

METODY KONTROLI OLEJÓW SMAROWYCH EMITOWANYCH DO 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, metody kontroli

1. WSTĘP

Urządzenia z otwartym układem tnącym, takie jak pilarki czy harwestery wykorzystywane są powszechnie w lasach, ale również w ogrodnictwie, w pracach w gospodarstwach domowych i zieleni miejskiej. Oleje smarowe stosowane w tych urządzeniach są w całości emitowane do środowiska. Przedostają się do gleb, wód gruntowych i silnie oddziałują na ekosystemem [1]. Tego typu środki smarowe zawierające składniki otrzymywane z ropy naftowej, negatywnie wpływają na środowisko i zdrowie [2].

Cała objętość oleju użyta do smarowania układu tnącego wyrzucana jest w postaci mgły olejowej oraz mikrokropel do środowiska. W Polsce w 2011 roku podczas wycinkowych prac leśnych do gleby emitowane zostało aż 7 milionów litrów olejów smarowych [3].

Środki smarowe to integralne elementy eksploatacyjne urządzeń, spełniające określone funkcje, w tym przede wszystkim zmniejszenie tarcia między elementami, zapobieganie wewnętrznej korozji, oczyszczanie prowadnicy i łańcucha z wody i żywicy, czy tłumienie drgań oraz hałasu [4]. W skład olejów smarowych wchodzi oleje bazowe oraz zestaw dodatków uszlachetniających. Skład oleju bazowego zależy od pochodzenia i sposobu produkcji. Ze względu na pochodzenie, współczesne oleje bazowe można sklasyfikować jako oleje mineralne (produkowane z ropy naftowej), oleje syntetyczne (stosowane głównie w olejach silnikowych) oraz oleje naturalne (roślinne lub zwierzęce) [5].

O rodzaju, jakości i oddziaływaniu środków smarnych decyduje olej bazowy, który jest ich głównym składnikiem (75-99%) [6,7]. Najczęściej wykorzystywaną grupą olejów bazowych do produkcji środków smarowych są oleje mineralne. W porównaniu do olejów biodegradowalnych (roślinnych oraz półsyntetycznych i syntetycznych), oleje pochodzenia naftowego wyróżniają się niższą, konkurencyjną ceną [6]. Niestety pomimo powszechnego stosowania oleje mineralne nie są w stanie sprostać rosnącym wymaganiom ochrony środowiska. Należy zwrócić uwagę, że już niewielka zawartość oleju smarowego zawierającego nawet w małej ilości składniki pochodzenia naftowego staje się zagrożeniem dla zdrowia i środowiska. Biodegradowalność olejów mineralnych jest dużo niższa niż olejów roślinnych i syntetycznych, w niektórych przypadkach pozostaje nieoznaczona [8].

Problem wpływu olejów smarowych na zdrowie i środowisko nabiera istotnego znaczenia. Poważnym zagrożeniem staje się również fakt wykorzystywania zużytych i przepracowanych środków smarnych. Z bilansu zużycia świeżych olejów smarowych, wynika, że los 33% wyprodukowanej objętości olejów przepracowanych jest nieznan, zatem potencjalnie taki olej może być wykorzystywany, jako olej smarowy do otwartego układu tnącego [7].

Przedmiotem badań jest opracowanie nowych procedur kontroli technicznej składu olejów smarowych szczególnie emitowanych do środowiska. Dąży się do mało kosztownych i nieskomplikowanych procedur. Opracowano 3-etapową metodykę - pierwszy etap test przesiewowy, tzn. „test fluorescencji”. Drugi etap identyfikacja oraz wstępne oznaczenie

zawartości bazy olejowej pochodzenia mineralnego oraz roślinnej, biodegradowalnej z wykorzystaniem badania widma UV-Vis oraz FT-MIR oleju. W etapie drugim identyfikuje się oraz wstępnie oznacza skład grupowy z wykorzystaniem metodyki NP-TLC. Trzeci etap to metoda pozwalająca na rozdzielanie grupowe i oznaczanie składu grupowego z wykorzystaniem NP-HPLC RID / DAD-UV-Vis.

2. WPLYW OLEJÓW SMAROWYCH NA ŚRODOWISKO I ZDROWIE

Środki smarowe otrzymywane z ropy naftowej negatywnie wpływają na środowisko. Podczas pracy otwartego układu tnącego emitowane w postaci mgły olejowej i mikrokropel trafiają do gleby, a następnie do wód gruntowych [1]. Zanieczyszczają również okoliczne zbiorniki wodne, powodują zmiany w funkcjonowaniu ekosystemów wodnych [9]. Substancje toksyczne pochodzące z produktów ropopochodnych kumulują się w tkankach roślin, ryb i elementach dzikiej przyrody [1].

Oleje pochodzenia naftowego to poważny problem dla zdrowia. Szczególnie narażony na negatywne działanie oleju jest operator pilarki lub harwestera, który poprzez charakter swojej pracy, przebywa w obszarze wyrzutu mgły olejowej. Długofalowe przebywanie w tego typu środowisku, może doprowadzić do reakcji alergicznych, bóli głowy, zmian w narządach wewnętrznych, a także potencjalnie do wystąpienia chorób nowotworowych, w tym w szczególności, raka skóry [2,10,11].

Należy również zwrócić uwagę, że składniki pochodzące z olejów mineralnych, ulegają w środowisku powolnej degradacji, a jednocześnie ulegają różnym niepoznanym reakcjom chemicznym z tlenem z powietrza, wodą, ze składnikami gleby oraz zachodzącymi pod wpływem światła słonecznego. Nowopowstałe wtórne związki chemiczne, jak podaje literatura, są w większości dużo bardziej eko-toksyczne, a także często bardziej szkodliwe dla zdrowia, niż pierwotne [12]. Produkty wtórnych przemian chemicznych mogą cechować się większą eko-toksycznością niż ich pierwotne formy chemiczne.

3. AKTUALNE REGULACJE PRAWNE

Aktualne regulacje prawne obowiązujące na terenie Unii Europejskiej wymagają od użytkowników olejów smarowych, szczególnie emitowanych do środowiska, w tym użytkowników pilarek oraz harwestarów stosowania wyłącznie olejów smarowych o stopniu biodegradacji nie niższym niż 60% zgodnie z metodyką badań Organizacji Współpracy Gospodarczej i Rozwoju OECD 301 A-F. Wymogi dotyczące oceny biodegradowalności olejów smarowych zawarte są w Rozporządzeniu Komisji (WE) nr 440/2008 z dnia 30 maja 2008r., ustalając metody zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie rejestracji, oceny, udzielenia zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów REACH [13,14].

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 stosowania olejów biodegradowalnych w układach tnących (z możliwością pobrania próbek) [15].

4. KONTROLA OLEJÓW SMAROWYCH, SZCZEGÓLNIEMITOWANYCH DO ŚRODOWISKA – OCENA BIODEGRADOWALNOŚCI

Środki smarowe, które przedostają się do środowiska lub, co do których istnieje ryzyko emisji do środowiska według regulacji prawnych muszą spełniać kryteria biodegradowalności opracowane przez OECD w testach 301 A-F, które określają, jaką potencjalną zdolnością i szybkością biodegradacji cechuje się olej [6].

Biodegradacja jest pojęciem wieloznacznym, nie opracowano obiektywnej definicji, dlatego należy ustalić, który test jest odpowiedni do badanej substancji i przyjąć kryteria oceny. Podczas procesu biodegradacji dochodzi do rozkładu cząsteczek substancji w wyniku kompleksowego oddziaływania organizmów żywych, a także ich enzymów w określonym środowisku (tlenowym / beztlenowym/ w glebie/w wodzie) [7].

Testy biodegradowalności OECD wykorzystują standardowe szczepy bakterii glebowych oraz określone standardowe warunki testu. Do oceny biodegradowalności olejów smarowych wykorzystuje się test, który pozwala ocenić szybką lub potencjalną biodegradowalność substancji. W tabeli 1 przedstawiono testy wykorzystywane do oceny biodegradowalności.

Tabela 1. Testy wykorzystywane do oceny szybkiej i potencjalnej tlenowej biodegradowalności w wodzie [7,16,17]

| Test OECD | Polska Norma | Analizowany parametr |
|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| <i>Testy oceny szybkiej biodegradowalności</i> | | |
| 301 A – DOC Die-Away Test ubytku RWO | PN-EN 7827. Jakość wody- oznaczenie całkowitej biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym. Metoda z oznaczaniem węgla organicznego | Zmiana RWO |
| 301 B CO ₂ Evolution Test Test wydzielania CO ₂ | PN-EN ISO 9439. Jakość wody- oznaczenie „całkowitej tlenowej biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym. Metoda z oznaczaniem wytworzonego ditlenku węgla | Wydzielanie CO ₂ |
| 301 C MITI I Test Zmodyfikowany test MITI I | Brak krajowego odpowiednika. Test stosowany w Japonii. | BZT5 |
| 301 D Closed bottle test Test zamkniętej butelki | PN-EN ISO 10707. Jakość wody – oznaczenie „całkowitej” tlenowej biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym . Metoda oznaczania biochemicznego zapotrzebowania tlenu. Test zamkniętych butelek. | BZT5 |
| 301 E Modified OECD Screening Test Zmodyfikowany test przesiewowy | PN-EN ISO 7827. Jakość wody-oznaczenie „całkowitej” tlenowej biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym. Metoda z oznaczaniem rozpuszczalnego węgla organicznego. | Zmiana RWO |
| 301 F Manometric Respiratory Test Test respirometryczny | PN-EN ISO 9408. Jakość wody –oznaczenie „całkowitej tlenowej biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym. Metoda z oznaczaniem zapotrzebowania tlenu w zamkniętym respiratorze. | BZT5 |
| 310 CO ₂ Headspace Test | PN-EN ISO 14593:2006. Jakość wody- oznaczenie całkowitej biodegradacji tlenowej związków organicznych w środowisku wodnym. Metoda oznaczania węgla nieorganicznego w naczyniach szczelnie zamkniętych. | Wydzielanie CO ₂ |
| <i>Testy oceny potencjalnej biodegradowalności</i> | | |
| 302 A Zmodyfikowany test SCAS | PN-EN ISO 9887. Jakość wody –oznaczenie tlenowej biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym. Pół ciągła metoda osadu czynnego SCAS. | Zmiana RWO |
| 302 B Zmodyfikowany test Zahn-Wellnes’a | PN-EN ISO 9888. Jakość wody-oznaczenie „całkowitej” tlenowej biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym. Test statyczny. | Zmiana RWO |
| 302 C Zmodyfikowany test MITI II | Brak krajowego odpowiednika. Test stosowany w Japonii. | BZT5 |
| 302 D Test CONCAWE | Brak krajowego odpowiednika. | Wytwarzanie CO ₂ |

Ocena biodegradowalności środków smarowych nie jest prosta, ponieważ są to substancje słabo rozpuszczalne w wodzie. Ponadto skład oleju smarowego jest zróżnicowany, zależny od komponentów i zestawu dodatków uszlachetniających, dlatego wymagany jest również odpowiedni dobór testu do oceny biodegradowalności i zastosowania odpowiedniej metody przygotowania próbki [17].

Zgodnie z metodami zawartymi w regulacjach prawnych należy sprawdzić, czy dana substancja jest skłonna do szybkiej biodegradacji. Do oceny szybkiej biodegradacji wykorzystuje się testy OECD 301 A-F, a także OECD 310. Testy wykonuje się w okresie 28 dni, z zastosowaniem zaostrożonych warunków, między innymi małego stężenia inokulum nieadaptowanego wstępnie do badanej substancji. Gdy poddana testom substancja osiąga wysoki poziom biodegradowalności, należy uznać, że będzie ulegać degradacji w środowisku w krótkim czasie. Natomiast w przypadku, gdy substancja nie jest skłonna do szybkiej biodegradacji należy poddać ją dalszym badaniom. Do oceny potencjalnej biodegradowalności wykorzystuje się testy OECD 302 A-C, które mają na celu ocenić potencjalny rozkład biochemiczny, wyrażany w % i w ten sposób przewidzieć szybkość zanikania badanej substancji w środowisku. W celu uzyskania dokładniejszych informacji dotyczących szybkości degradacji substancji w środowisku zalecane są testy OECD 303 A i B. Testy serii 301 oraz 310 pozwalają śledzić szybkość biodegradacji oraz określają, czy dana substancja zalicza się do łatwo biodegradowalnych. Za taką uznaje się substancję, która:

- osiągnie w ciągu 28 dni wymagany poziom biodegradacji, wynoszący 70% przypadku oznaczania ubytku rozpuszczonego węgla organicznego (RWO/TOC),
- osiągnie poziom biodegradacji, wynoszący 60% w przypadku oznaczania biologicznego zapotrzebowania tlenu (BZT5) lub wytworzonego CO₂ oraz od dnia, w którym 10% substancji uległo biodegradacji do uzyskania wymaganego poziomu nie upływie więcej niż 10 dni [7,16,17].

Olej spełniający wymagania testu OECD 301B powinien ulegać biodegradacji w warunkach testu na poziomie powyżej 60 % w czasie 28 dni. Zakłada się wówczas, że będzie miał miejsce całkowity rozkład pozostałej części analitu. Wyniki badań wskazują, że takie założenie jest słuszne wyłącznie w przypadku syntetycznych i naturalnych olejów. Natomiast, większość składników pochodzących z ropy naftowej, ulega potem powolnej degradacji, a jednocześnie podlega różnym reakcjom chemicznym [12]. Niezbędna wydaje się więc kontrola wieloetapowa, obejmująca okres znacznie dłuższy niż 28 dni.

Ponadto, metodyki badania biodegradowalności są czasochłonne i kosztowne. W praktyce bardzo ciężko stosować je w „codziennej” kontroli technicznej olejów, gdzie często decyzję o dopuszczeniu oleju do użytku potrzeba wydać na bieżąco.

5. NOWE PROCEDURY KONTROLI OLEJÓW SMAROWYCH, SZCZEGÓLNIE EMITOWANYCH DO ŚRODOWISKA

Ze względu na potrzebę kontroli bieżącej olejów smarowych, opracowane zostały mało kosztowne i nie skomplikowane procedury kontroli każdego rodzaju oleju, zapewniające możliwość bezspornego wnioskowania o obecności i zawartości, albo o całkowitej nieobecności w oleju ropopochodnych składników, a także, o zawartości składników pochodzenia naturalnego, jako metodyk „codziennej” oraz laboratoryjnej kontroli technicznej olejów.

Zaproponowana procedura kontroli olejów smarowych składa się z trzech etapów:

Etap I „test fluorescencji”, który można traktować, jako wstępny, terenowy, lub laboratoryjny test przesiewowy. Test wykorzystuje zjawisko fluorescencji i ma na celu zidentyfikować w oleju składniki o charakterze węglowodorów aromatycznych (*na poziomie*

powyżej ok. 3-5% objętościowych). W przypadku obecności składników ropopochodnych kropla oleju pod wpływem emisji światła 365 nm wykazuje fluorescencję w postaci granatowego lub błękitnego świecenia (z intensywnością zależną od zawartości składników pochodzących z ropy naftowej). W przypadku stwierdzenia luminescencji wykonuje się dalsze etapy procedury. Etap II oraz III są wykonywane alternatywnie lub łącznie, szczególnie wówczas, gdy ma miejsce widoczna fluorescencja, a także wówczas, gdy obecność fluorescencji nie jest jednoznaczna, a potrzebna jest ocena/ oznaczenie składu grupowego oleju.

Etap II to wykorzystanie badania widma w średniej podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-MIR), badanie widma techniką spektrofotometrii UV-Vis oraz wykorzystanie cienkowarstwowej chromatografii cieczowej w normalnych układach faz (NP-TLC).

Technikę FT-MIR wykorzystuje się do identyfikacji oraz oznaczenia orientacyjnej zawartości estrów kwasów tłuszczowych, albo innego typu estrów, stanowiących roślinną albo syntetyczną, biodegradowalną bazę olejową, a także, biodegradowalnych dodatków uszlachetniających produkowaną na bazie przede wszystkim estrów kwasów tłuszczowych. Obecność i intensywność absorpcji dla liczby falowej 1720 cm^{-1} odpowiada karbonylowym strukturom molekularnym. Natomiast, w zakresie ok 1100 cm^{-1} znajdują się różne pasma absorpcji estrowych struktur molekularnych, odpowiedzialnych za występowanie absorpcji światła w zakresie tych wartości liczb falowych. Oleje pochodzenia naftowego nie wykazują praktycznie żadnej absorpcji światła w tych zakresach liczb falowych światła podczerwonego. Badanie widma roztworu oleju smarowego w ciekłym alkanie techniką spektrofotometrii UV-VIS w zakresie długości fali od ok. 200 nm do 800 nm, wykorzystuje się do oceny składu grupowego pod względem obecności i orientacyjnej zawartości, lub nieobecności w oleju węglowodorów aromatycznych, a także dodanego do oleju barwnika. Ostatnim badaniem etapu II jest chromatografia cienkowarstwowa w normalnym układzie faz NP-TLC, która umożliwia identyfikację obecności oraz ocenę zawartości frakcji węglowodorów aromatycznych oraz frakcji acylogliceroli. Korzystną modyfikacją przedstawionej metodyki jest impregnowanie płytki TLC siarczanem berberyny, która pozwala na identyfikację grup parafin oraz naftenów (P+N), ale także zwiększa intensywność fluorescencji, węglowodorów aromatycznych.

Etap III wykorzystuje wysokosprawną chromatografię cieczową w normalnych układach faz (NP-HPLC) z dwoma detektorami – spektrofotometrycznym UV-VIS typu DAD oraz refraktometrycznym RID. Metodyka pozwala na rozdzielanie grupowe i oznaczanie pełnego składu grupowego dowolnego oleju smarowego. Z wykorzystaniem detektora UV-VIS/DAD. Możliwe jest zidentyfikowanie rodzaju składników aromatycznych, estrowych oraz innych, a także oznaczenie nawet na poziomie śladowym zawartości frakcji naftowej bazy olejowej. Ponadto, z mniejszą czułością, można oznaczyć skład biodegradowalnego oleju estrowego pochodzenia roślinnego i innych składników oleju w postaci dodatków uszlachetniających. Natomiast detektor RID umożliwia identyfikację i oznaczenie frakcji węglowodorów nasyconych (P+N), nie absorbujących światła UV powyżej 200 nm.

6. PODSUMOWANIE

Emitowane do środowiska oleje smarowe wykorzystywane w otwartych układach tnących, głowicach harwesterów, powinny zawierać wyłącznie biodegradowalne składniki. Składniki środków smarowych produkowanych z ropy naftowej wykazują negatywne oddziaływanie na środowisko i zdrowie, dlatego ich stosowanie w otwartych układach tnących powinno być zabronione, a użycie karane.

Regulacje prawne dotyczące środków smarowych powinny określać szybkość oraz potencjalną biodegradowalność środków smarnych. Niestety obecne metodyki nie informują o 100% biodegradowalności substancji. Testy dopuszczające wartość biodegradacji na

poziomie 60% w określonym czasie (28 dni) są nieadekwatne, ponieważ pozostałe 40% substancji może nie podlegać naturalnej biodegradacji nawet przez lata. Do tego wiele produktów utleniania / reakcji chemicznych składników olejów z wodą, jest bardziej toksyczna od ich prekursorów. Metodyki oceny biodegradowalności są czasochłonne i kosztowne.

Dlatego kilkustopniowe procedury kontroli oraz fotograficznego i komputerowego dokumentowania grupowego składu badanych olejów, opracowane w ramach niniejszych badań - powinny uzyskać status „powszechnego stosowania”.

LITERATURA

- [1] Aluyor EO, Ori-jesu M. Biodegradation of mineral oils – A review. *African J Biotechnol* 2009;8:915–20.
- [2] Krzemińska S, Irzmańska E. ZAGROŻENIE OLEJAMI MINERALNYMI NA STANOWISKACH PRACY. *Med Pr* 2011;62:435–43.
- [3] 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.
- [4] Luna FMT, Cavalcante JB, Silva FON, Cavalcante CL. Studies on biodegradability of bio-based lubricants. *Tribol Int* 2015;92:301–6. doi:10.1016/j.triboint.2015.07.007.
- [5] Beran E. Wpływ budowy chemicznej bazowych olejów smarowych na ich biodegradowalność i wybrane właściwości eksploatacyjne. *Prace Nauk.* Wrocław: 2008.
- [6] Elżbieta Beran. Ocena biodegradowalności słabo rozpuszczalnych w wodzie związków organicznych na przykładzie olejów smarnych. *Probl Ekol* 2008;12:153–9.
- [7] Beran E. Biodegradowalność jako nowe kryterium w ocenie jakości olejów smarowych. *Przem Chem* 2005;5:320–8.
- [8] Cain RB. Biodegradation of Lubricants. *8th Int Biodeterior Biodegrad* 1991:249–75.
- [9] Włodarczyk-Makuła M. Zagrożenie zanieczyszczenia środowiska wodnego związkami ropopochodnymi. *Środowisko* 2013;21:12–6.
- [10] 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.
- [11] Gawęda E, Bednarek K, Szydło Z. Oznaczanie mgły olejowej w powietrzu na stanowiskach pracy metodą wagową. *Bezpieczeństwo Pr* 2005;12:11–4.
- [12] Rogoś E, Urbański A. Charakterystyki tribologiczne roślinnych olejów bazowych dla olejów hydraulicznych. *Tribologia* 2010;5:201–12.
- [13] Rozporządzeniu Komisji (WE) NR 440/2008 z dnia 30 maja 2008 r. metoda OECD 301 A-F. n.d.
- [14] Rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH). n.d.
- [15] 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.
- [16] Organization for Economic Co-operation and Development (2006) OECD Guidelines for the Testing of Chemical, Paris, France. n.d.
- [17] Zajezińska A, Ptak S. Badania biodegradowalności smarów plastycznych. *Nafta-Gaz* 2015;LXXI:793–9. doi:10.18668/NG2015.10.11.