34(1970).
[6] Yan, C. S., *Environment International*, 2, 57 (1979).
[7] 黄国和,环境科学, 6(5), 21(1985).

使用掺水柴油燃料时柴油机尾气中苯并(a)芘排放量的变化

何宇联 姚渭溪 李玉琴 徐晓白
(中国科学院环境化学研究所)

随着我国现代化建设的发展，柴油机用量逐渐增加，柴油机尾气对环境的影响以及如何节省燃料消耗的问题同时引起人们的关注. 应用掺水柴油为燃料，可能减少柴油机排烟并降低燃耗，这吸引研究者的广泛兴趣[1-3].

本研究工作对国产 6130-Q 型柴油机以乳化油(柴油掺 $x\%$ 水)为燃料时,于不同工作条件下所排放尾气中的苯并(a)芘 B(a)P 致癌物含量进行了测定. 结果发现 B(a)P 排放量随燃料特性及柴油机工作条件不同而变化. 使用掺水柴油(14.5% 水)为燃料,可减少 B(a)P 排放量. 我们还对其他两种柴油机进行了比较试验，发现不同结构类型的柴油机所得结果不同.

一、实验材料和方法

1. 试剂和材料

苯并(a)芘 Koch Light 生产.

溶剂: 环己烷、苯、甲醇等 (北京化工厂生产,分析纯),在玻璃仪器中重蒸馏.

吸附剂: GDX-101 树脂(天津化学试剂二厂) 60—80 目，在索氏提取器中顺次加不同溶剂迴流纯化.

玻璃纤维滤膜: 上海红光造纸厂生产，孔径小于 0.2μm, 在 500℃ 灼烧 2h 后称至恒重、置于干燥器中备用.

柴油: 北京市石油公司，0 号.

2. 仪器与设备

采样泵: 山东青岛崂山电子仪器研究所，KB-120 型.

超声提取器: 吉林省通化无线电元件厂，JC-2 型.

高效液相色谱仪: 日本岛津 LC-3A 型，配有 RF-510 荧光分光检测器及 CRI-A 数据处理机.

3. 采样

采用与EPA方法 5 相似的采样方法[4,5]，其装置由玻璃纤维滤膜过滤器与 GDX—101 树脂吸附阱两部份连接组成. 用内径为 10 mm, 长 1m 不锈钢采样管直接插入柴油机排气管中进行采样,采样速率为 7—8L/min. 采样过程中过滤器保持在 60℃ 左右恒温.

4. 试样的前处理及分析

采样后的滤膜及吸附剂均用苯溶剂超声提取.提取液经合并后用 K/D 浓缩器在 N_2 气流中浓缩至 0.5ml. 浓缩后的提取液用硅胶薄层层析法先进行预分离纯化，然后进行 HPLC 分析. 若仅有烷烃杂质，也可省略预分离步骤,因后者一般紫外及荧光响应较小.

用 HPLC 方法分析试样中的 B(a)P, 色谱条件如下: Zorbax ODS 柱 4.6mm 内径,250mm长,流动相为甲醇/水 (85:15), 流速 1.0ml/min. 检测波长: 激发 364nm, 荧光发射 427nm. 用保留时间法辨认 B(a)P 峰，并用停流扫描法记录其荧光光谱与标样

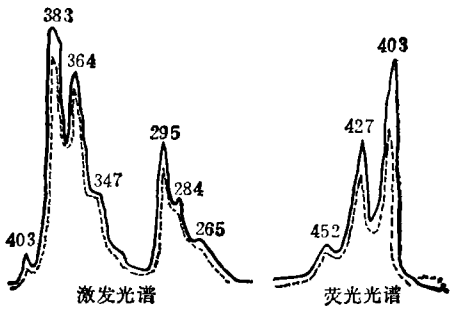

图 1　图 4 中 B(a)P 峰的荧光光谱

——标样　----柴油机尾气样激发

波长 364nm 发射波长 427nm

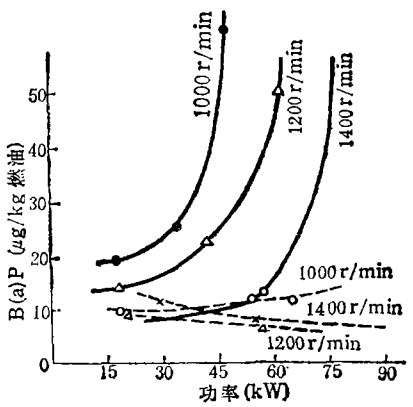

图 2　6130Q 型柴油机尾气颗粒物中 B(a)P 的排放量[4]

——0 号柴油燃料　———掺 14.5% 水乳化油燃料.

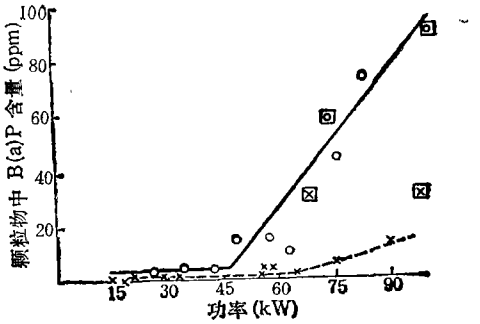

图 3　6130Q 型柴油机尾气颗粒物中 B(a)P 含量 (ppm)

—o— 0 号柴油；——×—— 掺 14.5% 水乳化油；

□ 超负荷运转时结果.

谱图对照进行验证(见图 1). 用外标峰高法定量. B(a)P 检测限为 4.9×10^{-12}g.

图 2 示 6130-Q 型柴油机在不同工作条件下采用不同燃料时，B(a) P 排放量的变化，图 3 示该型柴油机在不同工作条件下排出颗粒物中的 B(a)P 含量 (ppm).

5. 功率试验

功率计：VEM，SAK-160 型，160kW/3000r/min，附控制板及全套设备.

所用三种柴油机的规格见表 1.

表 1　柴油机规格

柴油机型号	6130 Q	4100B	495G
燃烧室类型	直喷式	直喷式	涡流式
汽缸数	6	4	4
口径 (mm)	130	100	95
冲程 (mm)	140	120	115
排量 (l)	11.15	3.76	3.26
压缩比	17:1	16:1	21:1
额定功率 (kW)	150(2000r/min)	45(2000r/min)	36(2000r/min)
油耗 g/kW·h	239	248	261

二、结　果

对 6130 Q 型柴油机在不同工作条件下采用不同燃料时 B(a)P 的排放量进行了测量，其结果归纳在表 2.

图 4 表明 6130-Q 型柴油机分别以 0 号柴油和掺水 14.5% 乳化油为燃料时排出颗粒物的苯提取物之 HPLC 图.

从表 2 结果可见当用含 14.5% 水分的掺水乳化油时，以单位重量燃油计，B(a)P

表 2　6130Q 型柴油机在不同工作条件下尾气中 B(a)P 的排放量

	0 号柴油				14.5%(水)乳化油				
	转速 (r/min)	功率 (kW)	B(a)P (A) (μg/kg 燃油)	B(a)P* (ppm)	转速 (r/min)	功率 (kW)	B(a)P (B) (μg/kg 燃油)	B(a)P* (ppm)	B(a)P $\frac{(B)}{(A)}$%
负荷特性	999	17.5	19.3	2.4	1003	18.4	10.0	0.33	52
	1009	33.5	25.7	4.1	1008	32.7	9.5	0.39	37
	1008	47.7	63.5	3.4	1001	53.8	12.3	1.1	19
					1059	63.9	12.4	1.0	
	1208	18.0	14.3	1.4	1205	20.2	9.0	1.1	63
	1198	42.0	22.5	3.1	1204	56.6	7.3	3.6	32
	1204	61.5	50.7	10					
	1403	25.1	9.7	1.4	1403	28.8	11.8	2.1	122
	1400	56.4	13.2	15	1408	54.6	8.4	2.9	64
	1398	75.6	50.1	44	1406	74.5	7.4	5.1	15
	1608	83.4	172	74	1602	89.0	18.1	11.9	11
外特性	1208	73.9	239	159	1179	68.2	84.2	31.5	35
	1782	101.0	533	191	1805	98.3	67.7	30.1	13
									43(平均)

* 排出颗粒物中 B(a)P 的相对含量，以 ppm 计.

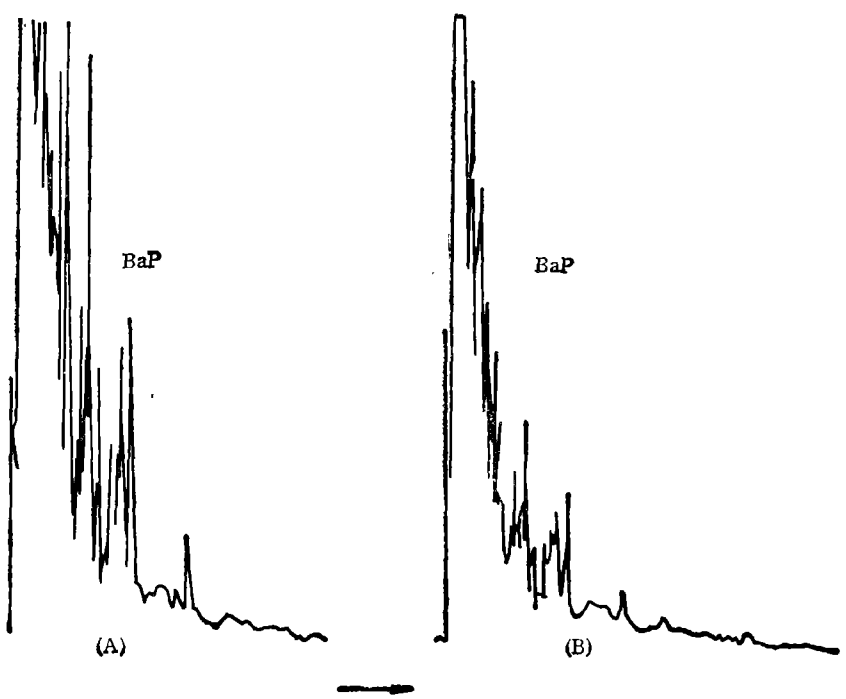

图 4　尾气颗粒物试样的苯提取物之 HPLC 图

(A) 0 号柴油燃料，(B) 乳化油燃料(掺水 14.5%).

表 3　不同柴油机在不同工作条件下排出的 B(a)P 量

	柴油机 4100B		柴油机 495G	
	功率 (kW)	B(a)P (μg/kg 燃油)	功率 (kW)	B(a)P (μg/kg 燃油)
0 号柴油	10.8	7.38	12.2	8.15
	28.4	5.22	25.6	6.78
	39.5	7.67	36.1	27.8
	44.2	5.48	41.6	58.0
	45.7	4.33	/	/
10% 乳化油	12.8	15.6	/	/
	31.3	12.1	/	/
	43.2	23.0	/	/
	47.0	2.8	/	/
15% 乳化油	12.6	4.4	9.1	13.5
	27.6	5.1	19.2	19.8
	41.4	13.7	27.4	54.2
	45.4	12.3	35.3	87.7
	47.7	3.0	/	/
20% 乳化油	13.1	3.0	/	/
	31.9	6.7	/	/
	39.3	16.5	/	/
	46.3	3.0	/	/

的排放量 (B) 仅为同样工况下使用 0 号柴油时排放量 (A) 的 11—64%，平均减少一半以上 $\left(\frac{B}{A}=43\%\right)$.

为考察不同类型柴油机使用掺水柴油燃料的结果，我们对 4100B 和 495G 型两种柴油机进行了相似的试验，表 3 为两机在恒定转速 (2000r/min) 但负荷不同、并采用不同燃料时分别排放 B(a)P 的测定结果.

三、讨　论

从以上结果可明显看出：B(a)P 的排放量(以单位重量燃耗计)与柴油机类型、工作条件以及燃料特性等有关.

当柴油机转速恒定、并采用同一种燃料(柴油或掺水乳化油)时，B(a)P 排放量一般在高负荷的情况下有增加的趋势. 另一有意义的现象是如表 2 所示，当功率不大时，相对于颗粒物量的量 B(a)P 量(以重量 ppm 计)，在同一 6130Q 机器上变化不大，但当负荷超过一定范围，排出颗粒物中 B(a)P 的相对含量急剧增加. 在超负荷情况下 B(a)P 的相对含量就很高.

使用 6130Q 柴油机时，在相同的工作条件下，含 14.5% 水分的乳化油排放的 B(a)P 量远低于 0 号柴油. 这与文献[2]报道的结果即油中含最佳水量为 10—20% (体积比)时，颗粒物排放量会降低的事实是吻合的. 然而在 495G 柴油机上，燃用 15% 含水量的乳化油时，其 B(a)P 排放量反而高于用 0 号柴油时的排放量. 这可能是由于两种类型柴油机的燃烧室原有的工作状态不同所引起. 在 6130Q 直喷式燃烧室内，乳化油中的小水滴蒸发时，除可能因其爆炸形式使油滴变小而燃烧更完全外，也可能因蒸发吸收了局部的过热热量而减轻了其热负载，因此有利于提高燃烧效率. 而在如 495G 型柴油机所有的涡流式燃烧室中，原有较大的散热表面使其

温度较低，水滴的蒸发可能进一步降低燃烧室温度，而影响充分的燃烧.

由于柴油发动机内非均相燃烧的复杂性，所以尚无多环芳烃甚至颗粒物形成的定量模型. Badger[6] 认为燃料烃在热解、脱氢过程中产生的自由基可形成聚合体，即所谓苯并 (a) 芘或其他多环芳烃的自由基聚合模型[6,7]已相当广泛地被接受，但是 Badger 的试验是在氮气中进行的，最近 Rubey 等[8] 的报告指出：多环芳烃短时间(例 2 秒钟)且在 750℃ 以上的高温下与空气接触即能几近全部热解，对燃烧室有关因素的进一步基础研究将可能阐明不同条件下 B(a)P 排放的内在规律.

试验表明直喷式燃烧室型柴油机使用掺水柴油可以节省油料[9]，例 6130Q 型柴油机可节油 2—10%，4100B 型柴油机在高负载时节油量略低于 4—8%， 而涡流式燃烧室柴油机例 495G 则未能收到节油的效果. 简言之，在某些柴油机上使用掺水柴油是一项节能减污的好措施.

致谢：戴广茂先生、金祖亮同志对本文英文稿提出宝贵意见. 董淑萍、马瑞京、崔文烜等同志协助文稿整理，乳化油系声学所林仲茂小组提供，功率测定系北京农机学院有关室组协助进行. 特此一并致谢.

参 考 文 献

[1] Quillian, R. D. (Newsletter), *Chemical Week* Aug. 2, p. 33, 1978.
[2] Cook, D. H., Law, C. K., *Combustion Science & Technology*, **18**, 217—221 (1978).
[3] 纪崇甲，掺水燃料的试验研究，掺水燃料与燃烧学术会议文集(1982)能源出版社，p. 1—28, 1985 年.
[4] 姚渭溪、何宇联、李玉琴，环境化学，**1**(1)，88(1982).
[5] 姚渭溪、何宇联、李玉琴，环境化学，**2**(2)，22(1983).
[6] Badger G. M., Kimber, R. W. L. and Novotny, J., *Aus. J. Chem.*, **17**, 778—786 (1964).
[7] Crittenden, B. D. and Long, R., "The mechanisms of Polynuclear aromatic compounds in combustion systems in Carcinogenesis" in *A Comprehensive Study*, Vol.1, PAH, edited by Freudenthal, R. and Jones, P. D. 1976 Raven Press, New York. p. 209—223.
[8] Rubey, W. A., Hall, D. L., Torres, J. L., Belinger, B., Carnes, R. A., *The Thermal Decomposition Behavior of selected PAH.* in The Seventh International Symposium on PAH, edited by M. Cook, Battelle Press, Columbus. Ohio. pp. 1047—1056.
[9] 林仲茂、马玉龙、房福全、马元述，压电超声柴油掺水乳化设备的研制，掺水燃料与燃烧学术会议文集(1982)，124 页，能源出版社，1985 年.

氟化物与多氯联苯联合的酶效应

王英彦 汤大友
(北京市环境保护科学研究所)

动植物细胞遗传学的离体实验证明，氟化物具有致突变活性[1,2]. 哺乳动物的整体实验证明，在体内不具有致突变活性[3]，氟化物在体内外的致突变性实验结果互相矛盾. 在与强的致突变型致癌物的联合实验中，培养人体细胞实验证明，对乙烯亚胺类物质诱发染色体畸变有抑制作用，氟化物显示与其单独染毒时不同的生物行为，表现非常显著的拮抗作用.

化学致癌物除少数为直接型外，如 N-甲基-N-硝基-N-亚硝基胍 (MNNG)，大多数是间接型前致癌物，在有机体内需要酶促激活成为亲电子的"近似致癌物". 再经几个阶段代谢，进一步激活形成"终末致癌物". 与