

DOI: 10.7652/xjtuxb201709008

直喷汽油机起动过程多环芳烃排放的研究

袁超^{1,2,3}, 洪伟^{1,2}, 苏岩^{1,2}, 解方喜^{1,2}, 陈静⁴

(1. 吉林大学汽车仿真与控制国家重点实验室, 130025, 长春; 2. 吉林大学汽车工程学院, 130025, 长春;
3. 一汽铸造有限公司, 130062, 长春; 4. 江西五十铃发动机有限公司, 330200, 南昌)

摘要: 通过采用 3 种含氧燃料:汽油、添加体积分数为 10% 乙醇的乙醇汽油燃料(E10)、添加体积分数为 15% 甲醇的甲醇汽油燃料(M15),对直喷汽油机起动过程的多环芳烃(PAHs)排放采用索式萃取法萃取后,再利用气相色谱-质谱联用仪进行了分析。结果表明,E10 燃料在水温为 20℃ 时冷起动和水温为 80℃ 时热起动所排放的 PAHs 较纯汽油分别降低了 39.03% 和 23.78%,M15 燃料在水温为 20℃ 时冷起动和水温为 80℃ 时热起动所排放的 PAHs 较纯汽油分别降低了 30.17% 和 66.06%。不同水温下由起动过程排放的 PAHs 毒性分析得出:水温为 20℃ 冷起动时,E10、M15 燃料排放的 PAHs 总苯并(a)芘毒性等效值较纯汽油分别降低了 23.25% 和 21.47%;水温为 80℃ 热起动时,E10、M15 燃料排放的 PAHs 总苯并(a)芘毒性等效值较纯汽油分别降低了 33.26% 和 50.46%,纯汽油、E10、M15 这 3 种燃料在水温为 80℃ 时热起动较 20℃ 时冷起动分别降低了 44.25%、50.80% 和 64.84%。

关键词: 直喷汽油机;含氧燃料;多环芳烃;起动

中图分类号: TK411⁺.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2017)09-0054-09

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from a Gasoline Direct Injection Engine During Start

YUAN Chao^{1,2,3}, HONG Wei^{1,2}, SU Yan^{1,2}, XIE Fangxi^{1,2}, CHEN Jing⁴

(1. State Key Laboratory of Automobile Dynamic Simulation and Control, Jilin University, Changchun 130025, China;
2. College of Automotive Engineering, Jilin University, Changchun 130025, China; 3. First Automobile Works Foundry Co., Ltd., Changchun 130062, China; 4. Jiangxi Isuzu Motors Co., Ltd., Nanchang 330100, China)

Abstract: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) emitted from a gasoline direct injection (GDI) engine during start were extracted via Soxhlet extraction system and analyzed by GS-MS. Three kinds of fuel, gasoline, gasoline blended with 10% volume fraction ethanol (E10), and gasoline blended with 15% volume fraction methanol (M15), were considered. The results show that compared with gasoline, PAHs mass concentration of the exhaust extraction from the engine fueled with E10 decreases by 39.03% and 23.78% under 20℃ and 80℃ coolant start conditions, respectively; PAHs mass concentration from the engine fueled with M15 decreases by 30.17% and 66.06%, respectively. Toxicity of PAHs was assessed under different coolant's temperature start conditions. Under 20℃ coolant start condition, benzo (a) pyrene equivalent toxicity values of PAHs from the engine fueled with E10 and M10 decrease by 23.25% and 21.47% compared with gasoline; under 80℃ coolant start condition, benzo (a) pyrene equivalent toxicity values of

PAHs from the engine fueled with E10 and M10 decrease by 33.26% and 50.46% compared with gasoline. In contrast to 20 °C coolant start condition, benzo (a) pyrene equivalent toxicity values of PAHs from the engine fueled with gasoline, E10 and M15 decrease the values by 44.25%, 50.80% and 64.84% respectively under 80 °C coolant start condition.

Keywords: gasoline direct injection engine; oxygenated fuel; polycyclic aromatic hydrocarbons; start

随着节能、减排的呼声日益高涨,越来越多的车企在新车型的开发上选用了汽油缸内直喷技术(GDI)。GDI 技术与涡轮增压技术相结合,能够更好地实现节能减排。研究表明,缸内直喷汽油机的微粒排放高于进气道喷射式汽油机,在 NEDC 测试循环下进行试验,未装微粒过滤器柴油车、缸内直喷汽油车、进气道喷射(PFI)汽油车和加装微粒过滤器柴油车等排放的微粒质量浓度差异较大。GDI 汽油车排放的微粒质量浓度处于柴油车和 PFI 汽油车之间^[1]。机动车排放的微粒能够引起生物化学和生物物理变化,与人类肺细胞早期病理性变化息息相关,会直接影响人类尤其是儿童的心肺功能^[2]。机动车排气中的微粒含有大量的可溶有机成分(SOF),其组成成分包含上百种之多的多环芳烃(PAHs)。国内外学者认为,PAHs 是发动机微粒物的前驱物,对微粒物的生成起着决定性作用。PAHs 种类之多难以逐个进行定量分析,美国环保署将常见的 16 种 PAHs 列为优先监测的污染物^[3-5]。

在汽油机运行工况中,起动工况排放出的微粒质量浓度高于稳态工况^[6]。Whelan 等研究得出,冷起动过程排放的纳米微粒质量浓度比稳态工况下高 2~3 个数量级^[7]。含氧燃料的添加可以改善常规工况下汽油机的微粒排放^[8-10]。

本文针对起动工况,通过改变起动时冷却液的温度,将起动过程划分成 2 个阶段,以及通过添加含氧燃料,对直喷汽油机的起动工况 PAHs 排放进行了研究。

1 试验及方法

试验在一台 1.4T GDI 汽油机上进行,其主要技术参数如表 1 所示。

通过单片机对取样阀进行控制,检测到起动信号后延时 40 s 打开排气电磁阀,同时关闭取样电磁阀,利用新鲜空气对起动开始 40 s 内的发动机排气稀释后进行袋式收集。为减小采样袋吸附作用带来的试验误差,试验前进行了大量可重复性的对比试

表 1 发动机技术参数

参数	数值或形式
进气	涡轮增压
气缸排列	直列四缸
配气机构	双顶置凸轮轴(DOHC)
供油	缸内直喷
缸径/mm	75.6
活塞行程/mm	76.5
压缩比	10:1
最大功率/kW	96(5 000 r · min ⁻¹)
最大扭矩/N · m	220(1 750~3 500 r · min ⁻¹)

验,最终选取的稀释比为 7:1。由真空泵通过装有 47 mm 玻璃纤维标准滤膜过滤器抽空收集袋内的排气,采用萃取浓缩平台对滤膜上微粒中的 SOF 进行分离,采用色谱-质谱联用仪对分离的 SOF 中 16 种多环芳烃进行定性和定量分析。在排气管上的催化转换器前装有 BOSCH LSU 4.9 传感器,采用 ETAS 公司 ES630 空燃比测试仪对起动过程中的混合气浓度变化进行测试。ES630 测量过量空气系数 λ 的范围为 0.700~32.767,采集间隔最小为 2 ms。ES630 具有模拟电压输出端口,可以将测得的 λ 通过电压的形式输出,输出的频率为 20 Hz(50 ms/次)。通过瑞博华 RBH8362 数据采集卡采集电压信号,采集频率为 1 kHz,从而获得起动瞬态过程 λ 的变化。试验台架如图 1 所示。

PAHs 提取所用的索氏萃取浓缩平台主要由索

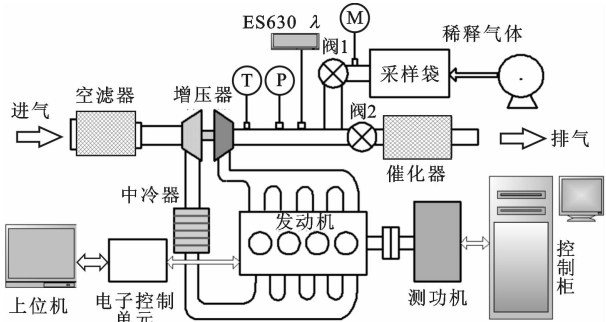


图 1 试验台架图

式萃取器、HHS-4S 型恒温水浴锅、冷却水箱、RE-52A 型旋转蒸发仪等组成。

以色谱纯级的二氯甲烷为萃取溶剂,基于相似相溶原理,对滤纸上的微粒进行反复浸泡,将 SOF 从微粒中分离出来,获取吸附在微粒上的 PAHs。其过程是:将收集微粒的玻璃纤维滤纸装入索氏萃取器主体中,萃取器主体上接冷凝管,下连 60 mL 容积的烧瓶,烧瓶中加入 50 mL 二氯甲烷溶液,整套萃取器置于温度为 60 ℃ 的恒温水浴锅中,二氯甲烷回流速度为 8~10 次/h。样品萃取 8 h 后,将萃取液移至旋转蒸发仪,并以 45 ℃ 的恒定水温加热浓缩至 1 mL。浓缩后的样品运用 GC-MS 技术进一步分析,得到溶液中 16 种 PAHs 的质量浓度。萃取后的滤纸从萃取器中取出,并于室温下干燥,8 h 后进行滤纸称量。每组样品在萃取前后均加入新鲜空气且分别利用气泵通过空白滤纸进行对比,消除稀释介质中背景 PAHs 以及滤纸本身给试验结果带来的测量误差。

分析仪器采用美国安捷伦公司生产的 7000B 型气相色谱-质谱联用仪和 Agilent Mass Hunter 型化学工作站。色谱柱采用安捷伦的 DB-5MS 石英毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),色谱柱升温程序如表 2 所示;接口(传输线)温度为 280 ℃;载气为 99.999%(质量分数)的高纯氦气;恒流流速为 1.2 mL/min;进样采用不分流方式;扫描模式为选择反应检测扫描(SRM);对样品中的 PAHs 进行定量分析时采用外标法。

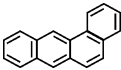
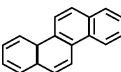
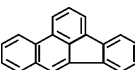
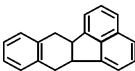
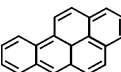
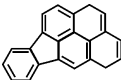
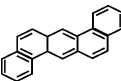
按照上述气相色谱-质谱联用方法能够较好地分离出排放微粒中的 16 种多环芳烃。试验得出各物质对应的保留时间如表 3 所示,由此得到包含 16 种 PAHs 的标准样品的色谱图。

表 2 色谱柱升温程序

升温速率/℃·min ⁻¹	温度/℃	维持时间/min
	70	3
15	200	4
5	250	4
8	300	8

考虑甲醇和乙醇的常见掺混比,试验中采用了 3 种燃料:市售 97# 纯汽油(G),97# 汽油与质量分数为 99.7% 的工业乙醇配制的乙醇体积分数为 10% 的乙醇汽油燃料(E10),97# 汽油与质量分数为 99% 的甲醇配制的甲醇体积分数为 15% 的甲醇汽油燃料(M15)。

表 3 16 种 PAHs 特征参数及保留时间

物质名称	物质缩写	分子式	结构式	保留时间/min
萘	Nap	C ₁₀ H ₈		7.640
蒽	Acp	C ₁₂ H ₁₀		10.317
苊烯	Acpy	C ₁₂ H ₈		10.626
芴	Flu	C ₁₃ H ₁₀		11.445
菲	PA	C ₁₄ H ₁₀		13.253
蒽	Ant	C ₁₄ H ₁₀		13.361
荧蒽	FL	C ₁₆ H ₁₀		17.406
芘	Pyr	C ₁₆ H ₁₀		18.332
苯并(a)蒽	BaA	C ₁₈ H ₁₂		24.013
屈	CHR	C ₁₈ H ₁₂		24.186
苯并(b)荧蒽	BbF	C ₂₀ H ₁₂		29.578
苯并(k)荧蒽	BkF	C ₂₀ H ₁₂		29.741
苯并(a)芘	BaP	C ₂₀ H ₁₂		31.326
茚并(1,2,3-cd)芘	IND	C ₂₂ H ₁₂		35.727
二苯并(a,h)蒽	DBAh	C ₂₂ H ₁₂		35.893
苯并(g,h,i)芘	BghiP	C ₂₂ H ₁₄		36.449

在环境温度为 20 ℃ 的条件下,对直喷汽油机启动工况的 PAHs 排放进行了试验研究,试验中汽油机冷却水温度控制在 20、80 ℃。

2 试验结果及分析

2.1 纯汽油燃料下 PAHs 的变化规律

发动机起动后 40 s 的测试时间内转速随水温的变化如图 2 所示。由图 2 可见,转速均在起动前几秒内达到最大值,而后逐渐降低至稳定怠速。根据起动过程的这种特点,将发动机起动后 40 s 分为 2 个阶段,即前 13 s 的起动过渡阶段和之后的 27 s 怠速阶段。

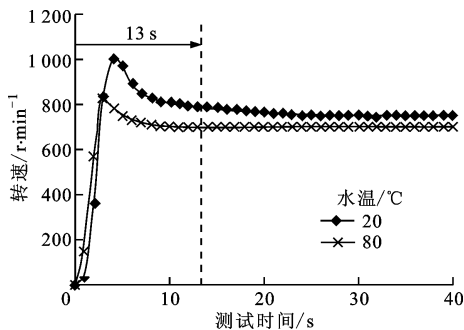


图 2 不同水温下发动机转速随时间的变化

采样系统通过单片机对电磁阀进行控制,检测到起动信号后延时 13 s,然后关闭采样电磁阀,同时打开排气电磁阀,对起动后 13 s 的排气进行采样。

在 40 s 测试时间的全阶段(G-40 s)和前 13 s 的过渡阶段(G-13 s)下,不同水温对发动机起动过程排放的 16 种 PAHs 的影响如图 3 所示。图中横坐标 1~16 表示 16 种 PAHs,依次为萘、苊烯、苊、芴、菲、蒽、芘、荧蒽、屈、苯并(a)蒽、苯并(b)蒽、苯并(a)芘、苯并(k)蒽、二苯并(a,h)蒽、茚并(1,2,3-cd)芘、苯并(g,h,i)芘。

由图 3a 所示:全阶段萘的排放最少,萘、苊烯、苊、芴、菲、蒽和二苯并(a,h)蒽这 5 种物质的排放较少,单一物质的质量占总 PAHs 质量的比值均小于 1.89%,排放最多的 10 种物质分别为菲、芘、荧蒽、屈、苯并(a)蒽、苯并(b)蒽、苯并(a)芘、苯并(k)蒽、茚并(1,2,3-cd)芘、苯并(g,h,i)芘,单一物质的质量占总 PAHs 质量的比值为 93.68%;过渡阶段的 PAHs 排放与全阶段一致。对比图 3a 和 3b 知,全阶段下除萘、苊、菲、蒽和二苯并(a,h)蒽外,其他物质 20℃比 80℃时 PAHs 的排放量均明显增加。多环芳烃分子中含有 2 个以上苯环的碳氢化合物,燃用纯汽油时,发动机 20℃冷起动排放的碳氢量远高于 80℃热起动,这主要是冷起动时形成的混合气的质量较差,燃烧室壁面温度低,在较低的排温下,多环芳烃更多的是源于未完全燃烧的燃油^[11]。

水温为 20℃和 80℃时,全阶段总 PAHs 排放的质量浓度分别为 12 543.86、7 600.82 $\mu\text{g/L}$,过渡阶段总 PAHs 排放的质量浓度分别为 8 160.36、4 982.15 $\mu\text{g/L}$,分别约占全阶段排放的 65.05%和 65.55%。可见,不论发动机冷起动或热起动,过渡阶段排放的 PAHs 占全阶段排放的比例较大。

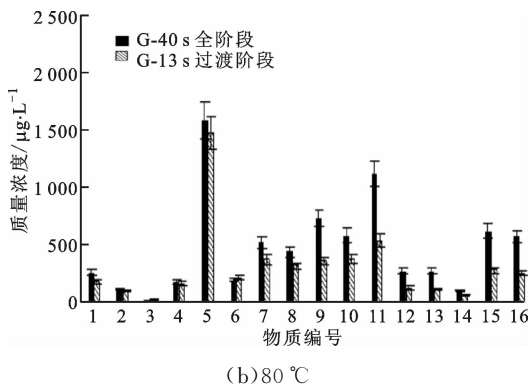
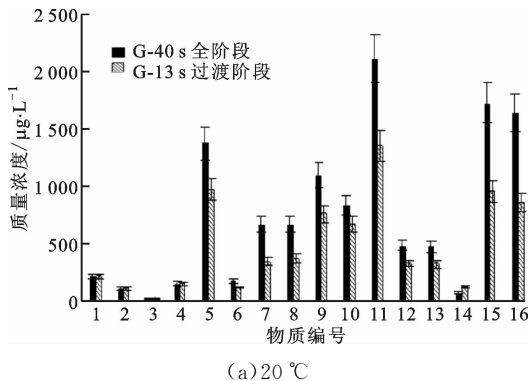


图 3 全阶段与过渡阶段的 PAHs 排放的质量浓度对比

PAHs 的理化特性因苯环结构的不同而变化,复杂的稠环烃大多具有致癌性,如苯并(a)芘是致癌性最强的多环芳烃。所以,本文以结构式中环数为依据,将 16 种 PAHs 分为 5 类:2 环(萘)、3 环(苊烯、苊、芴、菲、蒽、芘)、4 环(芘、屈、苯并(a)蒽)、5 环(苯并(b)蒽、苯并(a)芘、苯并(k)蒽、二苯并(a,h)蒽)和 6 环(茚并(1,2,3-cd)芘、苯并(g,h,i)芘)。

图 4 为全阶段和过渡阶段下水温对不同环数 PAHs 排放的影响。由图 4a 可见,全阶段和过渡阶段下各环数 PAHs 排放的质量浓度分布呈正态规律,其中:2 环的 PAHs 排放量最少,质量浓度分别为 225.69、228.09 $\mu\text{g/L}$,占总排放的 1.80%、2.80%;3 环的 PAHs 排放量较少,质量浓度分别为 1 945.50、1 448.82 $\mu\text{g/L}$,占总排放量的 15.51%、17.75%;4 环以上的 PAHs 排放量均较多,且总和分别占总排放量的 83.00%、79.00%。

由图 4b 可知,全阶段和过渡阶段下 2 环的

现明显的下降,其余物质的量出现小幅上升,E10 燃料较纯汽油在 80℃热起动时表现出的物质的变化与 2 种燃料在 20℃冷起动的变化规律一致。E10 燃料在 20℃冷起动和 80℃热起动排放的 PAHs 总质量浓度分别为 7 647.62、5 793.36 μg/L,较纯汽油分别降低了 39.03%、23.78%。由图 6a 所示,M15 燃料范的排放量最少,萘、苊烯、芴、蒽和二苯并(a,h)蒽这 5 种物质的排放量较少,单一物质占总 PAHs 排放量的比例均小于 2.91%,其余物质排放量均较多。与 E10 燃料一样,相对于纯汽油,除苊烯、苊、芴、蒽、二苯并(a,h)蒽外,其余物质的排放量均大幅降低。M15 燃料较纯汽油在 80℃热起动时除苊烯有小幅上升外,其余物质均出现大幅下降。M15 燃料在 80℃热起动时各物质的排放量均低于 20℃冷起动,20℃冷起动和 80℃热起动排放 PAHs 的总质量浓度分别为 8 759.51、2 580.02 μg/L,较纯汽油分别降低了 30.17%、66.06%。

汽油机燃用含氧燃料排放的 PAHs 较纯汽油燃料时低,原因可从混合气浓度变化、PAHs 的生成机理、PAHs 生成物的消耗和燃料组成等方面分析。其一,从 PAHs 的生成机理分析,苯基自由基与不饱和烃的反应是形成 PAHs 的重要途径之一,其中 C₂H₂ 和 C₄H_x 的反应以及 C₃H₃ 和 C₃H_x 的反应生成第一个芳环(苯环)^[13],即 PAHs 的形成与苯及其前驱体物质的生成有关,李铭迪的研究得出掺混乙醇可抑制苯的前驱体物质的生成,从而降低 PAHs 的生成^[14]。其二,从 PAHs 生成物的消耗分析,自由基反应途径是多环芳烃的形成过程中的优势反应途径,醇类燃料的羟基官能团在燃烧过程中易变为具有极强得电子能力(氧化能力)的羟基自由基,从而有利于微粒物的氧化燃烧和 PAHs 减少。其三,从燃料组成分析,化石燃料本身含有微量的多环芳烃,在高温环境下会发生分解反应。乙醇生成多环芳烃的反应需要生成 C₂H₄,C₂H₄ 通过多步反应生成 C₃H₃。相比于汽油燃料,乙醇燃料在氧化过程中直接生成 C₂H₄ 的概率较低^[15],所以相比纯汽油排放的 PAHs 更少。另外,通过图 5 可以看出,由于含氧燃料完全燃烧所消耗的氧气减少,电子控制单元(ECU)没有对燃料喷射进行体积修正时,实际的混合气浓度变稀,而稀混合气条件下多环芳烃排放会大幅度降低,这也是起动过程中添加含氧燃料使多环芳烃降低的重要原因。

鉴于多环芳烃的生成影响因素较为复杂,要想准确揭示 E10 与 M15 这 2 种燃料在起动过程中多

环芳烃的变化规律,还需要进行深入的研究。

由图 7 可见,汽油机燃用含氧燃料 E10 和 M15 后,2 环~6 环的排放量均比纯汽油低,且 2 种燃料各环排放的质量浓度分布均与纯汽油一致,即:20℃冷起动时,2 环的 PAHs 排放量最少,3 环的 PAHs 排放量较少,4 环以上的 PAHs 排放量最多;80℃热起动时,2 环的 PAHs 的排放量最少,6 环的 PAHs 排放量较少,其余环数的 PAHs 排放量最多。

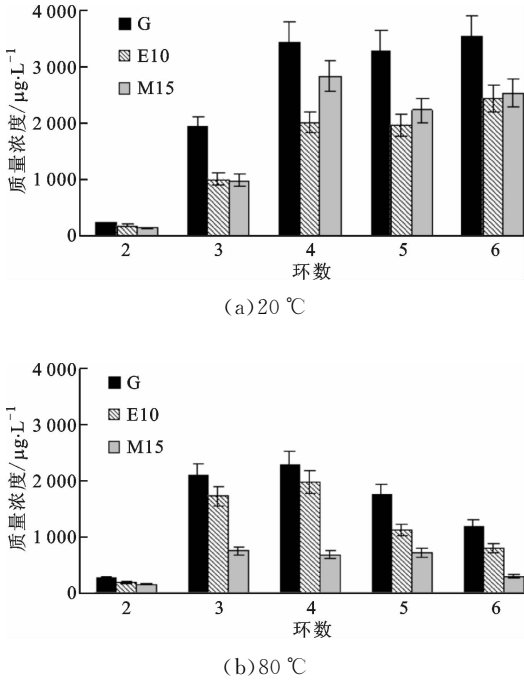


图 7 不同环数下 3 种燃料 PAHs 排放的质量浓度对比

2.3 PAHs 的毒性评估

多环芳烃 PAHs 被广泛关注,主要是因其具有较强致突变性和致癌性^[16]。目前,很多研究者将最具代表性的苯并(a)芘(BaP)用来评估大气中 PAHs 污染物对人体健康的影响,即先由不同 PAHs 的毒性等效因子计算大气中对应 PAHs 的致癌毒性当量浓度,然后累加得出 PAHs 总致癌毒性当量浓度,以此来定量表征 PAHs 的致癌性^[17-18]。在柴油机尾气排放研究中,有学者引入等效致癌毒性(BEQ)评估原理^[19],来评价柴油机尾气排放中 PAHs 的毒性。为了直观对比本试验研究中汽油机起动过程所排放出的 PAHs 特性,引入 V_{BEQ} 值表示所测量溶液的 PAHs 毒性。V_{BEQ} 定义如下

$$V_{BEQ} = \sum C_i F_{TEFi}$$

式中:V_{BEQ}表示试验测量溶液中 PAHs 总毒性当量浓度,μg/L;C_i代表溶液中单一多环芳烃的质量浓

度, $\mu\text{g/L}$; F_{TEFi} 代表不同 PAHs 的毒性当量因子, 如表 4^[18] 所示。 $C_i F_{\text{TEFi}}$ 为单一多环芳烃毒性当量浓度。

表 4 PAHs 的毒性当量因子^[18]

PAHs	F_{TEFi}	PAHs	F_{TEFi}
萘	0.001	苯并(a)蒽	0.10
萘烯	0.001	屈	0.01
萘	0.001	苯并(b)荧蒽	0.10
芴	0.001	苯并(a)芘	1.00
蒽	0.010	苯并(k)荧蒽	0.10
菲	0.001	二苯并(a,h)蒽	0.10
芘	0.001	茚并(1,2,3-cd)芘	0.10
荧蒽	0.001	苯并(g,h,i)芘	0.01

汽油机燃用 3 种燃料在不同水温下生成的 PAHs 物质的毒性当量浓度如图 8 所示。

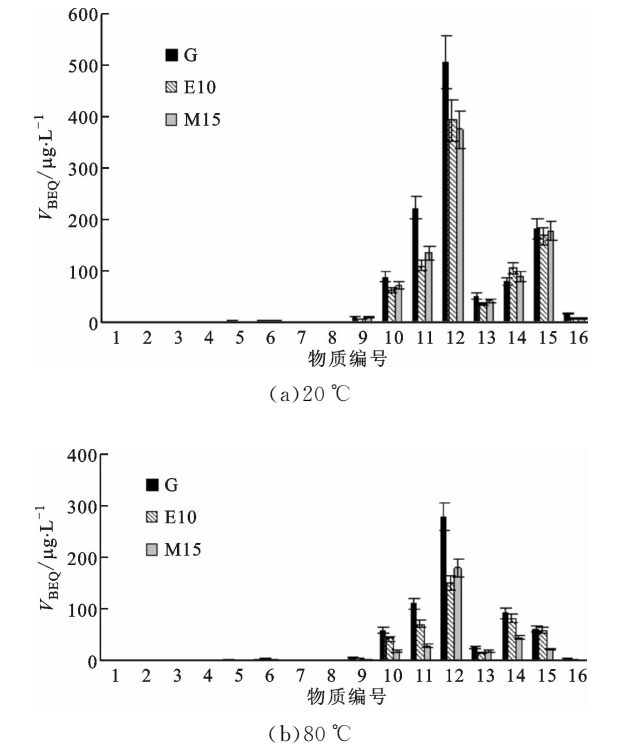


图 8 3 种燃料 PAHs 毒性当量浓度对比

由图 8 可见, 对于 3 种燃料, 苯并(a)蒽、苯并(b)荧蒽、苯并(a)芘、二苯并(a,h)蒽和茚并(1,2,3-cd)芘的毒性当量浓度值均较大。如图 8a 所示: 对于纯汽油, 以上 5 种物质的毒性当量浓度分别为 88.86、223.50、507.73、79.61 和 183.07 $\mu\text{g/L}$, 分别占总毒性当量浓度的 7.61%、19.15%、43.50%、6.82%和 15.68%; 对于 E10 燃料, 5 种物质的毒性当量浓度分别为 61.60、111.38、393.80、106.62 和

168.52 $\mu\text{g/L}$, 与纯汽油相比, 苯并(a)蒽、苯并(b)荧蒽、苯并(a)芘和茚并(1,2,3-cd)芘的毒性当量浓度分别降低 0.67%、50.16%、22.44%和 7.94%, 二苯并(a,h)蒽升高 3.93%; 对于 M15 燃料, 5 种物质的毒性当量浓度分别为 72.34、135.94、376.48、89.68 和 178.79 $\mu\text{g/L}$, 与纯汽油相比, 苯并(a)蒽、苯并(b)荧蒽、苯并(a)芘和茚并(1,2,3-cd)芘的毒性当量浓度分别降低 8.59%、39.18%、25.85%和 2.34%, 二苯并(a,h)蒽升高了 2.65%。如图 8b 所示: 在 80 $^{\circ}\text{C}$ 时, 对于纯汽油, 5 种物质的毒性当量浓度分别为 58.34、111.85、279.40、93.71 和 61.75 $\mu\text{g/L}$, 分别占总毒性当量浓度的 8.97%、17.19%、42.94%、14.40%和 9.49%; 对于 E10 燃料, 5 种物质的毒性当量浓度分别为 43.80、72.47、150.32、83.90 和 59.01 $\mu\text{g/L}$, 与纯汽油相比分别降低 4.93%、35.21%、46.20%、10.47%和 4.45%; 对于 M15 燃料, 5 种物质的毒性当量浓度分别为 19.40、30.00、180.29、45.28 和 22.43 $\mu\text{g/L}$, 与纯汽油相比分别降低 6.74%、73.18%、35.47%、51.68%和 63.68%。由图 8a 可得, 纯汽油、E10、M15 排放的 PAHs 总毒性当量浓度分别为 1167.28、895.93 和 916.71 $\mu\text{g/L}$, E10、M15 较纯汽油分别降低 23.25%和 21.47%。由图 8b 可得, 纯汽油、E10、M15 排放的 PAHs 总毒性当量浓度分别为 650.72、440.77 和 322.34 $\mu\text{g/L}$, E10、M15 较纯汽油分别降低 33.26%和 50.46%。纯汽油、E10、M15 排放的 PAHs 总毒性当量浓度在 80 $^{\circ}\text{C}$ 热起动较 20 $^{\circ}\text{C}$ 冷起动分别降低 44.25%、50.80%和 64.84%。由上述数据可得, 汽油机燃用掺混含氧燃料和提升冷却水温度能明显降低排气中的 PAHs 毒性。

对于 M15 及 E10 燃料, 其饱和蒸气压较同温度下纯汽油显著升高, 燃烧过程中 M15 有明显的甲醇和甲醛排放, 而 E10 明显存在乙醛排放, 并且甲醛及乙醛等醇醛排放量随甲醇及乙醇掺混质量浓度的升高而升高。

3 结 论

通过试验可以得到以下结论。

(1) 在水温为 20 $^{\circ}\text{C}$ 和 80 $^{\circ}\text{C}$ 时, 对于汽油机燃用纯汽油燃料, 起动过程在过渡阶段总 PAHs 排放的质量浓度分别为 8 160.36 和 4 982.15 $\mu\text{g/L}$, 分别占全阶段排放的 65.05%和 65.55%。20 $^{\circ}\text{C}$ 冷起动时 4~6 环结构 PAHs 排放量较高, 80 $^{\circ}\text{C}$ 热起动时 3~5 环结构的 PAHs 排放量较高。

(2)E10 燃料在 20℃冷启动和 80℃热启动排放的 PAHs 总质量浓度较纯汽油分别降低 39.03% 和 23.78%;M15 燃料在 20℃冷启动和 80℃热启动排放的 PAHs 总质量浓度较纯汽油分别降低 30.17% 和 66.06%。2~6 环排放的质量浓度均比纯汽油低,且 2 种燃料排放的各环的质量浓度分布均与纯汽油一致。

(3)由汽油机燃用 3 种燃料时在不同水温下排放的 PAHs 毒性评估得出,汽油机 20℃冷启动时,纯汽油、E10、M15 排放的 PAHs 总毒性当量浓度分别为 1 167.28、895.93 和 916.71 $\mu\text{g/L}$,E10、M15 较纯汽油分别降低 23.25% 和 21.47%;汽油机 80℃热启动时,纯汽油、E10、M15 排放的 PAHs 总毒性当量浓度分别为 650.72、440.77 和 322.34 $\mu\text{g/L}$,E10、M15 较纯汽油分别降低 33.26% 和 50.46%;纯汽油、E10、M15 在 80℃热启动时排放的 PAHs 总毒性当量浓度分别较 20℃冷启动时降低 44.25%、50.80% 和 64.84%。

参考文献:

- [1] BRAISHER M, STONE R, PRICE P. Particle number emissions from a range of European vehicles; SAE 2010-01-0786 [R]. Washington, DC, USA: SAE, 2010.
- [2] GAUDERMAN W J, URMAN R. Association of improved air quality with lung development in children [J]. England Journal of Medicine, 2015, 372(10): 905-913.
- [3] RAVINDRA K, SOKHI R, van GRIEKEN R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation [J]. Atmos Environ, 2008, 42(13): 2895-2921.
- [4] VOJTISEK-LOM M, PECHOUT M, DITTRICH L, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and their genotoxicity in exhaust emissions from a diesel engine during extended low-load operation on diesel and biodiesel fuels [J]. Atmos Environ, 2015, 109: 9-18.
- [5] BAKEAS E, KARAVALLAKIS G, FONTARAS G, et al. An experimental study on the impact of biodiesel origin on the regulated and PAH emissions from a Euro 4 light-duty vehicle [J]. Fuel, 2011, 90(11), 3200-3208.
- [6] MARK S P, ALEX F. Study of particle number emissions from a turbocharged gasoline direct injection (GDI) engine including data from a fast-response par-

ticle size spectrometer; SAE 2011-01-1224 [R]. Washington, DC, USA: SAE, 2011.

- [7] WHELAN I, SMITH W. The effect of engine operating conditions on engine-out particulate matter from a gasoline direct-injection engine during cold-start; SAE 2012-01-1711 [R]. Washington, DC, USA: SAE, 2012.
- [8] CHEN L F, BRAISHER M. The influence of ethanol blends on particulate matter emissions from gasoline direct injection engines; SAE 2010-01-0793 [R]. Washington, DC, USA: SAE, 2010.
- [9] LIANG B, GE Y S. Comparison of PM emissions from a gasoline direct injected (GDI) vehicle and a port fuel injected (PFI) vehicle measured by electrical low pressure impactor (ELPI) with two fuels: gasoline and M15 methanol gasoline [J]. Journal of Aerosol Science, 2013, 57: 22-31.
- [10] 李翔, 裴毅强, 秦静, 等. GDI 发动机燃用甲醇及甲醇/汽油混合燃料的微粒排放特性研究 [J]. 内燃机工程, 2015, 36(2): 1-6.
- LI Xiang, PEI Yiqiang, QIN Jing, et al. Investigation on particulate matter emission of GDI engine fueled with methanol and gasoline-methanol blends [J]. Chinese Internal Combustion Engine Engineering, 2015, 36(2): 1-6.
- [11] 李方成, 黎苏, 白洪林, 等. 汽油机多环芳香烃的生成规律 [J]. 燃烧科学与技术, 2010, 16(3): 210-214.
- LI Fangcheng, LI Su, BAI Honglin, et al. Formation mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons in gasoline engine [J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2010, 16(3): 210-214.
- [12] 赵昌普, 陈生齐, 宋崇林, 等. 正庚烷预混火焰中 PAHs 的生成机理 [J]. 燃烧科学与技术, 2008, 14(5): 400-405.
- ZHAO Changpu, CHEN Shengqi, SONG Chonglin, et al. PAHs formation mechanism in n-heptane premixed flame [J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2008, 14(5): 400-405.
- [13] 胡启秀, 赵继俊, 蒋锦锋, 等. 从自由基反应角度探讨多环芳烃的形成机理 [J]. 四川省卫生管理干部学院学报, 2009, 28(1): 33-35.
- HU Qixiu, ZHAO Jijun, JIANG Jinfeng, et al. Study on the formation mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons based on free radical reaction [J]. Journal of Sichuan Continuing Education College of Medical Sciences, 2009, 28(1): 33-35.
- [14] 李铭迪. 含氧燃料颗粒状态特征及前驱体形成机理研究 [D]. 镇江: 江苏大学, 2014.

- [15] 郑东, 钟北京. 汽油代表性组分在预混火焰中的碳烟生成特性及动力学分析 [J]. 燃烧科学与技术, 2015, 21(2): 131-134.
ZHENG Dong, ZHONG Beijing. Characteristics and kinetic analysis of soot formation for representative species of gasoline in premixed flame [J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2015, 21(2): 131-134.
- [16] 王超, 刀谓, 张霖琳, 等. 我国大气背景点颗粒物 PAHs 分布特征及毒性评估 [J]. 中国环境科学, 2015, 35(12): 3543-3549.
WANG Chao, DAO Xu, ZHANG Linlin, et al. Characteristics and toxicity assessment of airborne particulate polycyclic aromatic hydrocarbons of four background sites in China [J]. China Environmental Science, 2015, 35(12): 3543-3549.
- [17] ROBERT E, BRIAN G B, JOSEPHY P D, et al. Comparison of the Ames salmonella assay and Mutatox genotoxicity assay for assessing the mutagenicity of polycyclic aromatic compounds in porewater from Athabasca oil sands mature fine tailings [J]. Environ Sci Technol, 1999, 33(15): 2510-2516.
- [18] NISBET C, LAGOY P. Toxic equivalency factor (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 1992, 16(3): 290-300.
- [19] TAN Piqiang, RUAN Shuaishuai, HU Zhiyuan, et al. Particle-bound PAHs emission from a heavy duty diesel engine with biodiesel fuel; SAE 2013-01-2573 [R]. Washington, DC, USA; SAE, 2013.

(编辑 苗凌)

(上接第 38 页)

- [4] EKKAD S V, HAN J C. Local heat transfer measurements near a sharp 180° turn of a two-pass smooth square channel with a transient liquid crystal image technique [J]. Journal of Flow Visualization and Image Processing, 1995, 2: 285-297.
- [5] CUKUREL B, ARTS T. Local heat transfer dependency on thermal boundary condition in ribbed cooling channel geometries [J]. ASME Journal of Heat Transfer, 2013, 135(10): 851-862.
- [6] NAKLA M E. Forced convection heat transfer in two-dimensional ribbed channels with varying heat flux profiles using ANSYS software and modeling [J]. Arab J Sci Eng, 2014, 39: 2157-2164.
- [7] AGOSTINI F, ARTS T. Conjugate heat transfer investigation of rib-roughened cooling channels [C] // ASME Turbo Expo 2005: Power for Land, Sea, and Air. New York, USA; ASME, 2005: 239-247.
- [8] IACCARINO G, OOI A, DURBIN P A, et al. Conjugate heat transfer predictions in two-dimensional ribbed passages [J]. International Journal of Heat & Fluid Flow, 2002, 23(3): 340-345.
- [9] 迟重然, 任静, 蒋洪德. 燃机叶片平行肋扰流内冷通道传热特性研究: part 2 耦合传热特性 [J]. 工程热物理学报, 2014(1): 42-45.
CHI Zhongran, REN Jing, JIANG Hongde. Heat transferring of channels with repeated ribs in turbine blades; part II Conjugat heat transfer characteristics [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2014(1): 42-45.
- [10] HSIEH K J, LIEN F S. Conjugate turbulent forced convection in a channel with an array of ribs [J]. International Journal of Numerical Methods for Heat & Fluid Flow, 2005, 15(5): 462-482.
- [11] COLETTI F, SCIALANGA M, ARTS T. Experimental investigation of conjugate heat transfer in a rib-roughened trailing edge channel with crossing-jets [C] // ASME Turbo Expo 2010: Power for Land, Sea, and Air. New York, USA; ASME, 2010: 173-184.
- [12] LIU J, GAO J, GAO T. An experimental investigation of heat transfer characteristics in a steam-cooled square channel with rib turbulators [C] // ASME 2011 Turbo Expo. New York, USA; ASME, 2011: 1529-1534.
- [13] 税琳棋, 高建民, 刘加增, 等. 不同冷却工况下 90°带肋通道中蒸汽的强化换热特性研究 [J]. 西安交通大学学报, 2012, 46(9): 6-11.
SHUI Linqi, GAO Jianmin, LIU Jiazeng, et al. Heat transfer intensification of steam for the cooling process in 90° rib rectangular channels [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2012, 46(9): 6-11.
- [14] SHI X J, GAO J M, XU L, et al. Experimental investigation on heat transfer and friction characteristics of ribbed rectangular channels using steam as coolant [J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers; Part A Journal of Power and Energy, 2013, 227(4): 426-437.

(编辑 苗凌)