

机动车排放细颗粒物精细化源谱构建及应用

杨帆

(上海市浦东新区环境监测站, 上海 200135)

摘要:利用真空瓶现场采样并结合单颗粒气溶胶质谱(SPAMS)技术,对主流品牌汽油车和柴油车排放细颗粒物进行组分分析和源谱构建。结果表明:汽、柴油车尾气源谱特征整体较为相似,相似度均值达到0.88,均以碳和钙为主要特征组分;部分柴油车特征源谱中硫酸盐特征较为明显,碳组分中OC特征突出;汽油车源谱特征中磷酸盐特征相对突出,且碳组分中短链元素碳占比较高。根据建立的源谱进行实际道路观测,结合风速、风向等气象要素分析,2021年2月1日—24日观测点位对应的移动源占比为33.5%,其中汽油车贡献21.0%,柴油车贡献12.5%。

关键词: 细颗粒物;单颗粒气溶胶质谱法;源解析;源谱构建;机动车尾气

中图分类号:X513 文献标志码:B 文章编号:1006-2009(2022)04-0068-04

Fine Construction and Application of Source Spectrum of Fine Particles from Vehicle Emission

YANG Fan

(Shanghai Pudong New District Environmental Monitoring Station, Shanghai 200135, China)

Abstract: Vacuum bottle in-situ sampling and single particle aerosol mass spectrometry method were used to study the composition and source spectrum of fine particle emission from leading brand gasoline and diesel vehicles. The results showed that the source spectrum characteristics of gasoline and diesel vehicles were similar as a whole, the mean similarity was 0.88, both with carbon and calcium as the main characteristic components. Sulfate features were obvious in the characteristic of source spectrum of some diesel vehicles, OC features were prominent in carbon components. However, phosphate features were relatively prominent in the characteristics of source spectrum of gasoline vehicles, and short chain element carbon accounted for a high proportion of carbon components. Based on the actual observation of road by the source spectrum, combined with the analysis of wind speed, wind direction and other meteorological parameters, the mobile source corresponding to the observation points accounted for 33.5% from Feb. 1th to 24th, 2021, of which gasoline vehicles contributed 21.0% and diesel vehicles contributed 12.5%.

Key words: Fine particles; Single particle aerosol mass spectrometry; Source apportion; Source spectrum construction; Vehicle exhaust

机动车尾气常含有大量有害物质,对气候、环境及人体健康造成重要影响^[1-5]。研究表明,对机动车排放进行提前干预,可以从源头限制大气中二次颗粒物前体物的来源和大气氧化性的增加,杜绝大气复合污染在源头上的爆发^[6-9]。对机动车排放污染源的研究常局限于对质量浓度的关注,而对汽、柴油车排放污染物的特征分辨和精细化区分缺乏深入了解,对其与其他涉道路类似排放源也无法

精确区分和分类管控。要正确评估道路机动车污染排放的影响,进而制定合理有效的管控方案,须了解不同种类道路移动源排放污染物的特性、区别

收稿日期:2021-08-11;修订日期:2022-06-30

基金项目:上海市“科技创新行动计划”自然科学基金资助项目(20ZR1449700);浦东新区生态环境局科研基金资助项目(PDHJ202008)

作者简介:杨帆(1982—),男,辽宁新民人,高级工程师,博士,从事大气污染形成机制、大气污染源解析等研究工作。

及各自的环境归趋^[10-12]。

传统的机动车排放源解析一般使用离线分析技术,其时间分辨率较低,且在污染物的收集分析过程中可能会发生理化性质的改变,严重影响结果的有效性和真实性。单颗粒气溶胶质谱(SPAMS)是一种从单个颗粒层面分析大气颗粒物特性的新型分析技术,能够检测单个颗粒物的粒径大小及其对应的化学组成,并通过污染源的“指纹”即源谱(源成分谱)的建立,准确定义污染源的排放特征,进而对其在线识别、溯源、监控和管理^[13-14]。该技术分析速度极快,拥有极高的时间分辨率(秒级),可避免样品特性变化对监测结果的影响。今在机动车排放颗粒物本地化源谱建设、精细化源谱应用等方面进行研究和探讨,以期获得不同类型发动机排放特征及对机动车排放贡献率的实时监测方法,从而为监管和执法提供更加合理有效的技术支撑。

1 材料与方 法

1.1 主要仪器

SPAMS 0515 型在线单颗粒气溶胶质谱仪,广州禾信仪器股份有限公司;石英玻璃真空采样瓶(10 L);内置玻璃导电硅胶管。

1.2 源谱采集

参考《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》(GB/T 16157—1996),预先把 10 L 真空瓶抽至真空(-0.1 MPa),到达机动车路检点后,利用内置玻璃硅胶管连接真空瓶与采样头,将内置玻璃硅胶管伸入机动车尾气排放口内进行采样。在车辆发动机高怠速(2 000 r 以上)状态下,打开真空瓶气阀,利用真空瓶自身真空度把颗粒物抽取到瓶内。

1.3 样品分析

采集后真空瓶不经过任何处理,直接用导电硅胶管连接仪器进样检测,仪器保存相应的颗粒物成分信息。进样前检查仪器进样压力及质量轴漂移范围,确保在允许范围内。

1.4 质量保证与控制

确保样品采集完毕后进样分析的时间间隔不超过 1 h,最大程度保存了颗粒物原始理化性质。源谱应用前会根据参考文献和累积的采样经验进行前处理,剔除明显不属于该源特征的颗粒物。硝酸盐、硫酸盐和铵盐等二次颗粒物特征,在提取示踪离子时不作为重点信息考虑,相似度算法综合考

虑全谱特征,个别特例对源谱匹配准确度的影响有限。

2 结果与讨论

2.1 柴油车源谱特征

采集了 5 辆不同品牌和型号的柴油车尾气样品,包括一汽解放重卡、江淮格尔发、福田瑞沃、东风天锦、南京依维柯,车龄 6 a ~ 12 a 不等,车辆在城市郊环线道路检查点随机拦截,可代表区域内道路主流车型。捕获了带粒径和质谱信息的颗粒数 12 393 个,对采集的颗粒物按照谱图特征进行聚类分析^[15],最后得到 10 个类别的颗粒物,各类别颗粒物数量、占比及谱图特征见表 1。由表 1 可知,柴油车尾气颗粒物成分谱中,碳质组分含量最高,占比通常超过 90%,其次为含钙组分。钙元素主要来源于润滑油、燃料添加剂等,铁元素则可能主要来自发动机磨损。此外,钙、铝、铁和镁等元素还来自机动车行驶载带的道路扬尘^[16]。部分柴油车源谱特征中 OC 信号相对明显,根据文献资料推测,这可能是由于发动机处于高转速的怠速采样状态,含氧量不足导致油料燃烧不充分,致使 OC 的含量有所增加^[17]。部分特征颗粒含硫酸盐颗粒物也相对比较多,一方面与油品含硫量有关,另一方面可能由于采样管高湿状况导致柴油车尾气中硫酸盐含量的增加。 CN^- 、 CNO^- 、 CaCN^- 和 NH_4^+ 可能主要来自柴油车安装的 SCR(选择性催化还原)系统在选择性脱硝催化反应中的中间产物^[18]。仅在少量颗粒物中检测到含 Pb^{2+} 和 Cl^- 的信号,暂不做讨论。

2.2 汽油车精细化源谱特征

采集了 5 辆不同品牌和型号的汽油车尾气样品,包括大众速腾、本田奥德赛、荣威 RX5、丰田凯美瑞、雪佛兰探界者,车龄 2 a ~ 10 a 不等,车辆在城市主干道检查点随机拦截,具有地区代表性。捕获了带粒径和质谱信息的颗粒数 7 148 个,对采集的颗粒物按照谱图特征进行聚类分析,最后得到 9 个类别的颗粒物,具体各类别颗粒物数量、占比及谱图特征见表 2。由表 2 可知,怠速状态下汽油车排放颗粒数较柴油车少,而汽油车排放颗粒物中含 Pb^{2+} 信号的占比相对较多,这与油品成分的差异有关;汽油车源谱中同样存在较为明显的元素碳(短链占比高)和 Ca^{2+} 。此外,磷酸盐特征较为明显,可归结为来自润滑油的燃烧。汽油车源谱中的 CN^- 、 CNO^- 可能同样主要来自尾气的脱硝工艺。

表1 柴油车电离颗粒物分类

Table 1 Classification of ionized particles in diesel vehicles

类别	Ca-HEC	Ca-EC	Ca-HECOC	EC	Ca-Al	Ca-HSO ₄	Ca-CN	Ca	Ca-Pb	Ca-Fe-EC	其他
颗粒数 n /个	4 124	2 374	1 767	1 195	925	839	606	517	16	10	20
占比/%	33.2	19.2	14.3	9.6	7.5	6.8	4.9	4.2	0.1	0.1	0.1

表2 汽油车电离颗粒物分类

Table 2 Classification of ionized particles in gasoline vehicles

类别	Ca-EC	Ca-HEC	Ca-HECOC	Ca-ECOC	Ca-Pb	Ca-Al	EC	Ca-PO ₃	Ca-Fe	其他
颗粒数 n /个	3 859	1 488	608	516	346	159	29	26	18	99
占比/%	53.9	20.8	8.5	7.2	4.9	2.2	0.4	0.4	0.3	1.4

以汽车尾气催化净化系统为例,在 Pt、Rh、Ir 等催化作用下, NH₃ 与 CH₄ 反应可生成 HCN^[19]。

2.3 柴油车、汽油车源谱对比分析

通过以上的分析可以得出,柴油车和汽油车尾气源谱特征整体较为相似,均以碳和钙为主要的特征组分。差异在于部分柴油车特征源谱中硫酸盐特征较为明显,碳组分中 OC 特征突出,而汽油车源谱特征中磷酸盐、氯离子特征相对突出,且碳组分中短链元素碳占比较高。将移动源的源谱输入后,对柴油车和汽油车两两之间定性定量计算其特征谱图之间的相似度可得,两类源谱之间整体相似度均高于 0.8,部分超过 0.9,均值为 0.88。

在主要组分存在共性的基础上,单纯利用示踪离子法对柴油车和汽油车尾气排放的颗粒物进行区分存在较大的不确定性,而基于深度学习算法,利用大数据内部规律,更充分地利用源谱的特征信息开展移动源的精细化来源解析是更为可靠的途径。

3 精细化移动源谱应用

3.1 数据有效性判断

监测时间为 2021 年 2 月 1 日—2 月 24 日,监测点 SPAMS 共采集到具有测径信息的颗粒物 (SIZE) 1 102.4 万个,同时有正、负谱图的颗粒 (MASS) 64.4 万个。单颗粒获取数浓度变化与真实大气颗粒物质量浓度变化趋势相关系数 R 值为 0.81,达到高度相关,说明 SPAMS 的数浓度变化趋势可以反映大气细颗粒物污染真实状况。

3.2 移动源精细化源解析结果

根据前文设置精细化算法中相似度阈值为 0.9 (>0.88),最终得到监测期间点位移动源占比及移动源中柴油车和汽油车的贡献率。根据源谱

计算得到对应的移动源占比为 33.5%,汽油车贡献 21.0%,柴油车贡献 12.5%。春节期间汽油车占比明显升高,而柴油车占比有所降低,整体移动源贡献比春节前小幅增长。汽油车、柴油车占比随风向、风速分布情况见图 1(a)(b)。由图 1(a)(b)可见,汽油车占比高值主要为西北风和东南偏南风主导下,可能受到延安东路、南北高架路(彭越浦桥—鲁班路立交路段)、内环高架路(张江立交—鲁班路立交路段)等易拥堵路段车辆排放的影

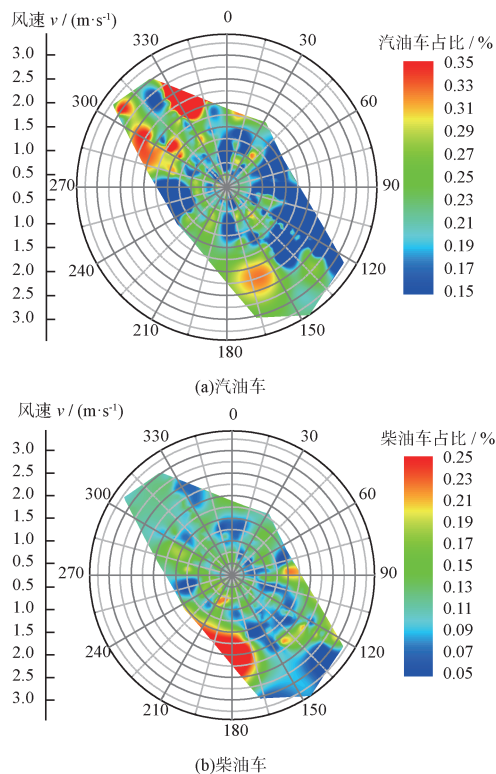


图1 汽油车、柴油车贡献率随风向、风速分布情况

Fig. 1 Distribution of contribution rate of gasoline and diesel vehicles with wind direction and wind speed

响;柴油车占比高值主要为偏南风 and 偏东风主导下。

4 结语

通过源谱采集构建了上海城区道路移动源源谱,初步实现了道路移动源的精细化来源解析。通过对已构建道路移动源谱应用可知,2021年2月1日—24日观测点位对应的移动源占比为33.5%,其中汽油车贡献21.0%,柴油车贡献12.5%,可以精细化区分道路常用汽、柴油车的贡献率。后续研究应继续补充并完善城市内河机动船舶排放、非道路移动机械排放等污染源,将其信息充实到道路移动源谱中,以实现可能影响道路移动源来源解析的所有污染物精细化分析。本地精细化移动源谱的构建和不断完善将会进一步提升环境监测领域的技术水平,为相关部门的监测监管提供更加多元化的方法和手段。

[参考文献]

- [1] 段玉森.上海市交通路边空气污染特征研究[J].环境监测管理与技术,2019,31(1):44-47.
- [2] 伊万.“双碳目标”下汽车行业的减排探索[J].汽车纵横,2021,11(7):92-96.
- [3] XUE F W, TUAN V V, ZONG B S, et al. Characterization and source apportionment of carbonaceous PM_{2.5} particles in China: A review[J]. Atmospheric Environment, 2018, 189: 187-212.
- [4] 戴守辉.珠三角地区气溶胶颗粒挥发性及汽车尾气源谱特征研究[D].广州:中国科学院研究生院(广州地球化学研究所),2015.
- [5] 王芳.柴油车尾气排放颗粒物成分谱研究[D].天津:南开大学,2010.
- [6] 丁峰,朱志峰,张良瑜,等.南京市环境大气质量变化特征及防治对策建议[J].环境监测管理与技术,2020,32(5):63-67.

(上接第63页)

- [4] 周灵辉,杨凯,谢馨,等.干湿球法测量烟气湿度的准确性探究[J].环境科学与管理,2011,36(10):125-127.
- [5] 田毅.湿度测量标准——重量法湿度计[J].山西科技,2007,2(2):143-144.
- [6] 周灵辉,杨凯,谢馨,等.不同烟气含湿量测量方法比较与分析[J].环境监测管理与技术,2012,24(1):66-69.
- [7] 许震,冯子健,杨海峰.不同烟气含湿量测量方法的适用性分析[J].环境监控与预警,2018,10(3):30-32.
- [8] 上海市环境科学学会.固定污染源废气 湿度的测定 阻容法:T/SSESB 1—2020[S].上海:上海市环境科学学会,2020.
- [9] 钱莲英,潘淑萍,徐哲明,等.生活垃圾焚烧炉烟气中二噁英排放水平及控制措施[J].环境监测管理与技术,2017,29

- [7] 于兴娜,时政,马佳,等.南京江北新区大气单颗粒来源解析及混合状态[J].环境科学,2019,40(4):1521-1528.
- [8] HARRISON R M, ALLAN J, CARRUTHERS D, et al. Non-exhaust vehicle emissions of particulate matter and VOC from road traffic: A review [J]. Atmospheric Environment, 2021, 262: 118-135.
- [9] 王兴,张雷波,尹立峰,等.天津市PM_{2.5}在线源解析成分特征谱库构建研究[J].环境科学与技术,2018,41(8):24-28.
- [10] 姚志良,王岐东,王新彤,等.典型城市机动车非常规污染物排放清单[J].环境污染与防治,2011,33(3):96-101.
- [11] 李进,战乃岩,张帅.机动车尾气污染物排放的研究[J].低碳世界,2021,11(2):22-23.
- [12] YANG Z, ZAI H W, CHENG L P, et al. Source-oriented characterization of single particles from in-port ship emissions in Guangzhou, China[J]. Science of the Total Environment, 2020, 724: 138-179.
- [13] LI J S, HONG L W, WEN K G, et al. Real-time physiochemistry of urban aerosols during a regional haze episode by a single-particle aerosol mass spectrometer: Mixing state, size distribution and source apportionment [J]. Atmospheric Pollution Research, 2020, 11(8):1329-1338.
- [14] JIANG L L, LI M, CHUN L C, et al. Real time analysis of lead-containing atmospheric particles in Guangzhou during wintertime using single particle aerosol mass spectrometry[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 168: 53-63.
- [15] 冯银厂,徐娇,史国良,等.一种基于单颗粒气溶胶质谱仪和ART-2a神经网络法的综合污染源成分谱构建方法:201810435033.7[P].2018-08-17.
- [16] 叶碧阳,刘会猛,文鑫,等.车用固体铈SCR系统研究进展[J].汽车科技,2018,46(1):50-58.
- [17] 韩林洁.高原环境机动车尾气颗粒物排放特征研究[D].昆明:昆明理工大学,2019.
- [18] 蒋明,宁平,王重华,等.含氰化氢废气治理研究进展[J].化工进展,2012,32(11):2563-2569.
- [19] 张文毓.机动车尾气净化催化剂研究与应用[J].精细石油化工进展,2019,34(2):50-54.

(3):57-60.

- [10] 邹黎黎,綦义,宋道,等.排放源烟道气二噁英空间分布对监测结果的影响[J].环境监测管理与技术,2016,28(1):60-63.
- [11] 环境保护部.环境空气和废气 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法:HJ 77.2—2008[S].北京:中国环境科学出版社,2008.
- [12] The Standards Policy and Strategy Committee. Stationary source emissions-Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs—Part 1: Sampling of PCDDs/PCDFs; BS EN 1948-1-2006[S]. London: The Standards Policy and Strategy Committee, 2006.

本栏目编辑 吴珊