

dr MAŁGORZATA POŚNIAK
 mgr IVAN MAKHNIASHVILI
 mgr EWA KOZIEŁ
 mgr JOANNA KOWALSKA
 Centralny Instytut Ochrony Pracy

Spaliny silników Diesla – zagrożenie dla zdrowia pracowników

Spaliny silnika Diesla są to wieloskładnikowe mieszaniny związków chemicznych powstające w wyniku niedoskonałego spalania oleju napędowego i silnikowego, a także zawartych w nich dodatków i zanieczyszczeń. Wydzielają się do atmosfery w postaci gazów, jak również w postaci cząstek stałych. W skład fazy gazowej wchodzi węglowodory alifatyczne i ich nitrowe pochodne, węglowodory aromatyczne, a także tlenki azotu, siarki oraz węgla. Węgiel pierwiastkowy jest głównym składnikiem cząstek stałych, na powierzchni których są zaadsorbowane związki organiczne. Emisja cząstek stałych o różnych wymiarach i kształcie jest zjawiskiem charakterystycznym dla silników Diesla [1,4–6].

Węglowodory parafinowe, węglowodory aromatyczne, w tym wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), aldehydy, pochodne fenolu, aminy aromatyczne, estry i alkohole wchodzi w skład frakcji rozpuszczalnej cząstek stałych. Związki te stanowią około 15–45% ich masy [4].

Natomiast organiczna frakcja nierozpuszczalna zawiera sadzę oraz związki siarki i metale pochodzące głównie z produktów ścierania elementów silników. Frakcja ta zawiera również wodę związaną z siarczanami.

Wielkość emisji cząstek stałych z silników wysokoprężnych Diesla zależy od wielu czynników, m.in. od zawartości siarki w paliwie. Obniżenie zawartości siarki w paliwie o ok. 0,05% przyczynia się do zmniejszenia zawartości ditlenku siarki w spalinach, a jednocześnie redukuje emisję cząstek stałych o 8–18%, w zależności od typu silnika.

Również wzrost liczby cetanowej – wielkości charakteryzującej własności zapłonowe paliw – powoduje zmniejszenie wielkości emisji cząstek stałych w spalinach.

Podstawowa właściwość oleju napędowego – gęstość wpływa na emisję czą-

stek. Zmniejszenie gęstości od wartości 845 do 825 kg/m³ powoduje spadek emisji o ok. 5–10% [4].

Szkodliwe działanie spalin silników Diesla

Spaliny silników Diesla w warunkach narażenia zawodowego wchłaniane są do organizmu przez układ oddechowy. Zawarte w nich cząstki stałe łatwo wchłaniają się w pęcherzykach płucnych i kumulują się. Mogą one powodować chroniczne zaburzenia w układzie oddechowym, wykazują także działanie rakotwórcze. W warunkach ostrej ekspozycji działają drażniąco na błony śluzowe oczu i dróg oddechowych oraz mogą być przyczyną bólu i zawrotów głowy oraz zmęczenia [4, 7].

W badaniach doświadczalnych na zwierzętach wykazano działanie mutagenne i genotoksyczne organicznych ekstraktów cząstek stałych spalin pochodzących z silników wysokoprężnych. Stwierdzono, że cząstki stałe zawarte w spalinach były przyczyną nowotworów płuc u szczurów. Zmiany nowotworowe obserwowano po 2-letnim narażeniu na stężenia cząstek stałych spalin na poziomie 4 mg/m³.

Dotychczasowe wyniki badań epidemiologicznych, które szczegółowo omówiono w Wytycznych Szacowania Ryzyka Zawodowego dla Czynn timerakotwórczych [3], nie potwierdzają jednoznacznie narażenia zawodowego na spaliny silników Diesla i jego wpływu na zwiększone ryzyko wystąpienia nowotworów płuc i pęcherza moczowego. Utrudniona jest interpretacja wyników badań epidemiologicznych, m.in. ze względu na brak szczegółowych badań dotyczących ilościowej oceny narażenia na substancje chemiczne wchodzące w skład tych spalin. Międzynarodowa Organizacja Badań nad Rakiem (IARC) uznała, że istnieją wystarczające dowody

Praca wykonana w ramach Programu Wieloletniego (b. SPR-1) pn. „Bezpieczeństwo i ochrona zdrowia człowieka w środowisku pracy” dofinansowanego przez Komitet Badań Naukowych

rakotwórczego działania cząstek stałych spalin silników Diesla, natomiast dowody działania u ludzi są ograniczone. Spaliny te zostały uznane jako czynnik prawdopodobnie rakotwórczy dla ludzi – grupa 2A [3] oraz wprowadzone do wykazu czynników prawdopodobnie rakotwórczych dla ludzi w rozporządzeniu ministra zdrowia i opieki społecznej z dnia 11 września 1996 r. [14].

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, wchodzące w skład spalin silników Diesla, stanowią liczną grupę związków (ponad 100), wśród których występują związki o udowodnionym i prawdopodobnym działaniu rakotwórczym dla ludzi.

Liczne badania toksykologiczne i epidemiologiczne wskazują na wyraźną zależność między narażeniem na te związki a wzrostem ryzyka powstawania nowotworów. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne wykazują toksyczność układową, powodując uszkodzenie nadnerczy, układu chłonnego, krwiotwórczego i oddechowego [3].

Przedstawione dane wskazują, że spaliny wydzielające się z silników Diesla mogą stanowić zwiększone ryzyko zawodowe w związku z prawdopodobieństwem narażenia na związki rakotwórcze.

Z tego względu i zgodnie z sugestiami Zespołu Ekspertów ds. Aktualizacji Wykazu Czynn timerakotwórczych jest konieczne prowadzenie badań identyfikacyjnych oraz przeprowadzanie pomiarów stężeń niebezpiecznych substancji chemicznych, na które są narażeni pracownicy zatrudnieni przy obsłudze i konserwacji urządzeń z silnikami wysokoprężnymi Diesla. Szczególnie istotna jest oce-

na narażenia zawodowego związanego z występowaniem związków o działaniu rakotwórczym i prawdopodobnie rakotwórczym dla ludzi, a przede wszystkim wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych – która powinna dotyczyć benzo[a]pirenu oraz ośmiu pozostałych WWA, dla których została ustalona w przepisach krajowych wartość NDS na poziomie 0,002 mg/m³ [13] jako suma iloczynów stężeń 9 rakotwórczych WWA i odpowiednich współczynników rakotwórczości (tabela 1).

Tabela 1
WZGLĘDNY WSPÓŁCZYNNIK RAKOTWÓRCZOŚCI (WWK) POSZCZEGÓLNYCH WWA

Lp.	Związek	WWK
1	Dibenzo[a,h]antracen	5
2	Benzo[a]piren	1
3	Benzo[a]antracen	0,1
4	Benzo[b]fluoranten	0,1
5	Benzo[k]fluoranten	0,1
6	Indeno[1,2,3-c,d]piren	0,1
7	Antracen	0,01
8	Benzo[g,h,i]perylene	0,01
9	Chryzen	0,01

Narażenie zawodowe na spaliny

Zawodowe narażenie pracowników na spaliny silników Diesla występuje wśród obsługujących lub konserwujących sprzęt wyposażony w silniki wysokoprężne. Są to przede wszystkim – kierowcy, pracownicy zajezdni, pracownicy kolei, górnicy,

operatorzy dźwigów, wózków widłowych i podnośników oraz strażacy.

Ze względu na rakotwórcze działanie spalin emitowanych z silników Diesla są one przedmiotem badań wielu naukowców zagranicznych placówek naukowo-badawczych. Prace badawcze dotyczą analizy ich składu, poziomu narażenia różnych grup zawodowych, a także zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego.

Analiza chemicznych i pyłowych zanieczyszczeń powietrza występujących w środowisku pracy kierowców była przedmiotem prac wielu autorów [3–5, 7, 8]. Badano zależność stężenia lotnych składników spalin od konstrukcji kabiny kierowcy, szczelności okien i drzwi, a także stanu technicznego pojazdów – przede wszystkim od szczelności układu wydechowego. Najwyższe stężenia niebezpiecznych dla zdrowia i środowiska naturalnego gazów: tlenku węgla, tlenku azotu i ditlenku azotu występowały na biegu jałowym i wynosiły odpowiednio: 34 mg/m³, 2,5 mg/m³, 6 mg/m³. Oceniano również narażenie kierowców na spaliny na podstawie pomiarów stężeń cząstek stałych. Średnie stężenie tych cząstek w strefie oddychania kierowców pracujących na długich trasach wynosiło – 0,038 mg/m³ [4].

Dane dotyczące zawodowego narażenia na spaliny Diesla pracowników obsługujących wózki widłowe w zakładach przemysłowych przedstawione w monografii Międzynarodowej Organizacji Badań nad Rakiem wskazują, że stężenia wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, ditlenku węgla i tlenku węgla były poniżej poziomu wykrywalności stosowanych metod. Natomiast stężenie tlenku azotu było w zakresie 1,6–13,6 mg/m³, ditlenku azotu 0,2–2,5 mg/m³, tlenku węgla 1,4–3,8 mg/m³, cząstek stałych 0,01–5,0 mg/m³. Stężenia chemicznych zanieczyszczeń powietrza były uzależnione od pory roku; wyraźny wzrost stężeń substancji chemicznych i pyłów stwierdzano latem [3, 4].

Na szkodliwe działanie spalin silników Diesla narażeni są również pracownicy zajezdni autobusowych oraz samochodowych warsztatów naprawczych. Prace badawcze wykonywane w wielu placówkach naukowo-badawczych USA, Niemiec i Anglii dotyczą oceny narażenia na

niektóre składniki spalin właśnie tej grupy zawodowej. Poziom stężeń cząstek stałych pochodzących ze spalin w garażach samochodowych był w zakresie 0,01–1,2 mg/m³. Stężenia oznaczanych substancji wchodzących w skład spalin oznaczane w zajezdniach autobusowych przedstawiono w tabeli 2.

Strażacy należą do licznej grupy zawodowej, która jest narażona przede wszystkim na bardzo toksyczne produkty spalania powstające w warunkach pożarów, również na spaliny silników Diesla, głównie podczas wyjazdów z jednostek do akcji gaśniczo-ratowniczych oraz w pomieszczeniach garażowania wozów strażackich. Dotychczasowe badania chemicznych i pyłowych zanieczyszczeń powietrza podczas przebywania strażaków na terenie jednostek ograniczały się do pomiarów cząstek stałych, które były na poziomie 0,1–0,7 mg/m³ [3, 4].

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) są jednymi ze składników spalin silników Diesla, które mogą być przyczyną chorób nowotworowych. Badania wykazały, że dwukrotny wzrost zużycia oleju silnikowego powoduje wzrost emisji WWA od 11 do 24%. Największy wzrost stwierdzono dla benzo[a]pirenu oraz dla benzo[fluorantenów i benzo[e]pirenu. Obecność sadzy w komorze spalania, która pełni rolę głównego adsorbenta i stabilizatora, ma wpływ na zwiększoną emisję WWA. Wielkość emisji tych związków jest zależna również od rodzaju oleju silnikowego.

Różnice w masach cząsteczkowych WWA oraz w podstawowych własnościach tej grupy związków powodują, że związki te pochodzące ze spalin Diesla mogą występować w powietrzu środowiska pracy w fazie gazowej, jak również w postaci cząstek stałych. WWA o niskim ciężarze cząsteczkowym 152–178 g/mol, takie jak: acenaften, acenaftylen, antracen, fluoren i fenantren występują najczęściej w powietrzu w fazie gazowej. Natomiast związki o średnim ciężarze cząsteczkowym na poziomie 200 g/mol – fluoranten i piren, występują jednocześnie w fazie gazowej oraz stałej, a o wysokim ciężarze cząsteczkowym 228–278 g/mol – benzo[a]antracen, benzo[a]piren, benzo[e]piren, benzo[b]fluoranten, benzo[j]fluoranten, benzo[k]fluoranten, ben-

Tabela 2
SZKODLIWE SUBSTANCJE CHEMICZNE W ZAJEZDNIACH AUTOBUSOWYCH [4]

Nazwa substancji	Zajezdnie autobusowe, mg/m ³
Tlenek azotu	0,5-6,9
Ditlenek azotu	0,3-3,2
Tlenek węgla	7,0-401
Ditlenek siarki	0,03-2,1
Formaldehyd	0,04-0,8
Aldehydy	0,7-1,8
Benzen	poniżej 2
Toluen	poniżej 2
Benzo[a]antracen	1,0-50 ng/m ³
Benzo[b]fluoranten	1,0-50 ng/m ³
Benzo[k]fluoranten	1-100 ng/m ³
Benzo[a]piren	0,6-20 ng/m ³
Benzo[e]piren	1,0-11,6 ng/m ³
Chryzen	1,0-30 ng/m ³
Piren	1,0-460 ng/m ³

zo[g,h,i]perylen, chryzen, dibenz[a,h]antracen i indeno[1,2,3-c,d]piren, występują w postaci zaadsorbowanej na cząsteczkach pyłu [7, 8].

Nieliczne dane z piśmiennictwa dotyczą oceny narażenia zawodowego na WWA pracowników zatrudnionych przy obsłudze pojazdów i urządzeń z silnikami Diesla. Badania porównawcze [10, 11] stężeń tych związków w kanadyjskich kopalniach soli kamiennej i niklu oraz w powietrzu atmosferycznym miasta Sudbury wykazały kilkakrotnie większe stężenia tych związków w kopalniach (tabela 3).

Westerholm i Hang [9] badali zawartość WWA w spalinach pochodzących z 15. różnych paliw. Najczęściej oznaczali fenantren, 1-metylofenantren, 3-metylofenantren, 2-metyloantracen, związki, które również wykrywali w paliwach. Badania ich wykazały, że jest możliwe obniżenie zawartości tych związków w spalinach stosując paliwa o mniejszej zawartości tych związków – poniżej 4 mg/l.

Przeprowadzone rozpoznanie w krajowych przedsiębiorstwach wskazuje, że dotychczas w celu oceny narażenia zawodowego, związanego z emisją spalin silników Diesla są wykonywane jedynie pomiary tlenu węgla, tlenków azotu i węglowodorów aromatycznych, a na wielu stanowiskach badania chemiczne zanieczyszczeń powietrza w ogóle nie są wykonywane.

Jest to niezgodne z obowiązującymi w tym zakresie przepisami. Zgodnie bowiem z zaleceniami rozporządzenia mi-

nistra zdrowia i opieki społecznej [14] pracownicy narażeni na działanie substancji o działaniu rakotwórczym i prawdopodobnie rakotwórczym powinni być objęci specjalną opieką. Istotnym elementem działań profilaktycznych pracodawców jest przeprowadzanie systematycznych pomiarów stężeń tych substancji chemicznych i dokonywanie oceny narażenia zawodowego.

W Centralnym Instytucie Ochrony Pracy jest realizowana praca badawcza, której głównym celem jest ustalenie składu mieszanin substancji chemicznych występujących w powietrzu na stanowiskach obsługi urządzeń i pojazdów z silnikami wysokoprężnymi Diesla oraz wskazanie substancji niebezpiecznych dla zdrowia, a także ustalenie metodyki ich pomiarów w powietrzu. Wyniki tego zadania ułatwią pracodawcom i pracownikom zarządzającym bezpieczeństwem i higieną pracy wywiązywanie się z obowiązku systematycznego dokonywania oceny narażenia zawodowego oraz ryzyka, związanego z rakotwórczym działaniem spalin silników Diesla.

Identyfikacja substancji chemicznych w spalinach silników Diesla

Przeprowadzone badania identyfikacyjne z zastosowaniem chromatografii gazowej z detektorem masowym gazów spalinowych samochodu marki Mercedes z silnikiem Diesla wykazały obecność w próbkach pobranych na węgiel aktywny ponad 140 związków (rys. 1). Większość

z nich są to węglowodory alifatyczne i cykliczne – nasycone i nienasycone, zawierające od 6 do 19 atomów węgla w cząsteczce, dla których w większości nie ma ustalonych wartości normatywów higienicznych w przepisach krajowych i zagranicznych. Wśród tych substancji chemicznych stwierdzono obecność węglowodorów aromatycznych – benzenu, toluenu, ksylenów, etylobenzenu, izomerów trimetylobenzenu oraz aldehydów – formaldehydu, acetaldehydu, akroleiny – substancji toksycznych z wykazu NDS rozporządzenia ministra pracy i polityki społecznej [12, 13].

W próbkach powietrza pobranych w kabinie kierowcy (rys. 2) na filtry z włókna szklanego połączone z rurkami pochłaniającymi wypełnionymi ORBO-43 wykryto piętnaście związków z grupy WWA – naftalen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, piren, benzo[a]antracen, chryzen, benzo[b]fluoranten, benzo[k]fluoranten, benzo[a]piren, dibenzo[a,h]antracen, benzo[g,h,i]perylen, indeno[1,2,3-c,d]piren.

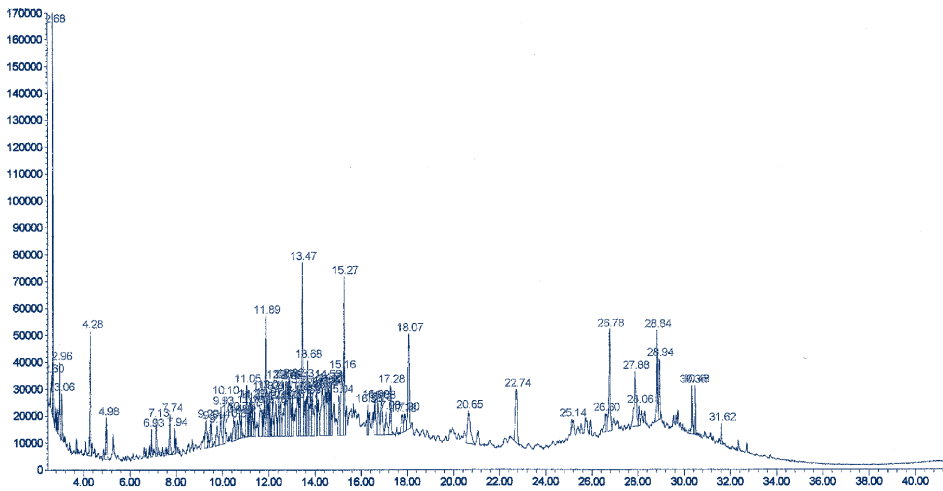
Uzyskane w niniejszej pracy wyniki badań identyfikacyjnych mieszanin substancji szkodliwych, wchodzących w skład tych spalin wykazały, że w atmosferze stanowisk pracy mogą być obecne wieloskładnikowe mieszaniny węglowodorów alifatycznych i aromatycznych, związków karbonylowych oraz wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, w tym 9 WWA, dla których została ustalona wartość NDS.

Wykonywanie rutynowych pomiarów stężeń wszystkich zidentyfikowanych składników (ponad 140 substancji chemicznych) mieszanin emitowanych jest bardzo trudne, a ocena uzyskanych wyników dla wielu substancji chemicznych jest niemożliwa ze względu na brak w przepisach polskich jak również zagranicznych, ustalonych wartości dopuszczalnych stężeń. Wytypowano spośród nich substancje, które powinny być oznaczane w powietrzu na stanowiskach pracy podczas rutynowej oceny warunków pracy kierowców, pracowników zajezdni autobusowych i warsztatów samochodowych, strażaków, górników, pracowników obsługujących spalinowe wózki widłowe oraz inne maszyny i urządzenia z silnikami Diesla. W tabeli 4 podano te substan-

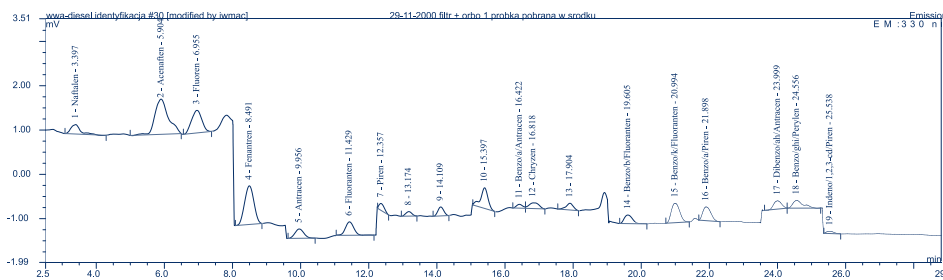
WIELOPIERŚCIENIOWE WĘGLOWODORY AROMATYCZNE W KOPALNIACH

Tabela 3

WWA	Kopalnia niklu ng/m ³	Kopalnia soli ng/m ³	Powietrze atmosferyczne ng/m ³
Piren	80,2	256,0	14,6
Fluoranten	5,6	19,7	1,1
Benzo[a]antracen	8,9	18,5	1,6
Benzo[e]piren	18,2	62,2	5,3
Perylen	0,5	0,3	0,1
Benzo[k]fluoranten	2,6	5,4	0,6
Benzo[a]piren	1,9	1,2	0,3
Benzo[g,h,i]perylen	6,9	9,3	0,9
Dibenzo[def,mno]chryzen	0,5	0,6	0,1
Dibenzo[a,h]antracen	1,9	3,5	0,3
Nafto[1,2,3,4,def]chryzen	4,6	8,4	1,1
Benzo[ghi]perylene	0,9	1,9	0,1
Całkowite stężenie WWA	132,7	387,0	26,1



Rys. 1. Chromatogram substancji chemicznych emitowanych z rury wydechowej samochodu marki Mercedes: kolumna HP5MS; temp. kol. 40–300°C; detektor MSD



Rys. 2. Chromatogram substancji chemicznych w kabine kierowcy: kolumna SUPELCO SIL LC-PAH; faza ruchoma – acetonitryl/woda; detektor fluorescencyjny

Tabela 4
SUBSTANCJE CHEMICZNE WRAZ Z WARTOŚCIAMI
NAJWYŻSZYCH DOPUSZCZALNYCH STĘŻEŃ (NDS,
NDSCh) OBOWIĄZUJĄCYMI W KRAJU

Substancje chemiczne	NDS [12, 13] (mg/m ³)	NDSCh [12, 13] (mg/m ³)
WWA(dibenzo[a,h]antracen, benzo[a]piren, benzo[a]antracen, benzo[b]fluoranten, benzo[k]fluoranten, indeno[1,2,3-c,d]piren, antracen, benzo[g,h,i]perylene, chryzen)	0,002	—
węglowodory aromatyczne, m.in.:		
benzen	10	40
toluen	100	300
trimetylobenzen	100	150
ksyleny	100	350
formaldehyd	0,5	1
acetaldehyd	5	40
akroleina	0,2	0,5
tlenki azotu	5	10
ditlenek siarki	2	5
tlenek węgla	30	180

cje chemiczne wraz z wartościami najwyższych dopuszczalnych stężeń (NDS, NDSCh) obowiązującymi w kraju.

Ocena ryzyka pracowników zawodowo narażonych na spaliny silników wysokoprężnych zostanie dokonana w trakcie realizacji drugiego etapu zadania badawczego.

PIŚMIENNICTWO

[1] Cantrell B. K., Watts W. F.: *Diesel Exhaust Aerosol: Review of Occupational Exposure* Appl. Occup. Environ. Hyg. 1997, 1019-1027

[2] Dridi S., Driss M.R., Sabbah S., Bouguerra M.L.: *Determination of Aromatic Hydrocarbons in Airborne Diesel Exhaust Particulates by HPLC with UV Detection and Wavelength Programming*. J. Liq. Chrom.& Rel. Technol., 1998, 21 (4), 475-489

[3] IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Lyon 1989, 46, 41-185

[4] Leberchert G., Czerczak S.: *Spaliny silnika Diesla. Wytyczne szacowania ryzyka zdrowotnego dla czynników rakotwórczych*. IMP, Łódź 1997, 6 42-84

[5] Mar L.C., Kirchstetter T.W., Harley R.A., Miguel A.H., Hering S.V., Hammond S.K.: *Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Motor Vehicle Fuels and Exhaust Emissions*. Environ. Sci Technol. 1999, 33, 3091-3099

[6] Schilhabel J., Levsen K.: *Identification of Nitrated Polycyclic Hydrocarbons in Diesel Particulate extracts by Negative Ion Chemical Ionization and Tandem Mass Spectrometry*. Fresenius Z. Anal. Chem. 1989, 333, 800-805

[7] Tan Y.L.: *Analysis of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Shale Oil and Diesel Particulates*. Anal. Lett., 1988, 21 (4), 553-562

[8] Tancell P.J., Rhead M.M., Pemberton R.D., Braven J.: *Survival of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons during Diesel Combustion*. Environ. Sci Technol. 1995, 29, 2871-2876

[9] Westerholm R., Hang L.: *A multivariate Statistical Analysis of Fuel-Related polycyclic Aromatic Hydrocarbons Emission from Heavy-Duty Vehicles*. Environ. Sci. Technol. 1994, 28, 965-972

[10] Westaway K.C., Faulds A.J.: *Diesel PAH Levels in Underground Mines*. In: Health Issues Related to Metal and Nonmetallic Mining Eds. Butterworth Co., Boston, MA 1983, 355-378

[11] Westaway K.C.: *Polynuclear aromatic hydrocarbons and Mutagens in the Mine Environment*. In: Workshop on Research Needs in Toxicology, Pub. No. AECL-9718, Canada 1988, 160-199

[12] Rozporządzenie ministra pracy i polityki socjalnej z dnia 17 czerwca 1998 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (Dz.U. nr 513, poz. 79)

[13] Rozporządzenie ministra pracy i polityki społecznej z dnia 2 stycznia 2001 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (Dz.U. nr 4, poz. 36)

[14] Rozporządzenie ministra zdrowia i opieki społecznej z dnia 11 września 1996 r. w sprawie czynników rakotwórczych w środowisku pracy oraz nadzoru nad stanem zdrowia pracowników zawodowo narażonych na te czynniki (Dz.U. 121, nr, poz. 571)

*
* *