

Jolanta Drabik

*Instytut Technologii Eksploatacji – PIB, Radom*

## Specyfika oceny nietoksyczności smarów plastycznych, na potrzeby przemysłu spożywczego

### Wprowadzenie

Zagrożenie środowiska naturalnego przez toksyczne oddziaływanie środków smarowych przejawia się poprzez bezpośrednie działanie na stykające się z nimi organizmy, biokumulację w łańcuchu pokarmowym oraz trwałość w środowisku, mierzoną podatnością na biodegradację. Uzyskanie jednoznacznych wyników dotyczących oceny toksykologicznej środków smarowych jest rzeczą trudną, gdyż różnorodność testów pozwala na dowolność doboru metod oceny, co stwarza problem porównywania rezultatów i charakterystyki ocenianych środków smarowych. W niektórych normach podawane są procedury postępowania w tym zakresie i tak np. norma ASTM D 6081-97 dotyczy procedur przygotowania próbki środka smarowego do badań toksyczności względem ryb lub bezkręgowców w środowisku wodnym, natomiast w normie ASTM D 6046-96 opisane zostały metody oceny ekotoksyczności przy założeniu, że wyznaczanie ostrej toksyczności w środowisku wodnym powinno być prowadzone przynajmniej w trzech testach: na roślinach, kręgowcach i bezkręgowcach – charakterystycznych dla danego środowiska.

Dotychczas ocenie ekologicznej podlegały tylko te środki smarowe, które ze względu na eksploatację w otwartych układach smarowniczych – stosowanych przede wszystkim w leśnictwie, rolnictwie i w przemyśle morskim – stanowiły bezpośrednie zagrożenie dla środowiska naturalnego; poprzez możliwość zanieczyszczenia gleby, wód powierzchniowych i gruntowych [4, 5]. Jednak obowiązujące w Unii Europejskiej przepisy dotyczące bezpieczeństwa i higieny produkcji żywności sprawiły, że środki smarowe na potrzeby przemysłu spożywczego muszą spełniać dodatkowe wymagania w zakresie specyficznych właściwości ekologicznych, potwierdzonych odpowiednimi certyfikatami.

Wzrost zainteresowania atestowanymi środkami smarowymi to efekt dostosowania krajowej produkcji spożywczej do obowiązujących przepisów w zakresie higieny i bezpieczeństwa produkcji żywności oraz eksport żywności na rynki państw unijnych. Obecnie – zgodnie z zaleceniami regulowanymi przez normy dotyczące bezpieczeństwa konstrukcji maszyn dla przemysłu spożywczego – w procesie wytwarzania żywności w maszynach produkcyjnych stosowane są odpowiednie zabezpieczenia. Aktualna norma europejska [6] przewiduje stosowanie rozwiązań dotyczących zarówno zasad projektowania maszyn i konstrukcji urządzeń dla przemysłu spożywczego, jak i używania w strefach spożywczych nietoksycznych, posiadających odpowiednie certyfikaty środków smarowych. W związku z powyższym, na potrzeby przemysłu spożywczego środki smarowe – oprócz zapewnienia odpowiednich właściwości funkcjonalnych – muszą wykazywać brak toksyczności (potwierdzony odpowiednimi badaniami) oraz neutralność pod względem zapachu i smaku.

Zagadnienie ekotoksyczności nabiera szczególnej wagi w świetle wymogów stawianych środkom smarowym w zakresie oddziaływania na środowisko naturalne, a ocena ich poziomu biodegradacji oraz określenie wpływu na funkcjonowanie ekosystemu z uwzględnieniem oddziaływania na biocenozę wodne to podstawowe informacje ekologiczne.

Duże znaczenie w ochronie środowiska mają testy z użyciem mikroorganizmów, w których jako kryterium toksyczności przyjęta jest śmiertelność określonej liczby organizmów (bakterii, grzybów, pierwotniaków, skorupiaków, mięczaków, ryb, glonów itp.). Istniejące metody oceny toksyczności różnią się doбором organizmów

stosowanych do badań, a wynik prowadzonych oznaczeń podawany jest jako stężenie substancji toksycznej wywołujące śmierć określonej liczby (%) badanej populacji, bądź zmiany ich procesów fizjologicznych [5, 7]. W tym kontekście uzasadnionym staje się wypracowanie odpowiednich kryteriów oceny i odpowiadających im wartości krytycznych, a dobór metod oceny środka smarowego jest w dużej mierze zależny od jego rodzaju i przeznaczenia.

### Metodyka badań

Ze względu na brak jednoznacznych procedur badawczych dotyczących oceny toksykologicznej smarów plastycznych produkowanych na potrzeby przemysłu spożywczego, przyjęto własną metodykę badań. Do najważniejszych testów potwierdzających cechy ekologiczne smaru plastycznego zaliczono: badania oceniające stopień toksyczności na podstawie składu chemicznego oraz toksyczność ostrą i chroniczną w stosunku do wybranych organizmów wodnych, jak również odporność na rozkład biologiczny [2]. Toksyczność smarów plastycznych oceniono na podstawie:

- testów przeżywalności organizmów wodnych,
- testów przeżywalności z młodocianymi formami bezkręgowców wodnych – typu *Toxkit*,
- testów wzrostu mikroorganizmów,

Opracowaną w Instytucie Technologii Eksploatacji – Państwowym Instytucie Badawczym – grupę smarów specjalistycznych przeznaczonych dla przemysłu spożywczego poddano kompleksowej ocenie, która dotyczyła zarówno wyznaczenia właściwości użytkowych, jak i ekologicznych [2, 3, 10]. W zakresie tych ostatnich badań, smary plastyczne oceniano pod względem podatności na rozkład biologiczny, jak również szkodliwego działania wobec mikroorganizmów.

- testów enzymatycznych [1, 2, 8].

Badania toksykologiczne opracowanych smarów plastycznych według przyjętej metodyki wykonano w Instytucie Systemów Inżynierii Środowiska Politechniki Warszawskiej [8, 9]. Próbkę do badań przygotowano z naważek smarów plastycznych rozpuszczonych w rozpuszczalniku organicznym. Zastosowany rozpuszczalnik nie oddziaływał szkodliwie na testowane organizmy. Wyniki badań oceniono zgodnie z przyjętymi kryteriami oceny toksyczności według Unii Europejskiej i US EPA, w oparciu o trójstopniową skalę, według której uzyskane wartości LC(EC<sub>50</sub>) poniżej 1 mg/l świadczą o znacznej toksyczności substancji; zawarte pomiędzy 1÷100 mg/l – o umiarkowanej; natomiast powyżej 100 mg/l – o niewielkiej szkodliwości dla bioindykatorów [7].

### Wyniki badań

W zakresie badań toksykologicznych opracowanych smarów plastycznych wykonano trzy rodzaje testów, oceniając toksyczność smarów w stosunku do biocenoz wodnych. Toksyczność oceniono na podstawie:

- testu przeżywalności organizmów wodnych – test z zastosowaniem ryb akwariowych *Lebistes reticulatus*,
- testu przeżywalności z młodocianymi formami bezkręgowców wodnych – typu *Toxkit*,
- testu z zastosowaniem skorupiaków *Thamnocephalus platyurus* – *Thamnotoxkit F*,
- testu enzymatycznego – z zastosowaniem bakterii luminescencyjnych *Vibrio fischeri* – *Lumistox-Microtox* – *LUMISTox*.

Ocena stopnia toksyczności środków smarowych w stosunku do ssaków zastąpiona została testem z użyciem mikroorganizmów. Do badań zastosowano test z bakteriami luminescencyjnymi (*LUMISTox* – *Microtox*), ponieważ procesy luminescencji – zachodzące na poziomie molekularnym komórki bakterii – są czułe na związki

toksyczne, dlatego też wyniki otrzymane z tego testu są porównywalne z testami genotoksycznymi. Wyniki tych badań są adekwatne do oznaczanej toksyczności związków w stosunku do ssaków.

W testach toksykologicznych, jako kryterium toksyczności przyjęta jest śmiertelność określonej liczby organizmów, a wynik prowadzonych badań podawany jest jako stężenie substancji toksycznej wywołujące śmierć połowy badanej populacji {LC(EC<sub>50</sub>); LC<sub>50/96h</sub>; LC<sub>50/24h</sub>}. Uzyskane wyniki badań toksykologicznych smarów plastycznych zestawiono w tablicy 1.

Test toksykologiczny z rybami *Lebistes reticulatus* pozwolił na ocenę przeżywalności ryb i wyznaczenie dawki letalnej LC<sub>50</sub> po określonym czasie kontaktu z rybami. Stwierdzono, że badane smary plastyczne AKSIL i RAST nie wykazują toksyczności w stosunku do ryb. Test z bakteriami luminescencyjnymi *Vibrio fischeri* wykazał brak szkodliwości ocenianych smarów plastycznych na metabolizm komórkowy bakterii. Uzyskane wartości LC(EC<sub>50</sub>)

Tablica 1. Zestawienie wyników badań toksykologicznych opracowanych smarów plastycznych [8, 9]

Rodzaj testu	Zasada oznaczenia	Rodzaj badanego smaru plastycznego	
		Smar AKSIL	Smar RAST
W stosunku do mikroorganizmów	Test Lumistox-Microtox z bakteriami luminescencyjnymi <i>Vibrio fischeri</i>	LC(EC <sub>50</sub> ) > 153,4 mg/l	LC(EC <sub>50</sub> ) > 171 mg/l
W stosunku do bezkręgowców	Test Toxikit z bezkręgowcami <i>Thamnocephalus platyurus</i>	LC <sub>50/24h</sub> = 88,96 mg/l	LC <sub>50/24h</sub> = 106 mg/l
W stosunku do ryb	Test z rybami <i>Lebistes reticulatus</i>	LC <sub>50/96h</sub> = 81,27 mg/l	LC <sub>50/96h</sub> > 500 mg/l

wskazują na niewielką szkodliwość smarów w stosunku do wszystkich testowanych organizmów. Według kryteriów toksyczności USEPA (*Environmental Protection Agency* – USA) stwierdzono, że opracowane smary plastyczne należą do związków o niewielkiej szkodliwości dla organizmów wodnych.

Jednym z parametrów oceny ekologicznej środków smarowych jest biodegradowalność. Poziom biodegradacji opracowanych smarów plastycznych oceniano za pomocą testu CEC L-33-T-82, w którym określono spadek stężenia węglowodorów w próbce zawierającej badaną substancję, umieszczoną w podłożu mineralnym, zaszczerpionym mikroorganizmami pochodzącymi ze ścieków oczyszczalni – po ich mechanicznym oczyszczeniu. Jako kryterium oceny przyjęto poziom biodegradacji według trójstopniowej skali:

- jeżeli biodegradacja wynosi poniżej 20% to substancja nie ulega biodegradacji,
- jeżeli biodegradacja wynosi od 20 do 70% to substancja jest potencjalnie biodegradowalna,
- jeżeli biodegradacja wynosi powyżej 70% to substancja jest określana jako szybko biodegradowalna.

Badania poziomu biodegradacji smarów według testu CEC-L-33T-82 wykazały, że smar AKSIL ulega biode-

gradacji w 71%, natomiast smar RAST – w 92% [8, 9]. Według przyjętych kryteriów stwierdzono, że opracowane smary plastyczne należą do związków ulegających szybkiej biodegradacji.

Ze względu na wymagania unijne, istnieje potrzeba szczegółowej ekologicznej oceny smarów plastycznych przeznaczonych do stosowania w maszynach produkujących żywność, co w konsekwencji skutkuje dopuszczeniem tych smarów do obrotu w przemyśle produkującym żywność i uzyskaniem dla nich certyfikatu jakości zdrowotnej. Opracowane smary plastyczne AKSIL i RAST posiadają certyfikaty jakości zdrowotnej wydane przez Państwowy Zakład Higieny w Warszawie [1].

Zgodnie z zaleceniami, w przemyśle spożywczym dla zapewnienia bezpieczeństwa i higieny produkcji żywności należy stosować tylko takie środki smarowe, które gwarantują wysoki stopień bezpieczeństwa ekologicznego, tzn. ulegają biodegradacji w środowisku oraz nie są toksyczne w stosunku do organizmów w nim żyjących, jak również posiadają atest jakości zdrowotnej – atest PZH. Opracowane smary plastyczne spełniają te warunki i z powodzeniem mogą być stosowane w maszynach i urządzeniach przemysłu spożywczego.

## Podsumowanie

Ocena właściwości użytkowych smarów plastycznych stanowi źródło informacji w zakresie przydatności eksploatacyjnej i jest czynnikiem determinującym racjonalność ich wykorzystania w technice smarowniczej, natomiast wyznaczenie charakterystyk ekologicznych kwalifikuje

smar plastyczny jako środek do zastosowań w przemyśle produkującym żywność, co umożliwia spełnienie wymagań w zakresie bezpieczeństwa i higieny produkcji oraz skutkuje zmniejszeniem ryzyka skażenia produkowanej żywności.

Artykuł nadesłano do Redakcji 17.06.2010 r. Przyjęto do druku 29.09.2010 r.

Recenzent: doc. dr Michał Krasodomski

## Literatura

- [1] Atest PZH HŻ/D/1169/1/2007, PZH HŻ/D/1545/2007.  
 [2] Drabik J., Pawelec E., Janecki J.: *Influence of modifiers on tribological properties of non-toxic greases – prepared*

- for COST – 516 Tribology Symposium*, 18–19.05.2000. Eibar, Spain.  
 [3] Drabik J., Pawelec E.: *Metody oceny środków smarowych*

w aspekcie wymagań ekologicznych. Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna „Pojazd a Środowisko”, s. 59–65, Radom 2005.

- [4] Kańska Z.: *Application of biodegradation tests methods in environmental biotechnology*. Department of Chemistry Warsaw University of Technology. Warszawa 1998.
- [5] Łebkowska M.: *Testy toksykologiczne w monitoringu jakości wody*. Materiały konferencyjne III Ogólnopolskiego Sympozjum nt.: Badania toksykologiczne w ochronie wód. Ochrona środowiska i zasobów naturalnych nr 18, 1999.
- [6] Norma PN-EN 1672-2 1999 *Maszyny dla przemysłu spożywczego – Pojęcia podstawowe – wymagania z zakresu higieny*.
- [7] Praca zbiorowa pod red. M. Łebkowskiej: *Toksykologia środowiska*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 1999.

- [8] Raport ISiŚ PW nr 36/Zakład Biologii Środowiska, Warszawa 2003.
- [9] Raport ISiŚ PW nr 5/Zakład Biologii Środowiska, Warszawa 2006.
- [10] Sprawozdanie z Projektu Celowego nr 3 T09B 051 97 C/3465. ITeE-PIB, Radom 2000.



Dr inż. Jolanta DRABIK – w roku 1981 ukończyła Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej Akademii Techniczno-Rolniczej w Bydgoszczy, specjalność technologia organiczna. Jest adiunktem i pracuje w Zakładzie Technologii Proekologicznych w Instytucie Technologii Eksploatacji – Państwowym Instytucie Badawczym w Radomiu.



## INSTYTUT NAFTY I GAZU

### Zakład Oceny Właściwości Eksploatacyjnych

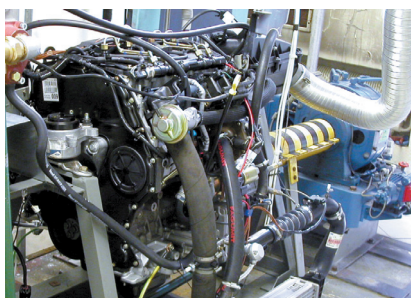
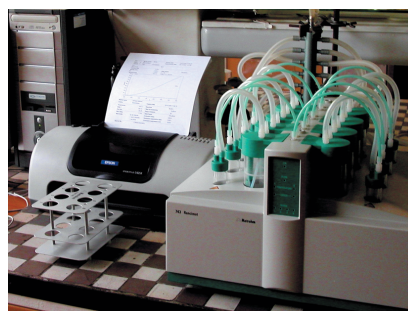
31-429 Kraków, ul. Łukasiewicza 1

Kierownik: Stanisław Oleksiak    Z-ca Kierownika: Wiesława Urzędowska  
tel.: 12 617-74-29                    tel.: 12 617-74-38  
e-mail: stanislaw.oleksiak@inig.pl    e-mail: wieslawa.urzedowska@inig.pl



- ❖ ocena wybranych, fizykochemicznych właściwości użytkowych paliw i środków smarowych (oddziaływanie na metale i elastomery, odporność na działanie wody, odporność na utlenianie, skłonność do pienienia, stabilność podczas przechowywania)
- ❖ ocena właściwości smarnych olejów napędowych (HFRR) oraz środków smarowych i cieczy hydraulicznych (aparatus 4-kulowy, Timken, FZG, pompa Vickersa)
- ❖ oznaczanie zanieczyszczeń paliw i środków smarowych

- ❖ badania właściwości użytkowych paliw silnikowych w testach stanowiskowych (LO, LC, Mercedes M102 i M111, Peugeot XUD9)
- ❖ oznaczanie stabilności oksydacyjnej biopaliw (Rancimat)
- ❖ ocena właściwości użytkowych paliw i olejów smarowych w badaniach eksploatacyjnych



- ❖ oznaczenia właściwości reologicznych olejów w szerokim zakresie temperatur (CCS, HTHS, MRV, Brookfield)
- ❖ ocena kompatybilności dodatków do paliw i olejów smarowych
- ❖ ocena stopnia degradacji olejów smarowych w badaniach stanowiskowych i podczas eksploatacji u użytkownika
- ❖ badania pasywnej regeneracji filtrów cząstek stałych na stanowiskach z silnikiem Ford Duratorq i MAN