

Małgorzata Szewczyńska  
Małgorzata Pośniak

## WIELOPIERŚCIENIOWE WĘGLOWODORY AROMATYCZNE I SUCHA ORGANICZNA POZOSTAŁOŚĆ CZĄSTEK DROBNYCH EMITOWANYCH ZE SPALIN BIODIESLA

POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS AND SOLUBLE ORGANIC FRACTION  
IN FINE PARTICLES FROM SOLID FRACTION OF BIODIESEL EXHAUST FUMES

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy / Central Institute for Labour Protection – National Research  
Institute, Warszawa, Poland  
Zakład Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych / Department of Chemical Aerosol and Biological Hazards

### STRESZCZENIE

**Wstęp:** W artykule przedstawiono wyniki badania rozkładu frakcji cząstek drobnych spalin biodiesla (bio-DEP) oraz zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) i rozpuszczalnej frakcji organicznej (soluble organic fraction – SOF) w badanych frakcjach. **Materiały i metody:** Próbkę spalin biodiesla B20 i B40 wytwarzano na modelowym stanowisku, które składało się z silnika wysokoprężnego diesla TDI firmy Volkswagen z 2007 r. Próbkę cząstek drobnych spalin pobierano, stosując próbniki typu SPCI (sioutas personal cascade impactor – impaktor kaskadowy) z filtrami teflonowymi oraz niskociśnieniowy impaktor ELPI (electrical low pressure impactor – elektryczny impaktor niskociśnieniowy). Analizę WWA osadzonych na cząstkach stałych spalin prowadzono metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją fluorescencyjną (high-performance liquid chromatography/fluorescence detection – HPLC/FL). Do oznaczania SOF cząstek stałych spalin biodiesla zastosowano metodę wagową. **Wyniki:** W spalinach paliwa 100% ON występowały głównie: naftalen, acenaftalen, fluoren, fenantren, fluoranten, piren, benzo(a)antracen i chryzen, natomiast w spalinach B40 pojedyncze węglowodory o liczbie pierścieni 4 i 5, takie jak chryzen, benzo(k)fluoranten, dibenzo(ah)antracen i benzo(ghi)perylen. Sumaryczna zawartość WWA wynosiła średnio: w spalinach 100% ON – 910 ng/m<sup>3</sup>, a w paliwie B40 – 340 ng/m<sup>3</sup>. Zawartość benzo(a)antarcenu była na poziomie 310 ng/m<sup>3</sup> dla 100% ON i 90 ng/m<sup>3</sup> dla B40. Największą zawartość SOF dla badanych paliw oznaczono we frakcjach poniżej 0,1 μm. Wynosiła ona średnio 2,814 mg/m<sup>3</sup> dla 100% ON, 0,971 mg/m<sup>3</sup> dla B20 i 0,708 dla B40 mg/m<sup>3</sup>. **Wnioski:** Z prowadzonych pomiarów wynika, że główną zawartość w spalinach z silnika diesla, niezależnie od stosowanego paliwa, stanowi frakcja poniżej 0,25 μm. Zastosowanie dodatku bioestru B100 do powszechnie stosowanego oleju napędowego (ON) powoduje zmniejszenie całkowitej emisji cząstek i zmniejszenie ilości substancji toksycznych zaadsorbowanych na ich powierzchni. Med. Pr. 2012;63(6):659–666

**Słowa kluczowe:** wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, sucha organiczna pozostałość, cząstki drobne, emisja ze spalin biodiesla

### ABSTRACT

**Background:** This paper presents the results of investigations into the distribution of fine particles in the biodiesel exhaust fumes (bio-DEP), as well as into the content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and soluble organic fraction (SOF) in the study fractions. **Material and Methods:** Samples of biodiesel B20 and B40 exhaust combustion fumes were generated at the model station composed of a diesel engine from Diesel TDI 2007 Volkswagen. Sioutas Personal Cascade Impactor (SPCI) with Teflon filters and low-pressure impactor ELPI (Dekati Low Pressure Impactor) were used for sampling diesel exhaust fine particles. The analysis of PAHs adsorbed on particulate fractions was performed by high performance liquid chromatography with fluorescence detection (HPLC/FL). For the determination of dry residue soluble organic fraction of biodiesel exhaust particles the gravimetric method was used. **Results:** The combustion exhaust fumes of 100% ON contained mainly naphthalene, acenaphthalene, fluorene, phenanthrene, fluoranthene, pyrene, benzo(a)anthracene and chrysene, whilst the exhaust of B40 – single PAHs of 4 and 5 rings, such as chrysene, benzo(k)fluoranthene, dibenzo(ah)anthracene and benzo(ghi)perylene. The total content of PAHs in diesel exhaust particles averaged 910 ng/m<sup>3</sup> for 100% ON and 340 ng/m<sup>3</sup> for B40. The concentrations of benzo(a)antarcene were at the levels of 310 ng/m<sup>3</sup> (100% ON) and 90 ng/m<sup>3</sup> (B40). **Conclusions:** The investigations indicated that a fraction < 0.25 μm represents the main component of diesel exhaust particles, regardless of the used fuel. Bioester B100 commonly added to diesel fuel (ON) causes a reduction of the total particulates emission and thus reduces the amount of toxic substances adsorbed on their surface. Med Pr 2012;63(6):659–666

**Key words:** polycyclic aromatic hydrocarbons, soluble organic fraction, fine particles, biodiesel exhaust fumes

Adres autorek: Zakład Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych,  
Centralny Instytut Ochrony Pracy – PIB, ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa,  
e-mail: mapol@ciop.pl, mapos@ciop.pl  
Nadesłano: 31 października 2012, zatwierdzono: 19 listopada 2012

## WSTĘP

W powietrzu atmosferycznym, a także w powietrzu pomieszczeń pracy i codziennego przebywania człowieka są zawieszone cząstki, które mogą negatywnie wpływać na jego zdrowie. Jednym z istotnych źródeł czynników niebezpiecznych dla zdrowia są spaliny silników Diesla, czyli mieszaniny związków chemicznych, które powstają w wyniku niedoskonałego spalania oleju napędowego i silnikowego, a także zawartych w nich modyfikatorów i zanieczyszczeń. Te niepożądane produkty spalania wydzielają się do atmosfery w postaci cząstek stałych o różnych wymiarach i kształcie oraz w postaci gazów i par.

Spaliny silników Diesla leżą w obszarze dużego zainteresowania badaczy w kraju i na świecie, o czym świadczą liczne publikacje dotyczące wyników analiz składu spalin, oceny narażenia zawodowego i środowiskowego, badań toksykologicznych i epidemiologicznych oraz artykuły przeglądowe wskazujące kierunki dalszych badań w tym obszarze (1–3). Publikacje te dotyczą głównie spalin emitowanych podczas spalania konwencjonalnych paliw. W związku z koniecznością ograniczenia emisji zanieczyszczeń przez silniki spalinowe na całym świecie zwiększa się zainteresowanie stosowaniem paliw przyjaznych środowisku. W wielu krajach prowadzone są badania w kierunku zastępowania konwencjonalnego paliwa (petrodiesel) paliwami alternatywnymi, takimi jak biodiesel czy etanol (4–6). Jednocześnie pojawia się pytanie, czy paliwa te przynoszą jedynie korzyści, czy będą również wywoływać niekorzystne skutki dla środowiska i zdrowia człowieka – podobne do tych, których przyczyną są powstające w wyniku spalania konwencjonalnego paliwa wieloskładnikowe mieszaniny szkodliwych ksenobiotyków (m.in. rakotwórczych, mutagennych i działających szkodliwie na rozrodczość), emitowane do środowiska zarówno w postaci fazy gazowej, jak i cząstek drobnych oraz bardzo drobnych (7–9).

Dane literaturowe wskazują, że cząstki stałe (particulate matter – PM) są obecnie najpoważniejszym zanieczyszczeniem powietrza, które powoduje w Europie śmierć blisko 300 tys. osób rocznie (10–11). Badania epidemiologiczne wykazują, że wzrost stężeń PM prowadzi do chorób układu oddechowego, sercowo-naczyniowego, a nawet do śmierci (10–11). Cząstki drobne PM (dp < 2,5 μm) powodują stany zapalne oraz inne ogólnoustrojowe skutki zdrowotne (12), a cząstki bardzo drobne (0,1 μm) są bardziej toksyczne. Przeprowadzone badania wskazują również, że pracownicy narażeni na ten rodzaj PM znacznie częściej zapadają na choroby nowotworowe (13). Proces powstawania nowotworów

pod wpływem PM, zwłaszcza frakcji (< 2,5 μm) zawierających mieszaniny ksenobiotyków, jak dotąd nie jest w pełni poznany.

Dotychczas publikowane badania dotyczące spalin pochodzących z biopaliw nie potwierdzają jednoznacznie zmniejszenia emisji szkodliwych ksenobiotyków (14–19). W piśmiennictwie pojawiają się różne opinie na temat emisji cząstek pochodzących ze spalania petro- i biodiesla, zwłaszcza w przypadku tworzenia się cząstek drobnych, w tym nanocząstek (20,21). Część naukowców uważa, że emisja PM z biodiesla się zwiększa (21). Inni odnotowują zaledwie niewielkie zmiany w porównaniu ze stosowaniem konwencjonalnego paliwa (22). Jedne z badań wykazały, że dodatek 20% biopaliwa do konwencjonalnego paliwa w silnikach Diesla wpływa na obniżenie emisji PM o 16–33%, tlenku węgla o 11–25% i całkowitych węglowodorów o 19–32% (22). Inne badania wykazały, że mimo obniżenia poziomu całkowitej masy cząstek wzrasta udział procentowy rozpuszczalnej frakcji organicznej w spalinach biodiesla w porównaniu do spalin z petrodiesla (21–22). Opisano przypadek zmniejszenia emisji cząstek spalin biodiesla o 30%, podczas gdy udział frakcji rozpuszczalnej wzrósł o 40%. Taka sytuacja może mieć wpływ na toksyczność cząstek pochodzących ze spalin biodiesla (1).

Pojawiają się również doniesienia, że cytotoksyczność spalin biodiesla może być większa w porównaniu ze spalinami konwencjonalnego paliwa (23). Badania Krahl'a i wsp. (24) wykazały, że zastosowanie jako paliwa tłoczonego na zimno oleju rzepakowego powoduje zwiększoną emisję związków o działaniu mutagennym niż zastosowanie referencyjnego paliwa diesla. Badania te jednak nie są wystarczające do wyciągnięcia jednoznacznych wniosków.

Analiza piśmiennictwa wskazuje więc na luki w badaniach składu drobnych cząstek pochodzących ze spalania oleju napędowego (ON) oraz biodiesla, czyli mieszaniny bioestru (B100) i ON. W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań składu chemicznego poszczególnych frakcji cząstek drobnych spalin z silnika diesla, które powstają podczas spalania różnych biopaliw.

## MATERIAŁY I METODY

### Aparatura i odczynniki

Do analizy jakościowej i ilościowej wykorzystano chromatograf cieczowy EliteLaChrom z detektorem DAD i fluorescencyjnym (prod. Merck Hitachi, Niemcy) oraz kolumnę Pinnacle II PAH o długości: 15 cm i średnicy wewnętrznej: 3,2 mm (prod. Reste, USA).

W badaniach użyto następujących odczynników: acetonitryl, aceton, toluen, heksan, dichlorometan, metanol, cykloheksan (prod. J.T. Baker, USA) oraz wodę MilliQ, olej napędowy Verwa, paliwo ze stacji Koncernu Orlen; Bio-ester B100 z Rafinerii Trzebinia Koncernu Orlen i zestaw certyfikowanych wzorców wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) EPA 610 Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (prod. Sigma-Aldrich, USA).

Do pobierania próbek powietrza zastosowano: filtry teflonowe typu PTFE, 2  $\mu\text{m}$  o średnicy 37 mm (prod. SKC, USA); pompki ssące do pobierania próbek powietrza (prod. SKC, USA) oraz próbniki typu SPCI (sioutas personal cascade impactor – impaktor kaskadowy) (prod. SKC, USA).

Inny sprzęt laboratoryjny pomocniczy: Wytrząsarka Promax 1020; Ultramikrowaga XP2U/M (zakres ważenia do 2 g z działką odczytową 0,0001 mg).

### Warunki pobierania próbek i analizy

Próbki cząstek drobnych frakcji stałej spalin biodiesla pobierano na modelowym stanowisku do wytwarzania i badania spalin. Składa się ono z silnika wysokoprężnego diesla TDI firmy Volkswagen z 2007 r. (z samochodu Skoda Fabia combi) o pojemności skokowej 2 l, mocy 80 kW przy 4 tys. obrotów, pracującego w systemie zasilania typu Common Rail. Silnik zamontowany został na wózku i ustawiony w garażu wraz z aparaturą badawczo-pomiarową, która podłączona była przewodami teflonowymi do rury wydechowej silnika. Układ wydechowy silnika wyprowadzony był na zewnątrz garażu. Podczas badań emisji cząstek drobnych ze spalin diesla przygotowywane i przebadane były mieszanki biopaliw w następującym składzie: 100% oleju napędowego (ON); 80% ON i 20% bioestru B100 (B20); 60% ON i 40% B100 (B40).

Próbki spalin pobierane były na filtry teflonowe z użyciem pompek Leland Legacy Pumps z przepływem 10 l/min oraz próbników SPCI (Sioutas Personal Cascade Impactor) (frakcje: 10–0,25  $\mu\text{m}$  i poniżej 0,25  $\mu\text{m}$ ) oraz niskociśnieniowego impaktora ELPI (Dekati Low Pressure Impactor, frakcje: 10  $\mu\text{m}$  – 30 nm) z przepływem 30 l/min. Pobieranie próbek przy użyciu impaktora wymagało zastosowania układu rozcieńczania Dekati Diluter oraz sprężarki powietrza z osuszaczem.

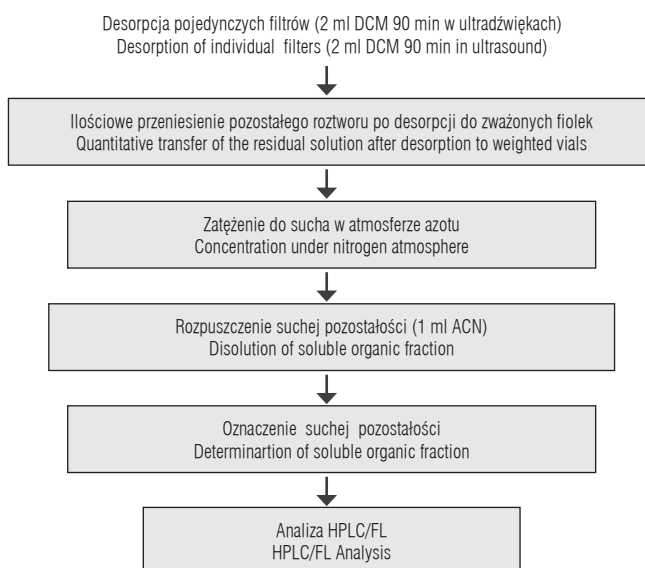
### Warunki analizy WWA

Metoda polegała na zatrzymaniu cząstek stałych spalin diesla na filtrach teflonowych w próbniku typu SPCI oraz w impaktorze ELPI. Następnie filtry WWA ekstrahowano z użyciem 10 ml dichlorometanu w łaźni

ultradźwiękowej z lodem. Ekstrakty z filtrów odparowywano do sucha w atmosferze azotu, a suchą pozostałość rozpuszczano w 1 ml acetonitrylu i poddawano analizie chromatograficznej. Analizę WWA metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją fluorescencyjną (high-performance liquid chromatography / fluorescence detection – HPLC/FL) prowadzono w układzie faz odwróconych, z zastosowaniem kolumny analitycznej Pinnacle II PAH o długości 15 cm i średnicy wewnętrznej 3,2 mm. Szybkość przepływu wynosiła 0,97 ml/min, a objętość wstrzykiwana – 10  $\mu\text{l}$ . Elucję gradientem przeprowadzono, stosując początkowo przez 5 min rozpuszczalnik o składzie: 50% acetonitrylu i 50% wody. Po tym czasie stężenie acetonitrylu zwiększono do 100% w ciągu 25 min i utrzymywano 100% acetonitrylu przez 5 min.

### Warunki analizy SOF

Metoda oznaczania suchej rozpuszczalnej frakcji organicznej (soluble organic fraction – SOF) polegała na zatrzymaniu frakcji cząstek stałych spalin biodiesla na filtrach teflonowych w próbnikach typu SPCI oraz na filtrach niskociśnieniowego impaktora ELPI. Następnie ekstrahowano anality osadzone na cząstkach stałych dichlorometanem do roztworu i po odparowaniu rozpuszczalnika zważono suchą pozostałość. Przebieg analizy przedstawiono na rycinie 1.



DCM – dichlorometan / dichloromethane.

ACN – acetonitryl / acetonitrile.

HPLC/FL – wysokosprawna chromatografia cieczowa/detekcja fluorescencyjna / high-performance liquid chromatography/fluorescence detection.

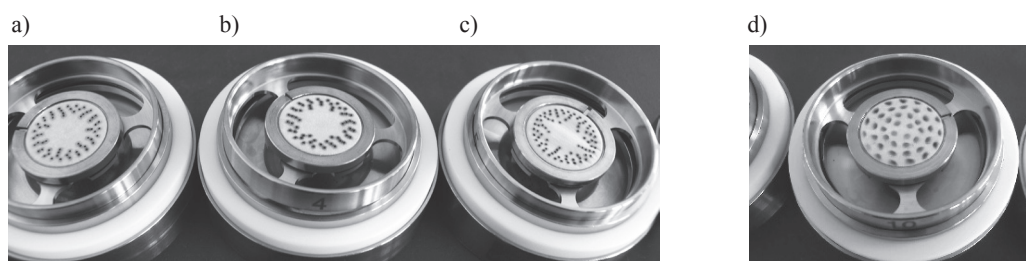
Ryc. 1. Schemat analizy filtrów  
Fig. 1. Diagram of filters analysis

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

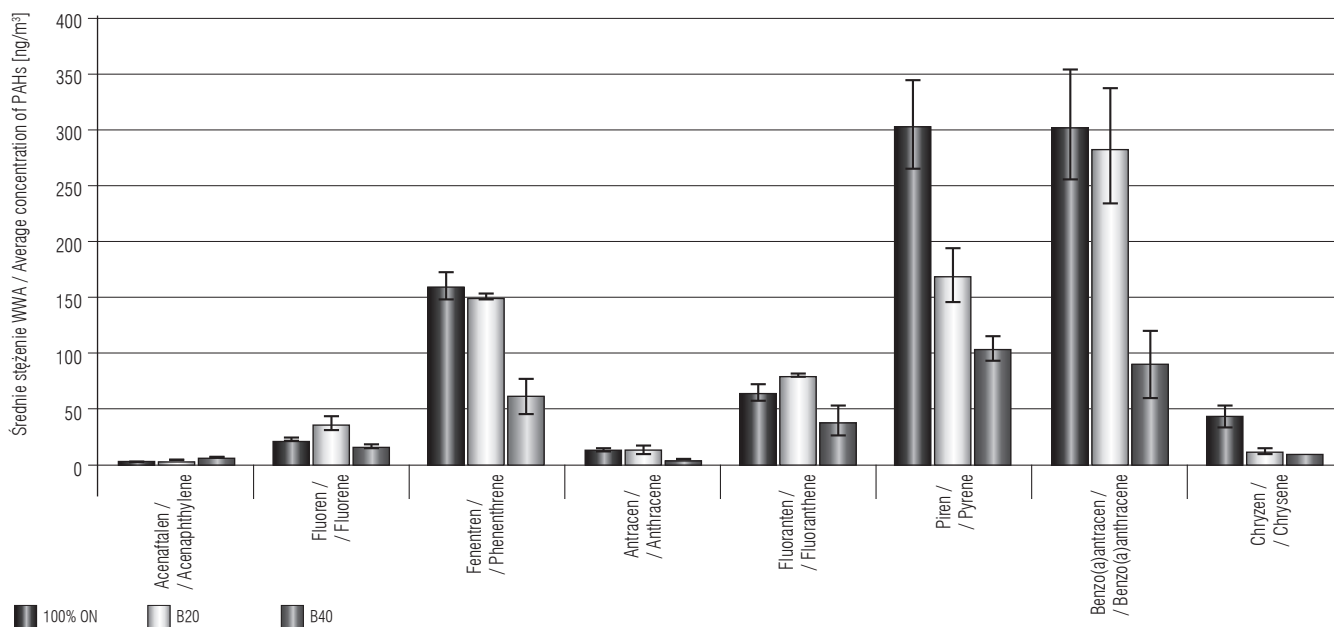
Oznaczanie WWA w poszczególnych frakcjach spalin diesla wymagało zebrania odpowiedniej ilości materiału (pyłu do badań). W przypadku stosowania ELPI do badania składu jakościowego poszczególnych frakcji w zakresie 10–0,03  $\mu\text{m}$  zastosowano dodatkowo system 64-krotnego rozcieńczania pobieranych spalin z użyciem układu rozcieńczania Dekati Diluter. Stosowana procedura analityczna i zastosowanie techniki HPLC z detektorem fluorescencyjnym (fluorescence detection – FL) umożliwiły identyfikację WWA występujących w poszczególnych frakcjach cząstek drobnych. Na fotografii 1. przedstawiono filtry dla frakcji o średnicy aerodynamicznej równej: 0,073  $\mu\text{m}$ , 0,121  $\mu\text{m}$ , 0,203  $\mu\text{m}$  oraz 1,96  $\mu\text{m}$  spalin 100% ON.

W próbkach spalin z silnika Diesla we frakcjach o wymiarze 1,6–10  $\mu\text{m}$  oraz 0,007  $\mu\text{m}$  nie zidentyfikowano żadnych WWA. W spalinach paliwa 100% ON we frakcji poniżej 1  $\mu\text{m}$  występowały głównie węglowodory 3- i 4-pierścieniowe: naftalen, acenaftalen, fluoren, fenantren, fluoranten, piren, benzo(a)antracen, chryzen, w B20 głównie fluoren, benzo(a)antracen, chryzen, benzo(k)fluoranten dibenzo(ah)antracen i benzo(ghi)perylen, natomiast w B40 pojedyncze węglowodory o liczbie pierścieni 4 i 5, w tym przede wszystkim chryzen; benzo(k)fluoranten, dibenzo (ah)antracen i benzo(ghi)perylen.

Dodatkowo do izolowania tylko frakcji poniżej 0,25  $\mu\text{m}$  zastosowano także próbniki typu SPCI które umożliwiły pobieranie próbek spalin bezpośrednio z rury wydechowej silnika. Taki sposób pobierania pozwolił na ilościowe oznaczenie zawartości WWA we frakcji poniżej 0,25  $\mu\text{m}$  w spalinach silnika Diesla.



Fot. 1. Filtry dla frakcji o średnicy aerodynamicznej a) 0,073  $\mu\text{m}$ , b) 0,121  $\mu\text{m}$ , c) 0,203  $\mu\text{m}$  oraz d) 1,96  $\mu\text{m}$  spalin 100% ON  
Photo 1. Filters for fractions a) 0.073  $\mu\text{m}$ , b) 0.121  $\mu\text{m}$ , c) 0.203  $\mu\text{m}$  and d) 1.96  $\mu\text{m}$  exhaust 100% ON



WWA – wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne / PAHs – polycyclic aromatic hydrocarbons.  
Inne skróty jak w tabeli 1 / Other abbreviations as in Table 1.

Ryc. 2. Średnie stężenia WWA oznaczonych w spalinach silnika dla frakcji poniżej 0,25  $\mu\text{m}$

Fig. 2. Average concentrations of individual PAHs identified in the engine exhaust for fraction size under 0.25  $\mu\text{m}$

Na rycinie 2. zestawiono wyniki średnich stężeń poszczególnych WWA oznaczonych w spalinach silnika pracującego na trzech paliwach.

Z danych przedstawionych na rycinie 2. wynika, że podobnie jak w badaniach identyfikacyjnych z ELPI głównie oznaczane są węglowodory aromatyczne o liczbie pierścieni 3 i 4. Sumaryczna zawartość WWA w spalinach 100% ON wynosiła średnio 910 ng/m<sup>3</sup> i malała po dodaniu bioestru (B100) do mieszanki oleju napędowego (ON). W spalinach B40 średnia sumaryczna zawar-

tość WWA wynosiła 340 ng/m<sup>3</sup>, co daje redukcję WWA w spalinach o 62%. Jak widać na rycinie 2., zawartość benzo(a)antarcenu w przypadku spalin badanych z różnych mieszanek paliw jest dość znaczna w porównaniu z innymi węglowodorami i wynosi 310 ng/m<sup>3</sup> dla ON oraz 90 ng/m<sup>3</sup> dla B40.

Warto zwrócić uwagę, że największą zawartość WWA oznaczano we frakcji poniżej 0,25 µm. Wyniki te wiążą się z zawartością frakcji poniżej 0,25 µm w oznaczonym całkowitym stężeniu masowym frakcji 10 µm (tab. 1).

**Tabela 1.** Średnie stężenia masowe cząstek stałych spalin z diesla pracującego na mieszankach biopaliw mierzone z wykorzystaniem ELPI i SPCI  
**Table 1.** The average mass concentration of particulate matter from diesel engine exhaust running on biofuel blends measured using ELPI and SPCI

Wymiar frakcji Fraction size	Stężenie masowe cząstek stałych spalin Mass concentration of particulate matter [mg/m <sup>3</sup> ]		
	100% ON	B20	B40
ELPI (N = 3)			
frakcja / fraction: < 0,25 µm	13,876	3,738	1,954
całkowita masa pyłu / the total mass of dust	23,605	8,290	5,148
SPCI (N = 6)			
frakcja / fraction: < 0,25 µm	17,459	3,579	1,453
całkowita masa pyłu / the total mass of dust	25,342	7,618	2,527

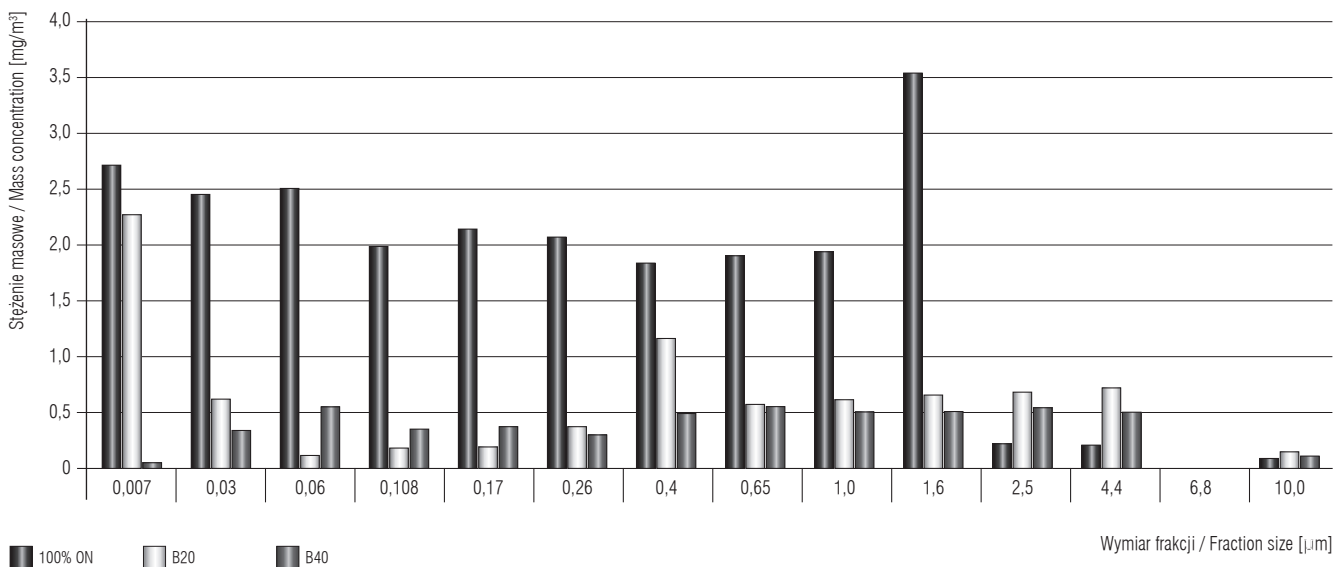
N – liczba próbek / number of samples.

ELPI – elektryczny impaktor niskociśnieniowy / electrical low pressure impactor.

SPCI – impaktor kaskadowy / sioutas personal cascade impactor.

B20 – 80% oleju napędowego (ON) i 20% bioestru B100 / 80% of diesel (ON) and 20% of bioester B100.

B40 – 60% oleju napędowego (ON) i 40% bioestru B100 / 60% of diesel (ON) and 40% of bioester B100.



Skróty jak w tabeli 1 / Abbreviations as in Table 1.

**Ryc. 3.** Stężenia masowe poszczególnych frakcji cząstek emitowanych ze spalin szczególnie z wykorzystaniem niskociśnieniowego impaktora kaskadowego ELPI

**Fig. 3.** Mass concentrations for each fraction of particles emitted by the exhaust especially with the use of a low pressure cascade impactor ELPI

Z danych przedstawionych w tabeli 1. wynika, że cząstki o wymiarach poniżej  $0,25 \mu\text{m}$  stanowią średnio ok. 68% cząstek spalin diesla (ON) i ok. 50% cząstek emitowanych dla biopaliwa B20 i B40. Analiza rozkładu stężeń masowych dla poszczególnych frakcji cząstek emitowanych ze spalin – szczególnie z wykorzystaniem niskociśnieniowego impaktora kaskadowego ELPI, dzięki któremu było możliwe oznaczenie frakcji od  $10 \mu\text{m}$  do poniżej  $0,03 \mu\text{m}$  – wskazuje na obniżenie stężenia masowego frakcji cząstek poniżej  $1 \mu\text{m}$  ( $19,55 \text{ mg/m}^3$  ON;  $6,08 \text{ mg/m}^3$  B20,  $3,49 \text{ mg/m}^3$  B40) wraz ze wzrostem zawartości bioestru B100 w mieszaninie biopaliwa (ryc. 3). Po zastosowaniu mieszaniny B40 redukcja emisji cząstek poniżej  $1 \mu\text{m}$  wynosi średnio ok. 80% w stosunku do czystego paliwa diesla (ON). Podobną zależność i redukcję frakcji poniżej  $0,25 \mu\text{m}$  o ok. 90% zaobserwowano przy zastosowaniu paliwa B40 i pomiarze spalin bezpośrednio z układu wydechowego silnika próbnikiem typu SPCI. Zawartość frakcji cząstek poniżej  $1 \mu\text{m}$  stanowi 82,81%; 73,43% i 67,92% całej frakcji PM10 zbieranej przy spalaniu odpowiednio: 100% ON, B20 i B40.

W celu pomiaru suchej pozostałości rozpuszczalnej frakcji organicznej zastosowano metodę wagową. Suchą pozostałość oznaczano z filtrów teflonowych zarówno z próbników SPCI, jak i z aparatu ELPI po wyekstrahowaniu dichlorometanem i odparowaniu do sucha organicznej części cząstek stałych, zawierającej głównie niespalone węglowodory.

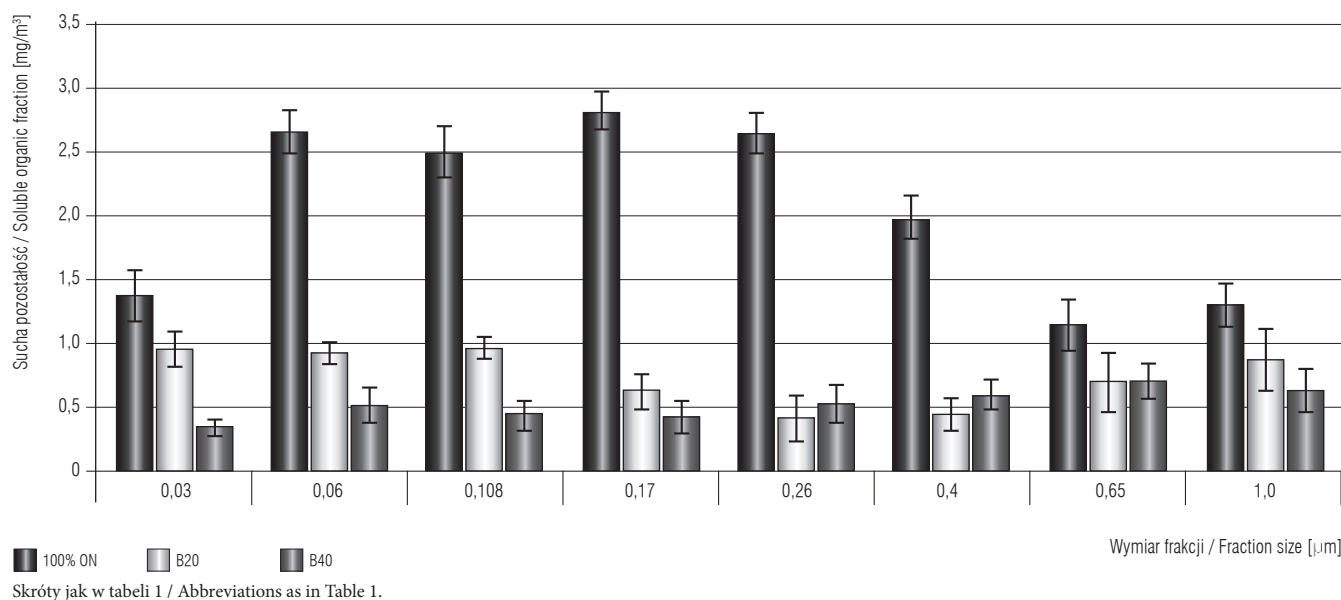
Wyniki badań SOF przedstawiono w tabeli 2., a na rycinie 4. zestawiono rozkład oznaczonej z filtrów teflonowych z ELPI suchej pozostałości we frakcji  $1-0,03 \mu\text{m}$ .

Największą zawartość SOF – tj.  $2,8141 \text{ mg/m}^3$  (ON),  $0,971 \text{ mg/m}^3$  (B20),  $0,708 \text{ mg/m}^3$  (B40) – dla badanych paliw oznaczono odpowiednio we frakcjach poniżej  $0,17 \mu\text{m}$ , poniżej  $0,1 \mu\text{m}$  i poniżej  $0,65 \mu\text{m}$ . We frakcji  $1,6 \mu\text{m}$  możliwe było oznaczenie wagowo SOF tylko dla paliwa 100% ON.

Z porównania wyników sumarycznej zawartości SOF we frakcji poniżej  $0,25 \mu\text{m}$  przedstawionych w tabeli 2. (uzyskanych dla frakcji rozdzielonych przy zastosowaniu próbnika SPCI i ELPI) widać, że stężenie SOF dla paliwa B40 jest ok. 80–90% mniejsze niż dla paliwa diesla (ON) bez mieszanki bioestru.

## WNIOSKI

Z pomiarów prowadzonych przy zastosowaniu ELPI oraz z badań z wykorzystaniem próbników kaskadowych SPCI wynika, że główną zawartość w spalinach z silnika diesla niezależnie od stosowanego paliwa stanowi frakcja poniżej  $0,25 \mu\text{m}$ . Cząstki o wymiarach poniżej  $0,25 \mu\text{m}$  stanowią średnio ok. 68% cząstek spalin oleju napędowego i ok. 50% cząstek emitowanych z biopaliwa B20 i B40. Zastosowanie dodatku bioestru B100 do powszechnie stosowanego oleju napędowego (ON) powoduje zmniejszenie całkowitej emisji cząstek oraz



Ryc. 4. Rozkład suchej pozostałości oznaczony z filtrów z ELPI we frakcji  $1,0-0,03 \mu\text{m}$

Fig. 4. Distribution of the soluble organic fraction with the filter from ELPI with the fraction from  $1.0$  to  $0.03 \mu\text{m}$

**Tabela 2.** Wyniki oznaczenia suchej pozostałości rozpuszczalnej frakcji organicznej we frakcjach spalin różnych mieszanek biodiesla  
**Table 2.** The results of determination of the soluble organic fraction in fractions of different blends of biodiesel exhaust

Wymiar frakcja Fraction size [µm]	Rozpuszczalna frakcja organiczna Soluble organic fraction																	
	diesel						B20						B40					
	min. Min [mg/m <sup>3</sup> ]	maks. Max [mg/m <sup>3</sup> ]	M [mg/m <sup>3</sup> ]	SD	RSD [%]	min. Min [mg/m <sup>3</sup> ]	maks. Max [mg/m <sup>3</sup> ]	M [mg/m <sup>3</sup> ]	SD	RSD [%]	maks. Max [mg/m <sup>3</sup> ]	maks. Max [mg/m <sup>3</sup> ]	M [mg/m <sup>3</sup> ]	SD	RSD [%]			
PCSI (N = 6)																		
< 0,25	15,263	17,895	16,579	1,081	6,520	2,023	3,023	2,523	0,410	16,250	0,833	1,667	1,250	0,340	27,22			
ELPI (N = 3)																		
0,03	1,524	1,237	1,380	0,203	14,692	0,847	1,077	0,962	0,133	13,810	0,296	0,396	0,346	0,058	16,67			
0,06	2,540	2,780	2,660	0,170	6,381	0,866	0,996	0,931	0,075	8,065	0,406	0,636	0,521	0,133	25,48			
0,108	2,370	2,640	2,505	0,191	7,620	0,896	1,046	0,971	0,087	8,923	0,351	0,551	0,451	0,115	25,62			
0,17	2,709	2,919	2,814	0,148	5,277	0,508	0,758	0,633	0,144	22,804	0,306	0,546	0,426	0,139	32,51			
0,26	2,540	2,760	2,650	0,156	5,871	0,369	0,469	0,419	0,173	41,307	0,395	0,665	0,530	0,156	29,41			
0,40	1,862	2,102	1,982	0,170	8,560	0,339	0,569	0,454	0,133	29,273	0,494	0,704	0,599	0,121	20,25			
0,65	1,016	1,296	1,156	0,198	17,129	0,508	0,908	0,708	0,231	32,622	0,593	0,823	0,708	0,133	18,77			
1,00	1,185	1,425	1,305	0,170	13,002	0,677	1,077	0,877	0,231	26,326	0,494	0,784	0,639	0,167	26,21			
1,60	1,016	1,216	1,116	0,141	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.			
2,50	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.			
4,40	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.			
10,00	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.			
Razem / Total < 0,25	11,683	12,336	12,009	0,867	7,224	3,485	4,345	3,915	0,612	15,632	1,754	2,794	2,274	0,600	26,40			

n.o. – nie oznaczono / not determined; M – średnia / mean; SD – odchylenie standardowe / standard deviation; RSD – względne odchylenie standardowe / relative standard deviation.  
 Inne skróty jak w tabeli 1 / Other abbreviations as in Table 1.

zmniejszenie ilości substancji toksycznych zaadsorbowanych na ich powierzchni.

Największe stężenia WWA oznaczono dla fenantrenu, pirenu i benzo(a)antracenu – niezależnie od stosowanej mieszanki. Zawartość SOF dla badanych paliw była największa we frakcjach spalin poniżej 0,1 µm.

## PIŚMIENNICTWO

1. Matti Maricq M.: Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: a review. *J. Aerosol Sci.* 2007;38:1079–1118
2. Bunn W.B., Hesterberg T.W., Valberg P.A., Slavin T.J., Hart G., Lapin C.A.: A reevaluation of the literature regarding the health assessment of diesel engine exhaust. *Inhal. Toxicol.* 2004;16(14):889–900
3. Ozsezen N., Canakci M., Turkcan A., Sayin C.: Performance and combustion characteristics of a DI diesel engine fuelled with waste palm oil and canola oil methyl esters. *Fuel* 2009;88:629–636
4. Aksoy F.: The effect of opium poppy oil diesel fuel mixture on engine performance and emissions. *J. Environ. Sci. Tech.* 2011;8(1):57–62
5. Zhang J., He K., Shi X., Zhao Y.: Effect of SME bio diesel blends on PM<sub>2.5</sub> emission from a heavy-duty engine. *Atmos. Environ.* 2009;43(15):2442–2448
6. Öner C., Altun S.: Biodiesel production from inedible animal tallow and an experimental investigation of its use as alternative fuel in a direct injection diesel engine. *Appl. Energy* 2009;86(10):2114–2120
7. Demirbas A.: Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Convers. Manage.* 2009;50:14–34
8. Basha S.A., Gopal K.R., Jebaraj S.: A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2009;13:1628–1634
9. Sharma Y.C., Singh B., Upadhyay S.N.: Advancements in development and characterization of bio-diesel: A review. *Fuel* 2008;87:2355–2373
10. Lin Y.-C., Lee W.-J., Hou H.-C.: PAHs emissions and energy efficiency of palm-biodiesel blends fueled on diesel generator. *Atmos. Environ.* 2006;40:3930–3940
11. Atadashi I.M., Aroua M.K., Abdul A.: High quality biodiesel and its diesel engine application: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2010;14(7):1999–2008
12. Wong C.P., Chan T.L., Leung C.W.: Characterisation of diesel exhaust particle number and size distributions using mini-dilution tunnel and ejector-diluter measurement techniques. *Atmos. Environ.* 2003;37:4435–4446
13. Lin Y.-C., Lee C.F., Fang T.: Characterization of particle size distribution from diesel engines fueled with palm-biodiesel blends and paraffinic fuel blends. *Atmos. Environ.* 2008;42(6):1133–1143
14. Donaldson K., Tran L., Jimenez L.A., Duffin R., Newby D.E., Mills N. i wsp.: Combustion-derived nanoparticles: A review of their toxicology following inhalation exposure. Part. *Fibre Toxicol.* 2005;2(10):1–14
15. He C., Ge Y., Tan J., You K., Han X., Wang J. i wsp.: Asad Naeem Shah. Comparison of carbonyl compounds emissions from diesel engine fueled with biodiesel and diesel. *Atmos. Environ.* 2009;43:3657–3661
16. Tsai J.-H., Chen S.-J., Huang K.-L., Lin Y.C., Lee W.-J., Lin C.-C. i wsp.: Carbon, and PAH emissions from a diesel generator fuelled with soy-biodiesel blends. *J. Hazard. Mater.* 2010;179:237–243
17. Karavalakis G., Stournas S., Bakeas E.: Impact of Biodiesel Blends on Fuel Consumption and Emissions in Euro 4 Compliant Vehicles. *Sci. Total Environ.* 2009;407:3338–3346
18. He C., Ge Y., Tan J., You K., Han X., Wang J.: Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons emissions of diesel engine fueled with biodiesel and diesel. *Fuel* 2010;89:2040–2046
19. Karavalakis G., Fontaras G., Ampatzoglou D., Kousoulidou M., Stournas S., Samaras Z. i wsp.: Biodiesel emissions profile in modern diesel vehicles. Part 2: Effect of biodiesel origin on carbonyl, PAH, nitro-PAH and oxy-PAH emissions. *Sci. Total Environ.* 2011;409(4):738–747
20. Ballesteros R., Hernández J.J., Lyons L.L.: An Experimental Study of the Influence of Biofuel Origin on Particle-Associated. *Atmos. Environ.* 2010;44:930–938
21. Swanson K.J., Madden M.C., Ghio A.J.: Biodiesel exhaust: the need for health effects research. *Environ. Health Perspect.* 2007;4:115–120
22. Correa S.M., Arbilla G.: Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust. *Atmos. Environ.* 2006;40:6821–6826
23. Lin Y.-C., Lee W.-J., Hou H.-C.: PAH emissions and energy efficiency of palm-biodiesel blends fueled on diesel generator. *Atmos. Environ.* 2006;40:3930–3940
24. Krahl J., Knothe G., Munack A., Ruschel Y., Schröder O., Hallier E. i wsp.: Comparison of exhaust emissions and their mutagenicity from the combustion of biodiesel, vegetable oil, gas-to-liquid and petrodiesel fuels. *Fuel* 2009;88:1064–1069