

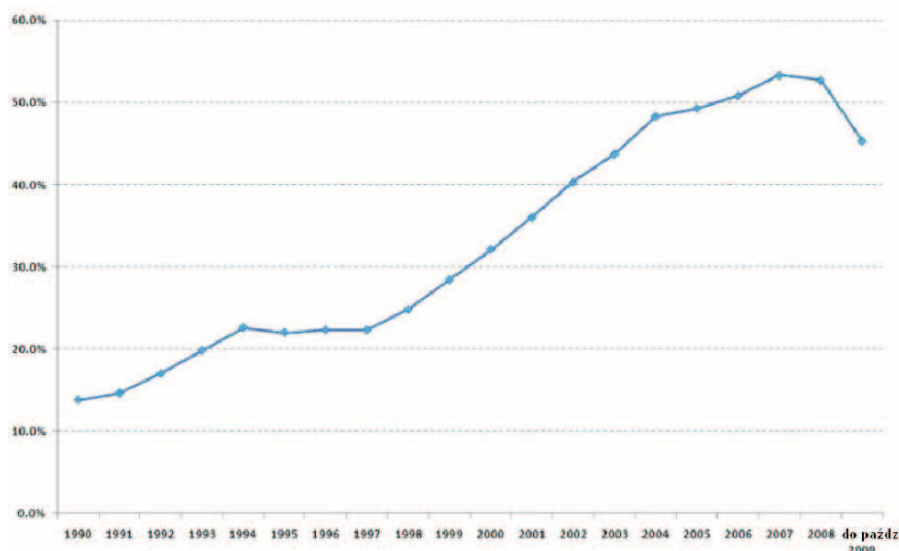
Xymena Mazur-Badura

Institut Nafty i Gazu, Kraków

Profil WWA w cząstkach stałych (PM) emitowanych z silnika Diesla

Wstęp

Liczba samochodów osobowych z silnikiem z zapłonem samoczynnym na drogach systematycznie wzrasta, a tendencja ta z roku na rok pogłębia się (rysunek 1). W roku 2008 auta te stanowiły już 54% wśród nowo zakupionych samochodów osobowych w Europie. W związku ze światowym kryzysem w roku 2009 odnotowano po raz pierwszy spadek sprzedaży aut z silnikiem Diesla [7]. Ogólny wzrost liczby pojazdów na świecie przynosi negatywne skutki dla środowiska.



Rys. 1. Udział samochodów z silnikiem z zapłonem samoczynnym w rynku nowo zakupionych aut w Europie [7]

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) są ogólnie uznane za potencjalnie rakotwórcze, a w niektórych przypadkach (np. benzo[a]piren) za związki o udowodnionym działaniu rakotwórczym. WWA mogą mieć

wybitnie niekorzystny wpływ na człowieka, zwłaszcza, że ich emisję obserwuje się na terenach miejskich, co zwiększa obszar populacji narażonej na ich oddziaływanie. Stwierdzono, że WWA nie występują pojedynczo, lecz zawsze w mieszaninie. Najlepiej zbadanym węglowodorem z grupy WWA jest benzo[a]piren, który, ze względu na siłę działania rakotwórczego oraz powszechność występowania w środowisku, uznany został za wskaźnik zagrożenia stwarzany przez całą grupę tych związków [6].

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, które wchodzi w skład spalin silników Diesla, stanowią liczną grupę związków (występuje ich ponad 100), wśród których znajdują się związki o udowodnionym lub prawdopodobnym działaniu rakotwórczym na ludzi. Wykonywanie rutynowych badań wszystkich zidentyfikowanych składników mieszanin emitowanych z silników Diesla jest bardzo trudne, a ocena uzyskanych wyników pod względem stwarzanego zagrożenia jest niemożliwa w związku z brakiem ustalonych wartości dopuszczalnych stężeń. Z tego też względu wytypowano substancje, które w związku z po-

tencjalną lub udowodnioną rakotwórczością powinny być oznaczane w powietrzu. EPA (*Environmental Protection Agency*), CONCAWE (*The Oil Companies' European Organisation for Environment, Health and Safety*), WHO

(Światowa Organizacja Zdrowia) oraz IARC (International Agency for Research on Cancer) do rutynowych badań zakwalifikowały kilkanaście WWA (tablica 1), [5, 8].

Tablica 1. Porównanie wykazu WWA wytypowanych do oznaczeń chemicznych: 16 WWA według EPA, 15 WWA według Komisji Europejskiej [5, 8]

Wykaz 16 WWA według EPA	Wykaz 15 WWA według Komisji Europejskiej
naftalen	benzo[a]piren
acenaften	benzo[a]antracen
acenaftylen	benzo[b]fluoranten
fluoren	benzo[j]fluoranten
fenantren	benzo[k]fluoranten
antracen	benzo[g,h,i]perylene
fluoranten	chryzen
piren	cyklopenta[c,d]piren
benzo[a]antracen	dibenzo[a,h]antracen
chryzen	dibenzo[a,e]piren
benzo[b]fluoranten	dibenzo[a,h]piren
benzo[k]fluoranten	dibenzo[a,i]piren
benzo[a]piren	dibenzo[a,l]piren
dibenzo[a,h]antracen	indeno[1,2,3-c,d]piren
benzo[g,h,i]perylene	5-metylochryzen
indeno[1,2,3-c,d]piren	

Charakterystyka PM emitowanych z silników wysokoprężnych może być dokonywana dwoma sposobami: pierwszym ze względu na naturę – budowę cząstek, drugim ze względu na skład chemiczny. Przy określaniu cech fizycznych cząstek bierze się pod uwagę takie parametry jak: masa PM, rozkład wymiarowy, liczba cząstek, morfologia oraz powierzchnia cząstek. Określenie składu chemicznego PM ma na celu głównie oznaczenie organicznej części rozpuszczalnej (SOF – *Soluble Organic Fraction*) i jej składników (np. WWA) lub części nierozpuszczalnej, z wykorzystaniem metod analizy instrumentalnej. SOF reprezentują substancje organiczne zaadsorbowane na cząstkach sadzy lub występujące w postaci cząstek homogenicznych bez rdzenia węglowego, podlegające ekstrakcji i analizie chemicznej. SOF zawiera głównie węglowodory pochodzące z niespalonego lub częściowo spalonego paliwa i oleju silnikowego. Analizę WWA można prowadzić wieloma sposobami. Powszechnie do rozdzielenia i ilościowego oznaczania stosuje się techniki chromatograficzne, a w szczególności spektrometrię masową sprzężoną z chromatografią gazową (GC/MS). Takie połączenie technik sprawia, że dzięki bardzo dużej czułości i niskiej granicy wykrywalności GC/MS zajmuje szczególne miejsce w analizach środowiskowych.

Przez profil WWA emitowanych podczas pracy silnika spalinowego są rozumiane zależności ilości i rodzaju WWA od warunków pracy silnika, rodzaju zastosowanego paliwa i oleju smarowego. Badania emitowanych z silników związków toksycznych, wpływających negatywnie na środowisko, są stosunkowo trudne. Zmienność warunków powstawania tych związków, wskutek mało powtarzalnej pracy silnika, oraz przebieg reakcji wtórnych w kontakcie z atmosferą powodują istotne problemy związane z oceną ilości WWA, a w efekcie także ich szkodliwości. Określenie stężeń poszczególnych WWA w spalinach i oszacowanie niepewności ich oznaczeń w związku ze skomplikowaną procedurą badawczą, opartą na operowaniu mikroilościami PM, także nastręcza trudności. Z powyższych powodów interpretacja uzyskanych profili WWA i ocena ich zmienności w powiązaniu z warunkami pracy silnika i rodzajem paliwa stanowi wyzwanie, i jest rzadko poruszonym problemem w publikacjach naukowych.

W pracy [4] badano emisję m.in. WWA z silnika Diesla dla konwencjonalnego ON i jego mieszanin z RME: 15, 30, 50%, a także dla 100% RME. Zaobserwowano nieznaczny wpływ dodatku RME na emisję WWA, z tym że dla paliwa zawierającego 100% RME zaobserwowano nieznaczny wzrost zawartości WWA w PM przy dużych obciążeniach silnika. Oznaczano WWA w cząstkach stałych zawierające od 4 do 6 pierścieni w cząsteczce. Wyniki podano dla sumarycznej zawartości WWA w PM, nie analizowano zmian profilu, choć dla paliwa zawierającego 100% RME stwierdzono, że wzrost emisji WWA nastąpił wskutek zwiększenia stężenia szczególnie: benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(ghi)perylene oraz indeno-(1,2,3-cd)pirenu. Dla paliwa 20% RME zbadano także emisję za DPF (*Diesel Particulate Filter*) i zaobserwowano redukcję emisji WWA za DPF o ok. 1/3, jednocześnie nie stwierdzono negatywnego wpływu tego paliwa na jakość działania DPF (tablica 2).

Tablica 2. Sumaryczna emisja WWA za DPF dla wybranych paliw [4]

µg WWA/g PM	Diesel + DPF		20% RME + DPF	
	Całkowite obciążenie	25% obciążenia	Całkowite obciążenie	25% obciążenia
17 WWA	56,4	86,7	24,6	66,5
7-EPA-WWA	9,9	22,6	6,6	18,7
WHO-WWA	4,8	10,0	2,3	10,1

W pracy [1] podjęto próbę analizy uzyskanych techniką GC/MS profili WWA, emitowanych z silnika Diesla w fazie stałej (PM). Badano konwencjonalne oleje napę-

Tablica 3. Emisja poszczególnych WWA w ng/mg PM dla wybranych paliw [1]

WWA	Skrót	Czas retencji	Diesel 5%	Diesel 10%	Diesel 25%	Biodiesel
Naftalen	NaP	5,58	-	-	-	-
Acenaften	AcPy	10,87	0,183 ± 0,009	0,25 ± 0,03	0,21 ± 0,003	0,11 ± 0,02
Acenaftylen	AcP	11,54	0,81 ± 0,14	0,73 ± 0,03	0,4 ± 0,01	0,46 ± 0,05
Fluoren	Flu	13,91	0,46 ± 0,04	0,27 ± 0,03	0,26 ± 0,07	0,10 ± 0,01
Fenantren	PA	18,74	1,4 ± 0,3	1,11 ± 0,09	2,3 ± 0,3	0,40 ± 0,02
Antracen	Ant	18,95	0,12 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,06 ± 0,03
Fluoranten	FL	25,26	0,2 ± 0,07	0,24 ± 0,01	0,14 ± 0,03	0,020 ± 0,003
Piren	Pyr	26,40	0,23 ± 0,11	0,9 ± 0,3	0,15 ± 0,05	0,18 ± 0,10
Benzo[a]antracen	BaA	33,24	0,12 ± 0,07	0,24 ± 0,05	brak	0,018 ± 0,008
Chryzen	CHR	33,53	brak	brak	brak	0,010 ± 0,007
Benzo[b]fluoranten	BbF	39,11	brak	brak	brak	0,032 ± 0,006
Benzo[k]fluoranten	BkF	39,23	brak	brak	brak	0,018 ± 0,004
Benzo[a]piren	BaP	40,60	0,13 ± 0,010	0,23 ± 0,04	brak	0,04 ± 0,01
Indeno[1,2,3-cd]piren	IND	45,80	brak	brak	brak	0,039 ± 0,007
Benzo[g,h,i]perylene	BghiP	46,25	0,37 ± 0,05	brak	0,24 ± 0,06	0,07 ± 0,01
Dibenzo[a,h]antracen	DBA	46,96	0,30 ± 0,05	brak	brak	0,05 ± 0,01

dowe zawierające 5, 15 i 25% frakcji aromatycznej oraz biodiesel (100% RME). Zaobserwowano, że na profil WWA znaczny wpływ ma zawartość frakcji aromatycznej, choć sumaryczna zawartość WWA nie zmienia się. W przypadku biodiesla wykryto obniżenie emisji poszczególnych WWA i ich sumarycznej zawartości, ale przy zastosowaniu tego paliwa zidentyfikowano także dużo większą ilość

i różnorodność emitowanych WWA oraz ich pochodnych (tablica 3). Badane paliwa testowano w czterech reżimach pracy silnika. Stwierdzono, że w warunkach zimnego rozruchu silnika emitowanych jest więcej WWA związanych z fazą stałą niż w warunkach biegu jałowego; natomiast ze wzrostem obciążenia emitowanych jest więcej WWA niż w warunkach ustabilizowanej pracy silnika.

Tablica 4. Emisja poszczególnych WWA dla różnych paliw [2]

Paliwo	Faza gazowa			Cząstki stałe			Całkowita zawartość WWA		
	WWA	BSE [µg/kWh]	[%]	WWA	BSE [µg/kWh]	[%]	WWA	BSE [µg/kWh]	[%]
Diesel	NaP	98,7	59,1	PA	37,5	51,0	PA	76,1	31,6
	PA	15,5	9,3	Pyr	13,3	18,1	NaP	76,0	31,6
	Flu	10,8	6,5	FL	6,2	8,4	Pyr	28,7	11,9
	Pyr	7,9	4,8	NaP	5,7	7,8	FL	13,3	5,5
	AcPy	6,2	3,7	Ant	3,7	5,1	Flu	10,7	4,4
B20	NaP	67,8	42,0	PA	15,2	31,8	NaP	59,9	28,6
	PA	23,1	14,4	Pyr	11,3	23,6	PA	43,7	20,9
	Pyr	11,9	7,4	FL	5,9	12,3	Pyr	28,1	13,4
	Plu	9,5	5,9	NaP	2,9	6,1	FL	15,6	7,5
	CHR	8,9	5,5	CHR	2,7	5,6	CHR	11,6	5,6
B100	NaP	71,8	45,5	PA	11,7	32,1	NaP	77,0	39,7
	Flu	24,9	15,8	NaP	5,9	16,2	PA	36,7	18,9
	PA	24,7	15,7	Pyr	4,9	13,6	Flu	26,2	13,5
	Pyr	9,1	5,8	FL	4,0	10,9	Pyr	14,2	7,3
	AcPy	5,3	3,4	Flu	1,6	4,4	FL	8,8	4,5

Badano emisję WWA [2] w fazie gazowej i stałej techniką GC/MS dla konwencjonalnego ON, B100 i B20, gdzie biokomponentem był ester metylowy oleju sojowego. Stwierdzono, że redukcja całkowitej emisji WWA dla B100 wynosi ok. 20%, a dla B20 – ok. 13%. Określono także profil poszczególnych WWA w fazie stałej i gazowej. Zaobserwowano korelacje pomiędzy ilością WWA w fazie stałej a całkowitą emisją WWA. Wyższą emisję WWA stwierdzono w fazie gazowej (tablica 4).

Oceniano emisję WWA oraz nitro- i oksy-WWA [3] związane z fazą stałą, techniką GC/MS. Badano wpływ na poziom emisji konwencjonalnego ON oraz jego mieszanin zawierających 10% estrów metylowych oleju sojowego, zużytego oleju do smażenia, oleju palmowego, oleju słonecznikowego i oleju rzepakowego. Wyniki badań wykazały, że wprowadzenie biokomponentów zwiększy emisję niektórych WWA w fazie gazowej, np. fenantrenu i antracenu; natomiast w fazie stałej emisja niektórych WWA maleje, a niektórych wzrasta. Emisja nitro-WWA maleje przy zastosowaniu biopaliw, natomiast emisja oksy-WWA wzrasta. Źródło pochodzenia estru metylowego ma następujący wpływ na emisję WWA: w miarę wzrostu stopnia

nienasycenia wzrasta emisja WWA. Bardziej korzystny profil WWA uzyskano przy zasilaniu silnika paliwem z estrem metylowym oleju palmowego niż z estrami metylowymi uzyskanymi z oleju sojowego, słonecznikowego, rzepakowego czy zużytego oleju do smażenia (tablica 5).

Omówiony przegląd literaturowy wskazuje na złożoność problemu uzyskania i interpretacji profili WWA. Przedstawionych wyników oznaczeń WWA w spalinach z silników wysokoprężnych nie można porównywać ze sobą, w związku z wykorzystaniem w badaniach różnych typów silników, różnych trybów ich eksploatacji oraz odmiennych biopaliw. Najczęściej interpretacji w literaturze podlega zmiana sumy oznaczanych WWA – rzadko oceniana jest zmiana profilu ich poszczególnych składników. Sprzeczne doniesienia literaturowe istnieją już w obrębie zmian emisji PM – szczególnie dla czystych biopaliw (B100), nie ma także zgodności co do tendencji zmiany profilu WWA w obrębie badanego silnika, w zależności od zastosowanych paliw z dodatkiem biokomponentów. Ocena profilu emitowanych z silnika Diesla WWA jest ciekawym i ważnym, z punktu widzenia ochrony środowiska i zdrowia człowieka, problemem naukowym.

Tablica 5. Emisja poszczególnych WWA dla wybranych paliw [3]

Emisja WWA [$\mu\text{g}/\text{km}$]	UDC (zimny start)						EUDC					
	Diesel	SME-10	UFOME-10	PME-10	SUME-10	RME-10	Diesel	SME-10	UFOME-10	PME-10	SUME-10	RME-10
Fenantren	9,42	12,20	10,58	9,86	11,43	10,73	6,31	7,75	5,33	5,76	5,33	4,71
Antracen	9,19	11,65	9,54	9,40	10,96	9,91	5,86	6,38	5,31	5,13	5,18	4,67
Fluoranten	8,48	9,89	9,54	9,92	9,58	9,49	5,44	3,69	2,86	3,88	4,96	3,70
Piren	7,28	8,78	7,49	7,78	7,78	8,51	4,74	4,18	3,30	2,88	3,78	3,54
Chryzen	4,86	4,27	3,12	4,96	4,17	3,79	2,88	2,77	2,55	3,35	2,95	2,59
Benzo[b,k]fluoranteny	2,77	2,45	2,38	2,48	2,42	2,50	1,76	1,69	1,44	1,53	1,55	1,75
Indeno[1,2,3-cd]piren	1,82	1,07	1,03	0,97	1,11	1,22	a	-	-	-	-	-
Dibenzo[a,h]antracen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo[ghi]perylene	1,57	0,87	0,81	0,92	0,94	1,23	-	-	-	-	-	-
Emisja nitro-WWA [ng/km]												
3-nitrofluoranten	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-nitropiren	3,52	3,21	3,13	3,28	3,46	3,4	1,36	1,22	1,13	1,05	1,27	1,18
7-nitro-benzo[a] antracen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6-nitro-benzo[a]piren	5,19	5,08	4,96	4,82	5,13	5,02	2,18	2,06	1,92	1,83	2,14	1,95
Emisja oksy-WWA [ng/km]												
Aldehyd naftaleno-1- karboksylowy	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9-fluorenon	1,92	1,62	1,47	1,37	1,46	1,29	0,73	0,59	0,32	0,28	0,41	0,36
Aldehyd fenantreno-9- karboksylowy	3,31	3,12	3,09	3,22	3,17	3,20	2,41	2,08	1,72	1,91	2,01	1,82
Benzantron	3,67	4,49	4,31	4,17	4,52	4,40	1,96	2,52	2,59	2,32	2,22	2,61

Część eksperymentalna

Celem pracy było przeprowadzenie oceny wpływu warunków pracy silnika i wprowadzanych do oleju napędowego biokomponentów na wielkość emisji i skład chemiczny substancji zaadsorbowanych na PM. Oznaczaniu podlegały kancerogenne wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne. Zastosowano metody z zakresu mikroanalizy chemicznej, a także technikę chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią masową (GC-MS). Badano próbki PM uzyskane podczas prowadzonych w Instytucie Nafty i Gazu badań silnikowych.

Badania silnikowe prowadzono na hamownianym stanowisku badawczo-testowym, w którym do masowego pomiaru wielkości emisji cząstek stałych zastosowano minitunel firmy AVL, typu Smart Sampler SPC 472. Jako silnik badawczy wykorzystywano turbodoładowany, nowoczesny silnik wysokoprężny z bezpośrednim wysokociśnieniowym wtryskiem paliwa typu *common rail* – FORD 2.0i 16V Duratorq TDCi, spełniający normy emisji EURO IV. Pomiary masowej emisji cząstek stałych wykonywano zgodnie z wymaganiami procedury badawczej ISO-8178-1. Do zasilania silnika używano konwencjonalnego oleju napędowego i biopaliwa składającego się z oleju napędowego zawierającego w swym składzie 10% (v/v) i 20% (v/v) FAME. Silnik smarowano dostępnym w handlu, dostosowanym do wybranego silnika badawczego, olejem silnikowym FORD Formula E SAE (5W/30). Pomiary emisji PM prowadzono w poniżej podanych dwóch różniących się parametrami warunkach (fazach pomiarowych) pracy silnika, scharakteryzowanych jego obciążeniem i prędkością obrotową. Parametry pracy silnika w badanych warunkach dobrano w ten sposób, aby odzwierciedlały jego najbardziej charakterystyczne stany działania z punktu widzenia ekologii:

- 20 Nm, 3800 obr/min (faza pom. 1) – parametry odzwierciedlające pracę nisko obciążonego silnika, przy wysokiej prędkości obrotowej. Parametry takie zazwyczaj wyróżniają działanie nowoczesnych, wysokoobrotowych, turbodoładowanych silników wysokoprężnych, o stosunkowo małych pojemnościach skokowych, a zatem spotykanych w samochodach osobowych i lekkich dostawczych. Praca silnika scharakteryzowana takimi parametrami sprzyja dużemu udziałowi SOF w tworzonych cząstkach stałych;
- 120 Nm, 1000 obr/min (faza pom. 2) – parametry odzwierciedlające pracę silnika przy wysokich (ale nie maksymalnych) obciążeniach i niskich prędkościach obrotowych. Parametry takie charakteryzują pracę

wysoko obciążonego silnika samochodu osobowego, w realnych, często spotykanych warunkach eksploatacji. Praca silnika w takich warunkach sprzyja dużemu udziałowi IOF (*Insoluble Organic Fraction*) – pochodzącej także ze spalania oleju smarowego w tworzonych cząstkach stałych.

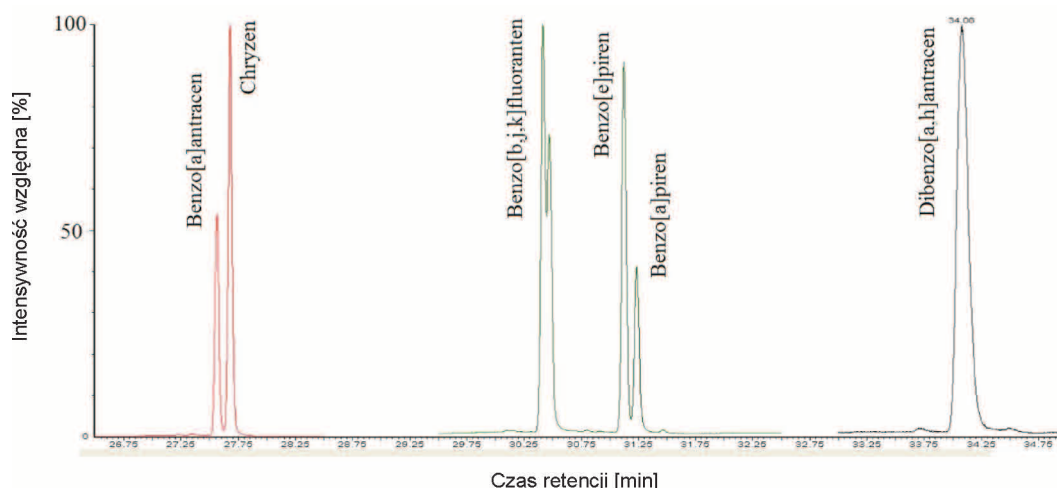
Zebrane na filtrach, na silnikowym stanowisku badawczym cząstki stałe analizowano na zawartość WWA techniką GC/MS, według własnej procedury badawczej, obejmującej: ekstrakcję PM w aparacie Soxhleta, oczyszczanie ekstraktu techniką SPE (*Solid Phase Extraction*), zateżanie ekstraktu w aparacie Kuderny-Danish i analizę instrumentalną z zastosowaniem detektora mas. Uzyskane stężenia WWA prezentowano w postaci profili zależności wielkości emisji WWA od trybu eksploatacji silnika i rodzaju zastosowanego paliwa.

Zastosowano następujące warunki analizy GC/MS: kolumnę kapilarną do GC z topionej krzemionki (30 m do 50 m × 0,25 mm ID), pokrytą usieciowanym 5-proc. filmem fenylometylsiloksanowym o grubości 0,25 μm, oraz program rozdziału chromatograficznego i detekcji MS:

- początkowa temperatura kolumny i czas jej utrzymania: 60°C przez 2 min,
- program temperatury kolumny: 60°C do 300°C z prędkością 8°C/min,
- czas utrzymania w temperaturze końcowej (przy 300°C): 10 min,
- dozownik: bez podziału strumienia,
- temperatura dozownika: 300°C,
- temperatura linii transferowej: 300°C;
- temperatura źródła: 200°C,
- objętość nastrzyku: 1 μl,
- gaz nośny: hel o przepływie 40 cm/s.

W związku z większą selektywnością i czułością pracy CG/MS w trybie SIR (*Selected Ion Monitoring*) rejestrowano chromatogramy tylko w tym trybie detekcji dla wybranych analitów: benzo(a)antracenu, chryzenu, benzo(bjk)fluorantenu, benzo(e)pirenu, benzo(a)pirenu oraz dibenzo(ah)antracenu. Przykładowy uzyskany chromatogram wybranych wzorców WWA przedstawiono na rysunku 2.

Sączki z PM zebranymi w minitunelu przechowywano przed przeprowadzeniem oznaczenia WWA w zamrażalniku. Tok analityczny obejmował ekstrakcję, oczyszczanie ekstraktu, zateżanie go i oznaczenie techniką GC/MS. Po wyjęciu filtra z zamkniętego pojemnika umieszcza się go w szklanej rurce, dopasowanej do wielkości ekstraktora Soxhleta. Ekstrakcję prowadzi się dichlorometanem przez



Rys. 2. Chromatogram roztworu wzorcowego zarejestrowany w trybie SIR dla wybranych WWA

około 10 h, przy prędkości refluksu 4 cykle na godzinę i przy temperaturze łaźni wodnej ok. 60°C. Oczyszczanie uzyskanego ekstraktu z PM wykonywano techniką SPE. Przed użyciem kolumnę SPE przemywa się 40 ml pentanu i eluat odrzuca, a na szczyt kolumny SPE wprowadza się 1 g bezwodnego siarczanu sodu. W momencie, gdy pentan jeszcze pokrywa szczyt kolumny, przenosi się ilościowo do niej 1 ml próbki ekstraktu w n-heksanie; dla zapewnienia całkowitego przeniesienia próbki używa się kolejne 2 ml n-heksanu. Rozpoczyna się elucję z kolumny, tuż przed odsłonięciem warstwy siarczanu sodu dodaje się 25 ml pentanu i kontynuuje elucję. Eluat pentanów odrzuca się. Następnie eluuje się kolumnę 25 ml dichlorometanu w pentanie (stosunek objętościowy 4:6) z prędkością 2 ml/min i zbiera eluat w 100 ml kolbie okrągłodennej. Oczyszczony ekstrakt z PM przenosi się ilościowo do aparatu Kuderna-Danish, umożliwiającego zateżanie próbek z lotnych rozpuszczalników z niewielkimi stratami analitów. Temperatura łaźni wodnej nie powinna przekraczać 80°C. Zateżają ekstrakt do objętości poniżej 1 ml i studzi, w tym momencie dodaje się wzorzec strzykawkowy i uzupełnia dichlorometanem do objętości 1,0 ml. Próbkę po wymieszaniu przenosi się do zamkniętej ampułki z brązowego szkła, w celu przechowywania do czasu analizy GC/MS w temperaturze przynajmniej 4°C, zabezpieczoną przed światłem. Analizę ekstraktów z PM prowadzono techniką GC/MS. Oznaczano wybrane WWA: benzo(a)antracen, chryzen, benzo(bjk)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(e)piren, benzo(a)piren oraz dibenzo(ah)antracen. Uzyskane stężenia WWA prezentowano w postaci profili zależności wielkości emisji WWA od warunków pracy silnika i rodzaju zastosowanego paliwa.

W tabelicy 6 przedstawiono wyniki zawartości WWA w PM emitowanych na stacjonarnym stanowisku ba-

dawczym, w warunkach pracy silnika w fazie I (20 Nm, 3800 obr/min). Do zasilania silnika używano konwencjonalnego ON i biopaliwa składającego się z oleju napędowego zawierającego w swym składzie 10% (v/v) i 20% (v/v) FAME.

Tablica 6. Zawartość wybranych WWA w PM [mg/kg], przy zastosowaniu badanych paliw w warunkach pracy silnika w fazie I (20 Nm, 3800 obr/min)

Związek	ON	B10	B20
Benzo(a)antracen	9,02	7,13	5,76
Chryzen	22,29	20,54	19,07
Benzo(bjk)fluoranten,	13,30	10,65	11,85
Benzo(e)piren	18,61	19,22	10,47
Benzo(a)piren	4,42	2,80	0,94
Dibenzo(ah)antracen	0,92	0,65	0,22

W tabelicy 7 przedstawiono wyniki zawartości WWA w PM emitowanych na stacjonarnym stanowisku badawczym, w warunkach pracy silnika w fazie II (120 Nm, 1000 obr/min). Do zasilania silnika używano konwencjonalnego ON i biopaliwa składającego się z oleju napędowego zawierającego w swym składzie 10% (v/v) i 20% (v/v) FAME.

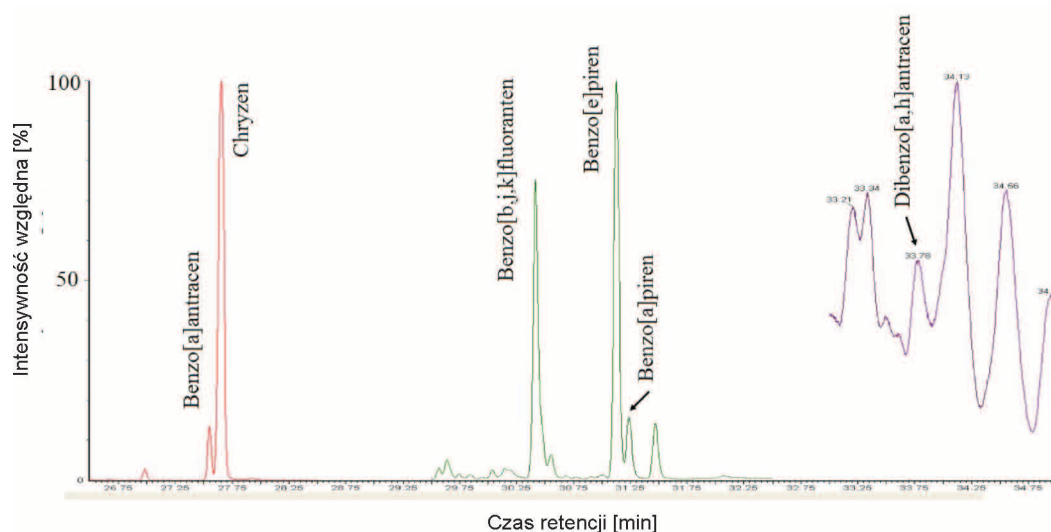
Tablica 7. Zawartość wybranych WWA w PM [mg/kg], przy zastosowaniu badanych paliw w warunkach pracy silnika w fazie II (120 Nm, 1000 obr/min)

Związek	ON	B10	B20
Benzo(a)antracen	4,05	5,29	3,72
Chryzen	15,32	12,01	11,29
Benzo(bjk)fluoranten,	9,71	9,30	12,01
Benzo(e)piren	15,28	10,11	11,43
Benzo(a)piren	1,14	1,27	0,82
Dibenzo(ah)antracen	0,30	0,43	0,28

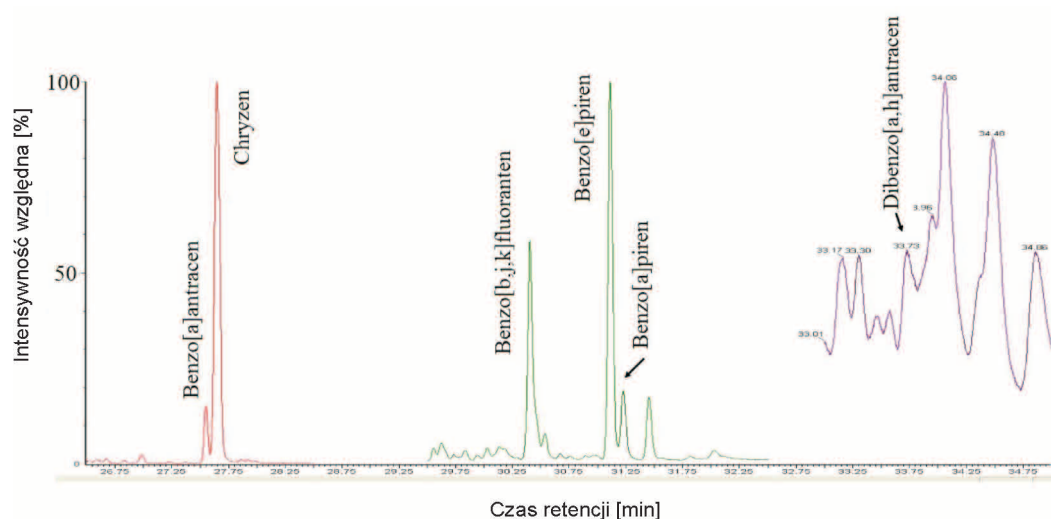
Przedstawione profile stężeń wybranych WWA, w zależności od warunków pracy silnika i rodzaju zastosowanego paliwa, wskazują, że warunki eksploatacji silnika mają znaczny wpływ na emisję WWA w PM i są podstawowym źródłem niepewności oznaczania WWA w PM, która przy poziomie ufności 95% wynosi $\pm 25\%$. W fazie II, przy większym obciążeniu silnika, emisja WWA niezależnie od rodzaju zastosowanego paliwa maleje. Rozpatrując wpływ dodatku FAME do oleju napędowego na wielkość emisji wybranych WWA można stwierdzić, że w miarę wzrostu udziału biokomponentu w paliwie emisja WWA maleje.

Tendencja ta jest bardziej widoczna w warunkach pracy silnika w fazie I. Profil stężeń WWA w PM charakteryzuje się dużą zawartością chryzenu i benzo(e)pirenu – wprowadzenie do oleju napędowego FAME w mniejszym stopniu redukuje stężenie tych związków w PM, w stosunku do zmniejszenia zawartości pozostałych WWA w PM.

Na rysunkach 3 i 4 przedstawiono przykładowe chromatogramy uzyskane w trybie SIR dla oznaczanych WWA w ekstraktach z PM, przy zastosowaniu do zasilania silnika w fazie I konwencjonalnego ON (rysunek 3) i oleju napędowego z dodatkiem 20% (v/v) FAME (rysunek 4).



Rys. 3. Chromatogram SIR dla ekstraktu z PM emitowanych w fazie I, przy zastosowaniu ON



Rys. 4. Chromatogram SIR dla ekstraktu z PM emitowanych w fazie I, przy zastosowaniu B20

Podsumowanie

Określenie stężeń poszczególnych WWA w spalinach i oszacowanie niepewności ich oznaczeń w związku ze skompilowaną procedurą badawczą opartą na operowa-

niu mikroilościami PM nastęrcza trudności. Interpretacja uzyskanych profili WWA i ocena ich zmienności w powiązaniu z warunkami eksploatacji silnika i rodzajem paliwa

stanowi wyzwanie i jest rzadko poruszonym problemem w publikacjach naukowych. Uzyskane profile stężeń wybranych WWA, w zależności od warunków pracy silnika i zastosowanego rodzaju paliwa, wskazują, że warunki eksploatacji silnika mają znaczny wpływ na emisję WWA w PM. W fazie II, przy większym obciążeniu silnika, emisja WWA niezależnie od rodzaju zastosowanego paliwa maleje. Rozpatrując wpływ dodatku FAME do oleju napędowego

na wielkość emisji wybranych WWA można stwierdzić, że w miarę wzrostu udziału biokomponentu w paliwie emisja WWA maleje. Tendencja ta jest bardziej widoczna w warunkach pracy silnika w fazie I. Profil stężeń WWA w PM charakteryzuje się dużą zawartością chryzenu i benzo(e)pirenu; wprowadzenie do oleju napędowego FAME w mniejszym stopniu redukuje stężenie tych związków w PM, w stosunku do zmniejszenia zawartości pozostałych WWA w PM.

Literatura

- [1] Borrás E., Tortajada-Genaro L.A., Vazquez M., Zielinska B.: *Polycyclic aromatic hydrocarbon exhaust emissions from different reformulated diesel fuels and engine operating conditions*. „Atmospheric Environment” 2009, nr 43, s. 5944–5952.
- [2] Chao He, Yunshan Ge, Jianwei Tan, Kewei You, Xiukun Han, Junfang Wang: *Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons emissions of diesel engine fueled with biodiesel and diesel*. „Fuel” 2010, nr 89, s. 2040–2046.
- [3] Karavalakis G., Fontaras G., Ampatzoglou D., Kousoulidou M., Stournas S., Samaras Z., Bakeas E.: *Effects of low concentration biodiesel blends application on modern passenger cars. Part 3: Impact on PAH, nitro-PAH and oxy-PAH emissions*. „Environmental Pollution” 2010, nr 158, s. 1584–1954.
- [4] Mayer A., Czerwinski J., Wyser M., Mattrel P., Heitzer A.: *Impact of RME/Diesel blends on particle formation, particle filtration and PAH emission*. SAE Paper 2005-01-1728.
- [5] Rozporządzenie Komisji Europejskiej (WE) 208/2005 zmieniające rozporządzenie (WE) nr 466/2001 w odniesieniu do wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych.
- [6] Smolik E.: *Wielopierścieniowe węglowodory aromaticzne (WWA)*. Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego w Sosnowcu, data dostępu: 13.04.2012, http://www.ietu.katowice.pl/wpr/Dokumenty/Materialy_szkoleniowe/Szkol2/10-smolik.pdf
- [7] ACEA European Automobile Manufacturers Association, *European vehicle production: Annual Economic report 2010*, data dostępu: 13.04.2012, http://www.acea.be/news/news_detail/vehicle_production_on_recovery_path_in_2010/
- [8] EPA United States Environmental Protection Agency, *List of PAHs recommended for analytical measurement to quantify “Total PAHs”*, U.S. EPA 2003, data dostępu: 13.04.2012, <http://www.epa.gov/>



Mgr Xymena MAZUR-BADURA – absolwentka Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, Asystent w Zakładzie Analiz Naftowych Pionu Technologii Nafty Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie. Zajmuje się realizacją prac naukowo-badawczych z zakresu mikroanalizy chemicznej.