

文章编号:2095-6134(2017)03-0304-14

机动车燃油质量及尾气排放与北京市 大气污染的相关性^{*}

杨昆昊¹, 夏赞宇¹, 何 芃², 吴 丽¹, 龚玲玲¹, 钱越英³, 侯琰霖¹, 何裕建^{1†}

(1 中国科学院大学化学与化工学院, 北京 101408; 2 同济大学化学系, 上海 200092;

3 中国科学院理化技术研究所, 北京 100190)

(2016 年 5 月 31 日收稿; 2016 年 12 月 1 日收修改稿)

Yang K H, Xia Z Y, He P, et al. Correlation of fuel quality and emissions of motor vehicle with atmospheric pollution in Beijing[J]. Journal of University of Chinese Academy of Sciences, 2017, 34(3):304-317.

摘 要 采用 GC-MS 等仪器分析手段对北京市各主要品牌的燃油进行质量分析, 并建立以静稳天气下单位体积中的污染物日均变化为相对参照标准计算各污染物贡献率的新思路。首先研究机动车尾气各主要污染物(CO、HC、NO₂ 和 SO₂) 在单位体积的日均排放量, 然后分别统计北京市两年(2013 年 11 月—2015 年 10 月) 大气中各对应污染物实测的单位体积的日均变化量, 再分别计算出汽车尾气对大气各污染物的贡献率。结果如下。1) 北京市燃油普遍存在重金属含量超标, 硫含量超标, 不饱和芳烃含量超标, 氮含量偏高(无国标制约) 等问题。2) 在供暖季, 北京市汽车尾气排放的 CO、NO₂ 和 SO₂ 分别占总 CO、NO₂ 和 SO₂ 排放的 30.1%、72.4% 和 6.6%; 在非供暖季, 汽车尾气排放的 CO、NO₂ 和 SO₂ 分别占总 CO、NO₂ 和 SO₂ 排放的 53.3%、74.3% 和 20.3%; 北京市汽车 HC 排放全年平均分担率约为 67.8%。研究结果表明, 燃油是北京市大气污染的主要原因。最后为北京市大气污染的有效治理提出具体的建议和措施。

关键词 大气污染; 燃油质量; 机动车尾气; PM_{2.5}; 定量模拟

中图分类号: X734.2 **文献标志码:** A **doi:**10.7523/j.issn.2095-6134.2017.03.005

Correlation of fuel quality and emissions of motor vehicle with atmospheric pollution in Beijing

YANG Kunhao¹, XIA Zanyu¹, HE Peng², WU Li¹, GONG Lingling¹, QIAN Yueying³,
HOU Yanlin¹, HE Yujian¹

(1 School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China;

2 Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092, China;

3 Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract In order to clarify the real origin of the atmospheric pollution in Beijing, the correlation of fuel quality and emission of motor vehicle with atmospheric pollution in Beijing was studied in this

^{*} 国家自然科学基金(21272263)、中国科学院大学生创新实践训练计划(118900EA12)和中国科学院化学研究所分子科学科教融合创新(Y52902HED2)资助

[†] 通信作者, E-mail: heyujian@ucas.edu.cn

work. The qualities of various major brands of fuel were analyzed by using the methods of instrumental analysis such as GC-MS. A new idea that the average daily change of the contaminant in unit volume is considered as reference standard in calculation of the contribution rates of various pollutants below the inversion layer in static stability weather is set up. Firstly, the average daily emissions of the main pollutants including CO, HC, NO₂, and SO₂ in unit volume were studied. Next the real measured daily variation of the pollutants in unit volume from November 2013 to October 2015 was studied. Then the contribution rates of the various pollutants by the vehicle exhausting to the respective atmospheric pollutants were calculated. The results are showed as follows. 1) The heavy metal contents, sulfur content, and aromatic hydrocarbon contents exceeded the limits. The nitrogen content was high, but there is no limit in international standard. 2) In heating season, the contribution rates of CO, NO₂, and SO₂ by the vehicle exhausting to the corresponding atmospheric pollutants were 30.1%, 72.4%, and 6.6%, respectively, and in no-heating season, the contribution rates were 53.3%, 74.3%, and 20.3%, respectively. The annual average sharing percentage of the motor vehicle HC emission was about 67.8%. Based on the results of this study, fuel combustion is the major cause of air pollution in Beijing, and several specific advices and measures for effectively controlling the atmospheric pollution in Beijing are put forward.

Keywords atmospheric pollution; fuel quality; motor vehicle exhaust; PM_{2.5}; quantitative simulation

大气环境是人类赖以生存的基础,近年来随着中国经济的快速发展,大气环境迅速恶化。颗粒物(PM)是衡量大气环境优劣的重要指标之一,目前主要关注 PM_{2.5}。PM_{2.5}指在空气中空气动力学当量直径小于等于 2.5 μm 的颗粒物。它能较长时间悬浮于空气中,其在空气中浓度越高,就代表空气污染越严重。PM_{2.5}可直接通过呼吸系统进入气管和肺部,影响人的呼吸系统,导致呼吸道疾病、心脑血管疾病、鼻腔炎症等,甚至引发癌症^[1-5]。同时,PM_{2.5}携带大量有害细菌和病毒向周围环境扩散,导致空气中病毒浓度增高,增加疾病传播的风险。

2012年北京大气 PM_{2.5}超标 169 天,年均值为 83.0 μg/m³^[6];2013年北京大气 PM_{2.5}超标 189 天,年均值为 89.5 μg/m³,其中在雾霾最严重的 1 月份,月均值达到 199 μg/m³,峰值甚至一度达到 1 000 μg/m³^[7]。2014年北京大气 PM_{2.5}年均值为 85.9 μg/m³(标准为 35 μg/m³)。这明显高于中国和美国制定的 35 μg/m³ 和 12 μg/m³ 的年均值限值^[8-10]。改善北京大气环境,提高空气质量迫在眉睫。

解决大气污染问题,首先要分析源头。目前许多研究者认为北京市大气中的细颗粒物主要来源有汽车尾气排放、建筑扬尘、化石与非化石燃料的燃烧、工业生产排放和区域输送等多个途径,但

每一项的贡献均没有超过 50%^[11-19]。

近年来,不同研究人员对北京市大气 PM_{2.5}的来源给出了各自的研究结果,其中关于机动车对北京大气 PM_{2.5}的贡献率从 4% 至 42%^[20-23]不等,不同的研究结果之间存在明显的差异甚或矛盾。因此,有必要研究清楚机动车对北京大气污染的真实贡献率。

目前研究北京市大气 PM_{2.5}的来源比例采用的方法均是从收集到的 PM_{2.5}的组成成分与含量来溯源分析大气污染源及其分别的贡献。这种方法虽有可取之处,但会因收集到的 PM_{2.5}的不同得到不同乃至矛盾的结果,即统计性可能不足。本文认为,从各主要大气化学污染物(CO、HC、NO₂和 SO₂)的总量来统计性地考察各贡献率将更客观与准确,但实际的大气污染物的量每时每刻都在变化,这种思路的最大难点是如何得到汽车尾气日均排放的各污染物总量和大气中实际各污染物日均增加总量(即所有排放源各污染物排放总量),以便计算前者对后者的贡献率。

在本文中,我们以静稳天气下逆温层单位体积中的污染物的日均变化为相对参照标准,通过排放因子法和工况试验法统计性地估算汽车尾气各主要污染物(CO、HC、NO₂和 SO₂)的日均排放量,然后根据北京市两年的大气中各对应污染物实测的日均变化量,计算出前者对后者的贡献率。

本方法简单直接且统计性强,可保障结果的可靠性。

本文首先对北京市汽车燃油质量进行跟踪调查与分析,然后定量研究汽车尾气污染物排放对北京市大气污染的贡献率,并探讨燃油质量与北京市大气污染之间的相关性。

1 材料与方法

1.1 实验材料

22 种燃油样品取样于北京市及其周边地区,表 1 给出样品的部分信息,产品名用拼音代替。表中未注明标号汽油均为 92#汽油,未注明标准的汽油均为国 V 标准汽油。1 000 mg/L 的铁、锰和铅标准溶液购于国家有色金属及电子材料分析测试中心,MOS 级硝酸购于北京化学试剂研究所,分析纯氢氧化钠购于西陇化工股份有限公司,优级纯盐酸购于北京长青红精细化学品科技有限公司,实验用水为超纯水。

表 1 燃油样品及编号
Table 1 Samples of fuel oil and serial numbers

编号	样品名称	编号	样品名称
1	ZSH 汽油(1)	12	FY 汽油
2	ZSY 汽油(1)	13	RX 国四汽油
3	ZSY 汽油(2)	14	GR 调合国四汽油
4	S 牌汽油(1)	15	天津高速 TGT 汽油
5	FC 汽油	16	长深高速 HG 汽油
6	ZSH 柴油	17	京津高速 MCZSY 汽油
7	BD 柴油	18	天津荣乌高速 DG 汽油
8	ZSH 95#汽油	19	京津高速 YLD 汽油
9	S 牌汽油(2)	20	S 牌汽油(3)
10	LSF 国四汽油	21	S 牌汽油(4)
11	FY 国四汽油	22	ZSH 汽油(2)

1.2 主要仪器设备

仪器使用美国 Finnigan TRACE GC-MS、德国 Elementar Vario PYRO 元素分析仪、美国 PerkinElmer PinAAcle 900T 原子吸收光谱仪、中国江苏姜堰科苑电子仪器有限公司 KY-3000SN 硫氮分析仪和北京博朗通医疗科技有限公司 BR-AIR-329 空气质量监测仪。

1.3 实验方法

1.3.1 燃油中重金属含量测定

用 1% 的稀硝酸溶液将 1 000 mg/L 的母液稀释成浓度分别为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 mg/L 的铁、锰、铅标准溶液。取 39 mL 超纯水,加入 0.2 g 十二烷基苯磺酸钠,溶解后加入 1 mL 燃油样品,

配制成乳浊液;另取 40 mL 去离子水加入 0.2 g 十二烷基苯磺酸钠作为样品空白。用原子吸收光谱仪测定 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 mg/L 的铁、锰、铅标准溶液的吸光度,绘制成标准曲线。再测定不同的样品及样品空白的吸光度,然后根据标准曲线计算不同样品中重金属含量。

1.3.2 燃油中碳、氢、硫、氮含量测定

用硅藻土吸附约 20 mg 的燃油,将其用锡箔纸包裹后放在 Elementar Vario PYRO 元素分析仪的样品槽中,用元素分析仪测得燃油中的碳、氢含量,将未吸附燃油的相同量的硅藻土用锡箔纸包裹后采用同样方法测碳、氢含量,作为空白对照。用微量注射器吸取约 8 μ L 燃油样品注入 KY-3000SN 硫氮分析仪中,测定燃油中的硫、氮含量。

1.3.3 燃油组成成分测定

用气相色谱-质谱联用仪测定汽油组成成分。燃油样品以高纯氮气为载气,色谱柱型号为 DB-5MS(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m),气化温度为 250 $^{\circ}$ C,柱温以 7 $^{\circ}$ C/min 从 45 $^{\circ}$ C(3 min)升到 230 $^{\circ}$ C(5 min),分流比为 1:20,载气流量为 1.0 mL/min 等气相条件下。离子源为 EI 源,温度为 200 $^{\circ}$ C,电子能量为 70 eV,扫描范围为 40 ~ 610 amu 等质谱条件下,对汽油样品中的每种成分的出峰时间及峰面积进行测定和检索(NIST 谱库)。

1.3.4 机动车尾气硫、氮含量测定

配制 0.05 mol/L 的氢氧化钠溶液和 0.2 mol/L 的盐酸溶液各 300 mL。在汽车怠速时,将汽车排放的尾气用以上配制的溶液分别吸收 1 h。用微量注射器吸取约 8 μ L 尾气吸收液注入 KY-3000SN 硫氮分析仪中分别测吸收液中的硫、氮含量。将未吸收汽车尾气的氢氧化钠溶液和盐酸溶液作为空白对照。

1.3.5 机动车尾气排放对北京市大气污染的贡献率研究思路

首先计算机动车尾气各污染物日均排放总量;其次根据静稳天气下污染物的分布体积计算机动车尾气各污染物单位体积的浓度,此浓度即为静稳天气下因机动车尾气排放导致的大气污染物的增加浓度;然后统计计算静稳天气下北京市上空各污染物日均增加浓度,此浓度即为所有排放源排放导致的北京市大气污染物增加浓度;最后根据机动车尾气排放导致的大气污染物的增加浓度和所有排放源排放导致的北京市大气污染物增加浓度计算机动车尾气排放对北京市大气污染

的贡献率。

2 结果与讨论

2.1 燃油中重金属含量检测结果

22 种燃油部分取自北京市,部分取自北京市周边地区。本文研究的范围为北京市六环内,下文中列出六环内燃油样品的详细质量状况。部分汽油重金属含量检测结果如表 2。国 V 汽油标准规定,汽油中锰、铁和铅含量标准分别为 0.002、0.010 和 0.005 g/L。从表 2 看出,4 种品牌的汽油锰含量超标 0.5 ~ 1.5 倍;ZSH、ZSY 和 S 牌汽油铁含量略超过标准,其中 ZSH 超标 0.42 倍;4 种品牌的汽油铅含量全部超标,最高超标倍数为 2.1 倍。

表 2 不同品牌汽油重金属含量测定结果
Table 2 Determination results of heavy metal contents in different brands of gasoline g/L

样品名称	Mn	Fe	Pb
ZSH 汽油	0.003 0	0.014 2	0.015 7
ZSY 汽油	0.005 0	0.011 6	0.009 8
S 牌汽油	0.005 0	0.010 3	0.007 1
FC 汽油	0.003 0	0.008 6	0.005 5
国家标准 V	0.002 0	0.010 0	0.005 0

国家标准对柴油中重金属含量未作规定,但从重金属含量检测结果(表 3)看出,柴油中重金属含量低于汽油中重金属含量。此种结果的一种可能原因是,通常柴油中烷烃分子量比汽油的高,有较好的抗爆性,在商业上减少了人为加入金属抗爆剂的动力。

表 3 不同品牌柴油重金属含量测定结果
Table 3 Determination results of heavy metal contents in different brands of diesel g/L

样品名称	Mn	Fe	Pb
ZSH 柴油	0.000 3	0.001 8	0.000 8
BD 柴油	0.000 6	0.003 0	0.001 7

燃油中的重金属在发动机气缸内经过燃烧后排放到大气中,容易与大气中的硫酸根、硝酸根等离子形成重金属盐,重金属盐是 PM_{2.5}的重要组成部分。尾气中的重金属经呼吸道系统进入人体并累积,会损害人体的神经系统并导致智力低下等。

2.2 燃油中硫、氮含量分布

不同品牌的燃油中硫、氮含量测定结果如表 4。国 V 汽油标准规定硫含量为 10 mg/kg,测定结

果显示 S 牌汽油的硫含量超过国家标准。国 V 柴油标准规定硫含量为 10 mg/kg,ZSH 和 BD 两个柴油样品的硫含量均明显超标,其中 ZSH 柴油样品超标 1 倍,BD 柴油样品超标高达 33 倍。

表 4 不同品牌的燃油中硫、氮含量测定结果
Table 4 Determination results of sulfur and nitrogen contents in different brands of fuel oil mg/kg

样品名称	S	N
ZSY 汽油	9.1	29.0
ZSH 汽油	9.3	28.1
S 牌汽油	13.8	1 462
FC 汽油	4.3	27.6
ZSH 柴油	20.0	12.9
BD 柴油	344.7	25.9
国家标准 V	10	未作规定

测定结果也显示,每种燃油样品中均有较高含量的氮,尤其是 S 牌汽油其含氮量高达 1 462 mg/kg。无疑,这将产生较多的氮氧化物污染。但遗憾的是,目前中国燃油标准中没有氮含量标准。

2.3 机动车尾气氮化物硫化物实际排放情况

在汽车怠速时,用 300 mL 0.05 mol/L NaOH 溶液和 300 mL 0.2 mol/L HCl 溶液对汽车尾气进行吸收,检测其中的氮含量和硫含量(表 5)。汽车排放的尾气中含有较低含量的硫化物和较高含量的氮化物,这与上面汽油中测定结果一致。表 5 也表明,酸性氮化物(如氮氧化物)含量(20 mg/kg)明显高于碱性氮化物(如氨)含量(5.6 mg/kg)。

表 5 酸碱吸收的汽车尾气中硫、氮含量测定结果
Table 5 Determination results of S and N contents in acid and basic solutions absorbing the automobile exhaust mg/kg

样品名称	S	N
0.05 mol/L NaOH 汽车尾气吸收液	<1	20.0
0.2 mol/L HCl 汽车尾气吸收液	<1	5.6

汽车尾气中的氮化物可能有两个来源:一是燃油中本身的含氮化合物在发动机气缸内燃烧排放;二是在发动机汽缸高温条件下或电火花情况下空气中的氮气与氧气反应产生。

2.4 燃油中芳烃含量分析

根据燃油中每种成分的保留时间(如图 1,保留时间 RT = 1.47 峰为丙酮溶剂,1.34 ~ 3.76 峰主要为烷烃,3.76 的峰为异辛烷,3.94 峰为甲苯,

6.46 峰为乙苯,6.77 峰为间二甲苯,7.41 峰为邻二甲苯,9.30 峰为间甲基乙苯,10.23 峰为 1,2,4-三甲基苯,>10.23 峰主要也为芳烃)及其对应的质谱图(如图 2),在谱库中检索,确定燃油的气相色谱图中各个保留时间对应的化合物。根据燃油中各种化合物的质量丰度峰面积计算燃油中每种

化合物的含量,并对气相色谱-质谱联用仪测定的燃油组成成分中的芳烃含量进行统计。汽油中芳烃含量统计结果见表 6,柴油芳烃含量统计结果见表 7。

国 V 标准规定,汽油中芳烃含量标准为 40%(体积分数),折合成质量分数约为 50%。根据

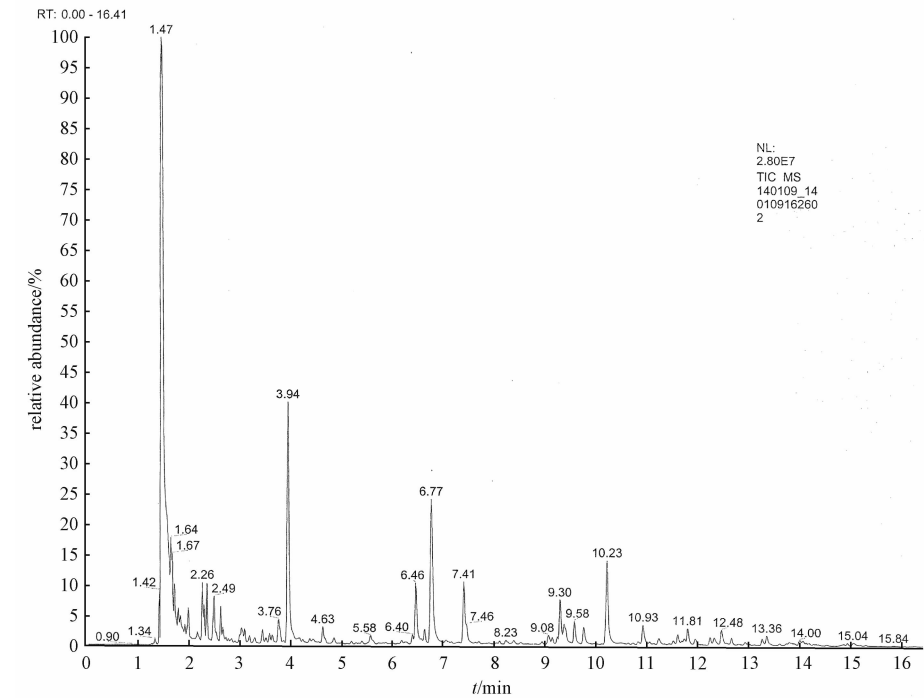


图 1 ZSY 汽油样品气相色谱图
Fig.1 Gas chromatography of ZSY gasoline

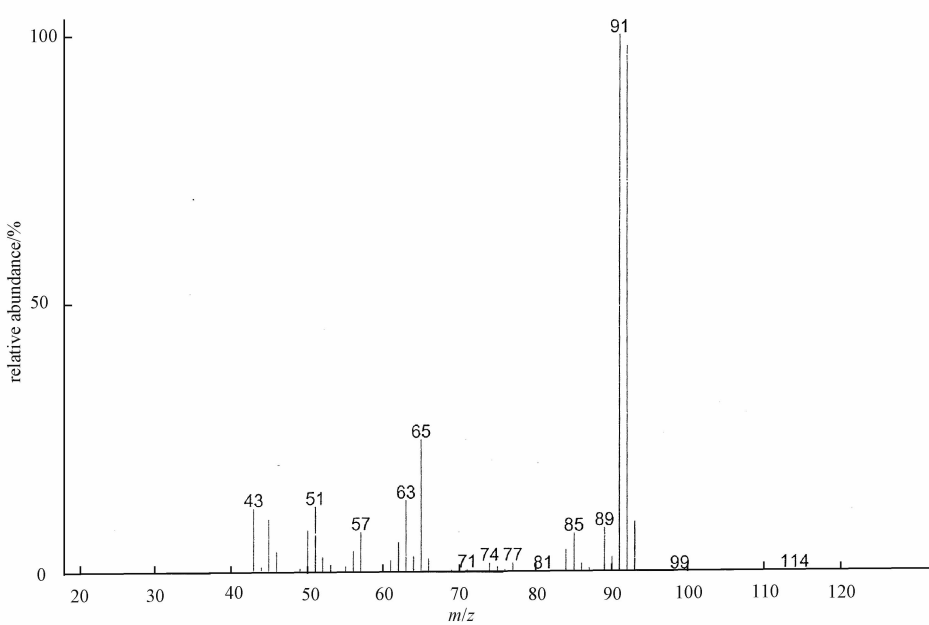


图 2 图 1 中对应为甲苯的 RT=3.94 峰的质谱图
Fig.2 Mass spectrum of methylbenzene (at RT =3.94 in Fig.1)

表6,ZSH,ZSY 和 FC 这3种品牌的汽油芳烃含量分别为56.7%、52.3%和77.1%(质量分数),均不符合国家标准。根据表7,柴油中芳烃含量标准为11%(质量分数),两种柴油中的芳烃含量均较低,符合国标。

表6 不同品牌的汽油中芳烃含量测定结果

Table 6 Determination results of arene content in different brands of gasoline

样品名称	芳烃含量(质量分数)/%
ZSH 汽油	56.7
ZSY 汽油	52.3
S 牌汽油	33.7
FC 汽油	77.1
国家标准 V	40% (体积分数) 折合约约为 50% (质量分数)

表7 不同品牌的柴油中芳烃含量测定结果

Table 7 Determination results of arene content in different brands of diesel %

样品名称	多环芳烃含量(质量分数)
ZSH 柴油	1.2
BD 柴油	2.9
国家标准 V	11

作为汽油辛烷值标准的辛烷本身的碳氢质量比是5.3:1,作为柴油十六烷值标准的十六烷烃本身的碳氢质量比是5.6:1。应用元素分析方法测得,不同品牌的燃油中碳、氢含量测定结果及碳氢比结果见表8。结果表明,无论汽油和柴油的碳氢质量比均超过6.0甚或高达6.8,说明被测燃油具有较高的不饱和度。不饱和度越高,意味着燃油越难以充分燃烧,将会产生更多的碳氢化合物(HC)及CO等污染物,甚至可能会导致部分燃油成分的直接释放。

表8 不同品牌的燃油中碳、氢含量测定结果

Table 8 Determination results of C and H contents in different brands of fuel oil

样品名称	C/%	H/%	C/H
ZSH 汽油	87.33	12.81	6.8
ZSY 汽油	84.19	13.81	6.1
S 牌汽油	83.97	13.80	6.1
FC 汽油	86.56	12.82	6.8
ZSH 柴油	85.67	13.23	6.5
BD 柴油	85.78	13.05	6.6

芳烃在汽油生产中的加入,主要是为了提高辛烷值,增强汽油的抗爆性。但芳香烃能增加碳氢化合物和NO_x的排放^[24]。上面的结果表明,目

前企业主要通过增加汽油中的芳烃含量来提高汽油的标号。

本文同时对表1中的其他燃油样品进行了检测。结果表明,北京市周边地区的燃油质量比北京市内的更差。

2.5 机动车尾气污染物排放量计算

2.5.1 综合排放因子计算法

目前机动车尾气排放量计算通常采用机动车尾气排放因子方法。许多研究者对机动车不同排放标准的尾气排放因子进行过研究^[25-29]。

樊守彬等^[25]、Zhang 等^[26]、COPERT4 模型^[26]、Huo 等^[28]和蔡皓与谢绍东^[29]分别研究得到不同排放标准的轻型载客汽车的CO排放因子。本文分别取其平均值(国Ⅱ为3.5 g/km,国Ⅲ为2.2 g/km,国Ⅳ为0.66 g/km)来估算北京国Ⅱ、国Ⅲ和国Ⅳ排放标准轻型载客汽车的CO排放量。目前国内仅有北京和上海实施了国V排放标准,对国V排放标准CO排放因子的研究报道不多。樊守彬等^[25]对国V排放标准CO排放因子进行研究,结果为0.16 g/km,本文用此结果估算北京国V排放标准轻型载客汽车的CO排放量。

樊守彬等^[25]、Zhang 等^[26]、和Huo 等^[28]分别得到不同排放标准的轻型载客汽车的HC排放因子。本文分别取其平均值(国Ⅱ为0.31 g/km,国Ⅲ为0.121 g/km,国Ⅳ为0.044 g/km)来估算北京国Ⅱ、国Ⅲ和国Ⅳ排放标准轻型载客汽车的HC排放量。樊守彬等^[25]对国V排放标准HC排放因子进行研究,结果为0.011 g/km。本文用此结果估算北京国V排放标准轻型载客汽车的HC排放量。

樊守彬等^[25]、COPERT4 模型^[26]和Zhang 等^[26]分别研究得到不同排放标准的轻型载客汽车的NO_x排放因子。本文分别取其平均值(国Ⅱ为0.31 g/km,国Ⅲ为0.095 g/km,国Ⅳ为0.056 g/km)来估算北京国Ⅱ、国Ⅲ和国Ⅳ排放标准轻型载客汽车的NO_x排放量。樊守彬等^[25]对国V排放标准NO_x排放因子进行研究,结果为0.058 g/km。本文用此结果估算北京国V排放标准轻型载客汽车的NO_x排放量。

事实上,柴油车的排放因子与汽油车的排放因子可能存在一定差异,考虑到在北京市六环内机动车近95%均为汽油车,为简化计算,本文并没有区分柴油车排放因子和汽油车排放因子。

根据已有数据估算,2014 年北京市汽车中国Ⅲ标准汽车占 13.9%,国Ⅳ标准汽车占 48.4%,国Ⅴ标准汽车占 24.9%,其他标准(如国 0、Ⅰ、Ⅱ等)汽车占 12.8%^[25, 30-31]。为便于计算,在此将国Ⅱ及以下的车辆纳入国Ⅱ计算尾气排放。结合上述污染物平均排放因子和机动车比例,计算得到 CO、HC 和 NO_x 的综合排放因子分别为 1.27、0.081 和 0.095 g/km。

2013 年中华人民共和国工业和信息化部装备工业司发布了一份《关于 2013 年度中国乘用车企业平均燃料消耗量核算情况的公告》,公告称 2013 年中国乘用车行业平均整车整备质量为 1 355 kg,行业平均燃料消耗量实际值为 7.33 L/100 km。另据相关数据显示,2013 年北京市日均燃油消耗量约为 2 万 t,其中汽油消耗量约为 1.4 万 t,柴油消耗量约为 0.6 万 t。北京市六环内人口约占北京市总人口的 76%,假设北京市六环内与六环外人均拥有汽车数相同并且汽车在六环内与六环外耗油量相同,则北京市六环内耗油量将占北京市总耗油量的 76%。

根据北京市六环内日均燃油消耗量和行业平均燃料消耗量计算,北京市六环内汽车日均行驶总里程数为 27 500 万 km,其中汽油车行驶里程数为 20 000 万 km,柴油车行驶里程数为 7 500 万 km。根据上述北京市汽车各污染物排放因子和汽车行驶里程数计算,得到北京市六环内汽车日均 CO 排放 306 t,HC 排放 22.2 t 和 NO_x (主要以 NO₂ 计)排放 26.1 t。

2.5.2 工况试验结果计算法

BASM 5024 工况试验是指在底盘测功机上根据机动车的基准质量,模拟机动车加速运行中的负荷,被检测机动车在此负荷下匀速运行,行驶速度为 24 km/h;当试验车辆在 (24 ± 5) km/h 车速下稳定 20 s,检测控制系统开始计时 ($t = 0$ s),连续移动测量 10 s 内各污染物的排放浓度^[32]。根据本实验室收集到的数辆汽车 BASM 5024 工况试验结果计算各尾气污染物占标准限值的平均相对百分比例,结果为 CO 约是限值的 55.5%,HC 排放约是限值的 43.1%,NO_x 排放约是限值的 55.3%。

将汽车尾气排放相对百分比根据不同阶段轻型汽车污染物排放标准折算成尾气排放绝对量。然后根据不同排放标准的汽车构成比例计算北京市汽车实际尾气污染物排放量,点燃式汽

车 CO、HC 和 NO_x 排放量分别为 1.84、0.086 和 0.064 g/km,压燃式汽车 CO、HC 和 NO_x 排放量分别为 0.49、0.132 和 0.238 g/km。

根据北京市汽车日均行驶里程数和汽车尾气污染物排放量计算北京六环内各污染物排放量,则日均 CO 排放 404 t,HC 排放 26.9 t 和 NO_x (主要以 NO₂ 计,下同)排放 30.5 t。

根据本文测定的北京市各种燃油中的硫含量和北京市各种燃油的市场占有率(ZSH 与 ZSY 合计约占 56%,BD 约占 13%,其他约占 31%)计算得到北京市燃油加权平均硫含量为 54.8 mg/kg,再根据北京六环内日均燃油消耗量计算得到北京六环内汽车日均排放 SO₂ 为 1.6 t。

2.5.3 机动车尾气日排放计算

由于气态污染物的自发扩散性,如果没有体积限制,汽车尾气污染物对大气单位体积的日均排放量是难以估算的。静稳天气是一种理想的天气条件,静稳天气时,北京市处于一种无风无降水等特殊状态,其大气边界层高度稳定,此时北京市的污染物在上边界基本上不输出,而在水平方向的流动与扩散性也相对较低,但达到动态平衡。这时,北京市大气污染物的增加量主要来源于北京本地排放,本文选择当北京市处于静稳天气时取北京市六环内大气污染物的量来估算机动车尾气的日均排放量。

根据研究结果^[33-38],我们将北京市冬季(供暖季)和夏季(非供暖季)的静稳天气边界的平均高度分别取 420 m 和 600 m。本工作中,我们得到的污染物观测浓度为日平均值(24 小时平均值),因而此处采用静稳天气日平均的边界层高度(420 m 和 600 m)。本文重点关注北京市六环内的机动车尾气排放。已知北京市六环内面积为 2 267 km²。因此,在供暖季和非供暖季的静稳天气下,北京市可近似看成面积 2 267 km²,高分别为 420 m 和 600 m 的箱体,体积分别为 9.52×10^{11} m³ 和 1.36×10^{12} m³。

根据上面北京六环内汽车各污染物日排放总量(t/d),可计算出供暖季和非供暖季的静稳天气下排放因子法和工况试验法的各污染物对上述大气箱体的单位体积的日均排放量($\mu\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$) (表 9)。

表 9 表明,对于尾气化学污染物,工况试验法的值比排放因子法明显偏高 10% ~ 20%。其原因可能为北京市的燃油质量比国家标准差和

表 9 静稳天气下北京市六环内汽车排放的主要大气
污染物在单位体积的日均排放量

Table 9 Average daily emissions of the main atmospheric pollutants exhausted by motor vehicle in per unit volume within the sixth ring of Beijing in static stability weather						
污染物	供暖季			非供暖季		
	排放	工况	平均	排放	工况	平均
	因子法	试验法	值	因子法	试验法	值
CO	322	424	373	225	297	261
HC	23.3	28.3	25.8	16.3	19.8	18.1
NO ₂	27.4	32.0	29.7	19.2	22.4	20.8
SO ₂	—	—	1.7	—	—	1.2

注:SO₂ 是根据燃油中硫含量计算的结果,所以没有排放因子法和工况试验法数据。

(或)汽车质量比厂家说明书上的指标差。表 9 也表明,无论在什么季节,北京市汽车尾气中 CO 对大气污染的绝对贡献量都较大。它的来源可能与目前市面上燃油中超高的芳烃含量导致燃烧不完全有关。

2.6 北京市大气各污染物日均排放量估算

根据表 9,如果我们也知道静稳天气下北京市大气中各污染物单位体积的日均总排放量

($\mu\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$),即可方便地计算出北京市六环内汽车尾气排放对主要大气污染物的贡献率。

然而,目前官方给出的只是北京市大气中各污染物的实时浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$),例如,图 3 是大气中 CO 浓度在 2013 年 11 月至 2015 年 10 月的实时变化。因此,必须将其转变为日排放量($\mu\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$),并且找出其中的静稳天气下的数据,才可和表 9 数据一起来计算汽车尾气排放对主要大气污染物的贡献率。在本文中,我们提出以静稳天气下逆温层单位体积的污染物的日均变化为相对参照标准的思路,解决了此难题。即将北京市大气 CO 实际含量与前一日的量相减得到 CO 的日变化量,此变化对于静稳天气可认为是 CO 的当天净变化量。如果取考察时间内的统计平均值,则是 CO 每日实际污染增加量。绘制 CO 的日变化量、当日温度及风力变化与时间的关系,得到图 4。类似处理 NO₂ 和 SO₂ 含量,可分别得到它们的每日实际污染增加量。图中 2013 年 11 月至 2014 年 3 月和 2014 年 11 至 2015 年 3 月为供暖季,2014 年 4 月至 10 月和 2015 年 4 月至 10 月为非供暖季。

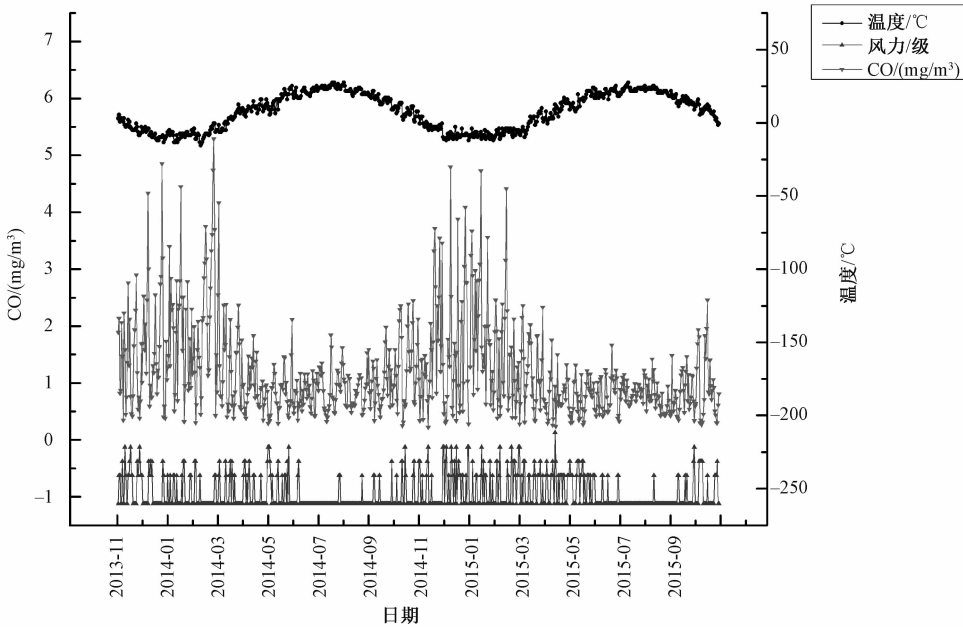


图 3 北京市大气中 CO 浓度、温度和风力在 2013 年至 2015 年的实时变化

Fig.3 Real-time changes in the CO concentration, temperature, and wind power from 2013 to 2015 in Beijing

图 4、图 5 和图 6 分别为 2013 年 11 月至 2015 年 10 月北京市大气日均 CO、NO₂ 和 SO₂ 含量与前一日的差值、温度及风力随时间的变化曲线,代表北京市每日 CO、NO₂ 和 SO₂ 增加量(负

值为减少量),分别用 ΔCO 、 ΔNO_2 和 ΔSO_2 表示。从各图中变化趋势可以看出,当北京市处于非供暖季时,温度较高,相应的 ΔCO 、 ΔNO_2 和 ΔSO_2 明显减小;当北京市处于供暖季时,温度较

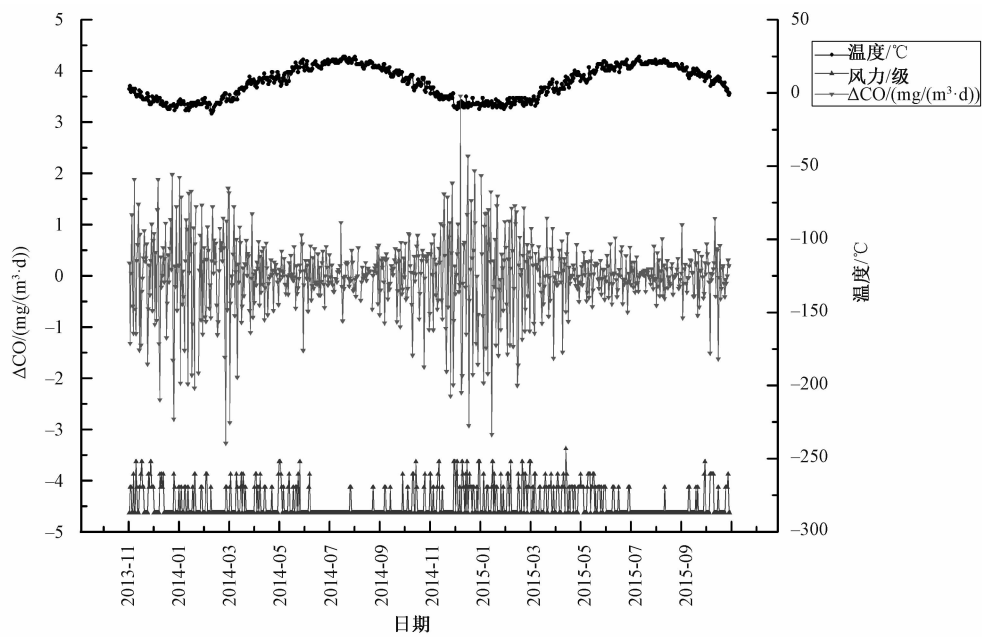


图 4 北京市大气中 CO 日变化值、温度和风力在 2013 年至 2015 年的实时变化

Fig. 4 Real-time changes in the CO diurnal variation concentration, temperature, and wind power from 2013 to 2015 in Beijing

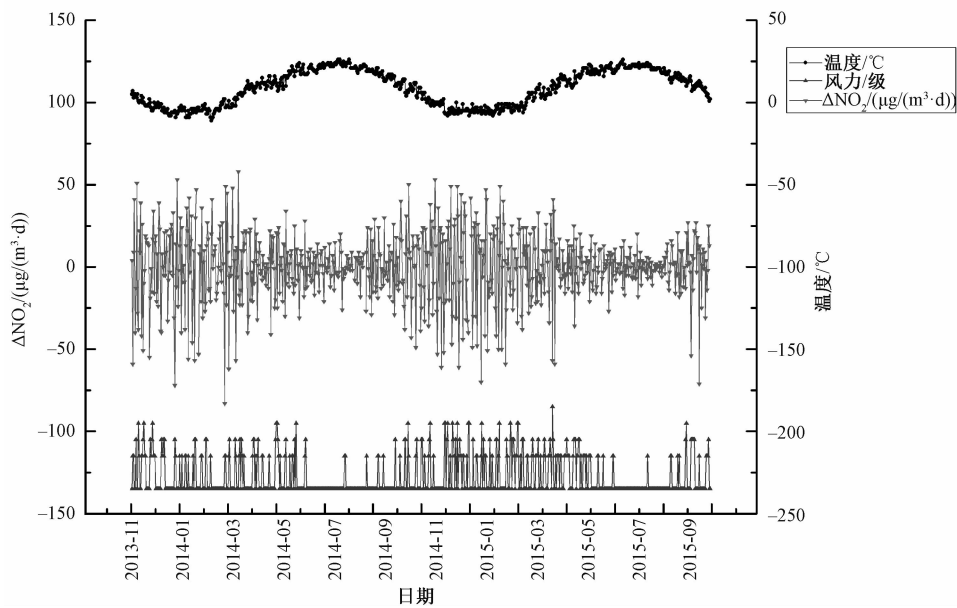


图 5 北京市大气中 NO₂ 日变化值、温度和风力在 2013 年至 2015 年的实时变化

Fig. 5 Real-time changes in the NO₂ diurnal variation concentration, temperature, and wind power from 2013 to 2015 in Beijing

低,相应的 ΔCO 、 ΔNO_2 和 ΔSO_2 明显增大。可能的原因:一是供暖季大量煤炭的使用,二是供暖季温度低,大气边界层高度比非供暖季相对低,污染物不易扩散,易在底层聚集。由此说明,北京市大气污染应分为两个特征污染阶段,一是供暖季污染,二是非供暖季污染。比较这 3 张图发现,供暖季与非供暖季的 ΔCO 、 ΔNO_2 和 ΔSO_2 差值大小为 ΔSO_2 最大, ΔCO 其次, ΔNO_2 最小。

同时,各图也表明,无论是供暖季或非供暖季,各污染物的量均是随时间波动的,它们与风力和降水(未在图中显示)有明显的一一配对关系,即目前,污染的降低基本靠风吹和(或)雨淋。在有风或降水的天气下,对应的是 CO 、 NO_2 和 SO_2 日均增加浓度的波谷;在无风无降水的天气下,对应的是 CO 、 NO_2 和 SO_2 日均增加浓度的波峰。本文选取供暖季与非供暖季中当天 ΔCO 、 ΔNO_2 和

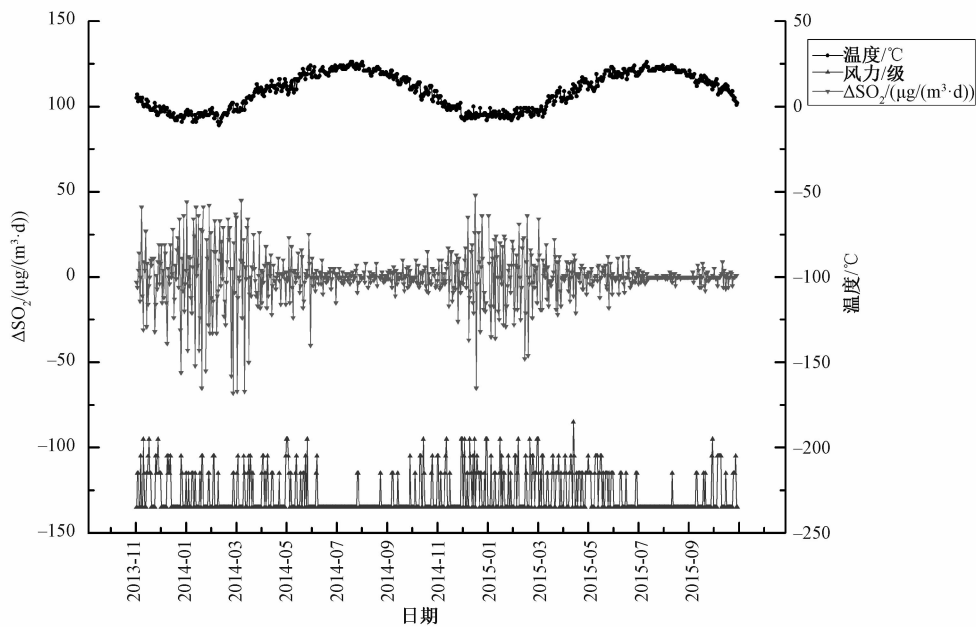


图 6 北京市大气中 SO₂ 日变化值、温度和风力在 2013 年至 2015 年的实时变化

Fig. 6 Real-time changes in the SO₂ diurnal variation concentration, temperature, and wind power from 2013 to 2015 in Beijing

ΔSO₂ 处于波峰时来统计计算大气中 CO、NO₂ 和 SO₂ 单位体积的日均排放量 (μg/m³·d)。具体数值见表 10。

表 10 静稳天气下 CO、NO₂ 和 SO₂ 的日均增加浓度

Table 10 Average daily increasing concentrations of CO, NO₂, and SO₂ in static stability weather

	μg/(m ³ ·d)	
污染物	供暖季	非供暖季
ΔCO	1 240	490
ΔNO ₂	41.0	28.0
ΔSO ₂	25.8	5.9

由于暂没有北京市大气中 HC 污染物实时浓度数据,本文无法估算其单位体积日排放量,也就无法计算汽车尾气中 HC 对大气中 HC 的贡献率。下文我们根据相关文献估算其贡献。

表 10 表明,在静稳天气下,与非供暖季相比,供暖季时的 CO、NO₂ 和 SO₂ 日均增加浓度明显,分别是非供暖季的 2.5、1.5 和 4.4 倍,SO₂ 的增加最为明显。这意味着供暖季比非供暖季有更高的发生重污染的概率。

理论上,大气污染物的实际增加总量通常是总排放量、输送量、沉降量和转化量等的总和。根据上文,在静稳天气下,输送量处于动态平衡,即净输送量接近为零,可忽略;而大气污染物(CO、SO₂、NO₂ 等)主要是以气态分子状态存在的,静

稳天气时其相对运动较小,直接沉降相对较少,也可近似忽略;CO 是相对惰性的分子,可不考虑其转化效应,而 SO₂ 和 NO₂ 主要存在光转化,但静稳天气通常光照较弱,污染物的转化相对较少,且污染物的转化率问题目前仍是一个存有较大争议的难题,本文尚不考虑污染物的转化,将其近似忽略。即,在本文中大气污染物的实际增加总量近似理解为总排放量。

2.7 汽车排放的污染物对大气污染的贡献率

根据表 9、表 10 计算汽车尾气排放的污染物对北京大气污染的平均贡献率,结果见表 11。在非供暖季汽车排放的 CO 的贡献率平均为 53.3%,在供暖季为 30.1%,差值为 23.2%,这主要可能是供暖季燃煤或燃气供暖时燃料未充分燃烧产生 CO 排放到大气中造成的。在非供暖季汽车排放的 NO₂ 的贡献率平均为 74.3%,在供暖季为 72.4%,差值为 1.9%,这说明即便考虑到误差效应无论在供暖季和非供暖季,北京市大气中的 NO₂ 主要来自于汽车尾气排放,供暖季使用的燃煤或燃气对 NO₂ 排放影响相对较小。在非供暖季汽车排放的 SO₂ 的贡献率为 20.3%,在供暖季为 6.6%,说明北京市汽车排放的 SO₂ 并非是北京大气中 SO₂ 的主要来源。

2.5 节中分别用排放因子法和工况试验法计

表 11 汽车排放的主要污染物对大气污染的平均贡献率

Table 11 Average contribution rates of the main pollutants exhausted by motor vehicle to the atmospheric pollution %

污染物	供暖季			非供暖季		
	排放	工况	平均值	排放	工况	平均值
	因子法	试验法		因子法	试验法	
CO	26.0	34.2	30.1	45.9	60.6	53.3
NO ₂	66.8	78.0	72.4	68.6	80.0	74.3
SO ₂	—	—	6.6	—	—	20.3

注:SO₂ 是根据燃油中硫含量计算的结果,所以没有排放因子法和工况试验法数据。

算得到北京市日均 HC 排放量为 22.2 t 和 26.9 t,但由于没有大气中 HC 浓度的实际监测数据,所以与汽车燃油相关的污染(包括尾气 HC、汽车或加油站燃油蒸发 HC 等)排放的 HC 总贡献率在本文中无法直接计算。1971 年,美国对大气污染物来源进行了分类统计,结果表明城市空气中 55.3% 的 HC 来自于汽车排放^[39]。2001 年天津市机动车排放的 HC 分担率占到总排放的 81%^[39]。根据珠江三角洲空气质量管理计划中期回顾研究报告,2003 年珠江三角洲机动车排放的 VOC 占各类污染源总排放量的 70%^[40]。1992 年韩志雄等^[41]对北京市汽车污染分担率进行研究,结果表明北京市三环内汽车对区域 HC 污染分担率冬季为 46.0%,秋季为 86.6%。由于北京市机动车保有量迅猛增加,汽车 HC 排放分担率理应也相应增加。近年来,没有关于北京市汽车 HC 污染分担率的新数据。根据文献报道^[39-41],取平均值,估算得到北京市汽车 HC 排放全年平均分担率约 67.8%。

2.5 节中用排放因子法已算得北京市六环内汽车日均 CO、HC 和 NO_x 排放量分别为 306、22.2 和 26.1 t,用工况试验法算得的 CO、HC 和 NO_x 排放量分别为 404、26.9 和 30.5 t,比排放因子法分别高约 32.0%、21.2% 和 16.9%,原因可能是北京市燃油质量不达标,尤其是芳烃含量超标严重,造成尾气污染物排放增加,使得污染物实际排放量高于理论计算值。同时,污染物排放量增加将导致 CO 和 NO_x 的贡献率相应增加,如表 11,供暖季用工况试验法计算的 CO 和 NO₂ 贡献率比用排放因子法计算的结果分别高约 8.2% 和 11.2%,比非供暖季分别高约 14.7% 和 11.4%。这些结果均表明北京市燃油质量不达标对大气污染产生了客观实际的影响。

表 11 进一步表明,供暖季比非供暖季发生重度污染的概率更高。其可归因于:1)在图 4 至图 6 中,气温变化与大气污染程度有明显的相关性,供暖季比非供暖季气温低,其静稳天气的大气边界层高度更低,会引起污染物浓度的增加;2)供暖季比非供暖季增加了燃煤污染物的排放,也会引起污染物浓度的增加。

硫氧化物是无色气体,溶于水也呈无色。考虑到硫氧化物的总量在大气污染物总量中的比例较低,汽车排出的硫氧化物的量对大气污染的贡献也将相对较低。另一重要大气污染物 CO 是无色无味气体,它难以参与 PM 的形成,因此 CO 的存在对大气能见度的影响也较低。根据表 11,可以推测,能对大气能见度产生明显影响的主要污染物是 HC 和 NO₂,而其主要来源不论是在供暖季或非供暖季均是汽车尾气。与当年美国洛杉矶的光化学烟雾污染事件的原因相似。因此,如果能够控制汽车尾气污染物(HC、NO₂ 以及 CO)的排放,北京市大气污染可得到有效控制。

2.8 极端情况下汽车尾气排放对大气污染的贡献率

在交通拥堵的情况下,汽车频繁启动与刹车,加之行车速度慢,增加了汽车尾气污染物排放量^[42-45]。卢云鹤等^[42]研究发现在交通灯密集道路上,汽车减速停车和启动频繁,使 CO 排放因子增加 4 倍,HC 和 NO_x 排放因子增加 1 倍;而拥堵会导致 CO 和 HC 排放因子分别增加 25% 和 79%。

因此,北京市交通拥堵时,根据表 11,汽车尾气的 CO、NO_x 和 HC 等主要污染物对大气污染的贡献均将大幅提升。若此时恰逢北京处于最极端静稳天气,大气边界层将降至仅 200 ~ 300 m 高度^[35-38],使得污染物分布体积压缩至少 30%,则汽车尾气排放对北京大气污染综合贡献可高达 80% 以上。

2.9 北京市汽车排放物对形成 PM 的贡献

根据上述讨论,汽车排放物除 SO_x 外,CO、NO_x 和 HC 对大气污染贡献很大。NO_x 和 HC 排放后仍会继续发生化学转化并可能进行聚集形成 PM。

燃油中的含氮化合物主要是吡咯、吡啶、吡啶、喹啉和苯胺类衍生物,这些物质燃烧后将产生 NO 和 NO₂。此外,空气中的氮气在发动机气缸内

的高温条件下会与氧气反应生成 NO 和 NO_2 。 NO 极易与大气中的氧气反应生成 NO_2 。 NO_2 在光照条件下会与氧气反应生成 O_3 ^[46-47]。 O_3 是光化学烟雾的主要组成部分,是衡量光化学烟雾强度的主要指标之一。 O_3 又是一种强氧化剂,吸收光后分解产生重要的 OH 自由基^[6]。

NO_2 与大气中的水汽也可直接生成硝酸, OH 自由基也能与 NO_2 反应生成 HNO_3 。另外,燃油中的含硫化合物主要是硫醇、硫醚、二硫化物、噻吩等类型的物质。这些物质在发动机气缸内燃烧产生 SO_2 。它与空气中氧难以直接形成三氧化硫。但它与上述光解过程产生的原子氧 $[\text{O}]$ 或 $[\text{OH}]$ 可快速转变为 SO_3 ,然后与水分子作用产生硫酸。因此可以说, NO_2 的存在有利于催化硫酸盐的形成,这与报道的结果一致^[23]。

硝酸和硫酸可以进一步与大气中金属离子或 NH_3 等作用生成硝酸盐和硫酸盐,成为 PM 的主要成分。硝酸和硫酸及其盐等均易溶于水,因此降雨对缓解大气污染有重要作用。在北京,每年的6~8月份是雨季,尽管在无风状态雾霾程度仍相对较低。

汽车尾气排放的 NO_x 、 SO_x 和 HC 等污染物可以经上述及其他化学反应最终转化成各种化学产物及 PM 的主要组成成分。这与 PM 主要是由硝酸盐、硫酸盐、铵盐和有机污染物等组成^[48-52] 相一致。各种排放源排放的气态污染物转化成 PM 的几率应是相同的,因此根据表 11,机动车排放出的污染物对 PM 的综合贡献是较高的。

污染物一旦在大气中存在,只要是同种污染物,它们转化成 PM 时应是一视同仁的,尽管它们的转化率可能不一样。因此,汽车尾气排放的各个主要污染物(CO 、 HC 、 NO_2 和 SO_2)对 PM 的贡献应与它们对大气污染的贡献率是一致的。因此,控制汽车尾气即可有效缓解北京市大气污染问题。

另外,本研究通过北京市及其周边地区/城市空气中污染物含量比较,表明外地输送引起北京市污染的可能性低。数据分析也表明北京机动车尾气排放标准与国外相差较大,有很大的改良空间。本文根据 2014—2015 年的 $\text{PM}_{2.5}$ 与温度、风力和降水等的的数据,模拟提出 $\text{PM}_{2.5}$ 的定量预测经验式,可较好地预测 $\text{PM}_{2.5}$ 值^[53]。

最后,应补充说明的是,在研究过程中,虽然我们尽了最大努力收集相关样品、数据与文献,但

由于客观条件限制,某些样品/数据/文献收集不是很理想。另外,由于汽车污染物排放量、大气边界层高度和天气状况等因素是随时随地变化的,因此本文的统计结果存在一定的近似性。尽管如此,我们认为本文还是比较客观地揭示了汽车尾气在北京大气污染源中的贡献率,基本结论是可靠和可信的。

3 结论

本文采用统计的方法研究北京市 2013 年 11 月至 2015 年 10 月的大气污染状况,并估算汽车污染物排放的贡献率。结果表明,在供暖季,北京市汽车尾气排放的 CO 、 NO_2 和 SO_2 分别占总 CO 、 NO_2 和 SO_2 排放的 30.1%、72.4% 和 6.6%;在非供暖季,汽车尾气排放的 CO 、 NO_2 和 SO_2 分别占总 CO 、 NO_2 和 SO_2 排放的 53.3%、74.3% 和 20.3%,而北京市汽车 HC 排放全年平均分担率约为 67.8%。供暖季大气边界层高度的下降及北京市燃煤排放将协同加剧重污染天气的出现。

本工作明确指出,燃油是北京市大气污染的主要原因;北京市燃油标准虽比国内其他地区严格,但依然存在部分燃油重金属含量、硫含量和芳烃含量超标等现象,加剧了大气污染。

为有效治理北京市大气污染,根据本文结果,提出如下建议:1)合理降低燃油使用量;2)坚决执行对燃油质量的监管与违法问责制,严防不合格燃油进入市场;3)提高燃油芳烃含量标准至国际标准(35%),增加燃油的氮含量标准($<5\text{ mg/kg}$);4)实行更加严格的汽车尾气排放标准;5)淘汰老旧车辆,强制要求厂方给汽车配置三元转换器并定期更换,降低尾气污染物(CO 、 HC 和 NO_2)排放;6)提高供暖燃煤的质量,降低其 S 、 N 含量;7)提高供暖燃煤的燃烧效率,降低 CO 和 HC 的排放。

参考文献

- [1] Trenga C A, Sullivan J H, Schilderout J S, et al. Effect of particulate air, pollution on lung function in adult and pediatric subjects in a Seattle panel study[J]. Chest Journal, 2006, 129(6): 1 614-1 622.
- [2] Makkonen U, Hellén H, Anttila P, et al. Size distribution and chemical composition of airborne particles in south-eastern Finland during different seasons and wildfire episodes in 2006 [J]. Science of the Total Environment, 2010, 408(3): 644-651.

- [3] Kwon H J, Cho S H, Chun Y, et al. Effects of the Asian dust events on daily mortality in Seoul, Korea[J]. *Environmental Research*, 2002, 90(1): 1-5.
- [4] Kazunari O, Yasunori K, Shinji O, et al. Atmospheric transport route determines components of Asian dust and health effects in japan[J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 49: 94-102.
- [5] Fann N, Risley D. The public health context for PM_{2.5} and ozone air quality trends [J]. *Air Quality Atmosphere & Health*, 2013, 6(1): 1-11.
- [6] 田湓. 京津冀地区霾污染过程大气 PM_{2.5} 及前体物变化特征研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
- [7] Ji D S, Li L, Wang Y S, et al. The heaviest particulate air-pollution episodes occurred in northern China in January, 2013: Insights gained from observation [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 92: 546-556.
- [8] Wang J, Hu Z M, Chen Y Y, et al. Contamination characteristics and possible sources of PM₁₀ and PM_{2.5} in different functional areas of Shanghai, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 68: 221-229.
- [9] Environmental Protection Agency. Federal register 61144 (2006), National ambient air quality standards for particulate matter[S]. USA: Environmental Protection Agency, 2006.
- [10] Environmental Protection Agency. Federal register 3086 (2013), National ambient air quality standards for particulate matter[S]. USA: Environmental Protection Agency, 2013.
- [11] 吴兑. 治理灰霾首先要淘汰黄标车[J]. *环境*, 2012(2): 10-12.
- [12] Shi J P, Evans D E, Khan A A, et al. Sources and concentration of nanoparticles (< 10 nm diameter) in the urban atmosphere[J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35(7): 1 193-1 202.
- [13] Tie X X, Braddeur G P, Zhao C S, et al. Chemical characterization of air pollution in Eastern China and the Eastern United States[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(14): 2 607-2 625.
- [14] 朱光磊, 张远航, 曾立民, 等. 北京市大气细颗粒物 PM_{2.5} 的来源研究[J]. *环境科学研究*, 2006, 18(5): 1-5.
- [15] Sun Y L, Zhuang G S, Tang A H, et al. Chemical Characteristics of PM_{2.5} and PM₁₀ in haze-fog episodes in Beijing[J]. *Environment Science & Technology*, 2006, 40(10): 3 148-3 155.
- [16] Ji D S, Wang Y S, Wang L L, et al. Analysis of heavy pollution episodes in selected cities of northern China[J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 50: 338-348.
- [17] Xu W Y, Zhao C S, Ran L, et al. Characteristics of pollutants and their correlation to meteorological conditions at a suburban site in the North China Plain[J]. *Atmospheric Chemistry and Physical*, 2011, 11(9): 4 353-4 369.
- [18] Lin W L, Xu X B, Ge B, et al. Characteristics of gaseous pollutants at Gucheng, a rural site southwest of Beijing[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2009, 114(D2): 1 984-2 012.
- [19] Sun Y L, Zhuang G S, Wang Y, et al. The air-borne particulate pollution in Beijing concentration, composition, distribution and sources [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(35): 5 991-6 004.
- [20] Zhang R J, Jing J, Tao J, et al. Chemical characterization and source apportionment of PM_{2.5} in Beijing: seasonal perspective[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, 13(14): 7 053-7 074.
- [21] 葛鹏. PM_{2.5} 来源最新解析: 机动车污染占比最多[EB/OL]. (2014-04-26)[2015-11-01]. <http://china.huanqiu.com/article/2014-04/4981368.html>.
- [22] 王跃思, 姚利, 刘子锐, 等. 京津冀大气霾污染及控制策略思考[J]. *中国科学院院刊*, 2013, 28(3): 353-363.
- [23] 白春礼. 中国科学院大气灰霾研究进展及展望[J]. *中国科学院院刊*, 2014, 29(3): 275-281.
- [24] Liu Q S, Xu X H. A study on hydrocarbon composition of gasoline and exhaust pollution [J]. *Petroleum Products Application Research*, 2004, 5: 14-19.
- [25] 樊守彬, 田灵娣, 张东旭, 等. 北京市机动车尾气排放因子研究[J]. *环境科学*, 2015, 36(7): 2 374-2 380.
- [26] Zhang S J, Wu Y, Wu X M, et al. Historic and future trends of vehicle emissions in Beijing, 1998-2020: a policy assessment for the most stringent vehicle emission control program in China[J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 89: 216-229.
- [27] Wu Y, Wang R J, Zhou Y, et al. On-road vehicle emission control in Beijing: past, present, and future [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(1): 147-153.
- [28] Huo H, Yao Z L, Zhang Y Z, et al. On-board measurements of emissions from light-duty gasoline vehicles in three megacities of China[J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 49: 371-377.
- [29] 蔡皓, 谢绍东. 中国不同排放标准机动车排放因子的确定[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2010, 46(3): 319-326.
- [30] 中商情报网. 2014 年北京民用机动车保有量达 532.4 万辆[EB/OL]. (2015-02-14)[2015-11-08]. <http://www.askci.com/news/chanye/2015/02/14/93254d7g.shtml>.
- [31] 金投网. 2014 年北京全年淘汰老旧车 47.6 万辆[EB/OL]. (2015-01-04)[2015-11-23]. <http://energy.cngold.org/c/2015-01-04/c2972529.html>.
- [32] 北京市环境保护局. DB 11/122—2010, 在用汽油车稳态加载污染物排放限值及测量方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [33] Zhang W C, Zhang Y, Lv Y, et al. Observation of atmospheric boundary layer height by ground-based LiDAR during haze days[J]. *Journal of Remote Sensing*, 2013, 17(4): 981-992.
- [34] 王耀耀, 李威, 张小玲, 等. 北京城区夏季静稳天气下大气边界层与大气污染的关系[J]. *环境科学研究*, 2012,

25(10): 1 092-1 098.

[35] 王跃思,王莉莉. 大气霾污染源、影响与调控[J]. 科学与社会, 2014, 4(2): 9-18.

[36] 刘建国,谢品华,王跃思,等. APEC 前后京津冀区域灰霾观测及控制措施评估[J]. 中国科学院院刊, 2015, 30(3): 368-377.

[37] 王跃思,姚利,王莉莉. 2013 年元月我国中东部地区强霾污染成因分析[J]. 中国科学: 地球科学, 2014, 44(1): 15-26.

[38] 王跃思,姚利,刘子锐. 京津冀大气霾污染及控制策略思考[J]. 中国科学院院刊, 2013, 28(3): 253-263.

[39] 韩玉梅,罗新正. 机动车尾气对烟台市大气环境的影响研究[J]. 烟台大学学报(自然科学与工程版), 2013, 26(1): 74-78.

[40] 陈晶,李志成,钟流举. 珠江三角洲机动车污染控制的情景分析[J]. 广东科技, 2008(13): 107-109.

[41] 韩志雄,邢玉兰,全宝玲,等. 北京市机动车污染分担率的研究[J]. 环境科学, 1992, 13(3): 40-43.

[42] 卢云鹤,孙龙林,黄文伟,等. 城市道路工况下汽车排放特征的影响因素研究[J]. 环境污染与防治, 2013, 35(10): 42-51.

[43] Zhang K, Batterman S, Dion F, et al. Vehicle emissions in congestion: comparison of work zone, rush hour and free-flow conditions[J]. Atmospheric Environment, 2011, 45(11): 1 929-1 939.

[44] 黄宇,张庆. 行车速度对北京市机动车排放因子的影响[J]. 交通标准化, 2014, 42(24): 102-106.

[45] Pandian S, Gokhale S, Ghoshal A K, et al. Evaluating effects of traffic and vehicle characteristics on vehicular emissions near traffic intersections [J]. Transportation Research Part D: Transport and Environment, 2009, 14(3): 180-196.

[46] Hiram L II. Photochemistry of the lower troposphere [J]. Planetary and Space Science, 1972, 20(6): 919-935.

[47] Dieter H. E. Photooxidation of trace gases in the troposphere [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 1999, 1(24): 5 401-5 408.

[48] Du H H, Kong L D, Cheng T T, et al. Insights into summertime haze pollution events over Shanghai based on online water-soluble ionic composition of aerosols [J]. Atmospheric Environment, 2011, 45(29): 5 131-5 137.

[49] Li P F, Li X, Yang C Y, et al. Fog water chemistry in Shanghai [J]. Atmospheric Environment, 2011, 45(24): 4 034-4 041.

[50] Li W J, Zhou S Z, Wang X F, et al. Integrated evaluation of aerosols from regional brown hazes over northern China in winter: concentrations, sources, transformation, and mixing states [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2011, 116(D9): 1-11.

[51] Yang F, Chen H, Du J F, et al. Evolution of the mixing state of fine aerosols during haze events in Shanghai [J]. Atmospheric Research, 2012, 104: 193-201.

[52] Sun Z Q, Mu Y J, Liu Y J, et al. A comparison study on airborne particles during haze days and non-haze days in Beijing [J]. Science of the Total Environment, 2013, 456: 1-8.

[53] 杨昆昊. 北京市大气污染探源和废水中重金属去除研究 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2016.