

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

烷基化合物含量對汽油引擎排放多環芳香烴化合物之特徵 研究

計畫類別： 個別型計畫

計畫編號： NSC91-2211-E-041-015-

執行期間： 91 年 08 月 01 日至 92 年 07 月 31 日

執行單位： 嘉南藥理科技大學環境工程衛生系

計畫主持人： 米孝萱

計畫參與人員： 陳孝昇，陳峰毅

報告類型： 精簡報告

處理方式： 本計畫可公開查詢

中 華 民 國 92 年 10 月 31 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 91-2211-E-041-015

執行期限：91 年 8 月 1 日至 92 年 7 月 31 日

主持人：米孝萱

嘉南藥理科技大學環境工程衛生系

計畫參與人員：陳孝昇、陳峰毅

嘉南藥理科技大學環境工程衛生系

一、中文摘要

本研究主要目的，在於提升汽油燃油品質，以降低都會地區機動車輛排放空氣污染物導致空氣品質不良之現況。然而影響油品品質之物理參數甚多，本研究主要針對台灣地區煉油廠之標準 92 無鉛汽油進行摻配不同比例之異辛烷，摻配比例為 10%、20% 及 30%。同時希冀進一步了解油品中烷化物與芳香烴含量對汽油引擎燃燒排放多環芳香烴化合物之影響，作為未來環保汽油摻配配方之參考。本研究係利用四行程機車汽油動力引擎加設於馬力試驗機平台藉以控制引擎操作條件，在不同運轉速度：怠速惰轉、30 km/hr 及 50 km/hr 操作負荷下，以稀釋管道收集引擎尾氣中氣相與粒狀物相之樣本，以氣相層析/質譜儀分析 21 種多環芳香烴化合物質量與其特徵指紋分布，藉以了解不同摻合比例無鉛汽油引擎排放多環芳香烴化合物之排放係數、排放率與其特徵指標污染物，以瞭解本土無鉛汽油引擎排放多環芳香烴化合物之分布特徵。

將主要針對這三種汽油引擎之排放廢氣中的 PAH，且對 PAH 中至癌性最高 BaPeq 與 DBA 兩種進行檢討，當 10% 異辛烷、20% 異辛烷及 30% 異辛烷在 BaPeq 及 DBA 總排放濃度分別為 0.16、8.07 及 6.17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 及 0.041、0.18 及 0.19 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。研究之結果顯示尾氣中 DBA 濃度將隨異辛烷含量增加而增加；但在 BaPeq 排放濃度方面，顯示出更有意義之管制方向。

關鍵詞：烷基化合物、多環芳香烴化合物、汽油引擎。

Abstract

The purpose of this research is to investigate the effect of fuel type and mixture composition on PAHs emission from a single-cylinder motor engine operated on a dynamometer. Research octane number, 92- and 95-leadfree base gasolines (92- and 95-LFBG) were used as base power-fuel, which were premixed with Alkylate in different fraction by volume. The engine was simulated for the idling condition and for the cruising speeds, 30 and 50 km/hr, at different operation loadings. The emission characteristics of twenty-one individual PAHs in the exhaust, fuels also were determined. Engine exhaust samples were collected by a PAH sampling system, and 21 individual PAHs were analyzed by a GC/MSD. A general trend today in gasoline reformulation is to replace the most dangerous groups of hydrocarbons with less hazardous one, i.e. arenes (aromatic hydrocarbons) and alkenes (olefins) are replaced with alkanes (paraffins). Alkylate is a liquid made up of C₇ to C₉ alkanes, that is low in undesirable components such as sulfur, benzene, and total aromatics. In this study, the effect of alkylates adding in gasoline might

emit less pollutants from the tail pipe of single-cylinder motor engines. However, adding alkylate in 92- and 95-LFBG emitted more PAHs than 92- LFG and 95-LFG.

Keywords: Alkylate, PAHs, Motor Engines

二、緣由與目的

工業化社會衍生之環境問題中，空氣污染為當前最嚴重的污染問題之一，其中對空氣品質影響最大之污染來源首推交通運輸工具所排放之廢氣⁽¹⁾。由於台灣地區地狹人稠，交通工具使用頻繁，據統計至民國92年6月為止，台灣地區機動車輛已達1,814萬輛，其中機車數目為1,211萬輛，佔全國機動車輛總數之66.8%，而重型機車及輕型機車則分別佔機器腳踏車總數之62.2%及37.8%⁽²⁾。因此數量龐大之機車成為台灣地區交通之特殊情況，其所排放之廢氣亦成為都會地區主要空氣污染之來源，亦成為我國環保署針對交通污染管制之主要對象。

降低汽油車輛排放空氣污染物在新配方燃料研發的趨勢主要提高低毒性之烷化物(alkanes, i.e. paraffins)於汽油中之含量，以取代高毒性或致癌性強之芳香烴族類(arenes)與烯烴族(olefins)在汽油中之含量，其中較重要的取代添加劑就屬烷化油(Alkylate)，由於Alkylate具備較高比例之支鏈之烷化物，同時也可提升汽油辛烷值，在近來生產汽油摻配程序中為相當重要之添加劑，過去研究均顯示對於此新配方汽油於汽油引擎排氣有相當的改善⁽³⁾。然而，此類汽油添加劑雖被視為完美汽油(perfect gasoline)，但對於實車引擎排放空氣毒物之研究仍須加以探討，因此本研究係針對汽油中不同比例之Alkylate添加量對汽油引擎燃燒排放多環芳香烴化合物及其毒性當量之影響加以檢測與分析，在未來油品進行相關管制之策略時，提供具體的研究成果與建議。

三、研究方法與設備

1. 引擎型式與操控條件

本實驗採用之汽油引擎為光陽豪邁 125 水平式 4 行程頂上凸輪軸式(Over Head Camshaft, OHC)引擎，排氣量為 124.6 c.c.，壓縮比為 9.2 : 1。本引擎測試平台加裝馬力試驗機以控制引擎操作，馬力試驗機以水冷渦電流連線控制，控制參數包含引擎轉速與扭力。由於一般機車引擎為無段變速控制行駛時速，故依據引擎動力分析資料，以控制引擎轉速及扭力來模擬實際行車狀況，汽油引擎分別於 1800、5570 及 6275 rpm 轉速下進行操作，模擬之行車狀態分別為怠速惰轉、30 及 50 km/hr，以符合都會型態之操作狀態。

2. 燃料油品

本研究係探討兩款標準汽油 92-及 95-LFBG 與不同比例異辛烷(Isooctane)摻合以進行單汽缸引擎對其廢氣中 PAHs 排放之影響，在 92-LFBG 引擎中，異辛烷添加比例分別為 10% (92A1)、20% (92A2)及 30% (92A3)。而 95-LFBG 引擎則分別為 10% (95A1)及 20% (95A2)。同時分析汽油中烯烴與芳香烴含量探討其對汽油引擎燃燒排放多環芳香烴化合物之影響。

3.機車廢氣採樣設備⁽⁴⁾

機車引擎之廢氣採集系統(如Fig.1所示)，於排氣管尾部加裝排氣稀釋道，再以定速抽引幫浦進行廢氣抽引。排氣稀釋道主要在提供一固定而準確之稀釋比例，供黑煙、懸浮微粒或其他氣狀污染物持續量測之用。

4.PAHs分析方法⁽⁴⁾

利用煙道 PAHs 採樣系統進行採樣，測定圓筒濾紙上粒狀物所含之 PAHs，即代表粒狀物相 PAHs 之含量，而分析由玻璃套筒(含 PUF 及 XAD-16 樹脂)所吸附之 PAHs，即稱為氣相 PAHs，冷凝水及管線殘留亦分別進行分析。由於 PAHs 之濃度無法以直接監測法測得，因此採得之樣品必須先經前處理步驟，才能以儀器測定。其前處理及分析程序包括萃取、濃縮、管柱淨化、再濃縮及以氣相層析質譜儀(GC/MSD)分析 21 種 PAHs。

四、結果與討論

1.油品分析結果

為了解測試油品本身之物化參數於引擎內燃燒及對於排放廢氣之影響，實驗所使用油品標記為92A1、92A2、92A3、95A1、95A2五種及92 LFBG、95 LFBG等進行油品分析，分析結果如 Table 1。於分析結果中顯示總芳香烴含量隨添加異辛烷增加而減少，同時研究辛烷值亦隨之增加，根據過去研究顯示總芳香烴含量減少，引擎尾氣排放之PAHs亦隨之降低⁽⁵⁾。

2.引擎排放之 PAHs 濃度及 BaP_{eq} 當量濃度

在使用五種油品之機車引擎排放廢氣中，其個別 PAHs 及總 PAHs 平均濃度如 Table 2 所示。本研究測試之引擎排放廢氣之中，皆以低分子量之 Nap、AcPy 濃度最高。其中以 92A1 及 95A2 引擎產生之 Nap 濃度最高，為 2170、2830 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ，而 92A2 與 92A3 引擎產生之 Nap 量相當接近，不過 92A2 引擎產生之 AcPy 為 593 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ，為 92A1 引擎的 1.5 倍；而 92A3 引擎產生之 AcPy 為 423 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ，為 92A1 引擎的 1.07 倍。92A2 與 92A3 引擎產生廢氣中的 COR 分別為 92A1 引擎之 2.21 及 2.68 倍，但在高環數之 PAHs 呈現增加趨勢較為明顯(如 Table 2)，可見添加異辛烷的多寡將影響多環 PAHs 含量，及對其尾氣 PAHs 生成分布有一定之影響。

同時，根據 Nisbet 之毒性當量係數⁽⁶⁾，將機車引擎排放廢氣排放濃度計算後表列於 Table 3 中，以表示不同毒性當量係數。在五種引擎排氣中以 92A1 與 95A1 引擎所排放之總 BaP_{eq} 值

最低，為 2.99 及 5.09 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ，而 92A2 與 92A3 引擎排放 BaP_{eq} 濃度均為 3.86 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 。

3.不同燃油機車引擎之排放係數

總 PAHs 排放濃度可以了解機車尾氣因使用不同燃油而呈現排放之差異，但從健康風險之角度而言，不同油品燃燒所產生之排氣中個別 PAHs 之毒性當量的不同而造成對健康衝擊之程度不同。因此本研究先就機車排氣中不同環數 PAH 之分布，再進一步求出其毒性當量以作為比較之依據。為使其比較更為具體，以單位耗油之排放係數做為比較之基準。

個別機車引擎之個別及平均總 PAHs 排放係數如 Table 4 所示。機車引擎排放廢氣中之 PAHs 以 Nap、AcPy 類為主，其中又以 Nap 佔比例較高。排放廢氣中之 Nap 含量最高者為 92A1 及 95A1 引擎，為 23600、29600 $\mu\text{g}/\text{L-Fuel}$ ，佔其總 PAHs 排放量之 82.5、79.1%，其次為 92A2，最低為 92A1 與 95A2。於結果中發現，增加異辛烷添加量將有效降低總 PAHs 之排放係數。

以個別 PAHs 之毒性當量係數結果顯示 Table 5，在五種燃油機車引擎排氣中以 92A3 與 95A2 引擎所排放之總 BaP_{eq} 值最低，分別為 30.6、43.1 $\mu\text{g}/\text{L-Fuel}$ ，其次為 92A2 引擎之 30.8 $\mu\text{g}/\text{L-Fuel}$ ，而 92A1 及 95A1 引擎之 31.4、60.7 $\mu\text{g}/\text{L-Fuel}$ 為最高。然而對於毒性當量較高之 PAH 而言卻呈現增加排放的趨勢，值得注意。

4.不同比例異辛烷添加對 PAHs 排放之影響

將不同引擎之總 PAHs 平均排放濃度及排放係數分別對 92 LFBG 及 95 LFBG 引擎⁽⁴⁾平均排放濃度及係數比較之，分別繪成 Fig. 2 及 Fig. 3。就不同引擎之排放濃度之比較圖中(T1~T3 表為 92A1~92A3 引擎排放濃度與 92-LFBG 引擎排放濃度之比值，T4~T5 表為 95A1 及 95A2 引擎排放濃度與 95-LFBG 排放濃度之比值)，92 無鉛汽油引擎添加異辛烷時(如 Fig. 2 所示)，總 PAH 排放濃度會先增加排放而後下降，直到添加量至 20%時，其比值約為 1，再添加異辛烷至 30%時，排放濃度比值則顯示為削減之情況。但 95 無鉛汽油引擎排放濃度中則未呈現相同趨勢，由於異辛烷之辛烷值較高，造成 95-LFG 之辛烷值過高，引起機車引擎過荷，形成反效果，而導致 PAHs 濃度呈現增量生成的現象。就不同機車引擎之排放係數對 92-LFBG 及 95-LFBG 引擎平均排放係數比較結果，繪製如 Fig. 3 (S1~S3 為 92A1~92A3 引擎排放係數與 92-LFBG 排放係數之比值，S4~S5 為 95A1~95A2 引擎排放係數與 95-LFBG 排放係數之比值)，以五種汽油引擎單位耗油量之總 PAHs 排放係數比值均隨添加異辛烷量增加而降低，而先前之研究結果發現基礎汽油引擎單位耗油量之總 PAHs 排放係數較市售汽油為高⁽⁴⁾，因此如於市售汽油中亦添加異辛烷，所呈現的趨勢應是相同，將有效來降低引擎耗油量之總 PAHs 排放係數，相關研究刻正進行中。若以異辛烷添加後汽油中總芳香烴在油品中所佔之含量(體積比例)與汽油引擎排放 PAH 之濃

度關係繪成 Fig.4。由此二參數之關係發現汽油本身之總芳香烴含量相對較高，利用異辛烷來取代部份汽油，使總芳香烴含量降低。由於芳香烴燃燒時反應多以裂解或環化生成其他產物，但利用異辛烷來取代部份油品，能降低油品本身之芳香烴含量，且在燃燒時減低生成更多芳香烴化合物機會，所以在本研究中亦發現添加異辛烷能增進辛烷值及降低芳香烴含量，將可做為替代油品添加劑。

五、結論與建議

本研究之主要目的在於針對汽油油品品質提升，以異辛烷作為汽油添加劑可能對汽油引擎排放多環芳香烴化合物之影響進行研究並試圖於添加比例及不同辛烷值汽油參數中做一深入的比較。研究之結果可約以下說明。

1. 所有受測汽油引擎之總 PAHs 排放濃度，以 92A1、95A2 引擎為最高，個別 PAHs 排放濃度則以低分子量之 Nap 及 AcPy 為主。
2. 92 無鉛基礎汽油引擎添加異辛烷時，對 PAHs 排放濃度隨添加比例增加而減少，但 95-LFBF 引擎添加異辛烷後卻會增加 PAHs 排放濃度。
3. 92 及 95 無鉛汽油引擎添加異辛烷後，引擎單位耗油量之 PAH 排放係數均隨異辛烷添加量增加，而有效其 PAH 排放係數。

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. 環境保護署，“油品品質對車輛排放污染物之影響研究-柴油品質對引擎排放污染物之影響”，EPA-85-1401-09-52，(1996).
2. 交通部統計處編，“中華民國交通統計月報-九十二年六月”，(2003)
3. Leppard, W. L.; Painter, L. J.; Reuter, R. M.; Rippon, B. H.; Rutherford, J. A., "Gasoline Reformulation and Vehicle Technology Effects on Emissions - The Auto/Oil Air Quality Improvement Research Program", SAE Paper 952509 (1995).
4. 陳峰毅，“不同油品對機車引擎排放多環芳香烴特徵之影響”南台科技大學化學工程系碩士論文，九十二年七月(2003).
5. Mi, H. H., et al., "Effect of the Gasoline Additives on PAHs Emission", Chemosphere, Vol. 36, No. 9, pp.2031-2041 (1998).
6. Nisbet, C. T., "Toxic Equivalency Factors (TEFs) for Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)", Reg Toxicol Pharmacol, Vol 16, pp. 290~300, 1992.

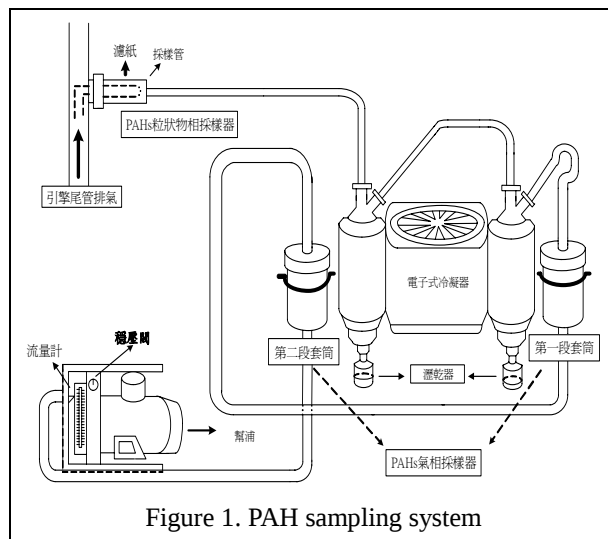


Figure 1. PAH sampling system

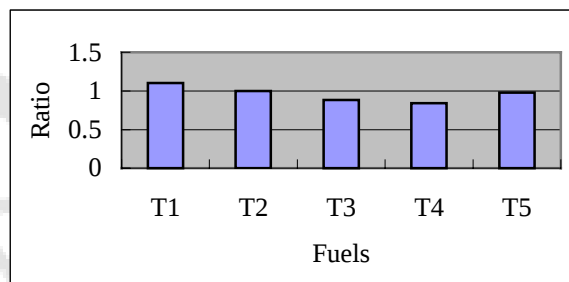


Figure 2. The ratio of total-PAH concentration by 92-LFG and 95-LFG adding isooctane to 92-LFBG and 95-LFBG engines.

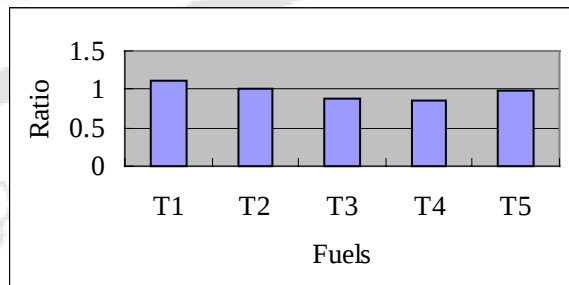


Figure 3. The ratio of total-PAH emission factors by 92-LFG and 95-LFG adding isooctane to 92-LFBG and 95-LFBG engines.

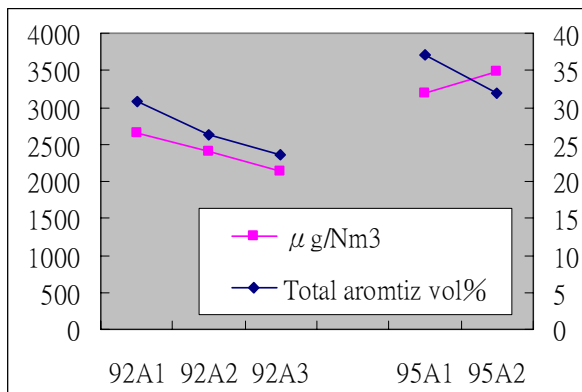


Figure 4. The correlation of total-PAH concentrations by five motor engines to aromatic content in five fuels.

Table 1. Specifications for tested motor fuels.

Specifications	無鉛汽油							ASTM
	(92 LFG)	(95 LFG)	92A1	92A2	92A3	95A1	95A2	
Density @ 15°C (g/mL)	Report		0.7386	0.7425	0.729	0.7483	0.7425	D5002
Octane No.(ROM)	92	95	93.1	93.8	94.5	95.1	96.1	D2699
Color	Blue	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Visual
RVP@ 37.8 °C (KPa)	61.3		53.0	49.0	44.8	53.8	47.6	D5191
氧化穩定性:	240							D525
含膠量 mg/100mL ,	4		2	2.6	2.6	3.8	3.4	D381
蒸餾溫度(°C)	---		37.8	38.5	39.5	36.7	38.3	D86
10 Vo1.%	70		55.1	60.0	63.1	55.1	60.2	D86
50 Vo1.%	121		100.3	97.9	98.9	100.3	101.6	D86
90 Vo1.%	190		163.4	157.8	151.6	163.4	161.0	D86
End point	225		208.8	203.8	202.6	208.8	209.4	D86
蒸餾殘餘:Vo1.%	2		1.3	1.4	1.4	2	1.4	D86
含苯量: vo1.%	1		0.28	0.33	0.29	0.28	0.23	D3606
Aromatics	---		30.7	26.3	23.5	37.0	32.2	D4420

Table 2. Mean PAHs concentrations ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$) in engine exhaust (n=3) operated using five gasolines.

PAHs	Tested Fuels				
	92A1	92A2	92A3	95A1	95A2
Nap	2170	1590	1570	2550	2830
AcPy	394	593.	423	444	466
Acp	17.7	28.1	22.5	28	27.9
Flu	13.8	39.0	29.4	31.2	8.89
PA	13.1	43.8	22.0	46.1	47.78
Ant	7.16	11.6	7.82	11.2	12.6
FL	6.71	20.8	10.8	17.7	219
Pyr	27.2	45.8	33.9	42.3	55.0
CYC	8.26	28.3	11.4	3.7	6.38
BaA	0.34	1.15	0.68	1.21	1.35
CHR	1.52	1.52	1.42	0.76	0.76
BbF	0.11	0.34	0.32	0.82	1.91
BkF	0.16	0.48	0.40	0.42	0.86
BeP	0.18	0.42	0.33	0.59	0.76
BaP	0.15	1.03	0.77	1.47	1.18
PER	0.15	0.28	0.14	0.19	0.06
IND	0.03	0.26	0.18	0.74	0.88
DBA	0.11	0.14	0.72	0.08	0.17
BbC	0.004	0.004	0.004	3.06	2.95
BghiP	0.72	1.29	0.82	0.23	0.78
COR	0.43	1.05	1.18	2.51	2.79
Total	2660	2410	2130	3180	3690

Table 3. Mean BaPeq concentrations ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$) in engine exhaust (n=3) operated using five gasolines.

TEF	Tested fuels				
	92A1	92A2	92A3	95A1	95A2
TFE=0.001	2.64	2.36	2.11	3.16	3.46
TFE=0.01	0.09	0.14	0.10	0.12	0.14
TEF=0.1	0.05	0.21	0.16	0.32	0.50
TEF=1	0.21	1.15	1.49	1.49	1.35
Total	2.99	3.86	3.86	5.09	5.45

Table 4. Mean PAHs Emission Factors ($\mu\text{g}/\text{L-Fuel}$) in engine exhaust (n=3) operated using five gasolines.

PAHs	Tested Fuels				
	92A1	92A2	92A3	95A1	95A2
Nap	23580	13660	14810	29600	23900
AcPy	4150	4810	3590	5570	3900
Acp	181	222	184	335	230
Flu	125	281	209	471	72.8
PA	109	303	144	525	350
Ant	58.9	82.9	52.6	121	92.5
FL	53.7	145	69.8	187	154
Pyr	213	336	226	438	391
CYC	60.3	197	71.9	35.8	48.1
BaA	2.63	8.34	4.75	11.5	9.66
CHR	10.4	11.3	9.17	8.68	6.15
BbF	0.75	2.27	2.08	10.9	12.7
BkF	0.66	3.04	2.58	3.34	5.92
BeP	0.64	3.09	2.10	7.61	5.25
BaP	0.83	6.91	4.92	17.7	8.27
PER	1.14	1.58	0.97	1.61	0.50
IND	0.21	1.83	1.14	7.69	5.97
DBA	1.02	1.59	4.75	1.24	1.34
BbC	0.05	0.04	0.03	31.6	22.0
BghiP	5.62	10.7	5.60	3.12	6.65
COR	3.67	7.85	7.65	25.83	20.9
Total	28560	20100	19400	37400	29200

Table 5. Mean BaPeq emission factors ($\mu\text{g}/\text{L-Fuel}$) in engine exhaust (n=3) operated using five gasolines.

毒性當量濃度	Tested Fuels				
	92A1	92A2	92A3	95A1	95A2
TFE=0.001	28.4	19.8	19.2	37.1	29.0
TFE=0.01	0.75	1.05	0.67	1.33	1.05
TEF=0.1	0.43	1.55	1.05	3.35	3.42
TEF=1	1.85	8.49	9.67	19.0	9.61
Total	31.4	30.8	30.6	60.7	43.1