



双燃料汽车与汽油车尾气中有机物成份对比分析

解迎双¹, 周 围^{1,2}

1. 西北师范大学地理与环境科学学院, 兰州 730070

2. 甘肃出入境检验检疫局, 兰州 730020

摘要 采用气相色谱/质谱联用技术(GC/MS), 对兰州市以天然气为燃料的出租车及同型号的 93[#] 汽油车的汽车尾气进行采样, 对比分析天然气汽车与汽油车尾气中有机物的差异。结果表明, 以天然气为燃料的汽车尾气中共检测出 3 种类型的物质总计 18 种, 其中烯烃类物质 9 种, 烷烃类物质 3 种, 苯类物质 6 种; 以汽油为燃料的汽车尾气中共检测出 4 种类型的物质共计 38 种, 其中烯烃类物质 9 种, 烷烃类物质 3 种, 苯类物质 22 种, 多环芳烃类物质 4 种。以天然气为燃料的汽车几乎不含有具有致癌作用的苯类物质和多环芳烃类物质, 而以汽油为燃料的汽车尾气中该类物质却含量丰富。

关键词 汽车尾气; 双燃料; 气相色谱/质谱联用技术

中图分类号 X131

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2010)06-0093-05

Comparative Analysis of the Organic Composition in the Exhaust Fumes Between Dual Fuel Automobiles and Gasoline Vehicles

XIE Yingshuang¹, ZHOU Wei^{1,2}

1. College of Geography and Environmental Science, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China

2. Gansu Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Lanzhou 730020, China

Abstract This paper studies exhaust fumes of environment friendly dual fuel automobiles. Samples were collected from taxis fueled by natural gas, such as Shanghai Volkswagen, Citrën, Beijing Hyundai and from other vehicles powered by 93[#] gasoline in Lanzhou city. Organic matters of the two groups were analyzed, respectively, with GC/MS. The results show that there are 9 olefine, 3 alkane and 6 benzene in the exhaust fumes of Natural Gas Vehicles (NGV); and 9 olefine, 3 alkane, 22 benzene and 4 Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) in the exhaust fumes of gasoline vehicles. Obviously, the exhaust fumes from Natural Gas Vehicles (NGV) contain few carcinogenic benzene substances and PAHs, as compared with those in waste gas from petrol-powered cars.

Keywords vehicle exhaust; dual-fuel; GC/MS

城市中的大气污染已成为威胁人类生存的全球性问题^[1]。随着大工业区搬离城市(如 2005 年 3 月起首钢开始陆续迁至河北的曹妃甸)等改善措施的实施, 城市大气污染问题有了一定改善, 大气主要污染源已由过去的工业污染转为机动车尾气污染^[2]。中国环境与发展国际合作委员会指出, 在中国, 一些大城市(如: 北京、上海、香港、深圳等)机动车排放的污染物对多项大气污染指标的贡献率在 60% 以上, 而其中有机物的含量占很大比重。因此, 目前许多国家已经相继改

汽油车为清洁的双燃料车, 以减少污染物的排放。

双燃料汽车又称压缩天然气汽车, 是在原燃油汽车的基础上加装一套压缩天然气燃料供给系统, 使汽车具有燃油、燃气两套独立的燃料供给系统^[3-4]。现在常见的双燃料汽车有 3 种: 甲醇/汽油双燃料汽车、液化石油气/汽油双燃料汽车、液化天然气/汽油双燃料汽车^[5-6]。中国各大城市出租车采用的双燃料主要为液化天然气/汽油双燃料。

液化天然气/汽油双燃料作为汽车燃料, 人们更多关注的

收稿日期: 2010-01-11

作者简介: 解迎双, 硕士研究生, 研究方向为环境科学, 电子信箱: nit05xieyingshuang@126.com; 周围(通信作者), 研究员, 研究方向为食品营养及食品安全分析, 电子信箱: zhouwei845@163.com

是液化天然气/汽油双燃料汽车是否环保。虽然国内外一些研究表明双燃料汽车可以收到较好的节能减排效果,但目前还没有关于在怠速条件下双燃料车和传统汽油车的尾气排放物中有机物成份比较的研究。本研究在前人对汽油车尾气研究的基础上^[7-9],使用气相色谱/质谱联用技术(简称 GC/MS)对汽车尾气中污染物的含量进行测定,并对以天然气为燃料的汽车和以汽油为燃料的汽车的尾气排放物中有机物成份进行分析,以期以天然气为燃料的汽车的发展提供可靠的依据。

1 材料与方法

1.1 采样对象

采样车辆:兰州市以天然气为燃料的上海大众、北京现代、雪铁龙出租车以及与之相同型号的以 93# 汽油为燃料的汽车。

代表性和典型性:兰州市的双燃料汽车及汽油车中这三种车型的车辆的比较普遍。

采样工况:怠速。在怠速时燃料燃烧不充分,产生的污染物是匀速状态下的 5 倍以上^[10-11]。

1.2 仪器与试剂

7890/5975C 气相色谱-质谱联用仪,配自动进样器(美国安捷伦公司);色谱柱(美国瓦里安公司),涡流振荡器(德国 IKAMS 公司);旋转蒸发器(德国 Heidolph 公司);氮气吹干浓缩仪(大连大特气体有限公司)。

二氯甲烷,色谱纯(德国默克公司)。

1.3 方法

1.3.1 采样

用镊子夹起两片直径为 9cm 的定性滤纸放入容量为 250mL 的洁净烧杯中,贴于烧杯内壁,移取 150mL 二氯甲烷倒入烧杯内且浸湿滤纸。在汽车怠速状况下,将上述烧杯直接放到汽车排气筒斜下方 20~30cm 处收集(此距离由操作者在保证排气筒内的水滴不滴入烧杯的前提下自行调节)。每辆车平行采样两次,每次采样 30min,且对采集的样品分别编号。

1.3.2 样品前处理

完成样品采集后,用镊子夹起带有目标物质的滤纸放入对应编号的 250mL 广口瓶,并将烧杯内的溶液倒入对应广口瓶,用二氯甲烷清洗烧杯内壁,将清洗液一并倒入对应的广口瓶,

盖紧样品瓶盖(防止超声过程中目标物质的挥发)。将盛有样品的广口瓶放入超声波提取器中提取 20min 后,将提取液倒入对应编号的鸡心瓶。再移取适量(可浸没滤纸即可)二氯甲烷于广口瓶,超声波提取 20min 后将提取液倒入上述对应编号的鸡心瓶。此操作重复 1 次,即共超声 3 次,以提高目标物质的提取率。之后用旋转蒸发器进行浓缩,35℃~40℃浴温,浓缩至近干。用氮气吹干,用二氯甲烷定容至 1mL,供 GC/MS 分析。

1.3.3 样品分析

1.3.3.1 色谱条件

色谱柱:VF-5ms (30m, 250μm, 0.39μm); 进样口温度: 250℃;升温程序:初始温度为 45℃,保持 5min。以 2℃/min 的速率升温至 100℃,保持 5min。以 7℃/min 的速率升温至 290℃。载气(He)流速 1.0mL/min,进样量 1μL;分流进样,分流比为 30:1。

1.3.3.2 质谱条件

电子轰击(EI)离子源;电子能量 70eV;传输线温度 280℃;离子源温度 250℃;全扫描 SCAN 测定方式的扫描范围 50~500m/z。

2 结果与分析

2.1 色谱图解析

图 1~图 6 为 6 种样品的气相色谱图。由气相色谱图可知,汽油车尾气中的污染物质高于以天然气为燃料的汽车尾气中的污染物;且同种车型的汽油车尾气中物质的响应强度高于以天然气为燃料的汽车尾气中物质的响应强度,即同种物质在汽油车中的含量高于以天然气为燃料的汽车中。

2.2 汽车尾气中有机物的排放特征

在该实验方法下被采样车辆在 30min 排放的有机物共检测出了烯烃类物质、烷烃类物质、苯类物质及多环芳烃类物质 4 种类型共计 39 种,其中烯烃类物质为 10 种,烷烃类物质为 3 种,苯类物质为 22 种,多环芳烃类物质为 4 种(表 1、表 2)。

2.2.1 天然气汽车尾气中有机物的排放特征

从表 1 和表 2 可以看出,以天然气为燃料的上海大众检测出 3 种类型的物质总计 16 种;烯烃类物质 7 种,占该尾气物质总量的 66.0%;烷烃类物质 3 种,占该尾气物质总量的

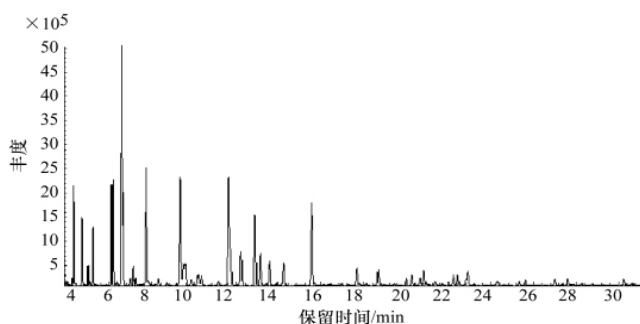


图 1 上海大众汽油车尾气成份气相色谱图

Fig. 1 Chromatogram of Shanghai Volkswagen vehicle

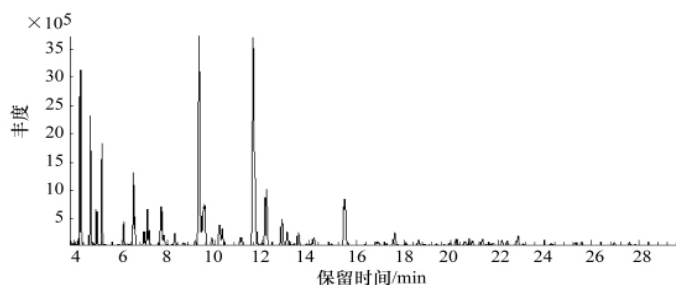


图 2 上海大众天然气车尾气色谱图

Fig. 2 Chromatogram of Shanghai Volkswagen with natural gas

有操作快速,简便易行,数据比较准确等优点,但由于汽车尾气管排出的尾气较热,如不进行稀释冷却,不能准确代表挥发性物质排放进入大气后的环境状态。稀释采样系统可测试各种不同型号和不同工况下发动机的运转情况,且经过稀释、降温过程更能代表环境中的状况。但是所采集的气体并未与环境中的气体有充分的接触,稀释采样时间较短,有些化学反应还未进行,而且试验设备及运行费用非常昂贵。隧道采样虽然可以弥补上述采样的一些不足即它能体现整个交能排放后的复合作用,可直接获得有机物排放源的数据,具有代表性。但隧道中的车辆一般是高速行驶状态,有可能与交通排放源的实际情况存在一定的差异。对于本实验的目的而言,要尽可能的模拟在怠速状况下机动车行驶所排放的有机物,所以使用直接采样的方法。

3.1.2 提取方法的选择

由于该实验样品采集完成后所得到样品不能直接用于上机分析,因此在进样前要进一步的处理。目前最为常用的是各种萃取方法(如超声波提取法)和常压层析法^[14]。超声波提取法在有机物降解和天然物的有效成分提取方面已有一定应用并且提取速度快^[14]。因此该实验根据具体情况选择超声波提取法。

3.2 汽车尾气中有机物对环境的影响

汽车排放的有机物对人体健康具有潜在的、长久的危害。这些有机物本身具有很强的毒性,危害人体呼吸系统,免疫系统和生殖系统,而且很多物质还具有致癌作用。其中表1所列举的4种类型的物质中含量最多的苯是骨髓毒性剂,长期吸入较高浓度的苯类,会引起头晕、头痛、失眠及记忆力衰退,并导致血液系统疾病,如白血病。尾气中的多环芳烃类物质,虽然在尾气中的含量并不多,但其通过迁移、转化、富集,浓度可提高数倍甚至上百倍,其中大部分难于降解,并具有致癌、致畸、致突变的慢性作用。有调查^[15]表明,近年来各国的肺癌发病率和死亡率都有显著上升,而多环芳烃是导致肺癌上升的主要原因。因此控制汽车尾气污染这一全球性重要而紧迫的问题必须引起重视。

4 结论

1) 汽油车尾气中的有机物以苯类物质居多,包含22种,且均居其尾气种类百分比的前列。但是天然气汽车尾气中几乎不含苯类物质,只有在上海大众这一型号的天然气车中检测出了极少量的苯类物质,仅占总尾气的12.3%。

2) 用该实验方法,汽油车的3种车型中均检测出了多环芳烃,但是在天然气的3种车型中则不含有多环芳烃。

汽车尾气所排放的有机物中的苯类物质及多环芳烃是公认的致癌物质,对人类所生存的环境和人身健康构成了严重的威胁。该实验证明以天然气为燃料的汽车尾气中的苯类物质和多环芳烃明显的少于汽油车尾气,表明以天然气为燃料的双燃料汽车比汽油车更为环保,应该加快以天然气取代石油作为汽车燃料的步伐。

参考文献 (References)

- [1] 英荣建, 宋光良, 朱化雨, 等. 大气降尘中有机物的提取分离及其气相色谱-质谱分析[J]. 理化检验: 化学分册, 2007, 43(10): 823-825.
Ying Rongjian, Song Guangliang, Zhu Huayu, et al. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*, 2007, 43: 823-825.
- [2] 任玉兰. 鞍山市机动车尾气污染物排放量的估算[J]. 辽宁城乡环境科技, 2003, 23(5): 34-36.
Ren Yulan. *Liaoning Urban and Rural Environmental Science and Technology*, 2003, 10: 34-36.
- [3] 关双城. 汽车双燃料的研究与应用 [J]. 交通科技与经济, 2001, 3(3): 29-30, 35.
Guan Shuangcheng. *Technology & Economy in Areas of Communications*, 2001, 3(3): 29-30, 35.
- [4] 仇恒东, 韩宝明, 于雷, 等. LPG/汽油双燃料汽车实时尾气排放比较研究[J]. 安全与环境学报, 2006, 6(1): 121-124.
Chou Hengdong, Han Baoming, Yu Lei, et al. *Journal of Safety and Environment*, 2006, 6(1): 121-124.
- [5] 孟凡成. 双燃料汽车的使用要点[J]. 汽车维修与修理, 2000(7): 21-22.
Meng Fancheng. *Auto Maintenance and Repair*, 2000(7): 21-22.
- [6] 霍天强, 郭志平, 陈淑玲. 发展双燃料汽车, 降低排气污染若干问题的研究[J]. 内蒙古环境保护, 1997, 9(4): 40-42.
Huo Tianqiang, Guo Zhiping, Chen Shuling. *Inner Mongolia Environmental Protection*, 1997, 9(4): 40-42.
- [7] 王拯, 肖举强, 王亚娥, 等. 兰州市机动车尾气污染原因初探 [J]. 兰州铁道学院学报: 自然科学版, 2003, 22(4): 124-126.
Wang Zheng, Xiao Juqiang, Wang Yae, et al. *Journal of Lanzhou Railway University: Natural Sciences Edition*, 2003, 22(4): 124-126.
- [8] 郭海忱, 徐自力, 邓青, 等. 利用 GC/MS 法分析汽车尾气[J]. 质谱学报, 1995, 16(2): 48-51.
Guo Haichen, Xu Zili, Deng Qing, et al. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 1995, 16(2): 48-51.
- [9] 宁智, 张振顺, 资新运, 等. 怠速条件下汽车排气污染物在排气尾流中扩散特性的实验研究[J]. 环境科学学报, 2005, 25(9): 1151-1155.
Ning Zhi, Zhang Zhenshun, Zi Xinyun, et al. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(9): 1151-1155.
- [10] 许之诚. 汽油车怠速条件下排放有机化合物特征分析与治理建议[J]. 安徽农学通报, 2008, 14(6): 100.
Xu Zhicheng. *Anhui Agri Sci Bull*, 2008, 14(6): 100.
- [11] 蔚隼. 西安市机动车排放尾气中多环芳烃对大气环境的影响研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2006.
Wei Jun. Research on the influence of the PAHs in automobile tail gas to air environment in Xi'an City [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2006.
- [12] 刘维立, 朱先磊, 卢妍妍. 大气中多环芳烃的来源及采样方式的研究 [J]. 城市环境与生态, 1999, 12(5): 58-60.
Liu Weili, Zhu Xianlei, Lu Yanyan. *Urban Environment & Urban Ecology*, 1999, 12(5): 58-60.
- [13] 游秋雯, 葛蕴珊, 尤可为, 等. 汽油车非常规污染物排放特性研究[J]. 环境科学, 2009, 30(2): 335-341.
You Qiwen, Ge Yunshan, You Kewei, et al. *Environmental Science*, 2009, 30(2): 335-341.
- [14] 王立, 汪正范. 色谱分析样品处理 [M]. 第2版. 北京: 北京化学工业出版社, 2006.
Wang Li, Wang Zhengfan. *Chromatographic analysis of sample handling* [M]. 2nd ed. Beijing: Beijing Chemical Industry Press, 2006.
- [15] 胡伟, 钟秦, 袁青青, 等. 不同类型机动车尾气中的多环芳烃含量分析[J]. 环境科学学报, 2008, 28(12): 2493-2498.
Hu Wei, Zhong Qin, Yuan Qingqing, et al. *Journal of Environmental Science*, 2008, 28(12): 2493-2498.

(责任编辑 吴晓丽)