

DIOKSYNY W OLEJU SILNIKOWYM

Bogdan ŻÓŁTOWSKI

ATR Bydgoszcz

e-mail: bogzol@mail.atr.bydgoszcz.pl

Streszczenie

W pracy przedstawiono podstawowe informacje w zakresie szkodliwego działania dioksyn i furanów, szczególnie w aspekcie zanieczyszczenia środowiska naturalnego oraz szkodliwego ich działania na organizm ludzki. Analizując możliwe przyczyny i źródła ich powstawania zwrócono uwagę na powstawanie dioksyn w silnikach spalinowych. Zaproponowano w tym względzie nowe narzędzia badania dioksyn w oleju silnikowym.

Słowa kluczowe: badania dioksyn, spektroskopia, stan zagrożenia.

DIOKSYNY IN ENGINE MOTOR OIL

Summary

If the basic information in running were introduced was in range harmful the rule the dioksyn and furanes, particularly in aspect of dirt of natural medium as well as the harmful rule on human organism. Possible causes and source of their formation analysing were turned the attention on formation the dioksyn in explosion engines. The new tools of audit were proposed in this regard the dioksyn in engine motor oil.

Keywords: study of dioksyne, spectroscopy, state of emergency.

1. WPROWADZENIE

Zanieczyszczenie środowiska szkodliwymi związkami chemicznymi powoduje coraz bardziej zauważalne pogarszanie stanu zdrowia ludzi i zwierząt. Działanie niektórych związków chemicznych, obcych do tej pory naturze, na system rozrodczy ludzi i zwierząt grozi stałym obniżaniem się zdolności prokreacyjnych.

Udowodniono [Grochowalski, 2000], że dioksyny oraz PCBs (polichlorowane bifenyle) mają bezpośredni wpływ na zakłócenie systemu hormonalnego oraz replikację kodu genetycznego. Dioksyny i furany powstają gdy chlor łączy się z innymi chemikaliami w wysokich temperaturach.

Dzięki wyjątkowej zdolności obronnej organizm ludzki dostosowuje się szybko do zachodzących zmian jakościowych i ilościowych w środowisku. Nie zawsze jednak system obronny człowieka jest **bezpieczny**, co wskazuje na potrzebę uszczelniania człowieka od zagrożeń.

W tej pracy przytoczono **główne** dane z zakresu badania dioksyn i furanów, skupiając się na nowej metodyce badania tych zagrożeń w kręgu problemów technicznych.

2. CHARAKTERYSTYKA ZAGROŻEŃ

Toksyczne działanie dioksyn polega na powolnym ale skutecznym uszkodzeniu

rozmnażających się komórek w organizmach żywych. Substancje te uszkadzając kod DNA są mutagenami.

Dioksyny są wspólną nazwą polichlorowanych dibenzo-para-dioksyn i polichlorowanych dibenzo-furanów (rys.1). Ponieważ atomy chloru mogą zajmować dowolne pozycje w cząsteczkach istnieje 75 kongenerów dioksyn i 135 kongenerów furanów.

W celu określenia potencjalnej toksyczności badanych próbek w rutynowo prowadzonych analizach chemicznych wymagane jest oznaczenie siedemnastu najbardziej toksycznych kongenerów. Poziom toksyczności oznacza się ze wzoru [2]:

$$TEQ = \sum_{i=1}^{i=17} m_i \times TEF_i + \sum_{j=1}^{j=12} (m_j \times TEF_j)$$

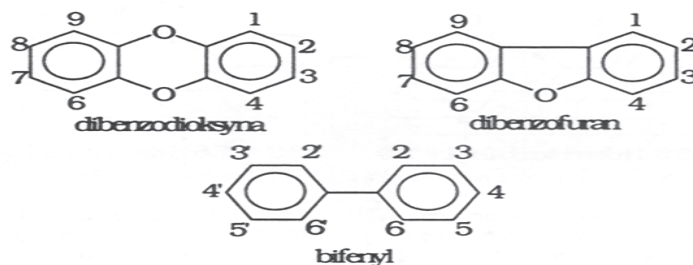
gdzie: m_i – masa pojedynczego kongeneru; TEF_i , TEF_j – współczynniki równoważne toksyczności badanego kongeneru w odniesieniu do najbardziej toksycznych [2,7].

Źródłami szkodliwych dioksyn w środowisku są głównie zakłady chemiczne (przetwarzające związki chloru), zakłady papiernicze, spalarnie odpadów komunalnych, przemysłowych i szpitalnych, huty żelaza i metali kolorowych, przetwórnice surowców wtórnych, instalacje energetyczne oraz **silniki samochodowe**.

Proces tworzenia się dioksyn (powstających w sposób naturalny) oraz podczas

gospodarowania odpadami najbardziej poznano w procesach spalania. Wystarczą śladowe ilości

chloru na etapie spalania by powstały szkodliwe dioksyny, które nie zostają zniszczone.



Rys. 1. Budowa cząsteczek dioksyny i furanu z zaznaczonymi pozycjami atomów wodoru, które mogą być zastąpione atomami chloru

Dioksyny i furany są wysoce toksycznymi produktami ubocznymi wielu operacji przemysłowych, **takich jak spalanie lub spopielanie** opon, węgla i oleju, produkcja papieru i niektórych pestycydów, wytop metali i być może spalanie paliw w silniku diesel'a.

Te wszystkie źródła emitują razem około 14 kg dioksyn jakie każdego roku powstają w USA, ale ilość dioksyn opadająca na powierzchnię USA każdego roku jest znacznie większa - szacowana na od 20 do 50 kilogramów. Oczywiście niektóre ważne źródła dioksyn nie zostały jeszcze zidentyfikowane. Dioksyny mogą być też przenoszone z innych krajów przez wiatr, czego dokładnie jeszcze nie stwierdzono.

Okres półżycia dioksyn w organizmach ludzkich wynosi około 5,8 – 7 lat. Okres półżycia jest to okres niezbędny do wydalenia z organizmu połowy aktualnej dawki dioksyny. Zatem zawartość dioksyny w naszych organizmach wzrasta wraz z wiekiem.

3. GROŹNE DIOKSYNY

Spośród ogółu społeczeństwa, niektórzy ludzie otrzymują niższą niż przeciętną dawkę dioksyn, a inni wyższą. Niektórzy bardziej narażeni członkowie populacji mogą ponosić ryzyko kilku przeciętnych efektów, włączając rozwijającą się toksyczność, obniżoną zdolność rozrodczą mężczyzn wynikającą ze zmniejszonej ilości spermy, większego prawdopodobieństwa niskiego wzrostu u kobiet, zmniejszonej zdolności do sprostania zagrożeniom systemu immunologicznego i innych.

Przeciętna ilość dioksyny u amerykańców wynosi 9 nanogramów na kilogram (ng/kg) wagi ciała (nanogram jest miliardową częścią grama).

Natura produkuje tylko małe ilości dioksyny. Zdecydowana większość dioksyny powstaje w wyniku działalności ekonomicznej ludzi. Od około 1920 r. emisja przemysłowa oraz nie zwracanie uwagi na silne skutki toksyczne dioksynopodobnych chemikaliów spowodowało szerokie zniszczenie środowiska znaczącymi

ilościami dioksyn, furanów i PCB. Obecność dioksynopodobnych związków w środowisku pojawia się przede wszystkim w wyniku działalności przemysłu. W efekcie wszyscy jedzą i wdychają małe, lecz znaczące ilości dioksyny każdego dnia.

Dioksyny opadają z atmosfery na ląd i wodę i są następnie (pośrednio) wprowadzane do łańcucha pokarmowego, lub dostają się bezpośrednio do sieci wodnej, a stamtąd do łańcuch żywnościowego. Ponad 90% dioksyn w naszych organizmach dostaje się tam z pożywieniem. Głównym źródłem dioksyny u ludzi jest mięso, ryby oraz produkty mleczarskie, chociaż inhalacja może być istotnym źródłem w pobliżu niektórych źródeł emisji, jak na przykład krematoria.

Przepracowany olej silnikowy dodawany jako spoiwo do pasz zwierzęcych jest źródłem szkodliwych dla człowieka dioksyn. Nowoczesne metody badania olejów silnikowych za pomocą spektrografii masowej umożliwiają ocenę tych zagrożeń.

4. UZASADNIENIE BADAŃ OLEJÓW SILNIKOWYCH

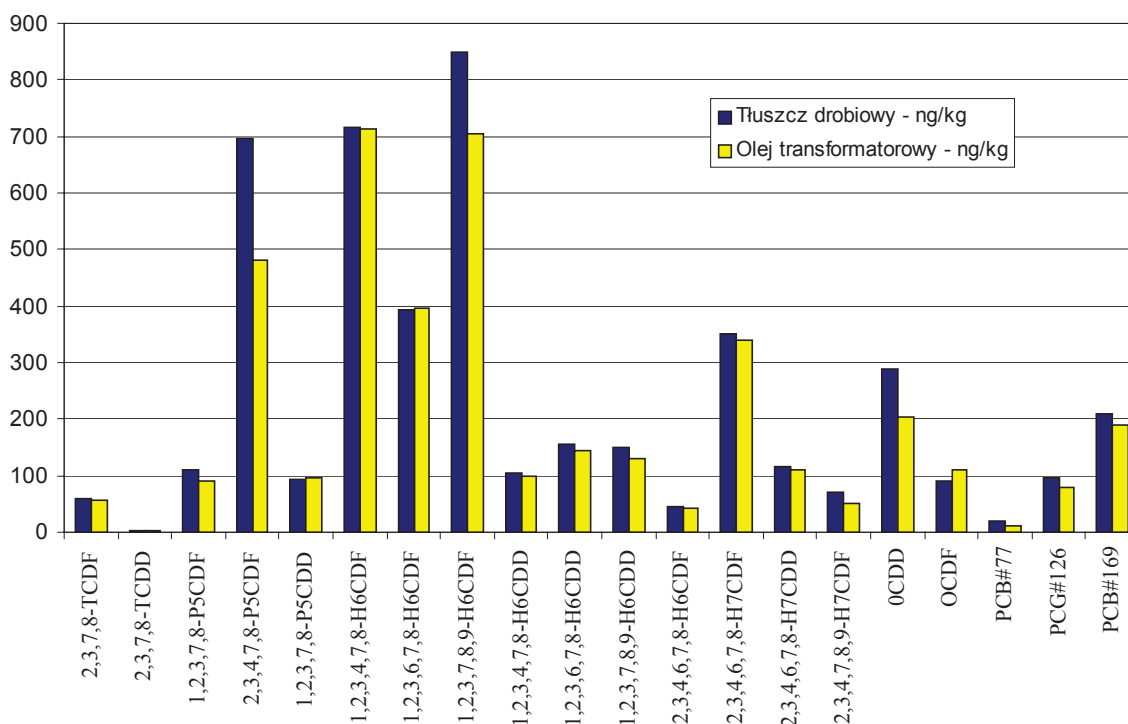
Potrzebę badań olejów silnikowych pod względem zawartości dioksyn wywołało skażenie paszy dla kurcząt w Belgii. Informacja o źródle skażenia paszy do karmienia kurcząt w okresie luty – marzec 1999r. została szeroko nagłośniona w prasie. Źródłem skażenia miał być przepracowany olej silnikowy wykorzystywany jako lepiszcze tej paszy. Informacja ta wymaga sprawdzenia metodami dostępnymi w laboratoriach, tym bardziej, że wiele opracowań z tego obszaru badań podaje, że przepracowane oleje silnikowe zawierają jedynie śladowe stężenie dioksyn [2].

Badania próbek świeżego oleju silnikowego, jak i oleju zużytego po przebiegu 15000 km wykazały obecność dioksyn w stężeniu na poziomie, jaki występuje w tłuszczu z nie skażonych produktów żywnościowych. Olej po

przebiegu 15000 km zawiera tyle dioksyn co tłuszcz rybny.

Badania dioksyn oleju transformatorowego wskazały na duże prawdopodobieństwo, iż to

właśnie on był przyczyną powstania dioksyn, groźnych dalej dla ludzi (rys.2).



Rys. 2. Stężenia 17 kongenerów w próbce tłuszczu drobiowego z mięsa „kurcząt belgijskich” oraz w użytym oleju transformatorowym [2]

Wyjaśnianie „afery belgijskiej” w wielu badaniach jednoznacznie wskazało na użycie do paszy drobiowej oleju transformatorowego, co jednak pozostawia niepokój co do zagrożeń związanych z olejami silnikowymi.

5. ANALIZA SPEKTROSKOPOWA

Dotychczasowe metody badania i analizy dioksyn oparte były na metodach chromatografii gazowej w sprzężeniu ze spektrometrią mas z tzw. wielostopniową fragmentacją oznaczanej cząsteczki związku chemicznego. Stanowi to alternatywę do wysokorozdzielczej spektrometrii masowej w analizie śladowej.

W tej pracy zaproponowano wykorzystanie do badań dioksyn w oleju silnikowym spektroskopii masowej w podczerwieni [1,5,6].

Spektroskopia jest działem fizyki atomowej i jądrowej oraz chemii atomowej badającej struktury energetyczne cząsteczek, atomów, jąder atomowych i cząstek elementarnych poprzez obserwację i analizę rozkładu energii (widm) promieniowania emitowanego, pochłanianego lub rozpraszanego przez dany obiekt fizyczny [6].

Spektroskopia dzieli się wg rodzaju badanego promieniowania na: radiospektroskopię i

spektroskopię optyczną (z podziałem na spektroskopię promieniowania podczerwonego, spektroskopię światła widzialnego i spektroskopię promieniowania ultrafioletowego, spektroskopię rentgenowską, spektroskopię promieniowania gamma, spektroskopię promieniowania beta, spektroskopię promieniowania alfa, spektroskopię neutronową).

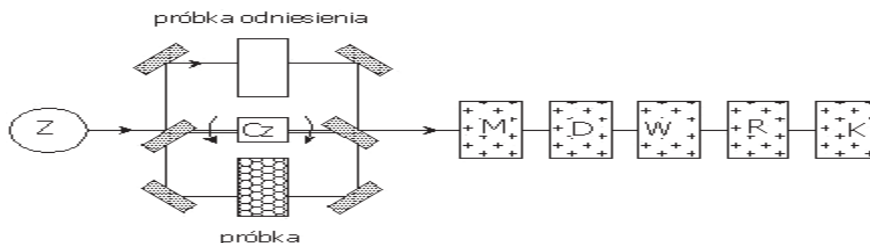
Analiza spektroskopowa prowadzona jest w dwóch kierunkach: badania jakościowe widm (struktura chemiczna i fizyczna) i badania ilościowe (natężenie promieniowania w funkcji stężenia)[5].

Spektrometria w podczerwieni (ang. *infrared* - IR) jest metodą opartą na absorpcji promieniowania podczerwonego przez oscylujące cząsteczki. Mimo, że promieniowanie IR zostało wykryte w początkach ubiegłego wieku (F.N.Herschel, 1800), a pierwsze prace dotyczące absorpcji promieniowania IR ukazały się z początkiem obecnego wieku (Coblentz, 1905), to właściwy rozwój tej metody nastąpił w latach pięćdziesiątych [5,6].

Nowe możliwości pomiarowe stworzyło wprowadzenie spektrometrii IR z transformacją Fouriera w latach siedemdziesiątych i komputeryzacja urządzeń pomiarowych w latach osiemdziesiątych.

W spektrometrii w podczerwieni stosuje się zazwyczaj skalę liczb falowych (cm^{-1}), rzadziej

skalą długości fali (μm). Promieniowanie podczerwone obejmuje szerszy zakres długości fali aniżeli promieniowanie UV – VIS. Zakres podczerwieni dzieli się na trzy obszary: bliską, średnią i daleką podczerwień. Podział ten wynika nie tylko z różnicy w naturze zjawisk obserwowanych w trzech różnych zakresach, a w każdym przypadku bada się widmo oscylacyjne. Wiąże się to z zastosowaniem różnych

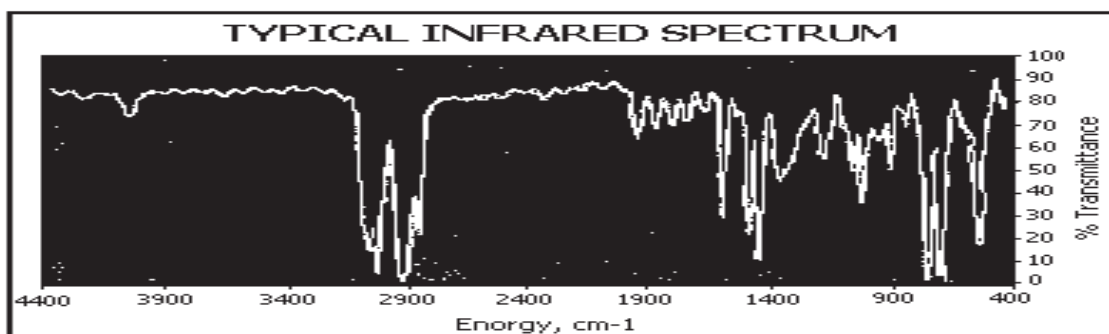


Rys. 3. Schemat dwuwiązkowego spektrofotometru IR; Z — źródło promieniowania, Cz — czoperek, M — monochromator, D — detektor, W — wzmacniacz, R — rejestrator, K — komputer [1,6]

Spektroskopia fourierowska umożliwia badanie procesów niskoenergetycznych (np. ruchów translacyjnych i rotacyjnych molekuły w sieci krystalicznej). Znajduje zastosowanie w analizie drgań molekuł w fizyce chemicznej i astrofizyce. FTIR sprzężona z termograwimetrią (TG/FTIR) służy do analizy gazów wydzielających

się podczas ogrzewania tworzyw sztucznych.

Widmo IR cząstki prezentowane jest w formie wykresu obrazującego natężenie względne promieniowania przepuszczalnego przez cząsteczkę (transmitancję) w stosunku do zarejestrowanego zakresu widmowego ($E \propto \nu$ [cm^{-1}]) (rys.4).



Rys. 4. Widmo IR

W badanym zakresie widmowym cząsteczki ukazują się pasma absorpcji o różnej intensywności, niosące z sobą informacje strukturalne. Każde pasmo absorpcji odpowiada określonym jakościowo przejściom oscylacyjnym w obrębie cząsteczki wraz z ich częstościami wyrażonymi liczbą falową.

Badania cząstek wieloatomowych posiadających różne grupy funkcyjne wykazały, że ich częstości absorpcji są stałe. Widmo IR związków organicznych można podzielić na trzy zakresy [5,6]:

- 4000-1300 cm^{-1} – specyficzne grupy funkcyjne i typ wiązań;
- 1300-909 cm^{-1} – zakres „odcisku palca” (finger print region);
- 909-650 cm^{-1} – zakres substancji pierścieni aromatycznych.

Widmo IR jest właściwością charakterystyczną dla danego związku chemicznego i dlatego wykorzystuje się je do identyfikacji związków. Zebrany dotychczas bogaty materiał doświadczalny pozwala na przypisanie poszczególnym grupom funkcyjnym ściśle określonych obszarów, w których występują charakterystyczne dla nich pasma absorpcyjne.

Jak dotychczas technika spektroskopii w podczerwieni jest analizą uzupełniającą, która umożliwia:

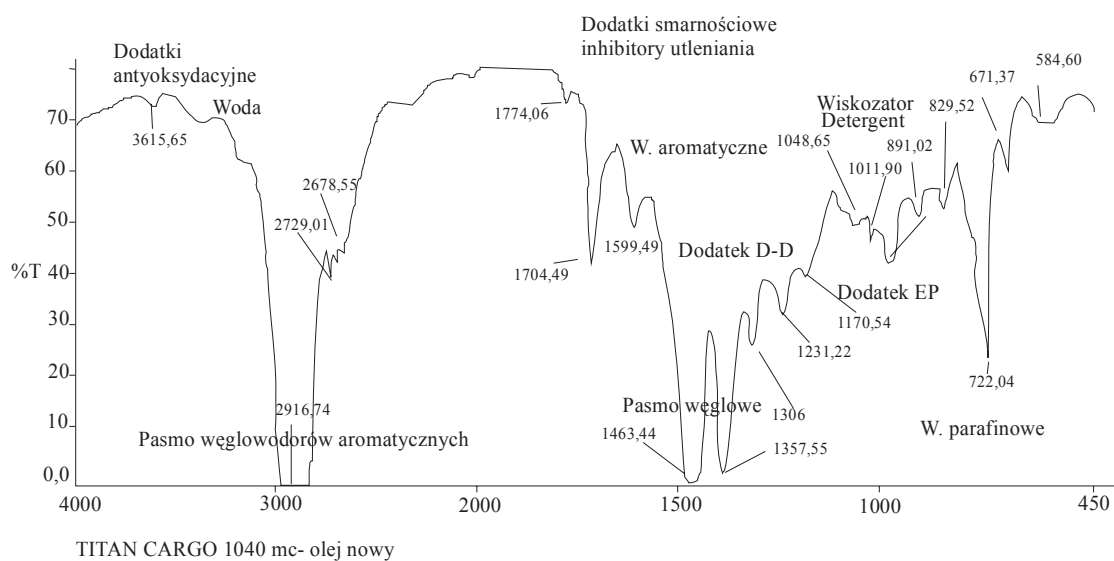
- identyfikację oleju bazowego (olej mineralny, polialfaolefiny (PAO), olej estrowy),
- określenie kompatybilności olejów, doboru zamienników,
- określenie dodatków uszlachetniających i ich udział w stosunku do oleju świeżego,
- detekcję procesów (np. oksydacji, nitrogenizacji, sulfatyzacji),

- detekcję domieszek i zanieczyszczeń (np. woda, paliwo, substancja mineralna itp.).

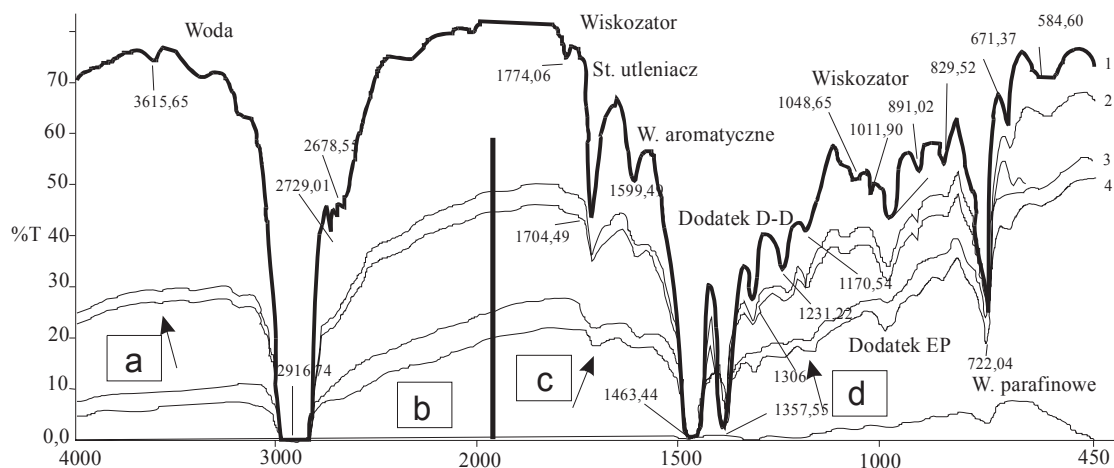
Widmo IR jest właściwością charakterystyczną dla danego związku chemicznego i dlatego wykorzystuje się je do identyfikacji związków. Zebrany dotychczas bogaty materiał doświadczalny pozwala na przypisanie poszczególnym grupom funkcyjnym ściśle określonych obszarów, w których występują charakterystyczne dla nich pasma absorpcyjne. Widmo związku daje możliwość stwierdzenia identityczności substancji badanej ze wzorcem.

6. ANALIZA SKŁADU OLEJÓW SILNIKOWYCH

Każdy olej posiada swój specyficzny skład. Do oceny jakości oleju metodą spektroskopową niezbędna jest znajomość wiedzy z zakresu chemii (budowa związków itp.) oraz jakie czynniki wpływają na zmianę własności oleju. Oceniając olej metodą spektroskopową musimy znać położenie poszczególnych związków chemicznych na widmie FT-IR. Do tego celu służy tabela, która pozwala na przypisanie poszczególnym grupom funkcyjnym ściśle określonych obszarów, w których występują charakterystyczne dla nich pasma absorpcyjne dla olejów świeżych (rys.5).



Rys. 5. Położenie poszczególnych grup funkcyjnych w widmie FT-IR



- 1 - TITAN CARGO 1040 mc- olej świeży
- 2 - TITAN CARGO 1040 mc, olej przetworzony - 4 tys. km
- 3 - TITAN CARGO 1040 mc, olej przetworzony - 5 tys. km
- 4 - TITAN CARGO 1040 mc, olej przetworzony - 10 tys. km

Analiza Widma FT-IR

Rys. 6. Widmo świeżego i przetworzonego oleju TITAN CARGO MC

Widmo FT-IR podczerwieni testowanego oleju pokazuje (rys.6) zanik piku (a) 3640 cm^{-1} (dodatku anty utleniającego) oraz bardzo małe piki (c) $1500\text{--}1774\text{ cm}^{-1}$ (St. Utleniania, D-D, wiskozator, uszczuplenie węglowodorów aromatycznych - te zwykle wąskie piki poszerzają się oraz zaokrągłają, co jest wynikiem oksydacji i nitrogenizacji).

Zanik pików (d) $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ sugeruje nam obecności glikolu w oleju silnikowym.

Zagęszczenie oleju spowodowane zawartością sadzy jest częstym zjawiskiem w silnikach Diesla. Do określenia zawartości sadzy, punkt (b), w oleju możemy posłużyć się metodą DIN51452, która wykorzystuje widmo FT-IR. W tym konkretnym przykładzie olej kwalifikuje się do natychmiastowej wymiany.

Widmo FT-IR pozwala na regularną rejestrację zmian oleju silnikowego a także wyrywkowe porównanie z innymi właściwościami fizyko - chemicznymi oraz wyznaczenie dopuszczalnych wartości granicznych odnoszących się do pików poszczególnych partii widma.

Badania należy kontynuować w kierunku oznaczeń ilościowych, charakteryzujących spadek zawartości dodatków uszlachetniających oraz postępujące w oleju procesy przeobrażeniowe takie jak: oksydacji, nitrogenizacji oraz sulfatyzacji.

Efektywne zastosowanie techniki FT-IR zostało już wprowadzone w praktyce (np. przemysł lotniczy, wojskowy, monitoring urządzeń precyzyjnych) przy użyciu odpowiedniego i łatwo dostępnego oprogramowania (Spectrum One for Windows Analyser).

Wdrożenie analizy FT-IR do badania dioksyn może w powodzeniem uzupełnić, a docelowo zastąpić tradycyjne metody monitoringu oleju silnikowego, znakomicie ograniczyć czas wykonania oznaczeń i interpretacji wyników, co będzie miało przełożenie na skuteczne przeciwdziałanie zagrożeniom.

7. ZAKOŃCZENIE

Bazując na studiach tradycyjnej toksykologii można stwierdzić, że związki szkodliwe jakimi są dioksyiny są **ekstremalnie efektywne** w powodowaniu różnorodnych skutków zagrożeń środowiska.

Stanowi to **adekwatny dowód możliwości** wystąpienia zagrożeń ze strony dioksyn u ludzi w postaci wielu skutków.

Przepracowany olej silnikowy dodawany jako spoiwo do pasz zwierzęcych może być źródłem szkodliwych dla człowieka dioksyn.

Nowoczesne metody badania olejów silnikowych za pomocą spektrografii masowej umożliwiają ocenę tych zagrożeń.

W pracy przedstawiono możliwości i wstępną propozycję badań olejów silnikowych, przydatną do oceny zagrożeń ze strony dioksyn.

LITERATURA

- [1] Cygański A.: Metody spektroskopowe w chemii analitycznej. WNT, Warszawa 1997.
- [2] Grochowalski A.: Badania nad oznaczeniem polichlorowanych dibenzo-dioksyn, dibenzofuranów i bifenyli. Politechnika Krakowska, Monografia 272, Kraków 2000.
- [3] Schneider K.: Uszkodzenie płodu, a nie rak, jest pierwotnym zagrożeniem od dioksyny. New York Times, May 11, 1994, pp. A1, A20.
- [4] Rodricks J.: Skalkulowane ryzyka. (N.Y.: Cambridge University Press, 1994, pp. 219).
- [5] Woods Schndler L.: Zrozumienie systemu immunologicznego. NIH, Publikacja nr 88-529] (Bethesda, Md.: Narodowy Instytut Zdrowia, lipiec 1988).
- [6] Żółtowski B., Wojciechowski D.: Spektrometria w badaniach użytkowych. DIAG'04, Ustronie 2004.
- [7] Żółtowski B., Wojciechowski D.: Analiza spektralna oleju silnikowego. DIAG'04, Ustronie 2004.



Prof. dr hab. inż. Bogdan ŻÓŁTOWSKI, prof. zw. ATR w działalności naukowej zajmuje się problemami dynamiki maszyn, wibrodiagnostyki, diagnostyki technicznej, metrologii i eksploatacji pojazdów. Ma w swoim dorobku ogólnie około 320 publikacji, w tym 19 pozycji zwartych (własne i współautorskie), 41 publikacji naukowych, 155 publikacji naukowo-technicznych i konferencyjnych oraz 45 opracowań naukowo-technicznych. Jest członkiem Instytutu Badań Nieniszczących NDT (Anglia), członkiem Sekcji Podstaw Eksploatacji Komitetu Budowy Maszyn Polskiej Akademii Nauk (od 1989r.), członkiem

Polskiego Towarzystwa Diagnostyki Technicznej, członkiem Zespołu Diagnostyki SPE KBM PAN. Jest także redaktorem działowym Diagnostyki Technicznej w Zagadnieniach Eksploatacji Maszyn PAN, członkiem Rady Programowej wydawnictwa PTDT – *DIAGNOSTYKA* oraz członkiem Oddziału PAN w Lublinie. Wypromował 7 doktorów nauk technicznych, recenzuje prace promocyjne.