度；C_0 为尾气中 CO_2 浓度。

虽然文献中(Giechaskiel et al., 2005; Kittelson et al., 2008; Rönkkö et al., 2007; Uhrner et al., 2007; Casati et al., 2007)研究人员也用 CO_2 作为计算稀释比的标志物，但是在一些研究中(Giechaskiel et al., 2005，Rönkkö et al., 2007; Casati et al., 2007), 尾气管口 CO_2 浓度是在实验室利用台架测试在于追击测试相同的速度测试获得。在 Kittelson 等(2008)和 Uhrner 等(2007)的研究中，CO_2 浓度是同时测量的，但是没有同时进行多点采样，而本研究中，实现了 5 个采样点同时采样，同时可以计算 3 个稀释比情况下的烟羽变化情况。

在实验过程中，保证了各采样点同时采集到烟羽，同时采集了背景空气中的 CO_2 浓度，而且各采样点使用的 CO_2 分析仪器同一家公司生产，但是具有不同的量程和分辨率，保证了 CO_2 浓度测试的准确性，保证了稀释比计算的准确性。

利用测试结果，我们计算了各测试车辆不同距离采样点的稀释比，图 3-13 给出了本研究中稀释比与距离的关系。由图可知，稀释比与距离有很好的相关性（R^2=0.85），我们可以利用得到的关系式（3-2）计算不同距离的稀释比，

$$D= 21.4\ X^{1.16} \quad (3\text{-}2)$$

其中：D 为稀释比，X 为距离尾气管口的距离（m）。

Kim 等（2001）通过研究得到稀释比与距离的关系式为 $D=17.6\ X^{1.3}$，同时此结果也被应用到 Zhang and Mexler (2004) 建立的模型中， Morawska 等(2007) 利用 NO_X 作为示踪物也得到了类似斜率的关系式。本研究中结果与文献中的结果接近，这也说明在测试过程中，采样点准确采集了尾气烟羽。同时我们的测试结果也为尾气排放到空气中后的稀释过程模型模拟提供了实验数据支持。

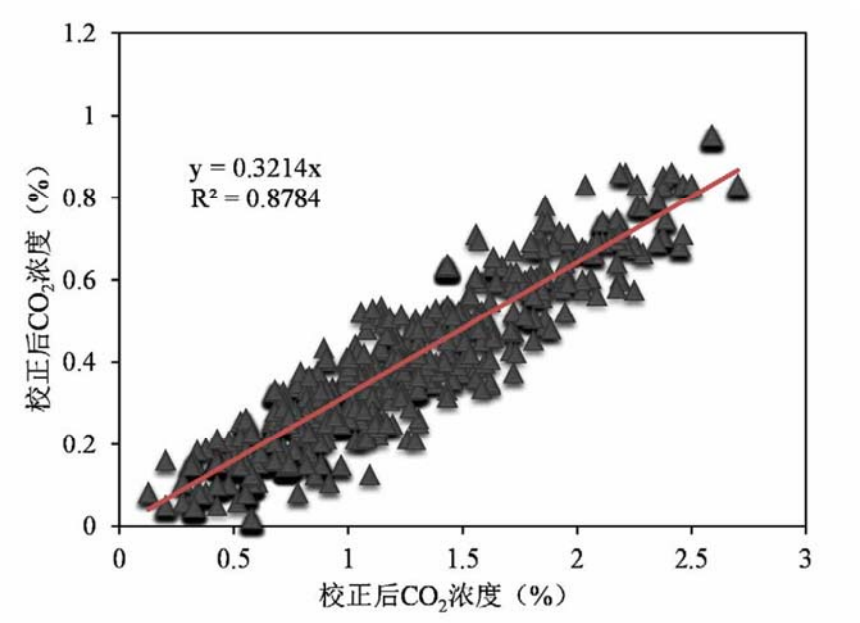

图 3-11 YT01 测试中校正后 CO_2 浓度相关性

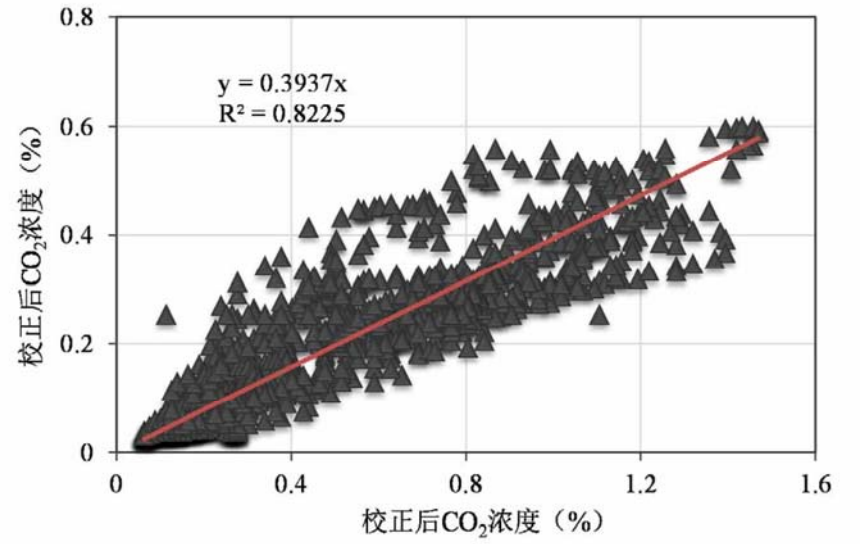

图 3-12 YT05 测试中校正后 CO_2 浓度相关性

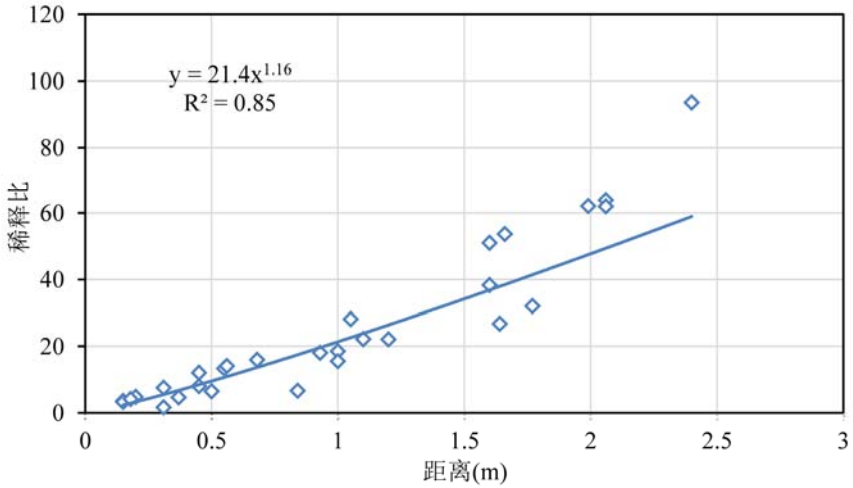

图 3-13 稀释比与距离的关系

3.4 尾气烟羽中 $PM_{2.5}$ 变化特征

3.4.1 $PM_{2.5}$ 相对因子变化特征

尾气烟羽中的 $PM_{2.5}$ 浓度存在因稀释降低与因二次颗粒物生成而升高两种变化过程，单独用尾气中 $PM_{2.5}$ 浓度并不能表征烟羽中二次颗粒物的生成过程；尾气中 CO_2 浓度在烟羽过程中除因稀释降低外，并不发生其他变化，所以本研究为了表征 $PM_{2.5}$ 在烟羽过程中变化情况，引入 $PM_{2.5}$ 相对因子，$PM_{2.5}$ 相对因子指机动车尾气中 $PM_{2.5}$ 浓度与 CO_2 浓度的比值，单位为 μg/g CO_2。用式（3-3）表示:

$$R_{PM_{2.5}} = C_{PM_{2.5}}/C_{CO_2} \tag{3-3}$$

其中：$R_{PM_{2.5}}$为$PM_{2.5}$相对因子(μg/g CO_2)；

$C_{PM_{2.5}}$为尾气中 $PM_{2.5}$ 浓度(μg/m^3)；

C_{CO_2}为尾气中 CO_2 浓度(g/m^3)。

烟羽中的 $PM_{2.5}$ 和 CO_2 会逐渐被空气稀释，第 2,3,4 路测试结果是被空气稀释后总浓度，空气中 $PM_{2.5}$ 和 CO_2 有本底值，所以计算不同距离尾气中 $PM_{2.5}$ 和 CO_2 的浓度时，应将因空气稀释引入的误差去除，本研究中用式（3-4）计算不同距离尾气中 $PM_{2.5}$ 浓度，用式（3-5）计算不同距离尾气中 CO_2 浓度，

$$C_{PM_{2.5}} = C_{X-PM_{2.5}} - C_{A-PM_{2.5}} \quad (D-1)/D \tag{3-4}$$

$$C_{CO_2} = C_{0-CO_2}/D \quad (3\text{-}5)$$

其中：$C_{PM_{2.5}}$和C_{CO_2}分别指不同距离尾气中 $PM_{2.5}$ 和 CO_2 浓度；

$C_{A-PM_{2.5}}$指空气中 $PM_{2.5}$ 的浓度

D 指在此距离上的稀释比，可以由式（3-1）计算得到。

$C_{X-PM_{2.5}}$指距离尾气管口 X 米处混合尾气中 $PM_{2.5}$ 浓度，由式（3-6）计算得到。

C_{0-CO_2}指尾气管口尾气中 CO_2 的浓度，由式（3-7）计算得到。

$$C_{X-PM_{2.5}} = (M_1 - M_0)/(Qt/1000) \quad (3\text{-}6)$$

其中：M_0和M_1分别为 Teflon 膜采样前后的质量(μg)，Q 为采样流量(L/min); t 为采样时间(min)。

$$C_{0-CO_2} = 44b\frac{1000}{22.4} \quad (3\text{-}7)$$

其中：b 为 CO_2 与尾气体积比(%或 ppm)。

以往研究（May et al., 2013b; Lipsky and Robinson, 2006）使用式（3-8）计算 $PM_{2.5}$ 基于油耗排放因子（Fuel-based Emission factor）（g/kg fuel）：

$$EF_{PM_{2.5}} = （C_{PM_{2.5}}/C_{CO_2})f_c \quad (3\text{-}8)$$

其中：$EF_{PM_{2.5}}$指 $PM_{2.5}$ 基于油耗排放因子（g/kg-fuel）；

C_{CO_2}指用背景 CO_2 浓度修正后的 CO_2 浓度（kg C/m^3）；

f_c 指燃油中碳的比例，柴油为 0.85(kg C/kg-fuel)。

对比 3-3 与 3-8 可知，本研究定义的相对因子与基于油耗排放因子类似，两者仅相差一个固定系数，为 3.11*10^{-3}。本研究使用相对因子而未使用文献中使用的基于油耗排放因子，主要基于以下 3 个原因：

1. 基于燃油排放因子定义为燃烧单位质量的燃油机动车排放的污染物总量，对于固定车辆固定工况排放因子应该是不变的，而我们要讨论的是烟羽中 $PM_{2.5}$ 变化情况，如果使用排放因子，容易产生歧义。
2. 从文献中的基于油耗排放因子公式可知，其定义的基于油耗排放因子并不是真正意义上的基于油耗排放因子，其中假设了燃油中所有的碳（C）均燃烧生成 CO_2，但是实际情况并不是这样，尾气中的 CO、HC 以及颗粒物中的 TC 均来自燃油中碳，一般计算基于燃油排放因子会将 CO 和 HC 以及 TC 考虑在内，

所以文献中公式的实质是 $PM_{2.5}$ 浓度与 CO_2 浓度的比值，并不是真正意义上的基于油耗排放因子。

3. 使用 $PM_{2.5}$ 相对因子，即机动车尾气中 $PM_{2.5}$ 浓度与 CO_2 浓度比值来表征烟羽中颗粒物的变化特征更加简洁，由于 CO_2 化学惰性，不易于发生化学反应，所以 $PM_{2.5}$ 相对因子的变化可以反应尾气中 $PM_{2.5}$ 的变化情况。

我们计算了不同测试车辆不同距离的 $PM_{2.5}$ 相对因子，图 3-14 给出了 YT02-YT09 测试中 $PM_{2.5}$ 相对因子在烟羽中变化情况。

从图 3-14 可知，不同测试车辆，烟羽中 $PM_{2.5}$ 相对因子均随距离增加而增加，说明在烟羽过程中存在新颗粒物生成情况。对于 YT03 而言，从尾气管口到 31 cm、84 cm 以及 164 cm 处尾气烟羽中 $PM_{2.5}$ 相对因子分别增加了 12%、29%和 30%，根据一次颗粒物定义（直接排放的颗粒物为一次颗粒物），机动车尾气管口的细颗粒物为一次细颗粒物，那么 31 cm、84 cm 和 164 cm 处尾气烟羽中 $PM_{2.5}$ 相对因子增加的部分则为二次细颗粒物，对于 YT03 而言，在 31 cm、84 cm 和 164 cm 处烟羽中分别有相当于直接排放细颗粒物的 12%、29%和 30%的二次细颗粒物生成。对于 YT04 而言，在 110 cm、160 cm 和 240 cm 处分别有相当于直接排放细颗粒物的 2.17 倍、2.33 倍和 3.01 倍的二次细颗粒物生成。对于 YT05，在 206 cm 处烟羽中约有 5.7 倍直接排放细颗粒物的二次细颗粒物生成。对于 YT07 而言，在 20 cm、56 cm 和 140 cm 处分别有相当于直接排放细颗粒物的 20%、48%和 70%的二次细颗粒物生成。对于 YT08 而言，从尾气管口到 18 cm、45 cm 和 120 cm 处尾气烟羽中 $PM_{2.5}$ 相对因子分别增长了 17%，41%和 97%。

综上分析可知，对于不同车辆，在机动车尾气排放到空气中的过程中，均有二次细颗粒物生成。尽管不同的测试车辆增加的比例不同，但是增加的比例与距离或者稀释比具有一定的正相关关系。对于同一测试车辆，在测试距离内，距离尾气管口越远，二次颗粒物生成越多。对于不同测试车辆，距离尾气管口越远，二次颗粒物生成量与一次颗粒物排放量比值越大，在本研究中，YT05 中距离尾气管口 206 cm 处，生成的二次细颗粒物与一次细颗粒物排放比值（5.7）最大。

Lipsky and Robinson (2006)利用人工稀释系统研究了稀释比对柴油引擎排放的细颗粒物基于油耗排放因子（Emission factor，g/kgfuel）的影响，结果表明：在低负荷下（25%额定功率），稀释比从 20:1 升高至 50:1 过程中，$PM_{2.5}$ 基于油耗排放因子降低了 55%，但是在中荷下（55%额定功率），稀释比从 20:1 升高到 120:1 过程中，$PM_{2.5}$ 基于油耗排放因子有增高的趋势，从 120:1 到 350:1 过程中，$PM_{2.5}$ 基于油耗排放因子有下降趋势，但是不明显；本研究中所有测试的稀释比均小于 100:1，

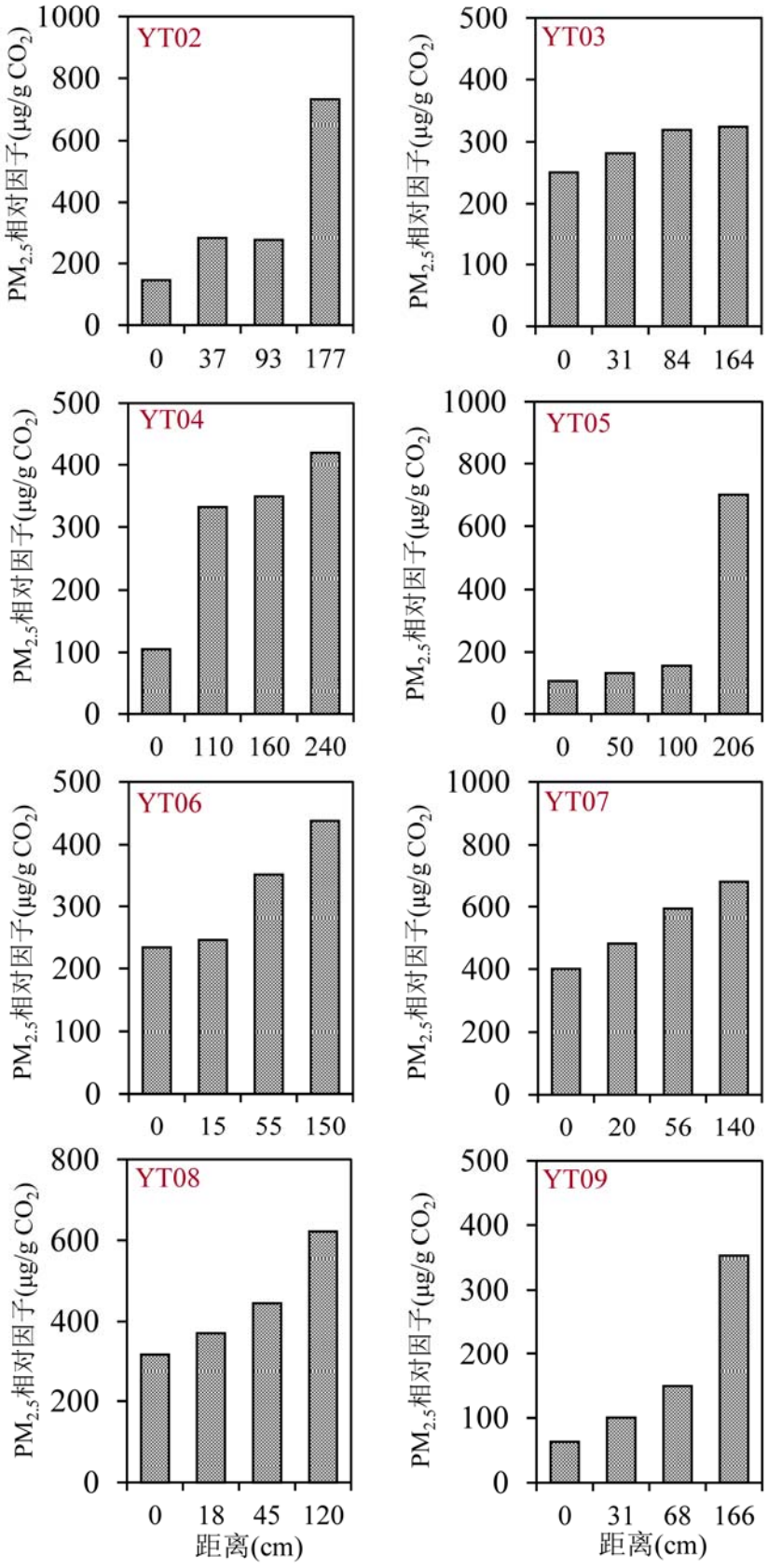

图 3-14 烟羽中 $PM_{2.5}$ 相对因子变化特征

在本研究所有测试中，$PM_{2.5}$ 相对因子均随稀释比增加而增加。

3.4.2 $PM_{2.5}$ 中碳质组分相对因子变化特征

碳质组分包括有机碳（OC）和元素碳（EC），OC 和 EC 并不是严格定义的实体，分别代表及其复杂的种类，OC 涵盖大量有机物，包括脂肪族化合物，芳香族化合物以及有机酸等，EC 表示复杂的混合物，含有纯碳，石墨碳，以及黑色、不挥发的具有高相对分子质量的有机物（焦油，焦炭），OC 和 EC 并不能严格意义上区分开，只是通过实验室测试人为分开。机动车尾气管排放的 $PM_{2.5}$ 中，OC 和 EC 占很大的比例，甚至可以达到 95%，但是含量变化范围大。

本研究中对采集机动车尾气的石英膜样品中的 OC 和 EC 进行测试分析，将 OC 和 EC 之和定义为总碳（TC），用式（3-9）计算 OC，EC 和 TC 的相对因子：

$$R_i = C_i / C_{CO_2} \tag{3-9}$$

其中：R_i分别为 *OC*, *EC* 和 *TC* 相对因子(μg C/g CO_2)；

C_i分别为尾气颗粒物中 *OC*，*EC* 和 *TC* 浓度(μg C/m^3)，由式（3-10）计算；

C_{CO_2}为尾气中 CO_2 浓度(g/m^3)，用式（3-5）计算。

$$C_i = C_{X-i} - C_{A-i}\,(D-1)/D \tag{3-10}$$

其中：C_i分别指不同距离尾气中 *OC*, *EC* 和 *TC* 的浓度(μg C/m^3)

C_{A-i}指空气颗粒物中 *OC*，*EC* 和 *TC* 的浓度(μg C/m^3)

D 指在此距离上的稀释比，可以由式（3-1）计算得到。

C_{X-i}指距离尾气管口 *X* 米处混合尾气颗粒物中 *OC*，*EC* 和 *TC* 的浓度(μg C/m^3)，由式（3-11）计算得到。

$$C_{X-i} = (Q_i - QBT_i)/(Qt/1000) \tag{3-11}$$

其中：Q_i表示石英膜中 *OC*，*EC* 和 *TC* 的质量（μg C）；

QBT_i表示 Teflon 膜后置石英膜中 *OC*, *EC* 和 *TC* 的质量(μg C)；

Q 为采样流量(L/min); *t* 为采样时间(min)。

在本研究中使用特氟龙膜后置石英膜（QBT）测得的 OC 修正尾气中气态的半挥发性有机物在采样过程中吸附在石英膜上引入的采样偏差。此方法也在其他的研究中（Shrivastava et al., 2006；Lipsky and Robinson, 2006; May et al., 2013a, 2013b) 被应用于修正机动车采样偏差。

图 3-15 至 3-23 分别为 YT02 至 YT10 测试烟羽中 $PM_{2.5}$ 中 OC，EC，TC 相对因子与 OC/EC 变化情况。由图可知，在烟羽测试中，随距离增加 EC 相对因子基本保持不变，所以有研究（Rönkkö et al., 2006）利用 EC 作为示踪物来计算不同距离的稀释比。 OC 相对因子随距离增加有明显的增加趋势，TC 相对因子和 OC/EC 均随距离增加也具有增加的趋势。说明在机动车尾气烟羽中，存在二次有机碳（SOC）的生成过程。 虽然目前关于 SOC 的形成机理尚不十分清楚，一般认为有机气体浓度超过饱和度时，低饱和蒸气压的有机物凝结生成二次有机碳，当亚饱和状态下，气态有机物在颗粒物表面发生物理或化学吸附也生成二次有机碳，在烟羽过程中，这两种生成 SOC 的过程都可能存在。

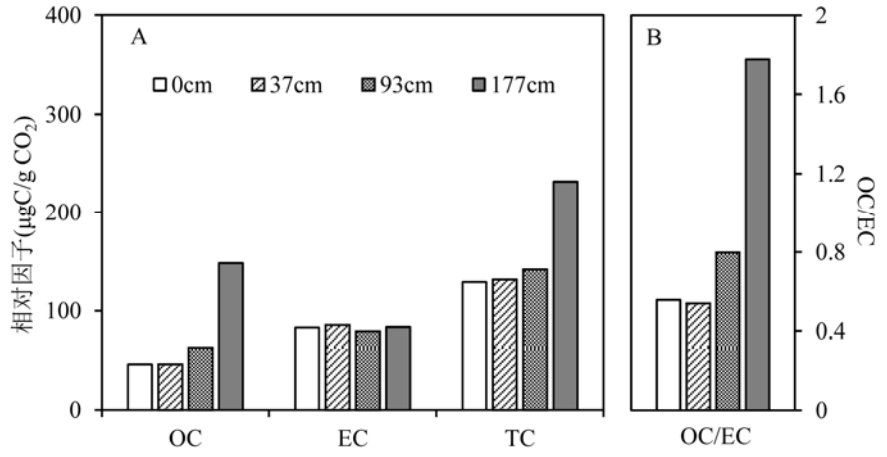

图 3-15 YT02 烟羽中不同距离 OC，EC，TC 相对因子（A）与 OC/EC（B）

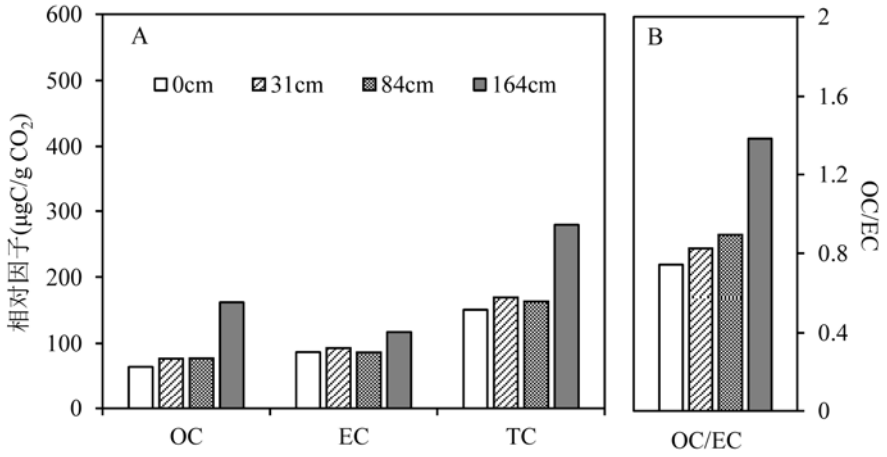

图 3-16 YT03 烟羽中不同距离 OC，EC，TC 相对因子（A）与 OC/EC（B）

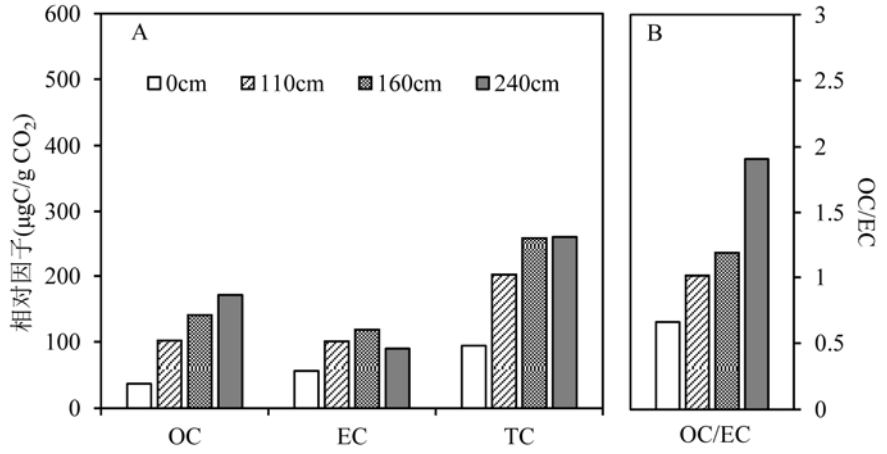

图 3-17 YT04 烟羽中不同距离 OC，EC，TC 相对因子（A）与 OC/EC（B）

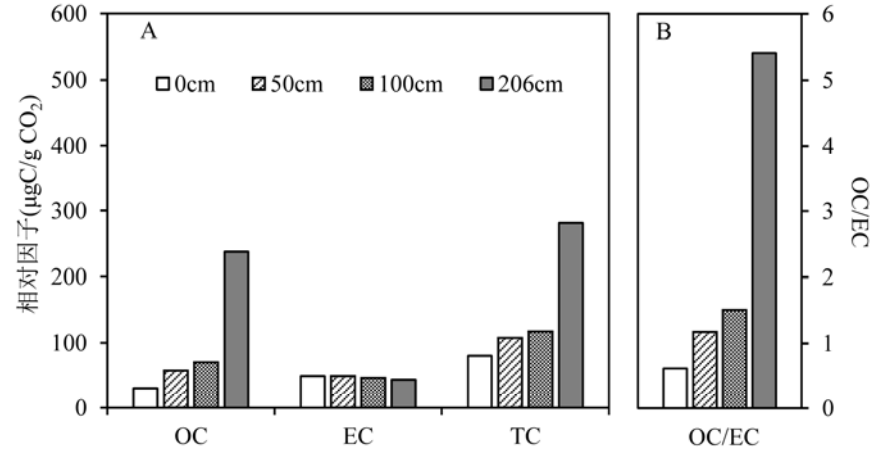

图 3-18 YT05 烟羽中不同距离 OC，EC，TC 相对因子（A）与 OC/EC（B）

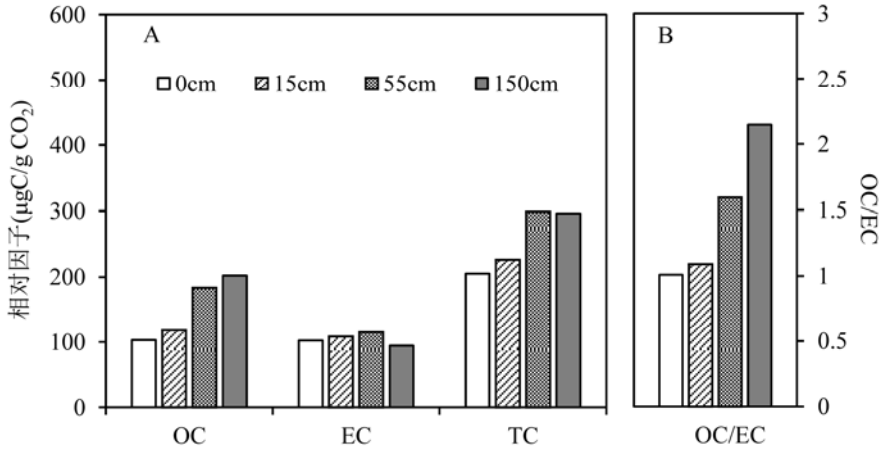

图 3-19 YT06 烟羽中不同距离 OC，EC，TC 相对因子（A）与 OC/EC（B）

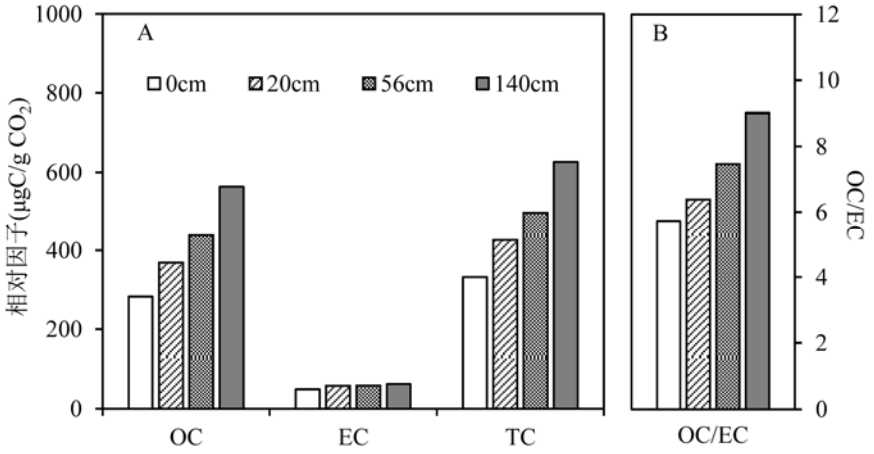

图 3-20 YT07 烟羽中不同距离 OC，EC，TC 相对因子（A）与 OC/EC（B）

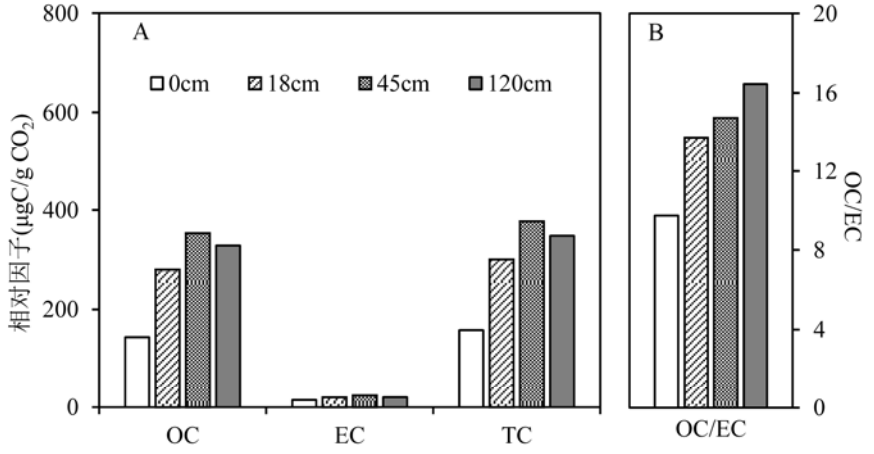

图 3-21 YT08 烟羽中不同距离 OC，EC，TC 相对因子（A）与 OC/EC（B）

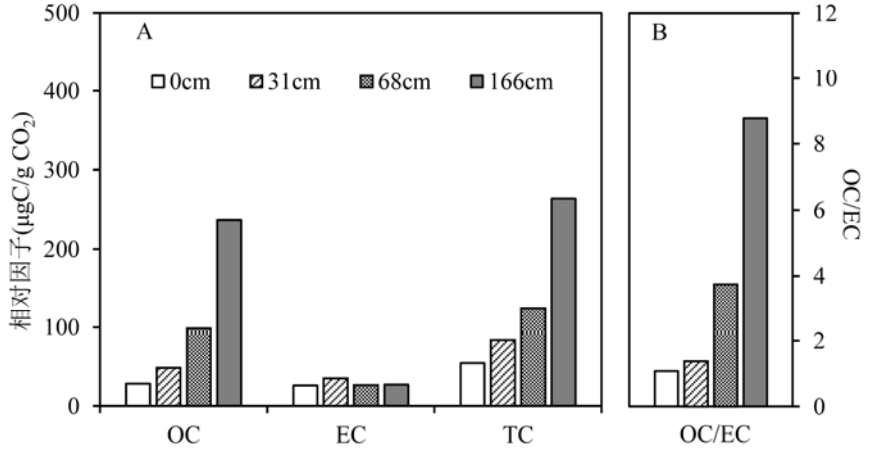

图 3-22 YT09 烟羽中不同距离 OC，EC，TC 相对因子（A）与 OC/EC（B）

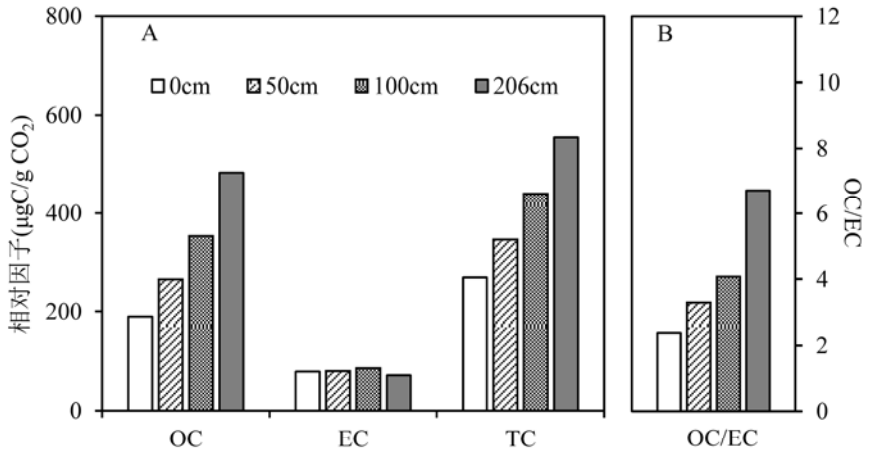

图 3-23 YT10 烟羽中不同距离 OC，EC，TC 相对因子（A）与 OC/EC（B）

目前的研究认为 EC 来源一次排放，在大气中呈化学惰性。OC 既可以来自一次排放源，又有二次生成。由于一次排放源 OC/EC 相对恒定，所以用式（3-12）计算二次有机碳(SOC)：

$$\mathrm{SOC} = OC_{tot} - (OC/EC)_{pri}EC \qquad (3\text{-}12)$$

其中：OC_{tot}为总有机碳，$(OC/EC)_{pri}$为一次排放源的 OC/EC 比。

但是我们需要注意的是，OC 与 EC 的分割点是在实验中确定的，程远（2011）的研究表明 OC，EC 分割存在较大的不确定性，所以使用 OC/EC 最小比值法计算 SOC 将导致 SOC 计算误差。例如本研究中的 YT04，EC 相对因子并未保持一致，主要原因可能是 OC，EC 实验中分割误差。EC 实验时的分割误差也会导致使用其作为示踪物计算稀释比时存在误差，这也是我们选择使用 CO_2 作为示踪物计算稀释比的原因。

而在本研究中，直接测试了排放口的 OC 和 EC。根据定义尾气管口的 OC 为一次有机碳(POC)，由于 EC 具有化学惰性，可以用式（3-13）计算 SOC：

$$SOC = TC_x - TC_0 \qquad (3\text{-}13)$$

其中：TC_x为 X 米处的 TC，TC_0为尾气管口的 TC。

这样可以避免因 OC，EC 分割问题导致 SOC 计算误差。

对于测试车辆 02，在距离尾气管口 37 cm、 93 cm、177 cm 处，SOC 分别为 2.3 μgC/gCO_2、12.8 μgC/gCO_2、102.4 μgC/gCO_2；SOC/POC 在 177cm 最大，为 0.79。对于测试车辆 10，在 50 cm、100 cm 和 206 cm 处的 SOC 分别为 77.0

μgC/gCO$_2$、170.5 μgC/gCO$_2$、286.1 μgC/gCO$_2$；SOC/POC 分别为 0.41，0.90 和 1.51，距离尾气管口越远，SOC 越高，SOC/POC 值越大，说明在尾气管口到最远采样点的范围内，烟羽中一直存在 SOC 生成过程。

对于烟羽测试车辆 2-10，实验时距离尾气管口最远采样点的 SOC 分别为 102.4 μgC/gCO$_2$、128.1 μgC/gCO$_2$、166.9 μgC/gCO$_2$、201.1 μgC/gCO$_2$、91.2 μgC/gCO$_2$、294.3 μgC/gCO$_2$、190.0 μgC/gCO$_2$、209.8 μgC/gCO$_2$ 和 286.1 μgC/gCO$_2$，SOC/POC 最大值分别为 0.79、0.85、1.78、2.50、0.44、0.89、1.20、3.85 和 1.06。烟羽测试车辆 2-10，最远采样点的距离分别为 177cm、164 cm、240 cm、206 cm、150 cm、140 cm、120 cm、166 cm 和 206cm。一般情况下，距离较远时，SOC/POC 值较大。

Lipsky and Robinson (2006)利用人工稀释系统研究了稀释比对柴油引擎排放的细颗粒物中 OC，EC 基于油耗排放因子（Emission factor，g C/kgfuel）的影响，结果表明：在低负荷下（25%额定功率），稀释比从 20:1 升高 50:1 过程中， EC 基于油耗排放因子基本上保持不变，OC 基于油耗排放因子具有下降的趋势；但是在中荷下（55%额定功率），稀释比从 20:1 升高到 120:1 过程中，OC 基于油耗排放因子有增高的趋势，从 120:1 到 350:1 过程中，OC 有下降趋势，但是不明显；EC 基于油耗排放因子在稀释过程中，基本上保持不变；OC 基于油耗排放因子在稀释过程中与 PM$_{2.5}$ 基于油耗排放因子变化趋势一致，在 120:1 前均有增加的趋势。本研究中所有测试的稀释比均小于 100:1，在本研究所有测试中，OC 相对因子均随稀释比增加而增加。

对于观察到的 OC，EC 基于油耗排放因子变化情况，可以用有机物的气-固转化来解释，尽管稀释不改变有机物质的总量（气+固），但是会改变有机物的气-固分割点。有机物成核，蒸发，吸附于炭黑和矿物质表明都会改变有机物的气-固分割点（Pankow, 1987, 1994）。气-固分配受半挥发有机物的浓度，饱和蒸汽压以及吸附物质（炭黑和矿物质）的浓度和组成影响（Pankow, 1987, 1994）。在稀释比低时（低于 120:1）或者在近排放口区域，尾气温度较高，且尾气中有机物质含量较高，被低温空气稀释后，温度急剧下降，使饱和蒸汽压降低，会使部分半挥发性有机物过饱和，然后成核或冷凝到已有颗粒物的表面，特别是积聚态炭黑表面，导致在近排放口区域 PM$_{2.5}$ 和 OC 基于油耗排放因子随稀释而增加。但是随稀释比增加，由于稀释，吸收和吸附作用会大大降低，温度已经非常接近气温，尾气中有机物的浓度不会有太大的变化，所以半挥发性有机物不会过饱和，成核、吸收和吸附过程逐渐停止，甚至一些有已冷凝吸附的有机物会蒸发回到气态。所以 Lipsky and Robinson (2006)的研究表明，在稀释比从 120:1 到 350:1 过程中，中负荷时，OC 和

$PM_{2.5}$ 基于油耗排放因子会随稀释比增加而略微下降。

需要指出的是，在 Lipsky and Robinson (2006)的研究中，低负荷时，稀释比从 20:1 到 350:1 过程中，OC 基于油耗排放因子随稀释比增加而下降，这主要因为低负荷时，尾气中 EC 较低，并且稀释空气为洁净空气，混合尾气中可以提供吸附和吸收的介质较少，稀释将导致有机物质和 EC 等吸附物质浓度更低，有机物质会从固态向气态转化，但是对于实际道路情况时，稀释空气并不是洁净空气，稀释空气是被污染的空气，稀释空气中颗粒物含量很高，所以在我们研究中，在近排放口区域，OC 相对因子随距离增加而增加。

在稀释过程中，尾气中细颗粒物的粒径分布和粒径大小可能并不会随稀释比增加而发生大的变化，这主要是由于积聚态炭黑空隙较大，冷凝并不能导致颗粒物粒径和数目变化，但是质量会发生较大的变化。

3.4.3 $PM_{2.5}$ 中离子相对因子变化特征

大气颗粒物中 NH_4^+、NO_3^-和 SO_4^{2-}是三种最主要的水溶性无机离子，其浓度占水溶性离子浓度总和的 81%（贺克斌等，2011），所以本研究将这三种离子作为研究重点，研究其在烟羽中的变化过程。图 3-24 至 3-32 分别给出了 YT02 到 YT10 测试烟羽 $PM_{2.5}$ 中 NH_4^+，NO_3^-和 SO_4^{2-}相对因子变化特征，其中 NH_4^+、NO_3^-和 SO_4^{2-}相对因子计算方法与 OC、EC 相对因子计算方法类似，此节不再赘述。从图可知，除个别测试外，NH_4^+、NO_3^-和 SO_4^{2-}相对因子在烟羽中均随距离增加而增加，说明在烟羽中存在 SNA 生成过程。

对于测试车辆 YT02-YT10，在尾气管口 NH_4^+相对因子分别为 0.84 μg/gCO_2、1.49 μg/gCO_2、1.25 μg/gCO_2、0.67 μg/gCO_2、0.53 μg/gCO_2、0.37 μg/gCO_2、0.84 μg/gCO_2、0.38 μg/gCO_2 和 1.14 μg/gCO_2，NH_4^+浓度在尾气管口较低，在本研究中，NH_4^+相对因子平均为 0.84 μg/gCO_2，平均占总颗粒物的 0.04%，说明机动车尾气一次排放细颗粒物中 NH_4^+很低。尾气排放到空气中后，尾气中 NH_4^+相对因子快速增加，对于 YT02，在 37 cm、93 cm 和 177 cm 处 NH_4^+相对因子分别为 3.11 μg/gCO_2、4.51 μg/gCO_2 和 21.0 μg/gCO_2，与尾气管口相比，分别增加了 2.69 倍、4.35 倍和 23.9 倍。对于 YT03，在 31 cm、84 cm 和 164 cm 处 NH_4^+相对因子分别为 1.57 μg/gCO_2、3.13 μg/gCO_2 和 13.7 μg/gCO_2，与尾气管口相比，分别增加了 5%、1.10 倍和 8.19 倍。对于 YT07，在 20 cm、56 cm 和 140 cm 处 NH_4^+相对因子分别为 1.40 μg/gCO_2、3.46 μg/gCO_2 和 12.2 μg/gCO_2，与尾气管口相比，分别增加了 2.76 倍、8.29 倍和 31.7 倍。除个别车辆个别采样点外，对所有测试车辆，在测试的烟羽范围内，NH_4^+

相对因子均随距离增加而逐渐增加，从 YT02-YT10，在最远采样点 NH_4^+相对因子分别为尾气管口采样点的 24.9 倍、9.19 倍、7.28 倍、18.8 倍、64.7 倍、32.7 倍、23.9 倍、75.1 倍和 24.0 倍；最远采样点 NH_4^+相对因子平均为 19.7μg/gCO_2，为尾气管口采样点平均值的 23.5 倍。

对于测试车辆 YT02-YT10，在尾气管口的 NO_3^-相对因子分别为 3.49 μg/gCO_2，4.60 μg/gCO_2、4.17 μg/gCO_2、1.13 μg/gCO_2、5.86 μg/gCO_2、6.16 μg/gCO_2、8.75 μg/gCO_2、1.55 μg/gCO_2 和 4.57 μg/gCO_2， NO_3^-浓度在尾气管口非常低，在本研究中，NO_3^-相对因子平均为 4.48 μg/gCO_2，平均占总颗粒物的 0.23%，说明机动车尾气一次排放细颗粒物中 NO_3^-很低。尾气排放到空气中后，尾气中 NO_3^-相对因子快速增加，对于 YT03，在 31 cm、84 cm 和 164 cm 处 NO_3^-相对因子分别为 5.17 μg/gCO_2、8.46 μg/gCO_2 和 38.7 μg/gCO_2，与尾气管口相比，分别增加了 12%、84%和 8.26 倍。对于 YT04，在 110 cm、160 cm 和 240 cm 处 NO_3^-相对因子分别为 11.0 μg/gCO_2、12.8 μg/gCO_2 和 35.6 μg/gCO_2，与尾气管口相比，分别增加了 1.62 倍、2.08 和 7.53 倍。对于 YT08，在 18 cm、45 cm 和 120 cm 处 NO_3^-相对因子分别为 10.9 μg/gCO_2、10.5 μg/gCO_2 和 25.1 μg/gCO_2，与尾气管口相比，分别增加了 24%倍、19%倍和 1.87 倍。对所有测试车辆，在测试的烟羽范围内，NO_3^-相对因子均随距离增加而逐渐增加，从 YT02-YT10，在最远采样点 NO_3^-相对因子分别为尾气管口采样点的 8.26 倍、8.41 倍、8.53.倍、28.8 倍、6.99 倍、2.07 倍、2.87 倍、17.5 倍和 7.48 倍；最远采样点 NO_3^-相对因子平均为 30.0 μg/gCO_2，为尾气管口采样点平均值的 6.70 倍。

对于测试车辆 YT02-YT10，在尾气管口 SO_4^{2-}相对因子分别为 0.36 μg/gCO_2、0.61 μg/gCO_2、0.44 μg/gCO_2、1.31 μg/gCO_2、0.25 μg/gCO_2、1.31 μg/gCO_2、0.20 μg/gCO_2、0.30 μg/gCO_2 和 0.41 μg/gCO_2， SO_4^{2-}浓度在尾气管口非常低，在本研究中，SO_4^{2-}相对因子平均为 0.58 μg/gCO_2，平均占总颗粒物的 0.03%，说明机动车尾气一次排放细颗粒物中 SO_4^{2-}很低。尾气排放到空气中后，尾气中 SO_4^{2-}相对因子快速增加，对于 YT02，在 37 cm、93 cm 和 177 cm 处 SO_4^{2-}相对因子分别为 1.91 μg/gCO_2、8.62 μg/gCO_2 和 30.99 μg/gCO_2，与尾气管口相比，分别增加了 4.30 倍、22.9 倍和 84.3 倍。对于 YT03，在 31 cm、84 cm 和 164 cm 处 SO_4^{2-}相对因子分别为 1.58 μg/gCO_2、4.93 μg/gCO_2 和 23.2 μg/gCO_2，与尾气管口相比，分别增加了 1.57 倍、7.08 和 37.0 倍。对于 YT08，在 18 cm、45 cm 和 120 cm 处 SO_4^{2-}相对因子分别为 3.26 μg/gCO_2、8.11 μg/gCO_2 和 12.9 μg/gCO_2，与尾气管口相比，分别增加了 14.9 倍、38.6 倍和 62.1 倍。对所有测试车辆，在测试的烟羽范围内，SO_4^{2-}相对因子均随距离增加而逐渐增加，从 YT02-YT08，在最远采样点 SO_4^{2-}相对因子分别为尾气

管口采样点的 85.3 倍、38.0 倍、28.2 倍、16.9 倍、99.6 倍、10.4 倍、63.1 倍、85.0 倍和 23.6 倍；最远采样点 SO_4^{2-}相对因子平均为 21.0 μg/gCO_2，为尾气管口采样点平均值的 36.2 倍。

综上所述，NH_4^+、NO_3^-和 SO_4^{2-}在尾气管口的浓度很低，但是在烟羽过程中增长迅速，烟羽末端中 $PM_{2.5}$ 中的这三种离子主要是在烟羽过程中形成的，这也与大气观察中认为 NH_4^+、NO_3^-和 SO_4^{2-}主要由二次粒子组成一致（贺克斌等，2011）。$PM_{2.5}$ 中的 SO_4^{2-}大部分通过 SO_2 气体氧化生成，通常以$(NH_4)_2SO_4$、NH_4HSO_4 和 H_2SO_4 的形式存在。SO_2 既可以通过气相反应也可以通过液相氧化反应生成 SO_4^{2-}（Tolacka and Solomon, 2001; Newman, 1981）。液相氧化反应速度比气相要快的多，因此 SO_2 的液相反应可能是更加重要的途径（Pandis and Seinfeld, 1989）。在以往的测试研究中（Giechaskiel et al., 2005; Pirjola et al., 2004; Giechaskiel et al., 2007; Casati et al., 2007; Wehner et al., 2009; Maricq et al., 2002; Schneider et al., 2005），在高速或者高负荷下轿车尾气烟羽中均发现核膜态颗粒物存在，但是无一例外，这些测试车辆使用燃油的硫含量（Fuel sulfur content, FSC）都比较高，而且安装了催化氧化装置。在低硫含量时（<50 ppm）或者没有催化氧化后处理装置时一般不会有核膜态颗粒物被观察到（Vogt et al., 2003; Casati et al., 2007; Morawska et al., 2007; Maricq et al., 2002; Schneider et al., 2005），但是 Uhrner 等（2007）和 Wehner 等（2009）研究发现，在低硫含量（7 ppm）时，只要速度超过 140 km/h，核膜态颗粒物也会被观察到。重型柴油车（Kittelson et al., 2008; Kittelson et al., 2005; Rönkkö et al., 2006）尾气烟羽中核膜态颗粒物的生成与轿车一样，同样受燃油硫含量的影响。以上所有研究表明，核膜态颗粒物的生成过程是硫（S）驱动过程，使用 AMS 研究结果（Schneider et al., 2005）也同样支持了此理论，低温和高湿度（Du et al., 2006；Shi and Harrison, 1999）促进核膜态颗粒物生成，这说明此过程是 SO_2 液相生成 H_2SO_4 的过程，反应速度较快。以往的研究（Uhener et al., 2011; Zhang and Wexler, 2004）在模拟烟羽过程中核膜态颗粒物生成时均利用 SO_2 液相生成 H_2SO_4 的过程作为理论基础进行模拟。本研究结果也为模式模拟时假定成核过程主要是气态 SO_2 转化成 H_2SO_4 过程提供数据支持。

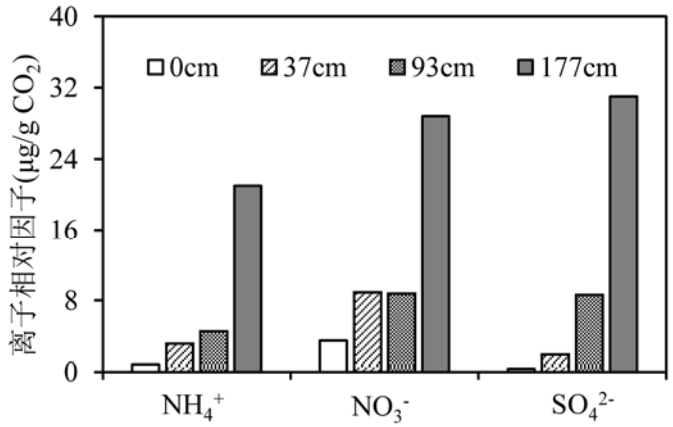

图 3-24 YT02 烟羽中不同距离 NH_4^+，NO_3^-和 SO_4^{2-}相对因子

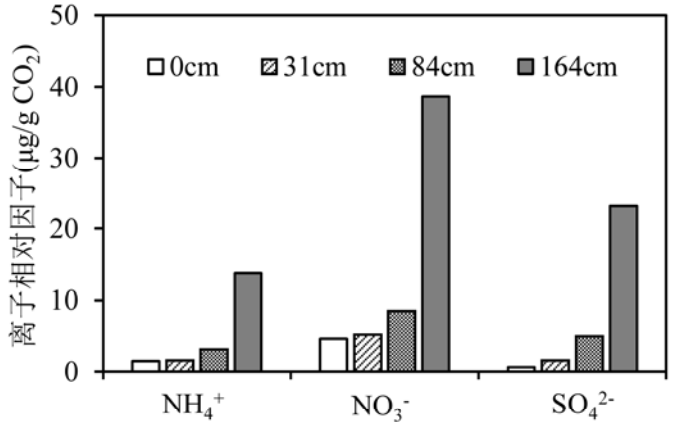

图 3-25 YT03 烟羽中不同距离 NH_4^+，NO_3^-和 SO_4^{2-}相对因子

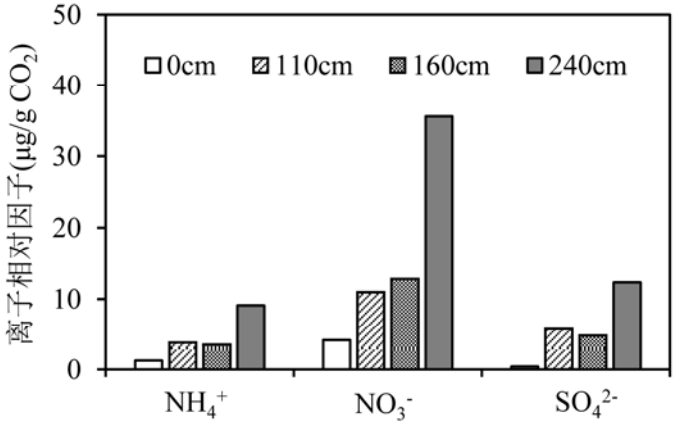

图 3-26 YT04 烟羽中不同距离 NH_4^+，NO_3^-和 SO_4^{2-}相对因子

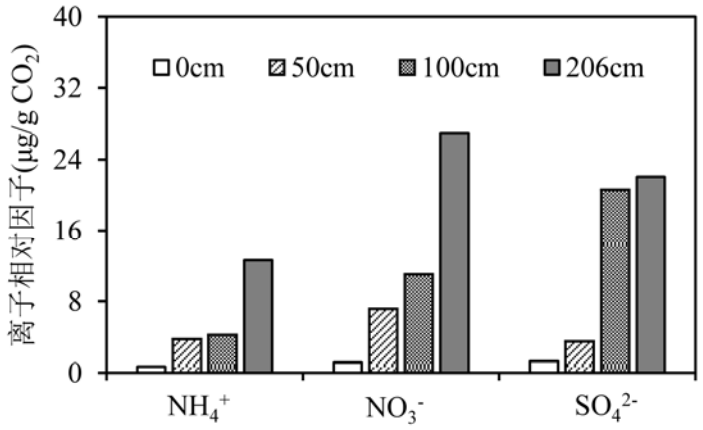

图 3-27 YT05 烟羽中不同距离 NH_4^+，NO_3^-和 SO_4^{2-}相对因子

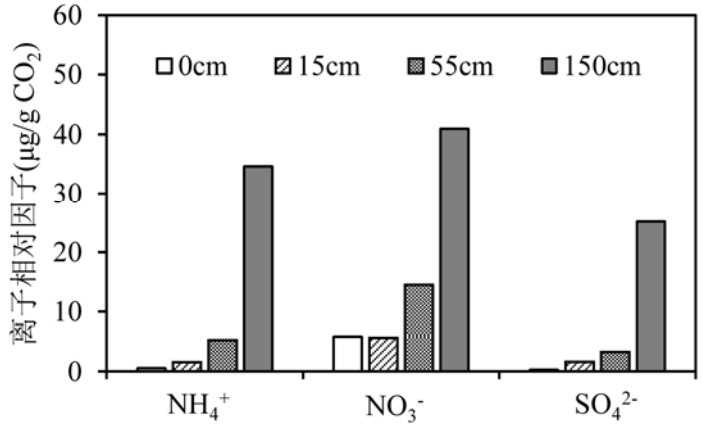

图 3-28 YT06 烟羽中不同距离 NH_4^+，NO_3^-和 SO_4^{2-}相对因子

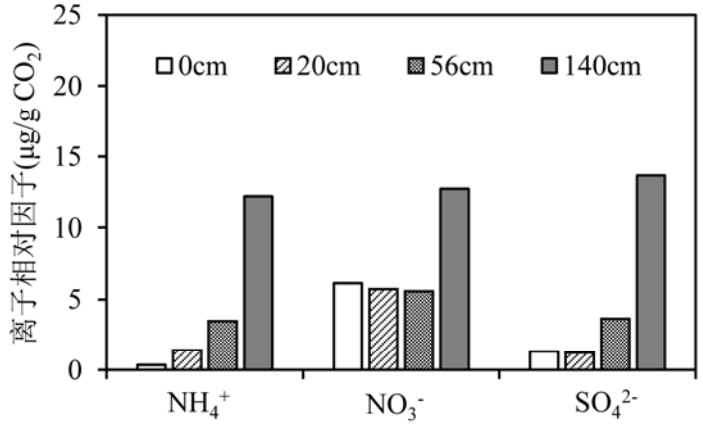

图 3-29 YT07 烟羽中不同距离 NH_4^+，NO_3^-和 SO_4^{2-}相对因子

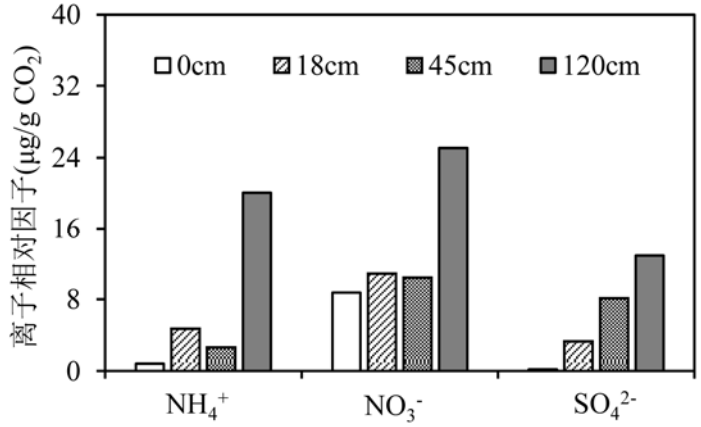

图 3-30 YT08 烟羽中不同距离 NH_4^+，NO_3^-和 SO_4^{2-}相对因子

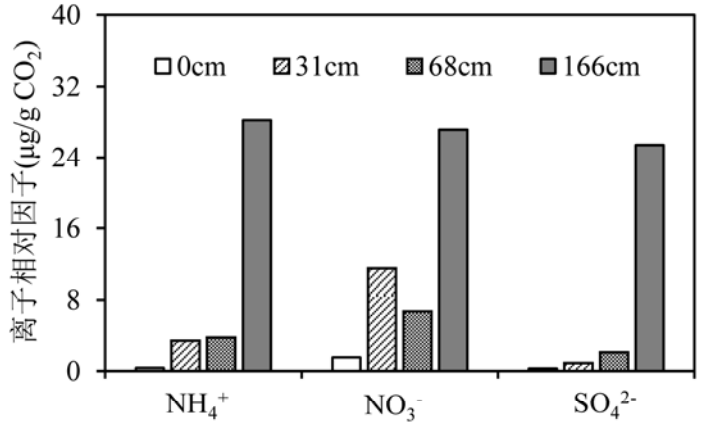

图 3-31 YT09 烟羽中不同距离 NH_4^+，NO_3^-和 SO_4^{2-}相对因子

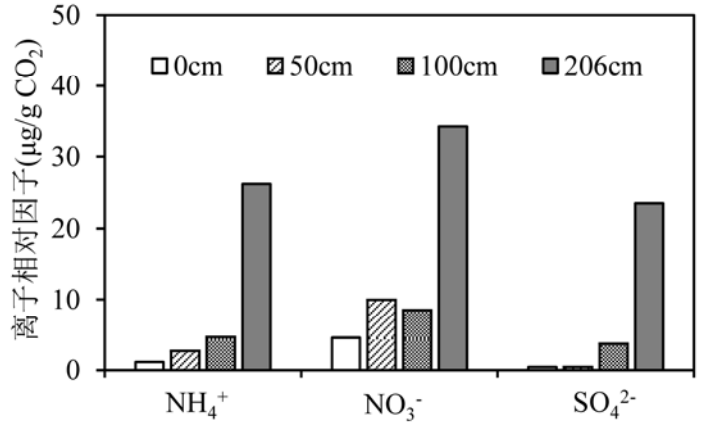

图 3-32 YT10 烟羽中不同距离 NH_4^+，NO_3^-和 SO_4^{2-}相对因子

$PM_{2.5}$ 中的 NO_3^- 主要由 NOx 在大气中发生反应形成硝酸后与 NH_3 气体反应生成硝酸铵而形成，或与已有的颗粒物发生反应而生成。NO_2 与 OH 反应生成气态 HNO_3，这个反应要比 SO_2 与 OH 反应快 10 倍左右。但是 NH_4NO_3 不稳定，在高温低湿度条件下易分解成气态硝酸和氨。在 $PM_{2.5}$ 采样过程中，NO_3^- 也会在气态和固态间转化。

NH_4^+ 是 $PM_{2.5}$ 中最主要的阳离子，是由 NH_3 蒸气在酸性颗粒物表面上反应或凝结形成的，通常以 $(NH_4)_2SO_4$、NH_4HSO_4 以及 NH_4NO_3 等形式存在。其中 $(NH_4)_2SO_4$、NH_4HSO_4 产生于 H_2SO_4 与 NH_3 的不可逆反应，而 NH_4NO_3 具有强挥发性。

对于测试 YT02-YT10，采样点 2，3，4 尾气中 NO_3^- 与 NH_4^+ 物质的量浓度比的平均值分别为 0.90、0.74 和 0.52；采样点 2，3，4 尾气中 SO_4^{2-} 与 NH_4^+ 物质的量浓度比的平均值分别为 0.15、0.20 和 0.22，如图 3-33 所示，此结果说明在烟羽测试区域内，尾气 $PM_{2.5}$ 中，NH_4^+ 主要与 NO_3^- 结合，以 NH_4NO_3 形式存在，这应该与 NO_2 与 OH 反应生成气态 HNO_3 的速度比 SO_2 与 OH 反应快有关。

在烟羽测试区域内，距离尾气管口越远，NO_3^- 与 NH_4^+ 物质的量浓度比值越低，而 SO_4^{2-} 与 NH_4^+ 物质的量浓度比值越高，说明随稀释进行，越来越多的 SO_4^{2-} 生成与 NH_4^+ 结合，由于 $(NH_4)_2SO_4$、NH_4HSO_4 产生过程是 H_2SO_4 与 NH_3 的不可逆反应过程，而 NH_4NO_3 的生成是可逆反应过程，只有当尾气中的气态 NH_3 与 HNO_3 的浓度积超过反应的平衡浓度积时 NH_4NO_3 才会保持稳定（seinfeld, 1986），但是随稀释比增加，会有部分 NH_4NO_3 发生逆反应，所以 $(NH_4)_2SO_4$ 和 NH_4HSO_4 浓度随稀释进行会越来越高，而 NO_3^- 与 NH_4^+ 物质的量浓度比会逐渐降低。而在大气中，从 1999 年到 2001 年，清华和车公庄 NO_3^- 与 NH_4^+ 物质的量浓度比平均分别为 0.37 和 0.39，而 SO_4^{2-} 与 NH_4^+ 物质的量浓度比平均值分别为 0.41 和 0.42，大气中 $PM_{2.5}$ 中 NH_4^+ 主要与 SO_4^{2-} 结合（贺克斌等，2011）。在采样点 2，NO_3^- 与 NH_4^+ 物质的量浓度比与 SO_4^{2-} 与 NH_4^+ 物质的量浓度比之和为 1.05，大于 1，表明有 HNO_3 或 H_2SO_4 直接凝结到颗粒物的表面，或者与其他物质结合。在采样点 4，NO_3^- 与 NH_4^+ 物质的量浓度比与 2 倍的 SO_4^{2-} 与 NH_4^+ 物质的量浓度比之和为 0.96，小于 1，这说明 NH_4^+ 除与 SO_4^{2-} 以及 NO_3^- 结合存在外，还有别的存在形式。Shi and Harrison(1999) 研究发现利用二元 H_2SO_4-H_2O 成核理论，不能完全解释被观察到新成核的颗粒物数浓度。 在大气观察中，也发现同样的问题（Weber et al., 1997; Clark et al., 1998），weber 等(1998)研究推测 NH_3 自身或者与 H_2SO_4 成核形成新颗粒物的速率远远高于 H_2O-H_2SO_4 成核速率。

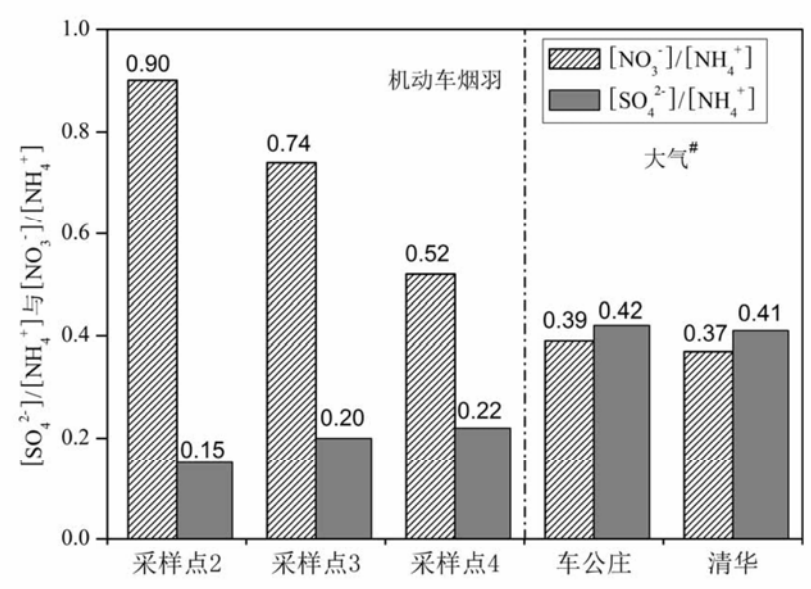

图 3-33 尾气烟羽中的$[NO_3^-]/[NH_4^+]$与$[SO_4^{2-}]/[NH_4^+]$与大气中对比分析
注:#-贺克斌等，2011

3.5 烟羽中二次颗粒物生成情况分析

3.5.1 二次细颗粒物的生成过程中的主导者

根据 3.4 分析可知，烟羽中存在二次 $PM_{2.5}$ 生成，其中既有 SOC 生成，也有 SNA 生成，但是 SOC 和 SNA 的生成过程在二次 $PM_{2.5}$ 的生成过程中占有主导作用的是哪个需要进一步分析。本节将对这一问题进行讨论。

对于烟羽测试中，尾气管口的 $PM_{2.5}$ 为一次细颗粒物（PPM），将不同距离上尾气烟羽中 $PM_{2.5}$ 增加的部分定义为二次细颗粒物，将 $PM_{2.5}$ 中 TC 相对于尾气管口增加的部分定义为 SOC，将不同距离上尾气烟羽中 $PM_{2.5}$ 中 NH_4^+、NO_3^-和 SO_4^{2-}之和相对尾气管口增加部分定义为 SNA，其余未解析的定义为其他。

图 3-34 给出了 YT02-YT10 烟羽测试中二次 $PM_{2.5}$ 生成情况，由图可知，对已经解析出来的二次 $PM_{2.5}$，对 YT02，不同距离 SOC 对已知二次 $PM_{2.5}$ 的贡献分别为 20%、43%和 57%，而 SNA 对已知二次 $PM_{2.5}$ 的贡献分别为 80%、57%和 43%。YT03 中，不同距离 SOC 对已知二次 $PM_{2.5}$ 的贡献分别为 92%、56%和 65%，而 SNA 对已知二次 $PM_{2.5}$ 的贡献分别为 8%、44%和 35%。对于 YT04，不同距离 SOC 对已知二次 $PM_{2.5}$ 的贡献分别为 88%、92%和 77%，而 SNA 对已知二次 $PM_{2.5}$ 的贡

献分别为 12%、8%和 23%。对于 YT05-YT10，烟羽测试末端 SOC 对已知二次 $PM_{2.5}$ 的贡献分别为 49%、91%、80%、73%和 79%。总体而言，对所有被测车辆不同距离，SOC 对已知二次 $PM_{2.5}$ 的贡献为 20-95%， 平均为 76%，远远超过 SNA 贡献的 24%。总体而言，SOC 对已解析的二次颗粒物的贡献要高于 SNA，对于烟羽中二次颗粒物的生成过程，SOC 的生成过程占主导作用。

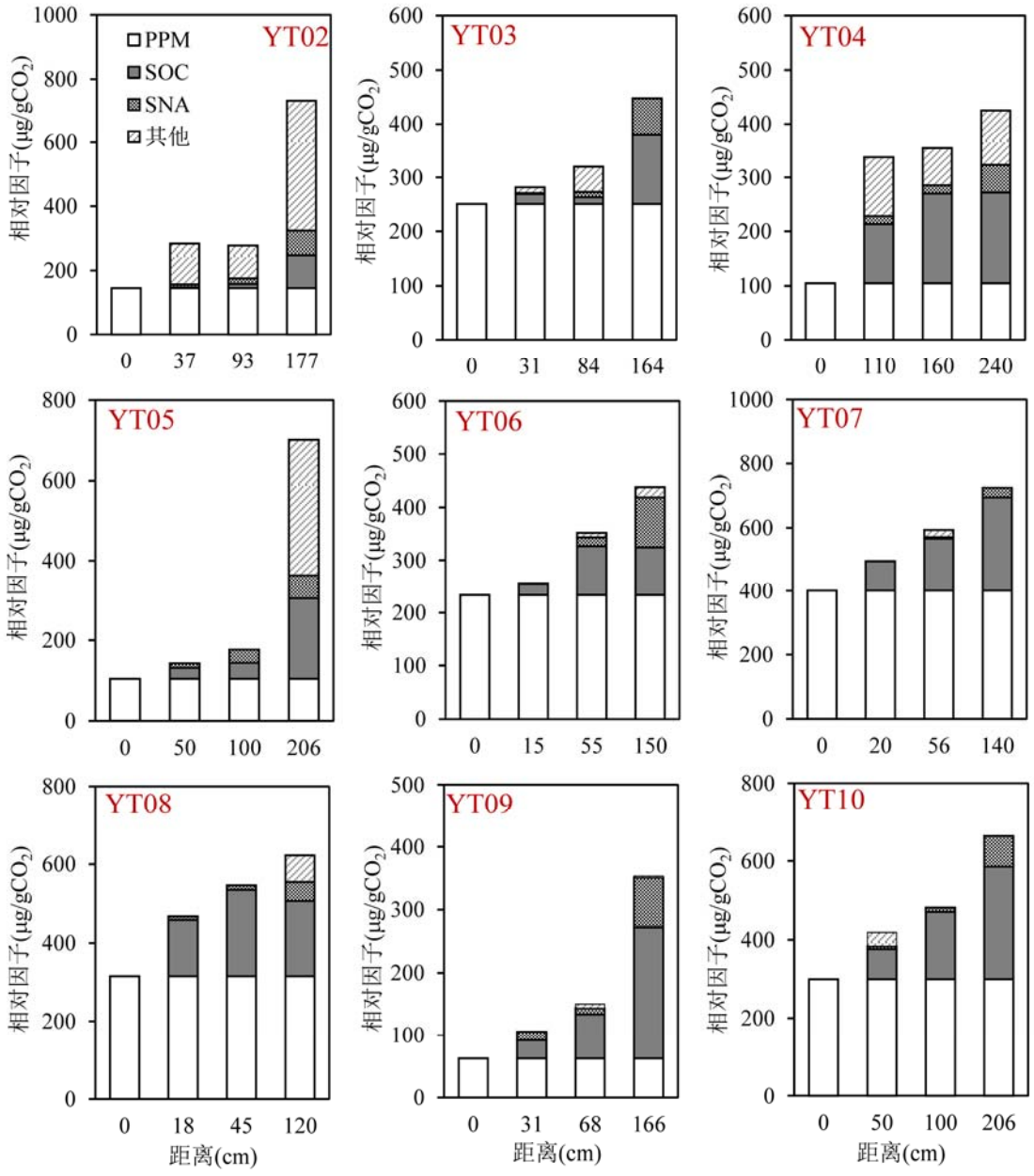

图 3-34 YT02-YT10 烟羽测试中二次 $PM_{2.5}$ 生成情况分析

3.5.2 烟羽中二次细颗粒物生成过程分析

基于上节分析，烟羽过程中存在二次颗粒物的生成过程，其中既有 SOC 的生成，也有 SNA 的生成， 那么生成速率是一致的还是有变化的呢，我们将所有测试结果作图，并给出其变化趋势，如图 3-35 所示。在距离尾气管口特别近的区域（30 cm 以内），$PM_{2.5}$ 的增加趋势并不明显，这主要是由于在距离尾气管口特别近时，尾气的温度，稀释比变化并不剧烈，尾气温度较高，尾气中的硫酸，半挥发性有机物还未达到过饱和状态，颗粒物的成核和生成过程不明显。但是当尾气继续稀释时，尾气的温度等与尾气管口相比开始发生剧烈变化，这时尾气中的硫酸和半挥发性有机物处于过饱和状态，新颗粒物的成核和成长过程明显，所以 $PM_{2.5}$ 的增加明显，这样的变化过程与其他研究人员（Uhrner er al., 2009； Wang and Zhang, 2012）利用其建立的模型模拟的趋势基本一致。在我们的测试区域内，$PM_{2.5}$ 相对因子均保持增加趋势。但是这种增长的趋势并不会一直持续下去，当采样距离或稀释比继续增加时，尾气温度逐渐与空气温度逐渐接近，尾气中硫酸和半挥发性有机物的浓度会因稀释进一步降低，会脱离过饱和状态，颗粒物的成核与生长作用会逐渐停止，$PM_{2.5}$ 相对因子不会继续增加，会因为稀释比的进一步增加，已冷凝到颗粒物表面的半挥发性有机物会挥发到空气中去，导致 $PM_{2.5}$ 的减少，Lipsky and Robinson, (2006)和 Fujitani 等(2012)的研究结果都说明了这一点。当稀释过程继续进行时，尾气中物质的光化学反应过程开始，未成核和冷凝的以及又挥发的半挥发性有机物会发生光化学反应生成新的颗粒物（Robinson et al., 2007）。

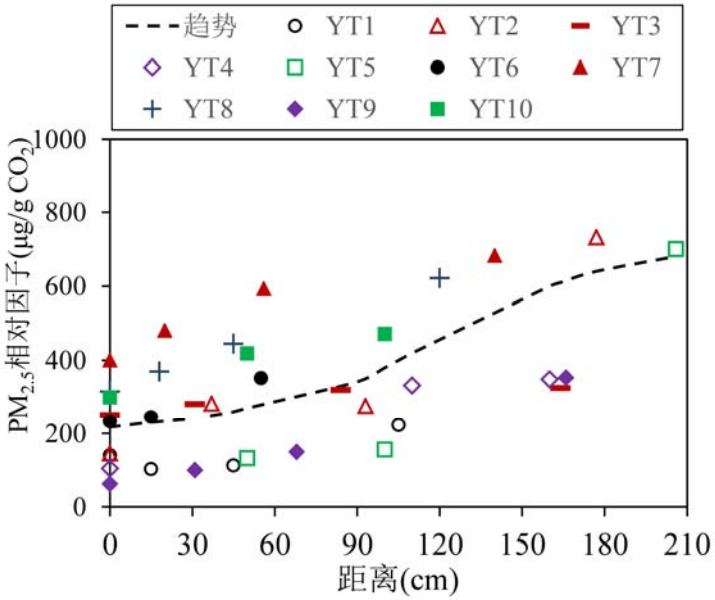

图 3-35 不同测试 $PM_{2.5}$ 相对因子的变化趋势图

Lipsky and Robinson, (2006) 和 Fujitani 等(2012) 的研究结果表明，当稀释比大约为 100 左右时，尾气中的颗粒物会逐渐下降。根据本研究建立的稀释比与距离的关系，计算出稀释比为 100 时，距离为 3.78 m，所以在距离超过 3.78 m 后，相对因子会出现小幅下降，在我们的研究中，在 2 m 内尾气中颗粒物是逐渐增加的，所以我们推测，当距离尾气管口的达到 2-3 m 时，尾气中颗粒物逐渐停止增加，距离继续增加时，会有小幅下降。烟羽中颗粒物的数浓度粒径变化也说明了这一点（keskinen et al., 2010），在稀释比 10-100 时，是核膜态颗粒物的成核和生长过程主要区域，但是当稀释比继续增加时，核膜态颗粒物的粒径分布并不随距离增加而变化(Rönkkö et al., 2006; Keskinen et al., 2010)，由于存在的炭黑颗粒物的表面空隙较大，已冷凝到颗粒物表面的半挥发性有机物挥发可能并不会导致颗粒物的粒径发生变化，或者粒径的变化很小，低于仪器的检测限。粒径大小分布没有明显变化，也说明新成核的颗粒物可能不会再转变成气态，导致颗粒物变化的是冷凝到已有颗粒物表面的半挥发性有机物。

以往利用移动实验室跟踪测试烟羽中颗粒物的研究（Bergmann et al., 2009；Giechaskei et al., 2005； Rönkkö et al., 2007；Kittelson et al., 2006a；Kittelson et al., 2008；Casati et al., 2007；Vogt et al., 2003），捕捉的是快反应过程后的烟羽，此时，烟羽中颗粒物的成核和生长过程已经停止，所以发现烟羽中颗粒物的粒径分布并没有明显变化，这也进一步凸显了本研究中近排放口区域变化特征的重要性。

3.6 本章小结

（1） 利用搭建的机动车尾气烟羽多点采样测试系统，选取 10 辆柴油卡车进行了尾气烟羽排放测试，实验中确定了采样点的安装方法， 确定了是否准确采集烟羽的判定依据，确定了使用 CO_2 浓度差异计算稀释比的方法，在本研究中拟合的稀释比与距离是关系为 $D = 21.4\ X^{1.16}$，与文献中结果接近。

（2） 分析了柴油卡车尾气烟羽中 $PM_{2.5}$ 相对因子变化特征。总体而言，对于不同车辆，$PM_{2.5}$ 相对因子均随采样点与尾气管口间距离增加而增加，说明在柴油车尾气烟羽中，有二次细颗粒物生成。尽管不同的测试车辆增加的比例不同，但是增加的比例与距离或者稀释比具有一定的正相关关系。对于同一测试车辆，在测试区域内，距离尾气管口越远，二次细颗粒物生成越多。对于不同测试车辆，距离尾气管口越远，二次细颗粒物生成量与一次颗粒物排放量比值越大。在本研究中，YT05 中距离尾气管口 206 cm 处，生成的二次细颗粒物与一次细颗粒物排放比值最大为 5.7。

（3） 分析了尾气烟羽中 $PM_{2.5}$ 中碳质组分变化特征，发现 EC 相对因子基本保持不变，而 OC、TC 相对因子和 OC/EC 均随距离增加而增加。距离尾气管口越远，SOC/POC 值越大；测试 YT02-10，SOC/POC 最大值分别为 0.79、0.85、1.78、2.50、0.44、0.89、1.20、3.85 和 1.06。在稀释比低时或者在近排放口区域，尾气温度较高，且含有高浓度的有机物，被低温空气稀释后，温度急剧下降，使饱和蒸汽压降低，会使部分半挥发性有机物过饱和，然后成核或冷凝到已有颗粒物的表面，特别是积聚态炭黑表面，导致在近排放口区域 $PM_{2.5}$ 和 OC 随稀释而增加。但是随稀释比增加，由于稀释，吸收和吸附作用大大降低，温度已经非常接近气温，尾气中有机物的浓度不会有太大的变化，所以半挥发性有机物不会过饱和，成核、吸收和吸附过程会逐渐停止，甚至一些已冷凝吸附的有机物会蒸发回到气态，在稀释比继续增大时，OC 和 $PM_{2.5}$ 基于油耗排放因子会随稀释比增加而略微下降。

（4） 分析了尾气烟羽中 $PM_{2.5}$ 中主要离子变化特征，除个别测试外，NH_4^+、NO_3^-和 SO_4^{2-}相对因子在烟羽中均随距离增加而增加，说明在烟羽中存在 SNA 生成过程。最远采样点 NH_4^+、NO_3^-和 SO_4^{2-}相对因子平均为 19.7 μg/gCO_2、30.0 μg/gCO_2 和 21.0 μg/gCO_2，为尾气管口采样点平均值的 23.5、6.7 和 36.2 倍。烟羽测试区域内，尾气 $PM_{2.5}$ 中，NH_4^+主要与 NO_3^-结合，以 NH_4NO_3 形式存在，但是比例随稀释比增加逐渐降低，与 SO_4^{2-}结合的比例逐渐升高。在距离尾气管口最远时，NH_4^+除与 SO_4^{2-} 以及 NO_3^-结合存在外，可能还有别的存在形式。

（5） 解析了烟羽中二次颗粒物的生成情况，SOC 对已知二次 $PM_{2.5}$ 的贡献平均为 76%，远远高于 SNA 贡献的 24%，说明 SOC 生成过程在二次 $PM_{2.5}$ 生成过程中占主导作用。

（6） 柴油车尾气烟羽近排放口区域，存在二次颗粒物的生成过程，但是生成过程并不会一直持续下去，当距离或稀释比继续增加时，当距离达到 2-3 m，稀释比 100 左右时，二次颗粒物的生成过程会逐渐停止，当距离或稀释比进一步增加时，冷凝到已有颗粒物的表面的半挥发有机物会挥发，导致颗粒物的降低，当光化学反应会导致颗粒物的再次增加。以往测试集中的区域主要是在 5m 以后，所以发现颗粒物粒径大小与分布没有明显变化，这进一步凸显近排放口区域研究的重要性。

第4章 烟羽测试与车载测试结果对比分析

4.1 引言

由于车载排放测试（PEMS）可以直接测试尾气质量流量以获得质量排放因子，准确度高于其它测试方法（隧道，遥感，移动实验室）基于碳平衡获得的排放因子，而且可以获得实际行驶过程中逐秒的排放情况，车载测试排放结果在模型建立和校验具有很大优势，因此近年来，越来越多的科研人员利用车载排放测试系统来测试柴油车的排放因子。

2007 年至 2010 年期间，本课题组分别于 2007 年 7 月, 2008 年 3 月-4 月，以及 2009 年 5 月在北京，2008 年 5 月在西安，2008 年 10 月在深圳，2010 年 5 月在宜昌利用车载排放测试系统（PEMS）测试了共计 153 辆不同技术从柴油卡车的 CO、HC、NO_X 和 $PM_{2.5}$ 排放情况，详细信息如表 4-1 所示，其中北京是中国首都；西安位于中国西部，是陕西省省会；深圳位于中国南部，是中国主要出口通道之一，货运比较发达；宜昌位于中国中部，是湖北省直属市。清华大学其他课题组，北京理工大学，武汉理工大学，中国汽车研究中心，上海环境科学研究院，中国环境科学研究院，浙江大学以及北京工业大学等研究团队也利用车载测试系统对柴油卡车和柴油公交车的排放情况进行了测试，详细信息如表 4-2 所示，共计 93 辆柴油卡车和 77 辆柴油公交车被其他研究团队所测试。

目前中国机动车排放清单研究主要是基于欧美机动车排放的基础数据建立的，这些数据可能没有反映中国的实际情况(Huo et al., 2009)。 Wang 等（2008）基于 IVE 模型，利用一种自下而上的方法建立了上海机动车排放清单；Wu 等（2011）利用修正和更新后的 COPERT 和 PART 模型计算了 1995-2009 年北京各种机动车类型的排放因子；Wang 等（2010b）利用 COPERT IV 模型计算了 1995-2005 年中国大城市机动车排放因子和排放趋势；Lang 等（2012）利用 COPERT IV 模型计算了京津冀地区 1999-2010 年的机动车排放趋势；蔡皓和谢绍东（2010）应用 COPERT IV 模型计算了中国机动车分车型排放因子，结果被郎建垒等（2012）用来建立 2008 年京津冀排放清单；郭平等（2009）利用 MOBILE5 模型计算了重庆机动车排放因子，并将计算结果与台架测试结果对比，发现 MOBILE5 计算结果小于重庆实际排放因子；利用 COPERT IV 模型计算的广州排放因子结果被用来构建了 2008 年广州机动车的排放清单（廖瀚博等，2012）；也有研究（Wang et al., 2010a）基于测试结果建立中国机动车排放清单。比较准确的方法是利用当地车载排放测试结果修

正基于国外台架测试数据建立的排放因子模型，获得适合当地的机动车排放因子，进而建立机动车排放清单。

简言之，由于车载排放测试技术（PEMS）在获取排放因子准确性等方面的优势，使其在中国被广泛应用测试柴油车排放情况，并用来修正排放因子模型，建立排放清单。由于车载排放测试是测试尾气管口的尾气情况，测试得到的 $PM_{2.5}$ 排放因子是一次 $PM_{2.5}$，但是由于在测试颗粒物时，要进行稀释，虽然在设计时尽量避免新颗粒物的生成，但是由于稀释过程存在，车载测试结果中可能存在二次颗粒物，如果存在二次颗粒物，那么就会导致排放清单存在误差，可能导致 SOA 的模拟结

表 4-1 2007-2010 年柴油车车载排放测试车辆信息

		总计	北京 2007 2008 2009	西安 2008	深圳 2008	宜昌 2010
型柴油卡车 <4,500 kg	国 0	5	1	4		
	国 I	35	9	18	2	6
	国 II	41	15	18	6	2
	总计	81	25	40	8	8
中型柴油卡车 4,500 kg – 12,000kg	国 0	6				6
	国 I	11	2		3	6
	国 II	4	4			
	国 III	4	4			
	总计	25	10	0	3	12
重型柴油卡车 >12,000kg	国 0	1				1
	国 I	21	4		8	9
	国 II	10	6		1	3
	国 III	15	15			
	总计	47	25	0	9	13
总计		153	60	40	20	33

表 4-2 中国柴油车车载排放测试信息汇总

		总计	清华大学	北理工	中国汽研中心	上海环科院	浙江大学	武汉理工	中国环科院	北工大
轻型柴油卡车 <4,500 kg	国 0	5	5							
	国 I	45	44					1		
	国 II	53	51				1	1		
	国 III	11	8				1	2		
中型柴油卡车 4,500 kg – 12,000kg	国 0	8	7			1				
	国 I	11	11							
	国 II	4	4							
	国 III	4	4							
重型柴油卡车 >12000kg	国 0	3	1			2				
	国 I	43	34			8	1			
	国 II	22	19				3			
	国 III	55	51				1	1	2	
	国 IV	2	2							
柴油公交车	国 0	2				2				
	国 I	2						2		
	国 II	14	9	2			1	2		
	国 III	33	22	4	2		5			
	国 IV	28	24	2						2
总计		345	296	8	2	13	13	9	2	2
参考文献			1, 2,3,4	5, 6	7, 8	9,10,11	12	13,14	15	16

备注: 1-Wu et al., 2012; 2-Huo et al., 2012; 3- Sebastian et al., 2007; 4- Sebastian et al., 2008; 5-Wang et al., 2011; 6-葛蕴珊等, 2010; 7-李锦等, 2008; 8-高继东, 2011; 9-景启国等, 2006; 10-黄成等, 2007; 11-Chen et al., 2007; 12-薛佳平, 2010; 13-侯献军等, 2010; 14-殷俊等, 2011; 15-李振华等, 2009; 16-樊守彬等, 2012.

果存在误差，导致 SOA 模拟值和实测值存在差异。所以分析车载测试结果中是否存在二次颗粒物非常重要。本章通过对同一辆车，相同测试路线，进行车载测试与烟羽测试结果对比，分析车载测试结果中是否存在二次颗粒物。

4.2 柴油车车载排放测试

4.2.1 柴油车车载排放测试系统

本研究使用的柴油车排放测试系统是基于姚志良（2009）搭建的系统改建而来，原系统构成如图 4-1 所示，由气态污染物分析仪、颗粒物分析仪、尾气质量流量计、稀释采样系统、笔记本电脑和其它附属设备构成。该系统能够实现对柴油机动车气态污染物与颗粒物的排放测试，并可以用于汽油车、天然气（CNG）和液化石油气（LPG）等其它类型车辆的污染物排放测试。在本研究中，对稀释系统进行了更新，将之前研究中使用的 FPS-4000 稀释采样系统更换为 MPS 稀释采样系统。

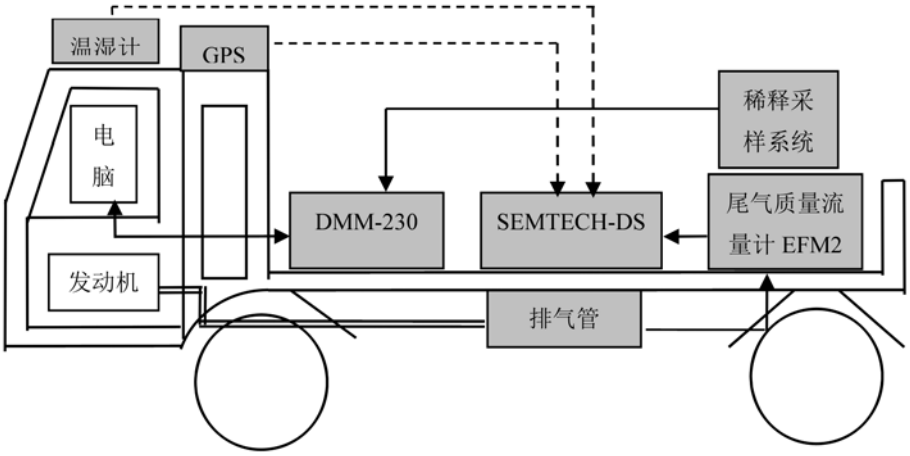

图 4-1 车载测试系统示意图

（1）气态污染物分析仪和颗粒物分析仪

气态污染物分析仪和颗粒物分析仪分别是美国 Sensors 公司生产的 SEMTECH-DS 和芬兰 Dekati 公司生产的 DMM-230，具体细节见 2.2，在此不再赘述

（2）尾气质量流量计

尾气质量流量计是 EFM2，其是 Sensors 公司生成的与 SEMTECH-DS 配合使用的尾气质量流量计，不仅可以测量机动车的尾气质量流量，也可以测量发动机以及移动设备的尾气质量流量。图 4-2 给出了 EFM2 的外观示意图。在进行车载测试

的过程中，要将其牢牢的固定在被测车辆上，利用耐高温软管将尾气导入 EFM2 中，从而测试尾气的总质量流量。EFM2 尾气质量流量计采用皮托管测速原理，由于有 4 个可以测量不同流量范围的压差传感器，所以其具有测量精度高，测量范围广的优点。EFM2 尾气质量流量计按照内径不同分为 2 寸，3 寸和 4 寸三种，由于机动车的排量不同，尾气流量也会不同，所以所要根据流量大小选择合适内径的流量计。



图 4-2　EFM2 尾气质量流量计

（3）MPS 稀释采样系统

MPS 是 Sensors 公司生产的 SEMTECH-PPMD 的重要组成部分。外观如图 4-3 所示。MPS 有两种稀释方式，即等比例稀释和定比例稀释。在等比例稀释模式下，采样量和机动车尾气质量流量成定比例，MPS 中有 14 个电磁阀（Major 和 Minor 各 7 个），每个电磁阀对应不同的流量，14 个电磁阀不同的排列组合方式可以获得不同的流量，MPS 可以与 SEMTECH-DS 和 EFM 连接，通过实时获取 EFM 的尾气流量调节电磁阀的开关，在 10 hz 的频率下，基本上可以做到瞬态调整采样量使其与尾气流量等比例，原理图如 4-4 所示。在稀释后总量确定的情况下，稀释比是随尾气流量变化而变化，MPS 的稀释后总气体量为 10 L/min, 而本研究中为了满足整个测试系统的气量需求，MPS 为专门订制，稀释后总气量为 30.4L/min。定比例稀释模式下，采样量，稀释总量和稀释比均不随尾气流量变化而变化。在实验时可以选择不同的稀释方式。



图 4-3 MPS 稀释系统外观图

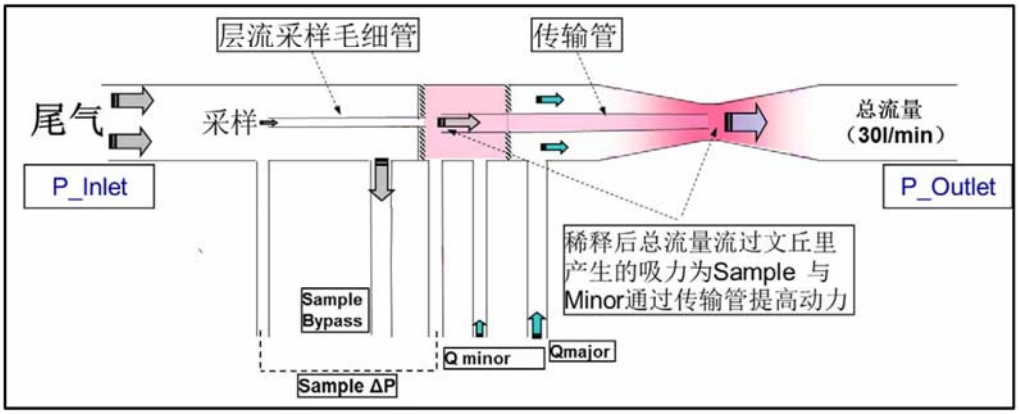

图 4-4 MPS 原理图

（4）笔记本电脑

在笔记本电脑中安装 SEMTECH-DS 和 DMM-230 控制软件，分别通过无线网络和 USB-R232 数据线实现对 SEMTECH-DS 和 DMM-230 的控制和数据传输，实验数据会直接存储在笔记本电脑中。MPS 与 SEMTECH-DS 相联，将数据即时存入 SEMTECH-DS，并通过 SEMTECH-DS 与笔记本电脑的无线连接，将数据传入笔记本电脑。通过软件界面可以实时监测测量数据，根据变化曲线诊断测量是否进行正常。

（5）其它设备

整个测试系统还包括 1 台真空泵、1 台空压机和 2 台发电机等辅助设备。各设备的型号规格如表 4-3 所示。

表 4-3 其它附属设备型号规格

设备名称	型号	参数
空压机	优盾	0.11 m^3/min；0.8 MPa
真空泵	莱宝	4.44 L/min
发电机	雅马哈	220 V，5.5 kW

4.2.2 测试信息

4.2.2.1 测试车辆与路线选择

本研究从 2011 年至今在北京，厦门和济南 3 个城市进行了柴油卡车车载排放测试，共选取 50 辆柴油车进行测试，测试信息如表 4-4 所示，详细信息见附录 A。

表 4-4 本研究中柴油车车载测试信息

	总计	济南 2011	厦门 2012	北京 2012	北京 2013
国 0	2	1	1		
国 I	10	3	7		
国 II	4	4			
国 III	24	12	3	9	8
国 IV	2	2			
总计	50	22	11	9	8

其中厦门位于中国东南部沿海，是中国重要的港口城市。济南位于中国东部，是经济大省山东省省会，多条高速公路在此交汇，是公路和高速公路枢纽。

测试车辆按照排放控制标准又分别分为国 0、国 I、国 II、国 III 和国 IV 技术，对于柴油卡车按照总重分为轻型卡车(LDDT, 总重 <4500 kg) ，中型卡车（MDDT，4500 kg≤总重≤12000 kg），重型卡车(HDDT, 总重＞12000 kg)（Huo al., 2012）。虽然国 IV 排放标准已经实施，但是目前在路的车还是国 III 的车辆，特别是北京，因为国 0，国 I 和国 II 的柴油卡车基本上已经被淘汰，而国 IV 的车还未普及，所以目前在北京能租到的柴油卡车基本上都是国 III 的车辆。

4.2.2.2 测试路线选择

在路车载测试的目的是真实重现测试车辆在平时实际行驶过程中排放情况，

所以测试路线也应该尽量反映被测类型车辆平日实际行驶过程中的情况。测试路线应选择在柴油卡车经常行驶的区域，一般在城乡结合部的高速附近，从外地运输的货物通常要在这里进行转运；还要包括不同的道路类型，一般情况下既要有高速路线，也要有一般的城市道路，可以获得不同的工况对排放的影响；然后由于高楼，立交桥和隧道等会导致 GPS 无法接收信号，所以要尽量避开，最后为获取足够的数据，要保证测试时间超过 40 分钟。

基于以上原则，针对不同车型和不同城市，确定了 3 条典型的测试路线。图 4-1~图 4-3 分别为 2012 年北京市柴油卡车测试路线、济南柴油卡车测试路线和厦门柴油卡车测试路线。柴油卡车测试路线均是柴油卡车常行驶路线，涵盖了高速道路和非高速道路。3 条测试路线分别长约 21.8 km、27.8 km 和 23.4 km。2013 年北京测试路线与烟羽测试路线相同，测试时间也相同。



图 4-1 北京柴油卡车测试路线图

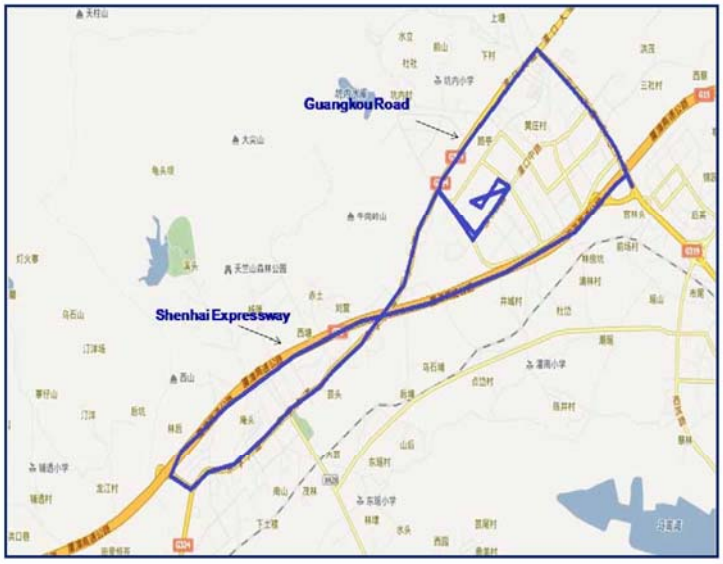

图 4-2 济南市柴油卡车测试路线图

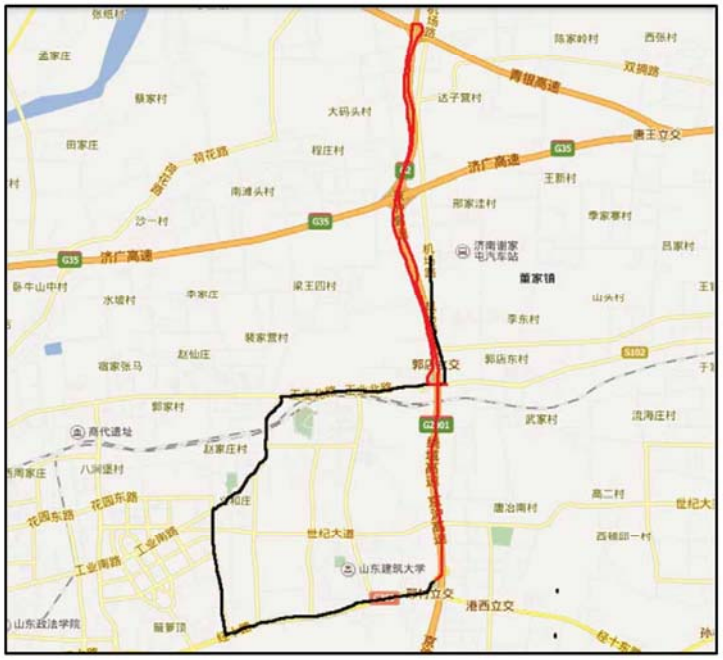

图 4-3 厦门市柴油卡车测试路线图

4.2.2.3 测试现场照片

图 4-4 给出了柴油卡车车载测试实验图片，其中测试系统的安装耗时费力，安装时要固定牢固，防止因在行驶过程中移动而损坏仪器，影响实验。



图 4-4 柴油卡车车载测试安装照片

4.3 烟羽测试与车载测试结果对比

在烟羽的测试同时，选取了 8 辆柴油车在同样的测试路线上进行了车载排放测试，用来分析车载测试 $PM_{2.5}$ 排放因子与烟羽排放测试结果的差异。为了便于对比，我们用同样方法计算了车载测试获得的 $PM_{2.5}$ 相对因子。

4.3.1 $PM_{2.5}$ 相对因子对比分析

如第三章所述，烟羽中 $PM_{2.5}$ 相对因子随距离增加而增加，根据定义，柴油车尾气管口直接排放 $PM_{2.5}$ 为一次细颗粒物，那么随距离增加的部分则为二次细颗粒物，所以在测试整个烟羽过程范围内，均存在二次细颗粒物生成过程。车载测试是直接采集尾气管口未被空气稀释的尾气（相当于烟羽测试中尾气管口的位置），使用人工稀释系统（本测试采用的是 MPS 稀释系统），利用洁净的空气进行稀释，然后获得 $PM_{2.5}$ 排放因子，所以在排放清单计算以及空气质量模型计算中都将车载测试的 $PM_{2.5}$ 排放因子作为一次细颗粒物输入参数。

通过车载测试与烟羽测试结果对比可知（如图 4-5 所示），车载测试 $PM_{2.5}$ 相对因子都高于尾气管口的 $PM_{2.5}$ 相对因子，而低于烟羽测试末端的 $PM_{2.5}$ 相对因子。对于 YT02、YT03、YT04、YT05、YT06、YT08 和 YT10 对应的车载测试的 $PM_{2.5}$ 相对因子分别比烟羽测试中尾气管口的 $PM_{2.5}$ 相对因子高 155%、18%、30%、7%、55%、32%和 12%；与烟羽测试中最末端采样点的 $PM_{2.5}$ 相对因子相比分别低 50%、

5%、68%、84%、18%、33%和 49%。相对应的车载测试的平均稀释比分别为 34、23、13、9、15、12 和 7，基本上稀释比越高，比烟羽测试中尾气管口的 $PM_{2.5}$ 相对因子高的比例越高。YT02、YT03、YT04、YT05、YT06，YT08 和 YT10 最末端采样点的稀释比分别为 32、27、94、64、62、22 和 62，总体而言，车载测试的平均稀释比与烟羽测试中末端采样点的稀释比相比越低，$PM_{2.5}$ 相对因子也就越低。尾气管口为一次细颗粒物，那么车载测试的 $PM_{2.5}$ 中不仅包括一次细颗粒物还包括烟羽中生成的部分二次细颗粒物。如果将车载测试结果作为一次细颗粒物输入到空气质量模型中，会导致输出的结果高估一次细颗粒物，而低估二次细颗粒物，而对一次细颗粒物高估的比例与稀释比相关。车载测试中存在二次细颗粒物的原因是在车载测试时，为了降低尾气温度和尾气中 $PM_{2.5}$ 浓度，尾气会被洁净空气稀释，以满足测试仪器的要求，在人工稀释的过程中可能导致颗粒物生成。

为了进一步研究车载测试结果中一次细颗粒物高估的比例与车载测试平均稀释比的关系，我们将车载测试结果与烟羽测试结果基于稀释比进行对比，如图 4-6 所示。由图可知，车载测试结果基本符合烟羽测试中 $PM_{2.5}$ 相对因子的变化过程，车载测试中 $PM_{2.5}$ 相对因子相当于烟羽测试中一定距离采样点（对应一定稀释比）烟羽中 $PM_{2.5}$ 相对因子。但是需要特别注意的是车载测试结果与烟羽测试结果相比，在相似的稀释比下，车载测试结果略低，如图 4-6 中，YT02、YT03、YT05、YT08 中结果比较明显， 原因可能主要为：(1)、车载测试采样是定容等比例稀释，在本研究中，根据尾气流量不同，按照定比例取样，然后稀释成 30.4 L，所以瞬时稀释比会随车辆尾气流量的大小而变化，尾气流量越大，稀释比越小。(2)、车载测试的稀释空气是经过净化洁净空气，而烟羽的稀释空气是大气，大气中含有的颗粒物可能促进新颗粒物生成并为冷凝提供介质表面。

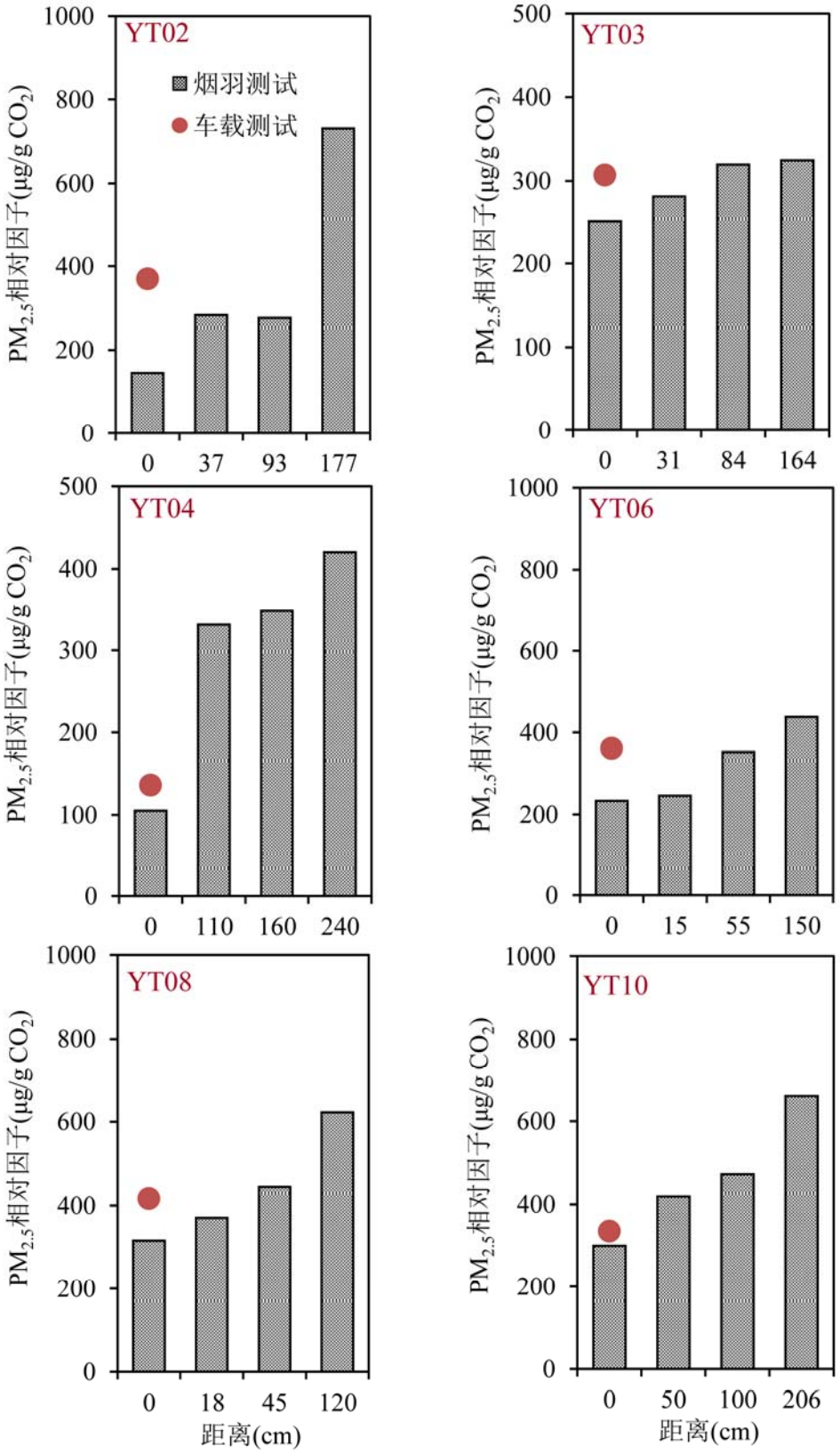

图 4-5 基于采样点位置车载测试 $PM_{2.5}$ 相对因子与烟羽结果对比

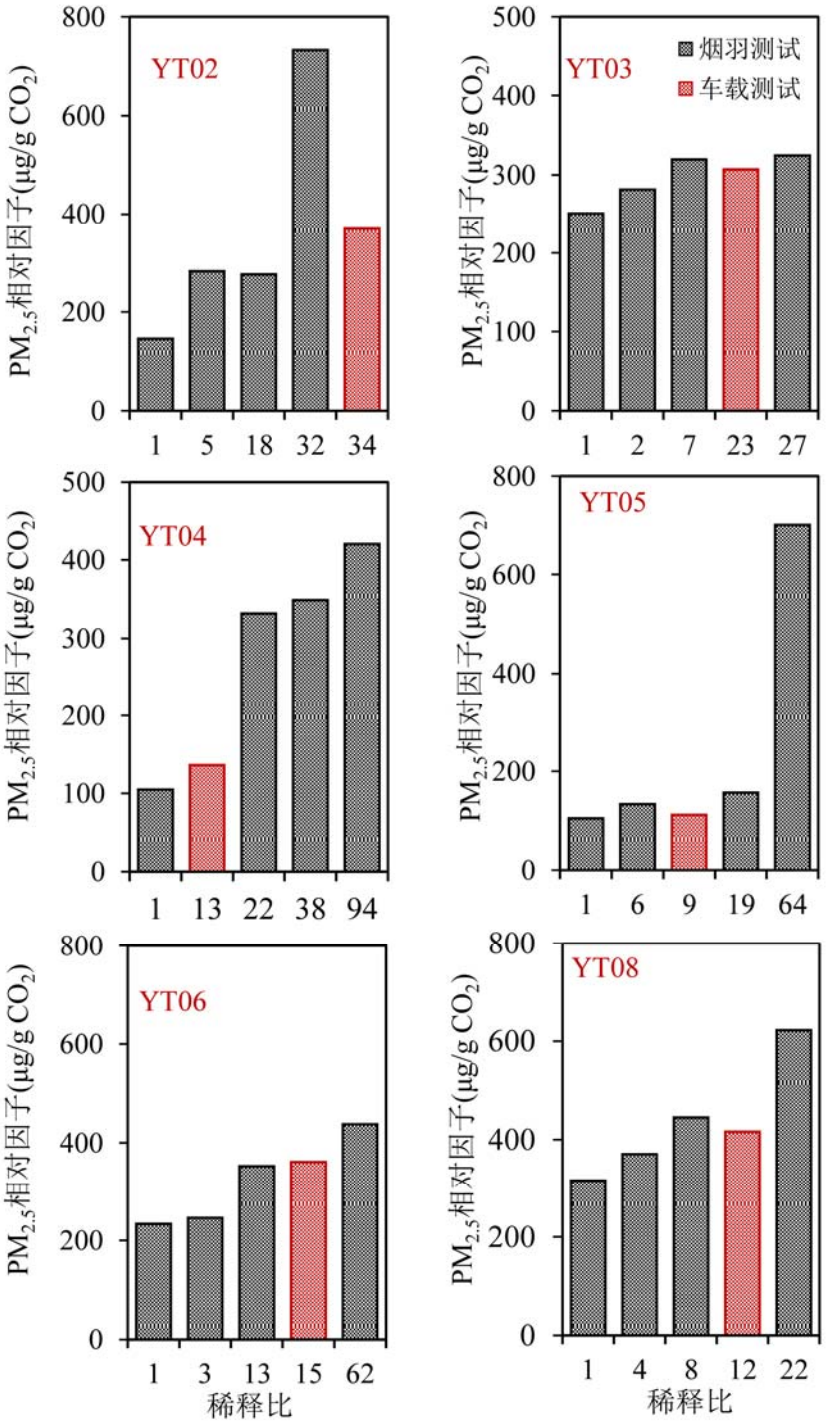

图 4-6 基于稀释比车载测试 $PM_{2.5}$ 相对因子与烟羽结果对比

4.3.2 $PM_{2.5}$ 中碳质组分对比分析

碳质组分是机动车排放 $PM_{2.5}$ 的重要组成部分，将车载测试的 $PM_{2.5}$ 中 OC，EC 和 TC 相对因子与烟羽中结果进行对比分析非常重要，图 4-7 至 4-12 分别对比了烟羽测试 YT02-YT06 以及 YT10 与车载测试中的 OC、EC、TC 相对因子和 OC/EC。对于烟羽测试 YT02-YT06 和 YT10 的 EC 相对因子的平均值与相应车载测试的 EC 相对因子比分别为 1.03、0.98、1.61、1.59、1.32 和 0.92，一般认为机动车排放的 EC 是相对稳定的，并不会随稀释过程而变化，YT02、YT03、YT06 和 YT10 的结果说明了这点，车载测试的 EC 相对因子与烟羽中尾气管口结果基本一致；但是对于 YT04 和 YT05 差异较大，原因可能是 OC/EC 测试时存在的分割误差导致的，因为程远（2011）的研究表明，升温程序对 OC/EC 的测试存在较大的影响，这也说明用 EC 作为计算稀释比的示踪物可能会导致计算稀释比时存在误差。

但是对于 OC 和 TC，所有车载测试结果均大于烟羽测试中尾气管口测试结果，这说明车载测试结果会高估一次有机碳(POC)，而低估二次有机碳(SOC)。对于 YT02-YT06 和 YT10 对应的车载测试的 OC 相对因子分别比烟羽测试中尾气管口的 OC 相对因子高 149%、32%、60%、106%、84%和 6%，而 TC 分别高 51%、21%、24%、16%、31%和 14%，相对应的车载测试的平均稀释比分别为 34、23、13、9、15 和 7，车载测试的平均稀释比越高，相对应高估的比例就越高，所以高估的比例与稀释比有一定的正相关关系。OC/EC 也表明车载测试结果会高估一次有机碳(POC)，而低估二次有机碳(SOC)。

我们将车载测试 TC 相对因子与烟羽测试中 TC 相对因子基于稀释比进行对比，如图 4-13 所示。由图可知，车载测试结果基本符合烟羽测试中 TC 相对因子的变化过程，车载测试中 TC 相对因子相当于烟羽测试中一定距离采样点（对应一定稀释比）烟羽中 TC 相对因子。与 $PM_{2.5}$ 一致，在相似的稀释比下，车载测试的 TC 相对因子略低，在图 4-13 中，在 YT02、YT05、YT08 和 YT10 中这种差异比较明显。这种差异存在的原因可能主要为：(1)、车载测试采样是定容等比例稀释，所以瞬时稀释比会随车辆尾气流量的变化而变化，尾气流量越大，稀释比越小，给出的稀释比是平均稀释比。(2)、车载测试的稀释空气是经过净化洁净空气，而烟羽的稀释空气是大气，大气中含有的颗粒物可能促进有机物生成新颗粒物，并为半挥发性有机物的冷凝提供介质表面。

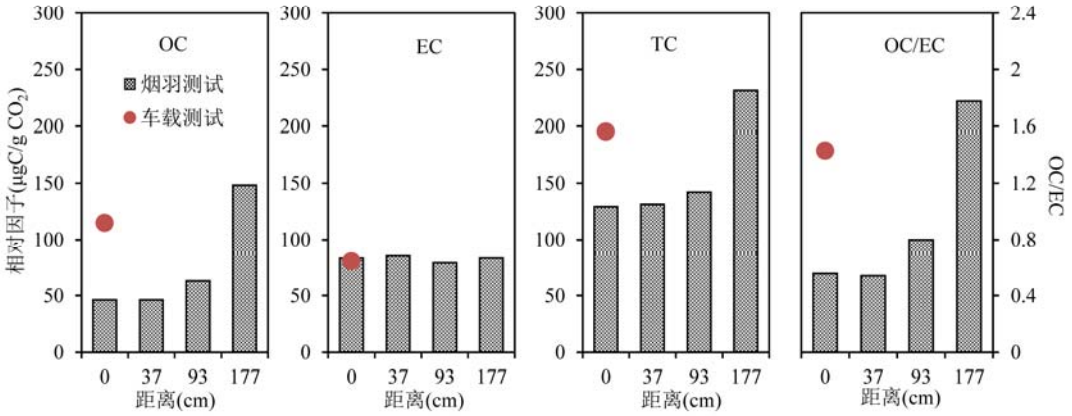

图 4-7 YT02 基于采样点位置烟羽测试与车载测试 $PM_{2.5}$ 中碳质组分对比

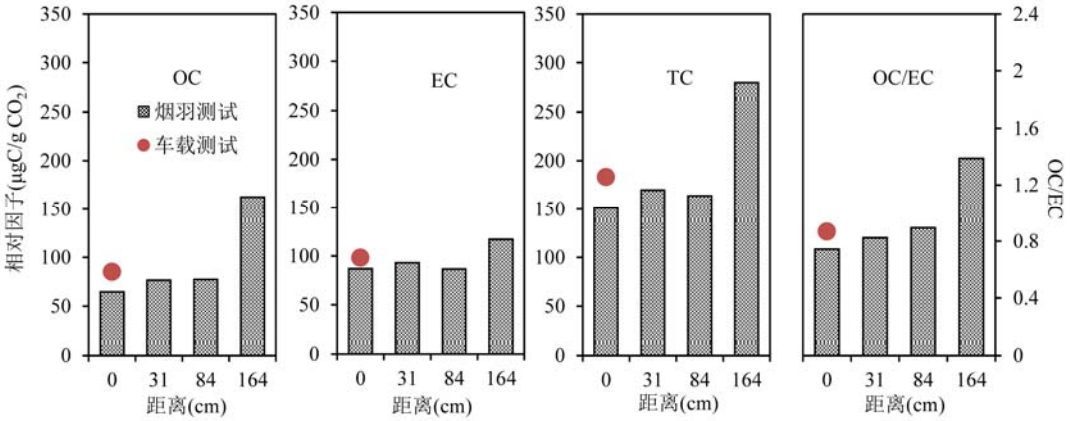

图 4-8 YT03 基于采样点位置烟羽测试与车载测试 $PM_{2.5}$ 中碳质组分对比

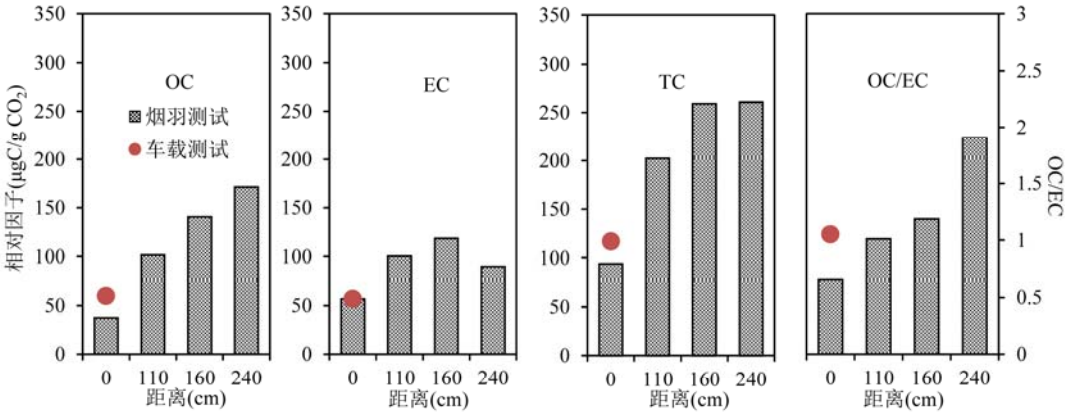

图 4-9 YT04 基于采样点位置烟羽测试与车载测试 $PM_{2.5}$ 中碳质组分对比

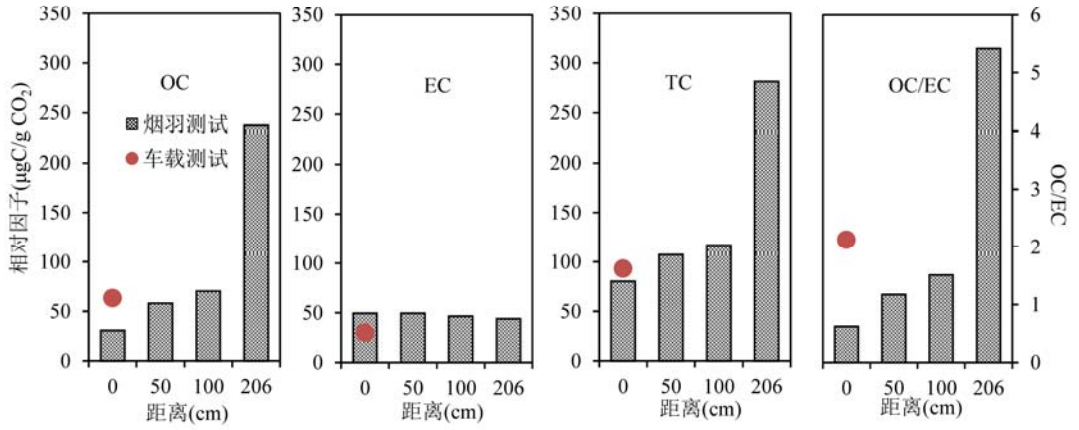

图 4-10 YT05 基于采样点位置烟羽测试与车载测试 $PM_{2.5}$ 中碳质组分对比

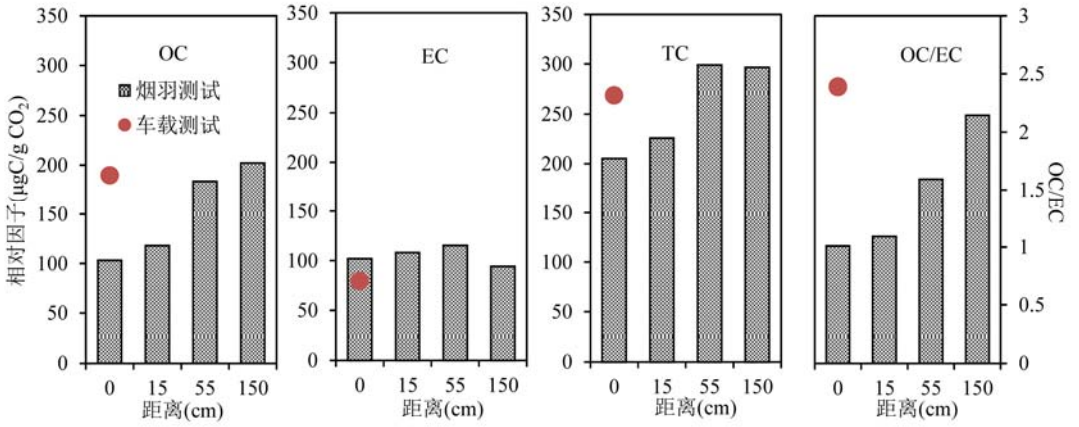

图 4-11 YT06 基于采样点位置烟羽测试与车载测试 $PM_{2.5}$ 中碳质组分对比

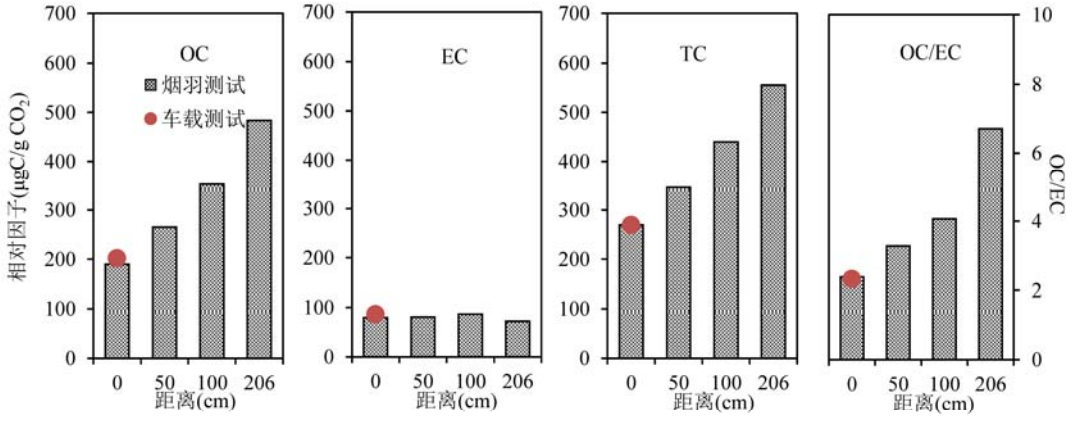

图 4-12 YT10 基于采样点位置烟羽测试与车载测试 $PM_{2.5}$ 中碳质组分对比

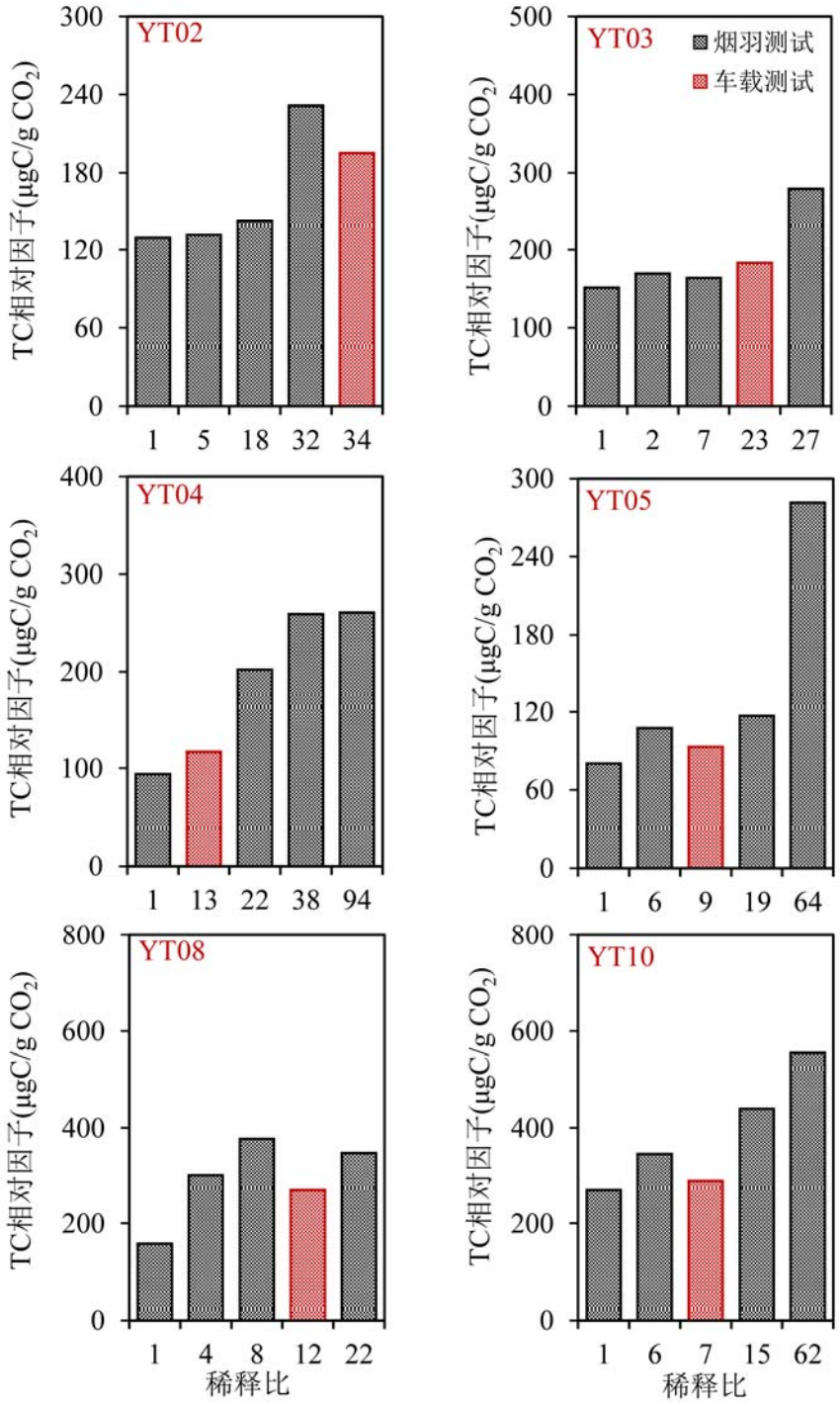

图 4-13 基于稀释比烟羽测试与车载测试 $PM_{2.5}$ 中 TC 对比

4.3.3 $PM_{2.5}$ 中主要离子对比分析

NH_4^+、NO_3^-和 SO_4^{2-}主要由二次粒子组成，主要 SO_2、NO_X 和 NH_3 气态污染物转化而来，对比分析车载测试 $PM_{2.5}$ 中 NH_4^+、NO_3^-和 SO_4^{2-}相对因子与烟羽测试结果的差异非常重要，可以分析车载测试对 SNA 的低估情况。图 4-14 至图 4-20 分别给出了 YT02 至 YT06、YT08 和 YT10 烟羽测试与车载测试 $PM_{2.5}$ 中 NH_4^+、NO_3^-和 SO_4^{2-}离子对比情况。从图中可知，除个别车辆，个别离子外，车载测试中的 NH_4^+、NO_3^-和 SO_4^{2-}离子均高于烟羽排放测试中尾气管口的结果，车载测试的 NH_4^+、NO_3^-与 SO_4^{2-}之和同样高于烟羽排放测试中尾气管口的结果，说明在车载测试时会将一部分二次无机气溶胶（SNA）计为一次无机气溶胶(PNA)。

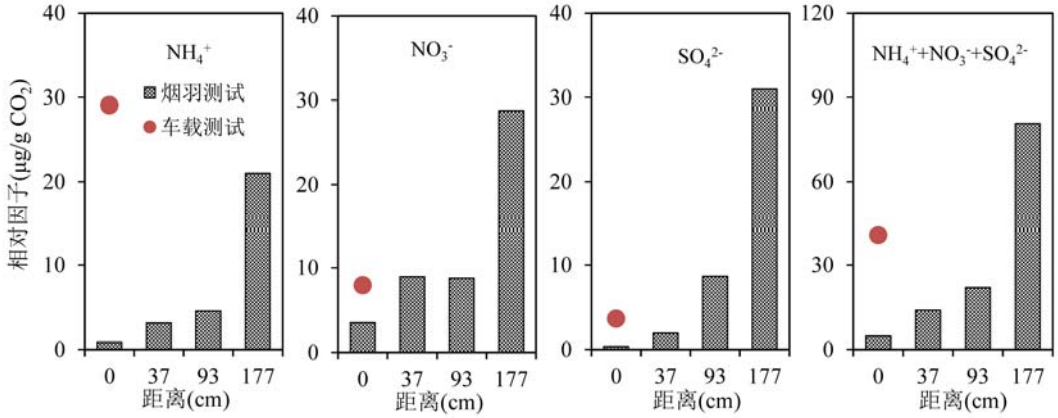

图 4-14 YT02 基于采样点位置烟羽测试与车载测试 $PM_{2.5}$ 中主要离子对比

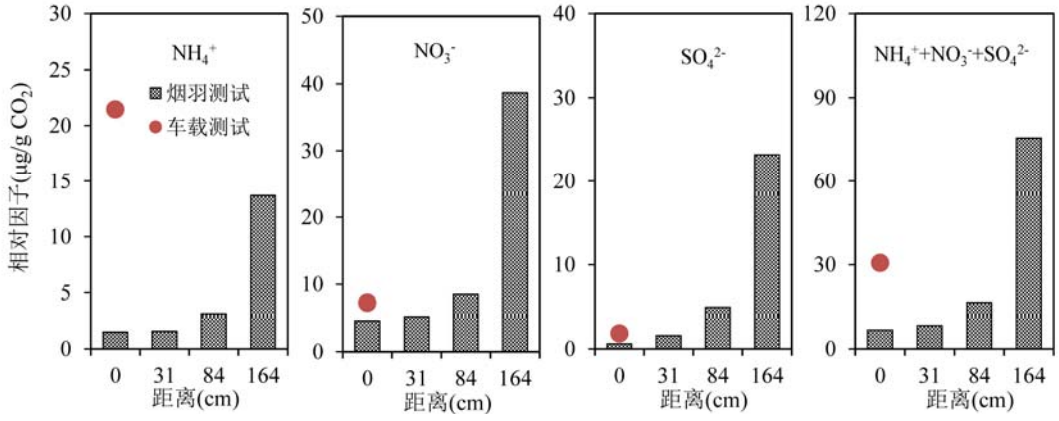

图 4-15 YT03 基于采样点位置烟羽测试与车载测试 $PM_{2.5}$ 中主要离子对比

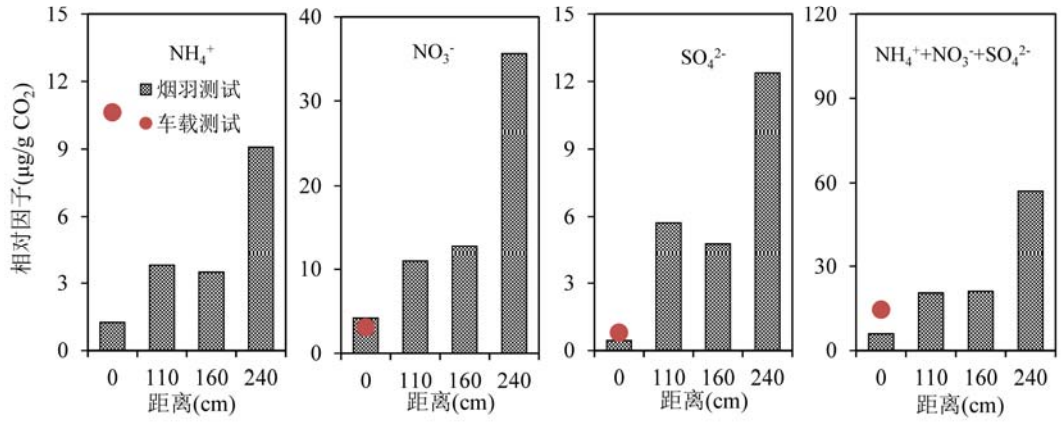

图 4-16 YT04 基于采样点位置烟羽测试与车载测试 $PM_{2.5}$ 中主要离子对比

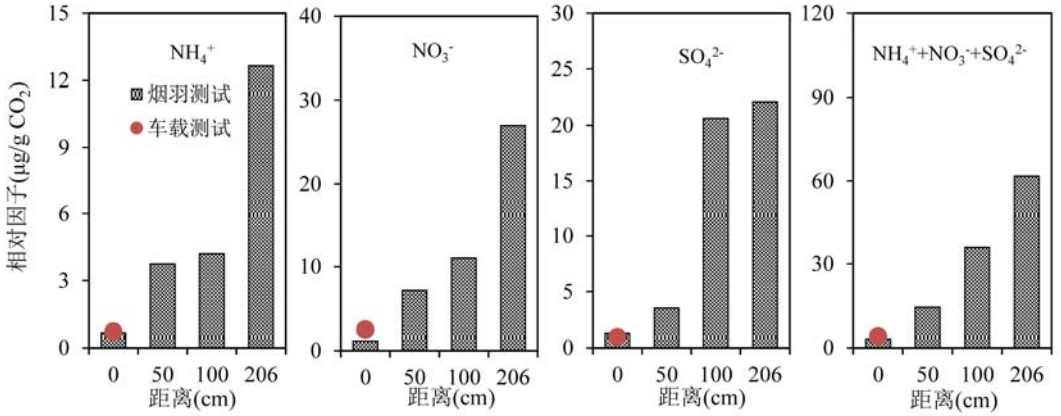

图 4-17 YT05 基于采样点位置烟羽测试与车载测试 $PM_{2.5}$ 中主要离子对比

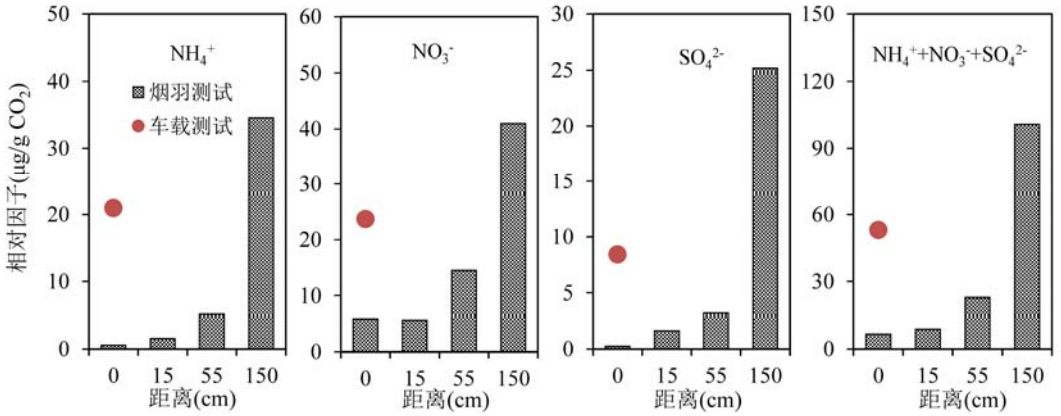

图 4-18 基于采样点位置 YT06 烟羽测试与车载测试 $PM_{2.5}$ 中主要离子对比

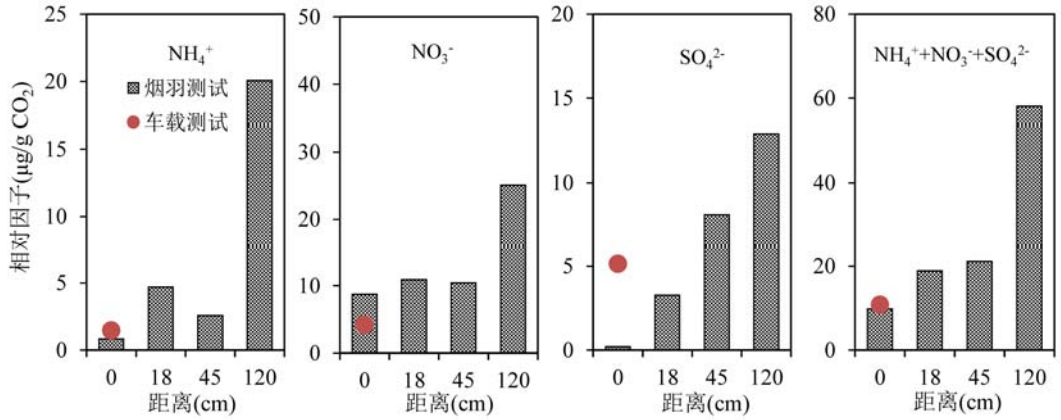

图 4-19 基于采样点位置 YT08 烟羽测试与车载测试 $PM_{2.5}$ 中主要离子对比

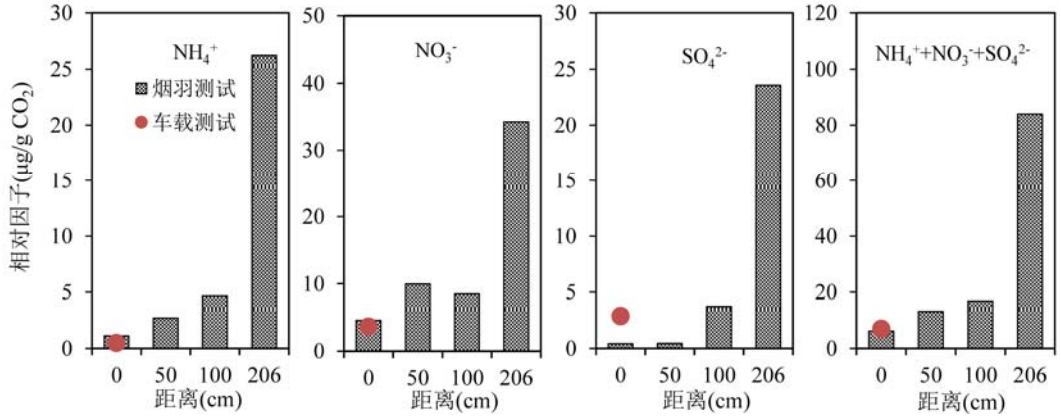

图 4-20 基于采样点位置 YT10 烟羽测试与车载测试 $PM_{2.5}$ 中主要离子对比

对于测试 YT02 至 YT06，YT08 和 YT10 中的 NH_4^+、NO_3^-与 SO_4^{2-}相对因子之和，车载测试结果分别比烟羽测试中尾气管口的高 764%、356%、147%、35%、697%、10%和 14%，而与烟羽测试末端比分别低 50%、60%、75%、93%、47%、81%和 92%。同样将车载测试 NH_4^+、NO_3^-与 SO_4^{2-}相对因子之和与烟羽测试中结果基于稀释比进行对比，如图 4-21 所示。由图可知，车载测试结果基本符合烟羽测试中 NH_4^+、NO_3^-与 SO_4^{2-}相对因子之和的变化过程，车载测试中 NH_4^+、NO_3^-与 SO_4^{2-}相对因子之和相当于烟羽测试中一定距离采样点（对应一定稀释比）烟羽中 NH_4^+、NO_3^-与 SO_4^{2-}相对因子之和。与 $PM_{2.5}$ 一致，在相似的稀释比下，车载测试的 NH_4^+、NO_3^-与 SO_4^{2-}相对因子之和与烟羽测试相比略低，在图 4-21 中，在 YT02、YT05 和 YT10 中这种差异比较明显。这种差异存在的原因除车载测试由于采用定容等比例稀释，瞬时稀释比会随车辆尾气流量的大小变化而变化外，另外一个原因是车载测试的稀释空气是经过净化洁净空气，而烟羽的稀释空气是大气，大气中含有的颗粒

物中成分可能直接与生成的 H_2SO_4 或 HNO_3 反应；而在采样点 2， $[NO_3^-]/[NH_4^+]+[SO_4^{2-}]/[NH_4^+] = 1.05 > 1$ 也证明了这一点。

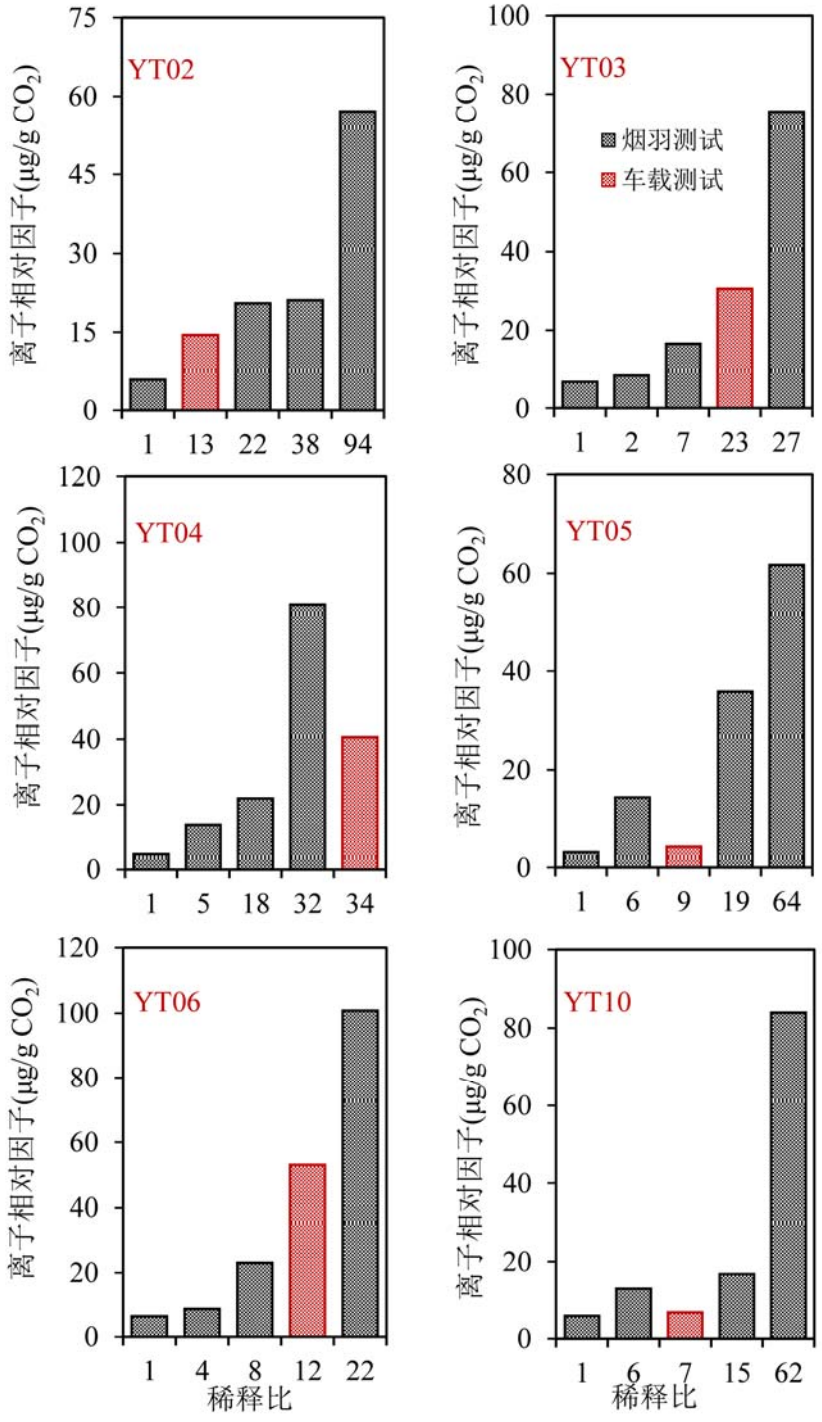

图 4-21 基于稀释比烟羽测试与车载测试 $PM_{2.5}$ 中主要离子之和对比

4.4 快反应过程对车载测试颗粒物排放因子的影响

基于车载测试烟羽测试结果对比分析可知，车载测试的 $PM_{2.5}$ 以及其中的碳质组分与离子组分相对因子均高于烟羽测试中尾气管口的结果，而差异的大小与车载测试时平均稀释比密切相关，那么车载测试时的稀释比可能对 $PM_{2.5}$ 排放因子以及化学组成有重要的影响。所以我们综述了文献中轻型柴油卡车，重型柴油卡车和柴油公交车的排放因子数据。如图 4-22 至图 4-24 所示。

图 4-22 给出了文献中轻型柴油卡车 CO、HC、NO_X 和 $PM_{2.5}$ 排放因子，文献中轻型柴油卡车 $PM_{2.5}$ 平均排放因子从国 0 到国 III 分别为 0.31±0.05g/km、0.38±0.26 g/km、0.25±0.15 g/km、0.05±0.04 g/km。但是 Sebastian 等(2007)研究中的 $PM_{2.5}$ 排放因子明显高于其他研究，对于国 I 和国 II 轻型柴油卡车，Sebastian 等(2007) 的研究结果是其他研究（Huo et al., 2012；Sebastian et al., 2008）的 3 倍，但是对于 CO、HC 和 NO_X 而言，Sebastian 等 (2007)研究的结果与其他研究的差异并没有这么明显，虽然行驶工况，车辆行驶里程，驾驶行为，测试时大气温度，湿度等因素都会导致排放因子的差异，但是基本都会同时影响 CO、HC、NO_X 和 $PM_{2.5}$ 排放因子，但是由于气态污染物（CO、HC 和 NO_X）采样分析时没有进行稀释，稀释比不会对 CO、 HC 和 NO_X 排放因子产生影响，但是会对 $PM_{2.5}$ 排放因子产生重大影响，所以 Sebastian 等(2007)研究中 $PM_{2.5}$ 排放因子与其他研究（Huo et al., 2012；Sebastian et al., 2008）间的差异可能是稀释比差异导致的。

图 4-23 给出了文献中重型柴油车 CO、HC、NO_X 和 $PM_{2.5}$ 排放因子，$PM_{2.5}$ 平均排放因子从国 0 到国 IV 分别为 0.91 g/km、0.26±0.01 g/km、0.24±0.06 g/km、0.09±0.04 g/km 和 0.02 g/km。重型柴油卡车 $PM_{2.5}$ 排放因子随技术进步逐渐降低。但是在侯献军等（2010）研究中，测试的是 PM_{10} 排放因子，要远远高于其他研究者的结果，所以计算平均排放因子并没有包括侯献军等（2010）的研究结果。而在王伯光等（2001）的隧道研究中，国 0 大货车的 PM_{10} 排放因子为 4.67 g/km，而重型车的 PM_{10} 排放因子为 13.46 g/km，远远高于文献中平均排放因子（0.91 g/km），也高于侯献军等（2010）的研究结果（3.29 g/km）。原因之一是隧道测试测试结果包括了由于轮胎磨损和刹车磨损产生的颗粒物。另一个重要原因可能是，一般进行隧道测试的隧道长度较长，如王伯光等（2001）研究中的珠江隧道长度为 1130 m，在隧道中时，机动车尾气已经完成快反应过程，隧道测试结果包含了烟羽过程形成的二次颗粒物，所以高于车载测试结果。

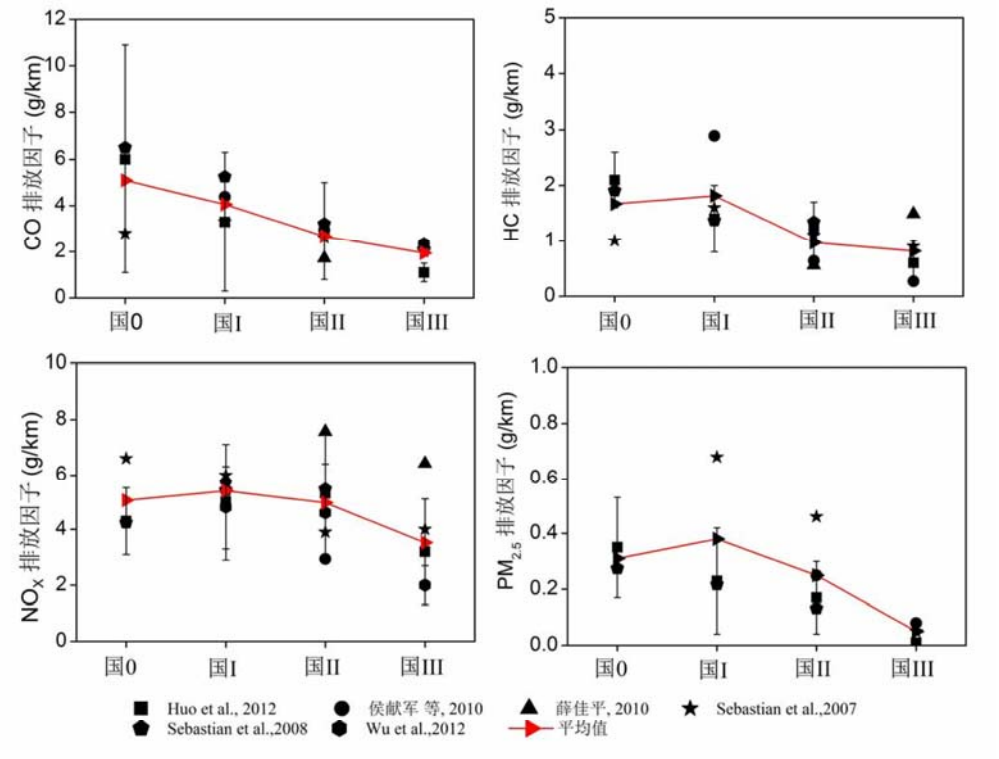

图 4-22 文献中轻型柴油卡车排放因子

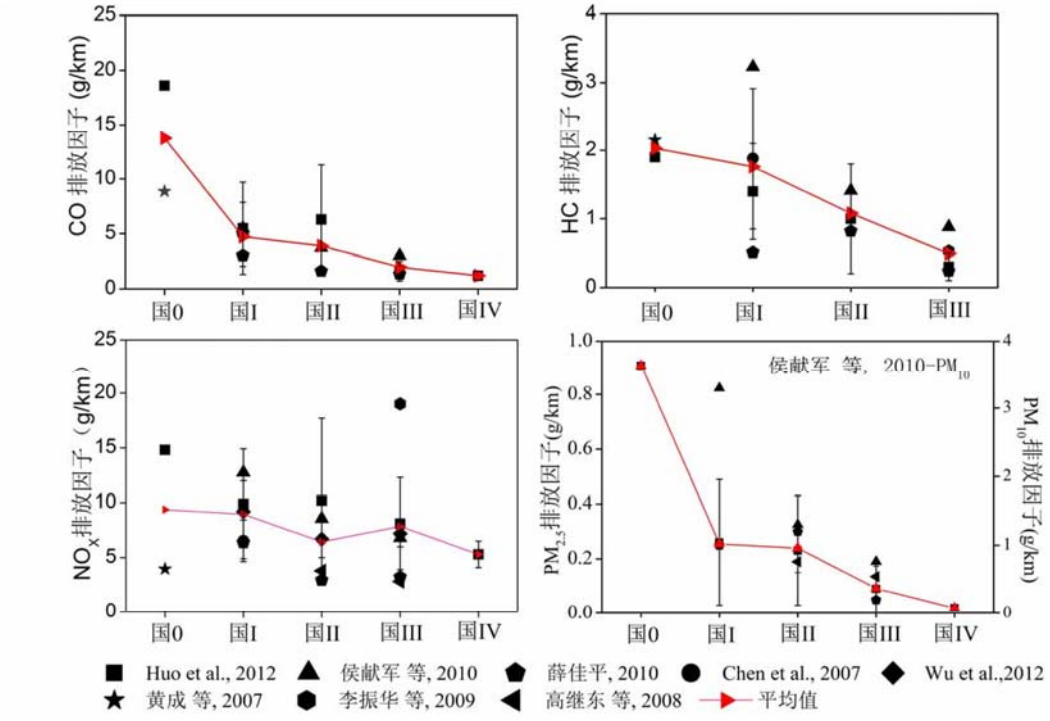

图 4-23 文献中重型柴油卡车排放因子

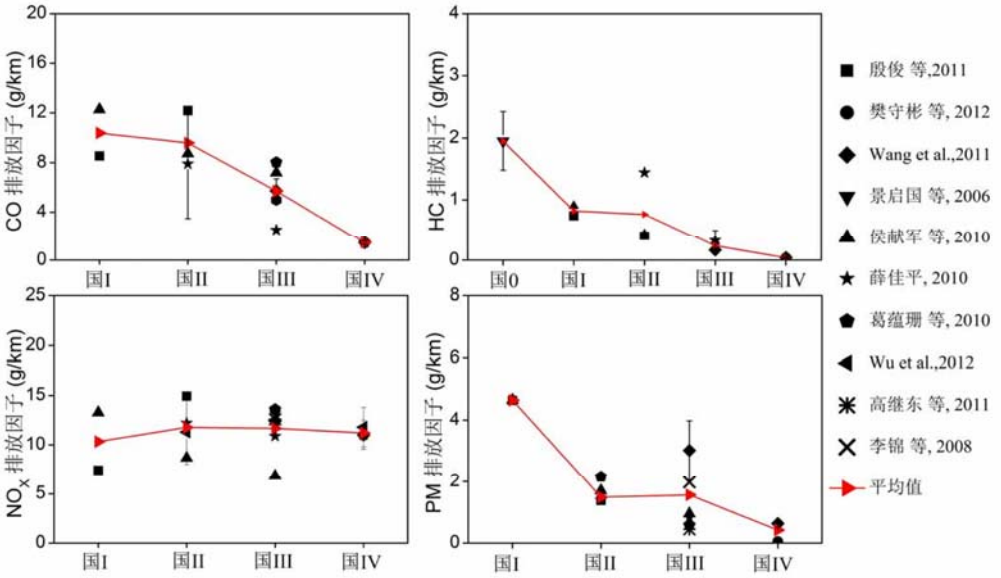

图 4-24 文献中柴油公交车排放因子

图 4-24 给出了文献中柴油公交车 CO、HC、NO_X 和 PM 排放因子，柴油公交车 PM 平均排放因子从国 I 到国 IV 分别为 4.65±0.01 g/km、1.49±0.18 g/km、1.56±0.98 g/km 和 0.42±0.32 g/km。总体而言，柴油公交车 PM 排放因子随排放控制技术进步而逐渐下降。在几乎所有的研究中（殷俊等，2011；樊守彬等，2012；Wang et al., 2011；薛佳平，2010；葛蕴珊等，2010；李锦等，2008；高继东等，2011；侯建军等，2010）都是用 ELPI 测试柴油公交车尾气中颗粒物排放因子，ELPI 可以测试空气动力学直径在 28 nm 和 10 μm 的颗粒物。国 III 柴油公交车 PM 排放因子的相对标准偏差为 62.5%，高于 CO、HC 和 NO_X 的 36.8%、37.5%和 19.7%，这说明 PM 排放因子的不确定性要高于 CO、HC 和 NO_X，这可能主要是因为稀释比的不同造成的。

4.5 本章小结

（1） 对相同车辆，在同一路线，同一时间段进行车载排放测试，并与烟羽测试结果对比；

（2） 车载测试测得的 $PM_{2.5}$、TC 与离子相对因子均高于烟羽中尾气管口测试的结果；所以车载测试结果会低估二次颗粒物高估一次颗粒物，低估 SOA 与 SNA，高估 POA 和 PNA；

（3） 车载测试中稀释比越大，车载测试结果与烟羽测试尾气管口结果比就越高，说明车载测试结果对一次颗粒物高估的比例与车载测试的稀释比相关；

（4） 车载测试结果与相似稀释比的烟羽测试结果相比略低，原因可能为：(1)、车载测试采样定容等比稀释过程，瞬时稀释比会随车辆尾气流量的大小而变化。(2)、车载测试的稀释空气是洁净空气，而烟羽的稀释空气是大气，大气中含有的颗粒物可能促进新颗粒物生成为冷凝提供介质表面；

（5） 离子的车载测试结果与相似稀释比下的烟羽测试结果相比略低，原因还可能是烟羽的稀释空气中含有的颗粒物直接与 H_2SO_4 或 HNO_3 结合；$[NO_3^-]/[NH_4^+]+ [SO_4^{2-}]/[NH_4^+] = 1.05 >1$ 也证明这一点；

（6） 综述文献中车载测试的轻型柴油卡车，重型柴油卡车和柴油公交车 PM 排放因子，不同测试稀释比的差异可能是导致 PM 排放因子不确定性较大的原因之一；隧道测试结果中包含了近排放口区域烟羽中生成的二次细颗粒物可能是导致隧道测试的 PM 排放因子大于车载测试平均值的原因之一；

第5章 SOA 低估原因的定性分析和定量估算

5.1 引言

由于对 OA 在大气中的形成和演变认识，以及测量方面的不足，导致模型在模拟全球 OA 方面有很大的不确定性，特别是对于 SOA，在污染地区传统的模型对 SOA 的低估可能达到 2-10 倍，SOA 模型预测值与观测值的差异可能原因如下：1）未识别的前体物还没有包括在已有的模型中，包括半挥发性有机物(SVOC)和中间挥发性有机物(IVOC) (Goldstein et al., 2007; Ronbinson et al., 2007; De Gouw et al., 2011)；2）模型中已有的前体物可能产生更多的 SOA(Tsimpidi et al., 2010)；3）云中和颗粒物中水相化学反应(Ervens et al., 2008)；4）气态物质的非均相吸收(Volkamer et al., 2007)；5）目前对 SOA 和 POA 界定存在误差 (Cheng et al., 2011)；6)在污染严重的地区，污染物可能增加自然源排放产生的 SOA (Hoyle et al., 2011)；7）目前的一次气溶胶和已知二次气溶胶前体物的排放清单存在很大的不确定性(kanakidou et al., 2005)。研究人员虽然对减少 SOA 模型预测值与观测值的差异做了诸多研究，但是并没有很好的解决此问题。

本章将基于烟羽测试结果，对 SOA 低估的原因进行定性分析，并根据烟羽测试结果和车载测试结果以及它们之间对比，对 SOA 低估进行定量估算。

5.2 SOA 的定义

研究人员(唐孝炎等, 2006）将有机气溶胶根据来源分为两类：直接以颗粒态排放的有机物称为一次有机气溶胶（POA），气态有机物经过大气化学反应生成的颗粒态有机物称为二次有机气溶胶（SOA）。本研究的烟羽测试结果表明，在烟羽近排放口区域，一部分有机物不是以颗粒物态直接排放的，而是在排放后通过成核和冷凝作用进入颗粒态的，并未发生大气化学反应，这一部分 OA 严格按照定义既不是 POA 也不是 SOA，但是在大气观察时，这部分是被观察到的，是 OA 的一部分。

对直接排放的气态有机物通过冷凝作用进入颗粒态，是 POA 还是 SOA，目前并没有统一说法。在大多数的研究中（吕子峰等，2009；Lane et al., 2008; Song et al., 2011）对 SOA 的定义通常是气态前体物通过化学反应进入颗粒态的部分。白志鹏和李伟芳（2008）利用 SOA 化合物指气溶胶中存在的通过大气化学反应形成的有机化合物，明确指出 SOA 化合物中不包括污染源直接排放的仅通过物理吸附/分

配作用进入颗粒相的有机物，但是并未明确污染源直接排放的仅通过物理吸附/分配作用进入颗粒相的有机物是否为 SOA。Zhang 等(2007) 的研究中 SOA 是指通过化学转化和挥发性和半挥发性有机物的冷凝形成的。

利用模式模拟 SOA 时，通常是将利用烟雾箱实验获取的各种 VOCs 生成 SOA 的参数输入模型中，将 VOCs 的排放清单也输入模型中，进而获得 SOA 的产量（Kanakidou et al., 2005; Henze and Seinfeld, 2006; Henze et al., 2008），这里的 SOA 是指经过化学反应生成的 SOA，不包括污染源直接排放的仅通过物理吸附/分配作用进入颗粒相的有机物。

在大气观察中，测试的 OA 无法直接区分 SOA 和 POA，通常采用间接方法区分。例如使用受体模型，如化学质量平衡模型（CMB）和正交矩阵分析模型（PMF），可以对 POA 进行准确解析(Guo et al., 2013; Wang et al., 2009a)，然后利用 OA 与 POA 之差间接计算 SOA(Docherty et al., 2008)，这里的 SOA 可能会全部或者部分包括污染源直接排放的仅通过物理吸附/分配作用进入颗粒相的有机物。所以 SOA 和 POA 定义的不一致是导致 SOA 模拟与观察差异的重要原因之一。

大气中颗粒物的成核过程包括均相成核与非均相成核，均相成核过程指当某物种蒸气在气体中达到一定饱和度，由单个分子凝结成分子团的过程；非均相成核过程指当其他颗粒物作为核心时，蒸气分子凝结其表面的过程。目前基于观察建立的成核理论包括水-硫酸均相成核，水-硫酸-氨均相成核，低蒸气压有机化合物均相成核。在污染城市地区，硫酸和有机物作用会加速硫酸-有机颗粒物形成（唐孝炎等，2006）。Schneider 等(2005) 研究表明，在尾气烟羽中同样存在均相成核和非均相成核过程，如图 5-1 所示，存在硫酸-水的均相成核过程，可能存在低挥发性有机物的均相成核，并且有机物在颗粒物的成长方面具有重要作用，而且在烟羽中也存在硫酸-有机物颗粒生成。总体而言，烟羽中新颗粒物的生成过程与大气中的新颗粒物的生成过程类似，只是参与的半挥发性有机物不是经过光化学反应生成的，而是机动车直接排放的。在大气观察时，烟羽中形成的颗粒物与大气中经光化学反应生成的新颗粒物并不能十分准确区分。所以我们认为烟羽中生成的颗粒物也应该归为二次颗粒物。

在本研究中，我们将尾气管口直接排放的颗粒物定义为一次颗粒物，其中的有机颗粒物为 POA，将烟羽过程新生成的新颗粒物称为二次颗粒物，其中的有机颗粒物为 SOA。

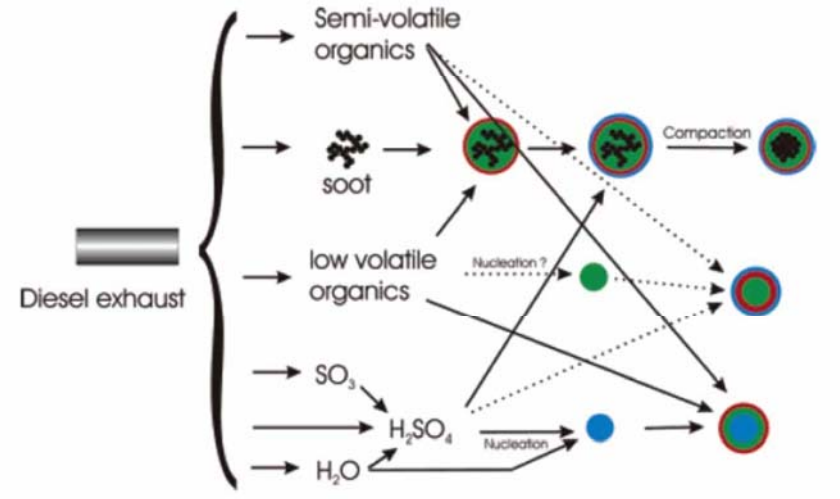

图 5-1 柴油车尾气中颗粒物成核机制原理图(Schneider et al., 2005)
注：实线表示确认的过程，虚线表示仍需要讨论的过程

5.3 SOA 低估原因的定性分析

基于上节分析目前空气质量模型中的 SOA 生成过程仅包括尾气排放到空气中的环境过程（慢反应过程），并没有包括近排放口区域的烟羽过程（快反应过程），这可能是导致模型模拟 SOA 低估的原因。利用车载测试获得的机动车颗粒物排放因子建立的机动车排放清单，是空气质量模型的重要输入参数，但是通过车载测试与烟羽测试结果对比，车载测试结果并不与烟羽中尾气管口的结果一致，如图 5-2 所示，在烟羽测试的近排放口区域内(0-200 cm)，烟羽中 $PM_{2.5}$ 相对因子的趋势是逐渐增加的，但是车载的结果要高于烟羽中尾气管口测试结果的平均值，低于烟羽测试末端的结果，平均而言，在本研究中，车载测试结果相当于烟羽测试中距离为 0.9-1.2 m 处的测试结果。本节将基于烟羽测试结果以及与车载测试对比，分析模型中 SOA 与真实相比低估的原因。

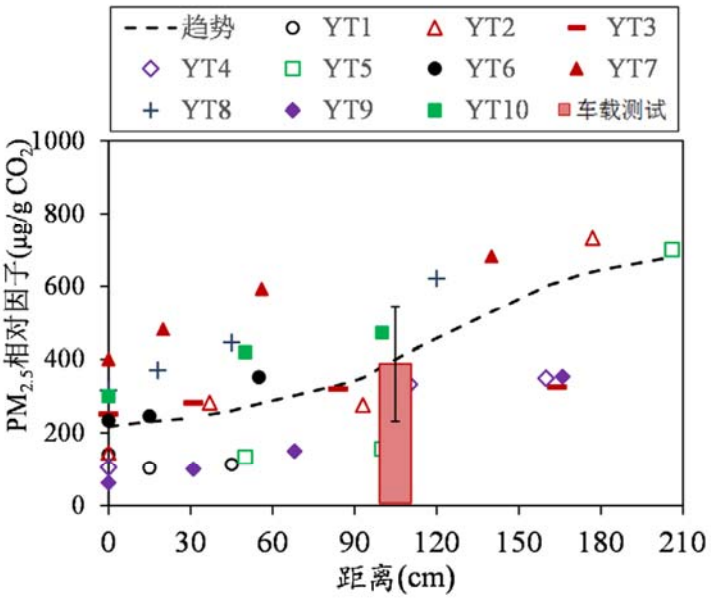

图 5-2 烟羽测试结果与车载测试结果对比

为了更好分析 SOA 的低估原因，我们基于烟羽测试结果与车载测试结果对比结果建立概念模型，如图 5-3 所示。尾气管口排放的有机气溶胶(OA)，为一次有机气溶胶(POA)，这是真实的 POA，烟羽过程中，OA 中增加的部分为 SOA， 车载测试结果中的 OA 在模型模拟时也被作为 POA，在此称为车载测试确定的 POA，车载测试确定的 POA 高于真实的 POA，但是却低于烟羽测试末端的 OA 值，所以导致模型中 SOA 低估原因主要有 2 个。

原因 1：车载测试确定的 POA 比真实的 POA 高的部分，这部分 OA 实际为一部分烟羽生成的 SOA，但是在车载测试结果中却将这部分 SOA 计为 POA，我们将烟羽中生成的 SOA 被计入 POA 的部分称为原因 1。这部分 SOA 在计算排放清单，空气质量模拟时一直被作为 POA，所以造成 SOA 模拟值与真实值比的低估。如果对这部分进行修正，可以减少 SOA 模拟值与真实值的差异，但是不能减少 OA 模拟值与真实值的差异，有可能是这部分导致 SOA 模拟值低估的比例远远高于 OA。

原因 2：车载测试确定的 POA 低于烟羽测试末端的 OA 的部分，这部分是另一部分烟羽中生成的 SOA，但是这部分 SOA 在模型模拟时没有被计入，而在大气观察时，这部分 SOA 是会被观察到的，所以造成 SOA 模拟值与真实值比的低估，我们称这部分为数值模拟中丢失的烟羽中生成的 SOA。如果对这部分进行修正，不但可以减少 SOA 模拟值与真实值的差异，也可以减少 OA 模拟值与真实值的差异。

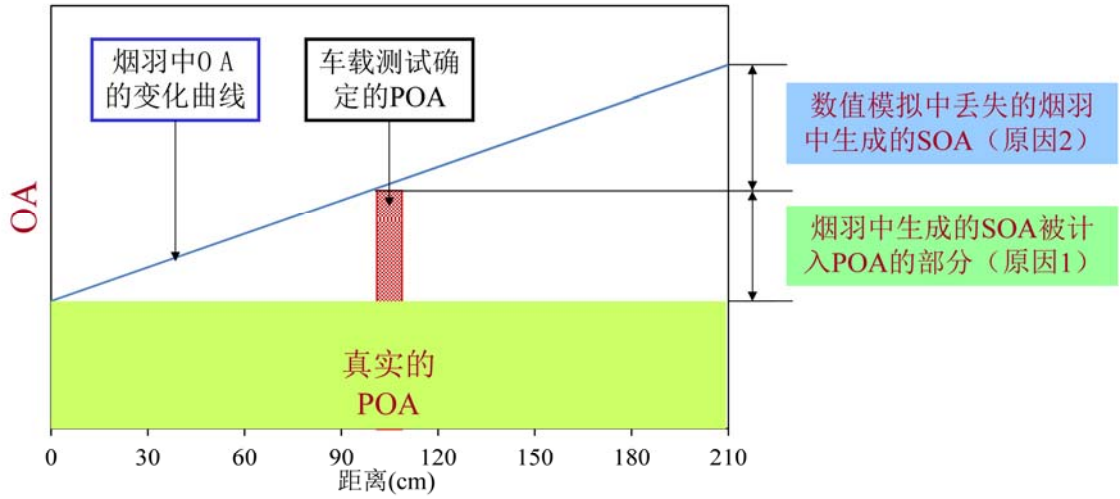

图 5-3 SOA 低估原因的定性分析

5.4 SOA 低估原因的定量估算

基于烟羽测试与车载测试的对比以及 SOA 低估原因的定性分析可知，SOA 低估的原因有两个，分别为烟羽中生成的 SOA 被计入 POA 的部分；数值模拟中丢失的烟羽中生成的 SOA。本节将分别对这两个原因导致的 SOA 进行定量估算。

5.4.1 SOA 低估原因 1 的定量估算

车载测试结果将烟羽中生成的 SOA 计入 POA 的部分 SOA 低估的原因 1，那么原因 1 导致的 SOA 的低估值为车载测试的 POA 值与真实的 POA 值之差，虽然目前利用车载测试获得的 $PM_{2.5}$ 排放因子的样本数较多，但是很少有研究测试其 POA 值，而且真实的 POA 值也很难确定，尽管本研究对 10 辆柴油卡车进行了烟羽测试，确定了这 10 辆车的真实的 POA，由于数据较少并没有很好的代表性，并不能用这 10 辆车的结果确定真实的 POA。基于烟羽测试与烟羽测试结果对比可知，车载测试对 $PM_{2.5}$，POA 和 PNA 高估的比例与车载测试的稀释比相关，稀释比越大，高估的比例越高。目前在中国，已有 345 辆，包括不同排放标准，不同类型的柴油车（轻型柴油卡车，中型柴油卡车，重型柴油卡车，柴油公交车，详见表 4-2）进行了车载测试，本研究也对 50 辆不同的柴油卡车进行了车载排放测试，这些结果由于数据量大具有一定的代表性，所以可以根据稀释比将这些车载测试结果确定的 POA 分割成真实的 POA 和 SOA。由于车载测试结果中仅有 PM 排放因子，所以用车载测试结果 PM 排放因子中包括的二次颗粒物与一次颗粒物的比代

表车载测试中包含的 SOA 与真实的 POA 的比。首先我们需要基于烟羽测试结果建立车载测试中 $PM_{2.5}$ 高估比例与稀释比的关系，然后根据建立的的修正关系与车载测试的稀释比，对所有的车载测试结果进行重新分割，进而估算出原因 1 导致的 SOA 低估的量。

5.4.1.1 修正关系的建立

根据第四章分析，机动车尾气排放到空气中后，在尾气烟羽中会存在 SOA 和 SNA 的生成过程，而车载测试时由于人工稀释系统的存在，会将部分二次 $PM_{2.5}$ 作为一次 $PM_{2.5}$ 对待，因而高估一次 $PM_{2.5}$ 排放因子，而低估二次 $PM_{2.5}$ 生成，而高估比例与稀释相关，车载测试结果基本相当于烟羽测试中相同稀释比下的结果。将烟羽测试中，不同距离的 $PM_{2.5}$ 相对因子与尾气管口 $PM_{2.5}$ 相对因子的比值定义为 $PM_{2.5}$ 相对因子比值，将 $PM_{2.5}$ 相对因子比值与对应的稀释比作图，如图 5-3 所示，由图可知，$PM_{2.5}$ 相对因子比值随稀释比增加而逐渐增加，但是同一稀释比区间对应的 $PM_{2.5}$ 相对因子比值范围较大，这主要是因为不同测试车辆烟羽中二次 PM 生成过程差异造成的，根据烟羽测试，稀释比小于 30 的平均 $PM_{2.5}$ 相对因子比值为 1.80，而在车载测试中，所用的稀释比基本上都小于 30。 可以根据 $PM_{2.5}$ 相对因子比值与对应的稀释比对车载测试的 $PM_{2.5}$ 排放因子进行修正，用来估算车载测试 $PM_{2.5}$ 排放因子对一次 $PM_{2.5}$ 高估或者二次 $PM_{2.5}$ 低估的比例。

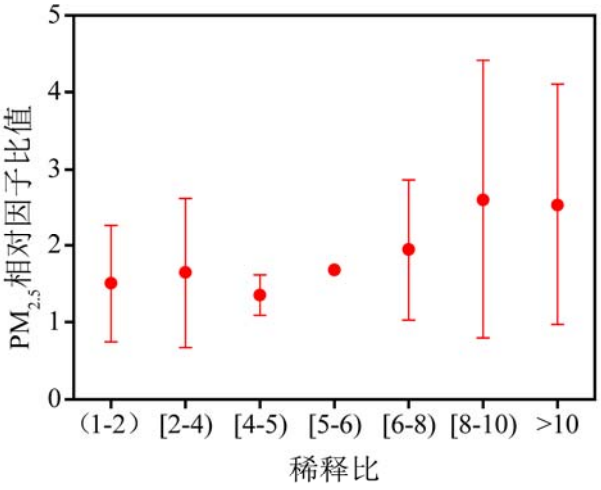

图 5-4 $PM_{2.5}$ 相对因子比值与稀释比关系

5.4.1.2 车载测试结果中一次颗粒物和二次颗粒物的分割

根据 $PM_{2.5}$ 相对因子比值与稀释比关系，可以用来分割车载测试 $PM_{2.5}$ 排放因

子，本节利用车载测试时具体的稀释比和修正关系对每辆测试柴油车的 $PM_{2.5}$ 排放因子进行修正，具体修正关系如表 5-1 所示，对于文献中没有稀释比的车载测试样本，本研究中用相对因子比值的平均值 1.8 代替。分割出的一次 $PM_{2.5}$ 排放因子 $PPM_{2.5}$ 表示，这是真实的一次 $PM_{2.5}$ 排放因子。将车载测试中 $PM_{2.5}$ 排放因子分割出的二次 $PM_{2.5}$，用 $SPM_{2.5}$ 表示（g），每公里生成的 $SPM_{2.5}$ 的量定义为 $SPM_{2.5}$ 生成速率（g/km），这一部分 $SPM_{2.5}$ 中的 SOA 就是原因 1 导致的 SOA 低估的量。

表 5-1 稀释比区间对应 $PM_{2.5}$ 相对因子比值

稀释比区间	(1-2)	[2-4)	[4-5)	[5-6)	[6-8)	[8-10)	≥10	无
相对因子比值	1.51	1.65	1.35	1.68	1.94	2.6	2.54	1.80

图 5-5 分别给出了不同排放标准下轻型柴油卡车，中型柴油卡车，重型柴油卡车和柴油公交车中包含的真实的一次 $PM_{2.5}$ 排放因子与二次颗粒物生成速率。轻型柴油卡车一次 $PM_{2.5}$ 排放因子从国 0 到国 III 分别为 0.20±0.10 g/km、 0.13±0.11 g/km、0.09±0.07 g/km 和 0.03±0.04 g/km。中型柴油卡车一次 $PM_{2.5}$ 排放因子从国 0 到国 III 分别为 0.38±0.30 g/km、0.38±0.20 g/km、0.04±0.03 g/km 和 0.069±0.066 g/km。重型柴油卡车一次 $PM_{2.5}$ 排放因子从国 0 到国 IV 分别为 0.70±0.22 g/km、0.25±0.24 g/km、0.22±0.18 g/km、0.07±0.12 g/km 和 0.013±0.001 g/km。柴油公交车一次 $PM_{2.5}$ 排放因子从国 I 到国 IV 分别为 0.58±0.003 g/km、0.75±0.19 g/km、0.66±0.56 g/km 和 0.19±0.18g/km。与车载测试确定的 $PM_{2.5}$ 排放因子相比，不同技术轻型柴油卡车一次 $PM_{2.5}$ 排放因子占总测试结果的比例分别为 56%、52%、56%和 53%。对于中型柴油卡车分别为 47%、48%、59%和 59%。对于重型柴油卡车分别为 57%、54%、58%、58%和 68%。对于柴油公交车由于文献中没有具体给出稀释比，所以选用平均 $PM_{2.5}$ 相对因子比值 1.8 代替，所以不同技术柴油公交车一次 $PM_{2.5}$ 排放因子占总测试结果的比例均为 56%。总体而言，一次 $PM_{2.5}$ 排放因子占总结果比例在 47%-68%，平均比例为 56%。车载测试结果相当于尾气管口的 1.8 倍。

不同技术轻型柴油卡车，中型柴油卡车，重型柴油卡车和柴油公交车 $SPM_{2.5}$ 生成速率占车载测试确定的颗粒物排放因子的 32-53%，平均为 44%。因此我们可以估算，目前机动车 $PM_{2.5}$ 排放清单中，约有 32-53%的一次 $PM_{2.5}$ 为二次 $PM_{2.5}$，可以近似是认为目前的模型模拟的结果中约有 32-53%的车载测试确定的 POA 实际为烟羽中生成的 SOA。所以原因 1 导致约有 32-53%的车载测试的 POA 的 SOA 被低估。

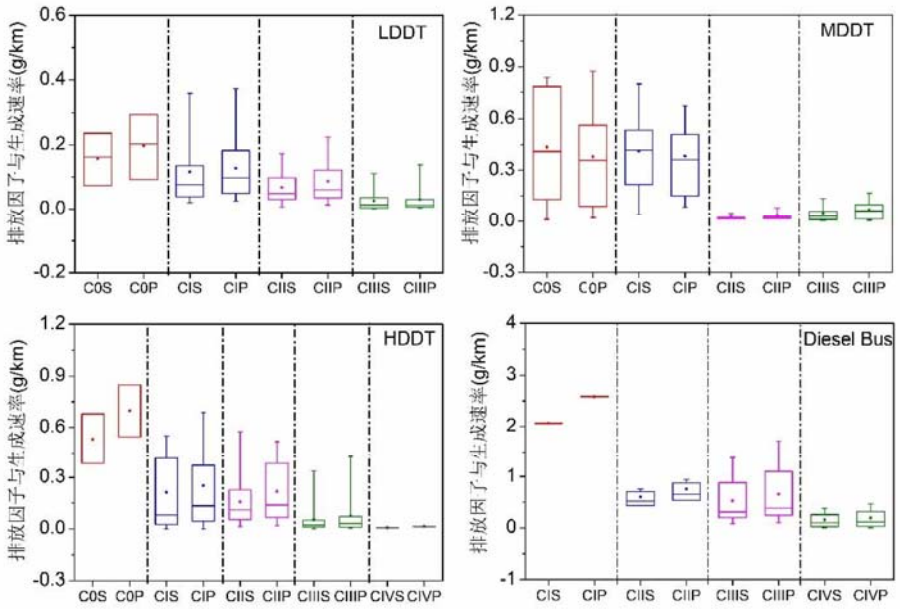

图 5-5 不同类型车辆车载测试结果中包含的真实的一次颗粒物排放因子与二次颗粒物生成速率

注：LDDT=轻型柴油卡车；MDDT=重型柴油卡车；HDDT=重型柴油卡车；Diesel Bus=柴油公交车；C0=国 0；CI=国 I；CII=国 III，CIV=国 IV；P=一次排放因子；S=二次生成速率

5.4.2 SOA 低估原因 2 的定量估算

SOA 低估的原因 2 为数值模拟中丢失的烟羽中生成的 SOA，基于烟羽测试与车载测试对比，车载测试确定的 POA 小于烟羽测试末端的 OA 值，可以确定，目前烟羽中生成的部分 SOA 还没有包括在已有的模拟结果中，造成模拟 OA 的低估。原因 2 导致 SOA 低估的量等于烟羽末端的 OA 值与车载测试确定的 POA 值之差。

基于上节分析，车载测试的 POA 平均约为真实 POA 值的 1.8 倍。基于烟羽测试结果，烟羽中 SOA 的生成过程不会一直持续，到一定距离和稀释比后会有一定的下降，但是在本研究的测试范围内，SOA 生成过程一直存在，本研究的测试范围基本上在 2 m 范围内，所以在此，将 2 m 烟羽测试末端。根据烟羽测试结果，在距离排放口 2 m 处，烟羽中 $PM_{2.5}$ 相对因子平均是排放口的 2.5 倍，所以 OA 为真实 POA 值的 2.5 倍。

所以原因 2 导致的 SOA 低估量约为真实 POA 值的 0.7（2.5-1.8）倍。但是目前模型模拟值使用的是车载测试确定的 POA 值，其为真实 POA 值的 1.8 倍，所以至少有车载测试确定 POA 值的 39%（0.7/1.8）的 SOA 被低估。所以原因 2 导致至少 39%的车载测试确定的 POA 值的 SOA 被低估。

需要指出的是烟羽中 SOA 的生成过程在 2 m 之后，可能还会继续，烟羽中可能有更多的 SOA 没有包括在已有的数值模拟中，所以基于本研究可以确定是至少 39%的车载测试的 POA 被低估，这个结果只是针对本研究的测试结果的估算结果，可能会存在较大的不确定性。

5.5 不确定性分析

前两节对模型模拟的 SOA 与真实值相比低估的原因进行了定性分析与定量估算，但是与观察值相比，这两个原因能否解释模式中 SOA 的低估，还需要确定在大气观察结果中的 SOA 是否准确，是否包含烟羽中生成的这部分 SOA。目前由于不能直接对所有 SOA 物种进行测量，所以研究人员利用不同间接方法对 SOA 进行估算，估算方法主要有受体模型法， EC 示踪 OC/EC 比值法和基于 AMS-PMF 的 SOA 估算方法。

受体模型主要使用化学质量平衡（CMB）和正交矩阵分析（PMF）来估算 SOA，这些受体模型主要对 POA 进行来源解析，并认为没有被模型解析出的部分为 SOA。在解析排放源时，会用到示踪物，这些示踪物需要具备 1 个重要条件是稳定性，从源到受体过程中，不会发生二次变化并不会挥发进入气相（白志鹏和李伟芳, 2008），那么利用这些示踪物通过最优线性拟合确定的排放源的贡献，不会包括排放后因冷凝进入颗粒物态的 OA，那么这部分就会被计为 SOA。需要注意的是受体模型中如果对 POA 解析的不全面，那么未解析的 POA 也会被计入 SOA，会造成观察结果中 SOA 与真实值相比的高估。

OC/EC 比值法因为方法简单，时间分辨率高等优点被广泛应用于估算 SOC，此方法基于两个重要假设：（1）EC 直接来源是化石燃料和生物质等含碳燃料的不完全燃烧；(2)POC 和 EC 来源相同。用式（3-12）（见第三章）计算 SOC，此方法的关键是确定一次排放源 OC 与 EC 比值$(OC/EC)_{pri}$，在基本假设里要求$(OC/EC)_{pri}$应该是一个相对稳定的值，但是$(OC/EC)_{pri}$是会随时间变化的，烟羽测试结果表明，在烟羽过程中，OC/EC 也是变化的，所以基本假设的不确定性是此方法不确定性的关键。一般研究中选择光照强度低，臭氧浓度低，大气状况比较稳定时段的 OC/EC 值代替$(OC/EC)_{pri}$(Castro et al., 1999)或者利用排放清单中各种源的 OC/EC 比值代替$(OC/EC)_{pri}$。但是当光照强度低，臭氧浓度低，大气状况比较稳定时烟羽过程中二次颗粒物生成过程并不会停止，这时 OC/EC 比值并不是尾气排放口的，而是烟羽过程中某一点的；而基于第四章分析，由于排放测试结果会包含部分烟羽中生成的 SOA，所以排放清单中也会包括烟羽中生成的部分 SOA，排放清单中的

OC/EC 比值也不是尾气排放口的结果。综上分析，利用 EC 示踪 OC/EC 比值法确定的 SOA 仅包括部分烟羽过程中生成的 SOA，但是这部分 SOA 目前还无法定量。

近年来，随着气溶胶质谱仪（Aerosol Mass Spectrometry-AMS）技术的发展，AMS 已经成为重要的有机气溶胶测量仪器。AMS 可以获得大量高分辨率的质谱碎片信息，在准确获取质谱碎片信息后，可以利用不同碎片的源指示特征，对有机物来源进行解析。Zhang 等(2005a, 2005b) 利用 AMS 质谱中氧化性离子碎片 m/z44 和还原性烷基离子碎片 m/z57 分别解析出了氧化性有机气溶胶（OOA）和还原性有机气溶胶（HOA）。AMS 数据量大，适合与 PMF 联用估算 SOA，其中关键是确定各种来源的特征质谱碎片，通常 m/z57 质谱碎片代表 POA，m/z44 质谱碎片代表 SOA，m/z43 由于既来自一次排放也有二次生成，所以用来代表 OA。Lanz 等(2007) 利用 AMS 和 PMF 结合解析出了低挥发性氧化性有机气溶胶（LV-OOA）和半挥发氧化性有机气溶胶（SV-OOA）。但是由于缺少烟羽过程中生成的 SOA 是质谱碎片特征，所以基于目前的研究并不能确定烟羽中生成的 SOA 在 AMS 中是否被归为 SOA。

综上所述，目前大气观察中对 SOA 估算时，对烟羽过程中生成的 SOA 是否为 SOA 也并未统一与明确。不同的估算方法差异较大，受体模型的估算结果会包括烟羽中生成的 SOA，OC/EC 比值法确定 SOA 可能包括部分烟羽中的 SOA，AMS-PMF 解析的 SOA 目前并不能确定是否包括烟羽中生成的 SOA。所以基于烟羽测试结果，只能对模型模拟 SOA 与真实值比低估的原因进行定性分析与定量估算，但是这两个原因能否改进模型模拟与观测值相比的低估还需要根据观察中使用的 SOA 的估算方法进行进一步分析，由于大气观察并不是本研究的内容，所以并没有对这一部分进行讨论。

对 SOA 低估原因的定量估算主要基于本研究烟羽测试结果与车载测试结果，在测试测试中会包含许多不确定因素，而且本研究测试样本较少，利用其建立的修正关系与车载测试的稀释比对车载测试的 PM 排放因子进行修正时也会存在较大的不确定性，所以对 SOA 低估原因的定量估算结果与真值相比会存在较大的不确定性，还需要更加深入的研究才能获得更加的准确的结果。

5.6 本章小结

（1） 部分不是以颗粒物态直接排放，而是在排放后通过成核和冷凝作用进入颗粒态的有机物，在定义上既不属于 POA，也不属于 SOA，在模型模拟时这部分并没有包括，但是在观察时这部分会被计为 SOA，或者部分计为 POA，部分计

为 SOA，所以这部分 OA 可能是 SOA 模拟与观察差异的原因之一。

（2） 烟羽中新颗粒物的生成过程与大气中的新颗粒物的生成过程类似，只是参与的半挥发性有机物不是经过光化学反应生成的，而是机动车直接排放的。在大气观察时，烟羽中形成的颗粒物与大气中经光化学反应生成的新颗粒物并不能十分准确区分。所以我们认为烟羽中生成的颗粒物也应该归为二次颗粒物。

（3） 基于烟羽测试结果与车载测试结果对比，SOA 模拟结果与真实值相比低估的原因有 2 个，原因 1、车载测试结果将烟羽中生成的 SOA 被计入 POA 的部分；原因 2、数值模拟中丢失的烟羽中生成的 SOA。

（4） 基于烟羽测试结果，确定了相对因子比值与稀释比的关系，根据建立的修正关系，将所有车载测试柴油车的 PM 排放因子依据稀释比，进行重新分割，发现车载测试中真实的一次 $PM_{2.5}$ 约占车载测试结果的 47-68%，平均为 56%，而车载测试结果中有 32-53%（平均为 44%）为二次 $PM_{2.5}$。

（5） 对造成 SOA 低估的两个原因定量估算，发现原因 1 导致约有车载测试确定的 POA 值的 44%的 SOA 被低估，原因 2 导致至少约有车载测试确定的 POA 值的 39%的 SOA 被低估。

第6章 结论与建议

6.1 结论

本研究搭建了机动车尾气烟羽多点采样测试系统，对 10 辆柴油卡车进行了烟羽排放测试，分析了近排放口区域烟羽中细颗粒物及其组分变化特征，发现烟羽中既有 SOA 生成也有 SNA 生成，其中 SOA 的生成起主导作用。选取了 50 辆柴油卡车进行了车载排放测试，其中 8 辆是选择与烟羽测试相同的车辆，在相同路线上，同一时间段进行，将测试结果与烟羽测试结果对比分析，发现车载测试结果高于烟羽测试中尾气管口的结果而低于烟羽测试末端的结果。基于对比分析结果，对 SOA 低估原因进行定性分析与定量估算。

具体结论如下：

（1）搭建了机动车尾气烟羽多点采样测试系统，并对其进行平行性测试，发现其平行性较好，可以进行将实际测试。该测试系统可以实现对近排放口区域烟羽多点同时采集，可以用于分析烟羽中颗粒物及其碳质组分和离子组分的变化特征。

（2）利用搭建的机动车尾气烟羽多点采样测试系统，选取 10 辆柴油卡车进行了尾气烟羽测试，实验中确定了采样点的安装方法， 确定了是否准确采集烟羽的判定依据，确定了使用 CO_2 浓度变化计算稀释比的方法，在本研究中拟合的稀释比与距离是关系为 $D = 21.4X^{1.16}$。

（3）分析了柴油卡车尾气烟羽中 $PM_{2.5}$ 相对因子变化特征。对于不同车辆，$PM_{2.5}$ 相对因子均随距离增加而增加，说明在尾气烟羽中，均有二次细颗粒物生成。尽管不同的测试车辆增加的比例不同，但是增加的比例与距离或者稀释比具有一定的正相关关系。对于同一测试车辆，在测试距离内，距离尾气管口越远，二次细颗粒物生成越多。在本研究中，YT05 中距离尾气管口 206 cm 处，生成的二次细颗粒物与一次细颗粒物排放比值最大为 5.7。

（4）分析了尾气烟羽中 $PM_{2.5}$ 中碳质组分变化特征，发现 EC 相对因子基本保持不变，而 OC，TC 和 OC/EC 均随距离增加而增加，距离尾气管口越远，SOC/POC 值越大；说明烟羽过程中，均存在 SOA 的生成过程，距离尾气管口越远，SOA 生成的越多，SOA 的生成过程主要是高温尾气排放到空气中后，被低温空气稀释，温度急剧下降，导致尾气中部分有机物过饱和，然后成核或冷凝到已有颗粒物表面。

（5）分析了尾气烟羽中 $PM_{2.5}$ 中主要离子变化特征，除个别测试外，NH_4^+、NO_3^-和 SO_4^{2-}相对因子在烟羽中均随距离增加而增加，说明在烟羽中存在 SNA 生

成过程。最远采样点 NH_4^+、NO_3^-和 SO_4^{2-}相对因子平均为 19.7 μg/gCO_2、30.0 μg/gCO_2和 21.0 μg/gCO_2，为尾气管口采样点平均值的 23.5、6.7 和 36.2 倍。烟羽测试区域内，尾气 $PM_{2.5}$ 中，NH_4^+主要与 NO_3^-结合，以 NH_4NO_3 形式存在，但是比例随稀释比增加逐渐降低，与 SO_4^{2-}结合的比例逐渐升高。在距离尾气管口最远时，NH_4^+除与 SO_4^{2-} 以及 NO_3^-结合存在外，可能还有别的存在形式。

（6）解析烟羽中二次颗粒物的生成情况，SOC 对已知二次 $PM_{2.5}$ 的贡献为 76%，远远高于 SNA 的贡献，说明 SOA 生成过程在二次 $PM_{2.5}$ 生成过程中占主导作用。

（7）将车载测试结果与烟羽测试结果对比，车载测试测得的 $PM_{2.5}$，TC 与离子相对因子均高于烟羽中尾气管口测试的结果；所以车载测试结果高估一次颗粒物包括 POA 和 PNA；车载测试对一次颗粒物高估的比例与车载测试的稀释比相关；

（8）车载测试 $PM_{2.5}$ 结果与相似稀释比的烟羽测试结果相比略低，原因可能为：①、车载测试采样定容等比稀释过程，瞬时稀释比会随被测车辆尾气流量的变化而变化。②、车载测试的稀释空气是洁净空气，而烟羽的稀释空气是大气，大气中含有的颗粒物可能促进新颗粒物生成，并为冷凝提供介质表面；

（9）离子的车载测试结果与相似稀释比下的烟羽测试结果相比略低，原因除稀释变化外还可能是烟羽的稀释空气中含有的颗粒物直接与 H_2SO_4 或 HNO_3 结合；$[NO_3^-]/[NH_4^+] + [SO_4^{2-}]/[NH_4^+] = 1.05 > 1$ 也证明这一点。

（10）不同测试稀释比的差异可能是导致 PM 排放因子不确定性较大的原因之一；隧道测试结果中包含了近排放口区域烟羽中生成的二次细颗粒物可能是隧道测试的 PM 排放因子大于车载测试平均值的原因之一。

（11）基于烟羽测试结果与车载测试结果对比，分析 SOA 低估的原因有 2 个，原因 1 为车载测试结果将烟羽中生成的 SOA 被计入 POA 的部分；原因 2 为数值模拟中丢失的烟羽中生成的 SOA。

（12）对造成 SOA 低估的两个原因定量估算，发现原因 1 导致约有车载测试确定的 POA 值的 32-53%（平均为 44%）的 SOA 被低估，原因 2 导致至少约有车载测试确定的 POA 值的 39%的 SOA 被低估。

6.2 建议

在本研究的基础之上，提出如下建议：

（1） 由于受资金等方面的限制，本研究进行烟羽测试的样本较少，建议增加测试样本，可以选取不同季节和不同城市测试烟羽排放情况。

（2） 机动车尾气排放到空气中后，二次颗粒物的生成情况非常复杂，本研

究只是初步重现了烟羽变化特征，初步定量了近排放口的变化情况，简单估算了车载测试中 $PM_{2.5}$ 排放因子对一次 $PM_{2.5}$ 的高估情况。但是此过程中 SOA 和 SNA 的生成机理还没有研究清楚。

（3） 搭建的多点测试系统中预留了 AMS 和 SMPS 等高分辨率分析仪器接口，建议增加这些仪器的，进一步分析此过程中 SOA 和 SNA 生成机理。

（4） 本研究仅仅研究了近排放口烟羽中 $PM_{2.5}$ 变化情况，在近排放口烟羽中 $PM_{2.5}$ 相对因子是增加的，但是随着距离的增加，稀释比的增加，冷凝到已有颗粒物上半挥发性有机物会挥发，导致 $PM_{2.5}$ 相对因子降低，而挥发的半挥发性有机物通过光化学反应又会生成新的二次颗粒物，但是从什么距离 $PM_{2.5}$ 相对因子开始降低，有多少二次颗粒物会转变成气态，本研究只是基于文献结果进行推论，所以建议对同一辆车，相同行驶条件时，同时测量尽可能多点尾气，分析尾气排放到空气中后从尾气逐渐稀释的整个过程。

（5） 对两个原因造成的 SOA 低估的定量仅仅是简单的估算，建议在测试足够多的样品下直接计算其低估量。

参考文献

Aguilar A, Garibay V, Cruz-Jimate I. 2009. Remote sensing study of motor vehicles' emissions in Mexican Cities. Air Pollution XVII, 123: 193-201.

Bergmann M, Kirchner U, Vogt R, et al. 2009. On-Road and Laboratory Investigation of Low-Level PM Emissions of a Modern Diesel Particulate Filter Equipped Diesel Passenger Car. Atmospheric Environment, 43:1908-1916.

Birch M E, 1998. Analysis of carbonaceous aerosols: Inter-laboratory comparison. Analyst, 123:851-857.

Birch M E, Cary R A, 1996. Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust. Aerosol Science and Technology, 25:221-241.

Burgar D A, Bishop G A, Stedman D H. 2006. Remote Sensing of Ammonia and Sulfur Dioxide from On-Road Light Duty Vehicles. Environmental Science & Technology, 40(22): 7018-7022.

Canagaratna M R, Jayne J T, Ghertner D A, et al. 2004. Chase studies of particulate emissions from in-use New York City vehicles. Aerosol Science and Technology, 38(6): 555-573.

Casati R, Scheer V, Vogt R, et al. 2007. Measurement of nucleation and soot mode particle emission from a diesel passenger car in real world and laboratory in situ dilution. Atmospheric Environment, 41(10): 2125-2135.

Castro L M, Pio C A, Harrison R M, et al. 1999. Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: Estimation of secondary organic carbon concentrations. Atmospheric Environment, 33: 2771-2781

Chang M B, Chang S H, Chen Y W, et al. 2004. Dioxin emission factors for automobiles from tunnel air sampling in Northern Taiwan. Science of the Total Environment, 325(1-3): 129-138.

Chen C H, Huang C, Jing Q, et al. 2007 On-road emission characteristics of heavy-duty diesel vehicles in Shanghai. Atmospheric Environment, 41:5334–5344.

Cheng Y, Lee S C, Ho K F, et al. 2006. On-road particulate matter ($PM_{2.5}$) and gaseous emissions in the Shing Mun Tunnel, Hong Kong. Atmospheric Environment, 40(23): 4235-4245.

Cheng, Y, He, K.B., Duan, F.K., et al., 2011. Ambient organic carbon to elemental carbon ratios: Influences of the measurement methods and implications. Atmospheric Environment, 45:2060-2066.

Chiang H L, Huang Y S. 2009. Particulate matter emissions from on-road vehicles in a freeway tunnel study. Atmospheric Environment, 43(26): 4014-4022.

Chiang H L, Hwu C S, Chen S Y, et al. 2007. Emission factors and characteristics of criteria pollutants and volatile organic compounds (VOCs) in a freeway tunnel study. Science of the Total Environment, 381(1-3): 200-211.

Chow J C, Watson J G, Lowenthal D H, et al. 2011. $PM_{2.5}$ source profiles for black and organic carbon emission inventories. Atmospheric Environment, 45:5407-5414.

Clarke A D, Davis D, Kapustin V N, et al. 1998. Particle nucleation in the tropical boundary layer and its coupling to marine sulfur sources. Science, 282(5386):89-92.

Cocker D R, Shah S D, Johnson K C, et al. 2004b. Development and application of a mobile laboratory for measuring emissions from diesel engines. 2. Sampling for toxics and particulate matter. Environmental Science & Technology, 38(24): 6809-6816.

Cocker D R, Shah S D, Johnson K, et al. 2004a. Development and application of a mobile laboratory for measuring emissions from diesel engines. 1. Regulated gaseous emissions. Environmental Science & Technology, 38(7): 2182-2189.

Corley E A, Davis L D, Lindner J, et al. 2003. Inspection/maintenance program evaluation：replicating the Denver step method for an Atlanta fleet. Environmental Science & Technology，37(12): 2801-2806.

de Gouw J A, Middlebrook A M, Warneke C, et al. 2011. Organic aerosol formation downwind from the Deepwater Horizon oil spill. Science, 331:1295–1299.

De Vlieger I, De Keukeleere D, Kretzschmar J G. 2000. Environmental effects of driving behaviour and congestion related to passerger cars. Atmospheric Environment, 34:4649-4655.

De Vlieger I. 1997. On-board emission and fuel consumption measurement campaign on petrol-driven passenger cars. Atmospheric Environment, 31:3753-3761.

Docherty K S, Stone E A, Ulbrich I M, et al. 2008. Apportionment of primary and secondary organic aerosols in southern California during the 2005 Study of Organic Aerosols in Riverside (SOAR-1). Environmental Science & Technology, 42:7655-7662.

Du H, Yu F. 2006. Role of the Binary H_2SO_4-H_2O Homogeneous Nucleation in the Formation of Volatile Nanoparticles in the Vehicular Exhaust. Atmospheric Environment, 40:7579-7588.

Durbin T D, Johnson K, Miller J W, et al. 2008. Emissions from heavy-duty vehicles under actual on-road driving conditions. Atmospheric Environment, 42(20): 4812-4821.

Ekstrom M, Sjodin A, Andreasson K. 2004. Evaluation of the COPERT III emission model with on-road optical remote sensing measurements. Atmospheric Environment, 38: 6631-6641.

Ervens B, Carlton A G, Turpin B J, et al. 2008. Secondary organic aerosol yields from cloud-processing of isoprene oxidation products. Geophysical Research Letter, 35, L02816, doi:10.1029/2007gl031828.

Frey H C, Zhang K, Rouphail N M. 2010. Vehicle-Specific Emissions Modeling Based upon on-Road Measurements. Environmental Science & Technology, 44(9): 3594-3600.

Futitani Y, Saitoh K, Fushimi A, et al. 2012. Effect of isothermal dilution on emission factors of organic carbon and n-alkanes in the particle and gas phases of diesel exhaust. Atmospheric Environment, 59:389-397.

Geller M D, Sardar S B, Phuleria H, et al. 2005. Measurements of particle number and mass concentrations and size distributions in a tunnel environment. Environmental Science & Technology, 39(22): 8653-8663.

Gentner D R, Harley R A, Miller A M, et al. 2009. Diurnal and Seasonal Variability of Gasoline-Related Volatile Organic Compound Emissions in Riverside, California. Environmental Science & Technology, 43(12): 4247-4252.

Gertler A W, Gillies J A, Pierson W R, et al. 2002. Real-world particulate matter and gaseous emissions from motor vehicles in a highway tunnel. Res Rep Health Eff Inst, (107): 5-56.

Giechaskiel B, Ntziachristos L, Samaras Z, et al. 2005. Formation Potential of Vehicle Exhaust Nucleation Mode Particles On-Road and in the Laboratory. Atmospheric Environment, 39:3191-3198.

Gillies J A, Gertler A W, Sagebiel J C, et al. 2001. On-road particulate matter ($PM_{2.5}$ and PM_{10}) emissions in the Sepulveda Tunnel, Los Angeles, California. Environmental Science & Technology, 35(6): 1054-1063.

Goldstein A H, Galbally I E. 2007. Known and unexplored organic constituents in the Earth's atmosphere. Environmental Science & Technology, 41(5):1514–1521.

Grieshop A P, Lipsky E M, Pekney N J, et al. 2006. Fine particle emission factors from vehicles in a highway tunnel: Effects of fleet composition and season. Atmospheric Environment, 40: S287-S298.

Guo H, Zhang Q Y, Shi Y, et al. 2007a. On-road remote sensing measurements and fuel-based motor vehicle emission inventory in Hangzhou, China. Atmospheric Environment, 41(14): 3095-3107.

Guo H, Zhang Q Y, Shi Y, et al. et al. 2007b. Evaluation of the International Vehicle Emission (IVE) model with on-road remote sensing measurements. Journal of Environmental Science-China, 19(7): 818-826.

Guo S, Hu M, Guo Q, et al. 2013. Quantitative evaluation of emission controls on primary and secondary organic aerosol sources during Beijing 2008 Olympics. Atmospheric Chemistry and Physics, 13:8303–8314, doi:10.5194/acp-13-8303-2013.

Hallquist M, Wenger J C, Baltensperger U, et al. 2011.The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues, Atmospheric Chemistry and Physics, 9:5155–5236, doi:10.5194/acp-9-5155-2009, 2009.

Harris S J, Maricq M M. 2001. Signature Size Distributions for Diesel and Gasoline Engine Exhaust Particulate Matter. Journal of Aerosol Science, 32:749-764.

Hawirko J D. 2003. Modeling Vehicle Emission Factors Determined with an In-Use & Real-Time Emission Measurement System: [Ph.D. Dissertation]. Canada: University of Alberta.

He L Y, Hu M, Zhang Y H, et al. 2006. Chemical characterization of fine particles from on-road vehicles in the Wutong tunnel in Shenzhen, China. Chemosphere, 62(10): 1565-1573.

He L Y, Hu M, Zhang Y H, et al. 2008. Fine particle emissions from on-road vehicles in the Zhujiang Tunnel, China. Environmental Science & Technology, 42(12): 4461-4466.

Heald C L, Jacob D J, Park R J, et al. 2005. A large organic aerosol source in the free troposphere missing from current models. Geophysical Research Letter, 32, L18809, doi:10.1029/2005gl023831.

Heald C L, Ridley D A, Kreidenweis S M, et al. 2010. Satellite observations cap the atmospheric organic aerosol budget. Geophysical Research Letter, 37, L24808, doi:10.1029/2010GL045095.

Henze D K, Seinfeld J H, Ng N L. et al. 2008. Global modeling of secondary organic aerosol formation from aromatic hydrocarbons: high- vs. low-yield pathways. Atmospheric Chemistry and Physics, 8:2405-2421.

Henze D K, Seinfeld J H. 2006. Global secondary organic aerosol from isoprene oxidation, Geophysical Research Letters, 33, L09812, doi:10.1029/2006GL025976.

Ho K F, Ho S, Cheng Y, et al. 2007. Real-world emission factors of fifteen carbonyl compounds measured in a Hong Kong tunnel. Atmospheric Environment, 41(8): 1747-1758.

Ho K F, Ho S, Lee S C, et al. 2009. Emissions of gas- and particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Shing Mun Tunnel, Hong Kong. Atmospheric Environment, 43(40): 6343-6351.

Hoyle C R, Boy M, Donahue N M, et al. 2011. A review of the anthropogenic influence on biogenic secondary organic aerosol. Atmospheric Chemistry and Physics, 11:321–343, doi:10.5194/acp-11-321-2011.

Huang X F, Yu J Z, He L Y, et al. 2006. Size distribution characteristics of elemental carbon emitted from Chinese vehicles: Results of a tunnel study and atmospheric implications. Environmental Science & Technology, 40(17): 5355-5360.

Huo H, Yao Z L, Zhang Y Z, et al. 2012. On-board measurements of emissions from diesel trucks in five cities in China. Atmospheric Environment, 54:159-167.

Huo H, Zhang Q, He K B, et al. 2009. High-resolution vehicular emission inventory using link-based method: a case study of light-duty vehicles in Beijing. Environmental Science & Technology. 43:2394–2399

Hwa M Y, Hsieh C C, Wu T C, et al. 2002. Real-world vehicle emissions and VOCs profile in the Taipei tunnel located at Taiwan Taipei area. Atmospheric Environment, 36(12): 1993-2002.

Jamriska M, Morawska L, Thomas S, et al. 2004. Diesel bus emissions measured in a tunnel study. Environmental Science & Technology, 38(24): 6701-6709.

Jiang M, Marr L C, Dunlea E J, et al. 2005. Vehicle fleet emissions of black carbon, polycyclic aromatic hydrocarbons, and other pollutants measured by a mobile laboratory in Mexico City. Atmospheric Chemistry and Physics, 5: 3377-3387.

Jimenez J L, Canagaratna M R, Donahue N M, et al. 2009. Evolution of organic aerosol in the atmosphere. Science, 326:1526-1529.

John C, Friedrich R, Staehelin J, et al. 1999. Comparison of emission factors for road traffic from a tunnel study (Gubrist tunnel, Switzerland) and from emission modeling. Atmospheric Environment, 33(20): 3367-3376.

Johnson J P, Kittelson D B, Watts W F. 2005. Source apportionment of diesel and spark ignition exhaust aerosol using on-road data from the Minneapolis metropolitan area. Atmospheric Environment, 39:2111–2121.

Johnson K C, Durbin T D, Cocker D R, et al. 2009. On-road comparison of a portable emission measurement system with a mobile reference laboratory for a heavy-duty diesel vehicle. Atmospheric Environment, 43(18): 2877-2883.

Kanakidou M, Seinfeld J H, Pandis S N, et al. 2005. Organic aerosol and global climate modelling: A review. Atmospheric Chemistry and Physics, 5:1053-1123.

Keskinen J, Rönkkö T, 2010. Can Real-world Diesel exhaust particle Size Distribution be Reproduced in the Laboratory? A Critical Review. Journal of the Air & Waste Management Association, 60:1245-1255.

Kim D H, Gautam M, Gera D, 2001. On the prediction of concentration variations in a dispersing heavy-duty truck exhaust plume using k-epsilon turbulent closure. Atmospheric Environment, 35(31):5267-5275.

Kittelson D B, Johnson J, Watts W, et al. 2000. Diesel Aerosol Sampling in the Atmosphere. Society of Automotive Engineers (SAE) Technical Paper 2000-01-2212; SAE: Warrendale, PA.

Kittelson D B, Watts W F, Johnson J P, et al. 2006a. On-road evaluation of two Diesel exhaust after-treatment devices. Journal of Aerosol Science, 37:1140-1151.

Kittelson D B, Watts W F, Johnson J P, et al. 2008. Effect of Fuel and Lube Oil Sulfur on the Performance of a Diesel Exhaust Gas Continuously Regenerating Trap. Environmental Science & Technology, 42:9276-9282.

Kittelson D B, Watts W, Johnson J, 2006b. On-Road and Laboratory Evaluation of Combustion Aerosols. Part 1: Summary of Diesel Engine Results. Journal of Aerosol Science, 37:913-930.

Kolb C E, Herndon S C, McManus B, et al. 2004. Mobile laboratory with rapid response instruments for real-time measurements of urban and regional trace gas and particulate distributions and emission source characteristics. Environmental Science & Technology, 38(21): 5694-5703.

Kristensson A, Johansson C, Westerholm R, et al. 2004. Real-world traffic emission factors of gases and particles measured in a road tunnel in Stockholm, Sweden. Atmospheric Environment, 38(5): 657-673.

Kuhns H D, Mazzoleni C, Moosmuller H, et al. 2004. Remote sensing of PM, NO, CO and HC emission factors for on-road gasoline and diesel engine vehicles in Las Vegas, NV. Science of the Total Environment, 22:123-137.

Kwak J H, Kim H S, Lee J H, et al. 2014. On-road chasing measurement of exhaust particle emissions from diesel, CNG, LPG, and DME-fueled vehicles using a mobile emission laboratory. International Journal of Automotive Technology, 15(4):543-551.

Landis M S, Lewis C W, Stevens R K, et al. 2007. Ft. McHenry tunnel study: Source profiles and mercury emissions from diesel and gasoline powered vehicles. Atmospheric Environment, 41(38): 8711-8724.

Lane T E, Donahue N M, Pandis S N. 2008. Simulating secondary organic aerosol formation using the volatility basis-set approach in a chemical transport model. Atmospheric Environment, 42:7439-7451.

Lang J L, Cheng S Y, Wei W, et al. 2012. A study on trends of vehicular emissions in the Beijing-Tianjin-Hebei (BTH) region, China. Atmospheric Environment, 62:605-614.

Laschober C, Limbeck A, Rendl J, et al. 2004. Particulate emissions from on-road vehicles in the Kaisermuhlen-tunnel (Vienna, Austria). Atmospheric Environment, 38(14): 2187-2195.

Lei Y, Zhang Q, He K B, et al. 2011. Primary anthropogenic aerosol emission trends for China, 1990–2005. Atmospheric Chemistry and Physics, 11: 931–954.

Lemmetty M, Rönkkö T, Virtanen A, et al. 2008. The Effect of Sulphur in Diesel Exhaust Aerosol: Models Compared with Measurements. Aerosol Science and Technology, 42:916-929.

Lenaers G, De Vlieger I. 1997. On-board emission measurements on petrol-driven cars and diesel city buses. International Journal of Vehicle Design, 18:369-378.

Lewis P, Frey H C, Rasdorf W. 2009. Development and Use of Emissions Inventories for Construction Vehicles. Transportation Research Record, 2123: 46-53.

Limbeck A, Puls C, Handler M. 2007. Platinum and palladium emissions from on-road vehicles in the Kaisermuhlen Tunnel (Vienna, Austria). Environmental Science & Technology, 41(14): 4938-4945.

Lipsky E M, Robinson A L. 2006. Effects of dilution on fine particle mass and partitioning of semi-volatile organics in diesel exhaust and wood smoke. Environmental Science & Technology, 40:155-162.

Liu H, He K B, Lents J M, et al. 2009. Characteristics of Diesel Truck Emission in China Based on Portable Emissions Measurement Systems. Environmental Science & Technology, 43(24): 9507-9511.

Maricp M M, 2013. Monitoring Motor Vehicle PM Emissions: An Evaluation of Three Portable Low-Cost Aerosol Instruments, Aerosol Science and Technology, 47(5):564-573, DOI: 10.1080/02786826.2013.773394.

Maricq M M, Chase R E, Xu N, et al. 2002. The Effects of the Catalytic Converter and Fuel Level on Motor Vehicle Particulate Matter Emissions: Light Duty Diesel Vehicles. Environmental Science & Technology, 36:283-289.

Mathis U, Ristimäki J, Martin M, et al. 2004. Sampling Conditions for the Measurement of Nucleation Mode Particles in the Exhaust of a Diesel Vehicle. Aerosol Science and Technology, 38: 1149-1160.

May A A, Presto A A, Hennigan C J, et al. 2013a. Gas-particle partitioning of primary organic aerosol emissions: (1) Gasoline vehicle exhaust. Atmospheric Environment, 77:128-139.

May A A, Presto A A, Hennigan C J, et al. 2013b. Gas-particle partitioning of primary organic aerosol emissions: (2) diesel vehicles. Environmental Science & Technology, 47:8288-8296.

Mazzoleni C, Kuhns H D, Moosmuller H, et al. 2004. On-road vehicle particulate matter and gaseous emission distributions in Las Vegas, Nevada, compared with other areas. Journal of the Air & Waste Management Association, 54(6): 711-726.

McGaughey G R, Desai N R, Allen D T, et al. 2004. Analysis of motor vehicle emissions in a Houston tunnel during the Texas Air Quality Study 2000. Atmospheric Environment, 38(20): 3363-3372.

Morawska L, Ristovski Z D, Johnson G R, et al. 2007. Novel Method for On-Road Emission Factor Measurements Using a Plume Capture Trailer. Environmental Science & Technology, 41:574-579.

Newman L. 1981. Atmosphere oxidation analysis of sulfur dioxide: a review as viewed from power plant and smelter plume studies. Atmospheric Environment, 15:2231-2239.

Ning Z, Chan T L. 2007. On-road remote sensing of liquefied petroleum gas (LPG) vehicle emissions measurement and emission factors estimation. Atmospheric Environment, 41(39): 9099-9110.

Pandis S N, Seinfeld J H. 1989. Sensitivity analysis of a chemical mechanism for aqueous-phase atmospheric chemistry. Journal Geophysical Research, 94:1105-1126.

Pankow J F. 1987. Review and comparative-analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere. Atmospheric Environment, 21:2275-2283.

Pankow J F. 1994. An absorption-model of gas-particle partitioning of organic-compounds in the atmosphere. Atmospheric Environment, 28:185-188.

Pierson W R, Gertler A W, Robinson N F, et al. 1996. Real-world automotive emissions - Summary of studies in the Fort McHenry and Tuscarora Mountain Tunnels. Atmospheric Environment, 30(12): 2233-2256.

Pirjola L, Parviainen H, Hussein T, et al. 2004. “Sniffer”—A Novel Tool for Chasing Vehicles and Measuring Traffic Pollutants, Atmospheric Environment, 38:3625-3635.

Pokharel S S, Bishop G A, Stedman D H. 2002. On-road remote sensing of automobile emissions in the Denver area: year 3; Technol. Rep. Coordinating Research Council E-23-4; University of Denver: Denver, CO, 2002; http://www.feat.biochem.du.edu.

Pokharel S S, Bishop G A, Stedman D H. 2003. Emissions Reductions as a Result of Automobile Improvement. Environmental Science & Technology, 37(22): 5097-5101.

Popp P J, Bishop G A, Stedman D H. 1999. Development of a high-speed ultraviolet spectrometer for remote sensing of mobile source nitric oxide emissions. Journal of the Air & Waste Management Association, 49(12):1463-1468.

Ristimäki J, Vaaraslahti K, Lappi M, et al. 2007. Hydrocarbon Condensation in Heavy Duty Diesel Exhaust. Environmental Science & Technology, 41:6397-6402.

Robinson A L, Donahue N M, Shrivastava M K, et al. 2007. Rethinking organic aerosols: Semi-volatile emissions and photochemical aging. Science, 315:1259–1262.

Rönkkö T, Virtanen A, Kannosto J, et al. 2007. Nucleation Mode Particles with a Nonvolatile Core in the Exhaust of a Heavy Duty Diesel Vehicle. Environmental Science & Technology, 41:6384-6389.

Rönkkö T, Virtanen A, Vaaraslahti K, et al. 2006. Effect of Dilution Conditions and Driving Parameters on Nucleation Mode Particles in Diesel Exhaust: Laboratory and On-Road Study. Atmospheric Environment, 40:2893-2901.

Sakurai H, Park K, McMurry P, et al. 2003. Size-Dependent Mixing Characteristics of Volatile and Non-Volatile Components in Diesel Exhaust Aerosols. Environmental Science & Technology, 37:5487-5495.

Sakurai H, Tobias H J, Park K, et al. 2003. On-Line Measurements of Diesel Nanoparticle Composition and Volatility. Atmospheric Environment, 37:1199-1210.

Schifter I, Diaz L, Rodriguez R, et al. 2008. Trends in exhaust emissions from in-use Mexico City vehicles, 2000-2006. A remote sensing study. Environmental Monitoring and Assessment, 137(1-3): 459-470.

Schneider J, Hock N, Weimer S, et al, 2005. Nucleation Particles in Diesel Exhaust: Composition Inferred from In Situ Mass Spectrometer Analysis; Environmental Science & Technology, 39:6153-6161.

Sebastian T, Liu H, Lents J, et al. 2007. A Study of the Emissions from Diesel Vehicles Operating in Beijing, China. ISSRC Report 2007. Available from: http://www.issrc.org/.

Sebastian T, Liu H, Zhang Y Z, et al. 2008. A Study of the Emissions from Diesel Vehicles Operating in Xi'an, China. ISSRC Report 2008. Available from: http://www.issrc.org/.

Seinfeld J H, Pankow J F. 2003. Organic atmospheric particulate material. Annual Review Phyical. Chemistry, 54:121–140.

Seinfeld J H. 1986. Atmospheric chemistry and physics of air pollution.. Wiley/Interscience, New York,

Shah S D, Cocker D R, Miller J W, et al. 2004. Emission rates of particulate matter and elemental and organic carbon from in-use diesel engines. Environmental Science & Technology, 38(9): 2544-2550.

Shi J P, Harrison R M, 1999. Investigation of Ultrafine Particle Formation during Diesel Exhaust Dilution. Environmental Science & Technology, 33:3730- 3736.

Shrivastava M K, Lipsky E M, Stanier C O, et al. 2006. Modeling semivolatile organic aerosol mass emissions from combustion systems. Environmental Science & Technology, 40:267-2677.

Song C, Zaveri R A, Shiling J E, et al. 2011. Effect of Hydrophilic Organic Seed Aerosols on Secondary Organic Aerosol Formation from Ozonolysis of α-Pinene. Environmental Science & Technology, 45:7323-7329.

Spracklen D V, Jimenez J L, Carslaw K S, et al. 2011. Aerosol mass spectrometer constraint on the global secondary organic aerosol budget. Atmospheric Chemistry and Physics, 11:12109-12136, doi:10.5194/acp-11-12109-2011.

Stemmler K, Bugmann S, Buchmann B, et al. 2005. Large decrease of VOC emissions of Switzerland's car fleet during the past decade: results from a highway tunnel study. Atmospheric Environment, 39(6): 1009-1018.

Stemmler K, O'Doherty S, Buchmann B, et al. 2004. Emissions of the refrigerants HFC-134a, HCFC-22, and CFC-12 from road traffic: Results from a tunnel study (Gubrist Tunnel, Switzerland). Environmental Science & Technology, 38(7): 1998-2004.

Sternbeck J, Sjodin A, Andreasson K. 2002. Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension - results from two tunnel studies. Atmospheric Environment, 36(30): 4735-4744.

Tobias H, Beving D, Ziemann P, Sakurai H, et al. 2001. Chemical Analysis of Diesel Engine Nanoparticles Using a Nano-DMA/Thermal Desorption Particle Beam Mass Spectrometer. Environmental Science & Technology, 35:2233- 2243.

Tolacka M P, Solomon P A. 2001. East versus west in the US: Chemical characteristics of $PM_{2.5}$ during the winter of 1999. Aerosol Science and Technology, 34:88-96.

Tsimpidi A P, Karydis V A, Zavala M, et al. 2010. Evaluation of the volatility basis-set approach for the simulation of organic aerosol formation in the Mexico City metropolitan area. Atmospheric Chemistry and Physics, 10:525–546, doi:10.5194/acp-10-525-2010.

U.S. Environmental Protection Agency. 2011. Clearing house for inventories and emission factors. www.epa.gov/ttn/chief/.

Uhener U, Zallinger M, von Löwis S, et al. 2011. Volatile Nanoparticle Formation and Growth within a Dilution Diesel Car Exhaust. Journal of the Air & Waste Management Association, 61:399-408.

Uhrner U, von Löwis S, Vehkamäki H, et al. 2007. Dilution and Aerosol Dynamics within a Diesel Car Exhaust Plume—CFD Simulations of On-Road Measurement Conditions. Atmospheric Environment, 41:7440-7461.

Unal A. 2002. On-board measurement and analysis of on-road vehicle emission: [Ph.D. Dissertation]. USA: North Carolina State Univerisity.

Vogt R, Scheer V, Casati R, et al. 2003. On-road measurement of particle emission in the exhaust plume of a diesel passenger car. Environmental Science & Technology, 37(18): 4070-4076.

Volkamer R, Jimenez J L, Martini S F, et al. 2006. Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected. Geophysical Research Letter, 33, L17811, doi:10.1029/2006gl026899.

Volkamer R, Martini F S, Molina L T, et al. 2007. A missing sink for gas-phase glyoxal in Mexico City: Formation of secondary organic aerosol. Geophysical Research Letter, 34, L19807, doi:10.1029/2007gl030752.

Wang A J, Ge Y S, Tan J W., et al. 2011. On-road pollutant emission and fuel consumption characteristics of buses in Beijing. Journal of Environmental Sciences-China, 23(3):419–426.

Wang H K, Chen C H, Huang C, et al. 2008. On-road vehicle emission inventory and its uncertainty analysis for Shanghai, China. Science of the Total environment, 398:60-67.

Wang H K, Fu L X, Zhou Y, et al. 2010b. Trends in vehicular emissions in China's mega cities from 1995 to 2005. Environmental Pollution, 158:394-400.

Wang M, Zhu T, Zheng J, et al. 2009. Use of a mobile laboratory to evaluate changes in on-road air pollutants during the Beijing 2008 Summer Olympics. Atmospheric Chemistry and Physics, 9(21): 8247-8263.

Wang S X, Zhao M, Xing J, et al. 2010a. Quantifying the air pollutants emission reduction during the 2008 Olympic Games in Beijing. Environmental Science & Technology, 44:2490-2496.

Wang X, Westerdahl D, Hu J N, et al. 2012. On-road diesel vehicle emission factors for nitrogen oxides and black carbon in two Chinese cities. Atmospheric Environment, 46:45-55.

Wang Y J, Zhang K M, 2012. Coupled turbulence and aerosol dynamics modeling of vehicle exhaust plumes using the CTAG model. Atmospheric Environment, 59:284-293.

Wang Q, Shao M, Zhang Y, et al. 2009a. Source apportionment of fine organic aerosols in Beijing. Atmospheric Chemistry and Physics, 9:8573–8585,

Weber R J, Mcmurry P H, Mauldin L, et al. 1998. A study of new particle formation and growth involving biogenic and trace gas species measured during ACE 1. Journal of Geophysical Research [Atmospheres], 103(D13):16385-16396.

Weber R J., Marti J J, Mcmurry P H, et al. 1997. Measurements of new particle formation and ultrafine particle growth rates at a clean continental site. Journal of Geophysical Research [Atmospheres], 102(D4):4375-4385.

Wehner B, Uhrner U, von Löwis S, et al. 2009. Aerosol Number Size Distributions within the Exhaust Plume of a Diesel and a Gasoline Passenger Car under On-Road Conditions and Determination of Emission Factors. Atmospheric Environment, 43:1235-1245.

Wingfors H, Sjodin A, Haglund P, et al. 2001. Characterisation and determination of profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons in a traffic tunnel in Gothenburg, Sweden. Atmospheric Environment, 35(36): 6361-6369.

Wu Y, Wang R J, Zhou Y, et al. 2011. On-road vehicle emission control in Beijing: past, present, and future. Environmental Science & Technology, 45:147-153.

Wu Y, Zhang S J, Li M L, et al. 2012. The challenge to NO_X emission control for heavy-duty diesel vehicles in China. Atmospheric Chemistry and Physics, 12:9365–9379.

Zavala M, Herndon S C, Wood E C, et al. 2009. Comparison of emissions from on-road sources using a mobile laboratory under various driving and operational sampling modes. Atmospheric Chemistry and Physics, 9(1): 1-14.

Zeng J, Guo H F, Hu Y M. 2007. Artificial neural network model for identifying taxi gross emitter from remote sensing data of vehicle emission. Journal of Environmental Sciences-China, 19(4): 427-431.

Zhang K M, Wexler A S. 2002. A hypothesis for growth of fresh atmospheric nuclei. Journal of Geophysical [Atmospheres], 107(D21), Art. No. 4577.

Zhang K M, Wexler A S. 2004. Evolution of particle number distribution near roadways-part I: analysis of aerosol dynamics and its implications for engine emission measurement. Atmospheric Environment, 38:6643-6653.

Zhang Q, Alfarra M R, Worsnop D R, et al. 2005b. Deconvolution and quantification of hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols based on Aerosol Mass Spectrometry, Environmental Science & Technology, 39:4938– 4952.

Zhang Q, Jimenez J L, Canagaratna M R, et al. 2007. Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere mid-latitudes. Geophysical Research Letter, 34, L13801,doi:10.1029/2007gl029979.

Zhang Q, Worsnop D R, Canagaratna M R, et al. 2005a. Hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols in Pittsburgh: Insights into sources and processes of organic aerosols, Atmospheric Chemistry and Physics, 5:3289– 3311.

Zhao B, Wang P, Ma J Z, et al. 2012. A high-resolution emission inventory of primary pollutants for the Huabei region, China. Atmospheric Chemistry and Physics, 12:481-501.

蔡皓, 谢绍东. 2010. 中国不同排放标准机动车排放因子的确定. 北京大学学报（自然科学版）, 46(3): 319-326.

程远. 2011. 含碳气溶胶采样与分析方法研究: [博士论文]. 北京：清华大学.

樊守彬, 李刚, 田刚, 等. 2012. 国 IV 柴油公交车在实际道路上排放特征. 北京工业大学学报, 38:1565-1569.

付琳琳, 邵敏, 刘源, 等. 2005. 机动车 VOCs 排放特征和排放因子的隧道测试研究. 环境科学学报, 25(7): 879-885.

高继东. 2008. 城市机动车道路排放因子和排放特性研究:[博士论文].天津: 天津大学.

葛蕴珊, 王爱娟, 王猛, 等. 2010. PEMS 用于城市车辆实际道路气体排放研究. 汽车安全与节能学报, 1(2):141-145.

郭平, 马宁, 陈刚才, 等. 2009. 重庆市机动车排放因子研究. 西南大学学报（自然科学版）, 31(11):108-113.

贺克斌, 杨复沫, 段凤魁, 等. 2011. 大气颗粒物与区域复合污染. 北京: 科学出版社.

候献军, 王天田, 殷俊, 等. 2010. 深圳市柴油车排放. 汽车科技, 3:11-14.

黄成, 陈长虹, 景启国, 等. 2007. 重型柴油车实际道路排放与行驶工况的相关性研究. 环境科学学报, 27(2):177-184.

景启国, 陈长虹, 潘汉生, 等. 2006. 公交柴油车道路排放特征的实测研究初探. 环境科学学报, 26 (9) :1405 – 1411.

郎建垒, 程水源, 韩力慧, 等. 2012. 京津冀地区机动车大气污染物排放特征. 北京工业大学学报, 38(11):1716-1723.

李锦, 李梦良, 许建昌, 等. 2008. 18m 公交车实际道路排放研究. 上海工程技术大学学报, 22(4):327-340.

李振华, 胡京南, 鲍晓峰, 等. 2009. 国 3 重型柴油车在实际道路行驶中的气态污染物排放. 环境科学研究, 22(12):1389-1396.

廖瀚博, 余志, 周兵, 等. 2011. 广州市机动车尾气排放特征研究. 环境科学与技术, 35(1): 134-138.

吕子峰, 郝吉明, 段菁春, 等. 2009. 北京市夏季二次有机气溶胶生成潜势的估算. 环境科学, 30(4):969-975.

唐孝炎, 张远航, 邵敏, 等. 2006. 大气环境化学. 北京: 高等教育出版社.

王伯光, 张远航, 吴政奇, 等. 2001. 广州市机动车排放因子隧道测试研究. 环境科学研究, 14(4):13-16.

王坚. 2005. 厦门市机动车排放因子研究. 现代科学仪器, 6: 61-64.

王玮, 叶慧海, 李玉华, 等. 2001. 谭裕沟隧道 CO, SO_2 和 NO_X 排放因子研究. 环境科学研究, 14(4):5-8.

薛佳平, 2010. 宁波市机动车污染物排放清单的建立及防治对策研究:[硕士论文]. 杭州: 浙江大学.

薛佳平, 张清宇, 田伟利. 2011. 利用柴油车车载排放测试对 IVE 模型的修正及模型应用. 浙江大学学报（理学版）, 38(1):85-89.

姚志良. 2009. 基于车载测试（PEMS）技术的柴油机动车排放特征研究:[博士论文]. 北京：清华大学.

殷俊, 魏明锐, 候献军, 等. 2011. 深圳市在用柴油公交车排放研究. 环境工程学报, 5(1):151-156.

中华人民共和国环境保护部. 2011. 机动车污染防治年报 2011. 北京.

致　谢

衷心感谢导师贺克斌教授对本人的悉心指导。他丰富的专业知识，开阔的学术思维，敏锐的洞察力给我很多的启发。他严谨的治学态度、忘我的工作精神和言传身教将使我终身受益。

感谢马永亮副教授在论文研究工作中给予的指导以及在生活上的关怀。感谢姚志良老师，霍红老师，张强老师，刘欢老师和段凤魁老师在实验设计，论文写作和投稿方面给予的指导和帮助。

感谢课题组的张英志、王新彤，以及北京工商大学的张明辉，叶宇，易玉龙，曹鑫悦，姜锡，毋波等同学在排放测试和分析方面的帮助。感谢课题组的所有同学给予的陪伴和帮助。

感谢我的家人对我的支持和帮助，特别感谢妻子张宁在我读博士期间对我的理解与支持。

本课题承蒙国家自然科学基金和美国能源基金会项目资助，特此致谢。

声　明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师指导下，独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含任何他人享有著作权的内容。对本文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。

签　名：_____日　期：_____

附录 A 测试车辆信息

附表 A-1 测试柴油卡车车辆信息

编号	测试时间	类型	车辆型号	出厂年份	符合标准	行驶里程(km)	总质量(ton)	测试地点
JN01#	2011	重卡	东风	2004	国 I	130000	33.6	济南
JN02#	2011	重卡	解放	2006	国 II	119326	38.4	济南
JN03#	2011	重卡	东风	2002	国 I	675000	29.9	济南
JN04#	2011	重卡	东风	2008	国 III	102540	12.0	济南
JN05#	2011	重卡	东风	2006	国 II	121458	12.0	济南
JN06#	2011	重卡	东风	2007	国 II		12.0	济南
JN07#	2011	重卡	东风	2011	国 IV	370	15.6	济南
JN08#	2011	重卡	跃进	2011	国 IV	1676	13.9	济南
JN09#	2011	轻卡	跃进	2010	国 III	11000	4.49	济南
JN10#	2011	重卡	跃进	2010	国 III	25341	13.9	济南
JN11#	2011	重卡	解放	2009	国 III	51697	15.5	济南
JN 12#	2011	轻卡	凯马	2009	国 III	38890	4.50	济南
JN 13#	2011	轻卡	轻骑	2006	国 II	115669	3.45	济南
JN 14#	2011	轻卡	江铃	2010	国 III	21289	4.50	济南
JN 15#	2011	轻卡	江铃	2008	国 III	75377	4.11	济南
JN 16#	2011	轻卡	福田	2002	国 I	241275	3.22	济南
JN 17#	2011	重卡	解放	2009	国 III	45493	15.5	济南
JN 18#	2011	重卡	解放	2009	国 III	71841	15.5	济南
JN 19#	2011	重卡	东风	2010	国 III			济南
JN 20#	2011	中卡	东风	2005	国 II	250000	8.04	济南
JN 21#	2011	中卡	解放	2000	国 0	413625	10.6	济南
JN 22#	2011	重卡	东风	2002	国 I	750000	16.1	济南
XM01#	2012	重卡	东风	2006	国 I	600000	20.5	厦门
XM02#	2012	重卡	跃进	2007	国 I	360000	20.0	厦门
XM03#	2012	重卡	解放	2006	国 I	300000	24.4	厦门
XM04#	2012	重卡	东风	2008	国 II	172958	16.0	厦门
XM05#	2012	重卡	东风	2011	国 III	39912	25.0	厦门
XM06#	2012	重卡	解放	2010	国 III	144507	31.0	厦门
XM07#	2012	重卡	福田	2009	国 III	236902	28.0	厦门

XM08#	2012	重卡	华凯	2003	国 I	700000	17.1	厦门
XM09#	2012	重卡	东风	1999	国 0	600000	14.9	厦门
XM10#	2012	重卡	东风	2002	国 I	560000	15.6	厦门
XM11#	2012	重卡	福田	2004	国 I	490500	13.9	厦门
BJ01#	2012	轻卡	福田	2009	国 III	119900	4.40	北京
BJ02#	2012	轻卡	牧马	2010	国 III	47000	4.50	北京
BJ03#	2012	轻卡	北京	2010	国 III	48000	4.41	北京
BJ04#	2012	中卡	东风	2009	国 III	93673	8.29	北京
BJ05#	2012	中卡	东风	2009	国 III	99092	8.29	北京
BJ06#	2012	重卡	解放	2009	国 III	140000	13.5	北京
BJ07#	2012	重卡	华凯	2009	国 III	145260	15.6	北京
BJ08#	2012	重卡	华凯	2009	国 III	135865	12.1	北京
BJ09#	2012	中卡	东风	2007	国 III	125170	8.29	北京
BJ10#	2013	轻卡	东风	2009	国 III	197959	4.30	北京
BJ11#	2013	轻卡	福田	2008	国 III	200000	4.00	北京
BJ12#	2013	重卡	华凯	2009	国 III	129332	15.6	北京
BJ13#	2013	重卡	汇淮	2009	国 III	103626	12.0	北京
BJ14#	2013	轻卡	福田	2011	国 III	21600	4.50	北京
BJ15#	2013	中卡	解放	2008	国 III		8.01	北京
BJ16#	2013	重卡	东风	2012	国 III	83600	15.9	北京
BJ17#	2013	重卡	解放	2009	国 III	14414	13.5	北京

个人简历、在学期间发表的学术论文与研究成果

个人简历

1984 年 8 月 16 日出生于河南省鹤壁市。

2003 年 9 月考入北京工商大学化学与环境工程学院环境工程专业，2007 年 7 月本科毕业获得工学学士学位。

2007 年 9 月考入北京工商大学化学与环境工程学院环境工程专业，2010 年 7 月硕士毕业并获得工学硕士学位。

2010 年 9 月考入清华大学环境学院攻读博士学位至今。

发表的学术论文

已经刊载的学术论文

[1] **Shen Xianbao**, Yao Zhiliang, Huo Hong, He Kebin, Zhang Yingzhi, Liu Huan, Ye Yu. 2014. $PM_{2.5}$ emissions from light-duty gasoline vehicles in Beijing, China. Science of the Total Environment, 487: 521-527.(SCI 收录，IF=3.163)

尚未刊载，但已经收到正式录用函的学术论文

[2] **Shen Xianbao**, Yao Zhiliang, Zhang Qiang, David V.W., Huo Hong, Zhang Yingzhi, Zheng Bo, He Kebin. Development of database of real-world diesel vehicle emission factors for China. Journal of Environmental Sciences. (已录用, SCI 收录，IF=1.922)

其他学术论文

[3] Yao Zhiliang, Cao Xinyue., **Shen Xianbao**, Zhang Yingzhi, Wang Xintong, He Kebin. 2014. On-road emission characteristics of CNG-fueled bi-fuel taxis. Atmospheric Environment, 94: 198-204.(SCI 收录，IF=3.062)

[4] Yao Zhiliang, Zhang Yingzhi, **Shen Xianbao**, Wang Xintong, Wu Ye, He Kebin. 2013. Impacts of temporary traffic control measures on vehicular emissions during the

Asian Games in Guangzhou, China, Journal of the Air & Waste Management Association, 63:1, 11-19, DOI: 10.1080/10962247.2012.724041.(SCI 收录，IF=1.20)

[5] Huo Hong, Yao Zhiliang, Zhang Yingzhi, **Shen Xianbao**, Zhang Qiang, Ding Yan, He Kebin. 2012. On-board measurements of emissions from light-duty gasoline vehicles in three mega-cities of China. Atmospheric Environment, 49, 371-377. (SCI 收录，IF=3.062)

[6] Huo Hong, Yao Zhiliang, Zhang Yingzhi, **Shen Xianbao**, Zhang Qiang, He Kebin. 2012. On-board measurements of emissions from diesel trucks in five cities in China. Atmospheric Environment, 54: 159-67.(SCI 收录，IF=3.062)

[7] 张明辉, 姚志良, 张英志, 申现宝, 叶宇, 易玉龙, 贺克斌. 汽油车尾气羰基化合物排放特征研究. 环境科学学报, 2013, 33(5), 1376-1381.

[8] 姚志良, 王岐东, 张英志, 申现宝, 丁焰, 贺克斌. 负载对实际道路重型柴油车排放的影响研究. 环境污染与防治, 2012, 34(3), 63-67.

[9] 姚志良, 张英志, 申现宝, 王岐东, 贺克斌. 液化石油气轿车实际道路污染物排放特征. 环境工程学报, 2011, 5(6), 1330-1334.

[10] 姚志良, 申现宝, 张英志, 王岐东. 低速汽车实际道路气态污染物排放特征. 科技导报， 2011, 29(5), 65-70.

[11] 姚志良, 王岐东, 王新彤, 张英志, 申现宝, 尹航, 贺克斌. 典型城市机动车非常规污染物排放清单. 环境污染与防治, 2011, 33(3), 96-101.

研究成果

[12] 专利：贺克斌，申现宝，刘欢，姚志良，马永亮，肖静. 一种机动车尾气排放沿程多点采样分析系统. 专利号: 201210483690.1. (已授权)

[13] 专著：姚志良，王岐东，申现宝. 机动车能源消耗及污染物排放与控制. 化学工业出版社，2012.