

ISSN 1561-8323 (Print)
ISSN 2524-2431 (Online)

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ
TECHNICAL SCIENCES

УДК 536.46:533.6
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2018-62-3-341-346>

Поступило в редакцию 27.11.2017
Received 27.11.2017

М. С. Ассад, В. В. Грушевский, академик О. Г. Пенязков, И. Н. Тарасенко

*Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Республика Беларусь*

**ВЫБРОСЫ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ
В ПРОДУКТАХ СГОРАНИЯ АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ**

Аннотация. Методом газовой хроматографии исследованы концентрации 16 полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в продуктах сгорания бензина, выбрасываемых в атмосферу двигателями внутреннего сгорания (ДВС). Определены концентрации ПАУ в пробах отработавших газов, отбираемых после каталитического нейтрализатора, при работе ДВС на пяти режимах: режим холостого хода, режим повышенных оборотов, режим нагрузки, режим холодного запуска ДВС (прогрев двигателя) и переходный режим. Установлено влияние октанового числа бензина с использованием бензинов марок АИ-92, АИ-95 и АИ-98 на содержание ПАУ в продуктах сгорания. Концентрация наиболее канцерогенного компонента – бенз(а)пирена – в отработавших газах после каталитического нейтрализатора существенно превышает ПДК воздуха рабочей зоны при работе ДВС в режиме нагрузки.

Ключевые слова: двигатель внутреннего сгорания, полициклические ароматические углеводороды, продукты сгорания, октановое число

Для цитирования: Выбросы полициклических ароматических углеводородов в продуктах сгорания автомобильных бензиновых двигателей / М. С. Ассад [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2018. – Т. 62, № 3. – С. 341–346. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2018-62-3-341-346>

Mohamad S. Assad, Vladimir V. Grushevski, Academician Oleg G. Penyazkov, Ilya N. Tarasenko

A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

**EMISSION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS CONTAINED
IN COMBUSTION PRODUCTS OF GASOLINE ENGINES**

Abstract. The concentration of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the gasoline combustion products emitted into the atmosphere by internal combustion engines (ICE) has been measured using the gas chromatography method. The concentrations of PAHs in the exhaust gases sampled behind a catalytic converter has been determined when the ICE operates in five modes: idle mode, high speed mode, load mode, ICE cold start mode (engine warm-up) and transient mode. Using 92 RON, 95 RON and 98 RON gasoline the effect of the octane number of gasoline on the PAHs content in the exhaust gases has been revealed. The concentration of the most carcinogenic component (benzo(a)pyrene) in the exhaust gases behind a catalytic converter significantly exceeds a reference value of benzo(a)pyrene in the atmospheric air established by the WHO and the EU for ICE in the load mode.

Keywords: internal combustion engine, polycyclic aromatic hydrocarbons, combustion products, octane number

For citation: Assad M. S., Grushevski V. V., Penyazkov O. G., Tarasenko I. N. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons contained in combustion products of gasoline engines. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2018, vol. 62, no. 3, pp. 341–346 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2018-62-3-341-346>

Введение. В последние годы значительные усилия направлены на решение одной из наиболее острых экологических проблем, связанных с загрязнением окружающей среды веществами, выбрасываемыми автомобильными двигателями внутреннего сгорания (ДВС). Наиболее опасными для здоровья человека считаются выбросы полициклических ароматических углеводоро-

дов (ПАУ). Эти соединения являются особо токсичными и относятся к первому классу опасности, поскольку многие из них обладают мутагенными, тератогенными и канцерогенными свойствами, т. е. они способны нарушать генетические программы клеток и вызывать раковые заболевания различных органов человека. Наиболее опасными из них являются бенз(β)флуорантен, бенз(j)флуорантен, фенантрен (C₁₄H₁₀) и особенно бенз(α)пирен (C₂₀H₁₂), который будучи относительно стабильным химическим соединением, может долго мигрировать из одного объекта в другой [1].

Несмотря на чрезвычайную опасность канцерогенных веществ класса ПАУ для организма человека и окружающей среды, работ по исследованию их образования и содержания в отработавших газах автомобильных двигателей крайне мало. Опубликованные исследования в основном рассматривают канцерогенные выбросы дизельных двигателей в ограниченных условиях их работы [2–4].

В настоящее время выбросы ПАУ не нормируются в силу малости их концентрации в продуктах сгорания и затрудненности их мониторинга в режиме online при работающем двигателе. Применительно к тепловым двигателям, в частности на наземном, воздушном и водном транспорте, токсичность выхлопных газов контролируется по содержанию CO, CH_x, NO и твердых частиц, на которые установлены нормы различными международными экологическими стандартами (EURO-1...EURO-6, EPA10, Post NLT и др.). Содержание ПАУ в выхлопных газах ДВС зависит от многих факторов: типа ДВС, режима его работы и состава топлива. Настоящая работа посвящена количественному анализу канцерогенных веществ класса ПАУ в выхлопных газах автомобильного бензинового двигателя, работающего на пяти режимах: режим холостого хода ($n = 750 \text{ мин}^{-1}$), режим повышенных оборотов ($n = 4000 \text{ мин}^{-1}$), режим нагрузки ($n = 3920\text{--}4320 \text{ мин}^{-1}$), режим холодного запуска ДВС (прогрев двигателя) и переходный режим (многократное резкое повышение оборотов двигателя с $n_{\text{min}} = 750 \text{ мин}^{-1}$ до $n_{\text{max}} = 5600 \text{ мин}^{-1}$ и обратно). Эти соединения, как правило, имеют пренебрежимо малую концентрацию и требуют специальных методов для их обнаружения. В настоящей работе для этого использовались методы газовой хроматографии и масс-спектрометрии. Определены концентрации 16 соединений класса ПАУ в газовых пробах, взятых до и после пропускания продуктов сгорания через каталитический нейтрализатор, который входит в заводскую комплектацию автомобиля. В качестве топлива использовался бензин трех марок АИ-92, АИ-95 и АИ-98.

Экспериментальная установка и методика исследования. Исследования проводились на экспериментальном стенде, разработанном на базе четырехтактного четырехцилиндрового бензинового двигателя HONDA D15B2 с распределенным впрыском топлива. Стенд был дополни-

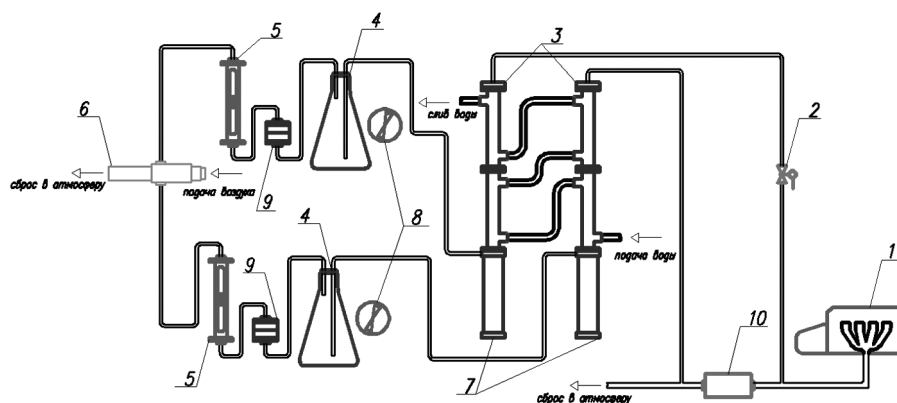


Рис. 1. Принципиальная схема системы отбора проб ПАУ из выхлопной трубы двигателя до и после каталитического нейтрализатора: 1 – двигатель внутреннего сгорания; 2 – запорный кран; 3 – влагоотделители; 4 – колбы; 5 – ротаметр; 6 – струйный насос (эжектор); 7 – резервуары для сбора и слива конденсата; 8 – вентиляторы; 9 – ловушка с сорбентом; 10 – каталитический нейтрализатор

Fig. 1. Schematic diagram of the selection system of PAHs samples from the exhaust pipe engine in front of and behind the catalytic converter: 1 – internal combustion engine; 2 – stop valve; 3 – moisture separators; 4 – flasks; 5 – rotameter; 6 – jet pump (ejector); 7 – condensate collection and discharge tanks; 8 – fans; 9 – sorbent trap; 10 – catalytic converter

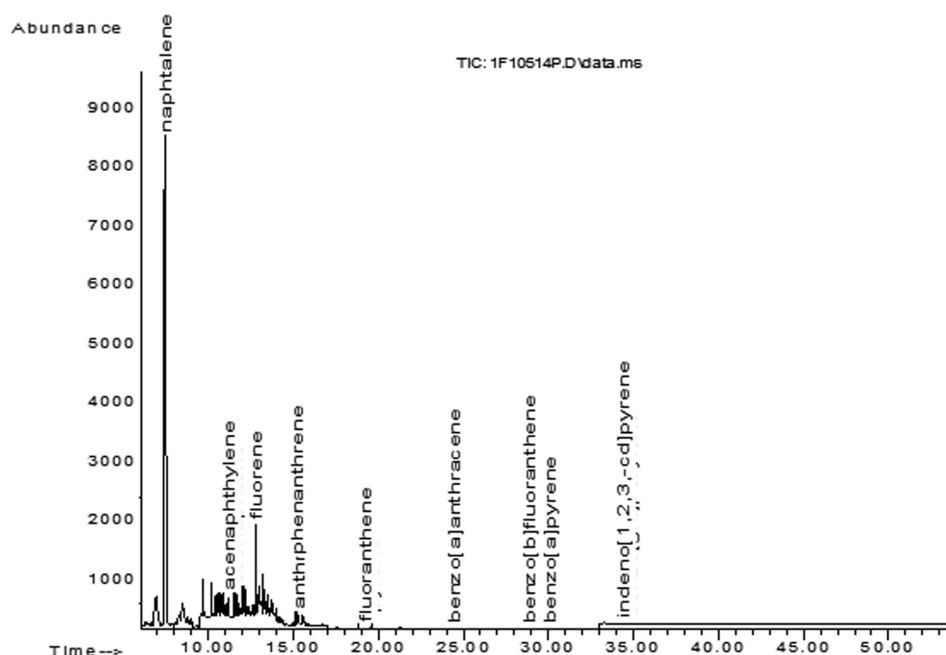


Рис. 2. Хроматограмма ПАУ при работе двигателя в режиме холостого хода с частотой вращения коленчатого вала $n = 750 \text{ мин}^{-1}$

Fig. 2. PAHs chromatogram in the engine operating in the idle mode with a crankshaft rotation frequency of $n = 750 \text{ min}^{-1}$

тельно оборудован специальной системой отбора проб отработавших газов, схематично показанной на рис. 1. Хроматографический анализ проводился в соответствии с US Compendium Method TO-13A и его национальным аналогом, представляющим государственный стандарт Республики Беларусь СТБ 17.13.05-03–2008/ISO11338-1:2003 «Охрана окружающей среды и природопользование. Мониторинг окружающей среды. Выбросы от стационарных источников. Определение полициклических ароматических углеводородов в газах и на частицах. Часть 1. Отбор проб» и «Часть 2. Подготовка проб, очистка и определение». ПАУ были отделены от выхлопных газов с помощью специальной сорбентсодержащей ловушки, входящей в состав системы отбора газов. Затем образец экстрагировали из сорбента дихлорметаном и анализировали с применением газового хроматографа Agilent Technologies 7890A и масс-спектрометрического детектора Agilent Technologies 5975C. На рис. 2 показана хроматограмма для 16 ПАУ, полученная с использованием методов газовой хроматографии и масс-спектрометрии для ДВС, работающего на бензине АИ-92 в режиме холостого хода при $n = 750 \text{ мин}^{-1}$. Отбор проб осуществлен после пропускания продуктов сгорания через каталитический нейтрализатор.

Результаты и их обсуждение. Измеренные концентрации ПАУ в образцах продуктов сгорания бензина после каталитического нейтрализатора при работе двигателя в режимах холостого хода, повышенных оборотов, нагрузки и в переходном режиме представлены на рис. 3. В этих пробах обнаружены канцерогенные вещества бенз(а)пирен и бенз(а)антрацен, содержание которых во много раз выше допустимых значений, установленных Всемирной организацией здравоохранения ($0,12 \text{ нг/м}^3$) и Европейским агентством по окружающей среде (1 нг/м^3) для атмосферного воздуха населенных пунктов [5; 6].

Анализ полученных результатов показывает, что концентрация наиболее токсичного вещества бенз(а)пирена в выхлопных газах после каталитического нейтрализатора при работе двигателя в режиме холостого хода (рис. 3, *a*) на бензине марки АИ-92 определена на уровне $0,28 \text{ мкг/м}^3$, что в сотни раз превышает допустимую концентрацию этого вещества, установленную Всемирной организацией здравоохранения (ВОЗ) и Европейским агентством по окружающей среде (ЕС). В случае, когда ДВС работает в режимах нагрузки (рис. 3, *b*) и повышенных оборотов (рис. 3, *c*), содержание бенз(а)пирена в выхлопных газах после каталитического нейтрализатора

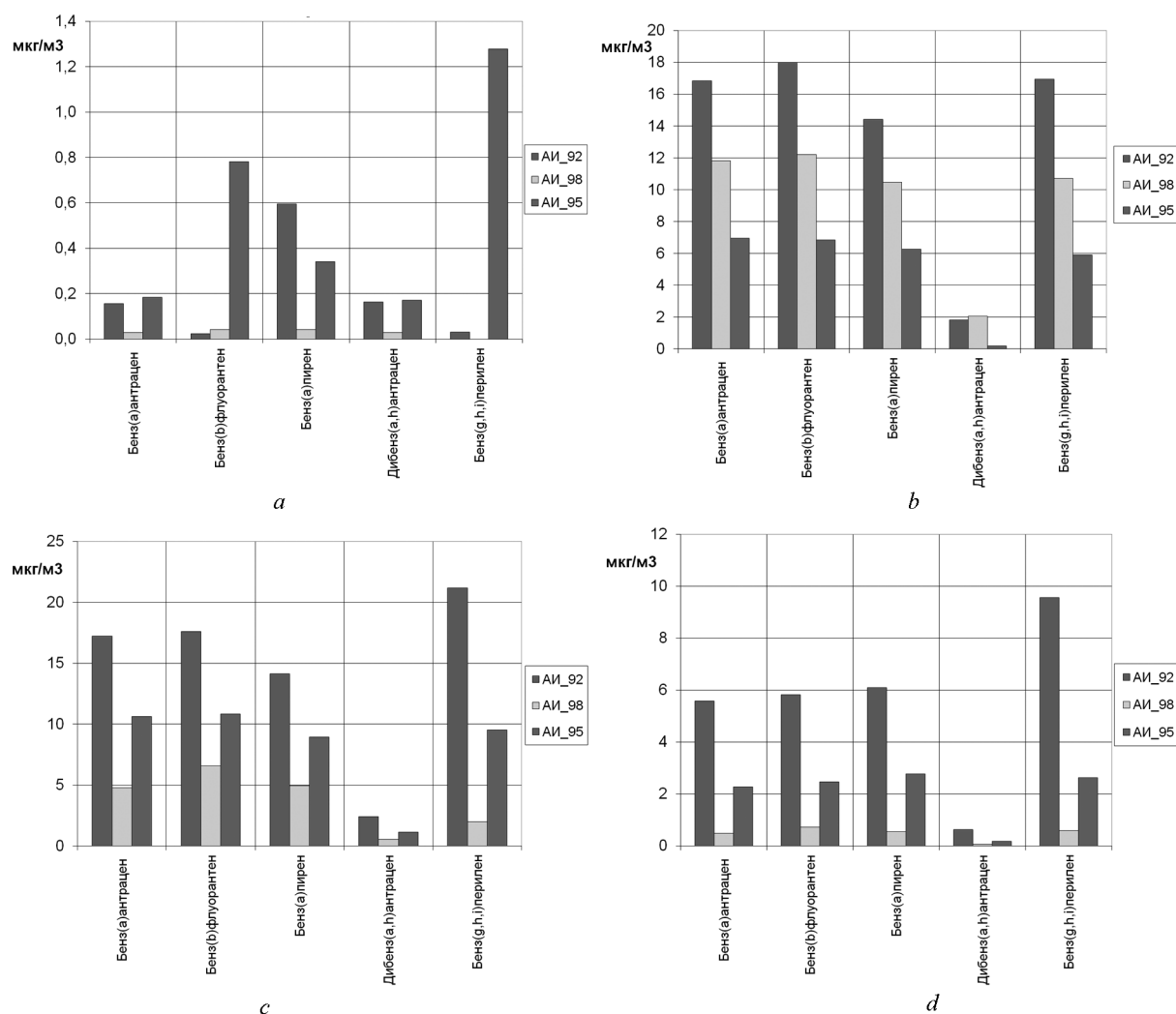


Рис. 3. Концентрации ПАУ в отработавших газах после каталитического нейтрализатора при работе ДВС в режимах: *a* – холостой ход, *b* – нагрузка, *c* – повышенные обороты, *d* – переходный режим

Fig. 3. RAHs concentration in the exhausted gases behind the catalytic converter during the ICE operation in the following modes: *a* – idle, *b* – load, *c* – increased rotations, *d* – transient

существенно превышает допустимые значения для всех трех используемых бензинов: концентрация бенз(а)пирена составила в режиме нагрузки 24,41, 24,69 и 16,26 мкг/м³, а в режиме повышенных оборотов 14,14, 4,97, 8,96 мкг/м³ соответственно для АИ-92, АИ-98 и АИ-95. Концентрация ПАУ в выхлопных газах, прошедших через каталитический нейтрализатор двигателя, работающего в этом режиме, была снижена в целом на 20–50 % по сравнению с пробами перед каталитическим нейтрализатором. Например, концентрация бенз(а)пирена в выхлопных газах после каталитического нейтрализатора составляла 14,41, 10,47 и 6,25 мкг/м³ соответственно для бензинов АИ-92, АИ-98 и АИ-95.

Работа двигателя в переходном режиме (рис. 3, *d*) характеризуется значительным выделением бенз(а)пирена, содержание которого в отработавших газах после каталитического нейтрализатора составляет 6,09, 0,54 и 2,77 мкг/м³ при сжигании бензинов АИ-92, АИ-98 и АИ-95 соответственно, что почти на 4–5 порядков превышает допустимые значение бенз(а)пирена в атмосферном воздухе, установленное ВОЗ и ЕС. Отметим, что наименьшее содержание всех ПАУ зарегистрировано при работе двигателя на бензине марки АИ-98.

При работе двигателя на бензине АИ-95 в режиме холодного запуска концентрация наиболее канцерогенного компонента бенз(а)пирена в отработавших газах после каталитического нейтра-

лизатора составляет $0,52 \text{ мкг/м}^3$, что в сотни раз превышает допустимые величины ВОЗ и ЕС. При сжигании в двигателе бензинов АИ-92 и АИ-98 концентрация этого же канцерогена равна соответственно $0,06$ и $0,11 \text{ мкг/м}^3$. Отметим также, что при работе двигателя на бензине АИ-92 такие компоненты, как бенз(β)флуорантен, дибенз(a,h)антрацен и бенз(g,h,i)перилен практически полностью нейтрализуются катализатором.

Заключение. Проведенный анализ показывает, что в продуктах сгорания присутствуют соединения типа ПАУ, обладающие сильными канцерогенными и токсикологическими свойствами, вызывающими тяжелые заболевания человека. Выбросы канцерогенных веществ, в частности наиболее опасного соединения бенз(α)пирена в атмосферу в процессе эксплуатации ДВС многократно превышает допустимые значения, установленные Всемирной организацией здравоохранения и Европейским агентством по окружающей среде для атмосферного воздуха населенных пунктов. Этот эффект наблюдается в продуктах сгорания исследованных бензинов трех марок АИ-92, АИ-95 и АИ-98. Установлено, что количество каждого соединения класса ПАУ в продуктах сгорания ДВС зависит от режима его работы и октанового числа бензина.

Полученные результаты демонстрируют остроту проблемы загрязнения атмосферного воздуха крупных городов канцерогенными веществами типа ПАУ, выбрасываемыми автомобильными и другими тепловыми двигателями. Для решения этой проблемы необходима оптимизация процесса горения углеводородных топлив в тепловых двигателях с целью достижения полного реагирования компонентов горючей смеси и получения на выходе только диоксида углерода, воды и азота. Также решением этой проблемы может стать разработка эффективных систем снижения токсичности отработавших газов автомобильных двигателей, способных нейтрализовать не только CO , CH_x , NO_x , но и более вредные вещества – канцерогенные ПАУ.

Список использованных источников

1. Ассад, М. С. Продукты сгорания жидких и газообразных топлив: образование, расчет, эксперимент / М. С. Ассад, О. Г. Пенязков. – Минск: Беларус. навука, 2010. – 305 с.
2. Analysis of C_1 , C_2 , and C_{10} through C_{33} particle-phase and semi-volatile organic compound emissions from heavy-duty diesel engines / Z. G. Liu [et al.] // *Atmospheric Environment*. – 2010. – Vol. 44, N 8. – P. 1108–1115. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.11.036>
3. Effects of Biodiesel Blending on Particulate and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Emissions in Nano/Ultrafine/Fine/Coarse Ranges from Diesel Engine / Shu-Mei Chien [et al.] // *Aerosol and Air Quality Research*. – 2009. – Vol. 9, N 1. – P. 18–31. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2008.09.0040>
4. Shou-Heng, Liu. Emissions of Regulated Pollutants and PAHs from Waste-cooking-oil Biodiesel fuelled Heavy-duty Diesel Engine with Catalyzer / Shou-Heng Liu, Yuan-Chung Lin, Kuo-Hsiang Hsu // *Aerosol and Air Quality Research*. – 2012. – Vol. 12, N 2. – P. 218–227. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2011.09.0144>
5. WHO guidelines for indoor air quality: selected pollutants (2010) [Electronic resource]. – Mode of access: http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0009/128169/e94535.pdf. – Date of access: 28.08.2005.
6. Air quality in Europe – 2015 report (2015) [Electronic resource]. – Mode of access: https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2015/at_download/file. – Date of access: 30.11.2005.

References

1. Assad M. S., Penyazkov O. G. *Products of combustion of liquid and gaseous fuels. Formation, calculation, experiment*. Minsk, Belaruskaya Navuka Publ., 2010. 305 p. (in Russian).
2. Liu Z. G., Berg D. R., Vasys V. N., Dettmann M. E., Zielinska B., Schauer J. J. Analysis of C_1 , C_2 , and C_{10} through C_{33} particle-phase and semi-volatile organic compound emissions from heavy-duty diesel engines. *Atmospheric Environment*, 2010, vol. 44, no. 8, pp. 1108–1115. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.11.036>
3. Shu-Mei Chien, Yuh-Jeen Huang, Shunn-Cheng Chuang, Hsi-Hsien Yang. Effects of Biodiesel Blending on Particulate and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Emissions in Nano/Ultrafine/Fine/Coarse Ranges from Diesel Engine. *Aerosol and Air Quality Research*, 2009, vol. 9, no. 1, pp. 18–31. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2008.09.0040>
4. Shou-Heng Liu, Yuan-Chung Lin, Kuo-Hsiang Hsu. Emissions of Regulated Pollutants and PAHs from Waste-cooking-oil Biodiesel-fuelled Heavy-duty Diesel Engine with Catalyzer. *Aerosol and Air Quality Research*, 2012, vol. 12, no. 2, pp. 218–227. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2011.09.0144>
5. WHO guidelines for indoor air quality: selected pollutants (2010). Available at: http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0009/128169/e94535.pdf (accessed 28 August 2005).
6. Air quality in Europe – 2015 report. (2015). Available at: https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2015/at_download/file (accessed 30 November 2005).

Информация об авторах

Ассад Мохамад Сабетович – д-р техн. наук, вед. науч. сотрудник. Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: assad@hmti.ac.by.

Грушевский Владимир Владиславович – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник. Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: grushevskiy_v@mail.ru.

Пенязьков Олег Глебович – академик, д-р физ.-мат. наук, директор. Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: penyaz@dnf.itmo.by.

Тарасенко Илья Николаевич – мл. науч. сотрудник. Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: yayo@tut.by.

Information about the authors

Mohamad Assad – D. Sc. (Engineering), Leading researcher. A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: assad@hmti.ac.by.

Grushevski Vladimir Vladislavovich – Ph. D. (Chemistry), Leading researcher. A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: grushevskiy_v@mail.ru.

Penyazkov Oleg Glebovich – Academician, D. Sc. (Physics and Mathematics), Director. A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: penyaz@dnf.itmo.by.

Tarasenko Ilya Nikolaevich – Junior researcher. A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yayo@tut.by.