

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

車用汽油中替代含氧添加劑種類及其含量對汽油引擎排放  
多環芳香烴化合物之影響

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2211-E-041-018-

執行期間：92年08月01日至93年07月31日

執行單位：嘉南藥理科技大學環境工程與科學系(所)

計畫主持人：米孝萱

計畫參與人員：游育欣 陳孝昇

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 11 月 1 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 92-2211-E-041-018

執行期限：92 年 8 月 1 日至 93 年 7 月 31 日

主持人：米孝萱

嘉南藥理科技大學環境工程與科學系

計畫參與人員：游育欣、陳孝昇

嘉南藥理科技大學環境工程與科學系

## 一、中文摘要

本研究主要選用三種含氧添加劑(MTBE、TAME 及乙醇)，各別添加 3vol% 及 10vol% 於標準 95 無鉛基礎汽油中，藉以了解油品中不同含氧添加劑及其添加含量對於汽油引擎燃燒排放多環芳香烴化合物(PAHs)之影響，作為未來替代含氧添加劑 MTBE 的參考。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 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，以了解添加不同的含氧添加劑對於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。

結果顯示在不同引擎運轉條件下，添加 MTBE 的油品較其它二種添加劑所排放之總 PAHs 濃度少。而除了 TAME 外，添加 10vol% 的含氧劑較添加 3 vol% 所排放的總 PAHs 有明顯的減少，這對於汽油引擎所排放之總 PAHs 排放係數也是相同的情況。在三種不同添加劑之總 PAHs 排放係數，以添加 3% 的乙醇在惰轉情況下為最高，其值高達 73859 $\mu$ g/L-Fuel，而添加 10% 的 MTBE 在 30km/hr 下所排放之 PAHs 為最少，只有 484 $\mu$ g/L-Fuel。對於 PAHs 中致癌性最高的 BaP<sub>eq</sub> 及 DBA 來看，除了 TAME 外，含氧量的增加有助於總毒性當量濃度的削減，而高毒性當量之 PAHs 在總排放量上佔了很高的比例，這個結果顯示其毒性當量是不容忽視的。

**關鍵詞：**含氧添加劑、多環芳香烴化合物、第三戊甲基醚、乙醇。

### 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, 95-leadfree base gasoline (95-LFBG) were used as base power-fuel, which were premixed with 3 Alternative Oxygenated Additives (MTBE, TAME, and Alcohol) in different fraction by volume (3% and 10%). The engine was simulated for the idling condition and for the cruising speeds, 30 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.

The effect of MTBE content on PAH emission concentration and factor in 95-LFBG engine is lowest than TAME and alcohol. It is obvious that increase the oxygen content will decrease the PAH

emission, however, alcohol may not be the better oxygenated additives than TAME and MTBE on single-cylinder motor engines.

**Keywords:** Oxygenated Additives, TAME, PAHs, Motor Engines

## 二、緣由與目的

我國環保署有鑒於車用油品開放自由競爭可能引起市場油品品質良莠不齊之狀況，於民國九十一年底針對汽柴油成分與性能標準加以修正，並計畫於九十六年起修正及增加成分標準管制項目，其中包含增加含氧量及管制芳香烴的含量。根據過去研究顯示油品品質提昇/改善對整體降低汽油引擎排放空氣污染物為相當重要的一環，而油品研發受到國際環保趨勢的影響也朝向提高燃燒效率與降低污染排放量而努力，但對於微量有害空氣污染物之排放，除影響環境空氣品質外，其危害環境與人體健康的潛能更值得關切<sup>(1)</sup>。

含氧添加劑為近來多受重視之研究議題，其中較重要的取代添加劑-甲基第三丁基醚(MTBE)，由於儲槽老舊滲漏以致污染地下水，USEPA 首先制訂油槽法令以管理防止漏油及測漏，禁用 MTBE 已成為未來之管制目標，我國環保署近年來亦展開 MTBE 禁用之相關研究。然而眾多之替代含氧添加劑中，就醇類(alcohols)與醚類(ethers)相較之研究發現<sup>(2)</sup>，相對於添加 MTBE 燃料而言，含乙醇燃料可減少 Air Toxics 排放 2%，減少 CO 排放 10%，但卻增加排放 NO<sub>x</sub> 14%、THC 為 10% 及臭氧形成潛勢約 9%。而第三戊甲基醚(Tertiary Amyl Methyl Ether, TAME) 被公認為替代機會較高的含氧添加劑，因此本研究針對此兩款汽油替代含氧添加劑不同比例之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探討，並對其替代性與法規於未來油品進行相關項目管制之策略時，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 轉速下進行操作，模擬之行車狀態分別為怠速惰轉、30 km/hr

之操作狀態。

## 2. 燃料油品

本研究係探討標準汽油 95-LFBG 與不同含氧添加劑(MTBE、TAME 及乙醇)在不同比例(3%及 10%)摻合以進行單汽缸引擎對其廢氣中 PAHs 排放之影響。

## 3. 機車廢氣採樣設備<sup>(3)</sup>

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<sup>(3)</sup>

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. 引擎排放之 PAHs 濃度

在添加三種不同添加劑之油品，對於機車引擎排放廢氣中，其個別 PAHs 及總 PAHs 平均濃度如 Table1 所示。本研究測試之引擎排放廢氣之中，大多以低分子量之 Nap、AcPy 濃度最高，而平均 Nap 就約佔總排放量的一半。其中以添加 3% 的乙醇及 10% 的 TAME 在 30km/hr 轉速下引擎產生之 Nap 濃度最高，各別為 6547 及 6265  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ，而 MTBE 引擎產生之 Nap 濃度平均下來為最低的，且其添加 10% 的含量較添加 3% 所產生的 Nap 減少許多。在 MTBE 及 TAME 引擎產生高環數的 COR 在總排放量也具有相當的排放量，且在二種比例下高轉速(30km/hr)所排放 COR 的量皆較怠速轉下高(如 Table1)，尤其以 TAME 所排放之 808 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  為最高。而在比較不同轉速下，三種添加劑在不同添加量所產生總 PAHs 排放之比較如 Fig.2 所示，在怠速轉下，含氧量的增加會使排放之總 PAHs 減少，在轉速 30km/hr 下也有相似的情況，只有 TAME 會因高含氧添加量而使排放總 PAHs 量增加，且可看出不論在何種情況下，MTBE 所排放之總 PAHs 皆較其它二種含氧添加劑為最低。

### 2. 引擎排放之 BaP<sub>eq</sub> 當量濃度

根據 Nisbet 之毒性當量係數<sup>(4)</sup>，將機車引擎排放廢氣排放濃度計算後表列於 Table2 中，以表示不同毒性當量係數。在三種不同添加劑引擎排氣中以添加 10% 之 MTBE 及乙醇所排放之總 BaP<sub>eq</sub> 值最低，為 10.3 及 9.01 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ，而添加 10% TAME 所放 55.0 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  為最高。在不同轉速及不同含氧量下所排放總 BaP<sub>eq</sub> 之比較圖呈現於 Fig.3，二圖比較可看出除了 TAME 外，

其它含氧添加劑有相同的趨勢，含氧量的增加將會減少總 BaP<sub>eq</sub> 的濃度，而比較不同轉速下，除了添加 3% MTBE 外，其它皆呈現出在轉速 30km/hr 時之總 BaP<sub>eq</sub> 濃度較怠速轉(0km/hr)高，只有 3% MTBE 會減少。

### 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 3 所示。機車引擎排放廢氣中之 PAHs 以 Nap、AcPy 及 COR 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 3% 乙醇在轉速 0 及 30km/hr 引擎，為 65285、53076 $\mu\text{g}/\text{L-Fuel}$ ，佔其總 PAHs 排放量之 88.4%、93.6%，最低為添加 10% 之 MTBE。於結果中發現，增加含氧添加量大多能有效降低總 PAHs 之排放係數。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<sup>(5)</sup>。

以個別 PAHs 之毒性當量係數結果顯示 Table4，在三種含氧添加劑之燃油機車引擎排氣中以添加 10% 之乙醇與 MTBE 引擎所排放之總 BaP<sub>eq</sub> 值最低，分別為 105、138 $\mu\text{g}/\text{L-Fuel}$ ，其次為添加 3% TAME 引擎之 142 $\mu\text{g}/\text{L-Fuel}$ ，而添加 10% TAME 引擎之 634 $\mu\text{g}/\text{L-Fuel}$  為最高。然而在 MTBE 及 TAME 對於毒性當量較高之 PAH 而言，高含氧量油品卻呈現增加排放的趨勢，值得注意。

## 五、結論與建議

本研究之主要目的在於以不同含氧添加劑及含氧量可能對汽油引擎排放多環芳香烴化合物之影響進行研究。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 3% 乙醇及 10% TAME 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. 不論在何種條件下，MTBE 所排放之總 PAHs 濃度皆較其它二種含氧添加劑為最低。
3. 對於排氣中 PAHs 之毒性當量濃度及其排放係數而言，除 TAME 外，其含氧量的增加將會減少總 BaP<sub>eq</sub>。

## 六、計畫成果自評

本研究之研究成果均達成預期之目標，寄送國際期刊之論文初稿亦已完成。

## 七、參考文獻

1. Kadam, K. L.; "Environmental benefits on a life cycle basis of using bagasse-derived ethanol as agasoline oxygenate in India", Energy Policy, Vol. 30, pp. 371-384 (2002).

- U.S.EPA, "Assessment of potential Health Risks of Gasoline Oxygenated with MTBE", EPA600-R-93-206, (1993).2.
- 陳峰毅, "不同油品對機車引擎排放多環芳香煙特徵之影響" 南台科技大學化學工程系碩士論文, 九十二年七月(2003).
- Nisbet, C. T., "Toxic Equivalency Factors (TEFs) for Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)", Reg Toxicol Pharmacol, Vol 16, pp. 290~300, 1992.
- Mi, H. H., et al., "Effect of the Gasoline Additives on PAHs Emission", Chemosphere, Vol. 36, No. 9, pp.2031-2041 (1998).

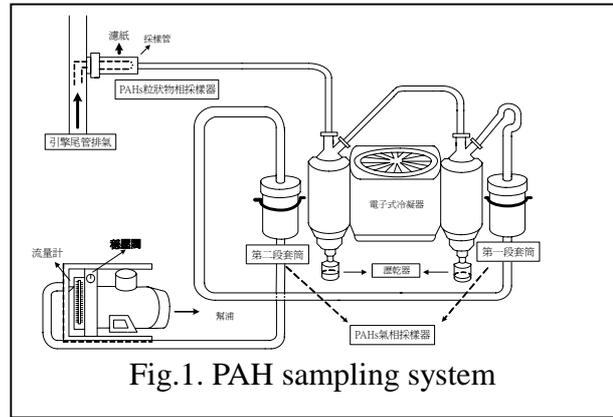
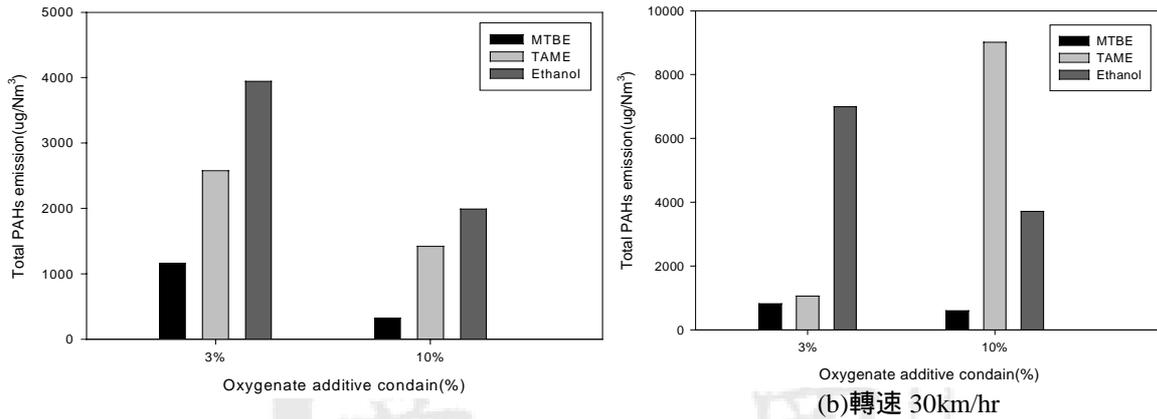


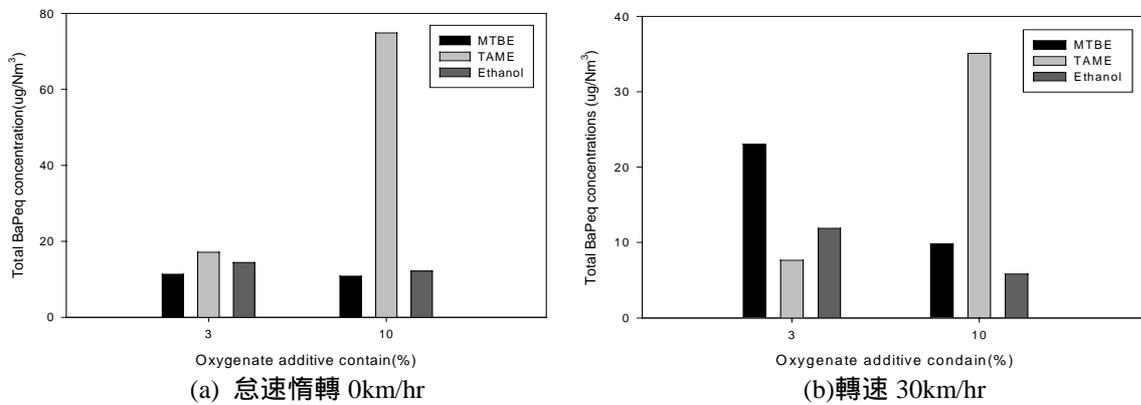
Fig.1. PAH sampling system



(a) 怠速情轉 0km/hr

(b) 轉速 30km/hr

Fig.2 個別含氧添加劑在不同添加量所排放之總 PAHs 濃度



(a) 怠速情轉 0km/hr

(b) 轉速 30km/hr

Fig.3 個別含氧添加劑在不同添加量所排放之總 BaPeq 濃度

Table 1. Mean PAHs concentrations ( $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ) in engine exhaust(n=3)

		Tested fuels											
相對時速	0 km/hr ( 隋轉 )			3 0 km/hr			0 km/hr ( 隋轉 )			3 0 km/hr			
添加劑	MTBE	TAME	Ethanol										
添加量	3%	3%	3%	3%	3%	3%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	
PAHs 位	$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$												
	$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$												
Nap	483	2389	3486	354	78.1	6547	30.2	311	1885	61.5	6265	3199	
Acpy	21.0	79.9	225	20.5	184	137	78.4	203	42.5	103	691	215	
Acp	3.22	6.99	22.4	25.4	15.9	11.3	6.62	16.3	3.78	8.77	61.9	22.5	
Flu	72.4	10.2	45.3	26.4	24.1	20.3	10.1	19.8	5.98	12.0	142	51.9	
PA	95.1	9.31	33.5	6.22	21.9	22.7	15.8	18.9	9.06	14.8	161	52.8	
Ant	21.5	2.16	7.45	16.3	6.01	5.29	3.69	4.07	2.31	3.87	48.2	18.2	
FL	54.7	5.65	8.99	15.0	12.2	6.96	12.6	15.4	4.30	11.0	65.2	17.9	
Pyr	101	10.0	15.6	24.1	20.9	9.90	24.7	29.8	6.89	18.4	122	28.2	
CYC	115	12.6	29.3	11.9	20.3	4.51	32.4	123	5.75	12.0	271	11.2	
BaA	6.03	2.05	2.32	4.00	4.35	2.54	3.34	5.64	1.69	3.70	11.6	3.41	
CHR	4.85	1.57	1.83	2.96	3.44	1.85	2.63	4.85	1.21	2.96	9.93	2.53	
BbF	3.98	1.53	1.87	3.40	4.54	2.38	2.41	7.34	1.34	3.36	13.2	3.15	
BkF	3.37	1.32	1.58	2.14	2.83	1.97	2.12	6.38	1.06	2.19	11.7	2.06	
BeP	9.36	2.78	4.27	6.56	10.8	4.90	5.74	21.3	2.08	5.85	38.6	5.27	
BaP	6.47	1.92	2.83	4.68	7.31	3.33	3.60	14.5	1.59	4.47	26.3	3.79	
PER	4.94	1.99	2.55	6.49	6.29	3.40	4.00	8.53	1.61	4.57	14.4	3.71	
IND	8.05	2.38	3.38	9.85	18.9	7.61	4.73	23.3	1.79	9.75	41.5	6.18	
DBA	1.38	1.07	1.10	2.17	2.59	1.85	1.19	1.43	1.02	2.22	2.34	1.79	
BbC	5.36	2.36	2.40	4.96	4.96	3.42	2.43	6.04	1.85	4.98	10.3	3.67	
BghiP	28.8	4.82	7.40	42.4	108	30.4	14.7	119	2.31	42.6	205	12.9	
COR	114	26.3	38.8	227	494	165	57.9	459	7.59	261	808	45.3	
Total	1164	2576	3944	817	1051	6993	319	1418	1991	594	9020	3711	

Table 2. Mean BaP<sub>eq</sub> concentrations ( $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ) in engine exhaust(n=3)

		Tested fuels					
添加量	3%			10%			
添加劑	MTBE	TAME	Ethanol	MTBE	TAME	Ethanol	
TEF=0.001	0.83	1.70	5.40	0.37	4.71	2.80	
TEF=0.01	0.66	0.70	0.32	0.41	2.25	0.23	
TEF=0.1	8.37	3.54	2.87	3.80	25.7	1.88	
TEF=1	7.35	6.44	4.55	5.74	22.3	4.09	
Total	17.2	12.4	13.1	10.3	55.0	9.01	

Table3. Mean PAHs Emission Factors ( $\mu\text{g/L-Fuel}$ ) in engine exhaust (n=3)

相對時速	Tested fuels											
	0 km/hr ( 隋轉 )			3 0 km/hr			0 km/hr ( 隋轉 )			3 0 km/hr		
	MTBE	TAME	Ethanol									
添加劑	3%	3%	3%	3%	3%	3%	10%	10%	10%	10%	10%	10%
添加量	$\mu\text{g/L-Fuel}$											
PAHs 位												
Nap	9239	46004	65285	2861	630	53076	580	5989	36299	496	49652	25838
Acpy	403	1538	4210	166	1486	1108	1505	3916	819	832	5474	1736
Acp	61.6	135	420	205	128	91.7	127	314	72.8	70.7	490	182
Flu	1385	196	849	213	194	165	194	382	115	96.7	1124	419
PA	1820	179	627	50	176	184	303	364	175	119	1275	426
Ant	411	41.5	140	132	48.5	42.9	70.9	78.4	44.4	31.2	382	147
FL	1047	109	168	121	98.3	56.4	242	296	82.9	89.1	517	144
Pyr	1942	192	293	194	169	80.3	475	574	133	148	968	228
CYC	2195	242	549	96.3	164	36.6	623	2366	111	96.7	2148	90.7
BaA	115	39.5	43.5	32.3	35.0	20.6	64.2	109	32.5	29.8	91.8	27.5
CHR	92.8	30.2	34.4	23.9	27.7	15.0	50.6	93.4	23.3	23.8	78.7	20.5
BbF	76.1	29.5	35.0	27.5	36.6	19.3	46.3	141	25.7	27.1	104	25.4
BkF	64.6	25.4	29.6	17.3	22.8	16.0	40.8	123	20.5	17.6	92.4	16.7
BeP	179	53.5	79.9	53.0	86.8	39.8	110	410	40.1	47.1	306	42.5
BaP	124	37.0	53.0	37.8	58.9	27.0	69.2	280	30.7	36.1	208	30.6
PER	94.5	38.3	47.7	52.4	50.7	27.5	76.8	164	31.1	36.8	114	30.0
IND	154	45.7	63.4	79.6	152	61.7	90.8	449	34.5	78.6	329	49.9
DBA	26.3	20.6	20.7	17.5	20.9	15.0	22.9	27.6	19.6	17.9	18.5	14.5
BbC	102	45.4	44.9	40.0	40.0	27.7	46.7	116	35.6	40.2	81.4	29.7
BghiP	552	92.8	139	342	867	247	282	2282	44.6	343	1625	104
COR	2191	506	727	1834	3984	1335	1111	8835	146	2106	6401	366
Total	22275	49599	73859	6596	8475	56692	6131	27309	38335	4784	71479	29968

Table4. Mean BaP<sub>eq</sub> emission factors ( $\mu\text{g/L-Fuel}$ ) in engine exhaust (n=3)

添加量	Tested fuels					
	3%			10%		
	MTBE	TAME	Ethanol	MTBE	TAME	Ethanol
TEF=0.001	11.9	27.9	64.4	4.30	43.4	33.6
TEF=0.01	8.92	6.24	3.68	4.80	26.3	2.33
TEF=0.1	143	39.6	43.7	55.7	298	21.7
TEF=1	103	68.7	57.8	73.0	267	47.6
Total	266	142	170	138	634	105