

BADANIA ZAWARTOŚCI METALI CIĘŻKICH W PALIWACH
KOMUNIKACYJNYCH I OCENA KRAJOWEJ EMISJI TYCH
ZANIECZYSZCZEŃ DO POWIETRZA

STANISŁAW HŁAWICZKA¹, ZOFIA KOWALEWSKA²

¹Institut Ekologii Terenów Uprzemysłowych, ul. Koszutha 6, 40-832 Katowice

²Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Rafineryjnego, ul. Chemików 5, 09-411 Plock

Keywords: heavy metals, emission factors, traffic fuels, analysis, lead, cadmium, arsenic, nickel, chromium, copper, zinc

KOMUNIKAT

INVESTIGATION OF HEAVY METAL CONTENTS IN AUTOMOTIVE FUELS
AND ASSESSMENT OF THESE POLLUTANTS EMISSION IN POLAND

Leaded and unleaded petrol samples as well as diesel oil samples were analysed to determine Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and As concentrations. In order to obtain low detection limits new method of samples preparation was used. The fuel samples were dissolved in hydroraffinate which was the crude oil fraction obtained as a result of atmospheric distillation in the range of 150–250°C. The obtained data on the metal concentrations in the investigated fuels allow determining the following emission factors of traffic fuels consumption processes [mg/kg fuel]: leaded and unleaded petrol – Cr – 0,5; Cu – 0,3; Ni – 0,5; Pb – 50 (leaded); Pb – 5 (unleaded); diesel fuel – Cd – 0,05; Cu – 0,3; Ni – 0,5. It was found in the investigations that traffic fuels consumption is not the source of Zn and As emission. The same refers to Cd emission in case of leaded and unleaded petrol consumption. On the basis of the identified emission factors Pb emission from traffic in Poland for years 1980–1999 as well as Cd, Cr, Cu and Ni emission for 1999 were assessed. The following emission in 1999 was determined as a result of the assessment [Mg]: Cd – 0,3; Cr – 2,9; Cu – 3,5 and Ni – 5,9. Emission of Pb_{og} was 237,6 Mg and Pb_{pkw} 79,2 Mg. These emissions were also compared with the total metal emissions in Poland.

Streszczenie

Przeprowadzono analizę próbek etyliny, benzyn bezołowiowych i oleju napędowego na zawartość Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn i As. W celu uzyskania niskich granic wykrywalności zastosowano oryginalny sposób preparacji analizowanych próbek paliw. Polegał on na rozpuszczeniu próbki w hydrorafinacie którym była frakcja z destylacji atmosferycznej, o temp. wrzenia w zakresie 150–250°C. Uzyskane dane o stężeniach tych metali w paliwach komunikacyjnych dostępnych na polskim rynku paliw pozwoliły wyznaczyć następujące wartości wskaźników emisji z procesów zużycia paliw przez środki transportowe [mg metalu/kg paliwa]: etylina i benzyna bezołowiowa – Cr – 0,5; Cu – 0,3; Ni – 0,5; Pb – 50 (etylina); Pb – 5 (benzyna bezołowiowa); olej napędowy – Cd – 0,05; Cu – 0,3; Ni – 0,5. W przypadku Zn i As spalanie wymienionych paliw nie jest źródłem emisji tych metali; spalanie etyliny i benzyny bezołowiowej nie jest źródłem emisji Cd.

Wykorzystując wyznaczone wskaźniki emisji dokonano oceny krajowej emisji metali ze środków transportowych w latach 1980–1999 dla ołowiu i emisji Cd, Cr, Cu i Ni dla roku 1999. Wielkości krajowej emisji metali ze środków transportowych w roku 1999 wynosiły [Mg]: Cd – 0,3; Cr – 2,9; Cu – 3,5 i Ni – 5,9. Emisja Pb_{og} wynosiła 237,6 Mg zaś Pb_{pow} 79,2 Mg. Oszacowano również udział tych emisji w ogólnej krajowej emisji tych metali do powietrza.

WPROWADZENIE

Głównymi składnikami benzyn i olejów napędowych są związki typu węglowodorów o zróżnicowanej masie cząsteczkowej. W celu osiągnięcia odpowiednich charakterystyk spalania, do paliw komunikacyjnych dodaje się różne składniki podwyższające własności eksploatacyjne. Naturalne składniki paliw komunikacyjnych jak i stosowane dodatki do tych paliw są źródłem emisji wielu stałych i gazowych zanieczyszczeń. Należą do nich zwłaszcza tlenki azotu, tlenek węgla, węglowodory parafinowe, naftenowe i aromatyczne, związki siarki i fosforu, aldehydy oraz pył wraz z węglem elementarnym. Spośród metali ciężkich emitowane są zwłaszcza związki ołowiu – rezultat stosowania w charakterze dodatków podnoszących liczbę oktanową alkilków ołowiu (głównie czteroetylu ołowiu). Ze względu na wysoką emisję toksycznego ołowiu jak również zatrucie katalizatorów spalin, dodatki ołowiowe są wycofywane, a ich funkcje w coraz większym stopniu przejmują związki tlenowe – alkohole i etery. Dodane do benzyny zwiększają efektywność spalania, obniżają stężenie tlenku węgla w spalinach oraz umożliwiają eliminację lub znaczne zmniejszenie udziału niektórych toksycznych składników paliw, takich jak węglowodory aromatyczne. Dodanie do benzyny 5% alkoholu umożliwia obniżenie w niej zawartości ołowiu nawet o połowę [18]. Benzyna z dodatkami o których mowa, jest benzyną wysokooktanową, a jednocześnie niskoołowiową.

Istnieją dane wskazujące, że ołów nie jest jedynym metalem ciężkim emitowanym do powietrza w wyniku spalania paliw komunikacyjnych [2, 13]. Znajomość zawartości określonych metali ciężkich w paliwach jest podstawową informacją potrzebną do wyznaczenia emisji tych zanieczyszczeń do powietrza. Do określenia metodą obliczeniową emisji metali ciężkich z procesów spalania paliw przez środki transportu, jest potrzebna znajomość wartości wskaźnika emisji danego metalu. W dotychczas przeprowadzonych szacunkach wielkości emisji metali ciężkich do powietrza z obszaru Polski, stosowano wartości wskaźników emisji przedstawione w tabeli 1 [4]. Takie właśnie wartości wskaźników zastosowane zostały do wyznaczenia krajowej emisji metali w roku 1995 [5] oraz do określenia prognozy krajowej emisji tych zanieczyszczeń do roku 2010 [6].

Tabela 1. Wskaźniki emisji metali z procesów spalania paliw komunikacyjnych [g/ Mg paliwa] [5, 6]
Metal emission factors for traffic fuels consumption processes [g/ Mg fuel] [5, 6]

	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Etylina leaded petrol	0,5	0,5	1,5	0,5	50	5
benzyna bezołowiowa unleaded petrol	0,5	0,5	1,5	0,5	5	5
olej napędowy diesel oil	0,05		5	5		7

Przedstawioną w tabeli 1 wartość wskaźnika emisji ołowiu wyznaczono poprzez wykorzystanie obowiązującej w Polsce dopuszczalnej zawartości ołowiu w benzynach (szczegóły patrz „Materiały i metody”). Wobec braku danych o zawartości metali w paliwach komunikacyjnych stosowanych w Polsce, wartości wskaźników emisji metali innych niż ołów wyznaczono uwzględniając dane o zawartości metali w oleju napędowym i benzynach stosowanych w krajach zachodnich w latach osiemdziesiątych. Dane na ten temat, określające przeciętne zawartości metali w paliwach, przedstawiono w tabeli 2 [13]. Dokonując przeglądu danych na temat zawartości metali w paliwach komunikacyjnych stwierdza się bardzo małą ilość informacji publikowanych na ten temat. W sposób wystarczający jest scharakteryzowana jedynie zawartość ołowiu w paliwach. Wynika to z faktu, że tylko zawartość tego właśnie metalu w benzynach była i jest limitowana, co stwarza konieczność dokonywania analiz sprawdzających dotrzymanie dopuszczalnych standardów.

Tabela 2. Zawartości metali ciężkich w paliwach komunikacyjnych [mg/kg] (kraje Europy Zachodniej, lata osiemdziesiąte) [13]

Contents of heavy metals in traffic fuels [mg/kg] (Western Europe countries, data for the eighties) [13]

Metal	benzyny gasoline	oleje napędowe diesel oil
Cd	0,5 - 1	0,05
Cu	0,5 - 3	1 - 10
Cr	< 0,5	bd
Ni	0,5	1 - 10
Pb	(*)	20
Se	0,05	bd
Zn	5	5 - 10

bd – brak danych

lack of data

(*) – wartość zależna od zawartości dopuszczalnych w poszczególnych krajach

depends on allowable concentrations for particular countries

Ponieważ zawartość metali w paliwach ma bezpośredni związek z emisją tych zanieczyszczeń do powietrza i do innych komponentów środowiska, podjęto badania dotyczące tej sprawy, których wyniki przedstawiono w prezentowanej pracy. Uzyskane dane o stężeniach metali w paliwach komunikacyjnych dostępnych na polskim rynku paliw pozwoliły zrealizować nadrzędny cel pracy polegający na określeniu wartości wskaźników emisji metali z procesów spalania paliw komunikacyjnych. Pozwoliły również wyznaczyć wielkości ładunku metali ciężkich emitowanych z obszaru Polski do powietrza ze środków transportowych.

MATERIAŁY I METODY

POBÓR PRÓB PALIW

Przedmiotem analiz była benzyna etylizowana, benzyna bezołowiowa 95, benzyna bezołowiowa 98 i olej napędowy. Paliwa przeznaczone do analiz pobierano na ogólnodostępnych stacjach paliw, do pojemników wykonanych z polietylenu. W przypadku każdego z badanych rodzajów paliw pobierano próby o objętości 1 dm³.

ZASTOSOWANE METODY ANALITYCZNE

Do oznaczeń metali: miedzi, cynku, ołowiu, kadmu, chromu, niklu i arsenu zastosowano techniki absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS). Oznaczenia ołowiu wykonano zgodnie z odpowiednią polską normą [17]. Przed analizą przygotowywano roztwory próbek paliw w rozpuszczalniku organicznym, którym był hydrolorafinacja frakcji z destylacji atmosferycznej o zakresie temperatur wrzenia 150–250°C. Współczynnik rozcieńczenia był równy 1:5 m:v.

W pracy wykorzystano dwa spektrometry AAS. Jednym z nich był Solar 939 (Unicam, Wielka Brytania), pracujący w wariancie elektrotermicznym (ETAAS), wyposażony w podajnik próbek FS 90, kuwetę grafitową niepokrywaną, układ chłodzący (Stork-Ironic, Niemcy). Drugim spektrometrem był Solar 939 (Unicam, Wielka Brytania), pracujący w wariancie płomieniowym (FAAS), wyposażony w palnik (100 mm – płomień acetylen – powietrze) i sprężarkę powietrza. Przed wykonaniem analiz wykonano optymalizację parametrów spektralnych i parametrów atomizacji (skład płomienia i miejsce pomiaru w FAAS, temperatura atomizacji w ETAAS) w kierunku uzyskania najlepszej czułości. Podstawowe warunki analiz przedstawiono w tabeli 3.

W oznaczeniach arsenu stosowano 7-etapowy cykl pracy pieca grafitowego. Temperatura w fazie atomizacji (2200°C) była kontrolowana przez układ sprzężenia zwrotnego temperatury. Modyfikatorem chemicznym, zapobiegającym stratom As przed pomiarem i zwiększającym wydajność atomizacji, była mieszanina organicznych połączeń palladu i magnezu.

W charakterze wzorców użyto olej wielopierwiastkowy Conostan S21, zawierający alkiloarylosulfoniany Zn, Pb, Cu, Ni, Cd, Cr i wzorec organiczny As, zawierający aminosulfonian As (Conostan Division, Conoco Specialty Products, USA). Metodą kalibracji była metoda krzywej wzorcowej.

WSKAŹNIKI EMISJI METALI Z PROCESÓW SPALANIA PALIW KOMUNIKACYJNYCH

W przypadku wszystkich rozpatrywanych w pracy metali, o wartości wskaźnika emisji decyduje zawartość danego metalu w paliwie. Według zaleceń metodycznych EEA [3] w przypadku ołowiu przyjmuje się, że 75% ołowiu zawartego w paliwie opuszcza rurę wydechową pojazdów wraz z gazami spalinowymi (Pb_{og}). Transportowi w powietrzu na dalsze odległości podlega 1/3 masy ołowiu który opuścił rurę wydechową (Pb_{pow}).

W przypadku pozostałych metali przyjmuje się, że całość metali zawartych w spalonym paliwie uchodzi do powietrza z gazami spalinowymi.

Tabela 3. Zastosowane warunki oznaczeń metali metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej
Conditions of the used method of atomic absorption spectrometry

	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	Ni	As
metoda analizy analytical method	FAAS	FAAS	FAAS	FAAS	FAAS	FAAS	ETAAS
długość fali, nm wavelength, nm * benzyna etylizowana * leaded petrol ** pozostałe próbki ** rest of samples	324,8	213,9	283,3* 217,0**	228,8	357,9	232,0	193,7
szerokość szczeliny, nm slit width, nm	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5	0,2	0,5
korekcja t ^{ba} : background correction: D – lampa deuterowa D – deuterium lamp Z – układ Zeemana Z – Zeeman's system	D	D	D	D	D	D	Z
typ płomienia flame type	acetylen- powietrze acetylene -air	acetylen- powietrze acetylene -air	acetylen- powietrze acetylene -air	acetylen- powietrze acetylene -air	acetylen- powietrze acetylene -air	acetylen- powietrze acetylene -air	- -
skład płomienia: flame stoichiometry: s – stechiometryczny s – stoichiometric r – redukujący r – reducing	s	s	s	s	r	s	-
prąd lampy, mA lamp current, mA	4	8	8	7	10	12	8
czas integracji, s integration time, s	3	3	3	3	3	3	-

ETAAS – absorpcyjna spektrometria atomowa z atomizacją elektrotermiczną
atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization

FAAS – płomieniowa absorpcyjna spektrometria atomowa
flame atomic absorption spectrometry

EMISJA METALI ZWIĄZANA Z PROCESEM SPALANIA PALIW KOMUNIKACYJNYCH

Uwzględniając wyjaśnienia przedstawione w opisie dotyczącym wskaźników emisji, wielkość emisji ołowiu związaną ze spalaniem benzyny oblicza się ze wzorów:

$$\text{emisja Pb}_{\text{og}} = 0,75 \sum S_{\text{Pb}} Z$$

$$\text{emisja Pb}_{\text{pow}} = 0,25 \sum S_{\text{Pb}} Z$$

gdzie: S_{Pb} – stężenie ołowiu w paliwie, Z – ilość zużytego paliwa.

W przypadku pozostałych badanych metali (Me) wielkość emisji jest prostym iloczynem zawartości danego metalu w paliwie S_{Me} i ilości zużytego paliwa

$$\text{emisja Me} = S_{Me} Z$$

WYNIKI I DYSKUSJA

Oznaczenia metali na poziomie mg/kg i niższym, w obecności substancji organicznych lub gdy oznaczane składniki są substancjami organicznymi, należą do trudnych zadań analitycznych. Sygnał oznaczanego metalu może zależeć od właściwości fizycznych i charakteru chemicznego organicznych składników roztworu pomiarowego [7, 9]. Stwarza to trudności wzorcowania i może być podstawą kwestionowania dokładności analizy. W przypadku oznaczeń na wyższym poziomie zawartości analitów dobrym rozwiązaniem może być mineralizacja, która pozwala na usunięcie głównych składników matrycy i przeprowadzenie badanych metali w dobrze zdefiniowane formy nieorganiczne rozpuszczone w roztworze wodnym [19]. Z analizy danych literaturowych [1, 12] i doświadczeń własnych OBR PR [8, 9, 11] wynika jednak, że przy stosowaniu metod mineralizacji otrzymywane są stosunkowo wysokie granice wykrywalności. Tak jest zarówno w przypadku mineralizacji w układzie otwartym, kiedy zanieczyszczenie powietrza laboratorium powoduje podwyższenie poziomu ślepej próby, jak i w przypadku mineralizacji w układzie zamkniętym. W tym drugim przypadku, ze względu na wydzielanie się dużej ilości gazów, produktów spalania próbki, istnieje konieczność – ze względów bezpieczeństwa – znacznego zmniejszenia odważki, co powoduje rozcieńczanie analitu w roztworze pomiarowym.

W niniejszej pracy spodziewano się, że większość badanych metali wystąpi w paliwach w niskich stężeniach, dlatego zaproponowano sposób przygotowania próbek do analizy umożliwiający minimalizację wartości i rozrzutu ślepej próby i osiągnięcie jak najniższych granic wykrywalności. Sposób ten polegał na przygotowywaniu roztworu próbki paliwa w rozpuszczalniku organicznym, którym był hydrorafinat frakcji z destylacji atmosferycznej o zakresie temperatur wrzenia 150–250°C. Współczynnik rozcieńczenia był równy 1:5 m:v. Rozcieńczenie stosowano w celu ujednoczenia warunków transportu, nebulizacji i atomizacji różnych próbek mających różne właściwości fizyko-chemiczne. Umożliwiało to kalibrację za pomocą krzywej wzorcowej, mimo różnej matrycy próbek. Dokładność analizy kontrolowano przez badania odzysku wzorca Conostan. W dobranych warunkach analizy nie stwierdzono znaczącego wpływu matrycy naftowej na wyniki oznaczeń stężeń metali. Wykonując oznaczenia metali w roztworach organicznych za pomocą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją płomieniową uzyskano następujące granice wykrywalności: Cu – 0,3 mg/kg, Zn i Cd – 0,1 mg/kg, Pb – 1,0 mg/kg, Cr i Ni – 0,5 mg/kg. Do oznaczeń As zastosowano metodę bardziej czułą – z atomizacją elektrotermiczną. Otrzymana granica wykrywalności As była równa 0,005 mg/kg.

Przedstawione dalej wyniki analiz stężeń metali dotyczyły prób paliw zebranych w 20 stacjach paliw w roku 1999. Zestawienie stacji paliw z których pochodziły analizowane próby przedstawiono w tabeli 4. Numery stacji paliw zamieszczone w kolumnie 1 tabeli 4 odpowiadają numerom prób w tabelach 5 i 6, w których zestawiono wyniki oznaczeń stężeń metali.

Tabela 4. Nazwa i lokalizacja stacji paliw w których pobrano analizowane próbki paliw
Name and place of fuel stations where analysed fuel samples were collected

nr	nazwa stacji paliw name of fuel station	miejsce poboru próby sample collection place
1	Rafineria Jasło	Rafineria Jasło Jasło Refinery
2	Glimar	okolice Jasła near Jasło
3	CPN	Brzostek
4	Petrochemia Płock	okolice Tarnowa near Tarnow
5	Slovnaft	Woszczycy
6	Minkus	Łaziska
7	Texaco	Czechowice
8	Rafineria Gdańsk	Tarnów
9	Shell	Katowice
10	DEA	Katowice
11	Statoil	Chorzów
12	CPN	Chorzów
13	BP	Bytom
14	Petrochemia Płock	Bytom
15	Esso	Bytom
16	Jet	Bytom
17	Aral	Bytom
18	Rafineria Czechowice	Pszczyna
19	Preem	Łódź
20	Rafineria Gdańsk	Łódź

W tabeli 5 przedstawiono uzyskane wyniki oznaczeń stężeń ołowiu. Spośród metali zawartych w paliwach, polskie prawodawstwo limituje jedynie zawartość ołowiu [14–16]. W benzynach etylizowanych, zawartość ołowiu powinna mieścić się w zakresie od 50 do 150 mg/dm³, zaś w benzynach bezołowiowych normowana jest górna granica zawartości, wynosząca 13 mg/dm³ u dystrybutora. Przeliczenie tych wartości stężeń na jednostki masy daje następujące wartości stężeń normowych [mg Pb/kg paliwa]: benzyny etylizowane – od 66,7 do 200; benzyna bezołowiowa – nie więcej niż 17,3. Porównując wartości dopuszczalnych stężeń ołowiu w benzynach z wynikami oznaczeń Pb przedstawionymi w tabeli 5 można stwierdzić, że w benzynie etylizowanej rozrzut wartości stężeń ołowiu był znaczny, gdyż zawierał się w zakresie od 3,3 do 262 mg/kg; obie te wartości skrajne wskazują, że zawartość ołowiu w badanej benzynie etylizowanej była w niektórych przypadkach poza dopuszczalnymi limitami. Stwierdzono przypadki zarówno zbyt dużych jak i zbyt małych zawartości ołowiu. Wyznaczone wartości określające zawartość Pb cechowały się dużym rozproszeniem. Wartość względnego odchylenia standardowego, która określa rozrzut od wartości średniej, wynosiła dla uzyskanych wartości 61%. Tak duży rozrzut wskazuje, że nie było uzasadnione wyznaczanie średniego stężenia ołowiu dla badanych prób etyliny. Dla określania emisji ołowiu wyznaczanej na podstawie ilości zużytej benzyny przyjęto, że jako średnią zawartości tego metalu w etylinie uzna się obowiązującą w Polsce dopuszczalną zawartość ołowiu, wynoszącą 150 mg Pb w 1 dm³ etyliny.

Tabela 5. Wyniki oznaczeń stężeń ołowiu w badanych paliwach [mg/kg]
Pb concentrations in tested fuels [mg/kg]

numer próbki number of sample	benzyna bezołowiowa unleaded petrol B95	benzyna bezołowiowa unleaded petrol B98	benzyna etylizowana leaded petrol
1	<1,0	<1,0	262
2	<1,0	<1,0	8,8
3	1,2	2,3	105
4	1,5	9,2	143
5	<1,0	<1,0	3,3
6	<1,0	<1,0	152
7	<1,0	<1,0	119
8	<1,0	<1,0	156
9	<1,0	<1,0	124
10	<1,0	<1,0	143
11	<1,0	<1,0	154
12	<1,0	1,4	142
13	<1,0	<1,0	3,9
14	10	<1,0	47
15	<1,0	<1,0	147
16	1,2	<1,0	118
17	<1,0	1,2	124
18	<1,0	<1,0	189
19	<1,0	<1,0	5,0
20	<1,0	1,4	89

W odniesieniu do zawartości ołowiu w benzynie bezołowiowej dane w tabeli 5 wskazują, że w żadnej z badanych próbek paliw zawartość tego metalu nie przekroczyła dopuszczalnego górnego poziomu uznanego jako norma dla benzyny bezołowiowej. Na podstawie wyznaczonych poziomów stężeń ołowiu przyjęto, że jako średnia zawartość ołowiu w tym rodzaju benzyny przyjęta będzie obowiązującą w Polsce dopuszczalna zawartość ołowiu, wynoszącą 13 mg Pb w 1 dm³ benzyny bezołowiowej. Tę właśnie wartość przyjęto do obliczenia emisji ołowiu.

W przypadku wszystkich analizowanych prób oleju napędowego zawartość ołowiu była niższa od granicy oznaczalności, wobec czego pominięto emisję ołowiu związaną z użytkowaniem oleju napędowego.

Wartości wyznaczonych zawartości arsenu w badanych paliwach przedstawiono w tabeli 6. Badaniom na zawartość tego pierwiastka poddano jedynie benzynę bezołowiową B98 i olej napędowy. Ograniczono się do analiz następujących próbek: 3, 4, 8, 9, 11 i 13. Wymienione numery próbek odpowiadają numerom stacji dystrybucji paliw według zestawienia przedstawionego w tabeli 4. Dane w tabeli 6 wskazują, że w większości badanych próbek benzyny bezołowiowej i oleju napędowego wartość stężeń tego pierwiastka była niższa lub równa 0,005 mg As/kg paliwa. Tak niskie zawartości arsenu uzasadniają pomijanie emisji tego metalu jako rezultatu użytkowania benzyn i oleju napędowego.

Tabela 6. Wyniki oznaczeń stężeń arsenu w badanych paliwach [mg/kg]
As concentrations in tested fuels [mg/kg]

rodzaj paliwa kind of fuel	stężenie As As concentrations [mg/kg]	nr próbek ¹⁾ sample no. ¹⁾
benzyna bezołowiowa B98 unleaded petrol B98	0,005 < 0,005	3 4, 8, 9, 11, 12
olej napędowy diesel oil	0,01 0,008 < 0,005	3 4 8, 9, 11, 12

¹⁾ odpowiada numerowi stacji paliw w tab. 4
refers to fuel station number in tab. 4

Uzyskane wyniki oznaczeń zawartości innych, poza ołowiem i arsenem, badanych metali wykazały, że ich zawartość nie przekroczyła poziomów wykrywalności stosowanych metod analitycznych. Tym samym uzyskane dane pomiarowe pozwoliły stwierdzić, że:

- w przypadku oznaczeń Zn i Cd, we wszystkich analizowanych próbkach badanych paliw stężenia tych metali nie przekroczyły stosunkowo niskiego poziomu wykrywalności metody oznaczeń, wynoszącego dla tych metali 0,1 mg/kg paliwa;
- w przypadku oznaczeń Cr i Ni, we wszystkich analizowanych próbkach badanych paliw stężenia tych metali nie przekroczyły wartości 0,5 mg każdego z tych metali w kilogramie paliwa; w przypadku Cu wartość stężenia nie przekroczyła wartości 0,3 mg/kg.

Uwzględniając powyższe ustalenia wynikające z przeprowadzonych analiz oraz biorąc pod uwagę istniejące w literaturze fachowej zawartości metali charakteryzujące paliwa stosowane w krajach zachodnich [2, 13], w tabeli 7 zestawiono wartości proponowanych wskaźników emisji metali ciężkich dotyczących użytkowania paliw komunikacyjnych.

W przypadku Cu wykonane badania pozwoliły znacznie skorygować wartości wskaźników emisji podawane w literaturze fachowej (patrz tabela 1). W świetle wykonanych badań proponuje się przyjęcie wartości wskaźników emisji Cu odpowiadającym poziomowi wykrywalności zastosowanej metody oznaczeń. Należy jednocześnie zwrócić uwagę, że podane w tabeli 7 wartości wskaźników emisji Cu traktować należy jako wartości maksymalne. Podobna uwaga dotyczy podanych w tabeli 7

Tabela 7. Wyznaczone wartości wskaźników emisji metali związane z użytkowaniem paliw komunikacyjnych
Determined values of metal emission factors for traffic fuels consumption processes

	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	As
wartość wskaźnika emisji [mg/kg paliwa] emission factor value [mg/kg fuel]							
etylina leaded petrol	0,0	0,5	0,3	0,5	50	0,0	0,0
benzyna bezołowiowa unleaded petrol	0,0	0,5	0,3	0,5	5,0	0,0	0,0
olej napędowy diesel oil	0,05	0,0	0,3	0,5	0,0	0,0	0,0

wartości dotyczących Cr i Ni. W przypadku Ni wyniki badań pozwoliły zredukować przedstawioną w tabeli 1 wartość wskaźnika emisji Ni ze spalania oleju napędowego aż 10 razy.

KRAJOWA EMISJA METALI CIĘŻKICH DO POWIETRZA ZE ŹRÓDEŁ KOMUNIKACYJNYCH

Wielkość krajowej emisji metali, dla których wyznaczono wartości wskaźników emisji (Tab. 7), określono uwzględniając zużycie paliw komunikacyjnych w roku 1999. Na podstawie danych GUS [3] dotyczących bilansu energii w transporcie, określono krajowe zużycie paliw w tym okresie które wynosiło [10^3 Mg]: benzyny – 5743, oleju napędowego – 6019. W celu obliczenia emisji ołowiu, z uwagi na różną zawartość tego metalu w etylinie i benzynie bezołowiowej, oddzielnie należało uwzględnić ilości tych dwu rodzajów benzyn. Dane na ten temat uzyskano z Instytutu Technologii Nafty w Krakowie. Według uzyskanej informacji, w roku 1999 udział benzyny bezołowiowej w krajowym zużyciu benzyn wynosił 79%.

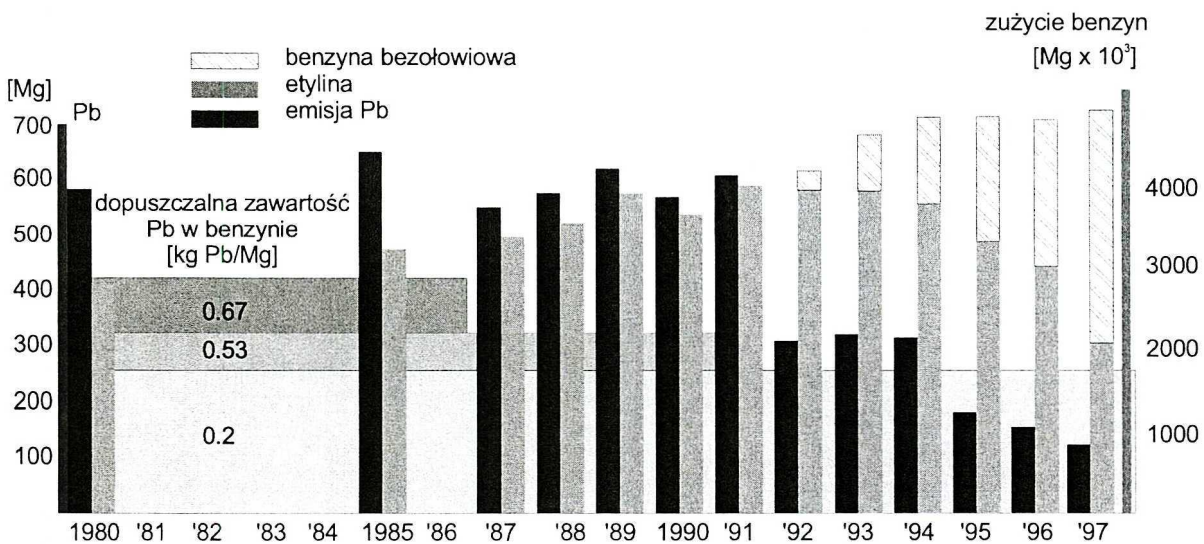
Emisję ołowiu do powietrza wyznaczono wykorzystując dane o zużyciu etyliny i benzyny bezołowiowej oraz wartości wskaźników emisji przedstawione w tabeli 7. W roku 1999 łączna emisja ołowiu (Pb_{og}) ze środków transportu wynosiła 237,6 Mg. Jak wyjaśniono to w „Materiałach i metodach” często w bilansach krajowej emisji wyróżnia się ołów Pb_{pow} , który emitowany z pojazdów podlega transportowi w powietrzu na dalsze odległości. W roku 1999 krajowa emisja Pb_{pow} wynosiła 79,2 Mg.

Identycznie wyznaczone wielkości krajowej emisji Pb_{pow} ze spalania benzyn w latach 1980–1997 przedstawiono na rysunku 1, uwzględniając zmieniającą się w tych latach dopuszczalną zawartość ołowiu w benzynie, wielkości jej zużycia w poszczególnych latach oraz zwiększający się od roku 1992 udział benzyny bezołowiowej na polskim rynku paliw. Informacje na ten temat zaznaczone są na omawianym rysunku. Widać w jak wyraźny sposób, na zmianę emisji ołowiu, wpłynęły decyzje o obniżeniu od roku 1986 i 1991 dopuszczalnej zawartości ołowiu w benzynach. Można również zauważyć jak istotny wpływ na obniżenie emisji ołowiu miał zwiększający się udział benzyny bezołowiowej, który w poszczególnych latach wynosił: 1992 – 5%, 1993 – 15%, 1994 – 22%, 1995 – 31%, 1996 – 40% i 1997 – 56%.

Zmianę emisji ołowiu, którego źródłem było spalanie benzyny, w stosunku do ogólnego krajowego ładunku ołowiu emitowanego do powietrza z obszaru Polski przedstawiono na rysunku 2. Dane przedstawione na rysunku uwzględniają krajowy ładunek Pb_{pow} , czyli ołowiu pochodzącego ze spalania benzyny i podlegającego transportowi w powietrzu na dalsze odległości. Dane o krajowych rocznych ładunkach Pb emitowanego do powietrza pochodzą z obliczeń Hławiczki [5, 6], które to dane wykorzystywane są w oficjalnych statystykach krajowych publikowanych w wydawnictwach GUS. W roku 1985 udział Pb_{pow} w krajowej emisji Pb wynosił 31% i wzrastał osiągając w 1991 roku 46%. W latach następnych udział ten zmniejszał się osiągając w roku 1994 poziom 21%, aby w roku 1999 spaść do poziomu nieco ponad 11%. Rozpatrując emisję Pb_{og} , czyli całej masy ołowiu, który opuścił rurę wydechową pojazdu,

w roku 1999 udział jego emisji w sumarycznej emisji krajowej ołowiu do powietrza z obszaru Polski wyniósł 34%.

Dane przedstawione w tabeli 7 pozwoliły wyznaczyć imię, poza ołowiem, ładunki metali ciężkich emitowanych do powietrza jako efekt spalania paliw komunikacyjnych. Ładunki te, odniesione do zużycia benzyn i oleju napędowego w roku 1999 przedstawiono



Rys. 1. Emisja Pb ze środków transportowych w Polsce w latach 1980–1997 uwzględniająca zmiany dopuszczalnej zawartości Pb w benzynie i udział benzyny bezołowiowej na krajowym rynku paliw
 Pb emission from traffic fuels in Poland in years 1980–1997 considering changes of allowable Pb concentration in petrol and proportion of unleaded petrol on Polish fuel market

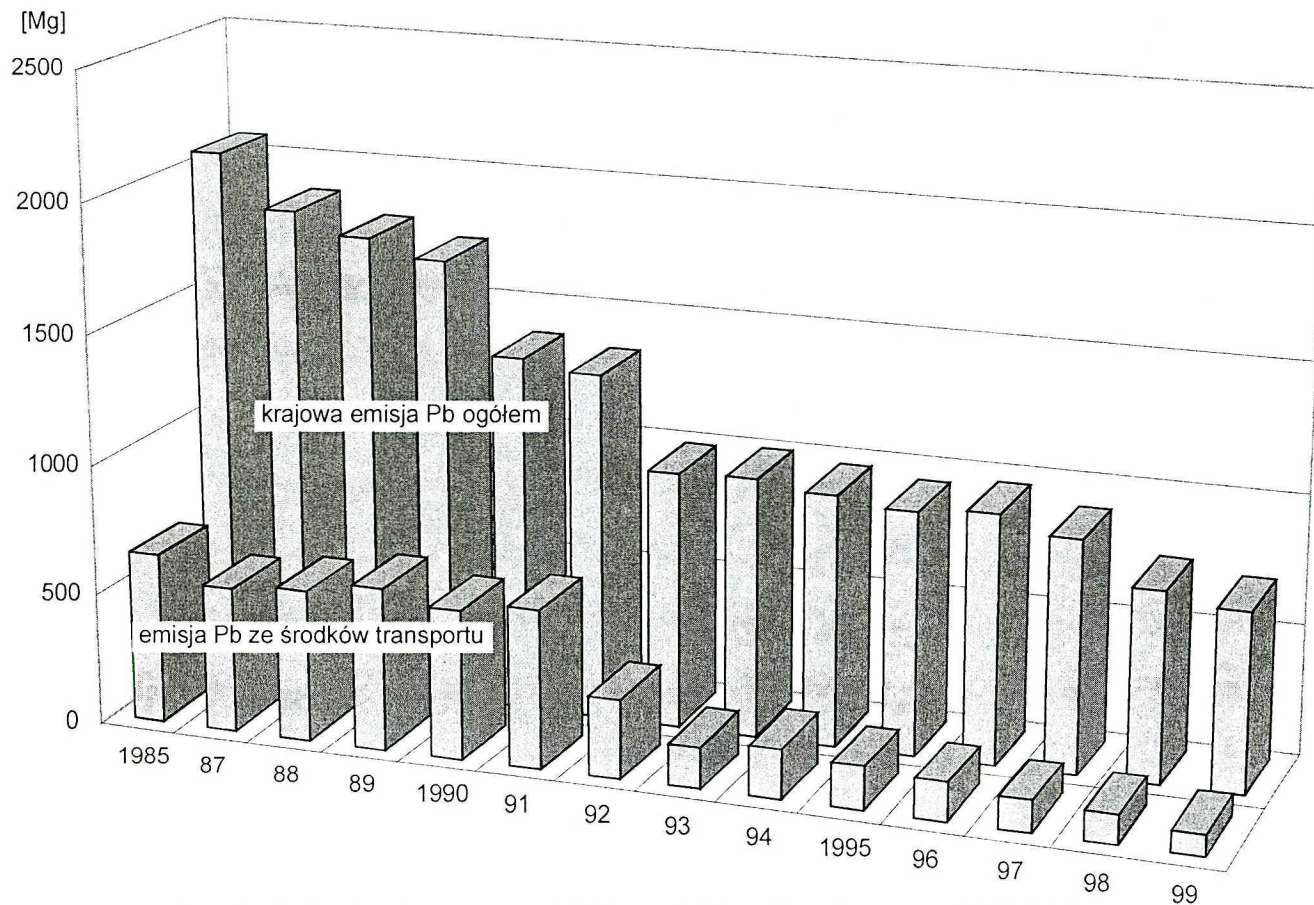
w tabeli 8. Dane wskazują, że spośród rozpatrywanych metali nikiel emitowany był w największych ilościach. Emisja tego metalu ze środków transportowych wynosiła prawie 6 Mg. Wielkość ta, odniesiona do ogólnej ilości niklu emitowanego do powietrza z obszaru Polski w 1999 roku, stanowiła około 2% łącznej masy niklu emitowanego do powietrza ze wszystkich rodzajów źródeł w Polsce. W przypadku Cd, Cr i Cu udziały emisji tych metali pochodzące ze spalania paliw komunikacyjnych wynosiły odpowiednio 0,5%, 3% i 0,8% ogólnej emisji krajowej tych metali.

Tabela 8. Emisja Cd, Cr, Cu i Ni ze spalania paliw komunikacyjnych w Polsce w roku 1999
Cd, Cr, Cu and Ni emission from traffic fuels consumption in Poland in 1999

emisja wynikająca ze zużycia: emission from consumption of:	Cd	Cr	Cu	Ni
etyliny leaded petrol	0,0	596	358	596
benzyny bezołowiowej unleaded petrol	0,0	2275	1365	2275
oleju napędowego diesel oil	301	0,0	1806	3010
suma emisji sum of emission	301	2871	529	5881

WNIOSKI

1. Z uwagi na niskie stężenia metali oznaczanych w paliwach zastosowano oryginalny sposób preparacji prób umożliwiający minimalizację wartości i rozrzutu ślepej próby i osiągnięcie niskich granic wykrywalności. Sposób ten polegał na przygotowywaniu roztworu próbki paliwa w rozpuszczalniku organicznym, którym był hydrorafinat frakcji z destylacji atmosferycznej o zakresie temperatur wrzenia 150–250°C. Współczynnik rozcieńczenia był równy 1:5 m:v. Rozcieńczenie stosowano w celu ujednoczenia warunków transportu, nebulizacji i atomizacji różnych próbek (o różnych właściwościach fizyko-chemicznych), tak, aby możliwa była kalibracja za pomocą krzywej wzorcowej.
2. W przebadanych próbkach paliw, pochodzących z 20 stacji benzynowych zaopatrywanych w paliwo różnego pochodzenia, nie stwierdzono żadnych prawidłowości jeśli chodzi o zawartości badanych metali ciężkich. Zawartość ołowiu w badanych próbkach benzyny etylizowanej wahała się w granicach od 3,3 do 262 mg Pb/kg paliwa. W próbkach benzyny bezołowiowej najwyższa zawartość tego metalu wynosiła 9,2 mg/kg; w większości próbek badanej benzyny bezołowiowej zawartość Pb nie przekraczała poziomu wykrywalności wynoszącego 1 mg w 1 kg paliwa.
3. W większości badanych próbek benzyny bezołowiowej i oleju napędowego wartość stężeń arsenu była niższa lub równa 0,005 mg As/kg paliwa. Tak niskie zawartości tego metalu uzasadniają pomijanie emisji As do powietrza, jako zanieczyszczenia mającego związek z użytkowaniem benzyn i oleju napędowego.



Rys. 2. Emisja Pb ze środków transportowych i krajowa emisja Pb ogółem w Polsce w latach 1985–1999
 Pb emission from traffic vs. total Pb emission in Poland in years 1985–1999

4. Badania zawartości Zn, Cd, Cr, Ni i Cu w benzynach i oleju napędowym wykazały, że zastosowane metody analityczne nie dały możliwości wyznaczenia bezwzględnych zawartości tych metali. Stwierdzono, że stężenia tych metali nie były wyższe niż [mg/kg paliwa]: Cu – 0,3; Zn i Cd – 0,1; Pb – 1,0; Cr i Ni – 0,5.
5. Na podstawie uzyskanych danych określono wielkość krajowej emisji ołowiu do powietrza ze źródeł komunikacyjnych w latach 1980–1999. W roku 1999 emisja Pb_{og}, czyli ołowiu który opuścił rurę wydechową pojazdów, wyniosła 237,6 Mg, co stanowiło 34% sumarycznej emisji ołowiu do powietrza z obszaru Polski. Emisja Pb_{pow}, czyli ołowiu przenieszonego w powietrzu na dalsze odległości, wyniosła 79,2 Mg.
6. Krajowa emisja Cd, Cr, Cu i Ni, będąca rezultatem użytkowania paliw komunikacyjnych, w 1999 roku wynosiła odpowiednio [Mg]: 0,3; 2,9; 3,5 i 5,9. W odniesieniu do całkowitego krajowego ładunku tych metali emitowanych do powietrza z obszaru Polski były to udziały w zakresie od 0,5% (w przypadku Cd) do 3% (Cr).

LITERATURA

- [1] Bettlinelli M., S. Spezia, U. Baroni, G. Bizzarri: *Determination of trace elements in fuel oils by inductively coupled plasma mass spectrometry after acid mineralization of the sample in a microwave oven*, J. Anal. At. Spectrom., **19**, 555–560 (1995).
- [2] European Environment Agency, *Atmospheric emission inventory guidebook*, Report nr 30, vol. 2, Copenhagen 1999.
- [3] *Gospodarka paliwowo-energetyczna*, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2000.
- [4] Hławiczka S., M. Cenowski: *Inwentaryzacja emisji metali ciężkich do powietrza z obszaru Polski na potrzeby krajowe i zobowiązań międzynarodowych*, raport IETU, Katowice 1997.
- [5] Hławiczka S.: *Ocena emisji metali ciężkich do powietrza z obszaru Polski. II. Emisje w latach 1980–1995*, Archiwum Ochrony Środowiska, **4**, 91–108 (1998).
- [6] Hławiczka S.: *Prognoza krajowej emisji metali ciężkich do powietrza w perspektywie roku 2010*, Problemy Ekologii, **4**, 131–135 (1999).
- [7] Karwowska R., R. Bułska, A. Hulaniccki: *Some sources of errors in atomic absorption spectroscopy with electrothermal atomization of samples in organic solvents*, Chem. Anal., **25**, 1043–1051 (1980).
- [8] Kowalewska Z.: *Zastosowanie absorpcyjnej spektrometrii atomowej w przemyśle naftowym*, praca doktorska, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, Warszawa 1999.
- [9] Kowalewska Z., E. Bułska, A. Hulaniccki: *Organic palladium and palladium-magnesium chemical modifiers in direct determination of lead in fractions from distillation of crude oil by electrothermal atomic absorption analysis*, Spectrochim. Acta Part B, **54**, 835–843 (1999).
- [10] Kowalewska Z.: *Oznaczanie zawartości metali i pierwiastków śladowych w produktach z instalacji HOG*, raport OBR PR, Płock 1999.
- [11] Kowalewska Z.: *Chemical modification in electrothermal atomic absorption spectrometry determination of nickel and vanadium in organic solutions of oil petroleum fractions*, Proc. of 4th European Furnace Symposium: *Contemporary state, development and applications of spectroscopy methods*, Podbanske, Słowacja, 12–16.06.2000.
- [12] Krivan V., B. Koch: *Determination of Ca, Cu, Fe, K, Mn, and Si in polyimides for microelectronics by electrothermal atomic absorption spectrometry involving sample dissolution in organic solvents*, Anal. Chem., **67**, 3148–3153 (1995).
- [13] Most P. F., C. Veldt: *Emission factors manual PARCOM-ATMOS*, TNO report 92–125, 1992.
- [14] PN-92, C-96025/04, *Przetwory naftowe. Benzyny silnikowe. Etylina 94*.
- [15] PN-92, C-96025/06, *Przetwory naftowe. Benzyny silnikowe. Benzyna bezołowiowa Eurosuper 95*.

- [16] PN-92, C-96025/05, *Przetwory naftowe. Benzyny silnikowe. Etylina 98.*
- [17] PN-92, C-045195, *Oznaczanie ołowiu w benzynach metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej.*
- [18] Rosa P. L., S. K. Ribeiro: *Avoiding emissions of CO₂ through the use of fuels derived from sugar cane*, *Ambio*, **6**, 465–470 (1998).
- [19] Welz B., M. Sperling: *Atomic absorption spectrometry*, Wiley-VCH, Weinheim 1999.

Wpłynęło: 18 maja 2001, zaakceptowano do druku 28 sierpnia 2001.