

Wpływ emisji zanieczyszczeń z biopaliw na środowisko i zdrowie człowieka

Effect of pollutants emissions from biofuels on the environment and human health

AGNIESZKA KOZŁOWSKA^{1/}, KONRAD KOZŁOWSKI^{2/}, WALDEMAR SKAWIŃSKI^{3/}, LUCYNA KAPKA-SKRZYPCZAK^{3/}

^{1/} Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Katowicach

^{2/} Student, Wydział Nauk Medycznych w Zabrze, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach

^{3/} Zakład Biologii Molekularnej i Badań Translacyjnych, Instytut Medycyny Wsi im. W. Chodźki w Lublinie

Najbardziej popularnym biopaliwem jest biodiesel, który jest używany do napędzania silników wysokoprężnych. Biodiesel zawiera w swym składzie biologiczny komponent w postaci metylowych estrów kwasów tłuszczowych lub uwodornionych olejów roślinnych. Ze względu na zmniejszone ilości w emitowanych spalinach do środowiska: węglowodorów, ditlenku węgla i siarki, pyłów oraz biodegradowalność biodiesel określany jest mianem paliwa bezpiecznego dla środowiska. Niemniej jednak, doniesienia literaturowe wskazują również na niekorzystny wpływ biopaliw ze względu na zaburzenia równowagi środowiskowej i zasad zrównoważonego rozwoju. Szkodliwe dla środowiska i zdrowia ludzi spaliny z silników Diesla stanowią ponadto mieszaninę niebezpiecznych związków, które ze względu na skład, w tym zwłaszcza zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i ich nitrowych pochodnych, posiadają właściwości mutagenne i rakotwórcze.

Celem niniejszej pracy była charakterystyka i klasyfikacja biopaliw, przedstawienie metod ich otrzymywania oraz zaprezentowanie wpływu spalin emitowanych z biopaliw na środowisko i zdrowie człowieka. Biopaliwa w porównaniu do benzyny i oleju napędowego ograniczają negatywny wpływ paliw na środowisko, jednakże niepokojące dane dotyczące negatywnego wpływu biopaliw na organizm człowieka wskazują na potrzebę realizacji dalszych badań nad wpływem ich biologicznego oddziaływania na organizmy żywe, w tym na zdrowie ludzi.

Słowa kluczowe: biopaliwa, biodiesel, zanieczyszczenia środowiska, skutki zdrowotne

Biodiesel is the most popular biofuel used to power diesel engines. In its composition biodiesel contains a biological component in the form of fatty acid methyl esters or hydrogenated vegetable oils. Due to reduced amounts of hydrocarbons, carbon and sulphur dioxide fumes released into the environment, as well as biodegradability, biodiesel is referred to as an environmentally friendly fuel. However, the literature reports also indicate an unfavourable effect of biofuels considering the disturbance of the environmental balance and the principles of sustainable development. In addition, diesel exhaust fumes harmful to the environment and human health are a mixture of hazardous compounds that, due to their composition, especially the content of polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitro derivatives, possess mutagenic and cancerogenic properties.

The aim of the study was the characterisation and classification of biofuels, a presentation of the methods of their production, and a demonstration of the effect of fumes emitted from biofuels on the environment and human health. Biofuels, compared to petrol and diesel oil, limit the negative effect of fuels on the environment; however, alarming data concerning the negative effect of biofuels on the human body indicate the need for further studies concerning their biological impact on living organisms, including human health.

Key words: biofuels, biodiesel, environment pollutions, environment pollutions

© Hygeia Public Health 2020, 55(2): 45-55

www.h-ph.pl

Nadano: 05.03.2020

Zakwalifikowano do druku: 20.06.2020

Adres do korespondencji / Address for correspondence

prof. dr hab. n. med. Lucyna Kapka-Skrzypczak
Zakład Biologii Molekularnej i Badań Translacyjnych
Instytut Medycyny Wsi im. W. Chodźki w Lublinie
ul. Jaczewskiego 2, 20-090 Lublin
tel. 664 21 31 13, e-mail: lucynakapka@gmail.com

Wprowadzenie

Zanieczyszczenia stanowiące produkty uboczne procesu spalania benzyny lub oleju napędowego w silnikach samochodowych stanowią poważny problem środowiskowy. Paliwem alternatywnym dla ropy naftowej i najbardziej bezpiecznym od strony ekologicznej jest m.in. sprężona mieszanka propanu i butanu, tzw. paliwo silnikowe – autogaz (*Liquified Petroleum*

Gas – LPG) oraz sprężony gaz ziemny (*Compressed Natural Gas* – CNG) [1-3]. Do tej pory najbardziej bezpiecznym dla środowiska i zdrowia człowieka czynnikiem napędzającym samochody są napędy hybrydowe i elektryczne z tzw. „zerową emisją ditlenku węgla (CO₂)”, które stają się coraz bardziej popularne. Niestety nie do końca są zbadane zagrożenia z nimi związane np.: smog elektromagnetyczny czy recykling

akumulatorów produkowanych z materiałów niebezpiecznych tj.: krzem, miedź, lit. Należy również brać pod uwagę emisję źródeł wytwórczych, które zapewniają zasilanie do samochodów elektrycznych, czy są to paliwa kopalniane, czy energia odnawialna. Biorąc pod uwagę energię elektryczną do zasilania samochodu pochodzącą wyłącznie z elektrowni węglowych to emisja CO₂ w przeliczeniu na 1 km jazdy jest na takim samym poziomie, jak z samochodu zasilanego olejem napędowym czy benzyną [4-6]. Jednym z bardziej obiecujących rodzajów paliw alternatywnych i przyjaznych środowisku, mogących w pewnym stopniu zastąpić benzynę oraz olej napędowy (ON) stały się dla transportu biopaliwa produkowane z biomasy.

Biopaliwo to określenie niejednoznaczne, przedstawiające różne interpretacje pojęcia bazowego, obejmujące swym zakresem bardzo szeroką gamę różnych substratów. Biopaliwa ciekłe lub gazowe stanowią alternatywę dla oleju napędowego, gdyż są wytwarzane z domieszką biokomponentów roślinnych (rzepak, soja, słonecznik, olej palmowy i inne rośliny oleiste), co przyczynia się do ograniczenia stosowania paliw naftowych [7].

Biopaliwa i ich znaczenie

Najbardziej popularnym biopaliwem jest biodiesel, używany do napędzania silników wysokoprężnych. Zawiera w swym składzie biologiczny komponent w postaci metylowych lub etylowych estrów kwasów tłuszczowych (*Fatty Acid Methyl Esters* – FAME; *Fatty Acid Ethylesters* – FAEE). Cechy tych paliw zaliczanych do głównych odnawialnych paliw transportowych nie wykazują różnic, poza dodawanym w procesie alkalicznej transestryfikacji wyższych kwasów tłuszczowych metanolem (FAME) lub etanolem (FAEE) z utworzeniem gliceryny, jako produktu ubocznego. Niemniej jednak za stosowaniem metanolu przeważają względy ekonomiczne. Biodiesel określany jest również, jako paliwo bezpieczne dla środowiska, głównie ze względu na zmniejszone ilości w emitowanych spalinach do środowiska: węglowodorów (HC), CO₂, ditlenku siarki (SO₂), pyłów oraz intensywną biodegradowalność (od 88 do 98% w ciągu 21-28 dni), odnawialny charakter i naturalne pochodzenie [8-11]. Stosowanie biodiesla przyczynia się do ograniczenia wydobycia ropy naftowej i uzależnienia gospodarki od tego surowca, powoduje wzrost popytu na surowce rolne i rozwój obszarów wiejskich [12]. Podczas zamkniętego obiegu węgla w przyrodzie poziom CO₂ przy spalaniu paliw pochodzenia roślinnego (związanego z biomasą) nie ulega zwiększeniu w powietrzu, gdyż rośliny asymilują CO₂ podczas fazy wzrostu w procesie fotosyntezy [13-15]. Obieg węgla nie jest jednak całkowicie zamknięty, gdyż do samego wytworzenia biopaliw niezbędne są określone nakła-

dy energii, znaczne zużycie wody, recykling ścieków, a ponadto przemiana rodzimych ekosystemów na kuli ziemskiej, np. wycinka lasów pod uprawę roślin wykorzystywanych do produkcji biopaliw, a w związku z tym zwiększona emisja CO₂ [10, 16]. Biopaliwa nie do końca są tak nowatorskim odkryciem, gdyż już za czasów Rudolfa Diesla (konstruktora silnika Diesla, 1890) stosowany był olej arachidowy, jako paliwo do zasilania tych silników, lecz szybko został on wyparty przez paliwa naftowe [17].

Niemniej jednak doniesienia literaturowe wskazują również na niekorzystny wpływ biopaliw ze względu na zaburzenia równowagi środowiskowej i zasad zrównoważonego rozwoju (kształtowanie relacji pomiędzy wzrostem gospodarczym a dbałością o środowisko przyrodnicze), zmniejszenie różnorodności biologicznej, jakości gleby, zanieczyszczenia wód, zmiany przeznaczenia gruntów, konflikt z wytwarzaniem żywności i pasz dla zwierząt [16, 18-22]. Także właściwości techniczne biodiesla takie jak: duża lepkość, podwyższona gęstość, niższa lotność, szybsze zużycie aparatury wtryskowej silników, powstawanie osadów węglowych i osadów zakokosowujących otwory dozujące paliwo w rozpylaczach wtryskiwaczy, niska odporność na utlenianie mikrobiologiczne w czasie przechowywania, skłonność do hydrolizy, autooksydacji i polimeryzacji, tworzenia emulsji, zwiększona emisja tlenków azotu (NO_x) i wpływ na środowisko wodne, a także zamarzanie przy kilku stopniowym mrozie stawiają te paliwa w niekorzystnym świetle [23-26].

Innym rodzajem biokomponentu stanowiącego domieszkę w biopaliwach są biowęglowodory [27]. Wytwarzane są one w technologii katalitycznej hydrogenacji oleju, podczas której usuwany jest tlen i wiązania nienasycone ze struktur triglicerydów (uwodornione oleje roślinne – *Hydrotreated Vegetable Oils* – HVO), a w ich składzie znajdują się głównie ciekłe węglowodory parafinowe [28]. Szkodliwe dla środowiska i zdrowia ludzi spaliny z silników Diesla stanowią mieszaninę niebezpiecznych związków, które ze względu na skład – duża ilość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA – *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* – PAH) i nitrowych pochodnych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (NWWA) – posiadają właściwości mutagenne i rakotwórcze [29]. Zostało to również potwierdzone przez Międzynarodową Agencję Badań nad Rakiem (*International Agency for Research on Cancer* – IARC), a także WHO, kwalifikując spaliny z silników Diesla do 1 grupy kancerogenów, a spaliny z silników benzynowych do grupy 2B (prawdopodobnie rakotwórcze dla ludzi) [30]. Badacze wykazują również zależność pomiędzy ekspozycją na emisję z silników Diesla a zwiększoną zachorowalnością na

raka jelita grubego wśród mężczyzn z Kanady i raka płuc w populacji górników [31-35].

Znaczny rozwój cywilizacji, w tym transportu samochodowego, wzrost ilości terenów zurbanizowanych przyczynia się do zakłócenia równowagi ekologicznej i jest ściśle związany ze wzrostem emisji spalin do atmosfery [36]. Uboczne produkty procesu spalania benzyny czy oleju napędowego w silnikach pojazdów mechanicznych stanowią jedno z głównych źródeł zanieczyszczeń środowiska. Efektem tego stanu są zmiany klimatyczne, o znaczeniu ogólnoświatowym w tym powstawanie dziury ozonowej czy efektu cieplarnianego, a głównie są przyczyną problemów zdrowotnych ludzi.

Ważnym problemem w tej mierze, jest kojarzone z dużymi aglomeracjami miejsko-przemysłowymi zjawisko powstawania smogu. Zjawisko to wiąże się z istnieniem inwersji termicznej powietrza, która wpływa na tworzenie wielu niekorzystnych warunków lokalnego klimatu. Powstające zjawiska meteorologiczne w postaci niskich chmur warstwowych, utrzymywania mgieł, a przede wszystkim brak pionowych ruchów powietrza mają zasadniczy wpływ na rozprzestrzenianie się zanieczyszczeń, głównie: SO₂, NO_x, CO, sadzy, dymów. Skład i struktura fizyczna smogu zależy od: topografii, nasłonecznienia, rodzaju technologii, rodzaju opału i stosowanych paliw. Cząsteczki sadzy i dymu zawierają zaadsorbowane na swojej powierzchni szkodliwe związki organiczne, wśród których najgroźniejsze są WWA [37-39].

Niekorzystne zmiany klimatu Ziemi, obawy o przyszłość energetyczną oraz potrzeba ochrony zasobów naturalnych stają się powodem do poszukiwania alternatywnych rozwiązań. Ponadto regulacje i przepisy prawne obligują kraje UE do zmniejszenia emisji zanieczyszczeń do atmosfery (redukcja emisji gazów cieplarnianych pochodzących z transportu o 60% do 2050 r., w porównaniu z 1990 r.), a w związku z tym zwiększenia udziału biodiesla w ogólnym użyciu [22, 40]. Unia Europejska podpisała dekret 20/20/20, w którym to obliguje rządy wszystkich krajów do zwiększenia efektywności energetycznej o 20%, ograniczenia emisji gazów cieplarnianych o 20% oraz zwiększenia o 20% całkowitej ilości wytwarzanej energii ze źródeł odnawialnych do 2020 r. [41].

Produkcja biopaliw w Polsce stymulowana jest przez Narodowy Cel Wskaźnikowy (NCW), a jego realizacja uwarunkowana jest przepisami prawnymi [27, 42]. Narodowy Cel Wskaźnikowy określa minimalny udział biokomponentów i innych paliw odnawialnych w ogólnej ilości paliw ciekłych zużywanych w ciągu roku kalendarzowego w transporcie drogowym i kolejowym, liczony według wartości opałowej [27, 43]. Zgodnie z obowiązującymi przepisami prawnymi Polska zobowiązana jest do osiągnięcia

następujących wartości NCW: 7,1% – na 2017 r.; 7,5% – na 2018 r.; 8,0% – na 2019 r.; 8,8% – na 2020 r. i 10% – na 2030 r. [44, 45].

Nowością prawną obowiązującą od 2017 r. na rynku biopaliw jest Narodowy Cel Redukcyjny (NCR), także dla polskich producentów biopaliw. Narodowy Cel Redukcyjny obowiązuje jak do tej pory tylko w Niemczech. Firma realizująca NCR zobligowana jest zapewnić co najmniej minimalną wartość ograniczenia emisji gazów cieplarnianych w cyklu życia paliw. Oznacza to obowiązek redukcji emisji gazów cieplarnianych (*Green House Gasses* – GHG) o 4% do 2017 r. i o 6% do 2020 r. w porównaniu do poziomu z 2010 r. [46]. Ograniczenia te dotyczą nie tylko emisji, lecz także pełnego cyklu życia produkcji biopaliwa [21]. W całkowitych emisjach GHG znaczący udział mają także emisje rolnicze podczas produkcji surowców przeznaczonych na biopaliwa. Zaliczamy do nich emisje powstające w procesach przemysłowej produkcji nawozów i pestycydów, produkcję materiału siewnego, spalanie paliwa rolniczego [47]. Biopaliwa produkowane z surowców żywnościowych (I generacji) nie spełniają kryterium ograniczenia emisji CO₂, ze względu na rosnącą ilość gruntów rolnych przeznaczanych na uprawę surowców do produkcji biokomponentów, zaburzone bezpieczeństwo żywnościowe [42]. Zapotrzebowanie na biopaliwa I generacji wywiera dodatkową presję na zasoby naturalne z potencjalnie szkodliwymi skutkami środowiskowymi i społecznymi. Cele NCW i NCR zawarte w ustawodawstwie powinny być realizowane za pomocą biopaliw II i wyższej generacji. Na chwilę obecną produkcja biopaliw tego rodzaju jest znikoma, a najpopularniejszymi surowcami wykorzystywanymi do ich produkcji są oleje posmażalnicze oraz tłuszcze zwierzęce. Zgodnie z danymi publikowanymi przez Międzynarodową Agencję Energetyczną (*International Energy Agency* – IEA) szacunkowa liczba samochodów na świecie wzrośnie do ok. 3 mld w 2050 r., co związane będzie z wielokrotnym zapotrzebowaniem na paliwa w tym w dużej mierze na biopaliwa [48].

Klasyfikacja biopaliw

Biopaliwa, to produkty wytwarzane w szczególności z biomasy. Zgodnie z definicją Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE biomasa, to ulegająca biodegradacji część produktów, odpadów lub pozostałości pochodzenia biologicznego z rolnictwa, leśnictwa, rybołówstwa, a także ulegająca biodegradacji część odpadów przemysłowych i miejskich [40]. Do produkcji biopaliw wykorzystywane są rośliny oleiste: rzepak, słonecznik, palmy, a także buraki, ziarna zbóż, kukurydza, trzcina cukrowa, słoma, drewno odpadowe, kompost czy resztki żywności [14, 16]. Zgodnie z literaturą przedmiotu biopaliwa można podzielić ze względu na stan skupienia, technologię produkcji

(I, II, III generacji), rodzaj silnika zasilanego danym produktem (z zapłonem samoczynnym czy iskrowym) czy zastosowanie. Podział biopaliw ze względu na stan skupienia, używany surowiec i zastosowanie przedstawia tabela I [15, 49].

Biopaliwa I generacji produkowane są z substancji organicznej, która ma również zastosowanie do produkcji żywności dla ludzi i pokarmu dla zwierząt [50]. Ich produkcja opiera się głównie na procesach estryfikacji, transestryfikacji i tłoczenia na zimno, w wyniku której otrzymujemy biodiesla (FAME, FAEE, estry metylowe kwasów tłuszczowych {*Rapeseed Methyl Ester* – RME}), czyste oleje roślinne (*Pure Vegetable Oils* – PVO), bioetanol wytwarzany z roślin cukrowych lub skrobiowych, biometanol, biogaz [14, 16].

Paliwa II generacji produkowane są głównie z biomasy w procesach ekstrakcji, pirolizy, syntezy, hydrolizy syntetycznej a także hydrorafinacji. Ich produkcja opiera się na przestrzeganiu zasad zrównoważonego rozwoju, stanowiąc konkurencję dla paliw wytwarzanych z produktów żywnościowych. Przy produkcji paliw II generacji bardzo dobrze sprawdzają się: słoma, drewno i odpadki przemysłu drzewnego, wieloletnie suche trawy, jatrofa, switchgrass (trawa rosnąca na terenie Ameryki Południowej), łuski, łodygi, miazgi z owoców, organiczne frakcje odpadów komunalnych, odpadki z przemysłu młynarskiego. Podczas produkcji biopaliw II generacji konieczne jest rozbicie struktury lignocelulozy i uzyskanie cukrów prostych w procesie enzymatycznej fermentacji włókien celulozowych, procesach chemicznych lub poprzez hydrolizę [14, 16, 45].

Do paliw II generacji, które wytwarzane są wyłącznie z biomasy odpadowej lub produktów nieprzydatnych do celów żywnościowych zaliczamy [51]:

- alkohol etylowy (BioEt) oraz estry etylo-tert-butylowe (*Ethyl-Tert-Butyl Ether* – ETBE) otrzymywane z BioEt;
- węglowodorowe paliwa syntetyczne z procesów BtL – ciekłe frakcje i mieszaniny otrzymywane z biomasy (*Biomass to Liquid* – BtL), w tym: zgazowania

biomasy i otrzymania ciekłych węglowodorów, jako paliwo FT-diesel lub pirolizę biomasy i otrzymania ciekłej frakcji tzw. bioolej;

- paliwo HTU-diesel (*Hydro Thermal Upgrading*) otrzymywane w procesie depolimeryzacji odpadowych surowców organicznych w wysokiej temperaturze, tzw. pirolityczny rozkład hydrotermiczny biomasy;
- SNG (*Synthetic Natural Gas*) – syntetycznie otrzymywany gaz ziemny;
- biowodór otrzymywany w procesie zgazowania lignocelulozy i syntezy powstałych produktów, bądź w procesach biochemicznych.

Bardzo wysokie koszty produkcji biomasy oraz duża ilość produktów ubocznych powstających podczas produkcji biopaliw II generacji ograniczają możliwości produkcyjne i zastosowanie ich na bardzo szeroką skalę. Rozwiązaniem w tym przypadku może być zastosowanie nowoczesnych i zoptymalizowanych procesów produkcyjnych (katalityczna dezoksydacja trójglicerydów za pomocą wodoru lub krawing i izomeryzacja), głównie ograniczających powstawanie odpadów lub lepsze ich zagospodarowanie, a także możliwość rolniczego zagospodarowania nieużytków i słabej klasy gleb (wysiew linianki). Takim rodzajem paliwa II generacji jest syntetyczne biopaliwo powstające wskutek konwersji na drodze hydrokrawingu katalitycznego oleju z linianki stosowane do zasilania silników w samolotach odrzutowych [26].

Biopaliwa III generacji otrzymywane są głównie z alg – eukariotycznych organizmów posiadających zdolność syntetyzowania znacznych ilości lipidowego materiału zapasowego, charakteryzujących się prostą budową komórkową, żyjących w środowisku wodnym lub wilgotnym [52]. Hodowla alg jest relatywnie łatwa; do wzrostu potrzebują soli mineralnych (fosforu, żelaza, krzemu), CO₂, światła, temperatury (16-30°C). Mogą być uprawiane w różnych warunkach, w tym w słonej wodzie czy zanieczyszczonych warstwach wodonośnych, otwartych stawach hodowlanych lub

Tabela I. Podział biopaliw ze względu na stan skupienia, używany surowiec i zastosowanie

Stan skupienia	Rodzaj biopaliwa	Surowiec używany do produkcji	Zastosowanie
stały	byrkiet, granulaty pelet, bele słomiane, siewczka, zrębki, trociny, kora	wierzba energetyczna, słoma, drewno	biomasa dla celów energetycznych, opał
ciekły	biometanol	rzepak, ziarna zbóż, kukurydza, ziemniaki, buraki cukrowe, słoma, rośliny trawiaste	substytut lub dodatek do benzyny
	bioetanol	uprawy energetyczne	ogniwa paliwowe
	olej roślinny	rzepak, słonecznik, soja	substytut lub dodatek do oleju napędowego
	biodiesel bioolej	rzepak, słonecznik, soja uprawy energetyczne	substytut lub dodatek do oleju napędowego substytut lub dodatek do oleju napędowego
gazowy	biogaz (biometan; mieszanina głównie 50-70% metanu i 25-40% CO ₂)	biomasa, odpady organiczne na składowiskach odpadów, odpady zwierzęce z gospodarstw rolnych, osady ściekowe w oczyszczalniach ścieków, odpady rolno-spożywcze	paliwo do zasilania silników samochodowych

zamkniętych fitobioreaktorach [16, 53]. Mają one zdolność wychwytywania CO₂ z powietrza atmosferycznego, którego potrzebują do wzrostu. Pochłaniając go uwalniają tlen lub w środowisku beziarkowym wodór, co w konsekwencji może przyczynić się do ograniczenia emisji gazów cieplarnianych [54]. Algi charakteryzują się bardzo szybkim wzrostem, lecz wyekstrahowanie z nich oleju jest procesem skomplikowanym. Zawartość oleju w algach waha się w granicy 20-50% [55], a nawet 80% [53]. Biomasa z alg poddaje się konwersji termochemicznej (piroliza, hydrogenacja, gazyfikacja) prowadzącej do powstawania biooleju lub biochemicznej (fermentacja, transestryfikacja) prowadzącej do powstawania biodiesla lub bioetanolu [56]. Względy środowiskowe przemawiają za wykorzystaniem alg i glonów do pozyskiwania alternatywnego paliwa, które nie konkuruje z uprawami przeznaczonymi na cele spożywcze [50]. Badania amerykańskich naukowców dowodzą, że paliwo z dodatkiem biokomponentu wyekstrahowanego z mikroalg generuje niższy poziom emisji HC, CO i NO_x niż olej napędowy [57]. W rafinerii PKN Orlen w Płocku podjęto próbę intensywnej hodowli mikroglonów przeznaczonych na cele produkcyjne biopaliw III generacji. Do hodowli alg wykorzystane zostały wody poprodukcyjne oraz CO₂ pochodzący z wytwórni wodoru. Firma chce również produkować biowęglowodory syntetyczne przy wykorzystaniu surowca lignocelulozowego w procesie zgazowania drewna [58]. Grupa badaczy z Uniwersytetu Colorado w Boulder pracuje nad produkcją biopaliw z jednokomórkowych okrzemków, które są łatwe w hodowli. Produkują najwięcej oleju spośród wszystkich glonów, w przeliczeniu na jedną komórkę, a budowa łańcucha węglowodorowego jest zbliżona do struktury węglowodorów wchodzących w skład ropy naftowej. Zdaniem naukowców biopaliwa III generacji z glonów zostaną wprowadzone do powszechnego stosowania w 2090 r. [59].

Charakterystyka biopaliw i metody ich otrzymywania

Biopaliwa, to paliwa z dodatkiem odpowiedniej ilości (uregulowanej przepisami prawa) i jakości biokomponentu [60]. Biodiesel (bioestry) definiowany, jako monoalkilowe estry długołańcuchowych kwasów tłuszczowych zawierających od 14 do 24 atomów węgla w cząsteczce. Cząsteczki kwasów tłuszczowych mają podwójne wiązania, co decyduje o stopniu ich nasycenia [11]. Biodiesel stanowi mieszanekę oleju napędowego i metylowych lub etylowych estrów wyższych kwasów tłuszczowych otrzymywanych w agrorafineriach w procesie ekstrakcji bądź transestryfikacji z niskocząsteczkowym alkoholem [10, 61]. Proces transestryfikacji olejów roślinnych polega na przereagowaniu triglicerydów (estry kwasów tłuszczo-

wych i gliceryny) z alkoholem w obecności węglanów (Na₂CO₃), silnych zasad (NaOH, KOH) lub kwasów (H₂SO₄), w wyniku czego powstaje mieszanina estrów alkilowych kwasów tłuszczowych oraz gliceryna [61]. W procesie produkcyjnym stosowany jest nadmiar alkoholu celem uzyskania wyższych wydajności estrów i lepszego rozdziału faz estrów i powstającej gliceryny. Efektywność tego procesu w przypadku olejów roślinnych zależy od typu katalizatora (kwas lub zasada), stosunku molowego alkoholu do oleju roślinnego, temperatury, zawartości wody i wolnych kwasów tłuszczowych (*Free Fatty Acids* – FFA) [61]. Do produkcji estrów metylowych kwasów tłuszczowych stosowana jest technologia niskociśnieniowa (tzw. zimna), w której proces przebiega w temp. 20-70°C, pod ciśnieniem atmosferycznym w obecności katalizatorów alkalicznych lub technologia wysokociśnieniowa (tzw. gorąca) prowadzona w temp. 240°C i ciśnieniu 10 MPa [26]. Konieczne jest również oczyszczanie powstałego produktu z mydeł, glicerolu, metanolu, di- i monoacylogliceroli, co wiąże się ze zużyciem znacznej ilości wody, recyklingiem ścieków, dużą energochłonnością oraz skażeniem środowiska [10]. Schematyczny cykl produkcji biodiesla przedstawia rycina 1 [62].

Biometanol, to komponent paliwowy otrzymywany z płodów rolnych nieprzeznaczonych do spożycia (biomasy), jako równoważne paliwo II generacji. Pod względem chemicznym jest identyczny ze standardowym metanolem. Otrzymywany jest w wyniku suchej destylacji roślinnej biomasy, polegającej na osuszeniu i rozdrobnieniu surowca i wprowadzeniu uzyskanej miazgi do reaktora oraz zgazowaniu. Biometanol stosowany jest głównie, jako zamiennik paliw w lotniczych i sportowych silnikach z zapłonem iskrowym oraz jako rozpuszczalnik [63].

Bioetanol otrzymywany jest w procesach fermentacji zboża, buraków, ziemniaków, a także hydrolizy i fermentacji materiałów lignocelulozowych. Proces ten polega na przekształceniu hemicelulozy na cukry ksylozy i glukozy, a w kolejnym etapie na etanol. Etanol po przetworzeniu z alkoholem izobutylenem na eter etylo-tert-butyłowy może stanowić dodatek do paliwa napędowego, jako komponent przeciwstukowy w pracy silnika i podwyższający liczbę oktanową, stosowany w ilości 47%. Bioetanol można również otrzymywać z biomasy zawierającej cukier lub biodegradowalnych frakcji odpadowych. Stosowany jest jako dodatek do benzyny silnikowej, jako bio-dodatek E%, np. E95 zawierającej w swym składzie 95% benzyny i 5% etanolu [51, 64].

Czyste oleje roślinne otrzymywane są w procesach tłoczenia na zimno i ekstrakcji ziaren roślin oleistych. Mogą być stosowane wyłącznie w odpowiednio zmodyfikowanych silnikach wysokoprężnych. Bioolej otrzymywany jest w procesie pirolizy biomasy bez



Ryc. 1. Schematyczny cykl produkcji biodiesla

dostępu tlenu z udziałem katalizatorów, w wyniku czego otrzymywane są mieszaniny oligomerów i monomerów stanowiące olej popirolityczny. Poddany dalej procesowi zgazowania i syntezy Fischer-Tropscha może stanowić komponent paliw diesla [51].

Uwodorniony olej roślinny (HVO) jest otrzymywany w wyniku reakcji syntezy Fischer-Tropscha. Chemicznie hydrowodnorodny olej roślinny jest mieszaniną węglowodorów parafinowych wolnych od siarki, tlenu i niższej zawartości węglowodorów aromatycznych, posiada wysoką liczbę cetanową (ok. 85) i niską gęstość (ok. 775 kg/m^3), posiada lepsze właściwości umożliwiające zimny start silnika. Jego produkcję rozpoczęto stosunkowo niedawno – w 2007 r. w rafinerii Neste Oil w Fillandii [16, 65].

Wymagania dotyczące wysokiej jakości biopaliw skłaniają do poszukiwań nowatorskich technologii produkcji biokomponentów paliw silnikowych. Przykładem takiej technologii może być wspomniana wyżej hydrowodnorodność olejów i tłuszczów roślinnych opracowana i wdrożona w firmie Neste Oil pod nazwą NExBTL. Polega na katalitycznym uwodornieniu, a następnie dekompozycji i odtlenieniu olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych [65].

Kolejna nowatorska metoda produkcji biopaliw to zeofiling; obecnie jest na etapie zgłoszeń patentowych. Polega na wstępnej katalitycznej obróbce olejów roślinnych przy zastosowaniu katalizatora ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil-5). Proces prowadzony jest pod ciśnieniem 1,5-4,0 MPa w temp. 200°C . Nowatorska instalacja z technologią KDV (katalityczną depolimeryzacją) opracowana została w Polsce. W technologii tej do produkcji biokomponentów wykorzystuje się biomasę ze słomy lub tworzywa sztuczne (butelki z plastiku biodegradowalnego), czy biodegradowalne odpady komunalne. Technologia Ekobenz polegająca na katalitycznej kondensacji i odwadnianiu bioetano-

lu, to także Polski wynalazek umożliwiający redukcję CO_2 o 60% w stosunku do tradycyjnej benzyny [66].

Rodzaje testów jezdnych wykorzystywanych do oceny emisji spalin

Nowy Europejski Cykl Jezdny (*New European Driving Cycle – NEDC*), to wciąż obowiązujący laboratoryjny cykl pomiaru spalania i emisji wprowadzony w 2000 r. wraz z normą EURO 3. NEDC składa się z cyklu symulującego jazdę miejską (*Urban Driving Cycle – UDC*) o czasie trwania 780 s, rozpoczynającego się rozruchem zimnego silnika i cyklu pozamiejskiego (*Extra Urban Driving Cycle – EUDC*) o czasie trwania 400 s. Symulacja jazdy odbywa się na hamowni podwozowej na całkowitym dystansie 11 km w czasie 1180 s. W tym czasie samochód jedzie z prędkością 0-120 km/h. Test NEDC odbywa się w temp. $20\text{-}30^\circ\text{C}$. Wartości osiągane w warunkach laboratoryjnych, gdzie stosowany jest cykl NEDC i w prawdziwym ruchu różnią się. W warunkach naturalnych ruchu drogowego jeździmy inaczej, dynamiczniej przyspieszamy, naprzemiennie osiągamy maksymalną dopuszczalną prędkość i hamujemy przed światłami czy ograniczeniami. W związku z różnicami wynikającymi podczas stosowania pomiarów laboratoryjnych i rzeczywistych zużycia paliwa i emisji spalin, eksperci z Europy, Japonii i Indii opracowali nowy cykl badań zgodny z rzeczywistymi warunkami, w jakich podróżują kierowcy – zharmonizowana procedura testowania pojazdów na świecie (*World Harmonized Light Vehicle Test Procedure – WLPT*). Test ten uwzględnia wpływ dodatkowego wyposażenia i różnych konfiguracji wersji silnikowych oraz przekładni; został wprowadzony jesienią 2017 r. [67]. Cykl WLTP przebiega w przybliżeniu w takich warunkach, jak na co dzień używamy samochodów.

Test RDE (*Real Driving Emissions*), to uzupełnienie testu WLTP, którego zadaniem jest ocena emisji NO_x w rzeczywistym ruchu drogowym. W ten sposób w przyszłości będzie sprawdzane to, czy test WLTP jest adekwatny do prawdziwego trybu użytkowania samochodów [68]. Wprowadzenie w najbliższej przyszłości nowego cyklu do testów jezdnych umożliwi rzeczywistą ocenę ilości spalanej paliwa i emisji zanieczyszczeń do atmosfery.

Podsumowanie

Zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego są w obecnych czasach poważnym problemem współczesnej cywilizacji. Stanowią one zagrożenie o charakterze lokalnym, regionalnym, kontynentalnym i globalnym. Znaczącym źródłem zanieczyszczeń w powietrzu atmosferycznym są procesy niepełnego spalania związków organicznych, wysokotemperaturowe procesy spalania i przeróbki paliw, a także reakcje chemiczne zachodzące w atmosferze, które odpowiadają za część aktywności genotoksycznej WWA [69, 70]. Na skutek ruchów mas powietrza zanieczyszczenia mogą łatwo być przenoszone na duże odległości i podnosić poziom skażenia atmosfery w zupełnie nieoczekiwanych miejscach, z dala od punktów emisji. Zanieczyszczenia powietrza stanowią zagrożenie dla człowieka ze względu na łatwość wchłaniania trucizn przez układ oddechowy i możliwości szybkiego wystąpienia działania toksycznego. Każdy składnik reakcji spalania dostarcza pośrednich produktów pirolizy, które z kolei uczestniczą w syntetyzowaniu WWA.

W przemianach substancji zanieczyszczających powietrze ważną rolę pełnią również reaktywne formy tlenu (RFT) powstające głównie w wyniku reakcji fotolizy. Powstające RFT, a zwłaszcza rodnik hydroksylowy ($\bullet\text{OH}$) utleniają obecne w środowisku substancje: SO_2 , NO_2 , CO , metan [71]. Reaktywne formy tlenu indukują stres oksydacyjny komórki, co stanowi kluczową rolę w powstawaniu niepożądanych skutków zdrowotnych. Uważane są za jedną z najważniejszych przyczyn pojawiania się chorób nowotworowych, układu krążenia, a zwłaszcza chorób o podłożu stanu zapalnego [72-74]. Przyczyniają się do tego metale ciężkie ulegając przemianom chemicznym, jak i WWA ulegające biotransformacji w komórkach organizmów żywych [75]. Większość zanieczyszczeń w atmosferze, które posiadają właściwości genotoksyczne i cytotoksyczne jest zaadsorbowana na pyłe zawieszonym.

Z kolei zanieczyszczenia pyłowe stanowią złożoną mieszaninę substancji organicznych i nieorganicznych o różnorodnym składzie chemicznym i mineralnym. Pyły można podzielić ze względu na wielkość cząstek na frakcję grubą PM_{10} – pył zawieszony (*Particulate Matter* – PM), która powstaje głównie podczas poruszania się pojazdów po nieutwardzo-

nych nawierzchniach czy z pylenia wtórnego i frakcję drobną $\text{PM}_{2.5}$, powstającą podczas spalania paliw w silnikach samochodowych, elektrociepłowniach, zakładach przemysłowych oraz paleniskach domowych [76, 77]. W strukturze emisji zanieczyszczeń powietrza rosnący jest udział transportu. Z bilansu sprzedawanych paliw wynika, że szacunkowy udział emisji z transportu wynosi ok. 10-15% [78, 79]. Stopień uciążliwości tej emisji jest jednak większy ze względu na toksyczność tych zanieczyszczeń oraz emisje nisko nad ziemią. W gazach spalinowych występują aerozole nieorganicznych połączeń ołowiu (bromochlorek, chlorki, bromki, siarczany, tlenki fosforany) powstające z tetraetylu ołowiu (środek przeciwstukowy) dodawanego do paliw samochodowych. Związki ołowiu i innych metali powodują trwałe zmiany w ośrodkowym układzie nerwowym. Za 1/4 emisji CO_2 do atmosfery odpowiada transport drogowy. Skuteczna kontrola procesów produkcyjnych i zastosowanie kontrolowanej puli surowcowej do produkcji biopaliw może w znaczący sposób prowadzić do ograniczenia emisji CO_2 do atmosfery. Natomiast brak kontroli nad stosowaniem biopaliw może doprowadzić do zwiększenia emisji CO_2 . Silniki Diesla w przeciwieństwie do benzynowych wytwarzają mniej CO , natomiast znacznie więcej dymu, WWA i tlenków azotu. Transport samochodowy jest także przyczyną przedostawania się do powietrza dużej ilości cząstek stałych, w tym rakotwórczego azbestu pochodzącego z okładzin hamulców i sprzęgieł oraz WWA z pirolizy benzyny i oleju napędowego w silnikach [29, 39].

W atmosferze zachodzi ciągle oddziaływanie pomiędzy cząstkami różnego rodzaju i pyłami a samymi składnikami atmosfery, co ma wpływ na rozmiary cząstek i ich skład chemiczny. Właściwości fizyczne i chemiczne pyłowych zanieczyszczeń powietrza są szczególnie ważne ze względu na interpretacje wyników badań biologicznych, zwłaszcza genotoksyczności. Istotnym aspektem stosowania biopaliw jest wpływ produktów ich spalania na środowisko. Badacze dowodzą, że spaliny z biodiesla zawierają zdecydowanie mniej WWA. Zmniejszenie emisji WWA do atmosfery jest również uzależnione od rodzaju dodawanych estrów czy też warunków pracy silnika [80].

Emisja zanieczyszczeń z silników pojazdów mechanicznych odbywa się na poziomie układu oddechowego, w wyniku czego do organizmu człowieka trafiają wdychane substancje takie, jak tlenki azotu, tlenek węgla, ozon oraz mikrocząsteczki pyłów, rakotwórcze i mutagenne WWA [81]. Ponadto w wyniku spalania paliw w silnikach samochodów do powietrza atmosferycznego przedostają się kancerogenne związki metali ciężkich oraz produkty spalania biocydów – substancji dodawanych do paliw, w celu ochrony magazynowanych paliw przed biodegradacją oraz zbiorników

paliwowych przed korozją mikrobiologiczną [82]. Wprowadzenie obowiązku dodawania do paliw płynnych, tzw. biokomponentów [27] może dodatkowo przyczynić się do wzrostu zużycia paliwa, a w efekcie również do zwiększonej emisji szkodliwych związków. Wprowadzenie standardów emisji spalin, tzw. normy Euro określanej liczbą od 1 do 6 ma na celu ograniczenie emisji związków szkodliwych, głównie węglowodorów, cząstek stałych, CO, NO_x. Greccy naukowcy przeprowadzili analizy wpływu stosowania różnego rodzaju paliw (benzyny, ON, biodiesla) w transporcie. Analiza cyklu życia paliwa (*Life Cycle Assessment – LCA*) wskazuje na niekorzystne stosowanie biodiesla w aspekcie zmniejszenia efektu cieplarnianego, emisji CO₂, związków kancerogennych. Autorzy udowadniają również podwyższoną emisję PM10 i NO_x. Ich badania potwierdzają, że zasilanie gleby nawozami bogatymi w fosfor i azot, na której rosną rośliny przeznaczone na cele biopaliwowe przyczyniają się do zakwaszania środowiska i jego eutrofizacji [83].

Rozwój przemysłu motoryzacyjnego przyczynia się do wprowadzania znacznej ilości zanieczyszczeń i jest jednym z największych generatorów negatywnych wpływów na środowisko naturalne. Szacunkowe dane wskazują, że 20% (około 4200 mln ton rocznie) emisji CO₂ do atmosfery na świecie pochodzi z transportu samochodowego [1, 49, 64]. Oddziaływanie ruchu drogowego, kolejowego czy lotniczego na środowisko ma charakter wielokierunkowy i dotyczy przede wszystkim: stanu powietrza, wód i gleby, zagrożenia hałasem i wibracjami, zakłóceń bioróżnorodności, zagospodarowania przestrzennego, zagrożenia bezpieczeństwa (wypadki). Należy zaznaczyć, iż funkcjonowanie systemu transportowego nie opiera się tylko na eksploatacji pojazdów, na ich produkcji, ale również na produkcji niezbędnych paliw do ich zasilania. Wpływ transportu na środowisko naturalne ma charakter degradacyjny, zarówno w skali lokalnej, jak i globalnej. Negatywne skutki w postaci wzmożonego hałasu w pobliżu lotnisk lub ciągów komunikacyjnych o wysokim natężeniu ruchu pojazdów, które powoduje również wzrost poziomu emisji zanieczyszczeń odczuwalne są zazwyczaj natychmiastowo. W skali globalnej natomiast, negatywny wpływ zanieczyszczeń emitowanych przy spalaniu paliw w silnikach pojazdów przekłada się na powstawanie efektu cieplarnianego. Gazy cieplarniane są powszechnie uznawane za najpoważniejszy polutant, emitowany zarówno ze źródeł naturalnych, jak i antropogenicznych. Około 2% światowej emisji tych gazów generuje transport lotniczy [1].

Samochody są obecnie środkiem transportu, który najbardziej zanieczyszcza środowisko naturalne. Dodatkowo pojazdy samochodowe są największym emitorem toksycznych związków chemicznych niepodlegających regulacji prawnej takich, jak butadien czy

benzen. Zapisy protokołu z Kyoto wymieniają 6 gazów cieplarnianych, które objęte są wiążącymi prawnie zobowiązaniami redukcji ich emisji przez kraje przemysłowe: CO₂, metan (CH₄), podtlenek azotu (N₂O), sześćfluorek siarki (SF₆), fluorowęglowodory (HFC), perfluorowęglowodory (PFC) [84]. CO₂ jest głównym zanieczyszczeniem odpowiedzialnym za efekt cieplarniany. Dlatego też z wprowadzeniem biopaliw na rynek wiązano wiele nadziei, m.in. na zmniejszenie emisji CO₂ w transporcie oraz uniezależnienie się od dostaw paliw kopalnych. Rzeczywistość okazała się jednak zdecydowanie bardziej skomplikowana. Wpływ biodiesla na środowisko zależy od czynników jego produkcji, rodzaju zasobów, stosowanej technologii, metod gospodarowania odpadami. Produkcja biodiesla powinna mieć charakter zrównoważony ekologicznie, aby uniknąć bezpośredniego i pośredniego wpływu na środowisko. Ważna jest ochrona powietrza, wody i gleby, roślin, skuteczne gospodarowanie wodą, agrochemikaliami, ochrona różnorodności biologicznej i krajobrazu. Przy produkcji biodiesla powinny być spełnione kryteria takie, jak: wysoki potencjał redukcji gazów cieplarnianych, dobry bilans energetyczny, wysoki plon z hektara uprawy, niskie zapotrzebowanie na wodę. Ważną rolę przy produkcji ekologicznego biopaliwa spełniają przepisy i regulacje prawne oraz dokumenty zapewniające, że produkcja biodiesla przynosi realne efekty w zakresie ochrony środowiska [85].

Zapisy Dyrektywy w sprawie stosowania energii ze źródeł odnawialnych (2009/28/WE) wyznaczają cel strategiczny zwiększenia poziomu wykorzystania energii odnawialnej w transporcie, do co najmniej 10% do 2020 r. [3, 40]. Biodiesel lub biogaz, to podstawowe paliwa oparte na energii odnawialnej, które mogą zastępować paliwa konwencjonalne lub mogą być stosowane w postaci mieszanek. Lecz poza ich odnawialnością ważna jest też kwestia ich dostępności. Problematyczna i dyskusyjna jest dostępność i podaż surowców do ich produkcji, a w związku z tym nasuwa się pytanie – czy transport nie będzie zmuszony do konkutowania z uprawą tych samych produktów dla celów żywnościowych? W związku z powyższym zdecydowano o wprowadzeniu w życie dyrektywy PE i Rady UE/1513/2015 z dnia 9 września 2015 r., która to zmienia dyrektywę WE/28/2009 (tzw. dyrektywę biopaliwową – *Renewable Energy Directive – RED*) w sprawie promowania i stosowania energii ze źródeł odnawialnych w paliwach na poziomie 20% energii brutto w 2020 r., w tym dla sektora transportowego cel ten powinien wynosić 10% [86]. Kraje członkowskie UE zobowiązane są zatem na transpozycję do prawa krajowego przepisów UE do 10 września 2017 r. Niżej wprowadzone zostało w życie ograniczenie celu udziału biopaliw I generacji (produkowanych z surowców rolniczych) do 7% – zamiast 10% do

2020 r. Nowe przepisy wprowadzają tzw. wskaźniki pośredniej zmiany użytkowania gruntu (*Indirect Land Use Change – ILUC*), które określają jak przystosowanie gruntu pod uprawę roślin przeznaczonych do produkcji biopaliw wpływa na środowisko. Wskutek polityki UE, która zobowiązała państwa członkowskie do osiągnięcia konkretnego poziomu (7% limit zawartości biokomponentu w paliwie) wykorzystania biopaliw w transporcie, na szeroką skalę przekształcano istniejące dotąd uprawy roślin przeznaczonych na cele żywnościowe pod rośliny do produkcji biopaliw. Aby sprostać rosnącemu jednocześnie popytowi na żywność, konieczne było pozyskanie nowych terenów rolniczych. Powstawały one poprzez karczowanie lasów, niszczenie torfowisk i innych cennych siedlisk w naturalny sposób magazynujących CO₂ i ograniczających jego przedostawanie się do atmosfery [22]. Znaczącym celem jest ograniczenie emisji CO₂ w czasie spalania używanych do transportu paliw. Należy jednak wziąć także pod uwagę wyemitowany CO₂ w czasie, gdy grunt będzie przystosowywany do uprawy roślin przeznaczonych na produkcję biopaliw. Celem ILUC jest zatem określenie szkodliwości środowiskowej poszczególnych biopaliw. Powyższymi zapisami Komisja Europejska wprowadza rozwój tzw. biopaliw II generacji (np. z odpadów roślinnych), niestanowiących konkurencji dla upraw roślin żywnościowych. Ma on na celu ułatwienie osiągnięcia wyznaczonego poziomu przy wykorzystywaniu materiałów faktycznie zmniejszających emisję gazów cieplarnianych [87]. Zdolność do redukcji emisji GHG jest uzależniona od ścieżki produkcji biopaliwa oraz z jakiego surowca

dany biokomponent został wyprodukowany. Przykładowo dla biokomponentu HVO, przy zastosowaniu do jego produkcji nasion rzepaku redukcja wynosi 47%, nasion słonecznika 62% [66]. Przy produkcji biopaliw należy wziąć pod uwagę skumulowane efekty środowiskowe, czyli analizę cyklu życia biopaliwa (LCA), zasady zrównoważonego rozwoju, a także bilans energetyczny, bilans CO₂, różnorodność biologiczną, efekty społeczno-gospodarcze [22]. Ochrona środowiska jest bardzo ważna dla władz rządowych kraju. W transporcie wprowadzono regulacje prawne w formie norm EURO, dotyczące emisji tzw. regulaminowych substancji szkodliwych, m.in. tlenków węgla, tlenków azotu, węglowodorów (HC), cząstek stałych (PM). W każdej kolejnej normie EURO wprowadzono restrykcyjne ograniczenia dotyczące dopuszczalnych poziomów emisji wspomnianych substancji. Ostatnia i obecnie obowiązująca norma emisji EURO 6 weszła w życie w 2014 r. i zawiera dodatkowe ograniczenie w emisji związków szkodliwych dotyczących emitowanego amoniaku (NH₃) [3].

Z chemicznego punktu widzenia biopaliwa mają potencjał ograniczenia negatywnego oddziaływania na środowisko, jednak do wykorzystania tego potencjału niezbędne są dalsze badania ich biologicznego oddziaływania na organizmy żywe w tym na zdrowie ludzi.

Źródło finansowania: Praca nie jest finansowana z żadnego źródła.

Konflikt interesów: Autorzy deklarują brak konfliktu interesów.

Piśmiennictwo / References

1. Kamiński M, Pospolita W, Cholewiński M, Łagocka A. Emisja zanieczyszczeń z sektora transportu lotniczego i jej wpływ na zdrowie człowieka. *Kosmos* 2016, 65(4): 487-493.
2. Kulczycki A, Dzięgielewski W. Biopaliwa lotnicze oparte na biowęglowodorach i innych biokomponentach. *J KONBiN* 2011, 1(17): 165-178.
3. Gołębiowski P, Jachimowski R, Lewczuk K i wsp. Uwarunkowania prawne kształtowania proekologicznego systemu transportowego. *Prace Nauk Politechn Warszawy* 2013, 97: 135-145.
4. Filipowicz J, Kwiecień K. Rozwój napędu elektrycznego pojazdów samochodowych w aspekcie ochrony środowiska. *Logistyka* 2012, 3: 567-573.
5. Polakowski K. Samochód elektryczny a ochrona atmosfery. *Rocz Ochr Środow* 2016, 18: 628-639.
6. Chmieliński M. Ekologizacja transportu przez zastosowanie fotowoltaiki do zasilania samochodów elektrycznych (EV). *Ekonomia Środow* 2015, 2(53): 176-194.
7. Leme DM, Grummt T, Palma de Oliveira D, et al. Genotoxicity assessment of water soluble fractions of biodiesel and its diesel blends using the Salmonella assay and the in vitro MicroFlow® kit (Litron) assay. *Chemosphere* 2012, 86(5): 512-520.
8. Makareviciene V, Janulis P. Environmental effect of rapeseed oil ethyl ester. *Renew Energ* 2003, 28(15): 2395-2403.
9. Swanson KJ, Madden MC, Ghio AJ. Biodiesel exhaust: the need for health effects research. *Environ Health Perspect* 2007, 115(4): 496-499.
10. Dąbrowski W, Bednarski W. Ekologiczne aspekty produkcji oraz stosowania biodiesla. *Nauki Inżyn Technol* 2013, 3(10): 18-34.
11. Pilarski K. Charakterystyka oleju rzepakowego jako paliwa do zasilania ciągnikowych silników z zapłonem samoczynnym. *Tech Rol Ogrod Leśna* 2009 (2).
12. Borychowski M. Produkcja biopaliw w Polsce a zrównoważony rozwój rolnictwa: dylemat biogospodarki. *Rocz Nauk Stow Ekon Rol Agrobiznesu* 2014, 16(6): 51-56.
13. Lin L, Cunshan Z, Vittayapadung S, et al. Opportunities and challenges for biodiesel fuel. *Applied Energy* 2011, 88(4): 1020-1031.
14. Rostek E. Biopaliwa pierwszej i drugiej generacji – metody otrzymywania i właściwości. *Logistyka* 2011, 6: 2519-2526.
15. Czaja M, Florek A. Biopaliwa – pokarm czy opał. *Nauk Techn* 2005, 1: 5-8.
16. Timilsina GR, Shrestha A. How much hope should we have for biofuels? *Energy* 2011, 36(4): 2055-2069.

17. Mutlu E, Warren SH, Matthews PP, et al. Health effects of soy-biodiesel emissions: mutagenicity-emission factors. *Inhal Toxicol* 2015, 27(11): 585-596.
18. Roszkowski A. Biodiesel w UE i Polsce – obecne uwarunkowania i perspektywy. *PIR* 2012(7-9), 3(77): 65-78.
19. Mosio-Mosiewski J, Warzała M, Nosal H. Olej lniankowy jako nowe źródło surowca do wytwarzania biodiesla. *Przem Chem* 2010, 89(4): 490-494.
20. Buyx A, Tait J. Ethical framework for biofuels. *Science* 2011, 332(6029): 540-541.
21. Żak A, Golisz E, Tucki K, Borowski P. Perspektywy rozwoju sektora biopaliw w Polsce na tle norm emisji CO₂. *JARD* 2014, 3(33): 1-11.
22. Banaszuk P, Szpica D, Czaban J, et al. A framework for biofuel production system in the rural areas. *Combustion Engines* 2015, 162(3): 212-218.
23. Mullins KA, Griffin WM, Matthews HS. Policy implications of uncertainty in modeled life-cycle greenhouse gas emissions of biofuels. *Environ Sci Technol* 2011, 45(1): 132-138.
24. Gardyński L. Results of the tests on the lubricity of some biofuels. *Combustion Engines* 2013, 154(3): 1109-1114.
25. Stępień Z, Oleksiak S, Urzędowska W. Wpływ FAME w paliwie na degradację oleju silnikowego i emisją silnika z zapłonem samoczynnym. *Biokomponenty w paliwie a olej silnikowy. Rynek Polskiej Nafty i Gazu* 2011, 6: 128-135.
26. Rarata G. Nowe biopaliwa syntetyczne (II generacji) do zastosowania w silnikach turboodrzutowych oraz rakietowych silnikach na paliwo ciekłe. *Prace Instytutu Lotnictwa* 2009, 3(198): 138-143.
27. Ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 r. o biokomponentach i biopaliwach ciekłych (Dz.U. 2006 Nr 169, poz. 1199 z późn. zm.).
28. Westphal GA, Krahl J, Munack A, et al. Combustion of hydrotreated vegetable oil and jatropha methyl ester in a heavy duty engine: emissions and bacterial mutagenicity. *Environ Sci Technol* 2013, 47(11): 6038-6046.
29. Pośniak M, Makhniashvili I, Kozieł E, Kowalska J. Spaliny silników Diesla – zagrożenie dla zdrowia pracowników. *Bezpiecz Pr* 2001, 9: 11-14.
30. Diesel and gasoline engine exhausts and some nitroarenes. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans vol. 105. IARC, Lyon* 2014.
31. Kachuri, Villeneuve PJ, Parent ME, et al. Workplace exposure to diesel and gasoline engine exhausts and the risk of colorectal cancer in Canadian men. *Environ Health* 2016, 15: 4.
32. Attfield MD, Schleiff PL, Lubin JH, et al. The diesel exhaust in miners study: A cohort mortality study with emphasis on lung cancer. *J Natl Cancer Inst* 2012, 104(11): 869-883.
33. Olsson AC, Gustavsson P, Kromhout H, et al. Exposure to diesel motor exhaust and lung cancer risk in a pooled analysis from case-control studies in Europe and Canada. *Am J Respir Crit Care Med* 2011, 183(7): 941-948.
34. Silverman DT, Samanic CM, Lubin JH, et al. The diesel exhaust in miners study: a nested case-control study of lung cancer and diesel exhaust. *J Natl Cancer Inst* 2012, 104(11): 855-868.
35. Schröder O, Bünger J, Munack A, et al. Exhaust emissions and mutagenic effects of diesel fuel, biodiesel and biodiesel blends. *Fuel* 2013, 103: 414-420.
36. Wallington TJ, Anderson JE, Kurtz EM, Tension PJ. Biofuels, vehicle emissions, and urban air quality. *Faraday Discuss* 2016, 189: 121-136.
37. Gawlik MB, Bilek M. Możliwości obniżania emisji wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych ze źródeł antropogenicznych. *Med Środ* 2006, 9(1): 79-82.
38. Mielżyńska D, Siwińska, Kapka L. Efekt mutagenny pyłów zawieszonych jako wskaźnik jakości powietrza. *IMPiZŚ, Sosnowiec* 2002.
39. Seńczuk W. Toksykologia współczesna. *PZWL, Warszawa* 2016.
40. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywy 2001/77/WE oraz 2003/30/WE.
41. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2012/27/UE z dnia 25 października 2012r. w sprawie efektywności energetycznej, zmiany dyrektyw 2009/125/WE i 2010/30/UE oraz uchylenia dyrektyw 2004/8/WE i 2006/32/WE.
42. Izdebski W, Skudlarski J, Zajac S. Wykorzystanie surowców pochodzenia rolniczego do produkcji biopaliw transportowych w Polsce. *Rocz Nauk Stow Ekon Rol Agrobiznesu* 2014, 16(2): 93-97.
43. Skudlarski J, Golisz E, Zajac S. Produkcja i zużycie biopaliw transportowych w Polsce na tle wybranych krajów Unii Europejskiej. *Institutional Vector of Economic Development* 2014, 7(1).
44. Ustawa z dnia 30 listopada 2016r o zmianie ustawy – Prawo energetyczne oraz niektórych innych ustaw (Dz.U. 2016 poz. 1986).
45. Jasiulewicz M. Potencjał energetyczny biomasy rolniczej w aspekcie realizacji przez Polskę Narodowego Celu Wskaźnikowego OZE i Dyrektyw UE w 2020 roku. *Rocz Nauk Stow Ekon Rol Agrobiznesu* 2014, 16(1): 70-76.
46. Taras D. Szykuje się rozwój biopaliw wyższej generacji. <http://www.teraz-srodowisko.pl/aktualnosci/Szykuje-sie-rozwoj-biopaliw-wyzszej-generacji-1790.html> (14.02.2017).
47. Jarosz Z, Faber A. Możliwości ograniczenia emisji rolniczych z uprawy rzepaku przeznaczonego do produkcji biodiesla. *Stowarzyszenie Ekonomistów Rolnictwa i Agrobiznesu* 2015, 17(4): 104-109.
48. 2050.pl podróż do niskoemisyjnej przyszłości. <https://www.wwf.pl/sites/default/files/2017-07/2050.pl%20Podr%C3%B3%C5%BC%20do%20niskoemisyjnej%20przysz%C5%82o%C5%9Bci.pdf> (10.02.2020).
49. Wodołażski A, Rejman-Burzyńska A, Jędrzyk E. Wykorzystanie biometanu jako paliwa w transporcie samochodowym efektywnym sposobem ograniczenia emisji zanieczyszczeń powietrza. *J Ecol Health* 2013, 17(4): 169-175.
50. Jonek-Kowalska I, Berny D, Płaza G. Ocena konkurencyjności biopaliw w aktualnych uwarunkowaniach technologicznych, rynkowych i prawnych. *Zesz Nauk PŚ. Seria Organizacja i Zarządzanie* 2016, 97(1964): 141-152.
51. Biernat K. Biopaliwa drugiej generacji. *Studia Ecologiae et Bioethcae* 2007, 5: 281-294.
52. Mata TM, Martins AA, Caetano NS. Microalgae for biodiesel production and other applications: a review. *Renew Sust Energ Rev* 2010, 14(1): 217-232.
53. Chisti Y. Biodiesel from microalgae. *Biotechnol Adv* 2007, 25(3): 294-306.

54. Kumar A, Ergas S, Yuan X, et al. Enhanced CO₂ fixation and biofuel production via microalgae: recent developments and future directions. *Trends Biotechnol* 2010, 28(7): 371-380.
55. Brennan L, Owende P. Biofuels from microalgae – a review of technologies from production, processing, and extractions of biofuels and co-products. *Renew Sust Energ Rev* 2010, 14(2): 557-577.
56. Tsukahara K, Sawayama S. Liquid fuel production using microalgae. *J Jpn Petrol Inst* 2005, 48(5): 251-259.
57. Wahlen BD, Morgan MR, McCurdy AT, et al. Biodiesel from microalgae, yeast, and bacteria: Engine performance and exhaust emissions. *Energy Fuels* 2013, 27, 1: 220-228.
58. Czekaj R. Perspektywiczne technologie w biopaliwach. Paliwa z jakością „bio”. *Rynek Polskiej Nafty i Gazu* 2016, 11: 124-129.
59. Glony to źródło paliwa przyszłości? <https://www.wnp.pl/nafta/glony-to-zrodlo-paliwa-przyszlosci,304227.html> (09.10.2017).
60. Polska Norma PN-EN 14214. Ciekłe przetwory naftowe – Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) do użytku w silnikach samochodowych o zapłonie samoczynnym (Diesla) i zastosowań grzewczych – Wymagania i metody badań. Polski Komitet Normalizacyjny 2015.
61. Transestryfikacja oleju rzepakowego w układzie przepływowym. http://www.paliwa.pwr.edu.pl/files/PPJwTC-ns_-_transestryfikacja.pdf (10.01.2020).
62. Biodiesel FAQ <http://www.metaefficient.com/uncategorized> (28.10.2018).
63. Rąbalski M. Biopaliwa płynne. <https://energia360.pl/biomasa,ac149/biopaliwa-plynnne,1711> (15.02.2017).
64. Galwas-Zakrzewska M, Makles Z. Wpływ biokomponentów na skład spalin silnikowych. *Bezp Pracy* 2013, 11: 10-13.
65. Happonen M, Heikkilä J, Aakko-Saksa P, et al. Diesel exhaust emissions and particle hygroscopicity with HVO fuel-oxygenate blend. *Fuel* 2013, 103: 380-386.
66. Jęczmionek Ł. Nowatorskie technologie produkcji biopaliw wysokiej generacji. Przełom w biopaliwach. *Rynek Polskiej Nafty i Gazu* 2015, 10: 138-145.
67. Commission Recommendation 2017/948 on the use of fuel consumption and CO₂ emission values type-approved and measured in accordance with World Harmonized Light Vehicles Test Procedure when making information available for consumers pursuant to Directive 1999/94/EC of the European Parliament and of the Council. EC, Brussels 2017. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX%3A32017H0948> (20.01.2020).
68. The International Council on Clean Transportation. On-road testing of CO₂ and exhaust emissions from Euro 6 passenger cars in the EU: Technical Report. https://www.theicct.org/sites/default/files/publications/Euro%206%20on-road%20testing_ICCT_technical%20report_20160929.pdf (31.07.2017).
69. Kapka L, Zemła B, Kozłowska A i wsp. Jakość powietrza atmosferycznego a zapadalność na nowotwory płuc w wybranych miejscowościach i powiatach województwa śląskiego. *Prz Epidemiol* 2009, 63(3): 439-444.
70. Bezak-Mazur E. Elementy toksykologii środowiskowej. PŚ, Kielce 2001, 372: 69-80.
71. Bartosz G. Powietrze, które wdychamy. [w:] Druga twarz tlenu. Wolne rodniki w przyrodzie. Bartosz G. PWN, Warszawa 2006: 289-290.
72. Kruk J, Aboul-Enein HY. Reactive oxygen and nitrogen species in carcinogenesis: implications of oxidative stress on the progression and development of several cancer types. *Mini Rev Med Chem* 2017, 17(11): 904-919.
73. Siti HN, Kamisah Y, Kamsiah J. The role of oxidative stress, antioxidants and vascular inflammation in cardiovascular disease (a review). *Vascul Pharmacol* 2015, 71: 40-56.
74. Incalza MA, D'Orta R, Natalicchio A, et al. Oxidative stress and reactive oxygen species in endothelial dysfunction associated with cardiovascular and metabolic diseases. *Vascul Pharmacol* 2018, 100: 1-19.
75. Betha R, Pavagadhi S, Sethu S, et al. Comparative in vitro cytotoxicity assessment of airborne particulate matter emitted from stationary engine fuelled with diesel and waste cooking oil-derived biodiesel. *Atmos Environ* 2012, 61: 23-29.
76. Jarośnińska D, Biesiada M, Dąbkowska B i wsp. Środowiskowe zagrożenia zdrowia w Polsce – wybrane zagadnienia. Informator dla administracji rządowej i samorządowej. IMPiZŚ, Sosnowiec 2001.
77. Kapka L, Mielżyńska D, Siwińska E. Ocena sezonowej i przestrzennej zmienności stężeń PM₁₀ oraz wybranych WWA w powietrzu atmosferycznym województwa śląskiego. *Med Środ*, 2004, 7(1): 25-31.
78. Polski Alarm Smogowy. www.polskialarmsmogowy.pl (20.02.2017).
79. Chłopek Z, Suchocka K. Modelowane emisji i immisji frakcji wymiarowych cząstek stałych związanych z ruchem samochodowym. *Zesz Nauk Instytutu Pojazdów* 2014, 1(97): 5-20.
80. Cardone M, Mazzononcini M, Menini S, et al. Brassica carinata as an alternative oil crop for the production of biodiesel in Italy: agronomic evaluation, fuel production by transesterification and characterization. *Biomass Bioenerg* 2003, 25(6): 623-636.
81. Łomankiewicz D, Brodzik K, Bielaczyc P. GC-MS/FID analysis of aldehyde hydrocarbon emission from exhaust gases of a spark ignition engine fueled with different ethanol – gasoline blends. *Combustion Engines* 2012, 51(2): 30-38.
82. Chłopek Z, Jarczewski A, Bardziński W, Sar H. Influence of fatty acid methyl esters' additive to diesel engine on ecology, fuel consumption and vehicle's performance. *JKONES* 2006, 13(1): 261-268.
83. Nanaki EA, Koroneos CJ. Comparative LCA of the use of biodiesel, diesel and gasoline for transportation. *J Clean Prod* 2012, 20(1): 14-19.
84. Protokół z Kioto do Ramowej Konwencji Narodów Zjednoczonych w sprawie zmian klimatu sporządzony w Kioto 11 grudnia 1997 r. (Dz.U. 2005 nr 203, poz. 1684).
85. Živković S, Veljković M. Environmental impacts of the production and use of biodiesel. *Environ Sci Pollut Res* 2018, 25(1): 191-199.
86. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 1513/2015/WE z dnia 9 września 2015 r.
87. Ogólnopolskie Towarzystwo Ochrony Ptaków. Problem ILUC. <http://otop.org.pl/naszeprojekty/pilnujemy/zakonczone-projekty/rolnictwo-przyjazne-przyrodzie/biopaliwa/problem-iluc/> (10.02.2017).