

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

## 醇化汽油對車用汽油引擎排放多環芳香烴化合物及其毒性 當量之影響

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC94-2211-E-041-007-

執行期間：94 年 08 月 01 日至 95 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：張鴻龍，施俊宏

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 95 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

計畫名稱：醇化汽油對車用汽油引擎排放多環芳香烴化合物及其毒性當量之影響

計畫編號：NSC 94-2211-E-041-007

執行期限：94 年 8 月 1 日至 95 年 7 月 31 日

主持人：米孝萱

計畫參與人員：張鴻龍 施俊宏

嘉南藥理科技大學環境工程與科學系

嘉南藥理科技大學環境工程與科學系

### 中文摘要

受到全球石化燃料日漸枯竭之可能情況，與國際環保要求日漸趨嚴，發展節能與降污之燃料種類，在過去廿年的油品改善與研發均有長足之進步，車輛引擎替代燃料之使用目的主要在於提高燃料之熱效率及降低車輛空氣污染物之排放。而根據過去研究結果顯示，都會地區移動性污染源密集排放有害性空氣污染物。

本研究探討使用為市售 95 無鉛汽油(G95)與九五無鉛汽油摻配 3% 之酒精汽油(E3)兩種不同燃料汽油引擎排放空氣污染物特性。測試車輛共五部，分別符合我國環保署規範之第二、三期環保標準之車輛，以 FTP-75 及 HWFET 之運轉形態於實車動力計上進行測試。排放廢氣經稀釋道稀釋後，除量測法定污染物 (CO、THC、NOx、PM) 外，並採集排放廢氣中之多環芳香烴化合物 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)，以探討汽油引擎使用 G95 與 E3 兩種燃料對傳統法定污染物及 PAHs 排放與致癌潛勢之影響。研究結果顯示，測試車輛使用 G95 燃料，排放濃度為 331.7~4866 ug/Nm<sup>3</sup>，使用 E3 之排放濃度 70.9~6210.4 ug/Nm<sup>3</sup>。而在 FTP-75 狀態下 Toyota、Volvo 和 Suzuki 使用 E3 燃料之排放係數 (mg/km)，較使用 G95 燃料分別增加約 80%、40% 和 60%。只有 Nissan 呈現減量約 96%。將 PAHs 排放係數經毒性當量係數 (Toxic Equivalency Factors, TEFs) 轉換為 BaPeq 排放係數後，就 Toyota 使用 E3 燃料排放濃度增量最多，但就 BaPeq 排放係數反而減少。

在 HWFET 狀態下，使用 E3 燃料之排放係數 (mg/km)，較使用 G95 燃料只有 Suzuki 車輛呈現增加約為 180%，其他車輛呈現少量削減。

### Abstract

Oxygenates commonly used include various alcohols and aliphatic ethers to satisfy the oxygen

content in the gasoline specification by EPA. However, for the suggested carcinogenicity, MTBE was or will be prohibited to use as gasoline oxygenated additives in USA and the other countries in the world. In order to decrease air pollutants emission from the exhaust of motor vehicles and increase the combustion efficiency, legislation were enacted by EPA in Taiwan and other countries to find safer additives in gasoline fuel to reduce CO, NOx, and other toxic pollutants. The major potential alternatives to MTBE are oxygenated emulsified additives which is a surfactant blended with water to form emulsion gasoline. The purpose of this research is to investigate the effect of 95-leadfree gasoline (95-LFG) and E3 on gaseous pollutants including CO, NOx, HC, PAH and particle-bound PAH emission from five 4-stroke passenger cars respectively, operated on a dynamometer under FTP-75 and Highway transient mode. Twenty-one individual PAHs will be analyzed by a gas chromatography/mass spectrometer (GC/MS). In this study, E3 would emit more total PAHs concentration than 95-LFG engines did, however, BaPeq will be depleted by using E3 gasoline engines under FTP-75 modes. However, for the transient mode of highway, a quite small depletion for 4 various cars, only one cars would raise its emission PAH factors.

### 二、緣由與目的

以乙醇燃料做為燃料在世界許多國家得以迅速發展，美國醇化汽油消費量預計將達 550 萬噸。南美洲之巴西去年消費量約 970 萬噸，占全國汽油消費量的 43%，今年將超過 1000 萬噸，巴西不僅是目前世界上唯一不使用純汽油做汽車燃料的國家，也是世界上最早通過立法手段強制推廣乙醇汽油的

國家。早在 1931 年，巴西政府就頒布法令，規定在全國所有地區銷售的汽油必須添加 2~5% 的無水酒精。此後，政府又陸續頒布法令提高添加無水酒精的比例。1966 年提高到 10%，1981 年提高到 20%，1993 年提高到 22%，2002 年將上限提高到 25%。目前，巴西乙醇汽油中的酒精比例是世界上最高的。美、巴等國推行燃料乙醇給國家帶來了巨大綜合收益。目前，歐盟為解決農產品過剩問題，也在積極發展車用醇化汽油，且使用量呈明顯上升趨勢。

車輛引擎排放空氣污染物除影響環境空氣品質外，微量有害空氣污染物之排放其危害環境與人體健康的潛能更值得關切[Vinuesa et al., 2003; Brož et al., 2000; Marsh et al., 1999; Vainiotalo et al., 1999; Bennett et al., 1996]。而根據過去研究結果顯示[Mi et al., 2001; Muller et al., 1998; Nielsen, 1996]，都會地區移動性污染源密集排放有害性空氣污染物，單獨以多環芳香烴化合物(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)對人體因吸入而導致引起肺癌的年平均風險約為百萬分之五以上。在此時全球對於內燃機引擎仍依賴甚深且汽油油耗量仍呈現成長的趨勢下，逐年增加環境污染負荷導致潛在不利人體健康風險亦隨之提高[Martin et al., 2002; Mi et al., 2001]。

然而，使用醇化汽油最大的好處是減少環境污染，使用醇化汽油的汽車可降低一氧化碳排放量 20~30%，降低二氧化氮排放量 25% 左右，還可減少汽車尾氣中其它有害物質的排放量。醇化汽油被應用已有很長一段時間，相關之排氣污染研究仍持續進行[Harrenstein et al., 1979; Bata et al., 1989; Reuter et al., 1992; Black et al., 1998]。

Bishop et al., (1991)即利用遙測技術針對醇化汽油引擎於道路側檢測 CO 與 HC，發現可高達 50% 之減量效果。Leong et al. (2002)等利用 E10 與 E15 對 16 種汽車引擎排放 VOCs 進行研究顯示，添加乙醇之汽油引擎其排放之 benzene 及 toluene 及 m-xylene 均為明顯減量之現象，但對 formaldehyde 及 acetaldehyde 則不減反增。Schifter et al. (2001)亦曾進行相關研究顯示，不同乙醇之添加比例對污染物排放減量之趨勢並未隨添加比例增加而減少，最佳化摻混條件可藉

由污染排氣實驗結果加以驗證。Hsieh et al. (2002)則以汽車引擎於不同運轉條件及負荷下觀測不同乙醇添加比例(E0, E5, E10, E20, E30)對汽車引擎性能之影響，同時引擎污染排放呈現 CO 與 HC 之排放量約可減少 10~90% 及 20~80%，CO<sub>2</sub> 則增加約 5~25%，對 NO<sub>x</sub> 而言，主要是引擎操控條件為影響因子，與添加比例無關。

理論上含氧添加劑對車用汽油引擎排放空氣污染物之影響多為減量排放之結果，但對 PAH 及其毒性當量濃度之相關研究卻鮮少提及。綜合而言，醇化汽油對 CO 及 HC 的確具有相當大的減污現象，但同時也對醛酮類之碳氫化合物產生相當大之生成潛勢，在兼顧節能與減污的雙重優勢下，台灣地區車種條件複雜，因此不同車用汽油引擎排氣之狀況與醇化汽油之關聯就更有必要進行相關研究。

### 三、研究方法與設備

#### 1. 實驗油品

使用之汽油引擎燃料用油，以基礎無鉛汽油(Base Leadfree Gasoline, BLFG)摻配不同比例之乙醇製成醇化汽油以作為實驗用油。為市售 95 無鉛汽油(G95)與九五無鉛汽油摻配 3% 之酒精汽油(E3)進行測試工作，油品之規格資料與分析結果如表 1 所示。

#### 2. 測試車輛

本研究所選用之測試車輛共五部，分別符合我國環保署規範之第二、三期環保標準之車輛，且涵蓋國產車與進口車種，測試車輛之基本資料如表 2 所示。

#### 3. 引擎操控條件

本研究工作內容係以目前台灣地區汽油引擎車輛，分別依「汽油車測試程序與測試方法」如圖 1 分別使用 95 無鉛汽油及 E3 酒精汽油各進行五車次行車型態測定之廢氣排放檢測。

#### 4. 機車廢氣採樣設備

車用引擎之廢氣採集系統(如圖 2 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。

### 5.PAHs 分析方法

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. 本測試選用五款分別符合不同環保法規排氣標準之車種，於動力計以行車型態測定排放尾氣中 PAHs 之排放係數。PAHs 屬半揮發性有機物，具較高之光化學反應潛能，汽車引擎排放污染物常以排放係數(Emission Factor)為單位，排放係數表示方法可以行駛距離之單位里程污染排放係數來表示，如 mg/km，亦可以車輛之用油為基準計算之單位油耗污染排放係數，如 mg/L-Fuel 來表示。

2. 汽油引擎車輛使用市售九五無鉛汽油與 E3 酒精汽油在 FTP-75 行車型態測定條件下，PAHs 之排放濃度、排放係數和 BaPeq 結果如表 3~4 及圖 3 所示。以四種車輛使用市售九五無鉛汽油與 3% 酒精汽油 (E3) 之 PAHs 排放係數削減率中，FTP 全程以 #4 Nissan 之削減率最高，其餘之車輛呈現增量的效果。以兩種相近之二期車輛其平均削減率約為 78.2%，顯示不同車種與車齡影響其 PAHs 污染物之排放特徵有相當大之差異。

3. 汽油引擎車輛使用市售九五無鉛汽油與 E3 酒精汽油在高速行駛狀態測定條件下，PAHs 之排放係數結果如表 5 及圖 4 所示。以五種車輛使用市售九五無鉛汽油與 3% 酒精汽油 (E3) 之

PAHs 排放係數削減率中，HWFET 以 #3 Suzuki 呈現增長效果，其餘之車輛呈現減量的效果。就 FTP 和 HWFET 之間可觀之，在高速行駛狀態下酒精汽油的效果較明顯。

4. 行車型態測定之法規污染物中，以 CO 與 THC 與 PAHs 較具關連性，因此就不同車種使用不同燃油型態之排放特性進行分析發現(如圖 5~6 所示)，市售 95 汽油之 PAHs 對 CO 與 THC 的相關性較差，對酒精汽油 (E3) 的相關性較佳。由於研究工作所採集的數據相當有限，此部份的相關性仍需進一步加以分析與討論。

### 五、結論與建議

本實驗之目的在於，期待能從 3% 酒精汽油中找出可以使機車引擎排放(PAHs)之特徵，以探討了解酒精汽油對於減少空氣污染成效之目的。

研究之結果如下說明：

1. 對於車輛使用 E3 之燃料，在 FTP-75 狀態下並不是每一種車輛都呈現削減，研究結果顯示第三期新車較適用 E3 酒精汽油。
2. 對於車輛使用 E3 之燃料，在 HWFET 狀態下只有 Suzuki 呈現增量現象，因此究其原因油品中添加酒精 3% 提升油品中含氧量，含氧量被公認有助於燃燒效率提高，而減少不完全燃燒的空氣污染物，在高速運轉下方能使酒精展現其效果。
3. 整體而言，酒精汽油對排放濃度和排放係數是呈現增量的效果，就 BaPeq 排放係數並無呈現正相關，因此酒精汽油有助於降低毒性當量。
4. 法定污染物對 PAHs 之排放無法看出其線性相關特性。
5. 總歸此次研究只是對酒精汽油初步了解其特性，但就實際運用仍需深入探討。

### 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. Conference on Atmospheric Science and Applications to Air Quality, pp.149, Taipei, Taiwan (2000).

2. Douaud, A., "Tomorrow's Engines and Fuels", *Hydrocarbon Processing*, pp.58 (1995).
3. Hsieh, W. D.; Chen, R. H.; Wu, T. L.; Lin, T. H.; "Engine performance and pollutant emission of an SI engine using ethanol-gasoline blended fuels" *Atmospheric Environment*, Vol. **36**, pp.403-410 (2002).
4. Leong , S. T.; Muttamara, S.; Laortanakul, P.; "Applicability of gasoline containing ethanol as Thailand's alternative fuel to curb toxic VOC pollutants from automobile emission", *Atmospheric Environment.*, Vol. **36**, pp.3495-3503 (2002).
5. Nielsen, T., "Traffic Contribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Center of a Large City", *Atmospheric Environment*, Vol. **30**, No. 20, pp. 3481-3490 (1996).
6. Mi, H. H, Lee, W. J., Tsai, P. J., Chen, C. B., "A Comparison on the Emission of PAHs and Their Corresponding Carcinogenic Potencies from a Vehicle Engine Using Leaded and Lead-free Gasoline", *Environmental Health Perspective*, Vol. **109**, pp.1285-1290 (2001).
7. Mi, H. H., "PAH Emission from a 98-Leadfree Gasoline Powered Engine", The Proceeding of 7<sup>th</sup> International
8. Muller, J. F; Hawker, D. W.; Connell, D. W., "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmospheric Environment of Brisbane, Australia", *Chemosphere*, Vol. **37**, No. 7, pp. 1369-1384 (1998).
9. Schifter, I.; D'iaz, L.; Vera, M.; Guzman, E.; Salinas, E. L.; "Fuel formulation and vehicle exhaust emissions in Mexico", *Fuel.*, Vol. **83** , pp 2065-2074 (2004).



表 1. 測試車輛使用汽油之規格資料

檢測項目	汽油種類		試驗方法
	95 無鉛汽油(G95)	酒精汽油(E3)	
密度@15.5 C (kg/L)	0.7554	0.7688	ASTM D4052
研究法辛烷值 (RON)	95.5	96.1	ASTM D2699
雷氏蒸汽壓 (kPa )	52.4	52.1	ASTM D5191
成份分析	Paraffines (Vol%)	41.96	42.36
	Oleffines (Vol%)	9.59	6.83
	Naphthenes (Vol%)	5.24	4.47
	Aromatics (Vol%)	33.94	43.5
	Benzene (Vol%)	0.51	0.67
酒精含量 (wt%)	0.00	2.9	ASTM D4815-E
淨熱值 (cal/g)	10775	10198	ASTM D240
總氧含量 (wt%)	1.59	----	ASTM D4815-E

表 2. 測試車輛基本資料

測試車輛編號	法規管制期別	車輛廠牌	車型(產地)	出廠年份	驅動方式
#1	二期(84~87 年)	Toyota (豐田)	Exsior (國產)	84.10.07	2WD
#2		Volvo (富豪)	850GLE (瑞典)	85.02.06	2WD
#3	三期(88 年~)	Suzuki (鈴木)	Jimmy (日本)	89.06.20	4WD
#4		Nissan (日產)	Sentra (國產)	94.05.31	2WD
#5	三期新車	Mitsubishi (三菱)	Grunder (國產)	95	2WD

表 3. 不同測試車種使用 G95 與 G95E3 之 PAHs 及 BaPeq 排放濃度 ( FTP-75 )

測試車輛	九五無鉛汽油(G95)		E3 酒精汽油(E3)	
	Total PAHs ( ug/Nm3 )	Total BaPeq ( ug BaPeq/Nm3 )	Total PAHs ( ug/Nm3 )	Total BaPeq ( ug BaPeq/Nm3 )
#1 Toyota	331.71	17.56	4409.59	19.76
#2 Volvo	1430.58	28.73	6210.41	79.59
#3 Suzuki	522.68	12.21	4571.36	20.75
#4 Nissan	4866.76	197.93	70.93	0.63

表4. 不同測試車種使用 G95 與 G95E3 之 mg/km 及 mg/L-Fuel 排放係數 ( FTP-75 )

測試車輛	九五無鉛汽油(G95)		E3 酒精汽油(E3)	
	單位里程	單位油耗	單位里程	單位油耗
	mg/km	mg/L-Fuel	mg/km	mg/L-Fuel
#1 Toyota	7.51	91.23	77.8	921
#2 Volvo	32.1	282	170	1471
#3 Suzuki	7.8	90.6	61.6	711
#4 Nissan	97.9	1174	1.16	13.24

表5. 不同測試車種使用 G95 與 G95E3 之 ug/km 及 ug/L-Fuel 排放係數 ( HWFET )

測試車輛	九五無鉛汽油(G95)		E3 酒精汽油(E3)	
	單位里程	單位油耗	單位里程	單位油耗
	ug/km	ug/L-Fuel	ug/km	ug/L-Fuel
#1 Toyota	6410	100576	1077	16514
#2 Volvo	3297	45861	829	11212
#3 Suzuki	3187	51949	60120	964936
#4 Nissan	1163	20087	460	7509
#5 Mitsubishi	6375	85681	1058	14180

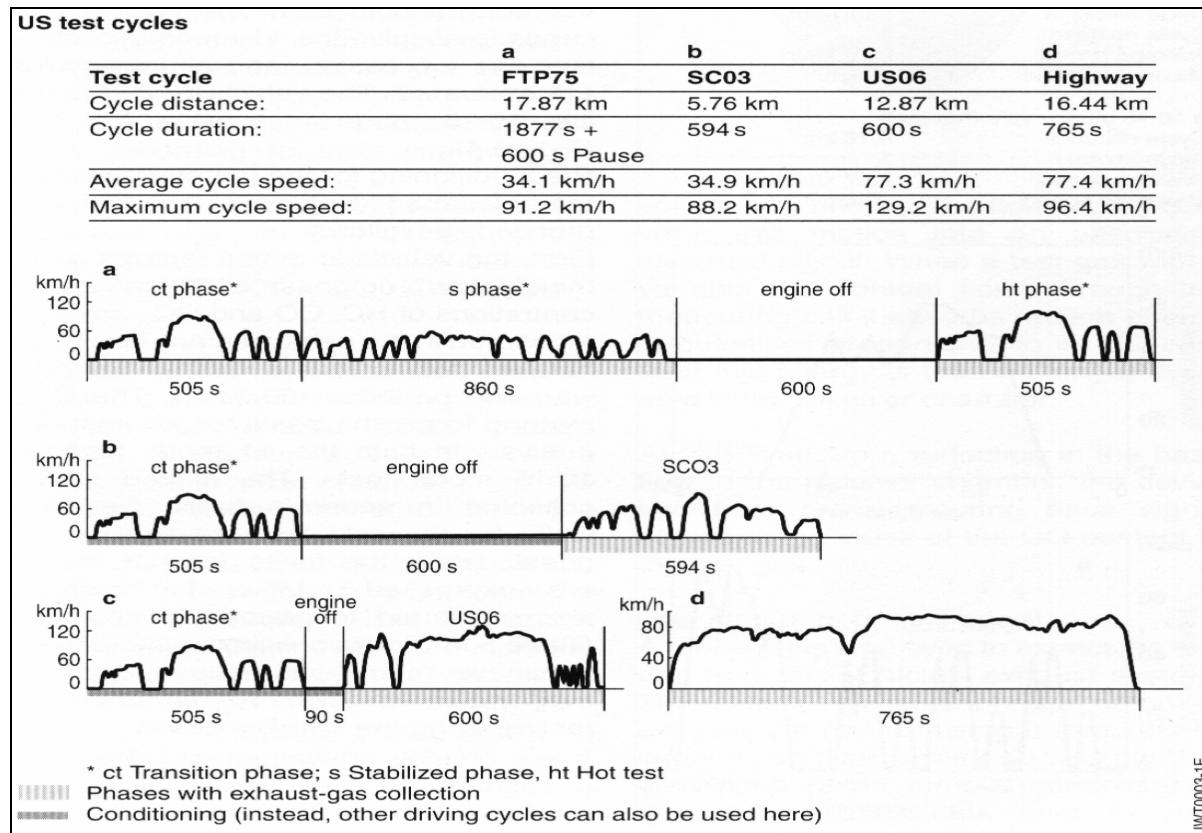


圖 1. 引擎標準測試方法及操控條件

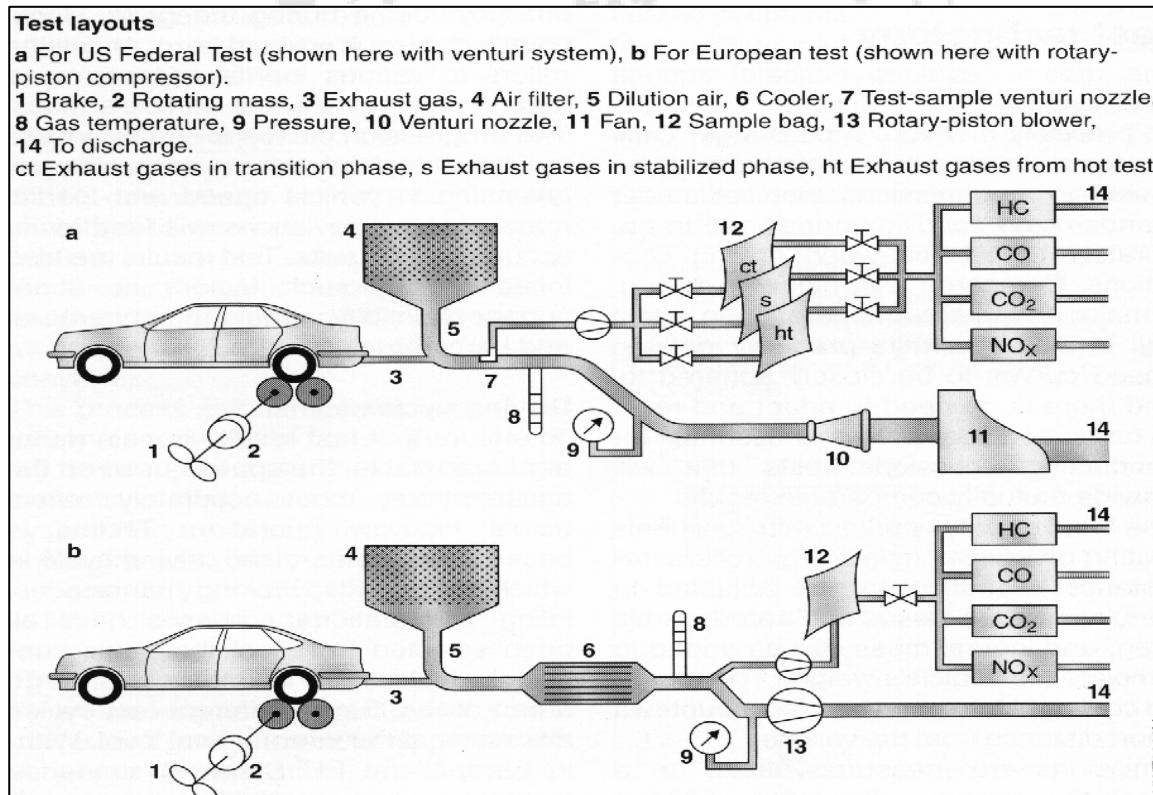


圖 2. 汽車引擎排放空氣污染物之採樣系統圖

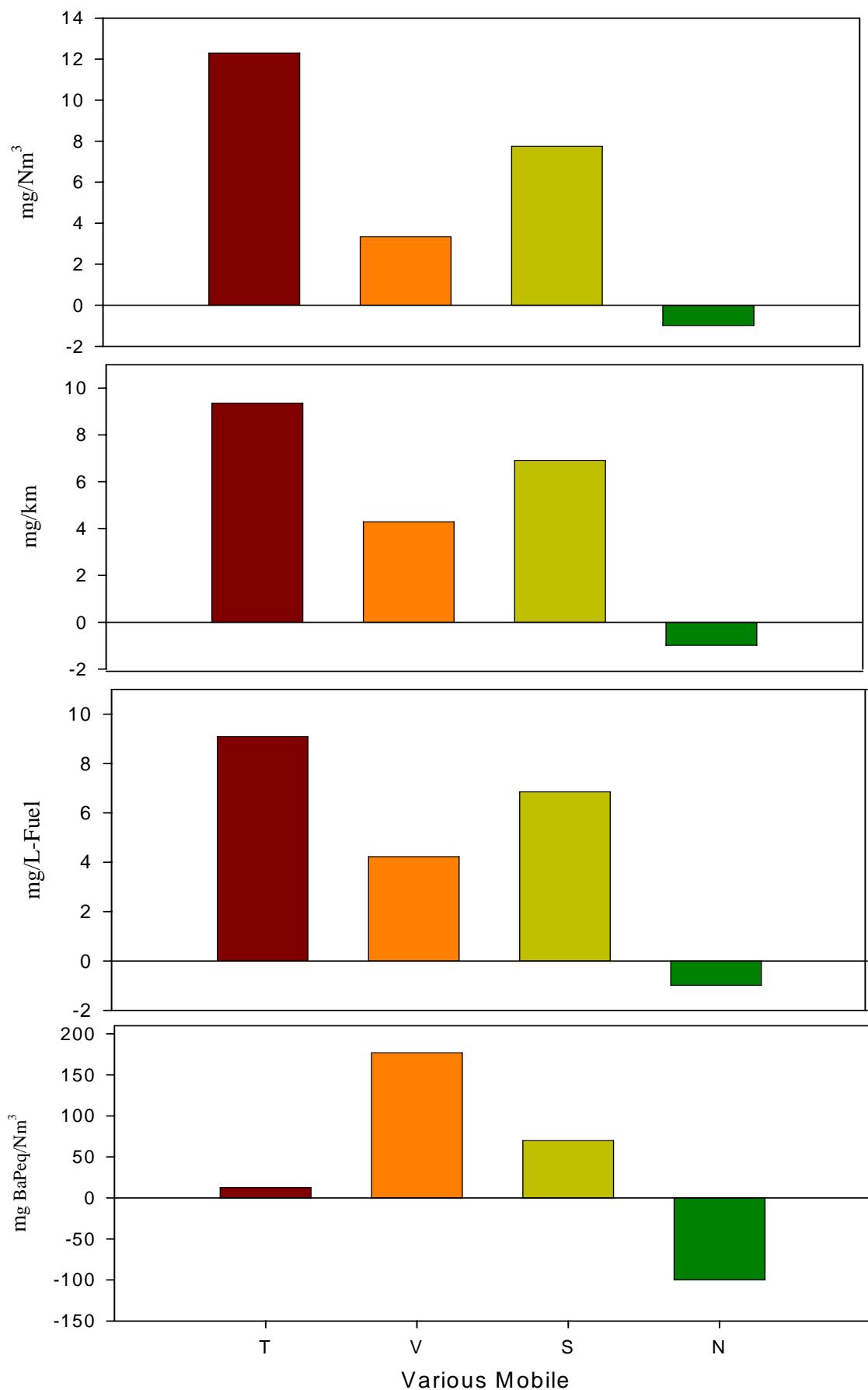


圖 3.G95E3/G95 之 Depletion/Generation(FTP-75)

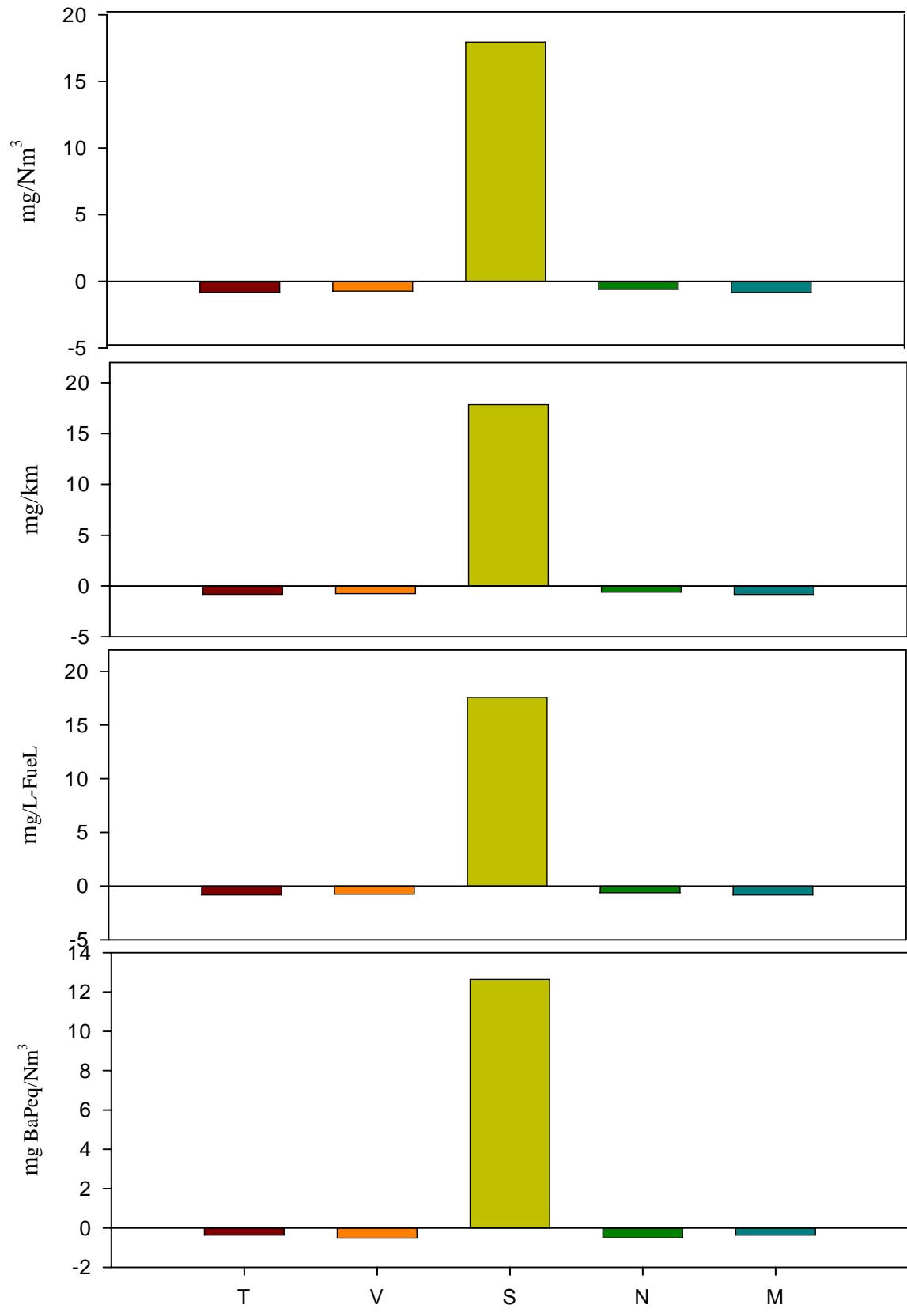


圖 4. G95E3/G95 之 Depletion/Generation(HWFET)

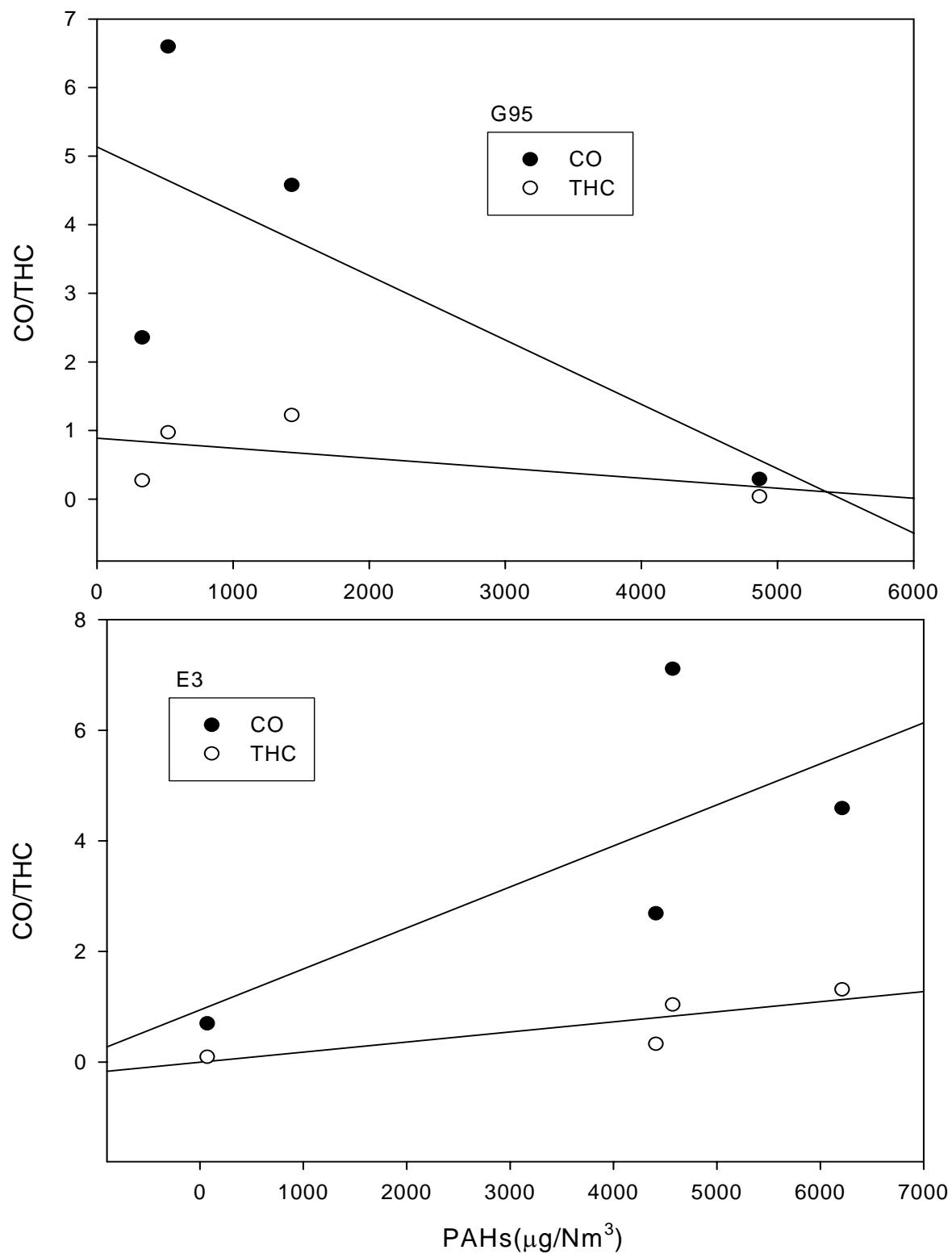


圖 5.G95 和 G95E3 之 PAHs 對 CO/THC 的相關性 (FTP-75)

### HWFET

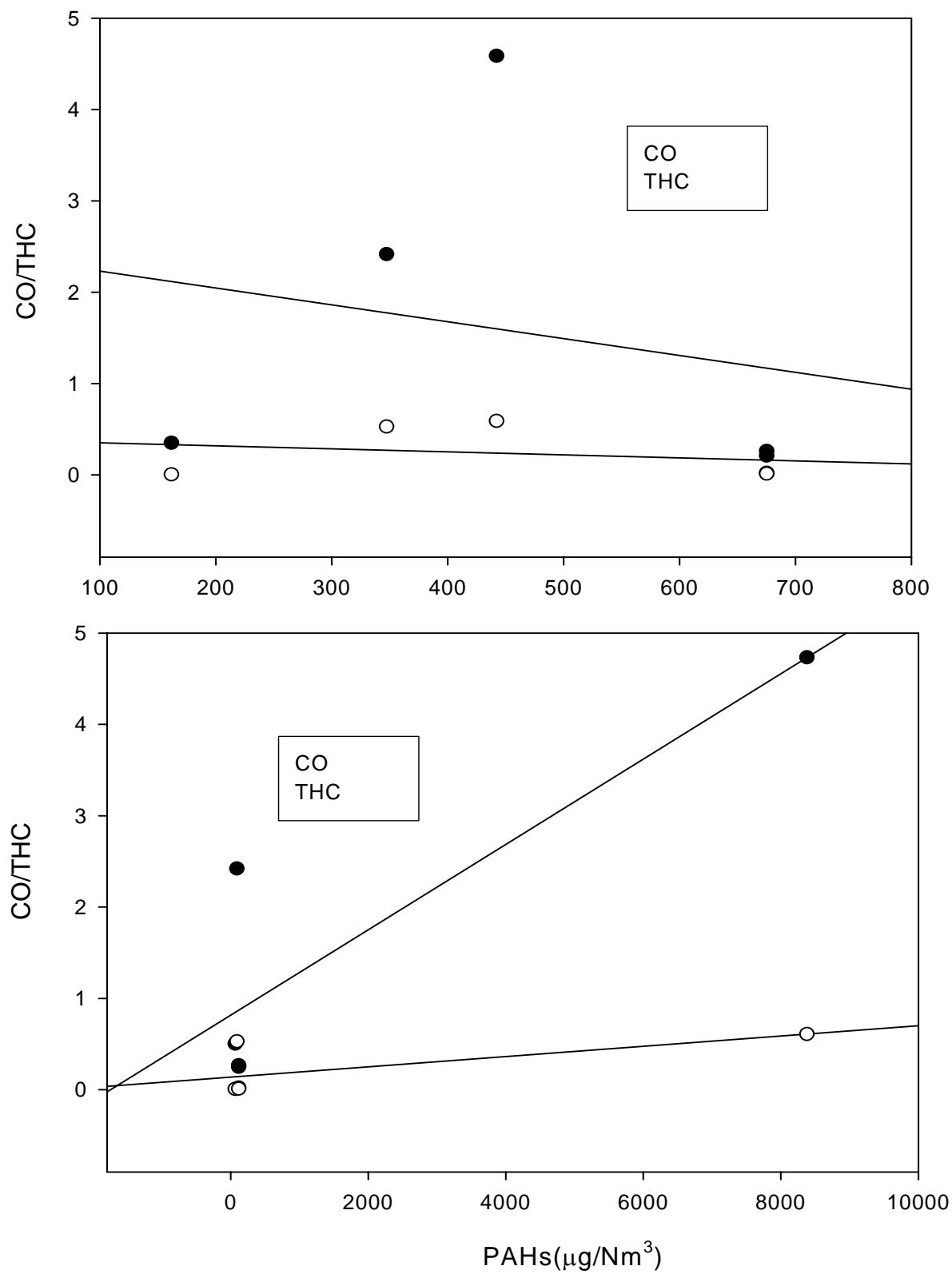


圖 6. G95 和 G95E3 之 PAHs 對 CO/THC 的相關性 (HWFET)