

## MARKING THE POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN THE EXHAUST GASES OF THE SELF IGNITION ENGINE

**Anna Janicka**  
**Wojciech Walkowiak**

*Politechnika Wroclawska*  
*Instytut Konstrukcji i Eksploatacji Maszyn*  
*50-371 Wrocław, ul. Łukasiewicza 7/9*  
*tel./fax: +48 71 347-79-18*  
*e-mail: anna.janicka@pwr.wroc.pl*  
*e-mail: wojciech.walkowiak@pwr.wroc.pl*

### **Abstract**

*For the sake of specific and toxic properties of compounds from group of polycyclic aromatic hydrocarbons (WWA), which main anthropological source of emission is the self ignition engine, unusual essential is the method of marking these compounds in exhaust gases. Because the WWA occurs in the exhaust on low level of concentration it is necessary to give an attention to the stage of taking the samples and to the recovery of research material. The article presents the applied method of marking the WWA in exhaust gases and the results of research work on quality and quantity of exhaust composition as far as finding the WWA formed during the self ignition engine is concerned as well as the practical problems concerning the optimization of the marking method of studied compounds in exhaust gases.*

## OZNACZANIE WIELOPIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH W GAZACH SPALINOWYCH SILNIKA O ZAPŁONIE SAMOCZYNNYM

### **Streszczenie**

*Ze względu na specyficzne i toksyczne właściwości związków z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), których głównym antropogenicznym źródłem emisji są silniki o zapłonie samoczynnym, niezwykle istotna jest metoda oznaczania tych substancji w gazach spalinowych. Ponieważ WWA w spalinach występują na niskim poziomie stężeń, szczególną uwagę należy zwrócić na etap poboru próbek oraz odzysk materiału badawczego. Referat przedstawia stosowaną metodę oznaczania WWA w gazach spalinowych, wyniki pracy badawczej mającej na celu określenie jakościowego i ilościowego składu spalin pod kątem wykrycia WWA powstających podczas pracy silnika o zapłonie samoczynnym oraz praktyczne problemy związane z optymalizacją metody oznaczania badanych związków w gazach spalinowych.*

### **1. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne**

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) są substancjami o charakterze silnie toksycznym i mutagennym. Są to związki zawierające od dwóch do nawet kilkunastu pierścieni aromatycznych w cząsteczce. Ze względu na szkodliwość oddziaływania na organizmy żywe, powszechność występowania oraz zasób dostępnych informacji najczęściej oznaczana jest grupa kilkunastu związków spośród wszystkich z WWA: Acenaften, Acenaftylen, Fluoren, Antracen, Fenantren, Fluoranten, Piren, Chryzen, naftalen, Benz(a)antracen, Benzo(a)piren, Benzo(b)fluoranten, Benzo(e)piren, Benzo(k)fluoranten, Benzo(j)fluoranten, Dibenz(a,h)antracen, Benzo(g,h,i)perylene, Indeno(1,2,3-cd)piren [1].

WWA powstają w wyniku pirolizy oraz we wszelkich procesach rozkładu termicznego związków organicznych przebiegających przy niewystarczającej ilości tlenu. Źródłami WWA mogą być zarówno procesy naturalne (pożary łąk i lasów czy wybuchy wulkanów) jak i

antropogeniczne (silniki spalinowe, spalarnie śmieci, liczne procesy przemysłowe, dym tytoniowy) [2]. Niestety stężenie tych niebezpiecznych związków w środowisku człowieka sukcesywnie rośnie na co wpływ ma coraz większy udział antropogenicznych źródeł powstawania WWA.

Badania prowadzone pod kątem toksykologicznym wskazują na wyraźną zależność pomiędzy ekspozycją na tą grupę węglowodorów a wzrostem ryzyka powstawania nowotworów. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne powodują między innymi uszkodzenie nadnerczy, układu chłonnego, krwiotwórczego i oddechowego [3].

Najlepiej poznanym węglowodorem z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych jest benzo(a)piren, który ze względu na siłę działania rakotwórczego oraz powszechność występowania w środowisku uznany został za wskaźnik całej grupy WWA, w odniesieniu do którego ustalone zostały przez Nisbet'a i LaGoy'a współczynniki kancerogenności poszczególnych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (tabela 1).

*Tabela 1. Współczynniki kancerogenności określone dla wybranych WWA [1]  
Table 1. Coefficient of cancer possibility determined for chosen WWA*

lp.	związek	wzór sumaryczny	Współczynnik kancerogenności
1	benzo(a)piren	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	1
2	benzo(a)antracen	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	0,1
3	indeno(1,2,3-c,d)piren	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	0,1
4	antracen	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	0,01
5	chryzen	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	0,01
6	naftalen	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	0,01
7	acenaftylen	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	0,01
8	acenaften	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	0,01
9	fluoren	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	0,01
10	fenantren	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	0,01
11	piren	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	0,01

Badania cytotoksyczności preparatów zawierających WWA, pozyskanych z próbek gazów spalinowych silnika o zapłonie samoczynnym, na hodowli komórek płuc ludzkich wykazują silne właściwości mutagenne i kancerogenne tych substancji choć w analizie jakościowej badanych preparatów zidentyfikowano jedynie związki o współczynniku kancerogenności równym 0,01 [3].

Dotychczas w kraju ustalono wartości normatywów higienicznych (NDS) dla benzo(a)pirenu - 0,002 mg/m<sup>3</sup> i dibenzo(a,h)antracenu - 0,001 mg/m<sup>3</sup> [1]. W 1998 r. Międzyresortowa Komisja ds. NDS i NDN zaakceptowała zaproponowaną przez Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych dla WWA wartość NDS - 0,002 mg/m<sup>3</sup> jako sumę stężeń rakotwórczych WWA pomnożonych przez współczynniki kancerogenności.

## **2. Silniki o zapłonie samoczynnym jako jedno z głównych antropogenicznych źródeł WWA**

Udział transportu w globalnym zanieczyszczeniu powietrza jest znaczny, a w krajach wysoko rozwiniętych przewyższa lub dorównuje udziałowi przemysłu. W skali globalnej samochody wydają corocznie do atmosfery niemal 300 mln t toksycznych spalin. Spaliny z silników o zapłonie iskrowym (ZI) zawierają przede wszystkim tlenek węgla (CO), tlenki

azotu (NO<sub>x</sub>) węglowodory (lotne związki organiczne), dwutlenek siarki (SO<sub>2</sub>) i cząstki stałe. Silniki o zapłonie samoczynnym (ZS) emitują mniej szkodliwych gazów (np. 20 razy mniej tlenku węgla, 8 razy mniej węglowodorów), ale więcej sadzy i cząstek stałych (tabela 2). Zwiększa się również znacznie emisja wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, których występowanie skorelowane jest z pojawianiem się sadzy w spalinach [2].

Tabela 2. Skład zanieczyszczeń z silnika o zapłonie samoczynnym i zapłonie iskrowym [4]  
Table 2. Composition of pollution from the self ignition and spark ignition engines

zanieczyszczenie	CO	HC	NO <sub>x</sub>	Cząstki stałe
	[% obj]			[mg/m <sup>3</sup> ]
typ silnika				
ZS	0,01-0,1	0,005-0,5	0,003-0,06	20-200
ZI	0,1-6	0,5-1	0,04-0,4	1-10

Przeprowadzone badania identyfikacyjne z zastosowaniem chromatografii gazowej z detektorem masowym gazów spalinowych samochodu z silnikiem o zapłonie samoczynnym wykazały obecność w próbkach pobranych na węgiel aktywny ponad 140 związków organicznych. Większość z nich są to węglowodory alifatyczne i cykliczne – nasycone i nienasycone, zawierające od 6 do 19 atomów węgla w cząsteczce, dla których w większości nie ma ustalonych wartości normatywów higienicznych w przepisach krajowych i zagranicznych. Wśród tych substancji chemicznych stwierdzono obecność węglowodorów aromatycznych.

Problem zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego przez WWA jest szczególnie widoczny w przypadku aglomeracji miejskich oraz tras szybkiego ruchu (tabela 3).

Tabela 3. Stężenie WWA w powietrzu w pobliżu tras szybkiego ruchu, w atmosferze miast i na obszarach wiejskich, z udziałem WWA zaadsorbowanych na pyłach [5]

Table 3. Concentration of WWA in the air near to highway, in the city atmosphere and in the village area, with the WWA participation absorb on dust

analizowana okolica	stężenie WWA [ng/m <sup>3</sup> ]		udział WWA w pyłach [%]	
	zakres	średnie	zakres	średnie
trasy komunikacyjne	4500-11300	8110	28,3-67,3	46,1
atmosfera miast	100-3130	1520	3,64-31,1	18,7
obszary rolne	340-2200	972	5,69-46,3	20,6

### 3. Metoda oznaczania WWA w gazach spalinowych

Ze względu na specyficzny charakter oznaczanych substancji oraz fakt, że badane związki występują w spalinach silnikowych na niskich poziomach stężeń metoda oznaczania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych składa się z kilku niezwykle istotnych etapów:

- pobór próbek,
- odzysk materiału badawczego,
- wzbogacanie i oczyszczanie próbek,
- analiza chromatograficzna.

W poniższych rozdziałach scharakteryzowano poszczególne etapy stosowanej dotychczas metody pomiarowej.

#### 3.1. Etap I - pobór próbek

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne występują w gazach spalinowych w bardzo niskich stężeniach. Fakt ten sprawia, że sposób poboru prób tych związków jest

szczególnie istotny i może zaważyć na wiarygodności otrzymanych wyników. Częsteczki WWA w gazach spalinowych, ze względu na niestabilizowane warunki charakteryzujące procesy spalania paliw w silnikach (skoki temperatur i ciśnień), występują w stanie wolnym w postaci par oraz w postaci zaadsorbowanej na porowatej powierzchni cząstek stałych. Dlatego też stosuje się dwustopniowy pobór próbek. Zestaw do poboru składa się najczęściej z sorbentu (rurki z węglem aktywnym) oraz filtra z włókna szklanego [2].

Zadaniem sorbentu jest wychwycenie cząstek pyłu oraz WWA z fazy gazowej. Najczęściej stosowane są sorbenty węglowe ponieważ posiadają dużą pojemność sorpcyjną, wysoką stabilność termiczną oraz charakteryzują się hydrofobową powierzchnią.

Ważnym elementem etapu poboru prób jest ich przechowywanie i transport. Sączki z zaadsorbowanym pyłem oraz rurki z węglem aktywnym zabezpiecza się, następnie transportuje do laboratorium w którym następuje analiza. Próby, których nie można analizować w dniu poboru przechowywane są w warunkach chłodniczych, jeżeli mają czekać na obróbkę przez dłuższy okres czasu należy zastosować przechowywanie w temperaturze – 18°C [2].

### **3.2. Etap II - odzysk materiału badawczego**

Odzysk badanego materiału prowadzony jest za pomocą ekstrakcji optymalnie dobranym rozpuszczalnikiem w aparacie Soxhleta lub w łaźni ultradźwiękowej. Zaletą prowadzenia procesu w polu ultradźwięków jest zdecydowanie krótszy czas ekstrakcji (1-3h) w stosunku do zastosowania aparatu Soxhleta (6-24h), dlatego metoda ta zyskuje coraz większą popularność.

Dobór rozpuszczalnika warunkują dwa niezmiernie istotne czynniki [5]:

- stopień odzysku materiału badawczego (powinien być jak najwyższy),
- powinowactwo w stosunku do materiałów stosowanych do wydzielania zanieczyszczeń gazowych do spalin (powinien wykazywać obojętność).

Większość proponowanych rozpuszczalników wykazuje wysoką toksyczność (np. benzen, toluen). W przypadku analiz WWA w gazach spalinowych najczęściej zastosowanie znajduje chlorek metylenu.

### **3.3. Etap III - wzbogacanie i oczyszczanie próbek**

Etap wzbogacania i oczyszczania próbki ma na celu wyodrębnienie koncentratów WWA z całego materiału organicznego zawartego w próbce gazów spalinowych poprzez usunięcie substancji towarzyszących, które przeszkadzają w identyfikacji i oznaczaniu ilościowym WWA. Oczyszczanie próbki znacznie przedłuża również czas życia kolumn chromatograficznych stosowanych do analizy badanych związków [2].

Do oczyszczania ekstraktów stosuje się najczęściej ekstrakcję w układzie ciecz-ciecz przez wstrząsanie oraz metody ekstrakcji sorbentowej:

- SE (sorbent Extraction),
- LSE (Liquid Solid Extraction),
- SPE (Solid Phase Extraction).

W przeprowadzonych badaniach zastosowano metodę SPE – technikę ekstrakcji do fazy stałej (Solid Phase Extraction) którą zalecają współczesne przepisy analityczne.

Czynnikiem ekstrahującym jest szerokoporowaty żel krzemionkowy ze związanymi na jego powierzchni grupami alkilowymi o 18-tu atomach węgla w łańcuchu (C-18). Grupy te nadają powierzchni charakter hydrofobowy, który oddziałuje ze związkami organicznymi w próbce. Zatrzymane związki, w tym WWA, eluuje się rozpuszczalnikami organicznymi silniej oddziaływanymi z WWA niż stała faza alkilowa. Mechanizm działania jest tu zbliżony do chromatografii cieczowej z odwróconymi fazami [2].

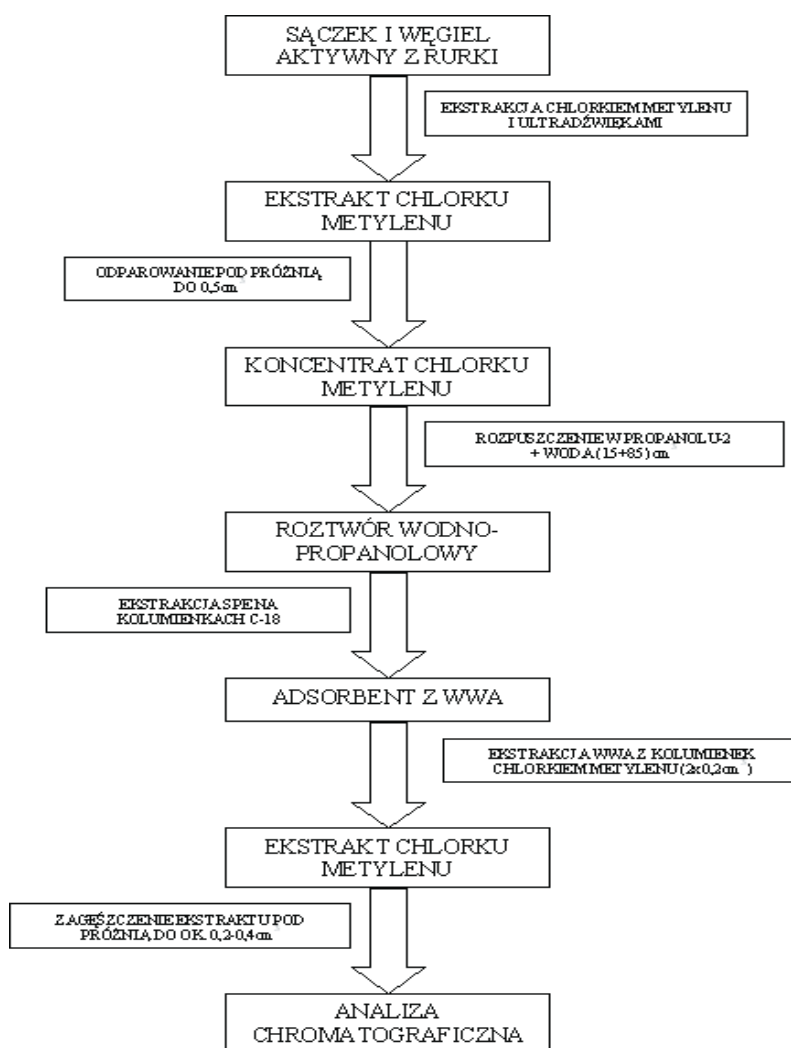
### 3.4. Etap IV - analiza chromatograficzna

Analiza obejmująca identyfikację i oznaczanie ilościowe poszczególnych składników jest możliwa wyłącznie metodami chromatograficznymi. W przypadku dobrze oczyszczonej próby identyfikacja może być oparta na wzorcach, z niewielkim prawdopodobieństwem popełnienia błędu [2]. W analizie WWA stosowane są obecnie dwie techniki chromatograficzne:

- chromatografia gazowa CGC,
- wysokosprawna chromatografia cieczowa HPLC.

### 4. Wyniki przeprowadzonych badań

Zgodnie z wyżej opisaną metodyką (rysunek 1) przeprowadzono pracę badawczą w kierunku określenia składu ilościowego i jakościowego spalin pod kątem emisji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych z silnika o zapłonie samoczynnym (ZS) pracującego z zastosowaniem paliwa konwencjonalnego (handlowego oleju napędowego), 100% estru metylowego oleju rzepakowego (RME) oraz mieszanek tych paliw (20% i 40% estru). Układ wylotowy z silnika zawierał filtr sadzy wraz z regeneratorem katalitycznym platynowo-cerowym.



Rys. 1. Schemat metody badawczej zastosowanej do oznaczania WWA  
Fig. 1. Scheme of research method used for marking the WWA

Na podstawie otrzymanych wyników można zaobserwować zmianę składu zidentyfikowanych WWA oraz zmianę poziomu ich stężeń w zależności od zastosowanego paliwa i badanego obciążenia (tabela 4).

Tabela 4. Średnie stężenia WWA wykrytych w spalinach silnika o zapłonie samoczynnym pracującego z zastosowaniem różnych typów paliw  
Table 4. Average concentration of WWA detected in exhaust gases of self ignition engine running on different types of fuel

nazwa WWA			naftalen	acenaftylen	acenaften	fluoren	fenantren	antracen	piren
badanie			średnie stężenie [ $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ]						
paliwo	obc.	filtr							
klasyczne	0%	przed	0,064133	0,006437	0,014545	0,00503	0,002359	—	—
		za	0,000917	—	—	0,003096	—	—	—
	75%	przed	0,164471	0,001554	0,00891	0,005629	—	—	0,002356
		za	0,003749	0,001465	0,002304	0,008345	0,002538	—	0,002667
100% RME	0%	przed	—	0,00733	0,012458	0,006019	0,004894	—	—
		za	0,003541	0,008241	0,007627	0,004919	—	—	—
	75%	przed	0,005596	0,008896	0,011196	—	—	—	—
		za	0,006509	0,018452	0,013746	0,005438	0,004922	—	—
40% RME	0%	przed	—	0,02781	0,021439	—	0,006825	—	—
		za	0,012606	0,004826	0,006613	0,004143	0,001046	—	0,000774
	75%	przed	0,005513	0,01597	0,017369	0,00773	0,001313	—	—
		za	0,002365	0,002762	0,005471	0,003011	—	0,001545	—
20% RME	0%	przed	—	0,012848	0,013244	0,007014	—	0,006303	—
		za	0,012626	0,008349	0,008256	0,006667	—	0,012857	—
	75%	przed	0,01075	0,012533	0,018481	0,004784	—	—	—
		za	0,004783	—	0,001743	0,001179	—	0,00751	—

## 5. Problemy optymalizacji zastosowanej metody badawczej

Pobór prób gazów spalinowych w wysokiej temperaturze, jaka pojawia się w przypadku spalin silnikowych, jest skomplikowany i niełatwy. Jak wspomniano w poprzednich rozdziałach w temperaturach panujących w silniku część wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych występuje w postaci par zaadsorbowanych na drobnych cząstkach pyłu. Aby zapobiec stratom oznaczanych substancji warto byłoby zastanowić się nad optymalną konstrukcją sondy do poboru spalin, która wyposażona byłaby w specjalny system chłodzenia. Sondę odciągową do poboru WWA w warunkach wysokich temperatur, wypełnioną filtrem z waty szklanej oraz węglem aktywnym, zastosowano w przypadku procesów przemysłowych (pobór gazów spalinowych z komina) [6].

Odzysk metody zastosowanej podczas opisanej w poprzednich rozdziałach pracy badawczej został oszacowany na 70% jako odzysk sumy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Niektóre badania oraz dane literaturowe dotyczące węglowodorów o większym ciężarze właściwym, czyli o większej liczbie pierścieni aromatycznych (np. benzo(a)piren), wskazują jednak na pewne trudności w odzyskiwaniu materiału badawczego zaadsorbowanego w porach sorbentów (najczęściej węgla aktywnych). Najprawdopodobniej zjawisko to jest spowodowane faktem, iż niektóre cząstki o większych rozmiarach wnikają na tyle głęboko w pory sorbentu, że nie możliwe staje się wyekstrahowanie ich rozpuszczalnikiem nawet przy zastosowaniu pola ultradźwięków. Wnikają one w strukturę materiału porowatego, stając się jego częścią.

Przy zastosowaniu opisanej metodyki do analizy WWA z gazów spalinowych bądź innych komponentów środowiska (gleby, wody, tkanek roślinnych) odzyskuje się węglowodory o wyższym ciężarze właściwym niż benzo(a)piren [2], lecz nie jest do końca rozpoznany stopień odzysku tych węglowodorów.

Biorąc pod uwagę ten fakt celowym zdaje się być, przeprowadzenie szerszych badań w kierunku weryfikacji odzysku węglowodorów o większej liczbie pierścieni w wybranej metodzie analitycznej. W przypadku pojawienia się problemów podczas procesu ekstrakcji warte byłoby przeanalizowanie zmiany sorbentu np. na odpowiednio dobrany sorbent w postaci ciekłej.

## 6. Wnioski

1. Szczególnie szkodliwe właściwości WWA oraz specyficzne własności tych związków i wzrost ich stężenia w środowisku miejskim sprawiają, iż coraz więcej uwagi poświęca się metodom oznaczania tych substancji, szczególnie w emisji, której głównym źródłem są silniki o zapłonie samoczynnym.
2. Ze względu na niski poziom stężeń WWA w spalinach oraz niestabilizowany charakter procesów silnikowych metoda oznaczania tej grupy związków wymaga szczególnej precyzji, jest również wyjątkowo czasochłonna i pracochłonna, zwłaszcza na etapie poboru prób ich odzysku i oczyszczenia z substancji przeszkadzających.
3. Przeprowadzona praca badawcza oraz studia literaturowe sugerują pewne problemy związane z optymalizacją stosowanej metody badawczej oraz celowość przeprowadzenia prac badawczych mających na celu weryfikację i udoskonalenie obowiązującej metodyki.

## Literatura

- [1] Nisbet I.C.T., LaGoy P.K., Toxic for polycyclic aromatic hydrocarbons. Reg. Toxicol. Pharmacol., 1992.
- [2] Mendyka B., Syczewska K., Optymalizacja metody przygotowania próbki WWA do analizy chromatograficznej z różnych elementów środowiska. Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, Raport Serii SPR nr 26/99, Wrocław 1999.
- [3] Mendyka B., Radek P., Wargacka A., Czarny A., Zaczyńska E., Pawlik M., Badanie cytotoksyczności i mutagenności preparatów zawierających domieszkę estru metylowego oleju rzepakowego. Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, Raport Serii PRE nr 242004, Wrocław 2004.
- [4] Chłopek Z., Pojazdy samochodowe. Ochrona środowiska naturalnego, Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa 2002.
- [5] Mar L. C., Kirchstetter T. W., Harley R. A., Miguel A. H., Hering S. V., Hammond S. K., Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Motor Vehicle Fuels and Exhaust Emissions. Environ. Sci Technol., 1999.
- [6] Wilk R., Szymczyk J., Zieliński Z., Ochrona Powietrza 1992, 6(152), 135-138.

