

# 生物柴油公交车颗粒物可溶有机 组分和多环芳烃排放

胡志远, 章昊晨, 谭丕强, 楼狄明

(同济大学 汽车学院, 上海 201804)

**摘要:** 以一辆国 V 柴油公交车为研究对象, 在重型底盘测功机上运行中国典型城市公交循环, 试验研究了柴油(D100), 废食用油制生物柴油-柴油体积混合比例分别为 5%、10% 和 20% 的 B5、B10、B20 燃油的颗粒物可溶有机物(Soluble Organic Fraction, SOF)和多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)排放特性。结果表明: 国 V 公交车排放的 SOF 组分主要集中于粒径  $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$  的细颗粒, 脂肪酸以碳原子数 8~18 的偶数碳脂肪酸为主, 烷烃组分的碳原子数为 16~36, 随碳原子数的增加呈双峰分布, PAHs 以 3 环和 4 环 PAHs 为主; 与柴油比较, 国 V 公交车燃用生物柴油的颗粒物质量、脂肪酸、烷烃、PAHs 排放因子降低, 颗粒物中 SOF 比例增大, 3 环 PAHs 减少, PAHs 等效毒性与柴油基本相当。

**关键词:** 废食用油制生物柴油; 国 V 公交车; 颗粒物; 可溶有机组分; 多环芳烃

**中图分类号:** U473.9

**文献标志码:** A

## Emission Characteristics of Soluble Organic Fraction and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from a Diesel Bus Fueled with Waste Cooking Oil-based Biodiesel Blends

HU Zhiyuan, ZHANG Haochen, TAN Piqiang, LOU Diming  
(College of Automotive Studies, Tongji University, Shanghai 201804, China)

**Abstract:** An investigation was made on a diesel bus certified to CHINA V emission standards, and a test was conducted on the bus cycle on a heavy chassis dynamometer in China typical cities, the buses of which were fueled with diesel (D100), 5%, 10%, 20% waste cooking oil bend with diesel fuel (i. e. B5, B10, B20 respectively) to understand the emission characteristics of soluble organic fraction (SOF) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). The results show

that SOF component emitted by CHINA V bus is mainly concentrated on fine particles with size of  $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ , fatty acids are mainly composed of even carbon fatty acids with 8~18 carbon atoms, as well as the alkane component's carbon number is 16~36, the alkane component has a bimodal distribution as the number of carbon atoms increases. And the number of rings of PAHs is mainly 3rings or 4rings. Compared with diesel, the particulate matter quality, fatty acid, alkane and PAHs emission factors of CHINA V bus fueled with biodiesel reduces, the ratio of SOF in particulates increases, 3-ring PAHs declines, and the particulate matter toxicity of biodiesel is basically the same as that of diesel.

**Key words:** waste cooking oil-based biodiesel; CHINA V Bus; particulate matter; soluble organic fraction (SOF); polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)

颗粒物是柴油机排放的主要污染物之一, 也是大气  $\text{PM}_{2.5}$  的主要来源<sup>[1]</sup>. 柴油公交车作为城市重要的公共交通工具, 在消耗巨大能源的同时产生大量的颗粒物排放, 对城市空气造成不良影响<sup>[2]</sup>. 另一方面, 我国每年消耗大豆油、菜籽油、花生油、棕榈油等农业作物(植物)制食用油约 3000 万 t<sup>[3]</sup>, 其中 20%~30% 成为废食用油. 废食用油是生产生物柴油的良好原料, 柴油机燃用废食用油制生物柴油有利于降低其颗粒物排放<sup>[4-6]</sup>, 在城市公交车上推广使用废食用油制生物柴油混合燃料, 控制公交车颗粒物排放<sup>[7-9]</sup>, 具有重要的现实意义.

柴油机颗粒物主要由碳烟、可溶有机组分(soluble organic fractions, SOF)和极少量硫酸盐类物质构成<sup>[10]</sup>. SOF 中包含烷烃、多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)、酸、脂等多种有机物化学成分<sup>[11]</sup>. PAHs 以可吸入颗粒物为载体存在

收稿日期: 2018-09-08

基金项目: 上海市科委科技攻关计划(18DZ1202802, 16DZ1203000)

第一作者: 胡志远(1970—), 男, 副教授, 工学博士, 主要研究方向为汽车能源与低排放设计技术. E-mail: huzhiyuan@tongji.edu.cn

于大气环境中,具有很强的毒性、致癌性和致畸性<sup>[12-13]</sup>。在此背景下,国内外学者以发动机为研究对象,开展了生物柴油比例对颗粒物组分的影响<sup>[14-16]</sup>、柴油机燃用大豆油<sup>[17]</sup>、棉籽油<sup>[18]</sup>等原料制生物柴油的颗粒物组分特性,EGR<sup>[19]</sup>、DOC 等后处理装置<sup>[20-23]</sup>对生物柴油发动机颗粒物组分影响等研究。结果表明:柴油机燃用生物柴油颗粒物 SOF 百分比增加,PAHs 降低<sup>[24-26]</sup>,脂类和酸类与生物柴油的成分直接相关<sup>[27]</sup>。有关公交车使用生物柴油混合燃料的颗粒物组分特性研究较少,仅有楼狄明等<sup>[28]</sup>以国 III 柴油公交车为研究对象,分析了 5%、10% 体积混合比生物柴油混合燃料的颗粒物 SOF 和 PAHs 排放特性。与国 III 公交车相比,国 IV 和国 V 柴油公交车采用缸内清洁燃烧技术降低颗粒物+选择性催化还原 SCR 尾气后处理装置降低 NO<sub>x</sub> 的技术路线,其颗粒物排放与国 III 柴油公交车存在较大的区别<sup>[29]</sup>。

本文以一辆国 V 柴油公交车为研究对象,在重型底盘测功机上运行中国典型城市公交循环,分析柴油、体积混合比例分别为 5%、10% 和 20% 废食用油制生物柴油-柴油混合燃料的颗粒物 SOF 和 PHAs 组分特性,以及粒径 0.05~0.1 μm (PM<sub>0.05-0.1</sub>)、0.1~0.5 μm (PM<sub>0.1-0.5</sub>)、0.5~2.5 μm (PM<sub>0.5-2.5</sub>)、2.5~18 μm (PM<sub>2.5-18</sub>) 4 个粒径段颗粒物的 SOF 和 PHAs 组分特征,综合评价废食用油制生物柴油对国 V 公交车颗粒物 SOF 和 PHAs 组分的影响。

## 1 试验样车及方案

### 1.1 试验样车及燃料

试验样车为满足国 V 排放标准的柴油公交车,安装高压共轨六缸增压中冷柴油机,主要技术参数如表 1 所示。

表 1 试验样车主要技术参数

Tab.1 Main technical parameters of test vehicle

项目	技术参数
整车质量/kg	11 900
长×宽×高/mm	11 995×2 530×3 150
发动机排量/L	8. 820
累计行驶里程/km	98 875
后处理装置	SCR
排放	国 V

试验燃料为国 V 柴油(D100)、国 V 柴油与废食用油制生物柴油按 5%、10%、20% 体积比混合的柴油-生物柴油混合燃料(简称: B5、B10、B20),柴油、

B5、B10、B20 的主要理化指标如表 2 所示。

表 2 柴油、B5、B10 和 B20 主要理化指标

Tab.2 Main physical and chemical indexes of D100, B5, B10 and B20

项目	D100	B5	B10	B20
20℃密度/kg·m <sup>-3</sup>	811. 8	821. 7	823. 5	826. 9
20℃运动黏度/mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	4. 099	4. 394	4. 530	4. 610
十六烷值	50. 8	51. 2	51. 5	52. 9
低热值/MJ·kg <sup>-1</sup>	43. 9	43. 7	43. 3	43. 1
氧含量/%	0. 4	2. 42	4. 1	7. 62
脂含量/%	1. 73	6. 64	11. 65	21. 38
烷烃含量/%	87. 37	78. 78	75. 92	63. 56
芳烃含量/%	10. 19	9. 35	7. 66	5. 75

### 1.2 试验装置及方案

试验装置包括 MAHA-AIP 重型底盘测功机,日本 Horiba 公司皮托管流量计、全流稀释定容采样系统(Constant volume dilution sampling system, CVS)、DLS-7200 颗粒物采集系统、Dekati 公司 FPS-4000 尾气稀释采样系统、美国 MSP 公司 11 级微孔均匀沉积式颗粒物多级碰撞采样器(Micro-orifice uniform deposition impactor, MOUDI)、气相色谱-质谱联用分析仪(Gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)等。以及满足排放标准精度要求的排放分析系统。试验装置示意图如图 1 所示。试验时将公交车固定在底盘测功机上,根据车辆最大总质量的 70% 加载,通过滑行确定阻力系数,重复 5 次。

试验车辆为热车状态,试验循环采用 GB/T 19754—2005《重型混合动力电动汽车能量消耗量试验方法》推荐的中国典型城市公交循环(CCBC 循环),该循环与公交车实际行驶时低平均车速、高比例怠速,发动机低转矩、低转速等工况特点吻合较好<sup>[30]</sup>。试验时驾驶员根据司机助屏幕显示车速-时间曲线驾驶车辆,车辆速度误差区间为该时目标车速的±3 km·h<sup>-1</sup>,通过实际驾驶循环与理论循环的相关性系数(>0. 95)判断试验的有效性,试验时先利用 CVS 系统测量公交车的颗粒物质量,重复 2 次中国典型城市公交循环;再利用 FPS-4000 射流稀释器抽取部分尾气,稀释比 8. 21,稀释温度 120℃,经过 FPS-4000 稀释稀释后的尾气进入微孔均匀沉积式多级碰撞采样器,采样介质为直径 47mm 的石英膜,采样颗粒粒径范围为 0. 056~18 μm,共 11 级。为保证分析颗粒物采集数量,试验时连续进行,重复 3 次 CCBC 循环。

### 1.3 SOF 和 PAHs 分析方法

试验后对石英膜采集到的颗粒,在气相色谱质

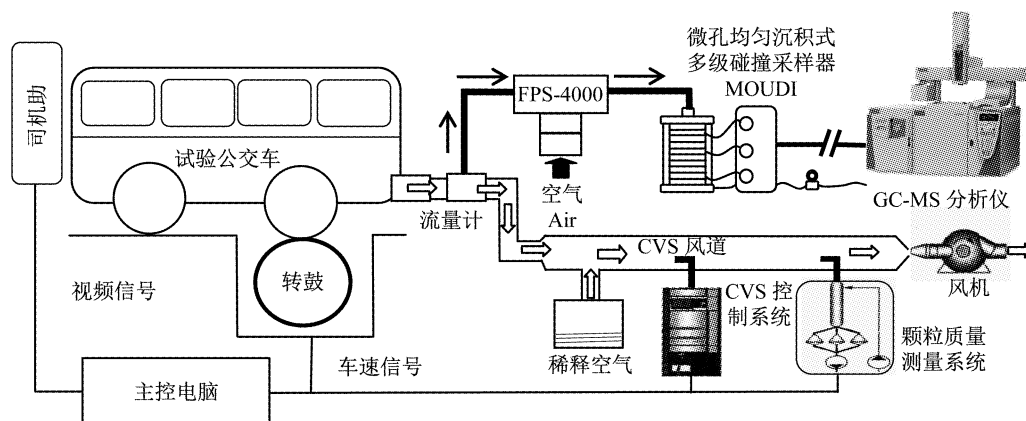


图 1 试验装置示意图

Fig.1 The schematic diagram of experimental apparatus

谱联用仪(GC-MS)中进行离线颗粒有机物组分分析,定量测试所得颗粒各有机物组分的含量。将石英滤膜剪碎后放入棕色广口玻璃瓶,加入 D 代混标(含全氘代 C24 烷烃和 17 种全氘代 PAHs 和全氘代 C17 脂肪酸)于滤膜上,静置约 30 min。然后加入 20 ml 左右二氯甲烷  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  浸没样品,室温下超声抽提 3 次,约 20 min。将抽提液旋转浓缩至约 1 ml ( $70 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $32^\circ\text{C}$ ),用装有石英棉的滴管过滤、转移到 2 ml 样品瓶中。再用高纯氮气缓吹至近干,重氮化,浓缩定容至  $50 \mu\text{l}$ ,加入六甲苯进样内标。采用 Agilent 气相色谱-质谱联用仪(7890GC/5975MSD)进行 SOF 和 PAHs 分析,色谱分析条件为:采用 HP-5MS( $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$ )色谱柱,高纯氮气作为载气,流速为  $1.2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,进样口温度为  $300^\circ\text{C}$ ,脉冲无分流进样,其进样量为  $1 \mu\text{l}$ 。程序升温为:初始温度为  $60^\circ\text{C}$ ,保持 2 min,然后以  $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的速率升至  $300^\circ\text{C}$ ,保持 10 min,最后在  $310^\circ\text{C}$  下后运行 5 min,保证色谱柱内的高沸点物质尽量流出。质谱分析条件为:采用 EI 离子源,离子源温度为  $230^\circ\text{C}$ ,接口温度为  $290^\circ\text{C}$ ,电子能量为 70 eV。采用 NIST 质谱标准库,同时选择离子扫描方法(SIM)来检测 PAHs,然后采用内标法判定颗粒 PAHs 的排放量。

## 2 结果与分析

SOF 主要由未燃燃油、未燃润滑油、以及其燃烧中间产物构成,是以燃烧产生的碳烟为核心凝聚形成的大质量分子凝聚物,主要产生于内燃机膨胀和排气冲程<sup>[31]</sup>,柴油机运行工况、燃油组分、燃烧匹配技术、后处理技术等对 SOF 的排放产生影响<sup>[32]</sup>。

国 V 公交车燃用 D100、B5、B10 和 B20 的颗粒物质量和 SOF 排放如图 2 所示。由图 2a 可见,国 V 公交车燃用生物柴油后的颗粒物质质量降低,SOE 占颗粒物质质量的 28%~36%,与 Wang 等<sup>[24]</sup>的研究结果类似,颗粒物中 SOE 比例随着生物柴油混合比例的增高而升高。这是因为,生物柴油含氧、十六烷值高、着火性好、芳烃含量低的特点使发动机的颗粒物质排放降低<sup>[33]</sup>,颗粒物中碳烟组分降低,SOE 组分增加<sup>[16]</sup>。

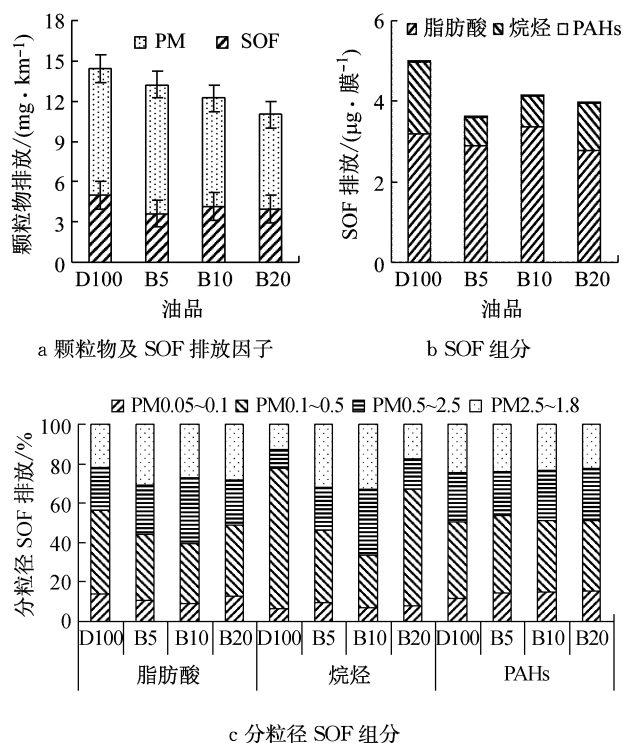


图 2 国 V 公交车燃用 D100、B5、B10、B20 的颗粒物质和 SOF 排放

Fig.2 The emission of particulate mass and SOF from CHINA V bus fueled with D100, B5, B10 and B20

由图 2b 可见,国 V 公交车的 SOF 组分包含脂肪酸、烷烃和 PAHs 3 类,脂肪酸占 SOF 的 64%~81%,烷烃占 19%~35%,PAHs 占 0.5%~0.7%,随着生物柴油混合比例的增加,SOF 组分中 PAHs 降低。由图 2c 可见,国 V 公交车排放的脂肪酸、烷烃、PAHs 主要产生粒径 0.1~0.5  $\mu\text{m}$  细颗粒,该车燃用生物柴油后,不同粒径颗粒的 PAHs 基本没有变化,与 D100 比较,B5 和 B10 排放的脂肪酸和烷烃中,粒径 0.1~0.5  $\mu\text{m}$  细颗粒的脂肪酸和烷烃比例减少,粒径 0.5~2.5  $\mu\text{m}$  细颗粒和 2.5~18  $\mu\text{m}$  大颗

粒排放的脂肪酸和烷烃比例增大。

## 2.1 颗粒物脂肪酸组分

脂肪酸是由碳、氢、氧三种元素组成的一类化合物,包括碳原子数小于 6 的挥发性短链脂肪酸、碳原子数为 6~12 的中链脂肪酸和碳原子数大于 12 的长链脂肪酸 3 类。脂肪酸是颗粒物中重要的水溶性有机物,极易聚集在颗粒物表面,有较强的酸性,可以改变颗粒物中金属成分的形态<sup>[34]</sup>。脂肪酸的生物降解性好,稳定性相对较差。国 V 公交车燃用 D100、B5、B10、B20 的脂肪酸排放及组分如图 3 所示。

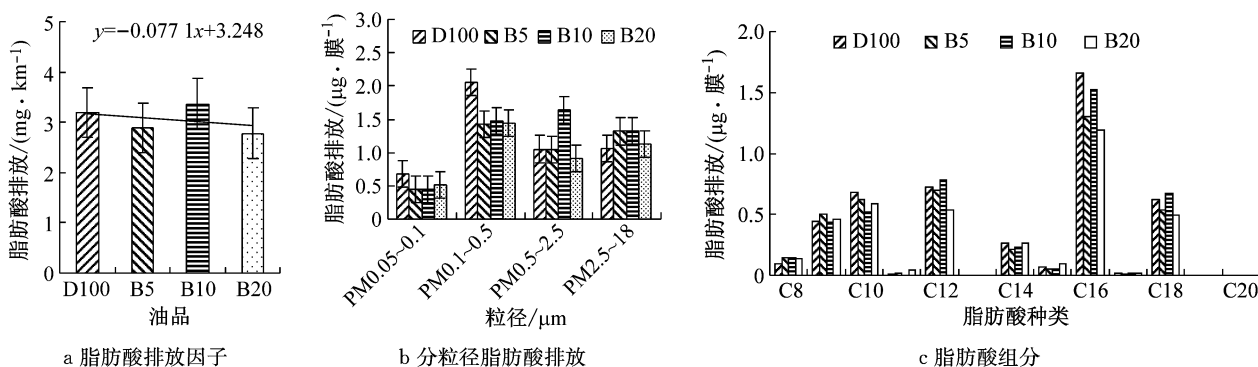


图 3 国 V 公交车燃用 D100、B5、B10、B20 的脂肪酸排放

Fig. 3 The emission of fatty acids from CHINA V bus fueled with D100, B5, B10 and B20

由图 3a 可见,国 V 公交车燃用生物柴油的脂肪酸排放因子随生物柴油比例的增加呈降低趋势。这是因为,一方面,生物柴油含氧,十六烷值高的特点使其颗粒物排放降低;另一方面,生物柴油密度大、运动黏度高的特点导致其喷雾效果变差<sup>[35]</sup>,影响其燃烧性能;两种因素共同作用,导致生物柴油的脂肪酸排放具有一定的随机性。由图 3b 可见,国 V 公交车排放的脂肪酸主要产生于粒径 0.1~0.5  $\mu\text{m}$ 、0.5~2.5  $\mu\text{m}$  的细颗粒,以及粒径 2.5~18  $\mu\text{m}$  的大颗粒。公交车燃用生物柴油后,粒径 0.05~0.1  $\mu\text{m}$  超细颗粒、0.1~0.5  $\mu\text{m}$  细颗粒的脂肪酸排放降低,B10 排放的粒径 0.5~2.5  $\mu\text{m}$  细颗粒的脂肪酸相对较高。由图 3c 可见,颗粒物 SOF 中脂肪酸组分主要为碳原子数 8~18 的偶数碳脂肪酸,C16 脂肪酸质量分数约为 30%~34%。国 V 公交车燃用生物柴油后,C10、C12、C14、C16 和 C18 脂肪酸降低,B10 的 C8、C12 和 C18 脂肪酸排放高于 D100。

## 2.2 颗粒物烷烃组分

烷烃是大量存在于可吸入粒子中的一类有机污染物,机动车排放的烷烃是大气环境中烷烃的重要来源之一<sup>[36]</sup>。国 V 公交车燃用 D100、B5、B10 和 B20 的烷烃组分如图 4 所示。由图 4a 可见,国 V 公交车燃用生物柴油的烷烃排放因子降低,随生物柴油比

例的增加,其烷烃排放因子升高。这是因为,一方面,生物柴油烷烃含量低于柴油,且生物柴油含氧、十六烷值高的特点使其燃烧生成的烷烃排放降低;另一方面,生物柴油雾化性能差的特点导致其烷烃排放随着生物柴油比例的增加而升高。

由图 4b 可见,国 V 公交车燃用 D100 和 B20 的烷烃排放主要集中于粒径 0.1~0.5  $\mu\text{m}$  的细颗粒,分别占烷烃排放的 79%和 51%,B5 和 B10 排放的颗粒物中,烷烃组分主要分布于粒径 0.1~0.5  $\mu\text{m}$ 、0.5~2.5  $\mu\text{m}$  细颗粒,以及 2.5~18  $\mu\text{m}$  的大颗粒,且不同粒径颗粒的烷烃排放比例差别不大。公交车燃用生物柴油后,粒径 0.05~0.1  $\mu\text{m}$  超细颗粒和粒径 0.1~0.5  $\mu\text{m}$  细颗粒的烷烃排放降低。与 B5 和 B10 比较,B20 排放的粒径 0.1~0.5  $\mu\text{m}$  的细颗粒中烷烃明显增加。由图 4c 可见,国 V 公交车颗粒物 SOF 中的烷烃组分为碳原子数 16~36 的烷烃,公交车燃用生物柴油后,碳原子数 16~22 的烷烃组分增加,碳原子数大于 23 的烷烃组分降低。D100 和 B20 的烷烃排放随着碳原子数的增加呈双峰分布,峰值分别出现在 C18 和 C26;B5 和 B10 的烷烃排放随碳原子数的增加呈单峰分布,峰值出现 C18。与 B5 比较,B10 排放的 C18~C24 烷烃组分增加,B20 排放的 C23~C36 烷烃组分增加。

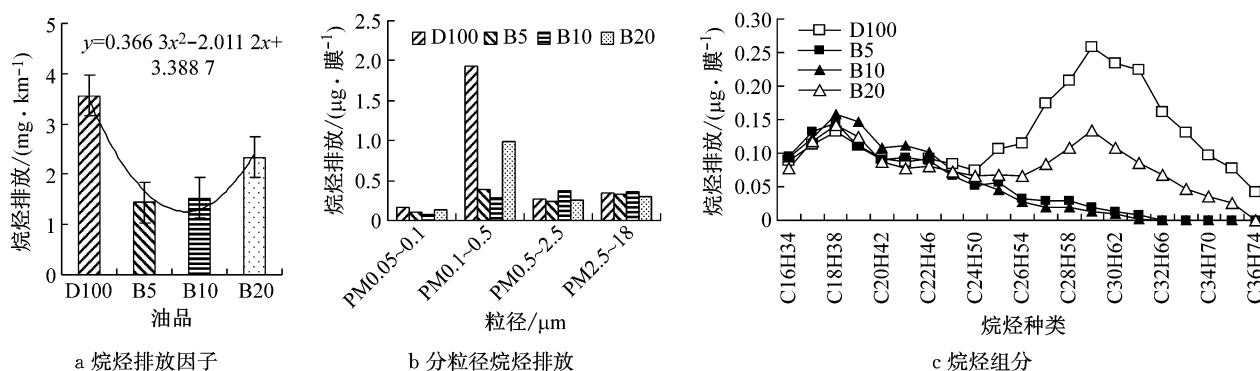


图 4 国 V 公交车燃用 D100、B5、B10 和 B20 的烷烃排放

Fig. 4 The alkane emission of CHINA V bus fueled with D100, B5, B10 and B20

### 2.3 颗粒物 PAHs 组分及毒性评价

PAHs 是颗粒物 SOF 组分中生物毒性极强的

有机物,国 V 公交车燃用 D100、B5、B10 和 B20 的 PAHs 排放如图 5 所示。

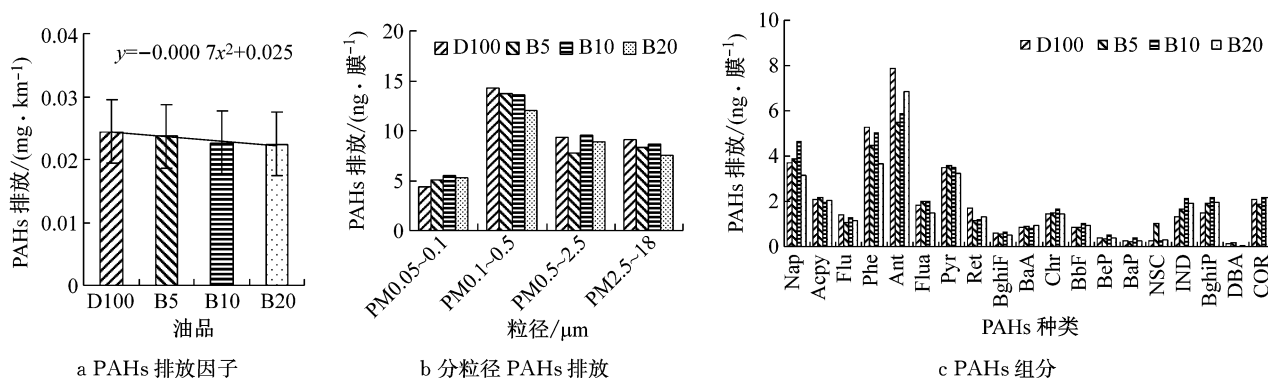


图 5 国 V 公交车燃用 D100、B5、B10 和 B20 的 PAHs 排放

Fig. 5 The PAHs emission of CHINA V bus fueled with D100, B5, B10 and B20

由图 5a 可见,国 V 公交车燃用生物柴油的 PAHs 排放因子降低。由图 5b 可见,国 V 公交车颗粒物 PAHs 排放主要集中于粒径  $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、 $0.5 \sim 2.5 \mu\text{m}$  的细颗粒和粒径  $2.5 \sim 18 \mu\text{m}$  的大颗粒。公交车燃用生物柴油后,粒径  $0.05 \sim 0.1 \mu\text{m}$  超细颗粒的 PAHs 排放增加,其他粒径段颗粒的 PAHs 排放降低。

由图 5b 可见,CCBC 循环,国 V 公交车排放的颗粒物 SOF 中检测到的 PAHs 组分共有 19 种,包括萘(Nap)、苊烯(AcPy)、芴(Flu)、菲(Phe)、蒽(Ant)、荧蒽(Flua)、芘(Pyr)、蒽烯(Ret)、苯并[ghi]荧蒽(BghiF)、苯并[a]蒽(BaA)、蒽(Chr)、苯并[b+k]荧蒽(BbF)、苯并[e]芘(BeP)、苯并[a]芘(Bap)、1,3,5-三苯基苯(NSC)、茚并[123-cd]芘(IND)、苯并[ghi]芘(BghiP)、二苯并[a,h]蒽(DBA)和六苯并苯(COR)等 PAHs 组分。其中,萘(Nap)、菲(Phe)、蒽(Ant)和蒽烯(Ret)组分所占的比例较高,占 PAHs 排放的约 60%。与 D100 比较,国 V 公交车燃用生物柴油颗粒物 PAHs 中芴(Flu)、菲(Phe)、蒽

(Ant)、苯并[a]芘(Bap)、二苯并[a,h]蒽(DBA)、苯并[ghi]荧蒽(BghiF)等 PAHs 组分降低。

国 V 公交车燃用生物柴油排放的萘(Nap)等 PAHs 分子式如表 3 所示,可见,该公交车排放的颗粒物中 PAHs 组分包括 2~6 环的多环芳烃有机物,将颗粒物 PAHs 排放按分子结构的环数进行分类,国 V 公交车燃用 D100、B5、B10、B20 的 PAHs 排放环数分布如图 6 所示。

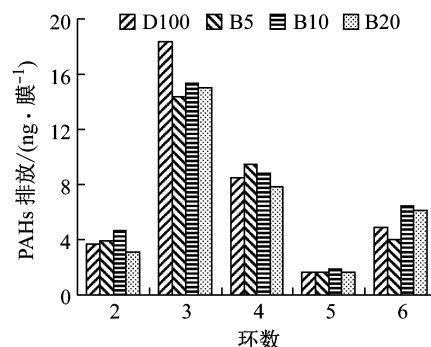

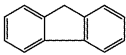
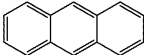
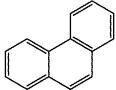
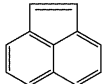
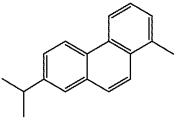
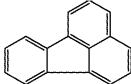
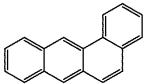
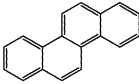
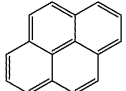
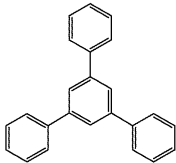
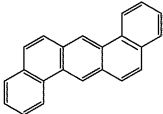
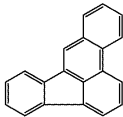
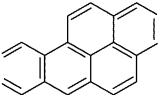
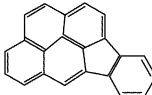
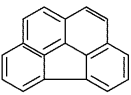
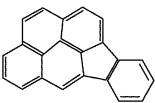
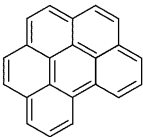
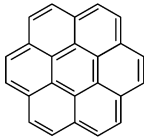


图 6 国 V 公交车燃用 D100、B5、B10 和 B20 的 PAHs 排放  
Fig. 6 The PAHs emission of CHINA V bus fueled with D100, B5, B10 and B20

表 3 国 V 公交车燃用 D100、B5、B10、B20 排放的 PAHs 种类及分子式

Tab.3 The species and molecular formula of PAHs from CHINA V bus fueled with D100, B5, B10 and B20

种类	分子式	种类	分子式	种类	分子式	种类	分子式
萘 (Nap)		芴 (Flu)		蒽 (Ant)		菲 (Phe)	
芘烯(Acpy)		蒽烯(Ret)		荧蒽(Flua)		苯并(a)蒽(BaA)	
蒎 (Chr)		芘(Pyr)		1,3,5-三苯基苯(NSC)		二苯并[a,h]蒽(DBA)	
苯并(b+K)荧蒽(BbF)		苯并[a]芘(BaP)		苯并[e]芘(BeP)		苯并[ghi]荧蒽(BghiF)	
茚并[123-cd]芘(IND)		苯并[ghi]芘(BghiP)		六苯并苯(COR)			

由图 6 可见,国 V 公交车燃用 D100、B5、B10 和 B20 排放 PAHs 组分主要为芴、蒽、菲、芘烯、蒽烯等 3 环 PAHs;以及荧蒽、苯并(a)蒽、蒎、芘、1,3,5-三苯基苯等 4 环 PAHs,3 环+4 环 PAHs 组分占总 PAHs 排放量的约 70%。这与李登科<sup>[37]</sup>得到的柴油机颗粒物 PAHs 组分主要集中在低环 PAHs,高环数 PAHs 较少的结果相一致。与 D100 比较,公交车燃用 B5、B10 和 B20 生物柴油后,3 环 PAHs 排放降低。

不同种类的 PAHs 对人体危害不同,苯并[a]芘(BaP)是美国环境保护局(U. S. Environmental Protection Agency, EPA)规定的 16 种 PAHs 中致癌性和毒性最强的物质,被认为是致癌多环芳烃的代表物质<sup>[38]</sup>。Nisber<sup>[39]</sup>等以苯并[a]芘为标准,测得各类 PAHs 相对于 BaP 的致癌毒性,提出各类 PAHs 的毒性当量因子(toxic equivalency factor, TEF)。其中,苯并[a]芘(BaP)和二苯并[a, h]蒽(DBA)毒性当量为 1,苯并(a)蒽(BaA)、苯并(b)荧蒽(BbF)、苯并[k]荧蒽(BkF)和茚并[123-cd]芘(IND)毒性当量因子为 0.1,蒽(Ant)和蒎(Chr)毒性当量因子为 0.01,其余 PAHs 毒性当量因子为 0.001,PAHs 等效毒性(BaP equivalent,  $B_{EQ}$ )定义如下:

$$B_{EQ} = \sum W_i \times T_i \tag{1}$$

式中: $B_{EQ}$ 为 PAHs 等效毒性; $W_i$ 是*i*组分 PAHs 的质量分数; $T_i$ 是*i*组分 PAHs 的毒性当量因子。国 V

公交车燃用 D100、B5、B10 和 B20 排放 PAHs 毒性当量如图 7 所示。由图 7a 可见,国 V 公交车燃用 B5、

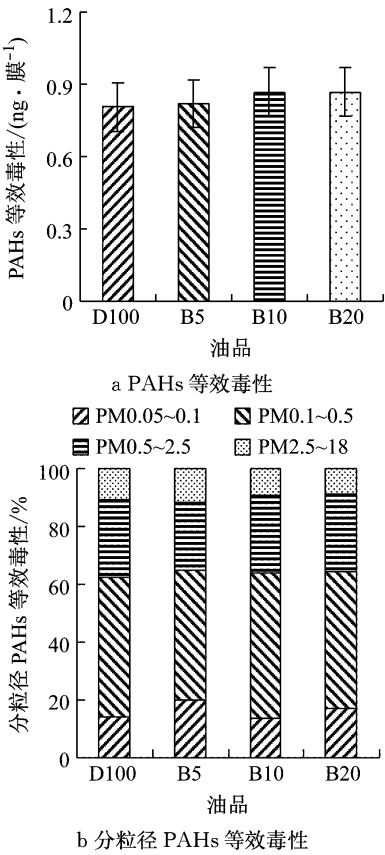


图 7 V 公交车燃用 D100、B5、B10 和 B20 的 PAHs 等效毒性

Fig.7 The PAHs equivalent emission of CHINA V bus fueled with D100, B5, B10 and B20

B10 和 B20 排放的颗粒的 PAHs 等效毒性略有增加,公交车燃用生物柴油排放的颗粒物毒性与柴油基本相当.由图 7b 可见,粒径  $0.1\sim 0.5\ \mu\text{m}$  细颗粒 PAHs 毒性比例较高.一般情况,生物柴油发动机尾气颗粒物 PAHs 毒性降低<sup>[40]</sup>,与其它原料制生物柴油不同,本文采用的生物柴油生产原料来源于煎炸废油、泔水油和地沟油等废食用油,成分复杂,原料本身容易包含具有致癌作用的聚合物<sup>[41]</sup>,导致公交车燃用生物柴油的颗粒物 PAHs 等效毒性略有增加,楼狄明等<sup>[28,42]</sup>也得到了类似结论.

### 3 结论

(1) 国 V 公交车燃用生物柴油的颗粒物质量排放因子降低,颗粒物中 SOF 比例增大,SOF 中的脂肪酸、烷烃、PAHs 主要产生于粒径  $0.1\sim 0.5\ \mu\text{m}$  的细颗粒,SOF 组分中 PAHs 降低.

(2) 国 V 公交车排放的脂肪酸主要产生于粒径  $0.1\sim 0.5\ \mu\text{m}$ 、 $0.5\sim 2.5\ \mu\text{m}$  的细颗粒,以及粒径  $2.5\sim 18\ \mu\text{m}$  的大颗粒,以碳原子数  $8\sim 18$  的偶数碳脂肪酸为主,C16 脂肪酸质量分数最高;燃用生物柴油后,公交车的脂肪酸排放因子随生物柴油比例的增加呈降低趋势,粒径  $0.05\sim 0.1\ \mu\text{m}$  的超细颗粒、 $0.1\sim 0.5\ \mu\text{m}$  细颗粒的脂肪酸降低明显.

(3) 国 V 公交车排放的烷烃组分的碳原子数为  $16\sim 36$ ,D100 和 B20 的烷烃排放主要产生于粒径  $0.1\sim 0.5\ \mu\text{m}$  的细颗粒,烷烃组分随着碳原子数的增加呈双峰分布,峰值分别出现在 C18 和 C26;B5 和 B10 排放的烷烃组分主要产生于粒径  $0.1\sim 0.5\ \mu\text{m}$ 、 $0.5\sim 2.5\ \mu\text{m}$  细颗粒,以及  $2.5\sim 18\ \mu\text{m}$  的大颗粒,烷烃组分随碳原子数的增加呈单峰分布,峰值出现 C18;燃用生物柴油后,公交车的烷烃排放因子降低,但烷烃排放因子随生物柴油比例的增加面升高.

(4) 国 V 公交车排放的 PAHs 包括萘、苊烯等 19 种 PAHs 组分,以 3 环和 4 环 PAHs 为主,产生于粒径  $0.1\sim 0.5\ \mu\text{m}$  的细颗粒;燃用生物柴油后,公交车排放的 PAHs 降低,3 环 PAHs 减少,但 PAHs 等效毒性与柴油基本相当.

### 参考文献:

[1] 叶潇,李成,夏泽群,等.内燃叉车尾气气态及细颗粒污染物排放特征研究[J].环境科学学报,2018,38(4):1392.  
YE Xiao, LI Cheng, XIA Zequn, *et al.* Characteristics of gaseous pollutants and fine particulates from diesel forklifts

[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, 38(4):1392.  
[2] 胡志远,秦艳,谭丕强,等.国 IV 柴油公交车上海市道路  $\text{NO}_x$  和超细颗粒排放[J].同济大学学报(自然科学版),2015,43(2):286.  
HU Zhiyuan, QIN Yan, TAN Piqiang, *et al.* On-road  $\text{NO}_x$  and ultrafine particle emission characteristics of China IV diesel bus in Shanghai[J]. *Journal of Tongji University (Natural Science)*, 2015, 43(2):286.  
[3] 陈健. A 公司餐饮包装食用油产品营销策略研究[D].南京:南京农业大学,2014.  
CHEN Jian. Research on a company marketing strategy for horeca single-use pack edible oil [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2014.  
[4] 李丽萍,何金戈.地沟油生物柴油在发动机上的应用现状和发展趋势[J].中国油脂,2014,39(8):52.  
LI Liping, HE Jing. Application status and development trend of cooking oil biodiesel in engine[J]. *China Oils and Fats*, 2014, 39(8):52.  
[5] XUE J. Combustion characteristics, engine performances and emissions of waste edible oil biodiesel in diesel engine[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2013, 23(23):350.  
[6] WEI L, CHEUNG C S, NING Z. Influence of waste cooking oil biodiesel on combustion, unregulated gaseous emissions and particulate emissions of a direct-injection diesel engine[J]. *Energy*, 2017, 127:175.  
[7] 胡志远,谢亚飞,谭丕强,等.在用国 IV 公交车燃用 B5 生物柴油的排放特性[J].同济大学学报(自然科学版),2016,44(4):625.  
HU Zhiyuan, XIE Yafei, TAN Piqiang, *et al.* Emission characteristics of an in-use china four diesel bus fueled with B5 [J]. *Journal of Tongji University(Natural Science)*, 2016, 44(4):625.  
[8] 楼狄明,陈峰,胡志远,等.公交车燃用生物柴油的颗粒物排放特性[J].环境科学,2013,34(10):3749.  
LOU Diming, CHEN Feng, HU Zhiyuan, *et al.* Particle emission characteristics of diesel bus fueled with bio-diesel[J]. *Environmental Science*, 2013,34(10):3749.  
[9] 楼狄明,赵成志,徐宁,等.不同排放标准公交车燃用生物柴油颗粒物排放特性[J].环境科学,2017,38(6):2301.  
LOU Diming, ZHAO Chengzhi, XU Ning, *et al.* Emission characteristics of particulate matter from diesel buses meeting different china emission standards fueled with biodiesel[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(6):2301.  
[10] TAN P Q, HU Z Y, DENG K Y, *et al.* Particulate matter emission modelling based on soot and SOF from direct injection diesel engines[J]. *Energy Conversion & Management*, 2007, 48(2):510.  
[11] 雷利利,裔静,周俊,等.柴油机颗粒排放物中可溶性有机物的成分分析[J].车用发动机,2016(2):66.  
LEI Lili, YI Jing, ZHOU Jun, *et al.* Analysis of SOF composition for diesel engine particulate matter[J]. *Vehicle Engine*, 2016(2):66.  
[12] MAERTENS R M, YANG X, ZHU J, *et al.* Mutagenic and carcinogenic hazards of settled house dust i: polycyclic aromatic hydrocarbon content and excess lifetime cancer risk from preschool exposure[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(5):1747.

- [13] HU Y, BAI Z, ZHANG L, *et al.* Health risk assessment for traffic policemen exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Tianjin, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 382(2/3):240.
- [14] 王忠, 安玉光, 许广举, 等. 不同燃料柴油机多环芳烃排放特征的试验研究[J]. *环境科学*, 2011, 32(7):1888.  
WANG Zhong, AN Yuguang, XU Guangju, *et al.* Experimental study on the characteristics polycyclic aromatic hydrocarbon emissions of diesel engine burnt by different fuels [J]. *Environmental Science*, 2011, 32(7):1888.
- [15] TSAI J H, CHEN S J, HUANG K L, *et al.* Emissions from a generator fueled by blends of diesel, biodiesel, acetone, and isopropyl alcohol: analyses of emitted PM, particulate carbon, and PAHs. [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 466/467(1):195.
- [16] 周小强, 杜家益, 张登攀, 等. 生物柴油掺混比对发动机燃烧及颗粒物组分的影响[J]. *广西大学学报(自然科学版)*, 2017(5):1672.  
ZHOU Xiaoqiang, DU Jiayi, ZHANG Dengpan, *et al.* Effects of biodiesel blending ratio on combustion and particulate matter components in a diesel engine [J]. *Journal of Guangxi University(Natural Science)*, 2017(5):1672.
- [17] KARAVLAKIS G, DEVES G, FONTARAS G, *et al.* The impact of soy-based biodiesel on PAH, nitro-PAH and oxy-PAH emissions from a passenger car operated over regulated and nonregulated driving cycles[J]. *Fuel*, 2010, 89(12):3876.
- [18] 刘双喜, 史永万, 高俊华, 等. 柴油机燃用棉籽生物柴油的排放颗粒物成分[J]. *燃烧科学与技术*, 2010, 16(5):442.  
LIU Shuangxi, SHI Yongwan, GAO Junhua, *et al.* Particulate component from diesel engine fueled with cottonseed bio-diesel [J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2010, 16(5):442.
- [19] 夏群. EGR对调合生物柴油发动机颗粒物理化特性的影响[D]. 镇江:江苏大学, 2017.  
XIA Qun. Effects of EGR on physical and chemical characteristics of particulate matters emitted from engine fueled with diesel-biodiesel blends [D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2017.
- [20] TAN P Q, ZHONG Y M, HU Z Y, *et al.* Size distributions, PAHs and inorganic ions of exhaust particles from a heavy duty diesel engine using B20 biodiesel with different exhaust aftertreatments[J]. *Energy*, 2017, 141: 898.
- [21] 杜家益, 魏松, 张登攀, 等. DOC与POC耦合柴油机燃用调合生物柴油颗粒物的排放特性[J]. *农业工程学报*, 2017, 33(22):69.  
DU Jiayi, WEI Song, ZHANG Dengpan, *et al.* Effects of DOC+POC on characteristics of particulate matter from diesel engine fueled with biodiesel blends[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2017, 33(22): 69.
- [22] 杜家益, 常真真, 周仁双, 等. DOC对柴油机燃用生物柴油颗粒物微观形貌及SOF组分的影响[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(1):83.  
DU Jiayi, CHANG Zhenzhen, ZHOU Renshuang, *et al.* Influence of DOC on the Microstructure and SOF Components of Particulate Matters from a Diesel Engine Fueled with Biodiesel-diesel blend[J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(1):83.
- [23] ABBOUD J, SCHOBING J, LEGROS G, *et al.* Impacts of oxygenated compounds concentration on sooting propensities and soot oxidative reactivity: application to diesel and biodiesel surrogates[J]. *Fuel*, 2017, 193:241.
- [24] WANG Y, LIU H, LEE C F F. Particulate matter emission characteristics of diesel engines with biodiesel or biodiesel blending: a review [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2016, 64:569.
- [25] 丁焰, 葛蕴珊, 王军方, 等. 生物柴油发动机PM排放的理化特性研究[J]. *内燃机工程*, 2010, 31(3):39.  
DING Yan, GE Yunshan, WANG Junfang, *et al.* Physical & chemical characteristics of pm emitted from bio-diesel engines [J]. *Chinese Internal Combustion Engine Engineering*, 2010, 31(3):39.
- [26] 齐鹏, 储江伟, 朱荣福. 柴油机燃用生物柴油颗粒SOF排放实验研究[J]. *交通科技与经济*, 2014, 16(3):122.  
QI Peng, CHU Jiangwei, ZHU Rongfu. Experimental study on soluble organic fractions emissions of diesel engine fueled with biodiesel [J]. *Technology & Economy in Areas of Communications*, 2014, 16(3):122.
- [27] 谭丕强, 阮帅帅, 胡志远, 等. 发动机燃用生物柴油的颗粒可溶有机组分及多环芳烃排放[J]. *机械工程学报*, 2012, 48(8):115.  
TAN Piqiang, RUAN Shuaishuai, HU Zhiyuan, *et al.* Soluble organic fraction and polycyclic aromatic hydrocarbons in particulate matter emissions from diesel engine with biodiesel fuel [J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2012, 48(8):115.
- [28] 楼狄明, 耿小雨, 谭丕强, 等. 公交车燃用不同比例生物柴油的颗粒物组分特性研究[J]. *中国环境科学*, 2017, 37(9):3285.  
LOU Diming, GENG Xiaoyu, TAN Piqiang, *et al.* Particulates composition characteristics from a bus fueled with different proportions of biodiesel [J]. *China Environmental Science*, 2017, 37(9):3285.
- [29] 黄成, 楼晟荣, 乔利平, 等. 重型柴油公交车实际道路颗粒物排放的理化特征[J]. *环境科学研究*, 2016, 29(9):1352.  
HUANG Cheng, LOU Shengrong, QIAO Liping, *et al.* Physicochemical characteristics of real-world pm emissions from heavy-duty diesel buses[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2016, 29(9):1352.
- [30] 胡志远, 磨文浩, 宋博, 等. 在用国Ⅲ/国Ⅳ/国Ⅴ柴油公交车的颗粒物质量及固态PM<sub>2.5</sub>数量排放特性[J]. *环境科学研究*, 2016, 29(10):1426.  
HU Zhiyuan, MO Wenhao, SONG Bo, *et al.* Emission characteristics of particulate matter mass and quantity of solid pm<sub>2.5</sub> number from in-use China Ⅲ/Ⅳ/Ⅴ diesel buses[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2016, 29(10):1426.
- [31] 陈敏东, 李芳, 李红双, 等. 柴油发动机颗粒排放物分析及来源解析[J]. *南京信息工程大学学报(自然科学版)*, 2010, 2(2):138.  
CHEN Mindong, LI Fang, LI Hongshuang, *et al.* Analysis of diesel engine particulate emissions and source analysis [J]. *Journal of Nanjing University of Information Science & Technology(Natural Science Edition)*, 2010, 2(2):138.
- [32] 秦艳. 柴油公交车颗粒物数量及组分排放特性研究[D]. 上海:同济大学, 2015.



- QIN Yan. Emission characteristics of particulate matter number and component from diesel bus[D]. Shanghai: Tongji University, 2015.
- [33] JIA Qiang E, PHAM M, ZHAO D, *et al.* Effect of different technologies on combustion and emissions of the diesel engine fueled with biodiesel: a review[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2017, 80:620.
- [34] 何翔, 钱枫, 李晓. 北京西三环地区不同粒径大气颗粒物中有机脂肪酸的污染特性[J]. *环境科学研究*, 2013, 26(9): 942.
- HE Xiang, QIAN Feng, LI Yao. *et al.* Distribution characteristic of organic aliphatic acids in airborne particles with different sizes in the area of the 3rd west ring road in Beijing city[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2013, 26(9):942.
- [35] 朱浩月, 王春海, 方俊华, 等. 生物柴油高压共轨喷油规律与喷雾特性的试验研究 [J]. *内燃机工程*, 2013, 34(S1):1.
- ZHU Haoyue, WANG Chunhai, FANG Junhua, *et al.* Injection rate and spray characteristics of biodiesel in hp common rail system[J]. *Chinese Internal Combustion Engine Engineering*, 2013, 34(S1):1.
- [36] 王娟, 钟宁宁, 栾媛, 等. 鄂尔多斯市秋季大气  $PM_{2.5}$ 、 $PM_{10}$  颗粒物中正构烷烃的组成分布与来源特征[J]. *环境科学学报*, 2007, 27(11): 1915.
- WANG Juan, ZHONG Ningning, LUAN Yuan, *et al.* Chemical composition and emission source of normal-alkane in ambient  $pm_{10}$  and  $pm_{2.5}$  in autumn in Ordos [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2007, 27(11):1915.
- [37] 李登科. 机动车排气中 SVOCs 及颗粒物中 SOF 成分分析 [D]. 天津: 天津大学, 2012.
- LI Dengke. Research of composition of semi volatile organic compounds and SOF in particulate matter in vehicle exhaust [D]. Tianjin: Tianjin University, 2012.
- [38] CHEN R, TINSDALE M, PRICE P. The impact of biodiesel on particle number, size and mass emissions from a Euro4 diesel vehicle[C]// SAE 2010 World Congress & Exhibition. [S.l.]: SAE, 2010:705-721.
- [39] NISBET I C T, LAGOY P K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. *Regulatory Toxicology & Pharmacology Rtp*, 1992, 16(3):290.
- [40] 谭吉华, 石晓燕, 张洁, 等. 生物柴油对柴油机排放细颗粒物及其中多环芳烃的影响[J]. *环境科学*, 2009, 30(10):2839.
- TAN Jihua, SHI Xiaoyan, ZHANG Jie, *et al.* Effects of biodiesel on fine particles ( $PM_{2.5}$ ) and polycyclic aromatic hydrocarbons from diesel engine[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(10):2839.
- [41] JIA Q E, PHAM M, ZHAO D, *et al.* Effect of different technologies on combustion and emissions of the diesel engine fueled with biodiesel: a review[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2017, 80:620.
- [42] 楼狄明, 高帆, 姚笛, 等. 不同后处理装置生物柴油发动机颗粒物多环芳烃排放[J]. *内燃机工程*, 2014, 35(4):31.
- LOU Diming, GAO Fan, YAO Di, *et al.* Particle PAHs emissions of biodiesel engine equipped with different after-treatments [J]. *Chinese Internal Combustion Engine Engineering*, 2014, 35(4):31.