

Wybrane własności toksykologiczne i ekotoksykologiczne dodatku do spalania paliw ciekłych

Joanna GUZIAŁOWSKA-TIC* – Katedra Inżynierii Środowiska, Politechnika Opolska, Opole

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2014, 68, 10, 831–836

Wprowadzenie

System REACH jest jednym z największych projektów przyjętych w ostatnich latach przez Unię Europejską. Najważniejszym celem tego rozporządzenia jest zapewnienie właściwej ochrony zdrowia ludzkiego i środowiska, przy jednoczesnym dążeniu do zachowania konkurencyjności europejskich przedsiębiorstw na światowym rynku.

Rozporządzenie REACH dotyczy przedsiębiorstw, przede wszystkim producentów i importerów substancji chemicznych, a także mieszanin oraz niektórych wyrobów. Rozporządzenie to wprowadza dość skomplikowany i kosztowny, lecz rozłożony w czasie proces, poczynając od obowiązku wstępnej rejestracji substancji, poprzez ich badanie i ocenę, aż po udostępnianie użytkownikom odpowiednich informacji dotyczących sposobów ich bezpiecznego stosowania [1].

Zgodnie z tym rozporządzeniem, producenci i importerzy substancji chemicznych powinni sporządzić ocenę bezpieczeństwa chemicznego w ramach rejestracji. Jeżeli właściwości fizykochemiczne, toksykologiczne oraz ekotoksykologiczne substancji chemicznych są podobne, bądź wykazują prawidłowości które wskazują na podobieństwo strukturalne, substancje te mogą być traktowane, jako grupa lub „kategoria” substancji. W takim przypadku producent może wykonać gotową już ocenę bezpieczeństwa chemicznego, bez konieczności ponownego wykonywania badań.

Ocena bezpieczeństwa chemicznego sporządzona przez producenta dotyczy przede wszystkim procesu produkcji substancji i wszelkich jej zastosowań. Natomiast ocena ta sporządzona przez importera dotyczy jedynie wszelkich zastosowań danej substancji chemicznej. Jest ona oparta na porównaniu potencjalnych szkodliwych skutków działania substancji ze znanym i racjonalnie przewidywalnym narażeniem człowieka lub środowiska na działanie tej substancji [2]. Na Rysunku 1 przedstawiono schemat oceny bezpieczeństwa chemicznego, który składa się z oceny zagrożeń, oceny narażenia oraz charakterystyki ryzyka.



Rys. 1. Schemat oceny bezpieczeństwa chemicznego, gdzie: PNEC – przewidywane stężenie niepowodujące niekorzystnych skutków dla środowiska, PEC – przewidywane stężenie w środowisku, DNEL – pochodna poziomów niepowodująca zmian wg [1, 3, 4]

Autor do korespondencji:

Joanna GUZIAŁOWSKA-TIC, e-mail: j.guzialowska@po.opole.pl

Zgodnie z rozporządzeniem REACH, substancja zostaje zidentyfikowana, jako substancja PBT (trwała, wykazująca zdolność do bioakumulacji i toksyczna), jeżeli spełnia następujące kryteria [1]:

1. Substancja jest trwała (P), gdy okres półtrwania w wodzie morskiej jest dłuższy niż 60 dni, w wodzie słodkiej i w wodzie w ujściach rzek jest dłuższy niż 40 dni, w osadzie morskim jest dłuższy niż 180 dni, w wodzie słodkiej i w osadzie w ujściach rzek jest dłuższy niż 120 dni, natomiast okres półtrwania w glebie jest dłuższy niż 120 dni. Ocena trwałości w środowisku oparta jest na dostępnych danych dotyczących okresu półtrwania, zebranych zgodnie z właściwymi warunkami opisanymi przez rejestrującego.
2. Substancja ulega bioakumulacji (B), gdy współczynnik koncentracji (BCF) przekracza 2000. Ocena zdolności bioakumulacji oparta jest na pochodzących z pomiarów danych dotyczących biokoncentracji w gatunkach wodnych. Możliwe jest wykorzystanie danych dotyczących zarówno gatunków słodkowodnych, jak i morskich.
3. Substancja jest toksyczna (T), gdy uzyskane z badań toksyczności przedłużonej najwyższe stężenie, przy którym nie obserwuje się szkodliwych zmian (NOEC) organizmów morskich i słodkowodnych, jest mniejsze niż 0,1 mg/l, oraz gdy substancja jest sklasyfikowana, jako rakotwórcza, mutagenna lub działająca szkodliwie na rozrodczość.

Z kolei substancja zostaje zidentyfikowana, jako substancja vPvB (bardzo trwała, wykazująca bardzo dużą zdolność do bioakumulacji), jeżeli spełnia następujące kryteria:

1. Substancja jest trwała (vP), gdy okres półtrwania w wodzie morskiej, wodzie słodkiej i wodzie w ujściach rzek jest dłuższy niż 60 dni, okres półtrwania w osadzie w wodzie morskiej, w osadzie w wodzie słodkiej i w osadzie w ujściach rzek jest dłuższy niż 180 dni, natomiast okres półtrwania w glebie jest dłuższy niż 180 dni.
2. Substancja ulega bioakumulacji (vB), gdy współczynnik biokoncentracji jest wyższy niż 5000.

W zależności od wielkości produkcji bądź importu (powyżej: 1 t, 10 t, 100 t oraz powyżej 1000 t) wymagania w zakresie standardowych informacji dotyczących substancji chemicznych zmieniają się. Zalecenia te zawarte są kolejno w załącznikach VII – X do rozporządzenia REACH.

Jeżeli mamy do czynienia z substancją, która jest produkowana lub importowana w ilości, co najmniej 10 t rocznie i wymagana jest jej rejestracja, sporządza się raport bezpieczeństwa chemicznego. Zgodnie z przepisami rozporządzenia REACH, każdy dalszy użytkownik ma prawo pisemnie (w wersji papierowej lub elektronicznej) poinformować o zastosowaniu substancji, aby stało się ono zastosowaniem zidentyfikowanym [5]. Informując o zastosowaniu, dostarcza się producentowi, importerowi lub dalszemu użytkownikowi informacje wystarczające do sporządzenia scenariusza narażenia [6].

W pracy przedstawiono wybrane wyniki badań toksykologicznych i ekotoksykologicznych dodatku do spalania paliw ciekłych, które wykorzystane zostaną do oceny zagrożeń dla zdrowia człowieka oraz dla środowiska.

Wybrane właściwości toksykologiczne i ekotoksykologiczne dodatku na bazie soli żelazowych

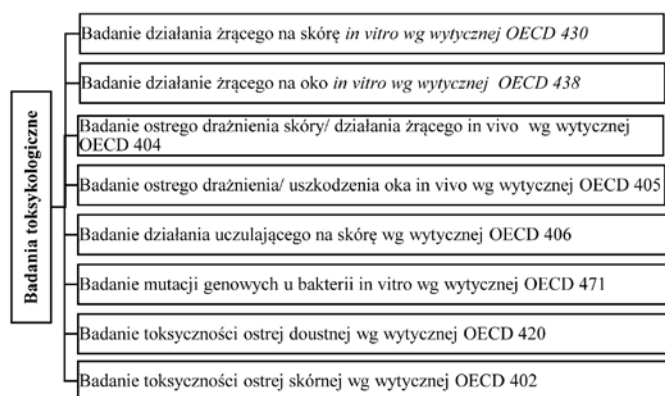
W celu ograniczenia emisji szkodliwych produktów spalania paliw ciekłych do atmosfery występuje konieczność stosowania specyficznych modyfikatorów (dodatków). Jednym z rodzajów dodatków są rozpuszczalne w paliwie organiczne sole metali, które w warunkach procesu spalania tworzą tlenki metali poprawiające właściwości utleniające paliw. W pracy przedstawiono wyniki badań dla dodatku metalicznego na bazie soli żelazowych kwasów tłuszczowych rozpuszczonych w oleju opałowym. Dodatek ten charakteryzuje się dobrą rozpuszczalnością w oleju opałowym, a uzyskane roztwory są stabilne i mają małą lepkość.

Opisany dodatek żelazowy zastosowany został w testach spalania paliwa ciekłego, gdzie wykazał korzystny wpływ w ograniczeniu emisji węglowodorów, CO i NOx.

Omawiany produkt stanowi masę reakcyjną mydeł i soli żelaza (III) powstających w procesie produkcji i tworzących stabilną emulsję w rozpuszczalniku organicznym, oleju opałowym. Podobny produkt nie jest opisany w literaturze. Planuje się uruchomienie produkcji dodatku żelazowego w ilości powyżej 100 t rocznie, w związku, z czym wymagane jest wykonanie między innymi badań właściwości toksykologicznych i ekotoksykologicznych koniecznych do rejestracji produktu w systemie REACH. Zakładana wielkość wymaga także sporządzenia raportu bezpieczeństwa chemicznego substancji.

Badania toksykologiczne

Badania niezbędne do oceny zagrożeń dla zdrowia człowieka wykonane zostały zgodnie z zasadami dobrej praktyki laboratoryjnej w Instytucie Przemysłu Organicznego w Pszczynie. Na Rysunku 2 przedstawiono wykaz badań toksykologicznych dla dodatku żelazowego do paliw ciekłych, które zostały dobrane na podstawie wielkości produkcji i danych zawartych w załącznikach VII – IX do rozporządzenia REACH.



Rys. 2. Schemat badań toksykologicznych dla dodatku żelazowego wg [1]

W pracy przedstawiono wyniki badań toksykologicznych na przykładzie badania toksyczności ostrej skórnej na szczurach wg wytycznej OECD nr 402 (Metody UE B.3) [7, 8].

W ramach badań właściwości toksycznych dodatku żelazowego do paliw ciekłych, oznaczenie toksyczności ostrej skórnej jest celowe, gdy zachodzi możliwość narażenia poprzez skórę. Badanie to dostarcza wstępnych informacji na temat ryzyka zdrowotnego, wynikającego z krótkotrwałego narażenia skórnoego zarówno na etapie produkcji jak i użytkowania dodatku.

Badanie toksyczności ostrej skórnej zostało przeprowadzone na 10 szczurach. Materiał badany (dodatek żelazowy) został nałożony, po uprzednim wygoleniu, na skórę grzbietu i boków tułowia szczurów, jednorazowo, w dawce 2000 mg/kg m.c. Powierzchnia skóry, na którą nakładano materiał badany wynosiła dla samców 41 cm², a dla samic

31 cm², co stanowiło ok. 10% powierzchni ciała. Nierozcieńczony materiał badany został naniesiony na płatki gazy, a następnie nałożony na przygotowaną skórę. Czas narażania zwierząt trwał 24 godziny, a okres obserwacji po podaniu materiału badanego wyniósł 14 dni.

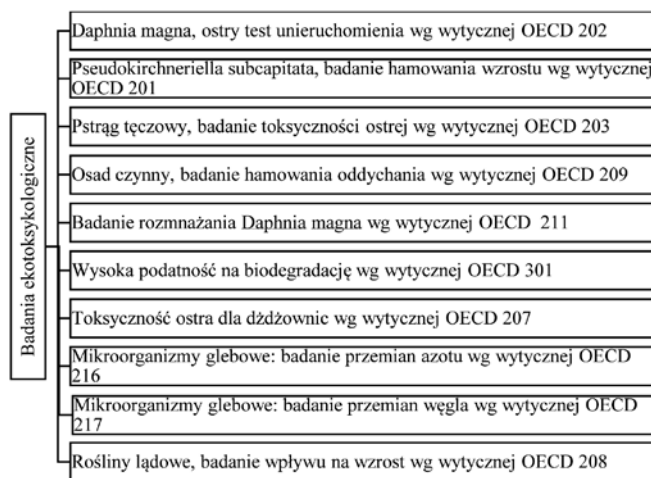
Po jednorazowym podaniu dodatku żelazowego na skórę, u zwierząt nie stwierdzono ogólnych objawów klinicznych. Na skórze w miejscu nałożenia materiału badanego u zwierząt nie stwierdzono zmian patologicznych, a wszystkie zwierzęta przeżyły okres doświadczenia. Z kolei w trakcie badań makroskopowych u zwierząt nie stwierdzono zmian patologicznych.

Na podstawie przeprowadzonego badania toksyczności ostrej skórnej na szczurach, stwierdzono, iż medialna dawka śmiertelna skórna (LD₅₀) dla dodatku żelazowego jest większa od 2000 mg/kg m.c. Na podstawie Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 roku w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, można stwierdzić, iż badany materiał (dodatek żelazowy) jest poza kategoryzacją [9].

Badania ekotoksykologiczne

Badania niezbędne do oceny zagrożeń dla środowiska wykonane zostały zgodnie z zasadami dobrej praktyki laboratoryjnej w Instytucie Przemysłu Organicznego w Pszczynie. Na Rysunku 3 przedstawiono wykaz badań ekotoksykologicznych dla dodatku żelazowego do paliw ciekłych, które zostały dobrane na podstawie wielkości produkcji oraz danych zawartych w załącznikach VII – IX do rozporządzenia REACH.

W pracy przedstawiono wyniki badań ekotoksykologicznych na przykładzie badania toksyczności ostrej dla dżdżownic wg wytycznej OECD 207 i metody C.8 [10, 11].



Rys. 3. Schemat badań ekotoksykologicznych dla dodatku żelazowego wg [1]

W badaniu toksyczności ostrej dodatku żelazowego, dorosłe osobniki dżdżownic *Eisenia fetida* zostały poddane działaniu materiału badanego przez okres 14 dni. W doświadczeniu zastosowano następujące stężenia materiału badanego: 0 (kontrola), 100, 180, 320, 560 oraz 1000 mg/kg suchej masy sztucznego podłoża glebowego. Po 7 i 14 dniach doświadczenia policzono żywe osobniki, a także oceniono ich wygląd i zachowanie oraz masę. Na podstawie otrzymanych wyników badań wyznaczono LC₅₀, czyli takie stężenie materiału badanego w podłożu, które powoduje 50% śmiertelności populacji dżdżownic.

Wyniki badań wskazują, iż stężenie materiału badanego powodujące 50% śmiertelności dżdżownic (LC₅₀) po 7 i 14 dniach narażania jest większe od 1000 mg/kg suchej masy sztucznego podłoża glebowego.

Po zakończonym doświadczeniu, nie stwierdzono zmian w wyglądzie ani w zachowaniu dżdżownic, w porównaniu do osobników w kontroli. Po zastosowaniu dodatku żelazowego zaobserwowa-

no spadek wagi badanych zwierząt, który wahał się w granicach od 12,7 do 18,4%, jednak u dżdżownic kontrolnych, również zanotowano spadek masy ciała, który wyniósł 14,8% w stosunku do masy początkowej.

Na podstawie wyników doświadczenia stwierdzono, iż najwyższe stężenie niepowodujące śmiertelności (LC_{50}) po 14 dniach narażenia jest równe 1000 mg/kg suchej masy sztucznego podłoża glebowego.

Pozostałe wyniki badań toksykologicznych i ekotoksykologicznych przedstawione na Rysunkach 2 i 3 oraz oznaczeń fizykochemicznych wskazują, że opisany dodatek żelazowy do paliw ciekłych jest substancją bezpieczną i nie stwarza zagrożenia dla zdrowia człowieka ani dla środowiska. Badania te nie zostały przedstawione w pracy, ale zostaną wykorzystane do sporządzenia dokumentacji rejestracyjnej produktu w ramach REACH.

Podsumowanie

Na podstawie przedstawionych wyników badań toksykologicznych i ekotoksykologicznych, można stwierdzić, iż badany dodatek żelazowy jest substancją bezpieczną, w związku z tym nie było potrzeby wykonania dodatkowych badań dotyczących trwałości, zdolności do bioakumulacji oraz toksyczności. Pozostałe (nieprzedstawione w pracy) wyniki badań toksykologicznych i ekotoksykologicznych używały również wyniki pozytywne.

Na podstawie przedstawionych wyników badań oraz według załącznika do Rozporządzenia Ministra Zdrowia w sprawie kryteriów i sposobu klasyfikacji substancji chemicznych i ich mieszanin [12], można stwierdzić, iż badana substancja – dodatek żelazowy – jest substancją bezpieczną i niestanowiącą zagrożenia dla zdrowia człowieka ani dla środowiska wodnego, lądowego oraz powietrznego.

Praca została wykonana w ramach projektu Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka 2007-2013 sygnowanego numerem POIG.01.04.00-16-159/12.

Literatura

1. Rozporządzenie (WE) NR 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 r.
2. Michalik J.S.: Wdrożenie postanowień rozporządzenia REACH. Bezpieczeństwo pracy 6 (446), str. 10-13, 2008.
3. Poradnik w pigułce. Ocena bezpieczeństwa chemicznego. Europejska Agencja Chemikaliów, 2009.

4. K. Mironowicz-Dzierżawska, Rozporządzenie REACH – sporządzenie raportu bezpieczeństwa chemicznego, Bezpieczeństwo Pracy 9/2008, 10-13.
5. www.reach.gov.pl
6. Wskazówki dotyczące wymagań w zakresie informacji oraz oceny bezpieczeństwa chemicznego. Część D: Sporządzanie scenariuszy narażenia. ECHA 2012.
7. Wytyczna OECD do Badań Substancji Chemicznych nr 402: „Toksyeczność ostra skórna”, 1987.
8. Metoda UE B.3: „Toksyeczność ostra (Dermalna)”. Rozporządzenie Komisji (WE) nr 440/2008 z dnia 30 maja 2008.
9. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 roku w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006.
10. Dz. Urz. UE L 142 z dnia 31 maja 2008 r., Rozporządzenie Komisji (WE) Nr 440/2008 z dnia 30 maja 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.
11. Wytyczna OECD do Badań Substancji Chemicznych nr 207: „Dżdżownice: badania toksyczności ostrej”, 1984.
12. Dz. U. poz. 1018. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 10 sierpnia 2012 roku w sprawie kryteriów i sposobu klasyfikacji substancji chemicznych i ich mieszanin.

*Dr inż. Joanna GUZIAŁOWSKA-TIC jest absolwentką Inżynierii Środowiska Politechniki Opolskiej (2004). Doktorat na Wydziale Mechanicznym Politechniki Opolskiej (2008). Obecnie pracuje w Katedrze Inżynierii Środowiska w Zespole Dydaktycznym Gospodarki Odpadami i Technologii Chemicznej. Zainteresowania naukowe: katalizatory ochrony środowiska, zarządzanie chemikaliami, ochrona środowiska. Jest autorką lub współautorką: 11 rozdziałów w monografiach, 21 artykułów w prasie naukowo technicznej, 3 patentów i oraz 40 referatów i posterów na konferencjach krajowych i zagranicznych.

e-mail: j.guzialowska@po.opole.pl

Aktualności z firm

News from the Companies

Dokończenie ze strony 830

NOWE PRODUKTY

Moplen EP549U

Basell Orlen Polyolefins Sprzedaż Sp. z o.o. oferuje innowacyjny gatunek polipropylenu Moplen EP549U, który stosowany jest do wyrobu różnego rodzaju cienkościennych pojemników i opakowań. Aktualnie jest on wytwarzany w wytwórni LyondellBasell w Europie Zachodniej. Moplen EP549U charakteryzuje się doskonałą udarnością i wysoką sztywnością. Nowy gatunek umożliwi produkcję cienkościennych opakowań o wysokiej sztywności i odporności na obciążenie. Udarność jest kluczowym parametrem w przypadku pojemników, które muszą wytrzymać rygorystyczne warunki transportowania i składowania nie tylko w niższej temperaturze, ale również w warunkach głębokiego mrożenia. (kk)

(<http://www.basellorlen.pl/>, 3.09.2014)

BADANIA I ROZWÓJ

NCBR wesprze innowacyjność w regionach

Już w pięciu województwach Narodowe Centrum Badań i Rozwoju podpisało porozumienie z władzami samorządowymi, by wspólnie wspierać badania naukowe i prace rozwojowe w poszczególnych regionach. Zakres porozumienia obejmuje współpracę przy zarządzaniu i realizacji programów regionalnych i krajowych w perspektywie finansowej UE 2014-2020 oraz innych inicjatyw, które bezpośrednio przekładają się na podniesienie innowacyjności Polskiej gospodarki. Celem zawartych umów jest także podejmowanie wspólnych działań edukacyjnych i promocyjnych, w szczególności w zakresie promocji idei innowacyjności, transferu nowoczesnych technologii oraz podniesienia świadomości kadry B+R w zakresie znaczenia ochrony własności przemysłowej dla komercjalizacji wyników badań. (kk)

(<http://www.ncbir.pl/>, 25.09.2014)

Dokończenie na stronie 836