

生物柴油对柴油机排放细颗粒物及其中多环芳烃的影响

谭吉华¹, 石晓燕¹, 张洁¹, 贺克斌¹, 马永亮¹, 葛蕴珊², 谭建伟²

(1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 北京理工大学汽车动力性与排放测试国家专业实验室, 北京 100081)

摘要: 在柴油发动机台架上, 考察普通柴油和2种原料不同的生物柴油(B100-1, 大豆油为原料; B100-2, 废油为原料)在2个固定转速不同负荷的4个工况点的细颗粒物 $PM_{2.5}$ 及其中多环芳烃(PAHs)的排放特性。用石英滤膜采集了尾气中的细颗粒物, 并用GC/MS分析了颗粒物中的PAHs。生物柴油在高负荷时降低了柴油机 $PM_{2.5}$ 的排放速率, 最大降幅达到了37.3%, 在低负荷情况下增加了 $PM_{2.5}$ 排放速率。在所测试的工况下, 生物柴油的颗粒相PAHs的排放速率较普通柴油均有不同程度的降低, 最大降幅达到77.6%。生物柴油不但降低了PAHs的排放速率, 还降低了PAHs在 $PM_{2.5}$ 中的质量百分比。B100-2的 $PM_{2.5}$ 和PAHs的平均排放速率比B100-1分别增加14.7%和17.8%。3种燃料排放 $PM_{2.5}$ 中的PAHs的主要化合物相似, 均以小分子量为王, 其中以菲的含量最高, 2~3环PAHs超过总排放50%。生物柴油排放的PAHs毒性当量与柴油相比有较大程度地下降。

关键词: 生物柴油; 多环芳烃; 细颗粒物; 柴油机排放

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)10-2839-06

Effects of Biodiesel on Fine Particles ($PM_{2.5}$) and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Diesel Engine

TAN Ji-hua¹, SHI Xiao-yan¹, ZHANG Jie¹, HE Ke-bin¹, MA Yong-liang¹, GE Yun-shan², TAN Jian-wei²

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. National Laboratory of Auto Performance and Emission Test, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: $PM_{2.5}$ emissions and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in $PM_{2.5}$ of pure biodiesel derived from different feedstocks were investigated and compared with diesel fuel. B100-1 (soyabean oil derived), B100-2 (waste oil derived) and diesel fuel were tested on a diesel engine bench at four operating conditions, including two steady speeds of different loads. The fine particles were collected by fiber quartz filter and particle phase PAHs were analyzed by GC-MS. Compared with diesel fuel, biodiesel decreased $PM_{2.5}$ emission rates with a maximal reduction rate of 37.3% at operating modes of high loads, while increased $PM_{2.5}$ emission rates at low loads. PAHs emission rates from biodiesel decreased at all tested modes with a maximal reduction rate of 77.6%. The emission rates of $PM_{2.5}$ and PAHs of B100-2 were 14.7% and 17.8% times of B100-1. Low molecular weight PAHs dominated in the emission of three fuels with phenanthrene as maxima and 2-ring and 3-ring PAHs accounted for more than 50% of the total PAHs. Toxic equivalence of PAHs emissions of biodiesel was decreased greatly compared with that of diesel.

Key words: biodiesel; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); $PM_{2.5}$; diesel engine emission

柴油车排放颗粒物中, 细颗粒 $PM_{2.5}$ 占排放质量和粒数的绝大多数^[1,2]。同质量的 $PM_{2.5}$ 与 PM_{10} 相比, 前者吸附的有害物质更多, 也更容易被人体吸入沉积到深部肺泡内。机动车排放是北京市大气 $PM_{2.5}$ 的主要来源^[3~5]。近年来国内外采取了许多有效措施, 使柴油机的碳烟和硫酸盐的排放大幅度下降, 而有机物在细颗粒物中所占的比例明显上升。因此控制有机物, 特别是有致癌和致突变组分的排放是机内净化的重要研究内容。

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)由于其强的毒性、致癌性和致畸性^[6,7]成为环境中受广泛关注的一类重要的污染物。它主要来自于碳氢化合物的不完全燃烧和高温热解, 由于其具

有较低的蒸气压和特有的芳香性, 呈现出对大气颗粒物很强的依附性^[8], 尤其是对细颗粒的依附性更为突出。

生物柴油是生物质可再生燃料, 目前已在世界上许多国家和地区得到了广泛的应用^[9,10]。近年来, 国内对生物柴油的应用开展了一系列的研究, 包括生物柴油汽车的道路试验和发动机动力性、经济性以及排放特性等试验^[11~13]。目前, 在考察生物柴油降低柴油机颗粒物排放量的同时, 关注生物柴油对

收稿日期: 2008-11-15; 修订日期: 2009-01-19

基金项目: 国家杰出青年基金项目(2006AA06A305); 国家自然科学基金项目(20807025)

作者简介: 谭吉华(1978~), 男, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为大气污染与控制。E-mail: Tanjh@tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人。E-mail: Hekb@tsinghua.edu.cn

颗粒物多环芳烃的影响, 这类研究在国内外鲜见报道. 葛蕴珊等^[14, 15]对比研究了生物柴油、掺混油和柴油在全负荷下的 PAHs 排放特性, 发现生物柴油排放的 PAHs 在大多数工况下低于柴油. 目前关于生物柴油排放特征的研究多只考虑一种来源的生物柴油^[16~19]. 本研究对 2 种不同来源的生物柴油在我国典型车用柴油发动机上不同负荷下的排放特征进行分析, 关注不同纯度的生物柴油排放 PM_{2.5} 及 PAHs 的变化情况, 对于全面评价生物柴油降低颗粒物排放技术和控制柴油机有机物污染排放具有重要意义.

表 1 市售柴油、B100-1 和 B100-2 的基本特性
Table 1 Fuel properties of diesel fuel, B100-1 and B100-2

燃料	来源	含氧量/%	低热值/MJ·kg ⁻¹	运动粘度(20℃)× 10 ⁻⁶ /m ² ·s ⁻¹
D	市售柴油	—	42.5	4.4
B100-1	大豆油	11	38.0	6.9
B100-2	色拉油下脚料与餐饮废油	11	38.0	8.4

实验所用发动机为符合国 II 标准的直列四缸水冷直喷发动机(一汽解放汽车有限公司无锡柴油机分公司), 型号为 4CK, 发动机基本参数为: 排量 4.7 L; 压缩比 16.8; 标定功率/转速 117 kW/2300 r·min⁻¹; 最大扭矩/转速为 580 N·m/1400 r·min⁻¹. 实验中使用的测功机为德国申克公司 Schenck DYNAS HT350 电力测功机. 尾气测试系统为奥地利 AVL 公司生产的 AMA4000, 可实时测试尾气中的 NO_x、CO 和 HC 浓度. 本试验选择了 1400 r·min⁻¹ 转速下, 25% 和 50% 负荷以及 2300 r·min⁻¹ 转速下, 25% 和 75% 负荷. 这 4 个工况表示了柴油车在低速中等负荷行驶、低速满负荷或爬坡和高速低负荷与高速高负荷的行驶状况, 对柴油车的行驶特征具有一定的代表性.

1.2 颗粒物采样与分析

柴油机尾气经过稀释系统^[20] (Detkit, 芬兰)之后, 进入 MSP Model 130 High-Flow Impactor 采样器. MSP 采样器可将大气颗粒物中 PM₁₀ 以下的颗粒物分割为 6 级. 滤膜为石英滤膜 (Pall #2500 QAT2U), 使用前在 450℃ 马弗炉中烧 4 h. 本实验中, 通过采样器将柴油机颗粒物分为 PM_{10~2.5} 和 PM_{2.5} 两级. 第一级石英采样膜直径为 75 mm, 采集 PM_{10~2.5} 颗粒物样品; 第二级采样膜直径为 90 mm, 采集 PM_{2.5} 颗粒物样品. 颗粒物采样系统的稀释比通过测定原始尾气和稀释后气体中 CO₂ 的浓度进行计算. 实验中稀释比在 6~10 之间. 采样过程中, 气体温度 < 50℃, 气

体流量保持 90 L/min. 每个工况点采样时间 20 min.

1 材料与方法
1.1 燃料与发动机

本实验共选取 3 种燃料, 分别是北京市市售化石柴油、西安蓝天生物工程有限责任公司生产的生物柴油 B100-1 (大豆油为原料) 和河北武安正和生物能源公司生产的生物柴油 B100-2 (色拉油下脚料与餐饮废油为原料). 这 3 种燃料的表示方法和基本特性如表 1 所示.

体流量保持 90 L/min. 每个工况点采样时间 20 min.

1.3 样品前处理

标准品、试剂及材料参考文献[21, 22]. 采样后将滤膜剪碎, 所有样品加入氘代多环芳烃 (萘-D8、二氢苊-D10、菲-D10、蒽-D12 和芘-D12 的混合溶液) 作为回收率指示物. 样品加入 20 mL 二氯甲烷, 超声抽提 20 min, 反复 3 次. 合并提取物, 更换溶剂为正己烷后采用硅胶氧化铝柱进行分离, 得到芳烃组分. 各个组分旋转蒸发浓缩至 1.0 mL 左右转移细胞瓶中, 再经氮气吹扫浓缩至 0.4 mL, 于 -27℃ 冷冻保存. 样品进仪器分析前, 加入内标化合物六甲基苯.

1.4 仪器分析及样品定量

分析仪器: GC (Agilent 7890)-MSD (5975C), DB-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm) 毛细管色谱柱. 柱温程序: 60℃ (5 min), 6℃/min→290℃, 290℃ (30 min); 载气: 氮气; 进样方式: 无分流进, 进样量: 1 μL.

样品定量: 采用 SIM 模式, 内标法, 选择的特征离子为分子离子. 定量采用 6 点校正曲线和内标法进行, 各 PAH 的校正曲线的线性相关系数达到 0.999 以上. 多环芳烃化合物的分子离子作为定量离子, 定量结果经回收率校正.

所分析的 15 种多环芳烃及其缩写如下: 萘 (Nap, 2-ring), 苊 (Ace, 2-ring), 二氢苊 (Acey, 2-ring), 芴 (Flu, 3-ring), 菲 (Phe, 3-ring), 蒽 (Ant, 3-ring), 荧蒽 (Flu, 4-ring), 芘 (Pyr, 4-ring), 苯 (Chr,

4-ring), 苯并[a]蒽(BaA, 4-ring), 苯并[b+k]荧蒽(BbkF, 5-ring), 苯并[a]芘(BaP, 5-ring), 苯并[e]芘(BeP, 5-ring), 茚并[1, 2, 3-cd]芘(IcdP, 6-ring), 和苯并[ghi]花(BghiP, 6-ring). 本试验中氘代多环芳烃的回收率范围和标准偏差均在 US EPA 610 方法限定的值以内.

2 结果与分析

2.1 PM_{2.5}及其总 PAHs 排放

所采集的颗粒物样品中 PM_{2.5} 占 PM₁₀ 质量的 95% 以上, 本研究仅对 PM_{2.5} 进行分析和讨论. 图 1 为普通柴油 D、生物柴油 B100-1 和生物柴油 B100-2 这 3 种燃料的 PM_{2.5} 排放速率随运行工况变化情况. 在转速为 1 400 r·min⁻¹ 时, 3 种燃料的 PM_{2.5} 的排放速率随负荷的增大而增大; 在 2 300 r·min⁻¹ 时, 生物柴油的 PM_{2.5} 的排放速率随负荷的增大而增加趋缓, 而柴油 D 的 PM_{2.5} 的排放速率随负荷增大而增大, 同时生物柴油 B100-1 和 B100-2 在低负荷 25% 的排放速率, 高于高负荷时的排放速率. 与普通柴油相比, 生物柴油在低负荷情况下, 增加了 PM_{2.5} 的排放速率; 在高负荷情况下, 减少了 PM_{2.5} 的排放速率. 在 1 400 r·min⁻¹、100% 负荷和 2 300 r·min⁻¹、75% 负荷时, 生物柴油的 PM_{2.5} 分别减少了 18.7% 和 37.3%. 从 PM_{2.5} 平均排放速率来看, B100-1 比纯柴油降低大约 7%, 而 B100-2 比纯柴油增加 6.6%.

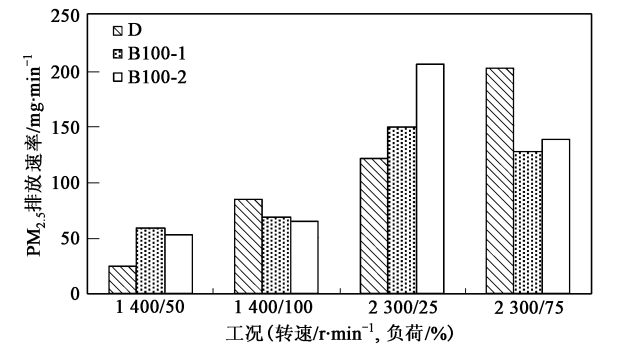


图 1 不同燃料在各测试工况下的 PM_{2.5} 排放速率对比
Fig. 1 Emissions rate of PM_{2.5} from different fuels at various operating conditions

生物柴油作为含氧燃料, 能够降低柴油机颗粒物排放, 但是也有少量实验数据显示, 生物柴油在某些情况下, 会增加颗粒物排放^[2, 23]. 普遍接受的解释是, 尽管生物柴油降低了柴油机的碳黑排放, 但生物柴油的挥发性较柴油低, 在排气温度较低的情况下, 未燃烧的燃料附着在颗粒物上, 可能造成颗粒物的

可溶性有机成分(soluble organic fraction, SOF) 增加, 从而使得颗粒物的净排放表现为增加. 本研究对 3 种燃料的颗粒物进行碳组成的分析结果证实, 生物柴油降低了 PM_{2.5} 中的元素碳(EC)排放, 却增加了有机碳(OC)的排放(数据未在文中显示). 因此, 在低负荷情况下, 生物柴油的 PM_{2.5} 排放速率增加是由于有机碳组分增加造成的.

图 2 所示为 3 种燃料所排放 PM_{2.5} 中的 PAHs 的排放速率和 PAHs 在 PM_{2.5} 中所占的质量分数. 不同燃料的总 PAHs 的排放速率随工况的变化趋势与相应的 PM_{2.5} 的变化趋势基本相似. 普通柴油 D 在 2 300 r·min⁻¹、75% 负荷时, PAHs 排放速率达到最大; 生物柴油 B100-1 在 1 400 r·min⁻¹、25% 负荷时, PAHs 排放速率最大; 而生物柴油 B100-2 在 2 300 r·min⁻¹、25% 负荷时和 2 300 r·min⁻¹、75% 负荷时, PAHs 排放速率接近, 均大于转速为 1 400 r·min⁻¹ 的工况. 在所有测试的工况, 生物柴油的 PAHs 的排放速率均小于普通柴油, 降低效果最显著的工况点在 2 300 r·min⁻¹、75% 负荷, B100-1 降低了 78%, B100-2 降低了 63%. 图 2(b) 显示了不同燃料排放的 PM_{2.5} 中总 PAHs 所占的质量分数, 结果显示生物柴油不但降低了 PAHs 的排放速率, 还降低了单位质量 PM_{2.5} 中的 PAHs 含量. 在转速 1 400 r·min⁻¹ 的 2 个测试工况下, B100-1 与 B100-2 的 PAHs 占 PM_{2.5} 的质量分数接近; 在 2 300 r·min⁻¹ 时, 25% 负荷时, 大豆油为原料的 B100-1 所排放的 PAHs 占 PM_{2.5} 的质量分数高于废油为原料的 B100-2, 在 75% 负荷时则相反.

B100-2 的 PAHs 排放速率随转速与负荷的上升而增加, 但是在转速下, B100-1 排放 PAHs 随负荷增大而减少, 即 PAHs 的排放速率在工况 2 300 r·min⁻¹、25% 下出现极大值. 除工况 2 300 r·min⁻¹、75% 外, 其余各工况点, B100-1 与 B100-2 的排放速率均非常接近. 除了在负荷较小的情况下, 生物柴油的 PM_{2.5} 的排放速率高于普通柴油外, 生物柴油 PAHs 和 PM_{2.5} 排放速率在所有工况下低于普通柴油排放. 负荷较大时生物柴油 PM_{2.5} 和 PAHs 的排放速率较低, 能有效削减污染物排放.

从 PAHs 平均排放浓度来看, B100-1 和 B100-2 都有较大幅度的降低, 与纯柴油相比, B100-1 和 B100-2 分别降低 30% 和 21%. 生物柴油主要由植物油酯化而成, 几乎不含芳烃^[24], 所以燃用生物柴油或其掺混油后总 PAHs 的排放量会下降, 与其他研究结果一致^[4].

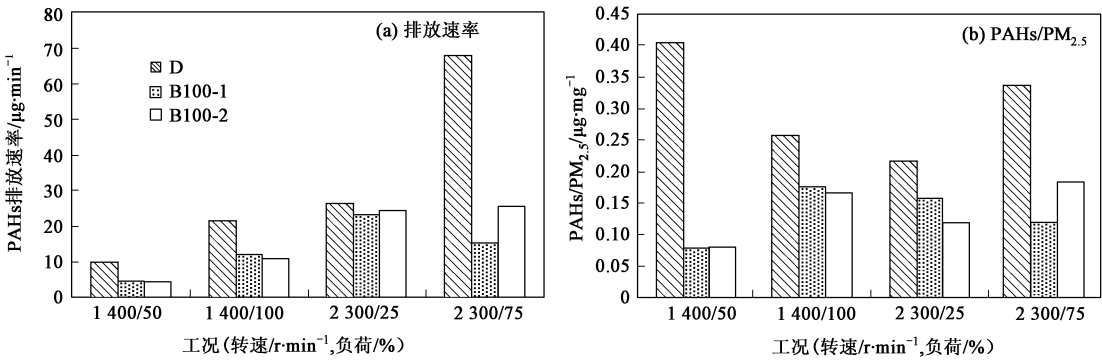


图2 不同燃料排放总 PAHs 的排放速率及其在 $\text{PM}_{2.5}$ 的比例

Fig. 2 Total PAHs emissions rate and weight fraction of total PAHs in $\text{PM}_{2.5}$

2.2 $\text{PM}_{2.5}$ 中的 PAHs 排放分布特征

表2 为不同工况下, 3 种燃料所排放的 $\text{PM}_{2.5}$ 中的各类多环芳烃成分的排放速率. 图 3 为所测试的工况下, 3 种燃料排放 $\text{PM}_{2.5}$ 中的各类 PAHs 的平均排放浓度. 从中可见颗粒物多环芳烃中 2~3 环 PAHs 所占比例较高(54%~81%), 5~6 环 PAHs 所占比例较低(0%~2%), 2~3 环 PAHs 在纯柴油、B100-1 和 B100-2 分别占到总多环芳烃的 56%、69% 和 76%. 多环芳烃中菲所占的比例最大, 占到总 PAHs 的 34%以上. 随着 PAHs 分子量的增加, 3 种

燃料在不同工况下平均排放浓度及其所占的浓度比都依次减少, 2 种不同纯度生物柴油 6 环 PAHs 排放均为 0, 这与葛蕴珊等^[14] 的结论一致. 生物柴油不同分子量 PAHs 平均排放浓度都有一定程度的下降, 降幅随着分子量的增大而增加, B100-1 降幅为 13%~100%; B100-2 的降幅较小, 为 3%~100%. 从各环 PAHs 所占的比例来看, 生物柴油的 2 环 PAHs 排放所占比例明显增加, B100-1 和 B100-2 增加了 13% 和 20%, B100-1 和 B100-2 中 3 环以上 PAHs 所占比例都比普通柴油低.

表 2 不同柴油在各测试工况下的 PAHs 排放浓度 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 2 Concentration of PAHs from different fuels at various operating conditions $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

PAHs	D 工况(转速/r·min ⁻¹ , 负荷/%)				B100-1 工况(转速/r·min ⁻¹ , 负荷/%)				B100-2 工况(转速/r·min ⁻¹ , 负荷/%)			
	1 400/50	1 400/100	2 300/25	2 300/75	1 400/50	1 400/100	2 300/25	2 300/75	1 400/50	1 400/100	2 300/25	2 300/75
Nap	0.262	0.438	0.351	0.771	0.134	0.385	0.659	0.41	0.344	0.442	0.668	0.321
Ace	0.042	0.05	0.032	0.054	0.015	0.038	0.009	0.036	0.029	0.038	0.046	0.047
Acey	0.015	0.02	0.013	0.023	0.012	0.013	0.004	0.012	0.009	0.01	0.013	0.011
Fl	0.064	0.238	0.142	0.402	0.035	0.086	0.021	0.028	0.046	0.08	0.079	0.078
Phe	0.499	1.578	1.331	3.045	0.428	0.801	1.932	0.544	0.435	0.818	1.878	1.888
Ant	0.069	0.362	0.144	0.595	0.062	0.081	0.327	0.067	0.021	0.08	0.366	0.075
Flu	0.420	0.424	0.52	1.32	0.17	0.397	0.163	0.314	0.135	0.308	0.218	0.289
Pyr	0.899	0.831	1.028	1.485	0.28	0.546	0.228	0.419	0.195	0.412	0.273	0.375
BaA	0.030	0.017	0.015	0.136	0.006	0.008	0.005	0.005	0.012	0.002	0.005	0.045
Chr	0.068	0.059	0.109	0.0985	0.041	0.078	0.024	0.048	0.021	0.038	0.024	0.043
BlkF	0.175	0.093	0.006	0.104	0.008	0.006	0.003	0.006	0.018	0.005	0.009	0
BaP	0.034	0.071	0.007	0.142	0.006	0.005	0	0	0	0	0	0
Pery	0.033	0.054	0.006	0.096	0.006	0	0	0	0	0	0	0
IcdP	0.000	0	0.006	0.004	0.003	0	0	0	0	0	0	0
BghiP	0.021	0.027	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
∑ PAH	2.648	4.296	3.710	8.274	1.206	2.444	3.375	1.889	1.265	2.233	3.579	3.172

2.3 毒性对比

由于各种 PAHs 对人体危害差别比较大, 本研究以 BaP 为标准, 采用毒性当量因子^[25] (toxicology equivalent factor, TEF) 计算毒性当量 (TEQ). 15 种

PAHs 的 TEF 与各自质量浓度的乘积即为以 BaP 为参照的毒性当量.

从图 4 中可以看出, 2 种不同生物柴油排放 PAHs 的平均毒性当量要远远低于普通柴油的毒性

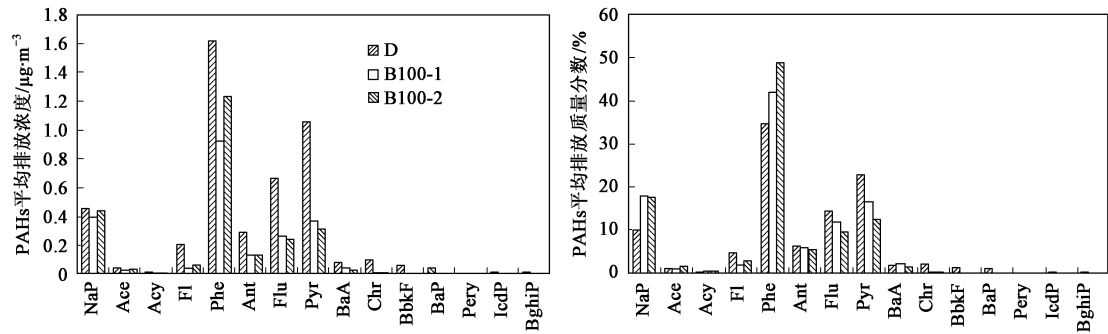


图 3 不同柴油在各测试工况下 $\text{PM}_{2.5}$ 中的平均排放浓度

Fig. 3 Emission rates of carbon compositions in $\text{PM}_{2.5}$ from different fuels at various operating conditions

当量. 毒性当量越高表明具有越高的致癌风险, 因此生物柴油 PAHs 排放的致癌水平要低于柴油, 这与以前研究结果一致. 虽然生物柴油 PAHs 浓度降低了 30% 左右, 但由于生物柴油高分子 PAHs 浓度要远远低于普通柴油, 同时 PAHs 的致癌性随着环数的增加而增加, 因此燃用生物柴油时 PAHs 排放对人体的危害要远远小于普通柴油.

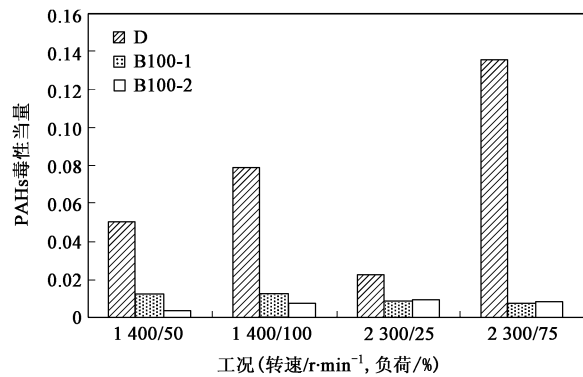


图 4 不同柴油在各测试工况下 $\text{PM}_{2.5}$ 中 PAHs 毒性当量对比

Fig. 4 TEF in $\text{PM}_{2.5}$ from different fuels at various operating conditions

3 结论

(1) 生物柴油不但降低了 PAHs 的排放速率, 还降低了 PAHs 在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的质量百分比. 高负荷下燃用 B100-1 及 B100-2 能有效降低 $\text{PM}_{2.5}$ 及 PAHs 的排放, 低负荷下燃用 B100-1 及 B100-2 的 $\text{PM}_{2.5}$ 的排放速率在所增加, 而 PAHs 的排放速率降低不明显.

(2) 颗粒物 PAHs 中 2~3 环 PAHs 所占比例较高, 5~6 环 PAHs 所占比例较低, 其中菲所占的比例最大. 整体来看, B100-2 的 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PAHs 的平均排放速率比 B100-1 分别增加 14.7% 和 17.8%.

(3) 生物柴油 B100-1 及 B100-2 所排放的 $\text{PM}_{2.5}$ 的平均毒性当量远小于柴油.

参考文献:

[1] Kittelson D B. Engines and nanoparticles: a review [J]. J Aerosol Sci, 1998, 29(5/6): 575-588.

[2] He K B, Yang F M, Ma Y L, et al. The characteristics of $\text{PM}_{2.5}$ in Beijing, China [J]. Atmos Environ, 2001, 35(29): 4959-4970.

[3] 朱利中, 王静, 杜焯, 等. 汽车尾气中多环芳烃 (PAHs) 成分谱图研究 [J]. 环境科学, 2003, 24 (3): 26-29.

[4] Robinson A L, Subramanian R, Donahue N M, et al. Source apportionment of molecular markers and organic aerosol-1. polycyclic aromatic hydrocarbons and methodology for data visualization [J]. Environ Sci Technol, 2006, 40 (24): 7803-7810.

[5] Wichmann H E. Diesel exhaust particles [J]. Inhal Toxicol, 2007, 19(Suppl. 1): 241-244.

[6] Maertens R M, Yang X F, Zhu J P, et al. Mutagenic and carcinogenic hazards of settled house dust I: polycyclic aromatic hydrocarbon content and excess lifetime cancer risk from preschool exposure [J]. Environ Sci Technol, 2008, 42 (5): 1747-1753.

[7] Hua Y D, Bai Z P, Zhang L W, et al. Health risk assessment for traffic policemen exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Tianjin, China [J]. Sci Total Environ, 2007, 382(2-3): 240-250.

[8] 孙成均, 田边淳, 小谷野道子, 等. 室内外空气悬浮颗粒物中 8 种多环芳烃化合物粒径分布的研究 [J]. 华西医科大学学报, 1994, 25(4): 442-446.

[9] Lapuerta M, Amas O. Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions [J]. Progr Energy Combust Sci, 2008, 34(2): 198-223.

[10] United States Environmental protection Agency. A comprehensive analysis of biodiesel impacts on exhaust emissions. Draft Technical Report [R]. 2002. EPA420-P-02-001.

[11] 魏远文, 田维, 王永忠. 柴油机燃用生物柴油和柴油混合燃料的试验研究 [J]. 车用发动机, 2007, 6(3): 29-31.

[12] 葛蕴珊, 陆小明, 吴思进, 等. 车用增压柴油机燃用不同掺混比生物柴油的试验研究 [J]. 汽车工程, 2005 27 (3): 278-280.

[13] 葛蕴珊, 陆小明, 高力平, 等. 废食用油生物柴油的制备及其掺烧时的动力与排放特性 [J]. 环境科学, 2005, 26(3): 12-15.

[14] 葛蕴珊, 何超, 韩秀坤, 等. 柴油机燃用生物柴油的多环芳烃排放试验研究 [J]. 内燃机学报, 2007, 25 (2): 125-129.

[15] 葛蕴珊, 何超, 韩秀坤, 等. 生物柴油排放微粒特性的试验研究 [J]. 环境科学, 2007, 28(7): 1632-1636.

[16] Labeckas G, Slavinskas S. The effect of rapeseed oil methyl ester on direct injection diesel engine performance and exhaust emissions[J] . *Energy Convers Manage*, 2006, **47**: 1954-1967.

[17] Krahl J, Munack A, Grope N. Biodiesel, rapeseed oil, gas-to-liquid and a premium diesel fuel in heavy duty diesel engines; endurance, emissions and health effects [J] . *Clean*, 2007, **35**(5): 417-426.

[18] Jung H J, Kittelson D B, Zachariah M R. Characteristics of SME biodiesel-fueled diesel particle emissions and the kinetics of oxidation [J] . *Environ Sci Technol*, 2006, **40**: 4949-4955.

[19] Wu Y G, Lin Y, Chang C. Combustion characteristics of fatty acid methyl esters derived from recycled cooking oil[J] . *Fuel*, 2007, **86**: 2810-2816.

[20] 石晓燕, 贺克斌, 张洁, 等. 含氧柴油对柴油机排放及细颗粒物碳质组分的影响[J] . *环境科学*, 2009, **30**(6): 1561-1566.

[21] 段菁春, 毕新慧, 谭吉华, 等. 广州秋季不同功能区大气颗粒物中 PAHs 粒径分布[J] . *环境科学*, 2006, **27**(4): 624-630.

[22] 谭吉华, 毕新慧, 段菁春, 等. 广州市大气可吸入颗粒物 (PM₁₀) 中多环芳烃的季节变化[J] . *环境科学学报*, 2005, **25**(7): 855-862.

[23] Duthin T D, Collins J R, Norbeck J M, *et al.* Effects of biodiesel, biodiesel blends, and a synthetic diesel on emissions from light heavy-duty diesel vehicles[J] . *Environ Sci Technol*, 2000, **34**(3): 349-355.

[24] Tumio-Baldassami L, Battistelli C L, Conti L, *et al.* Emission comparison of urban bus engine fuelled with diesel oil and biodiesel blend [J] . *Sci Total Environ*, 2004, **327**: 147-162.

[25] Castellano A V, Cancio J L, Aleman P S, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air particles in the city of Las Palmas de Gran Canaria [J] . *Environl Int*, 2003, **29**: 475-480.