

使用液化石油氣對汽車排放法定污染物 與多環芳香烴化合物影響研究

李嘉榮^{1*}、徐淑芷²、林順華³、張嘉峰⁴、黃冠儒⁴、楊錫賢⁵

¹ 朝陽科技大學環境工程與管理系／碩士班研究生

² 行政院環保署空保處

³ 財團法人車輛研究測試中心

⁴ 朝陽科技大學環境工程與管理系／四技部專題生

⁵ 朝陽科技大學環境工程與管理系／副教授

摘要

本研究探討使用汽油及液化石油氣(LPG)兩種不同燃料汽車排放空氣污染物特性。將 9 輛汽油引擎之汽車改裝為汽油/LPG 之雙燃料啟動引擎，以 FTP-75 之運轉型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、NO_x、PM)及 CO₂ 外，並採集排放廢氣中之多環芳香烴碳氫化合物(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)，以探討汽油引擎使用汽油及 LPG 兩種燃料，對傳統法定污染物、CO₂ 及 PAHs 排放與致癌潛勢之影響。研究結果顯示，當測試車輛使用 LPG 燃料，CO、THC、PM、CO₂ 之平均排放係數分別為 0.143、0.0003、0.442 與 197 g/km，較使用汽油燃料分別降低 71.0%、89.3%、91.2% 與 13.8%。而使用 LPG 燃料之 NO_x 排放係數為 0.182 g/km，較使用汽油燃料增加 75.5%。使用汽油及 LPG 燃料 PAHs 排放係數分別為 1045 與 341 μg/km，使用 LPG 相較於汽油可減少了 67.4% PAHs 排放量。將 PAHs 排放係數經毒性當量係數 (Toxic Equivalency Factors, TEFs) 轉換為 BaP_{eq} 排放係數後，使用 LPG 之排放係數為 24.98 μg/km，較使用汽油降低了 16.7%。

關鍵詞：液化石油氣、多環芳香烴碳氫化合物、PAHs 排放係數、BaP_{eq} 排放係數

一、前言

臺灣地區近年來隨著經濟快速成長，交通發展迅速，國民所得提高，機動車輛也隨之增加，由車輛排放的廢氣已嚴重造成空氣污染。因此如何有效管制及改善機動車輛所帶來的環境衝擊，為一個刻不容緩之議題。汽車排放之空氣污染物除了法規上規範的一氧化碳、氮氧化物以及碳氫化合物外，非法定空氣污染物對環境以及人體健康之影響亦受到重視。

許多研究指出引擎燃燒不完全時，所排放之廢氣中含有多環芳香烴碳氫化合物 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)，PAHs 具有致突變性 (Mutagenicity) 及致癌性 (Carcinogenicity) 兩種毒物特性，早已受到環境保護學界相當的關注。目前已有超過 30 種 PAHs 及上百種 PAHs 之衍生物被指出具有致癌性，使 PAHs 已成為目前環境中會導致致癌性的物種中最大量的單一化學物種。

除了廢氣所產生的污染物之外，機動車輛使用之能源也為一大焦點。面對世界儲油量下降，使用多元化的替代燃料已經為必然之趨勢，液化石油氣 (Liquefied Petroleum Gas, LPG) 便成為目前最具備乾淨及使用方便的替代能源。由於清潔燃料的推動，目前國內、外已有許多研究針對使用 LPG 燃料，對於引擎性能、排氣特性等進行相關研究。Murillo et al. (2005) [1] 以兩種不同船舶引擎，設計使用 LPG 燃料模式啟動，研究結果顯示 CO、HC 均有明顯下降

的趨勢，但 NO_x 卻有增加的情形；Ristovski et al. (2005) [2] 研究指出使用 LPG 燃料其 CO₂ 明顯較使用汽油燃料約降低 10~18%；Lim et al. (2006) [3] 以 6 部汽油引擎進行實車動力計試驗，其中 4 部使用 LPG 燃料，另外 2 部使用汽油燃料，探討重金屬之排放情形，由研究結果得知使用 LPG 燃料之排放情形較汽油燃料低。由以上相關研究，可了解汽油引擎設計使用 LPG 燃料啟動模式，CO、CO₂、HC、NMHCs、重金屬之排放情形均有明顯改善，但是目前國內、外研究針對汽油引擎使用 LPG 燃料其 PAHs 排放之相關研究甚少。

二、 實驗設備與方法

2.1 測試車輛

本研究使用 NISSAN 與 TOYOTA 兩家公司出產之 TEANA、SENTRA、CAMRY 三種車型，分別挑選 9 輛同車款但不同排氣量以及行駛里程數之車輛(如表一)，改裝為汽油/LPG 雙燃料引擎汽車。測試用之燃料九五無鉛汽油及 LPG 均為中國石油公司所販售。

表一 測試車輛表

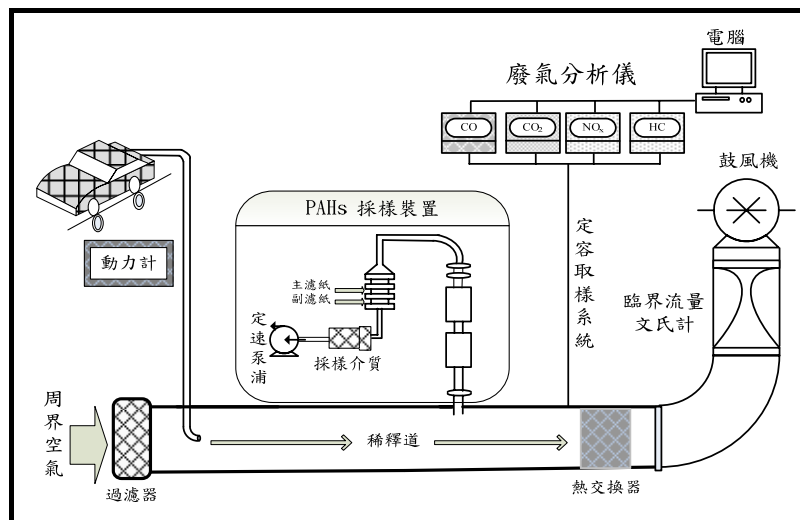
車廠	車款	排氣量 (c.c.)	行駛里程 (km)
NISSAN	TEANA	2000	157
NISSAN	TEANA	2300	369
NISSAN	TEANA	3500	606
NISSAN	SENTRA	1800	77504
NISSAN	SENTRA	1800	20391
NISSAN	TEANA	3500	6949
TOYOTA	CAMRY	2000	33006
TOYOTA	CAMRY	2000	36250
TOYOTA	CAMRY	2000	42103

2.2 採樣設備與方法

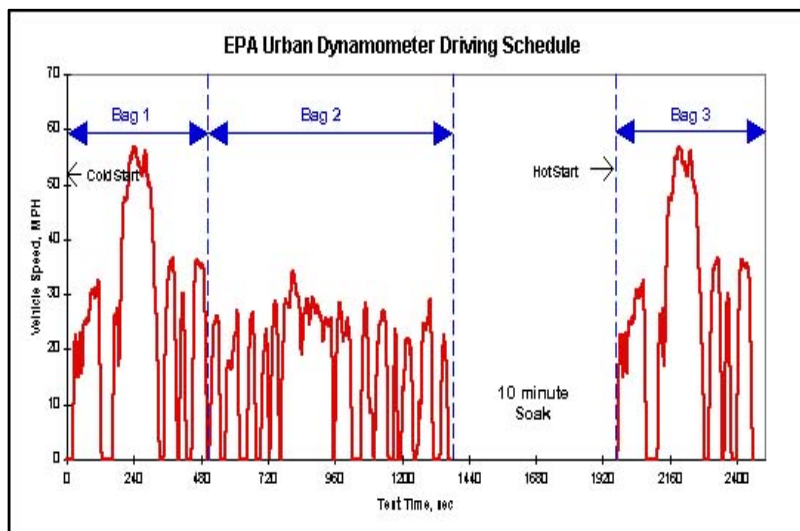
本研究使用財團法人車輛研究測試中心提供之實車動力計系統進行採樣，型號為 Schenck 500/GS112/V200/K400。動力計系統包含主體、風場模擬系統、廢氣稀釋道、定容取樣系統(Constant-volume sampler system, CVS system, 型號:HORIBA CVS-9300T)、廢氣分析儀(HORIBA MEXA-9200D)及儀器監控電腦(如圖一)。使用之測試程序為美國聯邦測試程序(Federal Test Procedure, FTP) (如圖二)，其中包括三種不同狀態，前 505 秒為冷暫態(Cold-Transient Phase)，之後 869 秒冷穩態(Cold-Stabilized Phase)，受測車停止運轉(Hot Soak) 10 分鐘後，再以前 505 秒之行車型態運行，此階段稱為熱暫態(Hot- Stabilized Phase)。因 FTP-75 包含冷車啟動與熱車啟動，故 FTP-75 又可稱為 CVS-CH (Constant Volume Sampling-Cold, Hot)。

在 PAHs 採樣中，本研究在廢氣稀釋道中另接一定量抽氣泵浦抽取稀釋後之廢氣。稀釋

道與泵浦間接有兩層濾紙截留廢氣中粒狀物相之 PAHs，及一個裝填 XAD-16 之玻璃套筒 (Cartridge)，利用 XAD-16 吸附廢氣中氣相 PAHs。



圖一 動力計採樣設備



圖二 FTP-75 行車型態

2.3 分析方法及設備

本研究使用日本 HORIBA 公司製造之 MEXA-9200D 廢氣分析儀，其內部由三部非發散性紅外線分析器 (Nondispersive Infrared Analyzer, NDIR) 型量測單元、化學發光分析器 (Chemiluminescent Analyzer, CLA)、火焰離子分析器 (Flame Ionization Detector, FID) 所組成，進行分析 CO、CO₂、THC、NO_x 四種傳統污染物分析。

採得之 PAHs 樣品必須先經前處理步驟，才能以儀器測定之。PAHs 之前處理分析程序包括：樣品萃取、萃取液濃縮、萃取液淨化及淨化液再濃縮，最後再以氣相層析質譜儀分析。本實驗使用之 PAHs 分析儀器為 Agilent 6890/5973N 之氣相層析質譜儀 (Gas Chromatograph / Mass Spectrometer, GC/MS)。氣相層析儀質譜儀內配置之管柱為 Agilent Ultra 2，內徑 0.32 mm，厚度 0.17 μm，長度為 50 m。其升溫程式為：初始溫度 50°C。第一段升溫速率 20°C/min，升至 100°C。第二段升溫速率為 3°C/min，由 100°C 升至 290°C 後維持定溫 40 min。

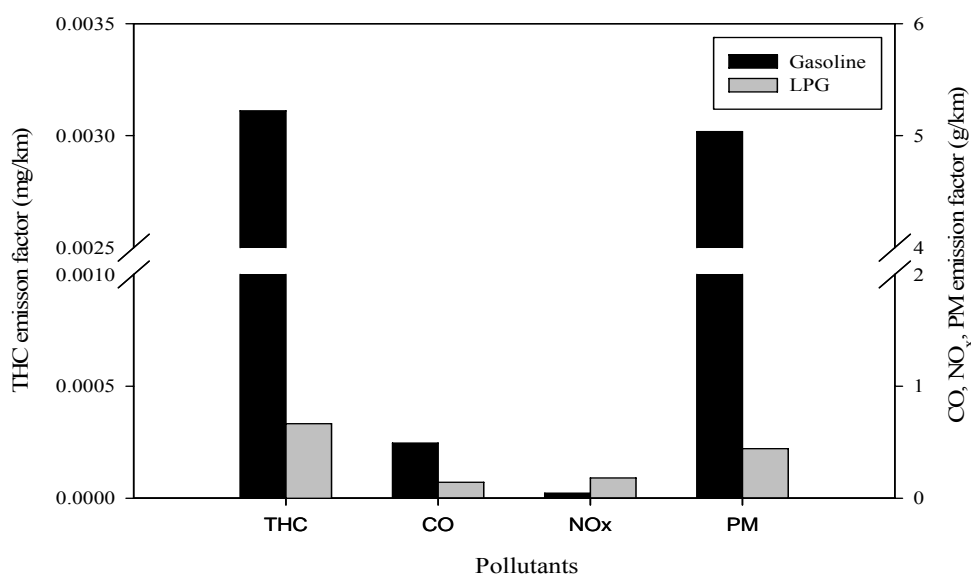
本研究分析之 21 種 PAHs 為 naphthalene (Nap), acenaphthylene (AcPy), acenaphthene (Acp), fluorene (Flu), phenanthrene (PA), anthracene (Ant), fluoranthene (FL), pyrene (Pyr), cyclopenta[c,d]-pyrene (CYC), benz[a]anthracene (BaA), chrysene (CHR), benzo[b]fluoranthene (BbF), benzo[k]- fluoranthene (BkF), benzo[e]pyrene (BeP), benzo[a]pyrene (BaP), perylene (PER), indeno- [1,2,3,-cd]pyrene (IND), dibenz[a,h]anthracene (DBA), benzo[b]chrysene (BbC), benzo[ghi]- perylene (BghiP)與 coronene (COR)。本研究經前處理過程之濾紙及玻璃套筒空白值均在方法偵測(MDL)極限以下，現場採樣之空白試驗亦在 MDL 以下。另外進行標準品回收率試驗，回收率之準確度介於 $72.7 \pm 2.73\%$ ~ $93.9 \pm 10.5\%$ 。

三、 結果與討論

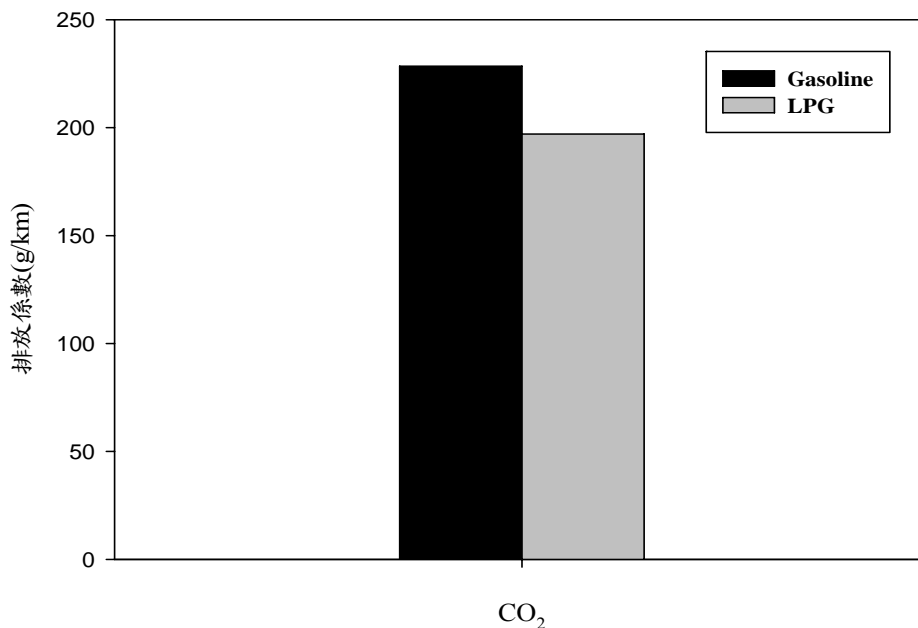
3.1 法定空氣污染物排放係數

本研究針對 9 輛汽車使用汽油及 LPG 雙燃料進行分析，分析種類有 CO、THC、NO_x、PM、CO₂ 五種空氣污染物，分析結果為圖三及圖四。如圖所示，在 THC 的排放量上，使用汽油及 LPG 兩種燃料之排放係數為分別為 0.0031 與 0.0003 g/km，使用 LPG 降低 89.3% 排放量。而關於 CO、PM、CO₂ 三種污染物，由圖中可以得知若將使用汽油燃料之車輛改裝為使用 LPG，則在三種污染物之排放量上亦可獲得大幅度改善，使用汽油之 CO、PM 與 CO₂ 平均排放係數依序為 0.493、5.035、228.5 g/km，LPG 為 0.143、0.442、197 g/km，使用 LPG 分別降低了 71.0 %、91.2 %與 13.8 %排放量。

LPG 在常溫下為氣化狀態，較易於與空氣結合，可幫助引擎完全燃燒，使排放之 CO 污染量可以一改過去使用汽油因為引擎空氣不足狀態產生大量 CO 之缺點；另 LPG 在成分上之含碳量也較汽油少，所以也降低了引擎燃燒產生之 CO₂。在 NO_x 部分，當車輛使用 LPG 後，所排放的 NO_x 污染量卻比汽油高出許多，兩種燃料之平均排放係數為 0.045、0.182 μg/km，使用 LPG 增加 75.5%。因為 LPG 的自然溫度為 441~481°C，而汽油自然溫度為 210~300°C，相對地，引擎使用 LPG 燃料時的溫度會比使用汽油高，也因此 N₂ 與 O₂ 產生化學反應形成 NO 的污染量變大，而後 NO 與空氣中之 O₂ 結合為 NO₂，NO_x 產生機會也相對提高(環保署，1999；劉，2004) [4,5]。



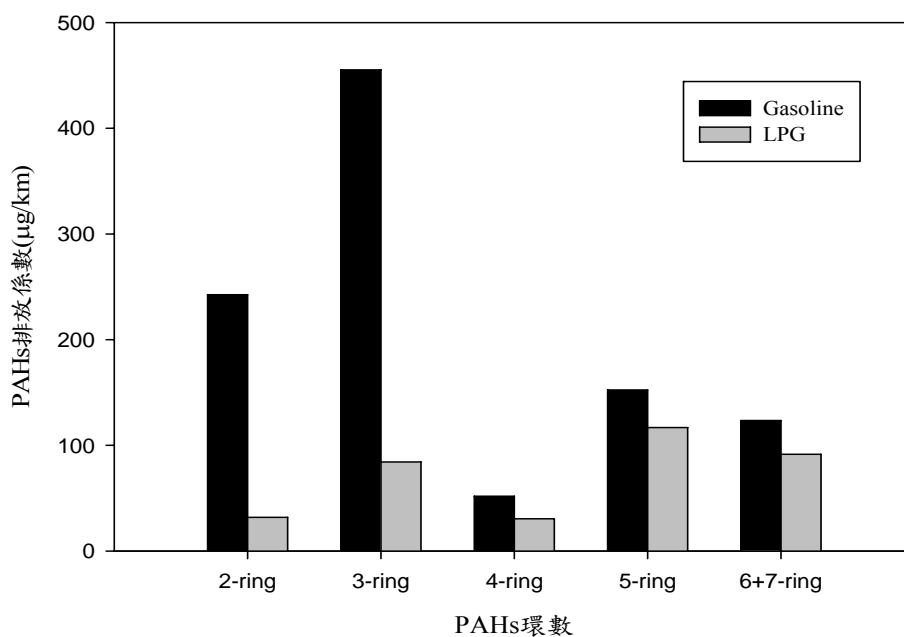
圖三 THC 排放係數(mg/km)與 CO、NO_x、PM 排放係數(g/km)



圖四 CO₂ 排放係數(g/km)

3.2 PAHs 排放係數

本研究針對使用汽油與 LPG 兩種燃料改裝雙燃料引擎排放 PAHs 進行檢測後，分析結果顯示，9 台車輛之 PAHs 總排放量，汽油與 LPG 分別為 9401 與 3068 $\mu\text{g}/\text{km}$ ，使用 LPG 後降低 67.4%。

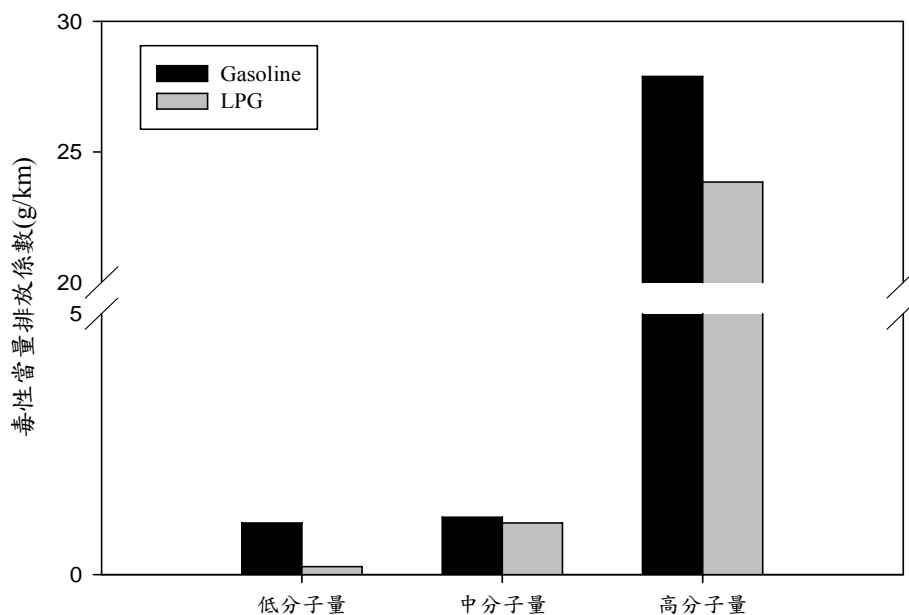


圖五 PAHs 排放係數($\mu\text{g}/\text{km}$)

圖五為本研究使用汽油與 LPG 為燃料，汽車排放廢氣中不同環數 PAHs 之排放係數。國際癌症研究中心(International Agency for Research on Cancer, IARC)指出，分子量越高之 PAHs 其致癌性及致突變性能力越強(IARC, 1989) [6]。由圖中發現，汽油之 PAHs 排放特徵明顯聚集於二環及三環，平均排放量為 242.5 與 468.2 $\mu\text{g}/\text{km}$ ，所佔百分比為 22.9%及 44.3%；四環為 55.5 $\mu\text{g}/\text{km}$ ，佔 5.2%；五環為 164.4 $\mu\text{g}/\text{km}$ ，佔 15.5%；六環加七環為 127 $\mu\text{g}/\text{km}$ ，佔 12%。LPG 之平均排放係數整體上雖較汽油降低了 66.4%，但其排放特徵卻多分佈於五至七環，二環為 32.0 $\mu\text{g}/\text{km}$ ，佔百分比 9%；三環為 84.4 $\mu\text{g}/\text{km}$ ，佔 23.8%；四環為 30.6 $\mu\text{g}/\text{km}$ ，佔 8%；五環為 116.7 $\mu\text{g}/\text{km}$ ，佔 32.9%；六環加七環為 91.5 $\mu\text{g}/\text{km}$ ，佔 25.8%。

一般而言，二、三環之 PAHs 無明顯致突變性，但易與 O_3 、 NO_x 、 SO_x 等物質反應造成二次污染物，且在無光解及無臭氧存在的環境中，PAHs 會與微量的 NO_2 及 HNO_3 反應，生成含硝基的多環芳香烴碳氫化合物(Nitro-PAHs) (Kamens, 1988; Tuominen et al., 1988; Freisen and Arey, 2005; 簡, 2005) [7~10]。而四環以上的 PAHs 多吸附在懸浮微粒上，易經由大氣傳送進入人體。雖然使用 LPG 為燃料，排放廢氣中 PAHs 主要分布在高環數，但其排放係數仍然較使用汽油為燃料低。另外，由於使用 LPG 與汽油為燃料排放廢氣中 PAHs 之特徵圖譜明顯不同，由此特徵作為污染來源鑑定之依據。

3.3 PAHs 致癌潛勢分析



圖六 BaP_{eq} 毒性當量排放係數($\mu\text{g}/\text{km}$)

本研究以 21 種 PAHs 之毒性當量係數 (Toxic Equivalent Factors, TEFs) 來評估使用汽油及 LPG 排放廢氣中 PAHs 毒性強弱，由於 TEFs 是以個別 PAHs 之致癌性與毒性最強的 BaP 進行比較而得到的，所以在本研究中將其定義為 BaP 毒性當量(BaP_{eq}) (Nisbet and LaGoy, 1992, Kalberlah et al., 1995, McClure and Schoeny, 1995) [11~13]。本研究所採用的 TEFs 是由 Nisbet 及 LaGoy 兩位學者於 1992 年提出的，因為這兩位學者經實驗後所提出各種 PAHs 之 TEFs 與 BaP 之致癌潛勢間的關係較為接近(Tsai et al., 2001) [14]，計算方法為將 21 種 PAHs 之排放係數乘上相對應之 TEFs 值，所得之數據依 21 種 PAHs 可區分為三個族群，分別為低分子量(Low Molecular Weight, LMW)包括 Nap、Acpy、Acp、Flu、PA、Ant，中分子量(Middle Molecular Weight,

LMW)包括 FL、Pyr、BaA、CHR，高分子量(High Molecular Weight, HMW)包括 CYC、BbF、BkF、BeP、BaP、PER、IND、DBA、Bbc、Bghip、COR。結果發現，使用汽油及 LPG 燃料之 PAHs 排放係數經 TEFs 轉換為 BaP_{eq} 排放係數後，所呈現之分佈圖如圖六所示。汽油的毒性當量排放係數依低分子量至高分子量順序為 0.99、1.1、27.9 μg/km，LPG 為 0.15、0.99、17.5 μg/km。以總 BaP_{eq} 毒性當量排放係數而言，使用 LPG 燃料減少 16.7%的排放量。

四、 結論

本研究針對 9 輛汽油引擎之汽車改裝為汽油/LPG 之雙燃料啟動引擎，使用汽油及 LPG 兩種不同燃料後進行法定污染物及 PAHs 分析，以探討法定空氣污染物排放係數、PAHs 排放係數及致癌潛勢分析，研究結果顯示：1.本研究針對 9 輛汽車使用汽油及 LPG 雙燃料排放之 CO、THC、NO_x、PM、CO₂ 五種空氣污染物，使用 LPG 後 CO、THC、PM、CO₂ 分別較汽油燃料降低了 71.0%、89.3%、91.2%與 13.8%，而 NO_x 增加了 75.5%。2.使用雙燃料引擎所測得 PAHs 排放係數，汽油燃料與 LPG 分別為 9401、3068 μg/km，使用 LPG 後降低 67.37%。而依據 PAHs 之環數區分，使用汽油燃料之排放特徵聚集於二環及三環，平均排放量為 242.5、468.2 μg/km，所佔百分比為 22.9%及 44.3%，LPG 則分佈於五至七環，五環為 116.7 μg/km，佔 32.9%；六環加七環為 91.52 μg/km，佔 25.8%。3. 本研究以 21 種 PAHs 之排放係數乘上相對應之 TEFs 值，所得之數據換算為低分子量、中分子量、高分子量後，結果顯示使用 LPG 之 BaP_{eq} 毒性當量排放係數較汽油降低 16.67%的排放量。

五、 參考文獻

1. Murillo, S., Miguez, J.L., Porteiro, J., Gonzalez, L.M.L., Granada, E., Moran, J.C., "LPG: Pollutant emission and performance enhancement for spark-ignition for strokes outboard engines", *Applied Thermal Engineering*, Vol.25, pp. 1882-1893, (2005).
2. Ristovski, Z.D., Jayaratne, E.R., Morawska, L., Ayoko, G.A., Lim, M., "Particle and carbon dioxide emissions from passenger vehicles operating on unleaded petrol and LPG fuel", *Science the Total Environment*, Vol.345, pp. 93-98, (2005).
3. Lim, M.C.H., Ayko, G.A., Morawska, L., Ristovski, Z.D., Jayaratne, E.R., Kokot, S., "A comparative study of the elemental composition of the exhaust emissions of car powered by liquefied petroleum gas and unleaded petrol", *Atmospheric Environment*, Vol.40, pp. 3111-3122, (2006).
4. 行政院環保署，「移動性污染源污染排放量模式之評估與建立專案研究計畫」，台北(1999)。
5. 劉旭崇，「二行程、四行程化油器與四行程噴射引擎機車多環芳香烴化合物排放特徵研究」，碩士論文，朝陽科技大學，台中(2004)。
6. IARC, "Monographs on the evaluation of carcinogenic risks of chemicals to humans: Diesel and gasoline engine exhausts and some Nitro-PAH," vol. 46, Lyon, France (1989).
7. Kamens, R.M., Guo, Z., Fulcher, J.N., Bell, D.A., "Influence of Humidity, Sunlight, and Temperature on the Daytime Decay of Polyaromatic Hydrocarbons on Atmospheric Soot Particles," *Environmental Science & Technology*, Vol. 22(1), pp. 103-108 (1988).

8. Tuominen, J., Salomaa, S., Pyysalo, H., Skytt¨, E., Tikkanen, L., Nurmela, T., Sorsa, M., Pohjola, V., Sauri, M. and Himberg, K., "Polynuclear Aromatic Compounds and Genotoxicity in Particulate and Vapor Phases of Ambient Air: Effect of Traffic, Season, and Meteorological Conditions," *Environmental Science & Technology*, Vol, 22(10), pp. 1228-1234 (1988).
9. Freisen, F. and Arey, J., "Atmospheric Reactions Influence Seasonal PAH and Nitro-PAH Concentrations in the Los Angeles Basin," *Environmental Science & Technology*, Vol. 39, pp.64-73 (2005).
- 10.簡淑美,「機車排放懸浮微粒及多環芳香烴化合物粒徑分析研究」, 碩士論文, 朝陽科技大學, 台中 (2005)。
- 11.Nisbet, C. and LaGoy, P., "Toxic Equivalency Factors (TEFs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)," *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, Vol. 16, pp. 290-300 (1992).
- 12.Kalberlah, F., Frijus-Plessen, N., Hassauer, M., "Toxicological Criteria for the Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Existing Chemical. Part 1: the Use of Equivalent Factors," *Altlasten-Spektrum*, Vol. 5, pp. 231-237 (1995).
- 13.McClure, P., Schoeny, R., "Evaluation of a component based relative potency approach to cancer risk assessment for exposure to PAH," Paper Presented at Fifteen International Symposium on Polycyclic Aromatic Compounds: Chemistry, *Biology and Environmental Impact*, Belgirate, Italy, p.161 (1995).
- 14.Tsai, P.J., Shieh, H.Y., Lee, W.J., Lai, S.O., "Health-Risk Assessment for Workers Exposed to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in a Carbon Black Manufacturing Industry," *The Science of the Total Environment*, Vol. 278, pp.137-150 (2001).

Influence of liquefied petroleum gas on regulated air pollutant and polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from automobiles

Chia-Jung Li¹, Shu-Chih Hsu², Shun-Hua Lin³, Chia-Feng Chang⁴,
Kuan-Ju Huang⁴, Hsi-Hsien Yang⁵

¹ Department of Environment Engineering and Management,
Chaoyang University of Technology / Graduate Student

² Department of Air Quality Protection and Noise Control,
Environmental Protection Administration

³ Automotive Research and Testing Center

⁴ Department of Environment Engineering and Management,
Chaoyang University of Technology / BS

⁵ Department of Environment Engineering and Management,
Chaoyang University of Technology / Associate Professor

Abstract

Gasoline and LPG (liquefied petroleum gas) were used to investigate the influence of LPG on emissions of air pollutants (CO, THC, NO_x, PM, CO₂) and PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) from the automobiles. Nine automobiles were tested using gasoline and LPG as fuel respectively. The tests were conducted under FTP-75 standard driving cycle. The exhaust gas was passed to a dilution tunnel. The results of this study show that average emission factors of CO, THC, PM and CO₂ were 0.143 g/km, 0.0003 g/km, 0.442 g/km and 197 g/km, respectively by using LPG. Comparison with gasoline, 71.0%, 89.3%, 91.2, and 13.8% were reduced. For NO_x, the emission factor was 0.182 g/km by using LPG, which resulted in 75.5% increase in comparison with gasoline. Average total PAH emission factors were 1045 and 341 μg/km by using gasoline and LPG, respectively. LPG can reduce 67.4% PAH emission. The BaP_{eq} emission factor by using LPG as was 24.98 μg/km, which resulted in 16.7% emission reduction.

Keywords: Liquefied petroleum gas, polycyclic aromatic hydrocarbons, emission factors, BaP_{eq} emission factor