

Małgorzata Szewczyńska
Małgorzata Pośniak

WIELOPIERŚCIENIOWE WĘGLOWODORY AROMATYCZNE W CZĄSTKACH DROBNYCH EMITOWANYCH ZE SPALIN DIESLA – ZASTOSOWANIE ULTRASZYBKIEJ CHROMATOGRAFII CIECZOWEJ

POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN ULTRAFINE PARTICLES OF DIESEL EXHAUST FUMES –
THE USE OF ULTRAFAST LIQUID CHROMATOGRAPHY

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 Chemicals, Aerosols and Biological Hazards

STRESZCZENIE

Wstęp: W artykule przedstawiono wyniki oznaczania zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) we frakcji cząstek drobnych emitowanych z 3 rodzajów paliw diesla z zastosowaniem ultraszybkiej chromatografii cieczowej. **Materiał i metody:** Próbkę spalin diesla Eco, Verwa i Bio wytwarzano na modelowym stanowisku, które składało się z silnika wysokoprężnego – Diesel 2.0 TDI z 2007 r. Próbkę cząstek drobnych spalin pobierano, stosując próbniki Personal Cascade Sioutas Impactor (PCSI, Indywidualny Impaktor Kaskadowy) z filtrami teflonowymi. Analizę WWA osadzonych na cząstkach stałych spalin prowadzono metodą ultraszybkiej chromatografii cieczowej z detekcją fluorescencyjną (ultra-high pressure liquid chromatography with fluorescence detection – UHPLC/FL). **Wyniki:** Fenantren, fluoranten, piren i chryzen niezależnie od zastosowanego paliwa obecne były w największych stężeniach w przeliczeniu na masę cząstek stałych emitowanych z silnika. Ich sumaryczna zawartość w cząstkach drobnych zbieranych podczas pracy silnika na paliwie Eco, Verwa i Bio wynosiła odpowiednio 134,2 µg/g, 183,8 µg/g i 153,4 µg/g, co stanowi 75%, 90% i 83% całkowitej zawartości WWA. Największą zawartość benzo(a)pirenu oznaczono w cząstkach emitowanych podczas spalania paliwa Eco i Bio, odpowiednio: 1,5 µg/g i 1 µg/g. **Wnioski:** Wyniki badań zawartości WWA w cząstkach drobnych frakcji poniżej 0,25 µm emitowanych z różnych paliw przeznaczonych dla silników Diesla wskazują, że mimo wymagań Normy Euro 5 zmniejszenia całkowitej emisji cząstek w spalinach zawartość substancji rakotwórczych, w tym WWA osadzonych na cząstkach stałych, wciąż jest znacząca, niezależnie od paliwa. Zastosowanie UHPLC/FL do analizy WWA w cząstkach frakcji drobnej emitowanej w spalinach diesla pozwoliło skrócić czas analizy z 35 min do 8 min. Med. Pr. 2014;65(5):601–608

Słowa kluczowe: czynniki rakotwórcze, WWA, cząstki drobne, spaliny, diesel, UHPLC/FL

ABSTRACT

Background: The article presents the results of the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the fine particles fraction emitted from 3 types of diesel fuels using ultra-high pressure liquid chromatography. **Material and Methods:** Samples of diesel Eco, Verwa and Bio exhaust combustion fumes were generated at the model station which consisted of a diesel engine from the 2007 Diesel TDI 2.0. Personal Cascade Sioutas Impactor (PCSI) with Teflon filters was used to collect samples of exhaust fume ultrafine particles. PAHs adsorbed on particulate fractions were analyzed by ultra-high pressure liquid chromatography with fluorescence detection (UHPLC/FL). **Results:** Phenanthrene, fluoranthene, pyrene and chrysene present the highest concentration in the particulate matter emitted by an engine. The total contents of fine particles collected during engine operation on fuels Eco, Verwa and Bio were 134.2 µg/g, 183.8 µg/g and 153.4 µg/g, respectively, which makes 75%, 90% and 83% of the total PAHs, respectively. The highest content of benzo(a)pyrene determined in particles emitted during the combustion of fuels Eco and Bio was 1.5 µg/g and 1 µg/g, respectively. **Conclusions:** The study of the PAH concentration in the particles of fine fraction below 0.25 µm emitted from different fuels designed for diesel engines indicate that the exhaust gas content of carcinogens, including PAHs deposited on particulates, is still significant, regardless of the fuel. Application of ultrahigh pressure liquid chromatography with fluorescence detection for the analysis of PAHs in the particles emitted in the fine fraction of diesel exhaust allowed to shorten the analysis time from 35 min to 8 min. Med Pr 2014;65(5):601–608

Key words: carcinogens, PAHs, fine particles, exhaust fumes, diesel, UHPLC/FL

Autorka do korespondencji / Corresponding author: Małgorzata Szewczyńska, Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, Zakład Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych, ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa, e-mail: mapol@ciop.pl
Nadesłano: 3 lipca 2014, zatwierdzono: 29 października 2014

WSTĘP

Narażenie zawodowe na spaliny emitowane z silników pojazdów samochodowych występuje m.in. wśród kierowców, strażaków, pracowników zajezdni autobusowych i garaży oraz celników, policjantów i operatorów dźwigów. Spaliny silników są mieszaniną substancji o różnych stanach skupienia. Przeważają substancje w gazowym stanie skupienia, ale obecne są również substancje ciekłe i stałe, pochodzące z niecałkowitego spalania paliwa i oleju silnikowego. Częstki stałe pochodzące z silników Diesla są mieszaniną sadzy i rozpuszczalnej frakcji organicznej (soluble organic fraction – SOF). Ekstrakt z organicznej części cząstek stałych zawiera głównie niespalone węglowodory, które pierwotnie znajdują się również w paliwie – oleju napędowym.

Organiczna część frakcji rozpuszczalnej składa się z fazy aromatycznej, pochodzącej m.in. z niespalonych węglodorów (benzen, toluen, styren, ksyleny), oraz z fazy parafinowej, kwasowej (krezol, kwas benzoowy) i zasadowej (pirydyna, anilina). Pozostałe składniki zaadsorbowane na węglowym rdzeniu to m.in. rozpuszczalne w wodzie siarczany, azotany, metale i pozostałe cząsteczki zawierające węgiel (1).

Cząstki stałe o wymiarach 0,1–0,5 μm bardzo łatwo wchłaniają się do organizmu i kumulują w pęcherzykach płucnych. Mogą pozostawać w nich nawet przez kilkadziesiąt dni, co prowadzi do chronicznych zaburzeń w układzie oddechowym, a także potencjalnie działa rakotwórczo (2,3). W warunkach narażenia ostrego spaliny wywołują podrażnienie błon śluzowych oczu i górnych dróg oddechowych, bóle i zawroty głowy oraz zmęczenie i nudności. U pracowników przewlekłe narażonych na spaliny silników stwierdzono występowanie obturacyjnych zaburzeń wentylacji płuc (4).

Obecnie obserwuje się wśród naukowców wzrost obaw związanych z emisją do powietrza pyłu zawieszonego (particulate matter – PM), głównie z silników Diesla, i z jego niekorzystnym wpływem na zdrowie i środowisko (5,6). Na ocenę potencjalnych zagrożeń zdrowia wskutek wdychania PM emitowanego z silników pozwoli poznanie ich składu ilościowego i jakościowego oraz rozkładu substancji stwarzających zagrożenie w poszczególnych frakcjach. Wielkość aerodynamiczna cząstek wpływa bowiem na ich przedostawanie się do układu oddechowego i kumulowanie w nim (6).

Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem (International Agency for Research on Cancer – IARC) zmieniła w 2013 r. klasyfikację cząstek spalin z silników Diesla z grupy 2A (mieszaniny prawdopodobnie

rakotwórcze) na grupę 1 (substancje rakotwórcze dla człowieka) (7).

Spaliny z silników Diesla mogą być przyczyną występowania alergii układu oddechowego, zwiększając też ryzyko choroby płuc i astmy (8). Pojazdy z silnikiem Diesla przyczyniają się do wzrostu emisji cząstek stałych w powietrzu (9,10), ale skutki zdrowotne ich oddziaływania nie są do końca znane (11). Do badania właściwości i cech spalin z silników Diesla, jak wskazują dane literaturowe (12,13), wykorzystywane są głównie silniki o dużej pojemności, montowane w pojazdach ciężarowych i autobusach, oraz silniki z nowych samochodów osobowych.

Chiang i wsp. (14) zwrócili uwagę, że niewielka liczba badań (13,15) dotyczy określenia składu spalin z małych silników wysokoprężnych, dość powszechnie stosowanych ze względu na niskie zużycie oleju napędowego. Ponieważ, jak sugerują autorzy niektórych publikacji (15–18), warunki pracy silnika, w tym jego moc, temperatura spalin i prędkość obrotowa silnika, oraz właściwości samego oleju napędowego (tj. np. zawartość siarki, gęstość paliwa) mogą mieć wpływ na skład chemiczny spalin i rozkład aerodynamiczny emitowanych cząstek stałych pyłu, interesujące byłoby scharakteryzowanie emisji pyłów i określenie składu chemicznego spalin emitowanych również z pojazdów wysokoprężnych o małej mocy (14).

Z przeglądu literatury przedstawionego m.in. w pracy Chianga i wsp. (14) wynika, że oprócz zawartości węgla organicznego i pierwiastkowego w spalinach z silnika Diesla oznaczane są również metale, jony nieorganiczne, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne oraz ich nitropochodne (19–24).

Mimo licznych badań dotyczących spalin z silników Diesla problem emisji zanieczyszczeń z tego typu silników i ich wpływ na stan zdrowia ludzi wciąż jest przedmiotem zainteresowania. Badania prowadzone przez wiele lat (25–27) wykazują, że emisja pyłu całkowitego przez pojazdy samochodowe może szkodliwie wpływać na ludzkie zdrowie. Jak już wspomniano, większość badaczy koncentruje się na redukcji emisji spalin i modernizacjach technologicznych (np. montowaniu filtrów cząstek stałych, stosowaniu katalizatorów Oxicat oraz DeNOx lub ich kombinacji w postaci katalizatorów 4-funkcyjnych). Dzięki nim w środowisku człowieka spada procentowy udział emisji spalin z pojazdu i całkowite stężenie PM, zgodnie z przepisami Normy Euro 5 – Dyrektywy 2007/715/EC dla lekkich samochodów osobowych i służbowych (28).

Nadal jednak do zrozumienia wpływu emisji cząstek drobnych na środowisko pracy i życia człowieka

konieczne jest poznanie ich źródeł, właściwości chemicznych i składu ilościowego. Pył z pojazdów samochodowych w znacznej części emitowany jest z rury wydechowej, czyli jest to emisja spalin, która przyczynia się do zwiększenia w środowisku zawartości cząstek drobnych o średnicy aerodynamicznej $< 2,5 \mu\text{m}$. Innymi źródłami emisji cząstek drobnych są zużyte części pojazdu – hamulce, opony i sprzęgła (29,30).

Brakuje pełnej wiedzy m.in. o emisji cząstek drobnych z pojazdów samochodowych i wpływie emisji spalin na zdrowie człowieka, mimo że opublikowano wiele raportów łączących badania ekspozycji na zanieczyszczenia powietrza (31) i badania niekorzystnych skutków zdrowotnych (32), składu chemicznego aerozolu emitowanego z pojazdów i ewolucji cząstek emitowanych z pojazdów (30).

MATERIAŁ I METODY

W badaniu użyto filtrów teflonowych do pobierania próbek powietrza (PTFE, średnica porów: $2 \mu\text{m}$, średnica filtra: 37 mm ; prod. SKC, SA), pompek ssących do pobierania próbek powietrza i próbników Personal Cascade Sioutas Impactor (PCSI, prod. SKC, USA). Do ważenia filtrów teflonowych wykorzystano ultramikrowagę XP2U/M (zakres ważenia: do 2 g , podziałka odczytowa: $0,0001 \text{ mg}$).

Zastosowano następujące odczynniki: acetonitryl, dichlorometan (prod. J.T. Baker, USA), wodę MilliQ (prod. Millipore, Niemcy), olej napędowy Ecodiesel i Verwa ON (prod. PKN Orlen, Polska), Bioester B100 z Rafinerii Trzebinia (prod. PKN Orlen, Polska) i zestaw certyfikowanych wzorców wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) – EPA 610 Polynuclear Aromatic Hydrocarbons Mix 100–2000 mg/ml MeOH:CH₂Cl₂(1:1) (prod. Sigma – Aldich Supelco, USA).

Do analizy jakościowej i ilościowej WWA wykorzystano chromatograf ciekłowy EliteLaChrom Ultra z detektorem fluorescencyjnym firmy VWR Hitachi (UHPLC/FL) i kolumnę Zorbax Eclipse PAH (długość: 50 mm , średnica wewnętrzna: $2,1 \text{ mm}$, uziarnienie złoża: $1,8 \mu\text{m}$).

Warunki pobierania próbek i analizy

Próbki cząstek drobnych frakcji stałej spalin diesla i biodiesla pobierano na modelowym stanowisku do wytwarzania i badania spalin.

Stanowisko do wytwarzania i badania spalin składa się z silnika wysokoprężnego Diesel 2.0 TDI z 2007 r. o mocy 130 kW (z samochodu Škoda Fabia), pracują-

cego w systemie zasilania Common Rail. Silnik był zamontowany na wózku i ustawiony w garażu wraz z aparaturą badawczo-pomiarową, która podłączona była przewodami teflonowymi do rury wydechowej silnika. Rura wydechowa wyprowadzona była na zewnątrz garażu. Próbkę spalin pobierano na filtry teflonowe z użyciem pompek Leland Legacy Pumps z przepływem 10 l/min (prod. SKC, USA) oraz próbników PCSI (frakcje poniżej $0,25 \mu\text{m}$) (prod. SKC, USA).

Warunki analizy WWA

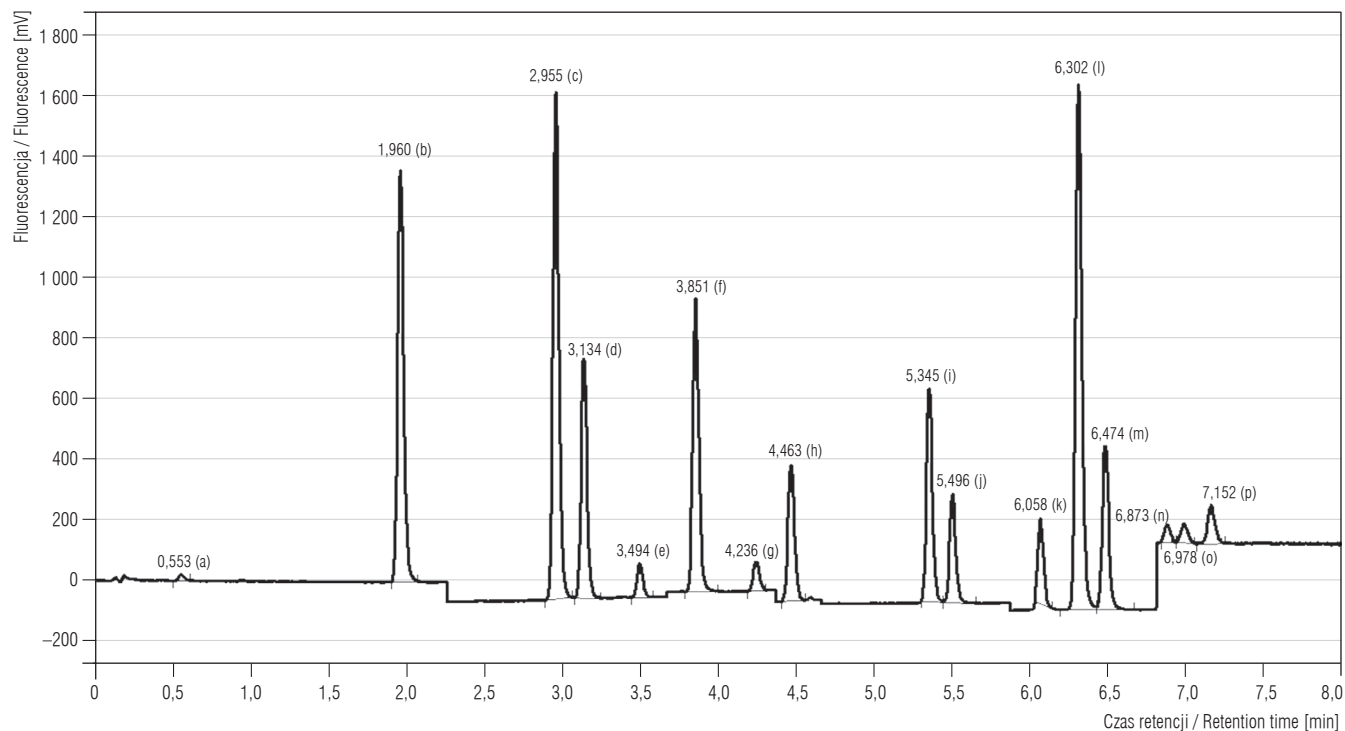
Metoda oznaczania WWA polegała na zatrzymaniu cząstek stałych spalin z silnika Diesla na zważonych filtrach teflonowych w próbniku PCSI. Po pobraniu filtry zbierające frakcję cząstek drobnych (poniżej $0,25 \mu\text{m}$) ponownie ważono, a następnie filtry ekstrahowano 10 ml dichlorometanu w łaźni ultradźwiękowej z lodem przez 60 min . Ekstrakty z filtrów odparowywano do sucha w atmosferze azotu, suchą pozostałość rozpuszczano w 1 ml acetonitrylu i poddawano analizie chromatograficznej na UHPLC/FL.

Analizę WWA metodą UHPLC/FL prowadzono w układzie faz odwróconych, z zastosowaniem kolumny analitycznej Zorbax Eclipse PAH pracującej w temperaturze 30°C . Elucję gradientem przeprowadzono według następującego programu (A – woda, B – acetonitryl, w odpowiednim stosunku objętościowym (v/v) – A:B):

- 60:40 przez 0 min ,
- 32:68 przez $3,5 \text{ min}$,
- 0:100 przez 6 min ,
- 0:100 przez $8,2 \text{ min}$,
- 60:40 przez $8,3 \text{ min}$.

Szybkość przepływu fazy wynosiła $0,6 \text{ ml/min}$, a objętość wstrzykiwanej próbki – $2 \mu\text{l}$. Sygnały rejestrowano przy następujących długościach fali wzbudzenia i emisji detektora FL (33): Ex/Em ($280 \text{ nm}/330 \text{ nm}$; 0 min) – ($260 \text{ nm}/340 \text{ nm}$; $2,65 \text{ min}$) – ($250 \text{ nm}/420 \text{ nm}$; $3,55 \text{ min}$) – ($270 \text{ nm}/400 \text{ nm}$; $4,6 \text{ min}$) – ($295 \text{ nm}/410 \text{ nm}$; $5,9 \text{ min}$) – ($290 \text{ nm}/500 \text{ nm}$; $6,8 \text{ min}$). Chromatogram roztworu wzorcowego mieszaniny WWA przedstawiono na rycinie 1.

Walidację metody przeprowadzono, ustalając jako zakres pomiarowy $0,0025\text{--}1 \mu\text{g/ml}$. Uzyskane współczynniki korelacji wynosiły $0,997$. Całkowita precyzja badania dla wybranych WWA nie przekraczała 7% , niepewność całkowita nie przekraczała 11% , a niepewność rozszerzona – 23% . Granica wykrywalności (limit of detection – LOD) dla wybranych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, wyznaczona na podstawie stosunku sygnału do szumu, wynosiła $0,1\text{--}2,7 \text{ ng}$.



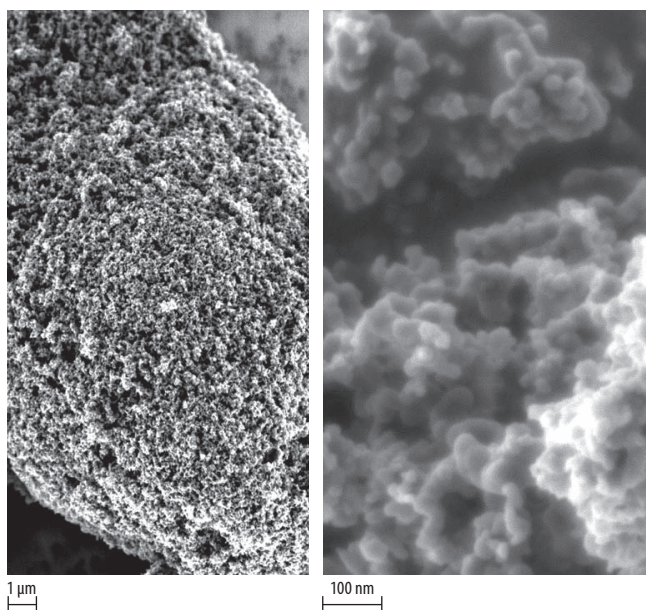
a – niezidentyfikowany / unidentified, b – naftalen / naphthalene, c – acenaften / acenaphthene, d – fluoren / fluorene, e – fenantren / phenanthrene, f – antracen / anthracene, g – fluoranten / fluoranthene, h – piren / pyrene, i – benzo(a)antracen / benzo(a)anthracene, j – chryzen / chrysene, k – benzo(b)fluoranten / benzo(b)fluoranthene, l – benzo(k)fluoranten / benzo(k)fluoranthene, m – benzo(a)piren / benzo(a)pirene, n – dibenzo(a,h)antarcen / dibenzo(a,h)anthracene, o – benzo(g,h,i)perylen / benzo(g,h,i)perylene, p – indeno(1,2,3-cd)piren / indeno(1,2,3-cd)pyrene.

Ryc. 1. Chromatogram roztworu wzorcowego wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA)
Fig. 1. Chromatogram of the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) standard solution

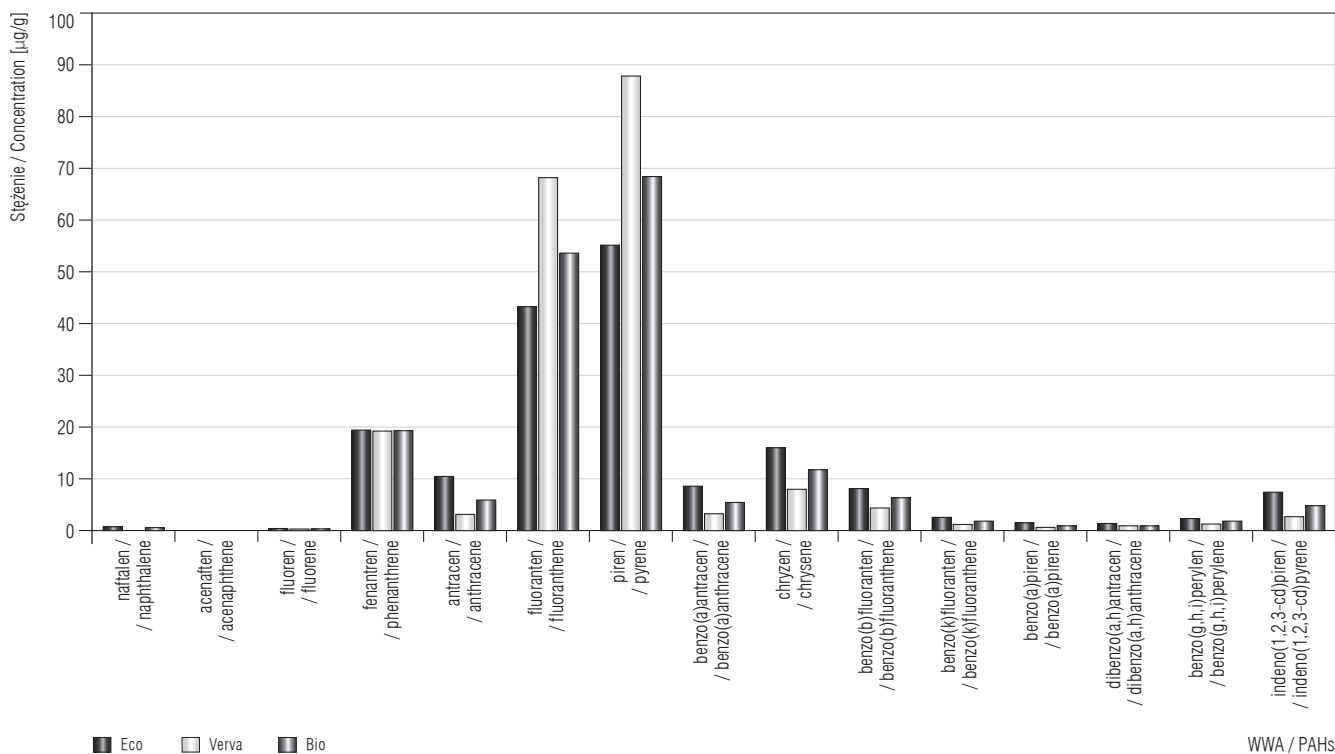
WYNIKI

Analiza jednej próbki zawierającej mieszaninę 15 WWA metodą HPLC z wykorzystaniem kolumny analitycznej o długości 150–250 mm i średnicy wewnętrznej 3,2–4,6 mm o uziarnieniu 5 μm na ogół trwa 35–60 min i w jej trakcie zużywa się ponad 30 ml acetonitrylu (34,35). Zastosowanie UHPLC/FL z kolumną długości 50 mm i wielkości uziarnienia 1,8 μm daje możliwość polepszenia wydajności i skrócenia czasu analizy do 8 min oraz zmniejszenie o ok. 1/4 ilości rozpuszczalnika fazy ruchomej w analizie mieszaniny WWA (23).

Badaniom jakościowym i ilościowym na zawartość WWA poddano materiał z filtra próbnika PCSI zbierającego frakcję cząstek drobnych (poniżej 0,25 μm). Na fotografii 1. przedstawiano obraz cząstek drobnych ze spalin diesla pracującego na paliwie Verwa, uzyskany z mikroskopu skaningowego. Zebrana frakcja jest agregatem cząstek ultradrobnych, które powstają z pierwotnych cząstek aerozolu. Obraz z mikroskopu skaningowego potwierdza powstawanie agregatów o dużej powierzchni zewnętrznej. Na węglowym rdzeniu istnieją dogodne warunki do adsorpcji



Fot. 1. Obraz mikroskopowy (skaningowa mikroskopia elektronowa – SEM) zebranego materiału cząstek drobnych emitowanych z silnika Diesla pracującego na paliwie Verwa
Photo 1. The microscopic scan (scanning electron microscopy – SEM) of fine particles emitted from a Diesel engine running on fuel Verwa



Eco, Verwa, Bio – badane paliwo / tested fuel.

Ryc. 2. Histogram rozkładu stężeń poszczególnych wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych (WWA) w cząstkach stałych frakcji poniżej $0,25 \mu\text{m}$

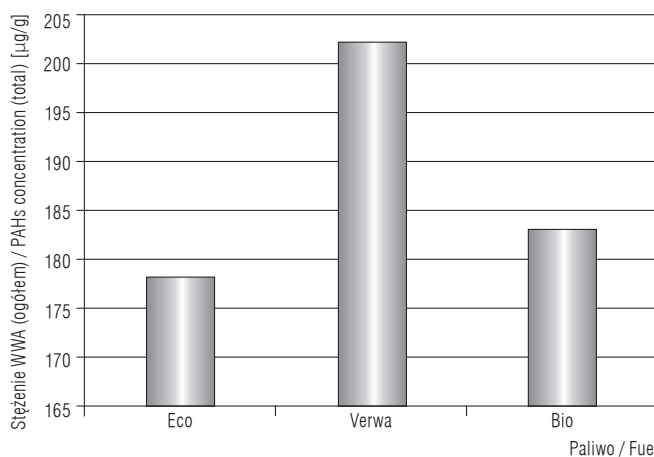
Fig. 2. Concentration histogram of individual polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in fraction of the solid particles less than $0.25 \mu\text{m}$

licznych związków, m.in. WWA, metali ciężkich i wielu innych.

W niniejszym badaniu analiza jakościowa i ilościowa składu chemicznego cząstek drobnych emitowanych ze spalin silnika Diesla pracującego na 3 różnych olejach napędowych wykazała obecność większości z 15 WWA. Na rycinie 2. przedstawiono histogram rozkładu stężeń poszczególnych WWA. Fenantren, fluoranten, piren i chryzen niezależnie od zastosowanego paliwa występowały w badanych spalinach w największych stężeniach w przeliczeniu na masę cząstek stałych. Zawartość fenantrenu, fluorantenu, pirenu i chryzenu w cząstkach drobnych zbieranych podczas pracy silnika na paliwie Eco, Verwa i Bio wynosiła odpowiednio $134,2 \mu\text{g/g}$, $183,8 \mu\text{g/g}$ i $153,4 \mu\text{g/g}$, co stanowi 75%, 90% i 83% całkowitej zawartości sumy WWA (ryc. 3). Przykładowy chromatogram WWA emitowanych ze spalin diesla pracującego na paliwie ECO przedstawiono na rycinie 4.

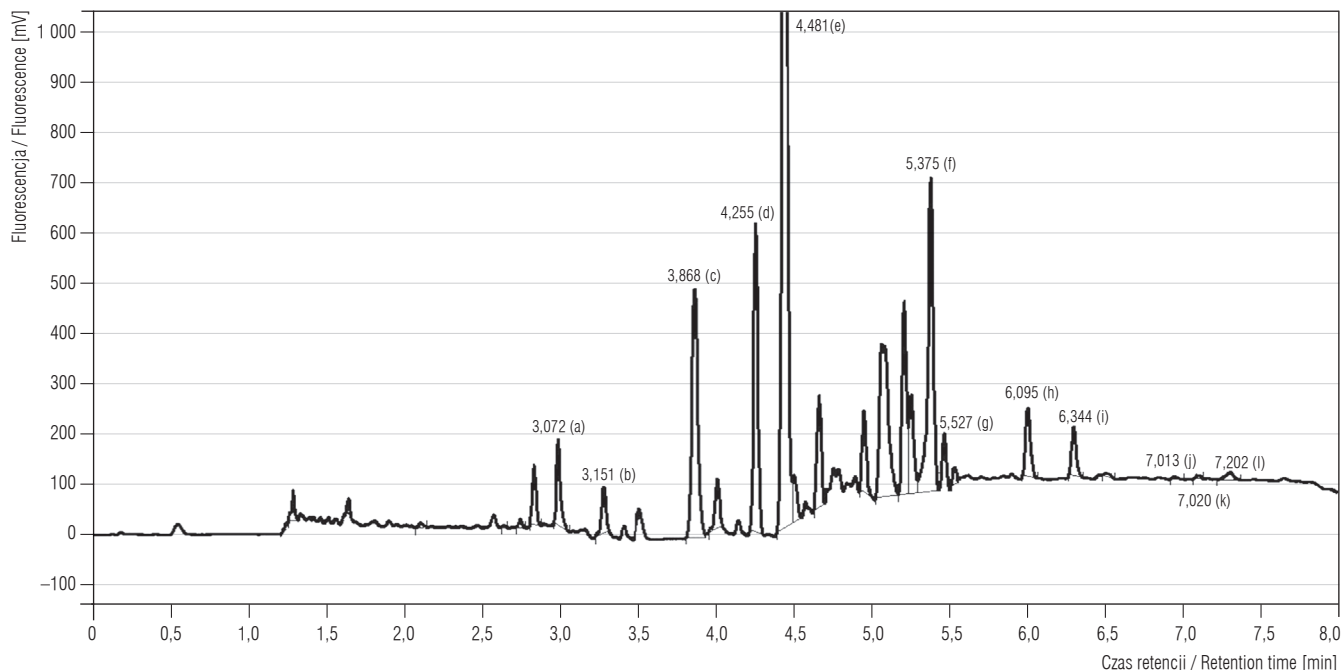
W cząstkach drobnych (o frakcji poniżej $0,25 \mu\text{m}$), emitowanych ze wszystkich badanych paliw, obecny był benzo(a)piren, najbardziej znaczący z grupy WWA.

Jego największą zawartość oznaczono w cząstkach emitowanych podczas spalania paliwa Eco i Bio (odpowiednio: $1,5 \mu\text{g/g}$ i $1 \mu\text{g/g}$).



Ryc. 3. Stężenie sumy wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych (WWA) w cząstkach drobnych emitowanych z badanych paliw

Fig. 3. The total concentration of 15 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in fine particles emitted from the tested fuels



a – acenaften / acenaphthene, b – fluoren / fluorene, c – antracen / anthracene, d – fluoranten / fluoranthene, e – piren / pyrene, f – benzo(a)antracen / benzo(a)anthracene, g – chryzen / chryzene, h – benzo(b)fluoranten / benzo(b)fluoranthene, i – benzo(a)piren / benzo(a)pirene, j – dibenzo(a,h)antarcen / dibenzo(a,h)anthracene, k – benzo(g,h,i)perylene / benzo(g,h,i)perylene, l – indeno(1,2,3-cd)piren / indeno(1,2,3-cd)pyrene.

Ryc. 4. Chromatogram wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) z cząstek drobnych emitowanych ze spalin diesla pracującego na paliwie Eco

Fig. 4. Chromatogram of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) emitted from the exhaust of diesel (fuel Eco)

OMÓWIENIE

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne to grupa ponad 100 różnych substancji chemicznych, powstających podczas niepełnego spalania węgla, ropy, gazu i śmieci lub innych substancji organicznych, np. tytoniu. Często adsorbują się na powierzchni cząstek pyłu zawieszzonego w powietrzu, a więc ekspozowane na te związki są głównie drogi oddechowe.

W rutynowych analizach środowiskowych – w tym wody, gleby i powietrza środowiska pracy WWA mogą być oznaczane za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (high-performance liquid chromatography – HPLC) z detektorem spektrofotometrycznym (HPLC – UV-VIS) lub fluorescencyjnym (HPLC/FL). Zastosowanie UHPLC/FL do analizy WWA w cząstkach frakcji drobnej emitowanej w spalinach diesla pozwoliło skrócić czas analizy do 8 min w porównaniu z HPLC/FL, w której analiza trwa 35 min. Ponadto stosując UHPLC/FL, ograniczono ilość zużytych odczynników. Technika UHPLC/FL umożliwia oznaczanie wybranych WWA o stężeniu 0,0025 µg/ml.

Wyniki niniejszego badania zawartości WWA w cząstkach drobnych frakcji poniżej 0,25 µm, emitowa-

wanych z różnych paliw z silników Diesla, wykazują, że zawartość WWA osadzonych na cząstkach stałych emitowanych w spalinach wciąż jest znacząca, niezależnie od użytego paliwa. Bethan i Balasubramanian (3) wykazali, że w spalinach biodiesla B100 w porównaniu ze spalinami oleju napędowego oprócz WWA obecne są również znaczne stężenia niektórych metali rakotwórczych – ołowiu, chromu i niklu. Autorzy innych publikacji (36,37) wykazują również, że stężenie związków z grupy WWA, zaadsorbowanych na cząstkach stałych emitowanych ze spalin silnika Diesla, zależy od aerodynamicznej wielkości cząstek. W wyniku badań prowadzonych przez autorki niniejszej publikacji w ramach projektów badawczych ustalono, że największą zawartość WWA w spalinach z silnika Diesla emitowanych do powietrza oznaczano we frakcji poniżej 0,25 µm (37).

Wprowadzane surowe przepisy z Normy Euro 5 (28) – dotyczące m.in. zmniejszenia emisji cząstek stałych w spalinach pojazdów wyposażonych w silniki Diesla do 5 mg/km (zmniejszenie o 80% emisji w porównaniu z normą Euro 4) – wymagają zastosowania istotnych zmian konstrukcyjnych w pojazdach z silnikiem Diesla, np. katalizatorów. Rozwiązania te neutralizują, m.in. przez dopalanie, proces spalania paliwa w silnikach

wysokoprężnych i ograniczają emisję cząstek stałych. Istotne znaczenie w ograniczeniu emisji PM do środowiska ma też stosowanie w silnikach wysokoprężnych filtrów cząstek stałych. Ograniczenie to wiąże się jednak z podwyższeniem kosztów eksploatacji pojazdów i koniecznością regularnej wymiany filtrów.

Jak wspomniano we wstępie i jak donoszą dane literaturowe, mimo stosowania nowych rozwiązań pojazdy z silnikiem Diesla nadal emitują zanieczyszczenia i wpływają negatywnie na stan zdrowia osób pracujących i żyjących w ich otoczeniu.

PIŚMIENNICTWO

1. Merkisz J.: Emisja cząstek stałych przez silniki spalinowe o zapłonie samoczynnym. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 1997
2. Oleksiak S., Stępień Z., Szczerski B.: Możliwości i perspektywy wykorzystania pasywnej regeneracji i filtrów cząstek stałych w silnikach z zapłonem samoczynnym, *J KONES Intern. Comb. Engines* 2003;10(3–4):233–242
3. Betha R., Balasubramanian R.: Emissions of particulate-bound elements from stationary diesel engine: Characterization and risk assessment. *Atmos. Environ.* 2011;45(30):5273–5281, <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.06.060>
4. Czerczak S., Szymczak W., Lebrecht G., Hanke W.: Spaliny silnika Diesla. Dokumentacja proponowanych wartości dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. *Podst. Met. Oceny Środ. Pr.* 2005;3(45):89–133
5. Ema M., Naya M., Horimoto M., Kato H.: Developmental toxicity of diesel exhaust: A review of studies in experimental animals. *Reprod. Toxicol.* 2013;42:1–17, <http://dx.doi.org/10.1016/j.reprotox.2013.06.074>
6. Chłopek Z., Szczepański T.: Ocena zagrożenia środowiska cząstkami stałymi ze źródeł cywilizacyjnych. *Inż. Ekolog.* 2012;30:174–193
7. International Agency for Research on Cancer: Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk to humans. Vol. 1–110. IARC, Lyon 2014
8. Krivoshto I.N., Richards J.R., Albertson T.E., Derlet R.W.: The toxicity of Diesel exhaust: Implications for primary care. *J. Am. Board Fam. Med.* 2008;21(1):55–62, <http://dx.doi.org/10.3122/jabfm.2008.01.070139>
9. Hwang I.J., Hopke P.K.: Estimation of source apportionment and potential source locations of PM_{2.5} at a west coastal IMPROVE site. *Atmos. Environ.* 2007;41:506–518, <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.08.043>
10. López-Veneroni D.: The stable carbon isotope composition of PM_{2.5} and PM₁₀ in Mexico City Metropolitan Area air. *Atmos. Environ.* 2009;43(29):4491–4502, <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.06.036>
11. Alföldy B., Giechaskiel B., Hofmann W., Drossinos Y.: Size-distribution dependent lung deposition of diesel exhaust particles. *J. Aerosol Sci.* 2009;40(8):652–663, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaerosci.2009.04.009>
12. Harley R.A.: On-road measurement of light-duty gasoline and heavy-duty Diesel vehicle emission. Final report. Berkeley: Department of Civil and Environmental Engineering, University of California (US), California Air Resources Board (CARB) and the California Environmental Protection Agency, 2009 March. Contract No. 05–309
13. Oanh N.T.K., Thiansathit W., Bond T.C., Subramanian R., Winijkul E., Paw-armart I.: Compositional characterization of PM_{2.5} emitted from in-use diesel vehicles. *Atmos. Environ.* 2010;44(1):15–22, <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.10.005>
14. Chiang H.L., Lai Y.M., Chang S.Y.: Pollutant constituents of exhaust emitted from light-duty diesel vehicles. *Atmos. Environ.* 2012;47:399–406, <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.10.045>
15. Norbeck J.M., Durbin T.D., Truex T.J.: Measurement of primary particulate matter emissions from light-duty motor vehicles. Final report. Center for Environmental Research and Technology College of Engineering University of California, Coordinating Research Council Inc., South Coast Air Quality Management District, Riverside 1998. CRC Project No. E-24-2
16. Lim M.C.H., Ayoko G.A., Morawska L., Ristovski Z.D., Jayaratne E.R.: The effects of fuel characteristics and engine operating conditions on the elemental composition of emissions from heavy metal duty diesel buses. *Fuel* 2007;86(12–13):1831–1839, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2006.11.025>
17. Lapuerta M., Martos F.J., Herreros J.M.: Effect of engine operating conditions on the size of primary particles composing diesel soot agglomerates. *J. Aerosol Sci.* 2007;38(4):455–466, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaerosci.2007.02.001>
18. Zhu L., Zhang W., Liu W., Huang Z.: Experimental study on particulate and NO_x emissions of a diesel engine fueled with ultra-low sulfur diesel, RME-diesel blends and PME-diesel blends. *Sci. Total Environ.* 2010;408(5):1050–1058, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.10.056>
19. Chung A., Lall A.A., Paulson S.E.: Particulate emissions by a small non-road diesel engine: Biodiesel and diesel characterization and mass measurements using the extended idealized aggregates theory. *Atmos. Environ.* 2008;42(9):2129–2140, <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.11.050>

20. Kawanaka Y., Sakamoto K., Wang N., Yun S.J.: Simple and sensitive method for determination of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel exhaust particles by gas chromatography-negative ion chemical ionization tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 2007;1163(1–2): 312–317, <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2007.06.038>
21. Maricq M.M.: Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: A review. *J. Aerosol Sci.* 2007;38(11):1079–1118, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaerosci.2007.08.001>
22. 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, <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.10.046>
23. Szewczyńska M., Pośniak M., Dobrzyńska E., Pyrzyńska K., Baraniecka J.: Polycyclic aromatic hydrocarbons distribution in fine and ultrafine particles emitted from diesel engines. *Pol. J. Environ. Stud.* 2013;22(2):553–560
24. Szewczyńska M., Pośniak M., Dobrzyńska E.: Study on individual PAHs content in ultrafine particles from solid fractions of diesel and biodiesel exhaust fumes. *J. Chem.* 2013;2013, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/528471>
25. Mauderly J.L.: Toxicological and epidemiological evidence for health risks from inhaled engine emissions. *Environ. Health Perspect.* 1994;102, Supl. 4:165–171, <http://dx.doi.org/10.2307/3431948>
26. Buckeridge D.L., Glazier R., Harvey B.J., Escobar M., Amrhein C., Frank J.: Effect of motor vehicle emissions on respiratory health in an urban area. *Environ. Health Perspect.* 2002;110(3):293–300
27. Fan Z., Meng Q., Weisel C., Shalat S., Laumbach R., Ohman-Strickland P. i wsp.: Acute short-term exposures to PM_{2.5} generated by vehicular emissions and cardiopulmonary effects in older adults. *Epidemiology* 2006;17(6, Supl.):S213–S214, <http://dx.doi.org/10.1097/00001648-200611001-00544>
28. Dyrektywa 2007/715/EC dla lekkich samochodów osobowych i służbowych (Euro 5). Parlament Europejski, Strasburg/Bruksela 2009
29. Allen J.O., Alexandrova O., Kaloush K.E.: Tire wear emissions for asphalt rubber and Portland cement concrete pavement surfaces. Final report. Arizona State University, Tempe 2012. Contract No. KR-04-0720-TRN
30. Thorpe A., Harrison R.M.: Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review. *Sci. Total Environ.* 2008;400(1–3):270–282, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.06.007>
31. Kelly F.J., Fussell J.C.: Size, source and chemical composition as determinates of toxicity attributable to ambient particulate matter. *Atmos. Environ.* 2012;60:504–526, <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.06.039>
32. Makoto E., Masato N., Masao H., Haruhisa K.: Developmental toxicity of diesel exhaust: A review of studies in experimental animals. *Reprod. Toxicol.* 2013;42:1–17, <http://dx.doi.org/10.1016/j.reprotox.2013.06.074>
33. Jasco International Co.: Application Note 230005x. High speed separation of polycyclic aromatic hydrocarbons by extreme liquid chromatography and its application to analysis of environmental sample [cytowany 12 listopada 2014]. Adres: <http://www.jasco.pl/konyvtar/hplc-uhplc-sfesfc-biblioteka/jasco-x-lc-uhplc>
34. Dionex: Application Note 213. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tap water using on-line solid-phase extraction followed by HPLC with UV and fluorescence detections [cytowany 12 listopada 2014]. Adres: <http://www.thermoscientific.com/content/dam/tfs/ATG/CMD/CMD%20Documents/AN-213-Determination-PAH-Tap-Water-LPN2128.pdf>
35. Guillarme D., Veuthey J.: Guidelines for the use of UHPLC instruments, requirements for UHPLC instruments, method development in UHPLC and method transfer from regular HPLC to UHPLC [cytowany 12 listopada 2014]. Adres: <http://www.unige.ch/sciences/pharm/fanal/lcap/Guidelines%20for%20the%20use%20of%20UHPLC%20instruments%20-%20site%20WEB%20labo.pdf>
36. Agarwal A.K., Gupta T., Kothari A.: Particulate emissions from biodiesel vs diesel fuelled compression ignition engine. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2011;15(6):3278–3300, <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2011.04.002>
37. Szewczyńska M., Pośniak M.: Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne i sucha organiczna pozostałość cząstek drobnych emitowanych ze spalin biodiesla. *Med. Pr.* 2012;63(6):659–666

Zezwala się na korzystanie z artykułu „Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w cząstkach drobnych emitowanych ze spalin diesla – zastosowanie ultraszybkiej chromatografii cieczowej” na warunkach licencji Creative Commons Uznanie autorstwa – Użycie niekomercyjne 3.0 (znanej również jako CC-BY-NC), dostępnej pod adresem <http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/pl/> lub innej wersji językowej tej licencji, lub którejkolwiek późniejszej wersji tej licencji, opublikowanej przez organizację Creative Commons / The use of the article “Polycyclic aromatic hydrocarbons in ultrafine particles of diesel exhaust fumes – the use of ultra-fast liquid chromatography” is permitted under license conditions of Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 (also known as CC-BY-NC), available at <http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/pl/> or another language version of this license or any later version of this license published by Creative Commons.