

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

九八無鉛汽油引擎排放 多環芳香烴化合物之指紋特徵

計畫類別：C 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 89 - 2211 - E - 041 - 021 -

執行期間：89 年 8 月 1 日至 90 年 7 月 31 日

計畫主持人：米孝萱

共同主持人：王雅玢、張翊峰

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：嘉南藥理科技大學環境工程衛生系

中 華 民 國 九 十 年 十 月 廿 五 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

計畫編號：NSC 89-2211-E-041-021

執行期限：89年8月1日至90年7月31日

主持人：米孝萱*

共同主持人：王雅玢、張翊峰

計畫參與人員：王怡靜、黃弘紹

嘉南藥理科技大學環境工程衛生系

嘉南藥理科技大學環境工程衛生系

嘉南藥理科技大學環境工程衛生系

一、中文摘要

汽油油品品質之特性對於機動車輛排放空氣污染物具決定性之影響，而移動性污染源眾多之管制策略亦著眼於此。含氧汽油添加劑被認為可大幅減少汽油引擎車輛中傳統性空氣污染物之排放，然而過去研究顯示市售汽油添加劑對汽油引擎中多環芳香烴化合物(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAH)確有增加排放負面之影響，然而對油品配方案中之添加劑對PAH排放之影響卻鮮少驗證。本研究係針對配方汽油中目前普遍使用之汽油含氧添加劑-甲基第三丁基醚(MTBE)對汽油引擎在不同操作條件下排放PAH之數據進行分析。研究中之實驗用油係使用市售九八無鉛汽油與中國石油公司提供之九八無鉛基礎油分別以不添加及添加10% MTBE等三種條件下進行引擎實驗，汽油引擎排放廢氣之採樣以煙道採樣器為之，本採樣設備可同時收集粒狀物相與氣相中之PAHs，經以氣相層析質譜儀(GC/MSD)分析樣本中21種PAHs。研究結果顯示，九八無鉛汽油引擎在四種不同操作條件下，總PAHs排放濃度隨油品中MTBE之添加比例增加而呈現削減之趨勢，但在相同添加比例之條件下，其總PAHs之排放濃度與操作條件間並未具有相關性，然而同時添加高比例之MTBE對高環數之PAHs削減愈明顯。

關鍵詞：甲基第三丁基醚、多環芳香烴化合物、九八無鉛汽油引擎

Abstract

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) emission tests for a gasoline-powered engine fueled with blend 98-leadfree base gasoline (98-LFBG) by adding batch fractions of MTBE additives, were simulated to 4 steady-state modes and operated on a dynamometer with fully automatic control system. The concentrations of 21 individual PAHs in the engine exhaust, gasoline were determined and analyzed by a GC/MS. This investigation showed that the base gasoline adding more MTBE would emit fewer amounts of PAHs from the tailpipe of engine exhaust. For this depletion process of PAH in gasoline-powered engine, it is suggested that before another additives was replaced the oxygenated content like MTBE in commercialized leadfree gasoline, an assessment on its PAH emission should be evaluated to make sure that the new additive will

not emit more PAHs and cause high risk on public health.

Keyword: MTBE, 98-Leadfree Gasoline, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)

二、緣由與目的

為了減少汽車排氣中CO、NO_x、SO₂及未燃烴類等有害氣體的含量，自90年代開始，國際汽油品質朝向無鉛、低芳香烴、低蒸汽壓、高辛烷值和高氧含量方向發展，其中夠提高汽油氧含量化合物主要是醚類如MTBE、TAME。此類化學品遠在1970年代即被廣泛討論作為汽油添加劑[1]。醚類中MTBE、甲基叔丁基醚(或稱甲基第三丁基醚)是最受歡迎、應用最早的，也是醚類的主力。目前MTBE已成為無鉛汽油的關鍵組分和世界發展最快的石化產品。但過去並未發現有關MTBE對汽油引擎排放PAH的相關研究。本研究之目的為進行98無鉛基礎汽油(98-LFBG)之PAHs含量之分析，並進一步分析在不同行駛條件下，分別使用98-LFBG及添加10% MTBE之98-LFBG之汽車引擎排放廢氣中之PAHs，比較存在汽油中的MTBE對汽車引擎排放PAHs之影響。

三、研究方法與設備

1. 汽油引擎之PAHs採樣設備[2]

汽油引擎排放廢氣之採樣以煙道採樣器為之，本採樣設備可同時收集粒狀物相與氣相中之PAHs。其所利用之原理為：於入口處裝置圓筒狀玻璃纖維濾紙用以過濾粒狀物相之顆粒，並以二段串聯式玻璃套筒以吸附氣相之PAHs，套筒內填充泡棉(PUF)和XAD-16樹脂，吸附前以氣冷式冷凝器冷卻收集之採樣氣體。

2. PAH分析方法[2]

PAHs之樣品經過樣品萃取、濃縮、淨化及再濃縮等過程，再以氣相層析質譜儀(GC/MS)進行PAHs之分析；氣相層析儀之型式為美國HP公司出品之HP5890，配有HP7673自動注射器及電腦工作站，質譜儀之型式為HP5972。PAHs分析之種類共21種，包括其中二環僅有Nap，三環包括AcPy、Acq、Flu、PA及Ant，四環之PAHs為FL、Pyr、BaA及CHR，而五環集合包含CYC、BbF、BkF、BeP、PER、DBA及BbC，六環之PAHs為BaP、IND及BghiP，七環則僅有COR。

3. 汽油引擎操作條件[3,4]

本實驗採用之汽油引擎為日本三菱 Mitsubishi SOHC-16V 式，排氣量 1597 c.c.，引擎最大馬力為 115hp@6000rpm，壓縮比為 10:1。本引擎試台加裝馬力試驗機以控制引擎操作，最大測量馬力 150 hp。汽油引擎操作之條件分別為 1000、1500 rpm、2200 rpm 及 3000 rpm，節氣閥開啟度分別為 0、20、30 及 40%，模擬之行車狀態分別為怠速惰轉、40、80 及 110 km/hr。

4. 燃料油品與潤滑用油[3]

本研究選用 98-LFBG 及 98-LFBG 添加 10% (volume) 之 MTBE 作為實驗用燃料，汽車機油為中國石油公司出品之國光牌 9000SH (API=SH, 10W/40) 四行程機油。每種轉速之操作條件至少進行三次採樣以上。

四、結果與討論

1. 汽油油品中 PAHs 之含量

本研究進行 98 基礎油之三次分析中，總 PAHs 含量範圍介於 46.5~48.9 mg/L 之間，平均為 47.7 mg/L (如表 1 所示)。本研究分析之 21 種 PAH 可依其環狀化學結構分為二環至七環之 PAHs 族，進行其分佈比例之分析，以說明引擎排氣中 PAHs 分佈之趨勢。個別 PAHs 之平均含量則以 Nap 最高，平均濃度 47.7 mg/L，佔總 PAHs 含量之 98.8% 以上。其次為 Flu，平均濃度 0.14 mg/L。而高分子量之 PAHs 之平均濃度為 0.4mg/L，致癌性物質

表 1 汽油引擎用油 98-LFBG 中 PAHs 之平均含量(n=3)

PAHs	98-LFBG		
	範圍 (mg/L)	平均值 (mg/L)	RSD (%)
Nap	46.5~48.9	47.7	1.71
AcPy	0.08~0.10	0.10	5.42
Acp	0.11~0.13	0.12	6.01
Flu	0.02~0.21	0.14	57.8
Ant	0.11~0.12	0.12	5.48
PA	0.003~0.08	0.05	61.6
FL	0.004~0.01	0.01	3.68
Pyr	0.004~0.02	0.01	66.9
CYC	ND~0.02	0.01	65.7
BaA	ND~0.001	0.002	133
CHR	0.001~0.02	0.001	28.8
BbF	ND~0.001	0.001	32.5
BkF	ND	0.000	NA
BeP	0.005~0.01	0.01	33.1
BaP	ND~0.002	0.001	66.7
PER	0.001~0.002	0.001	23.7
IND	0.001~0.001	0.001	29.0
DBA	ND~0.001	0.000	133
BbC	ND	0.02	55.6
BghiP	0.0002~0.0004	0.0003	18.5
COR	ND~0.004	0.001	133
總 PAHs	46.8~49.6	48.3	1.96
HM-PAHs	0.01~0.05	0.04	23.5
BbF+BaP+DBA	0.001~0.002	0.002	10.7

註: N.D. 表示為 non-detectable.

BbF+BaP+DBA 平均濃度則為 0.002 mg/L。相較於市售之 95 無鉛汽油與 92 無鉛汽油中之總 PAHs

含量而言分別為 3.22 及 6.76 倍，顯示更多之 PAHs 將參予引擎燃燒反應。

2. 汽油引擎排放 PAHs 之濃度

在未加裝觸媒轉化器之排氣狀況下，使用 98-LFBG 之汽油引擎排放廢氣之 PAHs 分析結果如表 2 所示。在使用 98-LFBG 之引擎排氣中之總 PAHs 平均濃度為 620 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，相較於 95 無鉛汽油引擎之排放濃度(314 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)[5]為 1.97 倍，同時亦為 92 無鉛汽油引擎平均排放濃度(129 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)之 4.81 倍。個別平均濃度以二環之 Nap 最高，其平均值為 582 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，佔了總濃度的 93.7%，其次為三環之 AcPy 及 Ant，其平均值分別為 14.2 13.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，五環以上之高分子量 PAHs 排放平均濃度則為 1.51 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。在不同之引擎操作條件下，80 km/hr(引擎轉速 2200rpm)之行駛速度下，總 PAHs 濃度最高，為 677 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，而 110 km/hr(轉速 3000 rpm)之行駛速度下之總 PAHs 平均排放濃度最低，為 519 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，其次在 40 km/hr 的操作條件下之總 PAHs 平均排放濃度亦高達 652 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。而個別 PAHs 隨操作條件之變化較不規律，在 110 km/hr 之行駛狀況下之高分子量 PAHs 則是最高，平均為 2.36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。而較具致癌性之 BbF、BaP 及 DBA 濃度總合則平均為 0.03 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

在使用添加 10% 之 MTBE 之 98-LFBG 引擎排氣中之 PAHs 分析結果如表 3 所示。在使用添加 10% 之 MTBE 之 98-LFBG 之引擎排氣中之 Total PAHs 平均濃度為 451 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，個別平均濃度以二環之 Nap 最高，平均值為 429 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，佔總 PAHs 濃度的 95.2%，其次是三環之 Ant 及 AcPy，其平均值分別為 8.73、6.72 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，五環以上之高分子量 PAHs 排放平均濃度則為 1.14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。在不同之引擎操作條件下，80 km/hr(引擎轉速 2200rpm)之行駛速度下，總 PAHs 濃度最高，為 512 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，而 110km/hr(轉速 3000 rpm)之行駛速度下之總 PAHs 平均排放濃度最低，為 400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，其次在 40 km/hr 的操作條件下之總 PAHs 平均排放濃度則達 463 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，僅次於 80 km/hr 之行駛速度下之廢氣濃度。而個別 PAHs 隨操作條件之變化仍不規律，在 110km/hr 之行駛狀況下之高分子量 PAHs 則還是最高，平均為 1.37 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。而較具致癌性之 BbF、BaP 及 DBA 濃度總合則平均為 0.02 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

3. MTBE 於 98-LFBG 之 A/N Ratio

使用添加 10% 之 MTBE 之 98-LFBG 與未添加之 98-LFBG 之汽車引擎排放廢氣濃度之個別 PAHs 比較如圖 1，A/N Ratio 代表添加 MTBE 與未添加之條件。由圖一之數據顯示，有添加 MTBE 之 98-LFBG 其引擎排氣中，每一種 PAH 之排放濃度均較未添加 MTBE 之 98-LFBG 之引擎排放廢氣為低，在 Total PAHs 上添加含氧添加劑與兩者的比例為 0.73，而濃度最高的 Nap 比例為 0.74，在高分子量得在高分子量得 PAHs 方面，前者則為後者的 0.76 倍，較具致癌性之 BbF+BaP+DBA 則為 0.77 倍。由此可知 MTBE 之添加對汽車引擎排放廢氣中的 PAHs 之減量有良好的效果，因為 MTBE

中氧含量高達 18.2w%，其摻入汽油後的確使排氣中包括 PAHs 在內之揮發性有機物減少，對環境保護有利，但美國加州卻宣佈在 2002 年 12 月 31 日以後將不再使用此汽油添加劑，但其可能替代物卻可能會衍生更多的問題。

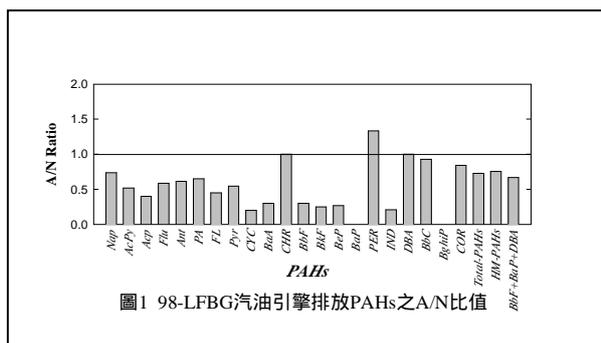


圖1 98-LFBG汽油引擎排放PAHs之A/N比值

五、結論與建議

本研究之結果顯示，MTBE 之添加量對 98-LFG 汽油引擎排放 PAHs 確有削減之結果，特別對於高環數 PAHs 之削減效果更為明確。98-LFBG 汽油引擎排放之總 PAHs 濃度為 95-LFG 汽油引擎之 1.97 倍，更為 92-LFG 之 4.81 倍，對目前市售之三種無鉛汽油而言，98-LFG 汽油引擎顯示出更高之污染排放量，同時汽油中添加 10% 之 MTBE 對於減少 PAHs 之排放亦有助益，然而未來禁用 MTBE 對無鉛汽油使用其他替代品之 PAHs 排放情況應更加審慎評估。

六、計畫成果自評

本研究之研究成果均達成預期之目標，並已將研究之成果發表於空氣污染控制技術研討會及氣膠學研討會，寄送國際期刊之論文初稿亦已完成。

七、參考文獻

1. Graunper, J. O., McArragher, J. S., Morgan, T. D. B., "The Effect of MTBE in Gasoline on Regulated Exhaust Emission from Current European Vehicles", SAE Paper 962025 (1996).
2. Mi, H. H., "Emission Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Mobile Sources", Ph. D. Dissertation, Department of Environmental Engineering, National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan, pp.27-45 (1998).
3. 米孝萱、黃弘紹、王怡靜、張嘉寶、馮乾明、陽錫賢，"汽油中 PAH 含量對汽油引擎排放 Benzo[a]pyrene 之影響"，第十七屆空氣污染控制技術研討會論文集，第 460-467 頁，斗六市(2000)。
4. Mi, H. H., Lee, W. J., Chen, S. J., Lin, T. C., Wu, T. L., and Hu, J. C., "Effect of The Gasoline Additives on PAHs Emission", Chemosphere, Vol. 36, No. 9, pp.2031-2041 (1998).
5. Mi, H. H., Lee, W. J., Wu, T. L., Lin, T. C., Wang, L. C., and Chao, H. R., "PAH Emission from a Gasoline-Powered Engine", Journal of Environmental Science and Health, Part A: Environmental Science and Engineering, Vol. 31, No. 8, pp.1981-2003 (1996).

表 2 使用 98-LFBG 之汽車引擎於不同行駛速度下排放廢氣中 PAHs 之濃度(n=3)

PAHs	Idling (0 km/hr)		1500 rpm (40 km/hr)		2200 rpm (80 km/hr)		3000 rpm (110 km/hr)		總平均 濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
	範圍 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)							
Nap	537~663	598	508~704	626	540~687	636	301~631	470	582
AcPy	7.48~11.2	9.14	2.41~15.7	9.09	14.6~19.8	17.9	10.6~22.1	15.9	13.0
Acp	1.77~2.55	2.21	2.60~4.91	3.41	2.77~4.06	3.19	2.32~3.38	2.94	2.94
Flu	0.31~4.25	2.56	0.53~8.64	3.18	0.35~4.36	2.67	0.51~5.84	3.05	2.86
Ant	12.6~20.1	16.1	4.17~10.1	7.69	6.92~16.8	12.7	8.64~37.4	20.2	14.2
PA	2.95~4.11	3.44	0.71~1.94	1.46	1.39~3.37	2.63	1.84~7.56	4.15	2.92
FL	0.33~0.92	0.55	0.17~1.01	0.51	0.15~0.33	0.26	0.21~0.59	0.36	0.42
Pyr	0.34~0.85	0.53	0.08~0.16	0.12	0.10~0.39	0.28	0.23~0.62	0.38	0.33
CYC	0.004~0.14	0.05	ND~0.005	0.003	ND~0.005	0.002	0.001~0.02	0.007	0.02
BaA	0.001~0.01	0.02	0.001~0.002	0.001	ND~0.004	0.002	0.001~0.02	0.008	0.01
CHR	ND~0.001	0.001	ND~0.001	0.001	ND~0.001	0.003	ND~0.001	0.001	0.001
BbF	0.004~0.03	0.01	0.004~0.005	0.004	ND~0.01	0.004	0.001~0.03	0.01	0.01
BkF	ND~0.02	0.006	ND~0.005	0.002	ND~0.01	0.002	ND~0.01	0.004	0.004
BeP	0.01~0.05	0.03	ND~0.03	0.01	ND~0.02	0.01	0.03~0.06	0.04	0.03
BaP	ND~0.001	ND	ND~0.001	ND	ND~0.001	ND	ND~0.001	ND	0.00
PER	0.001~0.02	0.01	ND	ND	ND~0.003	0.002	0.004~0.03	0.003	0.003
IND	0.01~0.11	0.07	ND~0.29	0.10	ND~1.09	0.49	0.02~0.76	0.32	0.24
DBA	0.004~0.08	0.03	ND~0.11	0.06	ND	ND	ND~0.02	0.01	0.02
BbC	0.58~1.40	1.04	ND~0.99	0.56	0.07~1.08	0.61	1.02~2.44	1.67	0.97
BghiP	0.01~0.05	0.03	ND~0.01	0.003	ND~0.07	0.05	0.01~0.07	0.02	0.03
COR	ND~0.17	0.09	0.16~0.49	0.26	0.08~0.27	0.15	0.15~0.37	0.27	0.19
總 PAHs	576~693	634	531~728	652	584~725	677	337~670	519	620
HM-PAHs	0.73~1.85	1.372	0.62~1.20	1.00	0.76~1.66	1.32	1.42~3.65	2.365	1.51
BbF+BaP+DBA	0.01~0.10	0.040	0.04~0.11	0.062	ND~0.01	0.004	0.01~0.03	0.020	0.03

註: N.D.表示為 non-detectable.

表 3 使用添加 10% 之 98-LFBG 之汽車引擎於不同行駛速度下排放廢氣中 PAHs 之濃度(n=3)

PAHs	Idling (0 km/hr)		1500 rpm (40 km/hr)		2200 rpm (80 km/hr)		3000 rpm (110 km/hr)		總平均 濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
	範圍 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)							
Nap	390~446	411	386-669	449	373~670	487	162~523	369	429
AcPy	3.37~4.69	4.20	3.36~4.68	3.97	6.49~13.2	9.53	7.72~11.9	9.17	6.72
Acp	0.78~0.91	0.86	0.57~0.92	0.79	1.14~2.01	1.47	1.17~2.13	1.57	1.17
Flu	1.30~1.92	1.30	0.18~1.10	0.73	1.81~2.34	2.00	2.45~2.87	2.66	1.68
Ant	7.99~10.3	7.99	4.02~6.27	5.42	6.28~10.5	8.88	10.4~16.8	12.64	8.73
PA	1.18~2.42	1.77	0.46~1.34	0.89	1.38~2.42	2.04	2.44~3.92	2.90	1.90
FL	0.10~0.23	0.17	0.09~0.17	0.12	0.19~0.23	0.21	0.22~0.35	0.27	0.19
Pyr	0.05~0.17	0.10	0.04~0.19	0.12	0.20~0.24	0.21	0.21~0.34	0.29	0.18
CYC	ND~0.001	ND	0.004~0.03	0.01	ND	ND	ND~0.009	0.004	0.004
BaA	ND~0.001	0.001	0.002~0.01	0.01	ND~0.001	0.001	0.001~0.007	0.004	0.003
CHR	ND~0.001	ND	ND	ND	ND	ND	ND~0.007	0.003	0.001
BbF	ND~0.004	0.002	0.002~0.003	0.002	0.001~0.003	0.002	0.001~0.007	0.004	0.003
BkF	ND~0.003	0.001	ND~0.001	ND	ND	ND	ND~0.001	ND	0.001
BeP	0.004~0.01	0.01	0.002~0.004	0.003	ND~0.009	0.004	0.008~0.02	0.01	0.008
BaP	ND	ND	ND~0.001	ND	ND	ND	ND~0.001	ND	0.000
PER	ND	ND	ND	ND	ND~0.041	0.01	ND	ND	0.004
IND	ND~0.213	0.07	0.001~0.22	0.07	ND~0.11	0.04	ND	ND	0.05
DBA	ND~0.005	0.01	0.006~0.08	0.04	ND~0.02	0.03	ND~0.03	0.01	0.02
BbC	0.05~0.76	0.61	0.44~1.23	0.93	0.26~1.85	0.86	0.99~1.41	1.20	0.90
BghiP	ND	ND	ND~0.001	ND	ND	ND	ND~0.001	0.001	0.00
COR	0.06~0.22	0.11	0.07~0.12	0.19	0.23~0.04	0.19	0.23~0.07	0.14	0.16
總 PAHs	403~465	428	401~541	463	397~692	512	189~557	400	451
HM-PAHs	0.67~0.93	0.82	0.83~1.53	1.25	0.33~2.15	1.13	1.08~1.75	1.37	1.14
BbF+BaP+DBA	ND~0.02	0.008	0.009~0.09	0.04	0.03~0.08	0.04	0.008~0.03	0.02	0.02

註: N.D. 表示為 non-detectable.