

OLEJE SMAROWE DO PILAREK - PROBLEM DLA MIASTA I ŚRODOWISKA

Paulina Nowak^{a*}, Karolina Kucharska^a, Marian Kamiński^a

^a *Katedra Inżynierii Procesowej i Technologii Chemicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. Narutowicza 11/12 80-322 Gdańsk*

paunowak@pg.edu.pl

Słowa kluczowe: oleje smarowe, oleje bazowe, ochrona środowiska

1. OLEJE SMAROWE – POCHODZENIE, PODZIAŁ, ZASTOSOWANIE

Środki smarowe eksploatowane są w różnych urządzeniach tnących. Olej smarowy uznaje się za element budowy maszyny, którego zadaniem jest stworzenie warstwy w postaci mikrofilmu pomiędzy dwoma poruszającymi się elementami urządzenia. Warstwa taka ma za zadanie zminimalizowanie tarcia, zapiekania się elementów maszyny oraz zmywanie nagarów i mikrocząstek zaokludowanych na powierzchni urządzenia. Zapobiega to m. in. pojawieniu się ognisk korozji. Zmniejsza przenoszenie drgań. W Polsce w roku 2011 w trakcie rocznego pozyskiwania drewna, do środowiska wyemitowane zostało 7 mln litrów oleju smarowego stosowanego do smarowania otwartego układu tnącego urządzenia [1]. Być może nawet cały olej smarowy emitowany do środowiska otrzymywany był z ropy naftowej.

Problem redukcji szkodliwości tego typu olejów smarowych dla środowiska i zdrowia, wynika z jego emisji do otoczenia podczas użytkowania maszyn i urządzeń. Dotyczy to zarówno frakcji ciekłej zanieczyszczającej glebę lub wody powierzchniowe i gruntowe, jak i mgły olejowej powstającej wokół użytkowanego urządzenia, zarówno pilarek typu manualnego jak i dla głowic tnących typu harvester. Te urządzenia i smarujące je oleje wykorzystywane są na obszarach leśnych przez przedsiębiorstwa zajmujące się usługami leśnymi, w gospodarstwach domowych, w przedsiębiorstwa zieleni miejskiej i w okolicach objętych pracami drogowymi. Smarowanie układów tnących pilarek jest z zasady związane z emisją mgły i mikrokropele oleju smarującego do otoczenia.

Oleje smarowe to mieszanina oleju bazowego (w udziale 80-99% [2]) oraz zestawu dodatków uszlachetniających. Bazowe oleje smarowe to materiały o konsystencji oleistej oraz charakterystycznym składzie zależnym od pochodzenia i sposobu produkcji. Ze względu na pochodzenie oleje bazowe można sklasyfikować jako oleje mineralne, syntetyczne oraz oleje pochodzenia naturalnego (oleje roślinne, tłuszcze zwierzęce i ew. woski) [3].

Oleje mineralne otrzymuje się w konwencjonalnych procesach rafinacji ropy naftowej. Są to głównie mieszaniny ciekłych niskolotnych węglowodorów alifatycznych (rozgałęzionych) i alicyklicznych podstawionych alifatycznie i temperaturze destylacji powyżej 360°C. Ze względu na różne źródła pochodzenia ropy naftowej oraz technologie jej przerobu, oleje mineralne mogą mieć zróżnicowany skład [4], obejmujący w/w rozgałęzione węglowodory alifatyczne, podstawione alifatycznie węglowodory alicykliczne, lecz także podstawione alifatycznie lub alicyklicznie węglowodory aromatyczne, głównie pochodne benzenu, ale także, bifenyłu, difenylometanu, trifenylometanu, naftalenu, antracenu, fenantrenu itp., do pochodnych chryzenu włącznie.

Syntetyczne oleje bazowe są związkami chemicznymi, w których składzie najczęściej wyróżnia się polialfaolefiny, estry, poliestry, a także poliglikole. Oleje syntetyczne otrzymuje się w procesach syntezy surowców przemysłu petrochemicznego lub w procesie hydrokatalitycznej przebudowy szkieletu węglowodorowego z gazu ziemnego [5].

Wzrost zainteresowania oceną oddziaływania olejów smarowych na środowisko oraz zdrowie motywuje placówki badawcze i przemysł, do tworzenia nowych technologii produkcji olejów w pełni biodegradowalnych, smarowych o pochodzeniu naturalnym. Oleje roślinne charakteryzują się wyższą biodegradowalnością mieszczącą się w przedziale od 70 - 100%, w porównaniu do innego rodzaju olejów bazowych [6]. Składnikami roślinnych olejów bazowych są triacyloglicerole i ich pochodne, tzn., diacyloglicerole, monoacyloglicerole, wolne kwasy tłuszczowe i glicerol płynne w temperaturze pokojowej [5].

Szczegółowe informacje na temat składu formułacji olejów smarowych utrzymywane są przez producentów w tajemnicy.

Oleje smarowe muszą charakteryzować się odpowiednimi właściwościami fizykochemicznymi, takimi jak wartość tzw. wskaźnika lepkości, lepkość dynamiczna w ujemnych temperaturach, temperatura płynięcia, temperatura zapłonu, odparowalność, a także liczba zasadowa czy kwasowa i inne. Dzięki określonym właściwościom olej bazowy podczas eksploatacji może spełniać wiele funkcji, takich jak zmniejszenie tarcia elementów, chłodzenie części ruchomych, ich uszczelnianie, tłumienie drgań oraz hałasu, utrzymywanie w czystości współpracujących elementów, wyplukiwanie żywic oraz wody, a także konserwacja, czyli zapobieganie wewnętrznej korozji [7].

W celu poprawy właściwości oleju bazowego, olej smarowy posiada dodatkowo dodatki uszlachetniające. Są to z reguły syntetyczne, organiczne lub metalo-organiczne związki chemiczne. Czasem produkty przeróbki chemicznej surowców naturalnych. Podstawowymi rodzajami dodatków uszlachetniających są inhibitory utleniania, modyfikatory właściwości reologicznych, depresatory, detergenty i dyspergatory, deemulgatory i emulgatory, smarnościowe, przeciwwżyciowe, przeciwwzartarciowe, modyfikatory tarcia, inhibitory korozji i rdzewienia, pasywatory, środki przeciwpienne, barwniki, dodatki zapachowe oraz dodatki wielofunkcyjne. Udział dodatków uszlachetniających w oleju smarowym może wynosić od kilku ppm do kilkunastu procent [8].

Przedmiotem pracy jest przegląd literatury obejmujący wpływ stosowania olejów smarowych wykorzystywanych w otwartych układach tnących na środowisko oraz zdrowie. Uwzględniono wpływ tego rodzaju olejów na gleby, wody gruntowe, roślinność oraz zwierzęta. Przedstawiono również oddziaływanie mgły olejowej na zdrowie. Praca ma na celu zwrócić uwagę społeczeństwa na problem konieczności całkowitej eliminacji ekotoksyczności oraz szkodliwości zdrowotnej olejów smarowych emitowanych do środowiska.

2. WPLYW OLEJÓW SMAROWYCH NA ŚRODOWISKO

Olej smarowy emitowany jest do środowiska w postaci mgły olejowej lub mikrokropeł, stanowiąc duże zagrożenie dla środowiska. Siła i skutki oddziaływań ściśle wiążą się z rodzajem składników ropopochodnych wchodzących w jego skład, czasem emisji mgły olejowej na dany obszar, wielkością emisji oraz częstotliwością pracy urządzenia z otwartym układem tnącym [9,10].

Biodegradowalność olejów mineralnych jest bardzo niska. W środowisku naturalnym olej pochodzenia naftowego stwarza zagrożenia pierwotne, dla operatorów pilarek, ale także zagrożenia wtórne, występujące na skutek kumulowania się olejów w tkankach roślinnych, zwierzęcych i wodach gruntowych [11]. Oleje smarowe produkowane z ropy naftowej to również bardzo istotne zagrożenie dla ekosystemów wodnych. Za skażoną uznaje się wodę zawierającą 1 ppm oleju [12]. Film substancji ropopochodnej na lustrze zbiornika wodnego może powodować zaburzenia w wymianie gazowej tlenu zachodzącej pomiędzy wodą a atmosferą, ale także może zmniejszyć dostęp światła do głębi zbiornika. Ograniczenia te mogą prowadzić do zmian w funkcjonowaniu oraz zaburzeń metabolicznych organizmów wodnych, a w konsekwencji do powstawania przyduchy w przydennych częściach zbiornika. Redukcja procesu fotosyntezy oraz wzrost temperatury wody poprzez pochłanianie

promieniowania słonecznego, może zagrażać prawidłowemu rozwojowi roślin wodnych oraz prowadzić do eutrofizacji zbiornika [9].

Zanieczyszczenia olejowe to również poważny problem dla gleb, które są złożonym elementem środowiska naturalnego. To w glebie zachodzą wieloetapowe procesy fizykochemiczne, które prowadzą do zmiany form i rozkładu materii organicznej, w zakresie obiegu węgla, wody, azotu i fosforu. Gleba jest również środowiskiem dla różnorodnych mikroorganizmów oraz wyższych organizmów żywych. Grunt zanieczyszczony olejami smarowymi pochodzenia naftowego staje się materią niebezpieczną, która wykazuje szkodliwe działanie na życie biologiczne i zakłóca prawidłowe funkcjonowanie ekosystemu. Olej mineralny może zatykać pory w glebie, co skutkuje redukcją napowietrzenia oraz infiltracji wody. Ponieważ związki ropopochodne wykazują przy tym wyższą gęstość od wody, ich obecność może zmniejszać lub ograniczać przepuszczalność gleb, a w konsekwencji powodować degradację gleb na skutek deficytu tlenowego. [13,14].

3. WPLYW OLEJÓW SMAROWYCH NA ZDROWIE

eko-tosyczność, niepełna biodegradowalność oraz wysoce prawdopodobna rakotwórczość olejów bazowych powoduje, że coraz częściej mówi się o efektach zdrowotnych stosowania olejów produkowanych z ropy naftowej. Głównymi drogami wnikania substancji toksycznych z mgły olejowej do organizmu człowieka są układ oddechowy i skóra. Mgła olejowa wytwarzana podczas pracy urządzenia z otwartym układem tnącym przedostaje się przez drogi oddechowe, powodując zmiany w płucach, ale także w wątrobie, nerkach, nadnerczach oraz sercu. Absorbowana jest również przez skórę, powodując znaczące konsekwencje zdrowotne. Zaliczyć można do nich zmiany o charakterze drażniącym i reakcje alergiczne. Osoby narażone na długofalowy kontakt z mgłą olejową emitowaną podczas pracy urządzenia tnącego, wykazują wyższy stopień zachorowalności na nowotwory, w tym, najczęściej na raka skóry [11,15].

Pilarz, poprzez charakter swojej pracy, szczególnie w pracach długotrwałych, takich jak wycinka lasów, przebywa w środowisku o wysokim poziomie zanieczyszczenia substancjami toksycznymi. W mgle olejowej mogą znajdować się węglowodory aromatyczne, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), ale także benzen, toluen, czy etylobenzen, które wpływają negatywnie na układ oddechowy i nerwowy operatora urządzenia. Jak wykazują badania, typowymi dolegliwościami zgłaszanymi po zakończonej pracy pilarza, są podrażnienia oczu i górnych dróg oddechowych, bóle głowy i zmęczenie [16,17].

Ponadto większość składników pochodzących z ropy naftowej, ulega powolnej degradacji oraz jednocześnie podlega nieuniknionym interakcjom ze składnikami środowiska. Produkty pochodne ulegają przemianom w związku z reakcjami chemicznymi pod wpływem światła słonecznego, z reakcjami z tlenem z powietrza, a także z wodą i składnikami gleby. Nowopowstałe wtórne związki chemiczne, są w większości dużo bardziej ekotoksyczne, a także często bardziej szkodliwe dla zdrowia, niż pierwotne formy chemiczne. Szacuje się, że również w efekcie biokonwersji substancji emitowanych do środowiska powstają substancje bardziej szkodliwe od pierwotnych form chemicznych. [11,18]. Problem stanowi również zużyty olej smarowy i brak efektywnego sposobu jego utylizacji [19].

4. AKTUALNE REGULACJE PRAWNE [SŁONECZKO ZAKTUALIZUJ, BO NIE ZNAM TEGO]

Regulacje prawne, w przypadku emisji do środowiska powinny dopuszczać do stosowania wyłącznie „eko-przyjazne”, całkowicie biodegradowalne i nieszkodliwe dla środowiska i zdrowia środki smarowe, korzystnie pochodzenia naturalnego (na bazie olejów roślinnych). Oleje smarowe nie powinny natomiast zawierać nawet w małej ilości składników



pochodzących z ropy naftowej, ponieważ wykazują one negatywny wpływ na środowisko i zdrowie.

Aktualne metodyki badań olejów smarowych, emitowanych do środowiskach zawierają zalecenia dotyczące ich biodegradowalności z wykorzystaniem standardowych testów. Na terenie Unii Europejskiej obowiązuje Rozporządzenie Komisji (WE) nr 440/2008 z dnia 30 maja 2008 r., w której zawarte są metodyki oceny biodegradowalności z wykorzystaniem testów opracowanych przez Organizację Współpracy Gospodarczej i Rozwoju (OECD 301 A-F), ustalając metody zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH) [20,21].

W Polsce obowiązuje również Decyzja generalnego dyrektora LP nr 243 z dnia 14 września 2017 r. w sprawie udostępnienia jednolitych wzorów dokumentów dotyczących zamawiania usług leśnych z zakresu gospodarki leśnej w jednostkach organizacyjnych Lasów Państwowych, która mówi, że nadleśnictwa muszą obligatoryjnie wymagać olejów biodegradowalnych w układach tnących (z możliwością pobrania próbek) [22].

Metody OECD 301 A-F oceniają biodegradowalność, poddając badany olej działaniu określonych mikroorganizmów, najczęściej przez 28 dni. Testy dopuszczające wartość degradacji na poziomie 60% w określonym czasie (28 dni) są nieadekwatne w przypadku olejów smarowych, ponieważ pozostałe 40% substancji może podlegać naturalnej biodegradacji nawet kilkaset lat, a to nie rozwiązuje problemu emisji, tylko zmniejsza jej skalę [11,18,23].

Powyższe regulacje obowiązujące w Polsce, a także w wielu innych krajach Unii Europejskiej, oprócz Skandynawii pozwalają na to, by niektóre obecne na rynku oleje, zawierały nawet do ok. 50% bazy naftowej, a mimo to mogą być uznane za biodegradowalne, zgodnie z Decyzją Komisji Europejskiej z dnia 24.06.2011 r., dotyczącą przyznawania w Unii Europejskiej znaku ekologicznego olejom i smarom. Ciągłe jeszcze, dostępne w handlu oleje smarowe zawierające nawet 50% składników pochodzenia naftowego, są określone jako „biodegradowalne”, a użytkownik decydując się na ich zakup jest wprowadzany w błąd i nieświadomie naraża się na utratę zdrowia oraz przyczynia się do skażenia środowiska [2].

Trzeba dodać, że istnieją też w Polsce producenci olejów smarowych całkowicie nie zawierających składników produkowanych z ropy naftowej, tzn. olejów całkowicie „przyjaznych” środowisku. Problem polega na tym, że taki olej jest droższy, szczególnie, jeśli zawiera całkowicie biodegradowalne dodatki uszlachetniające i biokomponenty o wysokim koszcie produkcji.

5. PODSUMOWANIE

Warto zwrócić uwagę na problem emisji olejów smarowych produkowanych z ropy naftowej do środowiska. Rocznie podczas prac leśnych do gleby przedostaje się aż 7 milionów litrów różnego rodzaju olejów mineralnych [24]. Ponieważ oleje używane do smarowania mają znaczący wpływ na środowisko i zdrowie, powinny zawierać wyłącznie całkowicie biodegradowalne składniki. Oleje wyprodukowane z ropy naftowej wpływają negatywnie na środowisko, powodują poważne skażenia gleb, wód gruntowych, a także mogą kumulować się w tkankach roślinnych oraz zwierząt lądowych i wodnych. Ponadto są istotnym zagrożeniem dla zdrowia powodując liczne reakcje alergiczne, choroby układu nerwowego oraz oddechowego, a długotrwały kontakt z mgłą olejową pochodzenia naftowego może być powodem chorób nowotworowych.

Metodyki badań biodegradowalności olejów powinny potwierdzać całkowitą biodegradowalność. Dlatego istnieje potrzeba opracowania i wdrożenia jako metodyk kontroli technicznej mało kosztownych i nieskomplikowanych procedur kontroli każdego rodzaju



oleju smarowego, zapewniających możliwość bezspornego wnioskowania o obecności i zawartości, albo o całkowitej nieobecności w oleju ropopochodnych składników, a także, o zawartości składników pochodzenia naturalnego.

LITERATURA

- [1] Wojtkowiak R. Smarowanie Środowiska. *Las Pol* 2011;19.
- [2] Beran E. Biodegradowalność jako nowe kryterium w ocenie jakości olejów smarowych. *Przem Chem* 2005;5:320–8.
- [3] Leslie R. R. *Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants: Chemistry and Technology*. Second Edi. CRC Press; 2005.
- [4] Kijeńska D. Oleje mineralne - metody oznaczania. *BEZPIECZEŃSTWO Pr Nauk i Prakt* 2000;11:24–5.
- [5] Beran E. Wpływ budowy chemicznej bazowych olejów smarowych na ich biodegradowalność i wybrane właściwości eksploatacyjne. *Prace Nauk*. Wrocław: 2008.
- [6] Cain RB. Biodegradation of Lubricants. *8th Int Biodeterior Biodegrad* 1991:249–75.
- [7] *Przemysłowe środki smarne*. Warszawa: TOTAL Polska Sp. z o.o; 2003.
- [8] Podniało A. Paliwa, oleje i smary w ekologicznej eksploatacji. *WNT*; 2009.
- [9] Włodarczyk-Makuła M. Zagrożenie zanieczyszczenia środowiska wodnego związkami ropopochodnymi. *Środowisko* 2013;21:12–6.
- [10] Wojtkowiak R, Tomczak R. Analiza porównawcza wybranych właściwości olejów smarujących układ tnący pilarki łańcuchowej. *Rośliny Oleiste* 2003;XXIV:317–25.
- [11] Aluyor EO, Ori-jesu M. Biodegradation of mineral oils – A review. *African J Biotechnol* 2009;8:915–20.
- [12] Stelmaszuk W, Linowska E, Podedworny I, Antoniuk N. „Związki ropopochodne – kryteria i metodyki oceny skażenia”, Wpływ produktów ropopochodnych na organizmy żywe. *Mater. Ogólnopolskiego Symp. Nukowego, Karwice*: 1994.
- [13] Abosede E. Effect of Crude Oil Pollution on some Soil Physical Properties. *J Agric Vetenary Sci* 2013;6:14–7. doi:10.9790/2380-0631417.
- [14] Dmochowska A, Dmochowski D, Biegugnis S. Charakterystyka biorekultywacji gleb skażonych produktami ropopochodnymi metodą pryzmowania ex situ. *ŚRODKOWO-POMORSKIE Tow Nauk Ochr ŚRODOWISKA* 2016;18:759–71.
- [15] Krzemińska S, Irzmańska E. ZAGROŻENIE OLEJAMI MINERALNYMI NA STANOWISKACH PRACY. *Med Pr* 2011;62:435–43.
- [16] Neri F, Foderi C, Laschi A, Fabiano F, Cambi M, Sciarra G, et al. Determining exhaust fumes exposure in chainsaw operations. *Environ Pollut* 2016;218:1162–9. doi:10.1016/j.envpol.2016.08.070.
- [17] Gawęda E, Bednarek K, Szydło Z. Oznaczanie mgły olejowej w powietrzu na stanowiskach pracy metodą wagową. *Bezpieczeństwo Pr* 2005;12:11–4.
- [18] Rogoś E, Urbański A. Charakterystyki tribologiczne roślinnych olejów bazowych dla olejów hydraulicznych. *Tribologia* 2010;5:201–12.
- [19] Ramadan K, Azeiz A, Hassanien S, Eissa H. Biodegradation of used lubricating and diesel oils by a new yeast strain *Candida viswanathii* KA-2011. *African J Biotechnol* 2012;11:14166–74. doi:10.5897/AJB12.1339.
- [20] Rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH). n.d.
- [21] Rozporządzeniu Komisji (WE) NR 440/2008 z dnia 30 maja 2008 r. metoda OECD 301 A-F. n.d.
- [22] Decyzja generalnego dyrektora LP nr 243 z dnia 14 września 2017 r. w sprawie udostępnienia jednolitych wzorów dokumentów dotyczących zamawiania usług leśnych z zakresu gospodarki leśnej w jednostkach organizacyjnych Lasów Państwowych. n.d.
- [23] Organization for Economic Co-operation and Development (2006) *OECD Guidelines for the Testing of Chemical*, Paris, France. n.d.
- [24] Klamerus-Iwan A, Błońska E, Lasota J, Kalandyk A, Waligórski P. Influence of Oil Contamination on Physical and Biological Properties of Forest Soil after Chainsaw Use. *Water*

Air Soil Pollut 2015;226–389. doi:10.1007/s11270-015-2649-2.