

Xymena Badura

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Analiza profili zawartości WWA w olejach smarowych eksploatowanych w pojazdach z silnikiem wysokoprężnym

W artykule przedstawiono wyniki badań zmian profili zawartości toksycznych związków w olejach smarowych eksploatowanych w pojazdach z silnikiem wysokoprężnym. Oznaczeniom w olejach silnikowych w trakcie eksploatacji podlegały wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA). Próbki olejów pochodziły z dwóch samochodów z eksploatacji prowadzonej w warunkach drogowych, smarowanych tym samym olejem silnikowym. Ich silniki zasilano konwencjonalnym olejem napędowym (ON) i paliwem z zawartością 10% (V/V) estrów metylowych kwasów tłuszczowych. Do wyznaczenia zawartości WWA w próbkach wykorzystano chromatograf gazowy sprzężony ze spektrometrem mas (GC/MS). Oceniano zmiany stężeń wybranych WWA, tj.: benzo[a]antracenu, chryzenu, benzo[b]k]fluorantenu, benzo[e]pirenu, benzo[a]pirenu, dibenzo[ah]antracenu, w zależności od stopnia eksploatacji oleju silnikowego – dystansu przejechanego przez badane samochody testowe, a także w zależności od zastosowanego paliwa.

Słowa kluczowe: wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, WWA, oleje silnikowe, silnik Diesla.

Analysis of PAH content profile in used engine oils from vehicles equipped with Diesel engines

This paper describes the change of toxic compounds content profile in engine oils used in vehicles equipped with Diesel engines. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) were determined in used engine oils. The oils were sampled from two passenger cars operated in real road conditions. The engines were powered with commercial diesel fuel and a fuel with 10% (V/V) FAME. PAH were determined in oil samples with the use of gas chromatograph coupled with mass spectrometer detector (GC/MS). The changes of chosen PAH's concentration were determined: benzo[a]anthracene, chryzene, benzo[b]k]fluoranthene, benzo[e]pirene, benzo[a]pirene, dibenzo[ah]anthracene, depending on the degree of exploitation of the engine oil – the distance traveled by the test vehicles, and depending on the fuel used.

Key words: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAH, engine oils, Diesel engine.

Wstęp

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) występujące w środowisku pochodzą głównie ze źródeł antropogennych. W aspekcie ogólnego skażenia, ilości WWA pochodzące ze źródeł naturalnych i stanowiące naturalne tło są niewielkie w porównaniu z ilościami będącymi wynikiem działalności człowieka. WWA powstają jako produkty uboczne w wielu procesach chemicznych. Zasadniczo każdy proces związany z silnym ogrzewaniem lub niecałkowitym spalaniem związków organicznych może być źródłem emisji WWA, również pozaprzemysłowym (pożary lasów,

spaliny pojazdów mechanicznych). WWA w literaturze angielskiej znane są pod nazwami: *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* (PAH), *Polynuclear Aromatics* (PNA) lub *Polycyclic Organic Matter* (POM). Stanowią one stosunkowo liczną grupę związków organicznych, zawierających od dwóch do kilku, a nawet kilkunastu, skondensowanych pierścieni aromatycznych w cząsteczce [10].

Znanych jest już ponad dwieście związków z tej grupy, lecz z uwagi na ich toksyczność, oddziaływanie na człowieka oraz ilość dostępnych informacji najczęściej oznaczane

są: acenaften, acenaftylen, antracen, benzo[a]antracen, benzo[a]piren, benzo[e]piren, benzo[b]fluoranten, benzo[j]fluoranten, benzo[k]fluoranten, benzo[g,h,i]perylen, chryzen, dibenzo[a,h]antracen, fluoranten, fluoren, fenantren, piren i indeno[1,2,3-cd]piren. Związki te, ogólnie uznane za potencjalnie rakotwórcze, a w niektórych przypadkach (np. benzo[a]piren) o udowodnionym działaniu rakotwórczym, mają niekorzystny wpływ na zdrowie człowieka, zwłaszcza, że ich zwiększoną emisję obserwuje się na terenach miejskich, co powiększa obszar populacji narażonej na ich oddziaływanie. Stwierdzono, że związki te nie występują pojedynczo, lecz zawsze w mieszaninie. Najlepiej zbadanym węglowodorem z grupy WWA jest benzo[a]piren, który ze względu na działanie rakotwórcze oraz powszechność występowania w środowisku uznany został za wskaźnik zagrożenia, stwarzanego przez całą grupę tych związków. Istnieją wystarczające dane eksperymentalne, które świadczą o tym, że benzo[a]piren ma właściwości mutagenne. Benzo[a]piren wykazuje również działanie embriotoksyczne i teratogenne [5].

Różnice w masach cząsteczkowych WWA oraz w podstawowych właściwościach fizykochemicznych tej grupy związków powodują, że mogą one występować zarówno w fazie gazowej, jak i stałej. WWA o małym ciężarze cząsteczkowym, w granicach od 157 do 178 g/mol, występują najczęściej w fazie gazowej. Związki o średnim ciężarze cząsteczkowym, w granicach 200 g/mol, mogą pozostawać zarówno w fazie gazowej, jak i stałej. W normalnych warunkach niektóre WWA łatwo sublimują, zatem ich przejście ze stanu stałego do gazowego nie wymaga stanu ciekłego. Natomiast związki o wysokim ciężarze cząsteczkowym, w granicach 228÷278 g/mol, występują głównie w postaci stałej i zawierają w swych cząsteczkach powyżej czterech skondensowanych pierścieni aromatycznych. W tej grupie związków WHO zaleca oznaczanie: benzo[a]antracenu, chryzenu, benzo[b,j,k]fluorantenu, benzo[e]pirenu, benzo[a]pirenu, dibenzo[ah]antracenu [1].

Liczba pojazdów wyposażonych w silnik z zapłonem samoczynnym systematycznie wzrasta z roku na rok. W związku ze szkodliwością spalin z silników wysokoprężnych, w szczególności emitowanych cząstek stałych (PM – *Particulate Matter*), ciągle zwiększają się wymagania legislacyjne ograniczające dopuszczalne poziomy emisji z silników Diesla. Efektem zaostrzenia przepisów jest wprowadzanie rozwiązań konstrukcyjnych w silnikach (m.in. EGR – *Exhaust Gas Recirculation*) niosących ze sobą obniżenie ilości cząstek stałych w spalinach, ale skutkujących gromadzeniem się ich w oleju silnikowym. Przyczyną takiego stanu rzeczy jest nadmierne kumulowanie się sadzy powstającej w procesie spalania paliwa w misce olejowej, pełniącej w przypadku tego systemu dodatkowo rolę zbiornika „odpadów”.

Sadza przedostaje się do oleju wskutek przedmuchów gazów spalinowych do skrzyni korbowej lub osadza się na ściankach cylindrów, skąd jest stopniowo zmywana olejem silnikowym i ścierana przez pierścienie. Wprowadzenie systemu EGR, polegającego na zawróceniu części gazów spalinowych ponownie do komory spalania, dodatkowo powiększa sposobność przedostawania się sadzy do oleju smarowego. Na gromadzenie sadzy w oleju silnikowym mają wpływ także: typ silnika, konstrukcja komory spalania, stosunek ilości paliwa do powietrza czy nadmierne obciążenie. Podstawowym źródłem sadzy gromadzącej się w oleju silnikowym są cząstki stałe (PM) emitowane wraz z gazami spalinowymi podczas pracy silników o zapłonie samoczynnym. Składają się one z fazy stałej, którą stanowią głównie cząsteczki bezpostaciowego węgla – sadzy, oraz fazy ciekłej i gazowej zaadsorbowanych na cząstkach sadzy. Skład oleju silnikowego w trakcie eksploatacji jest więc niezwykle złożony i silnie zróżnicowany, oprócz tworzących się produktów degradacji węglowodorów i dodatków uszlachetniających na szczególną uwagę zasługują substancje toksyczne zaadsorbowane na cząstkach sadzy obecnych w eksploatowanych olejach. Cząstki sadzy charakteryzują się bowiem bardzo dużą zdolnością adsorbowania toksycznych związków, w tym WWA, przez co stają się szczególnie groźnym zanieczyszczeniem środowiska [3, 13].

Mechanizmy, według których WWA mogą tworzyć się podczas pracy silnika, są mało poznane i stosunkowo skomplikowane, dlatego też brak jest jednolitego stanowiska w tym zakresie. Ogólnie można wskazać kilka przyczyn tworzenia się WWA [2, 7]:

- WWA pochodzące z niespalonej pozostałości paliwa w cylindrze, których wzajemne stosunki powinny zależeć od konstrukcji silnika, cyklu testu (obciążenie) oraz dopasowania paliwa i środka smarowego;
- WWA tworzące się podczas procesu piroksyntezy. W ten sposób mogą powstawać WWA z obecnych w paliwie związków aromatycznych i innych komponentów paliwa. Prace doświadczalne i teoretyczne wskazują na to, że w sprzyjających warunkach kinetyczno-termodynamicznych mogą formować się WWA ze związków niezaliczanych do tej grupy połączeń;
- przemiany struktur WWA są trudne do zbadania. Wynikają one z mało poznanych interakcji pomiędzy niespaloną pozostałością paliwa i tworzącymi się podczas piroksyntezy WWA;
- wkład oleju smarującego w powstawanie WWA, podobnie jak modyfikacja ich struktur, to zagadnienia również bardzo trudne do zbadania. Oleje smarowe mogą działać zarówno jako inicjator tworzenia aromatycznych struktur wielopierścieniowych w gazach spalinowych o wysokich

temperaturach, jak i stanowiąc ich osłonę przed dostępem tlenu i dopaleniem WWA do ditlenku węgla.

Skład chemiczny paliwa do silników Diesla jest zmienny i zależy przede wszystkim od strumieni produktów mieszanym w celu uzyskania paliwa odpowiedniej jakości. Skład paliwa jest zatem zależny od sposobu jego komponowania, konfiguracji instalacji w rafinerii, a także rodzaju i pochodzenia przerabianej ropy naftowej. Do rozcieńczenia oleju paliwem, a tym samym do jego przedostania się do oleju silnikowego może dojść wskutek [6, 12]:

- niepełnego spalania mieszanki w silniku,
- wykorzystywania układu CR (*common rail*) do wspomagania procesów regeneracji DPF (*diesel particulate filter*),
- obecności biokomponentów w paliwie,
- wydłużonej pracy silnika na biegu jałowym,
- eksploatacji pojazdu typu *stop and go*,
- niewłaściwej regulacji rozrządu silnika,
- uszkodzenia układu wtrysku paliwa.

Mechanizm tworzenia WWA został częściowo poznany na podstawie analizy wyników przemian wzorców znaczących izotopem węgla ^{14}C , dodawanych do paliwa. Zaproponowano dwa podstawowe mechanizmy tworzenia takich połączeń. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne pochodzące z paliwa mogą „przetrwać” podczas procesu spalania, pozostając w niezmienionej formie. Z drugiej strony WWA izolowane od dostępu powietrza w emitowanych gazach wydechowych mogą ulegać przemianom, w których częściowo zniszczone podczas spalania fragmenty cząsteczki ulegają rekombinacji i tworzą inne struktury aromatyczne. Aby dostrzec różnice pomiędzy tymi dwoma mechanizmami, do paliwa dodawano wzorce WWA znaczone izotopem węgla ^{14}C . Oznaczenie składu izotopowego węglowodórów podczas emisji pozwoliło na dokładne obliczenie proporcji węglowodórów pochodzących z procesu piro-syntezy oraz tych węglowodórów, które „przetrwały” podczas procesu spalania. W ten sposób odzysk WWA emitowanych podczas wydechu, mających wyraźnie niższą zawartość izotopu, może wskazywać na to, że niektóre WWA zostały utworzone podczas procesu spalania z fragmentów, które nie były znaczone izotopem węgla. Stopień rozcieńczenia WWA znaczonych izotopem węgla związkami, które go nie zawierały, pozwolił na ocenę części pochodzącej z procesu spalania. Dotychczas żadna technika nie pozwoliła na tak jednoznaczne oznaczenie źródeł emisji WWA w gazach wydechowych. Do badań użyto takich wzorców jak: benzo[a]piren, [1,4,5,8- ^{14}C]-naftalen, [3- ^{14}C]-piren, [3- ^{14}C]-fluoranten oraz [9- ^{14}C]fluoren. Analizę przeprowadzono techniką GC-MS. Wykazano, że spalanie w silniku Diesla nie jest całkowite, zatem niewielka część WWA obecna w paliwie może pozostać. Ponadto podczas emisji niektóre

WWA mogą ulegać resyntezie i formować się na nowo w trakcie procesu spalania [8].

Zawartość WWA w olejach przepracowanych uzależniona jest od czasu ich użytkowania. Przykładowo w oleju silnikowym eksploatowanym na dystansie 9800 km obserwowany jest ponad dwudziestokrotny wzrost zawartości benzo[k]fluorantenu w odniesieniu do ilości tego związku w oleju świeżym. Natomiast dla benzo[a]pirenu, którego stężenie uznawane jest za wskaźnik kancerogenności, możliwe jest blisko czterdziestokrotne podwyższenie zawartości w oleju, tj. z 0,5 $\mu\text{g/g}$ w badanym oleju świeżym do 19,5 $\mu\text{g/g}$ w oleju eksploatowanym na dystansie 9800 km [9]. Oleje przepracowane ze względu na obecność w nich rakotwórczych WWA stanowią jeden z najbardziej masowych niebezpiecznych odpadów, zarówno w skali globalnej, jak i lokalnej. Odpowiednio zebrane i przetworzone mogą jednak stać się cennym surowcem, pod warunkiem zminimalizowania (podczas ich przeróbki) zawartości związków kancerogennych – przede wszystkim WWA. W tabelicy 1 przedstawiono profile zawartości WWA w różnych typach olejów samochodowych i w oleju napędowym [4].

Wyróżniającymi się wynikami w tabelicy są wartości benzo[a]pirenu i benzo[a]fluorantenu w smarowych olejach przepracowanych. W przypadku pierwszego związku wartości wynosiły odpowiednio: 39,9 mg/kg oleju dla samochodów osobowych i 49,1 mg/kg oleju dla samochodów powyżej 3 ton. W przypadku benzo[a]fluorantenu uzyskano wartości: 18,4 mg/kg dla samochodów osobowych i 19,1 mg/kg oleju dla samochodów powyżej 3 ton. Na tle innych węglowodórów są to wartości znaczące. Analiza chromatograficzna próbek wykazała również 11-krotny wzrost (od 6,8 mg/kg do 77,6 mg/kg) sumy wybranych wielopierścieniowych węglowodórów aromatycznych (WWA) w zużytych olejach samochodowych w stosunku do mineralnych olejów smarowych świeżych do samochodów osobowych i sześciokrotny wzrost WWA (od 13,5 mg/kg do 83,8 mg/kg) w olejach zużytych z samochodów powyżej 3 ton [4].

Oznaczenie WWA można prowadzić wieloma sposobami. Do rozdzielania i ilościowego oznaczania powszechnie stosuje się techniki chromatograficzne, a w szczególności spektrometrię mas 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 identyfikacji i oznaczaniu związków organicznych. Połączenie chromatografii gazowej ze spektrometrią mas stworzyło jedno z najbardziej skutecznych narzędzi w analizie skomplikowanych mieszanin związków organicznych. W chromatografii gazowej następuje rozdzielanie mieszaniny i do spektrometru mas wprowadzane są czyste związki lub mieszaniny kilku składników. W spektrometrze mas następuje identyfikacja eluowanego związku i oznaczanie

Tablica 1. Profile zawartości WWA w wybranych olejach silnikowych i napędowych [4]

Rodzaj oleju	WWA [mg/kg]									
	naftalen	fenantren	antracen	fluoranten	chryzen	benzo[a]antracen	benzo[a]piren	benzo[a]fluoranten	benzo[ghi]perylen	suma
Smarowy świeży mineralny do silników samochodów osobowych	< 0,2	0,3	< 0,2	< 0,2	< 0,2	0,7	0,9	2,6	1,5	6,8
Smarowy zużyty do silników samochodów osobowych	0,2	1,1	0,5	0,5	12,2	0,8	39,9	18,4	4,0	77,6
Smarowy świeży mineralny do silników samochodów powyżej 3 ton	< 0,2	0,7	0,2	0,2	< 0,2	0,8	6,5	< 0,2	4,7	13,5
Smarowy zużyty do silników samochodów powyżej 3 ton	0,2	1,2	0,8	0,6	10,1	1,3	49,1	19,1	1,4	83,8
Smarowy świeży syntetyczny	< 0,2	0,8	0,3	0,5	< 0,2	< 0,2	19,3	9,3	3,6	34,4
Napędowy nr 1	12,7	2,3	1,7	9,0	6,0	0,2	1,4	1,4	0,3	35,0
Napędowy nr 2	12,1	2,0	2,2	7,1	10,2	0,8	2,7	1,9	0,9	39,9

ilościowe poszczególnych składników (funkcja detektora). Korzyść z zastosowania spektrometru mas jest widoczna, gdy badana mieszanina składa się z wielu składników, zaś stężenie oznaczanego składnika jest niewielkie. W tym przypadku,

stosując tylko analizę chromatograficzną, często nie uzyskuje się wystarczającego rozdzielności chromatograficznej, a także nie ma pewności, czy dany sygnał odpowiada oznaczanemu związkowi [11].

Część eksperymentalna

Przedmiotem pracy było ustalenie źródeł obecności toksycznych WWA, a także monitorowanie profili ich zawartości w oleju silnikowym w trakcie eksploatacji pojazdów z silnikiem wysokoprężnym w realnych warunkach drogowych. Prowadzono badania w zakresie wpływu stopnia eksploatacji oleju silnikowego i obecności biokomponentów w paliwie na profil zawartości WWA w oleju. Uwagę głównie skupiono na biokomponentach, w związku z wprowadzaniem coraz bardziej restrykcyjnych norm emisji, a także z powodu ciągłej popularności biopaliw, wynikającej z wprowadzenia przez UE wysokich wartości NCW¹ w odniesieniu do ilości zużywanych biopaliw i biokomponentów. Wartości te są

obligatoryjne dla członków UE, w tym Polski (wzrost NCW z 7,10% w roku 2014 do 8,50% w roku 2018).

Celem pracy była ocena zmian profili zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w olejach smarowych, eksploatowanych w pojazdach z silnikiem wysokoprężnym. Zaplanowano oznaczanie w olejach silnikowych w trakcie eksploatacji następujących WWA: benzo[a]antracenu, chryzenu, benzo[b]k]fluorantenu, benzo[e]pirenu, benzo[a]pirenu, dibenzo[ah]antracenu. Próbkę olejów pobierano z dwóch samochodów z rzeczywistej eksploatacji w warunkach drogowych. Ich silniki zasilano odpowiednio: konwencjonalnym olejem napędowym i paliwem z zawartością 10% (V/V) estrów metylowych kwasów tłuszczowych. Do wyznaczenia zawartości WWA w próbkach eksploatowanych olejów silnikowych wykorzystano chromatograf gazowy sprzężony z detektorem mas Clarus 560D. WWA wydzielano z matrycy próbek olejów z zastosowaniem chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym i na Sephadexie.

¹Narodowy Cel Wskaźnikowy – minimalny udział biokomponentów i innych paliw odnawialnych zużytych we wszystkich rodzajach transportu w ogólnej ilości paliw ciekłych i biopaliw ciekłych zużywanych w ciągu roku kalendarzowego w transporcie drogowym i kolejowym, liczony według wartości opałowej.

Oceniano zmiany stężeń wybranych WWA w zależności od stopnia eksploatacji oleju silnikowego, wyrażanego wartością przejechanej trasy w kilometrach, przez badane samochody testowe, a także w zależności od zastosowanego paliwa. Oleje silnikowe do badań na zawartość WWA pobierano z dwóch silników po dystansie 10, 15 i 20 tys. km, przy zastosowaniu obydwu paliw.

Jako pojazdy badawcze wykorzystano dwa samochody osobowe FORD MONDEO 2.0 TDCi. Napędzane one były turbodoładowanym silnikiem DURATORQ TDCi o pojemności skokowej 2,0 dm³ z bezpośrednim wtryskiem paliwa w układzie *Common Rail* i zapłonem samoczynnym. Silnik spełniał wymaganie normy emisji spalin EURO IV. W przedmiotowych pojazdach wykorzystywano ten sam olej silnikowy – Platinum Max Energy EURO IV SAE 5W/30. Do zasilania silników zastosowano odpowiednio: olej napędowy Ekodiesel Ultra oraz biopaliwo B10 zawierające 10% (V/V) estrów metylowych kwasów tłuszczowych FAME. Samochody przed przeprowadzeniem testu zostały poddane badaniom technicznym i ich stan nie budził zastrzeżeń.

W badaniach wykorzystano chromatograf gazowy Clarus 500 firmy PerkinElmer z dozownikiem *split/splitless* (temperatura 50÷450°C) z programowalnym sterownikiem pneumatycznym, zaopatrzone w dozownik automatyczny (powtarzalność standardowa poniżej 0,5% przy dozie 1 µl). Chromatograf sprzężono ze spektrometrem mas Clarus 560D (temperatura linii transferowej 50÷350°C), wykorzystującym jonizację elektronową, wyposażonym w kwadrupolowy analizator mas. Posiadany zestaw umożliwia pracę w trybie monitoringu wybranego jonu (SIM – *Selected Ion Monitoring*) i rejestracji pełnego widma mas jonów (FIS – *Full Ion Scanning*). Etapy oznaczenia WWA w oleju silnikowym obejmowały:

1. Przygotowanie próbki:

- pobór próbki oleju z silnika wysokoprężnego,
- wydzielanie WWA z matrycy próbek – rozdział na żelu krzemionkowym i Sephadexie,
- zateżanie wydzielonych WWA;

2. Analizę instrumentalną próbki (GC/MS):

- wzorcowanie,
- oznaczanie WWA i obliczenia ich zawartości.

Zastosowano następującą procedurę wydzielenia WWA z matrycy próbek olejów silnikowych:

Odważkę (około 0,3 g) pobranej próbki eksploatowanego oleju rozpuszczano w n-heptanie i rozdzielano na żelu krzemionkowym (20 g) deaktywowanym 10% (m/m) wody. Kolumnę napełniano na mokro zawiesiną żelu krzemionkowego w n-heptanie (70÷80 ml), który był również stosowany jako eluent (250÷300 ml). Odrzucano pierwsze 30 ml eluatu i odbierano pozostałą frakcję, pozbawioną substancji polarnych, które sorbuje się na żelu. Z zebranej frakcji zawierającej

wielopierścieniowe związki aromatyczne odparowywano na wyparce próżniowej rozpuszczalnik.

Następnie kondycjonowano Sephadex LH 20 (4,0 g) roztworem DMF/woda nasyconym n-heptanem przez nie mniej niż 2 h, lecz nie więcej niż 24 h. Kolumnę po napełnieniu przemywano równowagowym n-heptanem nasyconym DMF oraz wodą i wprowadzano na środek sorbentu uzyskaną uprzednio frakcję po rozpuszczeniu jej w minimalnej ilości n-heptanu. Elucję prowadzono równowagowym n-heptanem, odrzucano pierwsze 19 ml eluatu, a pozostałość zbierano w kolbie stożkowej.

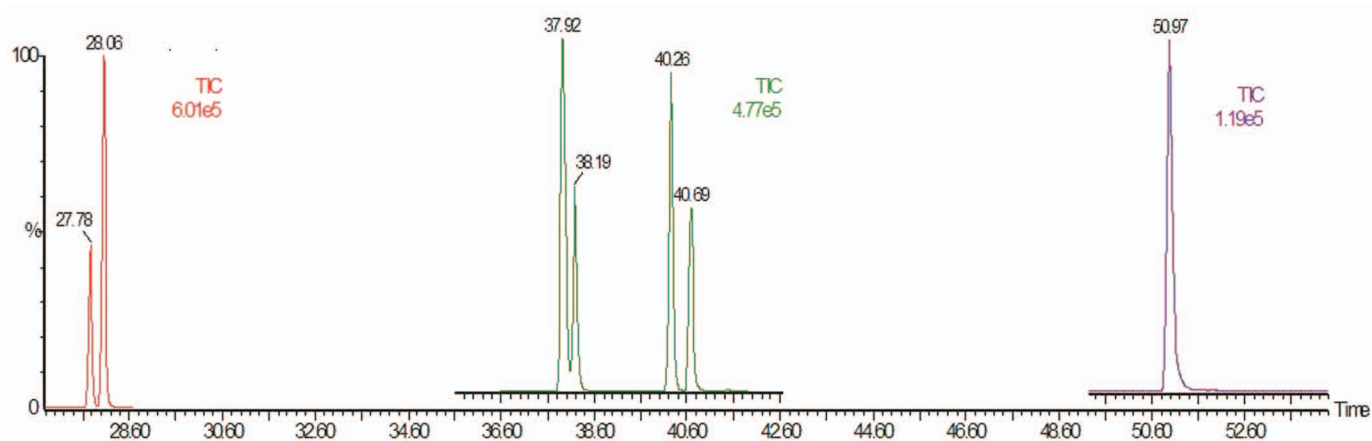
Rozpuszczalnik usuwano na wyparce rotacyjnej, a uzyskany koncentrat rozpuszczano w n-heptanie do objętości 1 ml i analizowano techniką GC/MS.

Pierwszym etapem analizy instrumentalnej WWA było przeprowadzenie rejestracji chromatogramów mieszaniny wzorcowej WWA, zawierającej benzo[a]antracen, chryzen, benzo[b]k]fluoranten, benzo[e]piren, benzo[a]piren, dibenzo[ah]antracen o stężeniu poszczególnych WWA 1 mg/l w zoptimalizowanych warunkach pracy GC/MS:

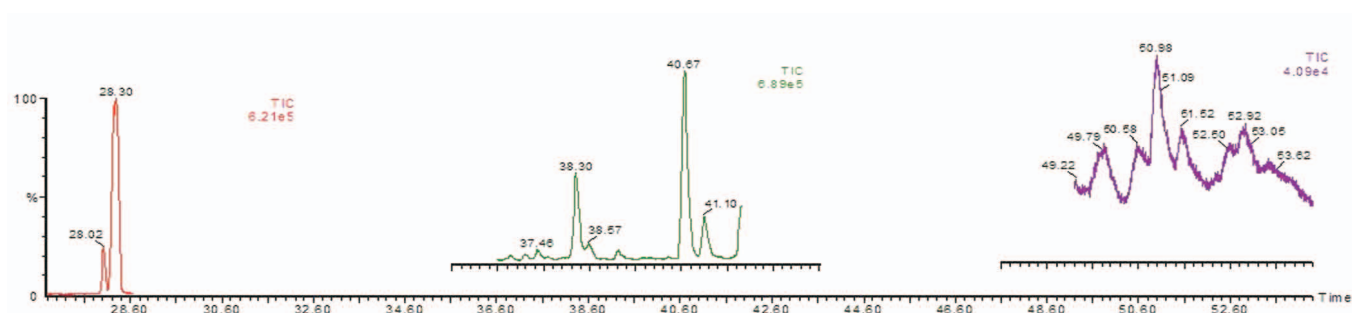
- kolumna kapilarna DB-5 do GC/MS (30 m × 0,25 mm ID × 25 µm),
 - początkowa temperatura kolumny: 110°C,
 - program temperatury kolumny: 110°C do 180°C z prędkością 10°C/min; 180°C do 290°C z prędkością 2°C/min,
 - dozownik: bez podziału strumienia,
 - temperatura dozownika: 300°C,
 - energia jonizacji: 70 eV,
 - temperatura linii transferowej MS: 250°C,
 - temperatura źródła MS: 180°C,
 - objętość nastrzyku: 1 µl,
 - gaz nośny: hel o przepływie 40 cm/s.

Wzorcowanie prowadzono w celu potwierdzenia liniowości w obszarze stężeń pokrywającym zakres zainteresowania. Stosowano wzorce do wyznaczania czasów retencji WWA, współczynników odpowiedzi WWA oraz współczynników stosunku intensywności jonów pochodnych do jonu podstawowego. W związku z większą selektywnością i czułością pracy CG/MS w trybie SIM rejestrowano chromatogramy tylko w tym trybie detekcji dla wybranych ośmiu WWA. Do codziennego sprawdzania jakości oznaczeń stosowano wzorcowanie jednopunktowe. Chromatogram roztworu wzorcowego WWA zarejestrowany w trybie SIM przedstawiono na rysunku 1.

W tych samych warunkach pracy GC/MS, co przy analizie mieszaniny wzorcowej WWA, oznaczano WWA uzyskane z próbek olejów silnikowych w trakcie eksploatacji. Po obliczeniu pól powierzchni odpowiednich pików i odniesieniu tych wartości do analizy wzorców, obliczono stężenie



Rys. 1. Chromatogram roztworu wzorcowego zarejestrowany w trybie SIM dla wybranych WWA: linia czerwona – benzo[a]antracenen i chryzen, linia zielona – benzo[b]k]fluoranten, benzo[e]piren i benzo[a]piren, linia fioletowa – dibenzo[ah]antracenen



Rys. 2. Chromatogramy WWA wydzielonych z oleju po 10 tys. km eksploatacji silnika zasilanego konwencjonalnym olejem napędowym: linia czerwona – benzo[a]antracenen i chryzen, linia zielona – benzo[b]k]fluoranten, benzo[e]piren i benzo[a]piren, linia fioletowa – dibenzo[ah]antracenen

WWA w badanych olejach, wyrażone w mg/kg. Na rysunku 2 przedstawiono przykładowe chromatogramy uzyskane dla WWA wydzielonych z oleju pobranego z silnika samochodu po 20 tys. km eksploatacji silnika zasilanego konwencjonalnym olejem napędowym.

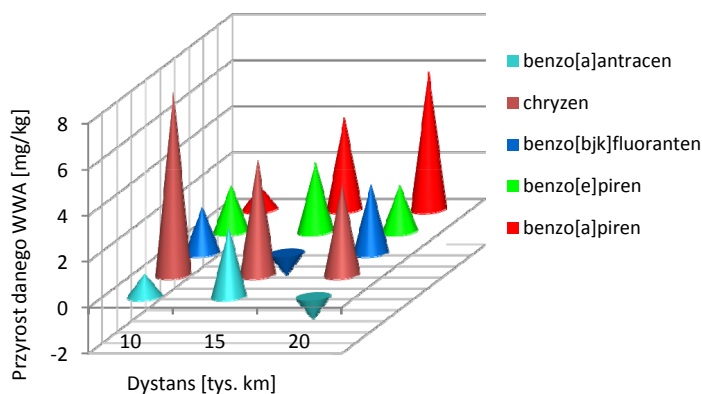
Zaobserwowano, że zawartość WWA w oleju pobieranym z samochodu eksploatowanego na konwencjonalnym oleju napędowym jest wyższa niż w oleju pobieranym z samochodu eksploatowanego na oleju napędowym zawierającym 10% (V/V) FAME.

W obydwu przypadkach w miarę wzrostu przebiegu pojazdu rosło stężenie WWA; wyższy skok wartości stężeń WWA zaobserwowano pomiędzy przebiegiem 15 a 20 tys. km niż pomiędzy przebiegiem 10 a 15 tys. km.

Profil indywidualnych stężeń WWA nie wykazywał już tak charakterystycznych zmian, na co ma wpływ wiele czynników wnoszących niepewność do oznaczenia analitycznego WWA, jak i niepowtarzalnej pracy silnika. W profilu indywidualnych stężeń WWA stwierdzono stosunkowo wysokie stężenia benzo[a]antracenu i chryzenu oraz dynamiczny wzrost benzo[a]antracenu w trakcie eksplo-

atacji. Dla pozostałych WWA dynamika wzrostu stężeń była zbliżona do siebie. Stężenie dibenzo[ah]antracenu utrzymywało się natomiast poniżej granicy oznaczalności.

Na rysunku 3 przedstawiono opisane zmiany zawartości WWA w oleju silnikowym z samochodu eksploatowanego przy zastosowaniu paliwa z FAME, zaobserwowane w trakcie eksploatacji na konwencjonalnym oleju napędowym na tych samym dystansach: 10 tys., 15 tys. i 20 tys. km.



Rys. 3. Zmiany zawartości WWA przy zastosowaniu paliwa z FAME w odniesieniu do ON

Podsumowanie

Uzyskano profile zmian zawartości toksycznych WWA w olejach smarowych eksploatowanych w pojazdach z silnikiem wysokoprężnym. Oznaczeniom w olejach silnikowych w trakcie eksploatacji podlegały wybrane WWA: benzo[a]antracen, chryzen, benzo[b]k]fluoranten, benzo[e]piren, benzo[a]piren, dibenzo[ah]antracen. Próbkę olejów pochodziły z dwóch samochodów z rzeczywistej eksploatacji w warunkach drogowych smarowanych tym samym olejem silnikowym. Ich silniki zasilano konwencjonalnym olejem napędowym z zawartością 10% (V/V) estrów metylowych kwasów tłuszczowych. Do oznaczania WWA w próbkach wykorzystano chromatografię gazową sprzężoną z detektorem mas.

Czynnikami mającymi największy wpływ na zmiany stężeń WWA były: stopień przepracowania oleju silnikowego i rodzaj użytego do jego zasilania paliwa. Obecność biokomponentów (FAME) w paliwie powoduje obniżenie stężeń WWA w eksploatowanym oleju silnikowym. Występowanie FAME wpływa w nieznacznym stopniu na zmianę profilu

stężeń poszczególnych WWA, pomiędzy 10 a 20 tys. km przebiegu obserwuje się mniejszy wzrost stężeń WWA niż przy zasilaniu konwencjonalnym olejem napędowym. W profilu indywidualnych stężeń WWA w obydwu przypadkach stwierdzono mniej wyraźne zależności, ale można było zaobserwować stosunkowo wysokie stężenia benzo[a]antracenu i chryzenu oraz dynamiczny wzrost benzo[a]antracenu w trakcie eksploatacji. Pełnej interpretacji profilu WWA można dokonać po przeprowadzeniu testów biologicznych stwierdzających toksyczność badanych olejów.

Należy zwrócić uwagę na fakt, że na wynik prowadzonych badań silnikowych ma wpływ wiele czynników, stąd ich niepewność jest zwykle duża. Ze względów ekonomicznych wielokrotne powtarzanie całości pomiarów było praktycznie niemożliwe. Natomiast procedura oznaczania WWA w olejach silnikowych jest wieloetapowa i złożona. Podstawowymi źródłami niepewności oznaczania WWA były elementy związane z użyciem do analiz chemicznych mikroilości substancji.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2015, nr 10, s. 786–792

Artykuł nadesłano do Redakcji 23.12.2014 r. Zatwierdzono do druku 27.04.2015 r.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Analiza profili zawartości toksycznych związków w olejach smarowych, eksploatowanych w pojazdach z silnikiem wysokoprężnym* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr archiwalny: DK-4100/0060/14, nr zlecenia: 0060/TA/14/01.

Literatura

- [1] Bilek M.: *WWA – Wielopierscieniowe Węglowodory Aromatyczne*. Biuletyn Wojewódzkiej Stacji Epidemiologicznej, Kraków 2013; <http://wsse.krakow.pl/strona2/> (dostęp: wrzesień 2013).
- [2] Doyle D.: *EGR systems and lubricating oil in diesel engines*, Practicing Oil Analysis Magazine, July 2002; <http://www.machinerylubrication.com/Read/349/egr-oil-diesel-engines> (dostęp: styczeń 2015).
- [3] European Automobile Manufacturers Association; <http://www.acea.be/> (dostęp: styczeń 2015).
- [4] Gmitrzuk N.: *Związki ropopochodne w olejach różnego typu*. Inżynieria i Ochrona Środowiska 2013, tom 16, nr 4, s. 477–486.
- [5] International Agency for Research on Cancer; <http://www.iarc.fr/> (dostęp: styczeń 2015).
- [6] Janicka A., Walkowiak W.: *Emisja lotnych związków organicznych i wielopierscieniowych węglowodorów aromatycznych z silnika zasilanego biopaliwem*. Silniki Spalinowe 2007, nr SC3, s. 46–54.
- [7] Jonson T. V.: *Diesel Emission Control Technology*. SAE 2004-01-0070.
- [8] Rhead M. M., Hardy S. A.: *The sources of polycyclic aromatic compounds in diesel engine emissions*. Fuel 2003, vol. 82, no. 4, pp. 385–393.
- [9] Sharma K., Sharma S. P., Lahiri S. C.: *Characterization and Identification of Petroleum Hydrocarbons and Biomarkers by GC-FTIR and GC-MS*. Petroleum Science and Technology 2009, nr 27, pp. 1209–1226.
- [10] Smolik E.: *Wielopierscieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)*. Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego w Sosnowcu 2001, s. 79–86.
- [11] Suder P., Silberring J.: *Spektrometria mas*. Wydawnictwo UJ, Kraków 2006, s. 5–30.
- [12] Urzędowska W., Stepien Z.: *Olej silnikowy a biopaliwa – współdziałanie w eksploatacji*. Nafta-Gaz 2014, nr 10, s. 914–921.
- [13] Urzędowska W., Stepien Z.: *Wybrane zagadnienia dotyczące zmian właściwości silnikowego oleju smarowego w eksploatacji*. Nafta-Gaz 2012, nr 12, s. 1102–1110.



Mgr Xymena BADURA
Asystent w Zakładzie Analiz Naftowych.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: badura@inig.pl