

Produkcja biopaliw – priorytetowy kierunek badań naukowych¹

Biofuels production – priority trend of research

dr JOLANTA SKOWRÓN,
e-mail: josko@ciop.pl
dr hab. inż. WOJCIECH GOLIMOWSKI, prof. ITP**
e-mail: w.golimowski@itep.edu.pl
* Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16
** Instytut Technologiczno-Przyrodniczy
Oddział w Poznaniu
60-463 Poznań
ul. Biskupińska 67*

Słowa kluczowe: biopaliwa, ocena narażenia, toksyczność, zalety i wady biopaliw.

Keywords: biofuels, exposure assessment, toxicity, advantages and disadvantages of biofuels.

Streszczenie

Na mocy ustawy o biopaliwach i biokomponentach z dnia 2.08. 2006 r., biopaliwa ciekłe to m.in. olej napędowy zawierający powyżej 7% objętości biokomponentów. Prawo dopuszcza ich wytwarzanie przez producentów rolnych, co w konsekwencji stwarza ryzyko narażenia rolników na różnego rodzaju substancje chemiczne. Na całym świecie są prowadzone badania nad wytwarzaniem biopaliw II generacji, z biomasy niejadalnej (celulozy, lignocelulozy lub tłuszczów z rynku wtórnego) oraz organicz-

¹Publikacja opracowana na podstawie wyników III etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, finansowanego w latach 2014-2016 w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego/Narodowego Centrum Badań i Rozwoju.
Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

nych materiałów odpadowych w procesach biochemicznych lub termochemicznych.

Stosowanie biopaliw II generacji jest działaniem proekologicznym, gdyż spowoduje zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych, w szczególności ditlenku węgla z silników spalinowych o 80 ÷ 85% w porównaniu z paliwami konwencjonalnymi. Liczba pracowników narażonych na biopaliwa za-

równo przy ich produkcji, jak i stosowaniu w najbliższej przyszłości będzie wzrastała, a o szkodliwości biopaliw II generacji wiadomo niewiele. W artykule omówiono zagrożenia stwarzane przez biopaliwa dla pracowników w fazie produkcji i stosowania oraz wyniki badań nad emisją i toksycznością biopaliw.

Summary

Under the Act of biofuels and biocomponents of August 25, 2006, liquid biofuels include gas oil which contains over 7% of biocomponents. The law allows their production by agricultural producers which creates a risk of exposure of farmers to various chemicals. Research on the production of second generation biofuels from inedible biomass (cellulose, lignocellulose or fats from the secondary market) and organic waste materials in biochemical or thermochemical processes are conducted around the world. The use of second-generation biofuels are

environmentally-friendly operation, as it reduces greenhouse gas emissions, particularly carbon dioxide from combustion engines, by 80-85% compared with conventional fuels. The number of workers exposed to biofuels both during their production and use in the near future will increase, but little is known about the dangers of second-generation biofuels. This article discusses the risks posed by biofuels on employees during the production and the use, and results of the research on emissions and toxicity of biofuels.

WPROWADZENIE

Jednym z proekologicznych działań mających na celu ograniczenie emisji ditlenku węgla do atmosfery jest upowszechnianie i wdrażanie odnawialnych źródeł energii (OZE), w tym biopaliw transportowych. Od dnia 1.01.2008 r., zgodnie z rozporządzeniem Rady Ministrów z dnia 15.06.2007 r. w sprawie narodowych celów wskaźnikowych na lata 2008-2013 (DzU nr 110, poz. 757), wprowadzono w Polsce obowiązek zapewnienia określonego udziału biokomponentów na rynku paliw transportowych.

W ustawie o biopaliwach i biokomponentach z dnia 25.08.2006 r., biopaliwa ciekłe to m.in. olej napędowy zawierający powyżej 7% objętości biokomponentów (DzU 2006 r. nr 169, poz. 1199). Ustawa jest zgodna z przepisami Unii

Europejskiej (dyrektywa 2009/30/WE). Zgodnie z ww. rozporządzeniem zastąpionym rozporządzeniem Rady Ministrów z dnia 23.07.2013 r. (DzU poz. 918) przedsiębiorcy: sprzedający, zbywający w innej formie lub zużywający na własne potrzeby paliwa i biopaliwa ciekłe, są zobowiązani zapewnić w danym roku, co najmniej minimalny udział biokomponentów i innych paliw odnawialnych w ogólnej ilości paliw ciekłych i biopaliw ciekłych zużywanych w ciągu roku kalendarzowego w transporcie, liczony według wartości opałowej w wysokości: 2008 r. – 3,45%; 2009 r. – 4,60%; 2010 r. – 5,75%; 2011 r. – 6,20%; 2012 r. – 6,65%; 2013 r. – 7,10%; 2014 r. – 7,10%; 2015 r. – 7,10%; 2016 r. – 7,10%; 2017 r. – 7,80% oraz w 2018 r. – 8,50%.

Przepisy zawarte w wymienionych rozporządzeniach wpłyną na aktywizację terenów wiejskich w zakresie produkcji rolniczej na cele energetyczne. Przyczynią się także do poprawy bezpieczeństwa energetycznego państwa przez dywersyfikację źródeł zaopatrzenia w paliwa oraz związanym z tym zmniejszeniem zależności od importu ropy naftowej.

Biopaliwa są to paliwa wytwarzane na skutek: chemicznej, fizycznej lub termicznej konwersji biomasy w samoistne paliwa (Golimowski i in. 2013) lub dodatki do paliw konwencjonalnych, nazywane biokomponentami paliw mineralnych. Biopaliwa z olejów roślinnych poddane reakcji transestryfikacji są bardzo dobrym substytutem oleju napędowego i nie wymagają stosowania rozbudowanych instalacji do ich produkcji (Frąckowiak 2002). W wyniku fermentacji lub/i destylacji biomasy pochodzącej z: roślin uprawnych, słomy lub odpadów drzewnych, jest wytwarzany substytut benzyny – metanol lub etanol.

Biopaliwa mogą być także w postaci gazowej. Powstają one w procesie fermentacji beztlenowej biomasy pochodzącej głównie z odpadów komunalnych oraz produktów ubocznych przemysłu rolno-spożywczego (Myczko i in. 2011).

Ze względu na rodzaj użytego surowca oraz technologii jego przetworzenia wyróżnia się obecnie dwie grupy biopaliw: – biopaliwa I generacji, np. biodiesel, bioetanol, biometanol, czyli paliwa wytwarzane z surowców pozyskiwanych z biomasy pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, głównie z produktów rolniczych pierwotnie wytwarzanych w celach spożywczych, np. olej roślinny lub buraki cukrowe, z których są wytwarzane odpowiednio biodiesel i bioetanol – biopaliwa II generacji otrzymywane z surowców nienadają-

cych się do spożycia przez ludzi i zwierzęta oraz/lub z substancji odpadowych. Do grupy tej należą również biopaliwa, które powstają na bazie olejów posmażalnicych. Paliwa te mogą być produkowane przez mieszanie estrów metylowych kwasów tłuszczowych z tradycyjnym olejem napędowym w proporcjach dopuszczonych przez normy techniczne i prawne.

Rynek biopaliw transportowych, głównie estrów metylowych kwasów tłuszczowych, zaczął funkcjonować w Polsce od 2005 r., w którym to roku ceny paliw konwencjonalnych gwałtownie wzrosły. W celu identyfikacji producentów biopaliw od 2006 r. Agencja Rynku Rolnego (ARR) prowadzi rejestr wytwórców biopaliw ciekłych. Dzielą się oni na dwie grupy, na tych, którzy zajmują się wytwarzaniem biopaliw, ich magazynowaniem i wprowadzeniem do obrotu oraz tych, którzy zajmują się tylko magazynowaniem i dystrybucją. Liczba zgłoszonych podmiotów w 2007 r. wynosiła 76, z czego 59 zajmowało się produkcją biopaliw. W 2010 r. zarejestrowano 76 wytwórców, z których 35 wytwarzało biopaliwa (Golimowski 2011). W 2014 r. zarejestrowano 25 wytwórców (stan na dzień 23.07.2014 r.). Zgodnie z ustawą z dnia 21.03.2014 r. o zmianie ustawy o biokomponentach i biopaliwach ciekłych oraz niektórych innych ustaw (DzU 2014, poz. 457), dotychczasowa działalność gospodarcza w zakresie magazynowania lub wprowadzania do obrotu biokomponentów nie podlega wpisowi do rejestru wytwórców prowadzonego przez prezesa ARR. Wytwórcą, zgodnie z ww. ustawą, jest przedsiębiorca wykonujący działalność gospodarczą w zakresie wytwarzania biokomponentów, a następnie ich sprzedaży lub zbycia w innej formie, lub przeznaczenia ich do

wytworzenia przez siebie paliw ciekłych lub biopaliw ciekłych.

Agencja Rynku Rolnego zarejestrowała trzech producentów rolnych (stan na dzień 30.12.2013 r.) biopaliwa, z których dwóch produkuje estry metylowe, a trzeci – czysty olej roślinny (http://www.arr.gov.pl/data/01670/rejestr_rolnikow_bio_30122013.pdf).

Przyczyną zmniejszającej się liczby producentów biopaliw są m.in. niespójne regulacje prawne oraz niestabilny rynek surowca – nasion rzepaku, których dwukierunkowe przeznaczenie wpływało na wzrost popytu tego surowca w Polsce. Produkcja biopaliw z biomasy, również surowców do produkcji spożywczej, spowodowała wzrost cen żywności. Powodem tego zjawiska był wzrost popytu na biomasę przy niezmiennym poziomie podaży (Nonhebel 2012). Z tego powodu jest uzasadnione poszukiwanie innych źródeł surowców do produkcji biopaliw. Aktualnie są prowadzone badania nad wykorzystaniem tłuszczów niespożywczych do wytwarzania biopaliw (Gui i in. 2008). W państwach UE za źródło biomasy do wytwarzania biopaliw ciekłych można uznać oleje roślinne wtórne

i tłuszcze zwierzęce odpadowe oraz tłuszcze ze ścieków miejskich. Za realny termin wdrożenia technologii do ich wytwarzania w Polsce można przyjąć lata 2015-2017 (Roszkowski 2012). Tylko w Polsce powstaje rocznie ponad 300 tys. ton surowca, z którego można produkować biopaliwa (Ferenc, Pikoń 2005).

Stosowanie tłuszczów zwierzęcych lub roślinnych jako biopaliw w czystej postaci ma wpływ na zmniejszenie ilości emitowanych cząstek stałych (Czechłowski i in. 2015). Szczególnie ma to znaczenie w transporcie miejskim, gdyż powstający smog jest uciążliwy oraz szkodliwy dla życia ludzi. Określony w dyrektywie 2009/28/WE cel 10-procentowego udziału energii odnawialnej w transporcie do 2020 r. w polskich warunkach będzie realizowany głównie przez stosowanie biokomponentów w paliwach ciekłych i biopaliwach ciekłych otrzymywanych przede wszystkim z surowców niespożywczych. Istotnym elementem programu wprowadzenia biopaliw transportowych w Polsce są działania zmierzające do przyznania priorytetu badaniom dotyczącym zaawansowanych technologii produkcji biopaliw w obszarze naukowo-badawczym.

ZAGROŻENIA STWARZANE PRZEZ BIOPALIWA DLA PRACOWNIKÓW W FAZIE PRODUKCJI I STOSOWANIA

Scovronick i Wilkinson dokonali przeglądu baz danych (głównie MEDLINE i EMBASE) w celu oceny zagrożeń zdrowotnych związanych ze stale wzrastającą produkcją i stosowaniem biopaliw (Scovronick, Wilkinson 2014).

Wyniki przeglądu wykazały cztery główne źródła zagrożeń stwarzanych przez biopaliwa ciekłe dla zdrowia czło-

wieka: zagrożenia zawodowe, zanieczyszczenie wody/gleby, zanieczyszczenie powietrza przy wytwarzaniu i stosowaniu biopaliw oraz wpływ na ceny żywności. Spośród ponad 5000 artykułów, tylko w 30 artykułach zawarto wyniki badań doświadczalnych biopaliw oraz ich analizy. Wśród tych 30 artykułów, tylko 9 dotyczyło wyników badań epidemiologicznych

oraz skutków zdrowotnych związanych z produkcją oraz stosowaniem biopaliw płynnych.

Narażenie pracowników na działanie takich żrących substancji chemicznych stosowanych w produkcji bioetanolu, jak: wodorotlenek sodu lub potasu, amoniak, kwas siarkowy(VI), może być przyczyną oparzenia/podrażnienia skóry i oczu, ale istniejące dane wskazują, że poziom narażenia zawodowego był zbyt niski, aby zwiększyło się ryzyko wystąpienia skutków zdrowotnych, przynajmniej w tych zakładach, gdzie były przestrzegane podstawowe zasady bezpieczeństwa i higieny pracy (Scovronick, Wilkinson 2014).

Podobnie produkcja biodiesla i gliceryny w wyniku reakcji kwasów tłuszczowych z alkoholem (często stosowany jest metanol), w obecności takich żrących katalizatorów, jak wodorotlenek sodu lub potasu, również stwarza zagrożenie dla zdrowia pracowników (Law i in. 2011; Swanson i in. 2007). Metanol jest substancją wysoce łatwopalną, która wchłania się do organizmu drogą oddechową i przez skórę. W zatruciach ostrych metanolem wyróżnia się trzy okresy: fazę narkotyczną, okres utajenia oraz fazę uszkodzenia ośrodkowego układu nerwowego, w tym narządu wzroku, w wyniku kwasicy metabolicznej. Przewlekłe narażenie na metanol może u pracowników powodować: bóle i zawroty głowy, bezsenność, nudności, zaburzenia żołądkowe, zapalenie spojówek, zaburzenia widzenia oraz ślepotę (Starek 2002).

Na podstawie wyników pomiarów stężeń metanolu przy produkcji biodiesla w małym zakładzie produkcyjnym w USA wykazano przekroczenia wartości chwilowej STEL ustalonej na poziomie 250 ppm (328 mg/m³), (Law i in. 2011). Inne zagrożenia dla pracowników zatrudnionych przy produkcji biopaliw wynikają z: zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego, groźby wybuchu i pożaru oraz zwiększonego ryzyka upadku spowodowanego śliską nawierzchnią podczas rozlania surowców biopaliw (Scovronick, Wilkinson 2014). Stosowanie biodiesla na stanowiskach pracy może przyczynić się do zmniejszenia narażenia pracowników, chociaż wyniki prowadzonych badań nie są takie same. Zmniejszenie emisji cząstek stałych o średnicy aerodynamicznej 2,5 µm (PM_{2,5}) oraz stężeń niektórych substancji chemicznych (formaldehydu) zanotowano na stanowiskach pracy, gdzie stosowano wózki widłowe i inne sprzęty pracujące na paliwie tradycyjnym z dodatkiem 20% biodiesla otrzymanego z soi, w porównaniu do tradycyjnego paliwa z ropy naftowej (Traviss i in. 2010).

Badano także wpływ stosowania paliw w pojazdach w kopalni o zawartości 50 lub 100% biodiesla (B50 lub B100) na poziom zanieczyszczeń powietrza. Odnotowano zmniejszenie stężeń cząstek stałych PM, szczególnie w przypadku B100, ale wyniki oznaczeń były zależne od warunków eksploatacji pojazdów (Bugarski i in. 2010).

EMISJA CZĄSTEK STAŁYCH ORAZ SUBSTANCJI CHEMICZNYCH PRZY STOSOWANIU BIOPALIW W SILNIKACH SPALINOWYCH

Zastosowanie biopaliwa w silnikach Diesla zmniejszyło emisję cząstek stałych: węgla elementarnego, wielopierścieniowych węglowo-

dorów aromatycznych, niektórych metali oraz innych związków organicznych. Badania oceniające działanie cząstek stałych emitowanych

z różnego rodzaju biopaliw stosowanych do silników Diesla dały jednak wyniki rozbieżne.

Brito i in. stwierdzili, że cząstki stałe emitowane z biopaliwa otrzymanego na bazie soi były bardziej toksyczne niż cząstki emitowane ze standardowego paliwa stosowanego do tego typu silników (*Brito* i in. 2010).

Jalava i in. obserwowali silniejsze odczyny zapalne przy stosowaniu oleju napędowego w porównaniu do biopaliwa otrzymanego z oleju rzepakowego, chociaż dla obu rodzajów paliw nie stwierdzono różnic w badaniu cytotoxyczności w warunkach *in vitro* (*Jalava* i in. 2010).

Działanie toksyczne biopaliw zależy od materiału stosowanego do ich produkcji, a także od procesu rafinacji oraz rodzaju silnika. *Betha* i in. oceniali potencjalne działanie toksyczne cząstek stałych PM_{2,5} emitowanych z biopaliwa otrzymanego z: oleju posmazalniczego, oleju napędowego o niskiej zawartości siarki oraz ich mieszanin (*Betha* i in. 2012). Badania wykonano na ludzkich komórkach nabłonkowych raka płuca (A549). Stwierdzono, że cząstki PM_{2,5} emitowane przy stosowaniu biopaliwa otrzymanego z oleju posmazalniczego, chociaż ich stężenie znacznie się zmniejszyło, miały silniejsze działanie cytotoxyczne oraz wywoływały zwiększony stres oksydacyjny w komórkach niż olej napędowy o małej zawartości siarki.

Na podstawie opublikowanych wyników badań *Madden* i in. zebrali informacje na temat toksycznego działania produktów spalania biopaliw w silnikach Diesla, tj. gazów oraz cząstek stałych (PM), (*Madden* i in. 2011). W porównaniu do innych paliw z ropy naftowej, spalanie biopaliwa w silnikach „nowoczesnych” emituje mniejsze stężenia: wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), cząstek stałych, związków siarki i tlenu węgla.

Istnieją natomiast sprzeczne doniesienia

dotyczące zmniejszenia stężenia ditlenku azotu. Zmniejszenie emisji cząstek stałych przy stosowaniu biodiesla, w połączeniu z większym stężeniem rozpuszczalnej frakcji organicznej może mieć wpływ na skutki biologiczne działania spalin biodiesla. Cząstki stałe powstałe w wyniku spalania biodiesla miały mniejszą zawartość metali niż cząstki powstałe przy spalaniu tradycyjnego paliwa.

Składniki fazy gazowej spalin biodiesla badała Agencja Ochrony Środowiska w USA (Environmental Protection Agency) – raport EPA420-P-02-001 (*Madden* i in. 2011). Porównano emisję takich lotnych związków gazowych, jak np.: akroleiny, ksylenu czy toluenu, ze standardowego paliwa Diesla z biodieslem. Stwierdzono, że choć suma węglowodorów emitowanych z biodiesla się zmniejszyła, to zmianie uległy pozostałe zanieczyszczenia. Ponadto, z biodiesla z dużą zawartością glicerolu (wskaźnik słabej rafinacji po transestryfikacji) uwalniała się w większym stopniu akroleina. Alkohole stosowane w produkcji biodiesla do otrzymania estrów etylowych lub metylowych (etanol lub metanol) mogą być prekursorami aldehydów, o ile nie zostały usunięte z biodiesla, co może prowadzić do zwiększonego tworzenia się formaldehydu i aldehydu octowego. Spalanie biodiesla może prowadzić również do uwalniania fragmentów kwasów tłuszczowych, które są substancjami wyjściowymi jego produkcji. W fazie gazowej spalin, pochodzących z silników samochodów ciężarowych eksploatowanych w różnych warunkach, odnotowano obecność akrylanu metylu i metylu 3-butanianu. Związki te są uważane za markery procesu spalania biodiesla.

BADANIA TOKSYCZNOŚCI BIOPALIW METODAMI IN VIVO ORAZ IN VITRO

Zgodnie z rozporządzeniem REACH biodiesel o nr. CAS: 67762-38-3 został zarejestrowany pod numerem 01-2119471664-32-XXXX jako substancja wielkotonażowa przez ponad 100 producentów w państwach Unii Europejskiej. Jest to mieszanina kwasów tłuszczowych zawierających w swojej

cząsteczce 16 ÷ 18 atomów węgla (C16-18) i nienasyconych estrów metylowych tych kwasów. W tabeli 1. przedstawiono wyniki badań toksykologicznych biodiesla zamieszczone w karcie charakterystyki opracowanej przez Green Biofuels Ireland Ltd.

Tabela 1.

Wyniki badań toksykologicznych biodiesla podane w karcie charakterystyki
(Karta charakterystyki GBI Biodiesel 2014; Wytyczne OECD... 2005)

Kategoria zagrożeń		Wyniki	Stosowane metody
Toksyczność ostra	podanie dożołądkowe skóra	wartość LD ₅₀ > 5000 mg/kg mc. (samce/samice) wartość LD ₅₀ ustalano metodą ustalonej dawki 2000 mg/kg/mc. na królikach dla estrów metylowych kwasów tłuszczowych C6 -C12; u zwierząt nie obserwowano objawów toksyczności	badanie porównywalne do metody 401 zawartej w wytycznych OECD do badań substancji chemicznych oraz dobrej praktyki laboratoryjnej (GLP) EPA metoda oceny skutków zdrowotnych 870.1200 – toksyczność ostra skóra
Działanie zrażące/drażniące skóra		generalnie estry kwasów tłuszczowych o długich łańcuchach węglowych nie działały drażniąco na skórę (od C18 i powyżej), podczas gdy estry kwasów tłuszczowych o krótkich łańcuchach węglowych działały słabo drażniąco na skórę (do C10); nienasycone estry kwasów tłuszczowych C16-C18 i C18, kwasy tłuszczowe oraz olej rzepakowy nie działały drażniąco na skórę	OECD metoda 404
Uszkodzenie oczu/działanie drażniące		zapalenie spojówek u 2 królików oraz zapalenie spojówek i niewielki obrzęk u 4 królików obserwowano po 1 h od podania do worka spojówkowego; zmiany te były całkowicie odwracalne w ciągu 1 dnia od podania	OECD metoda 405
Działanie uczulające	działanie uczulające na układ oddechowy skóra	brak danych, ale działanie uczulające na układ oddechowy nie powinno wystąpić badano Esterol C z oleju kukurydzianego, stosując test maksymalizacji na świnkach morskich; u zwierząt nie obserwowano objawów klinicznych działania uczulającego na skórę oraz nie występowały padnięcia zwierząt podczas trwania doświadczenia; nie obserwowano reakcji skórnych po wywołaniu uczulenia; na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że Esterol C nie działa uczulająco na skórę i nie wywołuje opóźnionej reakcji nadwrażliwości u świnek morskich	OECD metoda 406 zgodnie z GLP

cd. tab. 1.

Kategoria zagrożeń		Wyniki	Stosowane metody
Działanie mutagenne na komórki rozrodcze	test in vitro mutacji powrotnych w komórkach bakteryjnych	bakterie szczepu <i>Salmonella</i> Typhimurium narażano na Esterol C w obecności lub bez układu aktywującego; brak istotnego wzrostu liczby rewertantów u wszystkich badanych szczepów z aktywacją metaboliczną i bez aktywacji metabolicznej; kontrola dodatnia wywoływała mutacje powrotne u bakterii	OECD metoda 471
	test in vitro aberracji chromosomowej u ssaków	hodowlę pierwotną limfocytów narażano na Esterol C z aktywacją metaboliczną i bez aktywacji metabolicznej; nie obserwowano wzrostu liczby aberracji chromosomowych	OECD metoda 473
	test in vitro mutacji genów w komórkach ssaków	sam mirystynian metylu nie miał aktywności mitogennej; w połączeniu z fitohemaglutyniną wykazywał niewielką aktywność mitogenną	metoda B.17 – badanie mutacji genetycznej in vitro u ssaków
Rakotwórczość		dwa estry kwasów tłuszczowych: oleinian metylu oraz metylo 12-okso- <i>trans</i> -10-oktadekan badano na działanie rakotwórcze, podając związki myszom obu płci drogą pokarmową lub podskórną; nie stwierdzono działania rakotwórczego oleinianu metylu, a wyniki dla metylo-12-okso- <i>trans</i> -10-oktadekanu wskazały na jego działanie promocyjne; podany z paszą powodował wzrost nowotworów przedłożądka u myszy w ciągu 83 tygodni po inicjacji procesu przez tlenek 4-nitroguinoliny	metoda B.32 badania rakotwórczości, rozporządzenie Komisji 440/2008
Działanie na rozrodczość	na funkcje rozrodcze i płodność	za pomocą testów przesiewowych nie wykazano takiego działania substancji do dawki 1000 mg/kg/mc.	OECD metoda 422
	na rozwój potomstwa		
Działanie toksyczne na narządy docelowe – narażenie jednorazowe		brak informacji	brak informacji
Działanie toksyczne na narządy docelowe – powtarzane narażenie		badane substancje nie wykazywały działania toksycznego przy powtarzanym podawaniu drogą pokarmową w dawkach do 1000 mg/kg/mc.	OECD metoda 422
Zagrożenie spowodowane aspiracją		brak informacji	brak informacji

Objaśnienia:

OECD – Organizacja Współpracy Ekonomicznej i Rozwoju.

EPA – Agencja Ochrony Środowiska.

Producenci biodiesla, zgodnie z rozporządzeniem REACH, ustalili pochodną wartość niepowodującą zmian (DNEL) dla pracowników narażonych inhalacyjnie na biodiesel na poziomie 6,96 mg/m³ oraz dla narażenia przez skórę na poziomie 10 mg/kg mc./dzień (www.echa.europa.eu).

Badania działania genotoksycznego oraz mutagennego biopaliwa otrzymanego w procesie transestryfikacji: soi z metanolem, wodnych ekstraktów oleju napędowego o małej zawartości siarki, a także ich mieszanin, przeprowadzili *Leme* i in. na szczepach *Salmonella Typhimurium* zarówno bez udziału, jak i z udziałem egzogenego układu aktywującego S9 (*Leme* i in. 2011). Zestawem MicroFlow® oceniano także działanie cytotoksyczne otrzymanych wyciągów wodnych badanych paliw. Na podstawie otrzymanych wyników badacze stwierdzili, że ekstrakty wodne badanego biopaliwa miały słabe działanie mutagenne oraz genotoksyczne,

co może mieć duże znaczenie dla organizmów wodnych, gdy biopaliwa dostaną się do środowiska wodnego.

Prawidłowe komórki nabłonka oskrzelików płucnych człowieka (BEAS-2B) narażano na organiczne ekstrakty cząstek stałych (PM): estrów etylowych soi, estrów metylowych soi oraz oleju napędowego przez 24 h. Stwierdzono, że organiczne ekstrakty cząstek biodiesla w roztworach wodnych zwiększają uwalnianie prozapalnych cytokin IL-8 oraz IL-6 z komórek nabłonkowych płuc, chociaż w badanych stężeniach ekstrakty te nie wykazywały działania cytotoksycznego (*Swanson* i in. 2009).

PODSUMOWANIE

W Europejskiej Agencji Bezpieczeństwa i Zdrowia w Pracy priorytetem badawczym w dziedzinie bezpieczeństwa i higieny pracy na najbliższe lata jest ocena zagrożeń związanych ze stosowaniem odnawialnych źródeł energii, m.in. biopaliw, a także nowych technologii.

Bezpośrednie i pośrednie oddziaływanie biopaliw na etapie produkcji i konsumpcji na organizmy żywe nie jest dostatecznie rozpoznane. Trudno stwierdzić czy rozwój proekologicznych biopaliw nie będzie miał wpływu na pogorszenie stanu zdrowia ludzi. Zgodnie z dyrektywą 2009/28/WE, udział energii ze źródeł odnawialnych we wszystkich rodzajach transportu w 2020 r. w każdym z państw członkowskich UE będzie musiał wynosić co najmniej 10% końcowego zużycia energii. Wiąże się to z problemem pozyskiwania biomasy, której wartość rynkowa zwiększa się, a to z kolei powoduje wzrost cen żywności. Rozwiązaniem problemu mogą być paliwa II generacji.

Do zalet biopaliw kolejnych generacji można zaliczyć: znacznie większą

redukcję emisji ditlenku węgla, większą efektywność energetyczną, różnorodność źródeł surowców, co wiąże się z brakiem bezpośredniej konkurencji biopaliw z produkcją żywności, a także zagospodarowaniem odpadów oraz potencjalnym zmniejszeniem obszaru wykorzystywanego pod uprawy biomasy. Na podstawie analizy próbek powietrza pobranych w zakładzie produkującym biopaliwa z surowego oleju rzepakowego (próby powietrza pobierano w trzech punktach pomiarowych: przygotowywanie katalizatora, odciąganie fazy glicerynowej i zatężanie oraz płukanie estrów w zbiornikach), wykazano, że podczas produkcji tego rodzaju biopaliwa nie występowały w powietrzu estry kwasów tłuszczowych, które zidentyfikowano w produkowanym biopaliwie metodą chromatografii gazowej z detekcją spektrometrii mas. Nie występowały również przekroczenia wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń (NDS, NDSCh) metanolu oraz wodorotlenku potasu (dane niepublikowane).

PIŚMIENNICTWO

- Agencja Rynku Rolnego (ARR) Zasady składania informacji o sprzedaży lub zbyciu w innej formie biokomponentów do celów związanych z realizacją Narodowego Celu Wskaźnikowego. Załącznik do zarządzenia nr 130/2011/Z [http://www.arr.gov.pl/data/01651/zasady_bio_ncw.pdf].
- Betha R., Pavagadhi S., Sethu S., Prakash Hande M. (2012) Comparative in vitro cytotoxicity assessment of airborne particulate matter emitted from stationary engine fuelled with diesel and waste cooking oil-derived biodiesel. *Atmospheric Environment* 61, 23–29.
- Brito J.M., Belotti L., Toledo A.C., Antonangelo L., Silva F.S., Alvim D.S., Andre P.A., Saldiva P.H.N., Rivero D. (2010) Acute cardiovascular and inflammatory toxicity induced by inhalation of diesel and biodiesel exhaust particles. *Toxicological Sciences* 116, 67–78.
- Bugarski A.D., Cauda E.G., Janisko S.J., Hummer J.A., Patts L.D. (2010) Aerosols emitted in underground mine air by diesel engine fueled with biodiesel. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 60, 237–244.
- Chou C.C., Riviere J.E., Monteiro-Riviere N.A. (2003) The cytotoxicity of jet fuel aromatic hydrocarbons and dose-related interleukin-8 release from human epidermal keratinocytes. *Arch. Toxicol.* 77, 384–391.
- Czechlowski M., Golimowski W., Sęk T., Szymanowicz J. (2015) Exhaust opacity in a diesel engine powered with animal fats. *Eksploatacja i Niezawodność – Maintenance and Reliability* 17 (1), 49–53.
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23.04.2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywy 2001/77/WE oraz 2003/30/WE. Dz. Urz. UE L 140 z dnia 5.06.2009 r., 16–62.
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/30/WE z dnia 23.04.2009 r. zmieniająca dyrektywę 98/70/WE odnoszącą się do specyfikacji benzyny i olejów napędowych oraz wprowadzającą mechanizm monitorowania i ograniczania emisji gazów cieplarnianych oraz zmieniającą dyrektywę Rady 1999/32/WE odnoszącą się do specyfikacji paliw wykorzystywanych przez statki żeglugi śródlądowej oraz uchylająca dyrektywę 93/12/EWG. Dz. Urz. UE L 140 z dnia 5.06.2009 r., 88–113.
- Ferenc Z., Pikoń K. (2005) Przegląd rodzajów i ilości odpadów tłuszczowych i olejowych w Polsce. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska* 2, 69–80.
- Frąckowiak P. (2002) Badania procesu estryfikacji oleju rzepakowego na paliwo ciągnikowe w prototypowych wytwórniach o wydajności 400 litrów na dobę. *Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering* 47, 67–73.
- Golimowski W. (2011) Wytwórcy biopaliw w Polsce. *Czysta Energia* 116, 25–26. Golimowski W., Pasyniuk P., Berger A.W. (2013) Common rail diesel tractor engine performance running on pure plant oil. *Fuel* 103, 227–231.
- Gui M.M., Lee K.T., Bhatia S. (2008) Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock. *Energy* 33, 1646–1653.
- Jalava P.I., Tapanainen M., Kuusalo K., Markkanen A., Hakulinen P., Hoppo M.S., Pennanen A.S., Ihalainen M., Yli-Pirila P., Makkonen U., Teinila K., Maki-Paakkanen J., Salonen R.O., Jokiniemi J., Hirvonen M.R. (2010) Toxicological effects of emission particles from fossil- and biodiesel-fueled diesel engine with and without DOC/POC catalytic converter. *Inhalation Toxicology* 22, 48–58.
- Karta charakterystyki GBI Biodiesel, Green Biofuels Ireland Ltd. [<http://www.gbi.ie/wp-content/uploads/2012/08/MSDS-Biodiesel-SDS-16-12-2010.doc>].
- Law B.F., Pearce T., Siegel P.D. (2011) Safety and chemical exposure evaluation at a small biodiesel production facility. *J. Occup. Environ. Hyg.* 8, 68–72 [<http://dx.doi.org/10.1080/15459624.2011.584841>].
- Leme D.M., Grummt T., Oliveira D.P., Sehr A., Renz S., Reinel S., Ferraz E. R. A., Marchi M.R., Machado M.C., Zocolo G.J., Marin-Morales M.A. (2011)

- Genotoxicity assessment of water soluble fractions of biodiesel and its diesel blends using the *Salmonella* assay and the in vitro Micro-Flow® kit (Litron) assay. *Chemosphere*, doi:10.1016/j.chemosphere.2011.10.017.
- Madden M.C., Bhavaraju L., Kodavanti U.P. (2011) Toxicology of biodiesel combustion products, biodiesel-quality, emissions and by-products. ISBN: 978-953-307-784-0. doi: 10.5772/26961 [http://www.intechopen.com/books/biodiesel-quality-emissions-and-by-products/toxicology-of-biodiesel-combustion-products].
- Myczko A., Myczko R., Kołodziejczyk Y.T., Gólimowska R., Janas Z., Kliber A., Karłowski J., Dolska M. (2011) Budowa i eksploatacja biogazowni rolniczej. Warszawa, Instytut Technologiczno – Przyrodniczy ITP. ISBN 978-83-62416-23-3, 140.
- Nonhebel S. (2012) Global food supply and the impacts of increased use of biofuels. *Energy* 37, 115–121.
- Obwieszczenie Marszałka Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 24.10.2014 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu ustawy o biokomponentach i biopaliwach ciekłych. DzU poz. 1643.
- Roszkowski A. (2012) Biodiesel w UE i Polsce – obecne uwarunkowania i perspektywy. *Problemy Inżynierii Rolniczej* 3, 65–78.
- Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 15.06.2007 r. w sprawie Narodowych Celów Wskaźnikowych na lata 2008-2013. DzU nr 110, poz. 757.
- Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 23.07.2013 r. w sprawie Narodowych Celów Wskaźnikowych na lata 2013-2018. DzU poz. 918.
- Rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18.12. 2006 r. w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH), utworzenia Europejskiej Agencji Chemikaliów, zmieniającej dyrektywę 1999/45/WE oraz uchylającą rozporządzenie Rady (EWG) nr 793/93 i rozporządzenie Komisji (WE) nr 1488/94, jak również dyrektywę Rady 76/769/EWG i dyrektywy Komisji 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/WE i 2000/21/WE. Dz. Urz. WE L z dnia 30.12.2006, 396 ze zm.
- Rozporządzenie Komisji (WE) nr 440/2008 z dnia 30.05.2008 r. ustalające metody badań zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH). Dz. Urz. WE L 142 z dnia 31.05.2008 r. [http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008R0440&from=PL].
- Scovronick N., Wilkinson P. (2014) Health impacts of liquid biofuel production and use. A review. *Global Environmental Change* 24, 155–164 [http://dx.doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2013.09.011].
- Swanson K.J., Kado N.Y., Funk W.E., Pleil J.D., Madden M.C., Ghio A.J. (2009) Release of the pro-inflammatory markers by BEAS-2B cells following in vitro exposure to biodiesel extracts. *The Open Toxicology Journal* 3, 8–15.
- Traviss N., Thelen B.A., Ingalls J.K., Treadwell M.D. (2010) Biodiesel versus diesel: a pilot study comparing exhaust exposures for employees at a rural municipal facility. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 60, 1026–1033. doi:10.3155/1047-3289.60.9.1026.
- Ustawa z dnia 21.03.2014 r. o zmianie ustawy o biokomponentach i biopaliwach ciekłych oraz niektórych innych ustaw. DzU poz. 457.
- Wytyczne OECD do badań substancji chemicznych (2005) Sosnowiec, Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego [ze zm.].