

ŚRODKI SMAROWE A OCHRONA SYSTEMÓW LEŚNYCH



ŚRODKI SMAROWE A OCHRONA SYSTEMÓW LEŚNYCH

Redakcja: dr hab. inż. Elżbieta Rogoś

Autorzy:

Marek Sot (rozdz. 1)

Elżbieta Rogoś (rozdz. 2, 3, 4, 5)

Jarosław Molenda (rozdz. 2)

Bernadetta Kaźmierczak (rozdz. 3)

Jolanta Drabik (rozdz. 5)

Paweł Radulski (rozdz. 4)

Anna Kaczmarczyk (rozdz. 5)

ŚRODKI SMAROWE A OCHRONA EKOSYSTEMÓW LEŚNYCH

Redakcja: dr hab. inż. Elżbieta Rogoś

Autorzy:

Marek Sot (rozdz. 1)

Elżbieta Rogoś (rozdz. 2, 3, 4, 5)

Jarosław Molenda (rozdz. 2)

Bernadetta Kaźmierczak (rozdz. 3)

Jolanta Drabik (rozdz. 5)

Paweł Radulski (rozdz. 4)

Anna Kaczmarczyk (rozdz. 5)

Poradnik opracowano w ramach projektu pt. „Ochrona ekosystemów leśnych przed szkodliwym działaniem środków smarowych stosowanych w urządzeniach technicznych do pozyskiwania drewna”.

Niniejszy materiał został opublikowany dzięki dofinansowaniu Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej.



**NARODOWY FUNDUSZ
OCHRONY ŚRODOWISKA
i GOSPODARKI WODNEJ**

Za jego treść odpowiada wyłącznie Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Technologii Eksploatacji.

ISBN 978-83-7789-764-5

Copyright by: Łukasiewicz – Instytut Technologii Eksploatacji, Radom 2024

Projekt okładki: Anna Skrok

Opracowanie wydawnicze: Iwona Nitek, Karol Alichnowicz



Łukasiewicz – Instytut Technologii Eksploatacji

Wydawnictwo Naukowe

ul. K. Pułaskiego 6/10, 26-600 Radom, tel. (48) 364-42-41

e-mail: instytut@itee.lukasiewicz.gov.pl

<http://www.itee.lukasiewicz.gov.pl>

Spis treści

Wprowadzenie	5
1. Urządzenia do pozyskiwania drewna	7
1.1. Rys historyczny – ewolucja narzędzi i maszyn do pozyskiwania drewna	7
1.2. Układy smarowania występujące w pilarkach przenośnych i maszynach leśnych do ścinki drzew.....	11
1.3. Wymagania środowiskowe dotyczące środków smarowych stosowanych w leśnictwie	17
Literatura	20
2. Charakterystyka olejów przemysłowych stosowanych w leśnictwie	21
2.1. Systemy klasyfikacji olejów przemysłowych	21
2.2. Skład chemiczny i właściwości funkcjonalne olejów przemysłowych	23
2.3. Rodzaje środków smarowych stosowanych w maszynach i urządzeniach leśnych.....	33
Literatura	42
3. Oddziaływanie naftowych olejów przemysłowych na środowisko	47
3.1. Zmiana potencjału eksploatacyjnego olejów podczas użytkowania	47
3.2. Oleje odpadowe	52
3.3. Wpływ mineralnych olejów smarowych na środowisko.....	55
Literatura	63
4. Ekologiczne i prawne uwarunkowania stosowania środków smarowych w leśnictwie	67
4.1. Działania UE i krajowa polityka w obszarze ochrony lasów	67
4.2. Dyrektywy i rozporządzenia UE dotyczące środków smarowych.....	70
4.3. Przepisy krajowe dla sektora naftowego dotyczące ochrony środowiska	76
4.4. Wytyczne dotyczące odpadowych olejów przemysłowych.....	80
Literatura	84
5. Biodegradowalne oleje przemysłowe – wymagania i metody oceny	87
5.1. Ogólne wymagania dla biodegradowalnych olejów przemysłowych	87
5.2. Charakterystyka komponentów biodegradowalnych olejów przemysłowych	91
5.3. Metody badań biodegradacji i ekotoksyczności	97
5.4. Zagadnienia certyfikacji środków smarowych.....	105
Literatura	109
Zestawienie wybranych danych i informacji	111
Podsumowanie	127

Wprowadzenie

Obszary leśne stanowią ważny, stworzony przez naturę, element ekosystemu pełniący w środowisku przyrodniczym funkcje ekologiczne (ochronne), produkcyjne (gospodarcze) i społeczne. Spełnienie każdej z tych funkcji jest warunkiem prowadzenia zrównoważonej gospodarki leśnej. Jej celem jest zapewnienie użytkowania lasów w taki sposób, aby nie umniejszać zasobów leśnych i zachować ich różnorodność biologiczną. Zrównoważone gospodarowanie dotyczy także prac związanych z użytkowaniem lasu.

W mechanicznych procesach technologicznych pozyskiwania drewna wykorzystywane są urządzenia z otwartym systemem smarowania układu tnącego, takie jak pilarki czy harwestery. Podczas pracy takich urządzeń, ze względu na sposób smarowania, kontakt oleju smarowego ze środowiskiem jest nieunikniony. Mechanizm łańcuchowy układu tnącego usuwa do otoczenia praktycznie 100% wykorzystanego oleju. Oprócz tego wskutek awarii, rozlań i nieszczelności układów do środowiska mogą przedostawać się także inne oleje, np. hydrauliczne i silnikowe. Oleje smarowe silnie oddziałują na ekosystem. W przypadku gdy stosowane są oleje na bazie ropy naftowej, istnieje duże ryzyko zanieczyszczenia otoczenia produktami ekologicznie niebezpiecznymi. Ich obecność w środowisku zagraża życiu biologicznemu w wodach powierzchniowych i gruntowych oraz w glebie. Produkty naftowe wykazują małą zdolność do biochemicznego rozkładu w środowisku. W zależności od rodzaju ich stopień biodegradacji wynosi 15÷35%. Szczególnie szkodliwe dla środowiska są przepracowane oleje smarowe na bazie naftowej, które ze względu na toksyczność i silne oddziaływanie na otoczenie zaliczone zostały do odpadów niebezpiecznych.

Szacuje się, że rocznie w skali kraju trafia do środowiska ok. 7 mln m³ olejów do pił. Jedynie ok. 20–25% tej ilości należy do grupy olejów biodegradowalnych. Pozostałe to produkty na bazie naftowej, w tym oleje przepracowane. Z kolei oleje hydrauliczne stanowią największą grupę olejów przemysłowych trafiającą do środowiska. Biorąc pod uwagę zużycie takich olejów na poziomie ok. 36 mln ton (2023 r.) i dane, że 33% z nich trafia do środowiska, jest to wartość wynosząca ok. 12 mln ton. Wg danych literaturowych 60–80% olejów hydraulicznych jest wprowadzanych do środowiska przez leśnictwo. Spośród olejów hydraulicznych eksploatowanych w lasach tylko 1–5% jest biodegradowalnych.

Wzrost świadomości ekologicznej i związanych z tym wymagań dotyczących ochrony środowiska uczynił niezbędnym stosowanie środków smarowych niewykazujących szkodliwego działania na otoczenie. Szczególnie w przypadku otwartych systemów smarowania istotne jest użycie olejów spełniających nie tylko wymagania eksploatacyjne, ale również ekologiczne. Obowiązujące w krajach Unii Europejskiej regulacje prawie wymagają stosowania olejów o stopniu

biodegradacji nie niższym niż 60% według metodyki badań OECD 301 A-F. W kraju, zgodnie z decyzją dyrektora generalnego lasów państwowych, istnieje obowiązek stosowania w lasach olejów biodegradowalnych. Należą do nich produkty na bazie olejów roślinnych. Najbardziej pozytywną cechą olejów roślinnych jest ich duża zdolność do biodegradacji. W porównaniu z olejami naftowymi czy syntetycznymi oleje roślinne najszybciej ulegają biochemicznemu rozkładowi w środowisku naturalnym. Charakteryzują się biodegradowalnością w granicach 80–100%, niezależnie od pochodzenia i nie wykazują szkodliwego oddziaływania na wodę.

1. Urządzenia do pozyskiwania drewna

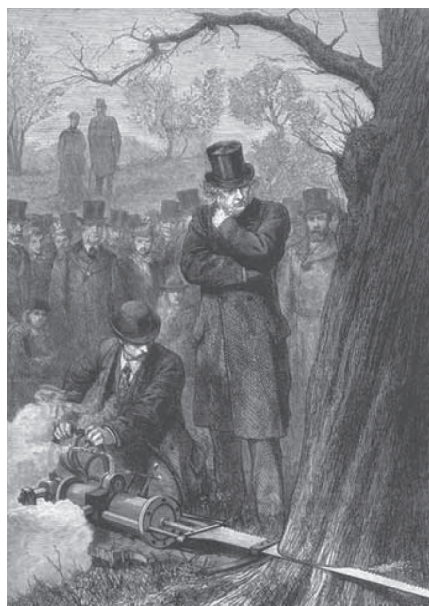
1.1. Rys historyczny – ewolucja narzędzi i maszyn do pozyskiwania drewna

Aktualnie pozyskiwanie drewna w lasach odbywa się mechanicznie przy użyciu maszyn wielooperacyjnych – harwesterów oraz spalinowych pilarek łańcuchowych. Stosowane też są jeszcze, aczkolwiek rzadko, akumulatorowe pilarki łańcuchowe. Ze względu na to, że ciągle znaczna część drewna jest pozyskiwana w lasach z zastosowaniem pilarek spalinowych, został wymuszony bardzo dynamiczny rozwój konstrukcyjny pilarek. Taki, aby praca nimi była coraz bardziej bezpieczna, komfortowa, uwzględniająca zasady ergonomii, a przy tym coraz bardziej wydajna.

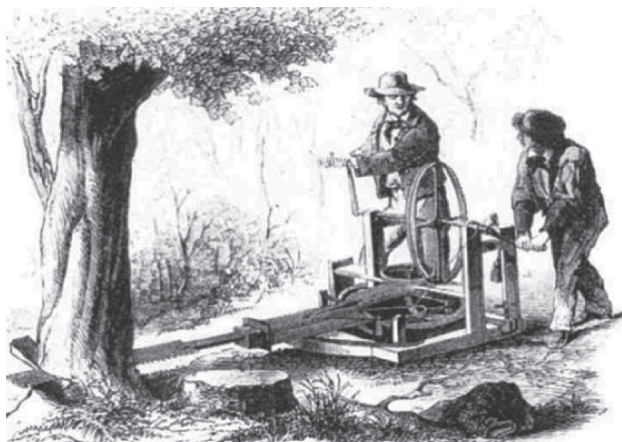
Dawno, dawno temu do pozyskania drewna stosowano maczety, siekiery czy dwuosobowe piły ręczne. Rozwój techniki pod koniec XIX wieku był okresem innowacji technicznych również w leśnictwie. Wówczas powstała pierwsza piła, która była napędzana parą wodną (rys. 1).

Historia rozwoju pilarki obejmuje ewolucję samej piły łańcuchowej, zwanej potocznie łańcuchem, oraz pilarki jako maszyny napędzającej układ tnący, czyli wcześniej wymienioną piłę łańcuchową.

Rozwój pilarek jako maszyn służących do ścinki i przerzynki drewna przebiegał w różnych kierunkach. Pierwsze próby zmechanizowania prac leśnych podjęto już w drugiej połowie XIX wieku, jednak nie można, tak jak w przypadku piły łańcuchowej, wskazać konkretnych pomysłodawców oraz twórców pierwszej pilarki, ponieważ w owym czasie prowadzono mnóstwo prób w różnych częściach świata. Przede wszystkim pomysły związane z wprowadzeniem zmechanizowania prac leśnych koncentrowały się w Europie, Stanach Zjednoczonych oraz nieco później w Kanadzie. Choć pierwsza maszyna do ścinki drzew została opisana już w 1857 roku, to często jako prekursora mechanicznej ścinki drzew wymienia się Amerykanina Hamiltona.



Rys. 1. Rycina przedstawiająca parową maszynę ścinkową [1]



Rys. 2. Piła do ścinki drzew napędzana siłą ludzkich mięśni wymyślona przez Amerykanina Hamiltona w 1861 roku [1]

W 1861 r. jak pierwszy zademonstrował on maszynę do ścinki drzew napędzaną siłą ludzkich mięśni (rys. 2).

Pierwsza pilarka spalinowa o nazwie Sector z piłą łańcuchową została wyprodukowana w 1916 r. przez Szweda A.U. Westfelda. Daleko jej było do wyglądu obecnych pilarek spalinowych, piła łańcuchowa obiegała trzy rozstawione w trójkąt krążki, zamontowane w kabłąkowej ramie. Jeden z krążków pełnił funkcję kółka napędowego. Silnik o mocy ponad 3 kW ważący ok. 40 kg stanowił oddzielny zespół i był połączony z zespołem napędowym dość długim wałkiem sztywnym umożliwiającym cięcie w płaszczyźnie pionowej i w poziomej. Sam układ tnący tej pilarki ważył około 15 kg (rys. 3).



Rys. 3. Pilarka Sector podczas prób w terenie [1]

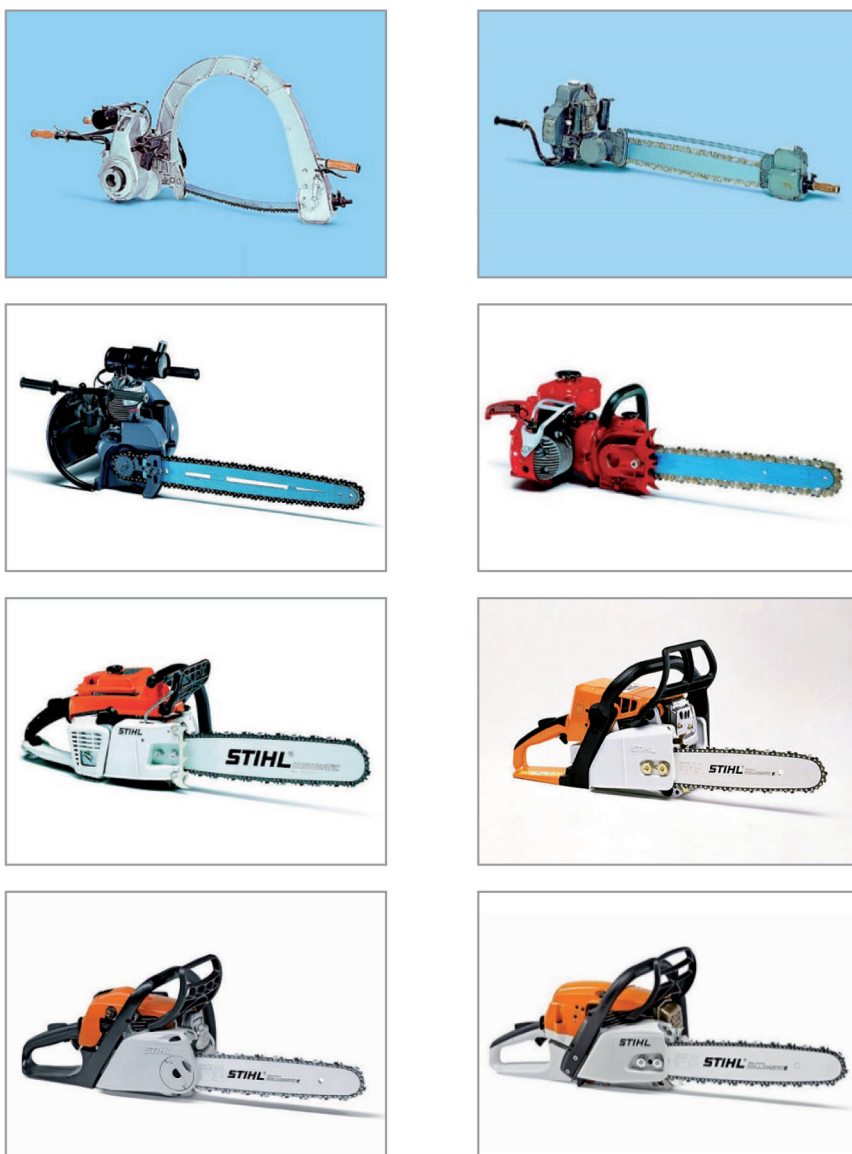
Szczególną rolę w rozwoju przenośnych pilarek spalinowych odegrała niemiecka firma Stihl. W 1929 r. pilarka spalinowa tej firmy ważyła prawie 60 kg i napędzana była silnikiem spalinowym o mocy ok. 6 kW. Następna pilarka z roku 1931 posiadała moc 6 kW, ale ważyła już ok. 50 kg. W 1934 r. Andreas Stihl dokonał przełomowego wynalazku – skonstruował sprzęgło odśrodkowe i automatyczny system smarowania piły łańcuchowej. Po zastosowaniu w 1938 r. cylindra silnika odlewane go ze stopów lekkich i z chromowaną gładzią waga pilarki zmniejszyła się do około 40 kg. Pilarki spalinowe aż do czasów II wojny światowej obsługiwane były

przez dwie osoby. Zasadniczy postęp w konstrukcji pilarek spalinowych z piłą łańcuchową nastąpił dopiero po II wojnie światowej. Dzięki zastosowaniu gaźnika membranowego, pozwalającego na pracę pilarką w różnych płaszczyznach i wyeliminowanie mechanizmu przestawiania prowadnicy, a także użyciu lekkich stopów i tworzyw sztucznych charakterystyczne wymiary pilarki uległy wielkim zmianom. W 1952 r. pilarka spalinowa o mocy ok. 3 kW ważyła już tylko 12 kg i była obsługiwana przez jedną osobę. Znaczącymi etapami w konstrukcji pilarek było zastosowanie układu antywibracyjnego (1965 r.), elektronicznego zapłonu (1968 r.) i hamulca piły łańcuchowej (1972 r.). Obecnie nawet największe pilarki spalinowe są obsługiwane przez jednego operatora. Mają moc maksymalną do 4–5 kW i maksymalną wagę niewiele ponad 10 kg.

Obecnie przy pozyskaniu drewna w leśnictwie wykorzystywane są pilarki spalinowe wielu firm o różnych parametrach eksploatacyjnych pozwalających wybrać i dopasować do wykonywanych prac konkretny model pilarki wybranego producenta. Ewolucję konstrukcji pilarki spalinowej jednego z producentów przedstawia rysunek 4 [2].

Za twórcę piły łańcuchowej skrawającej drewno, czyli popularnie nazywanej łańcuchem, uważa się Amerykanina Charlesa Wolfa, który w 1908 r. wynalazł piłę łańcuchową poruszającą się po prowadnicy. Wynalazku nie opatentował, a piła nie znalazła powszechnego zastosowania. Stosowane były również piły łańcuchowe z zębami klinowymi czy piły płaskie, brzeszczoty. Jednak za wynalazcę współczesnej piły łańcuchowej uznaje się Amerykanina Josepha Buforda Coxa, który w 1947 r. wynalazł piłę łańcuchową typu żłobikowego, stosowaną po kolejnych modyfikacjach do dnia dzisiejszego. Jako ciekawostkę należy podkreślić fakt, że opatentowany wynalazek poprzedziły poczynione przez wynalazcę obserwacje przez szkło powiększające aparatu gębowego larwy chrząszcza *Ergates spiculatus*. Larwy tego chrząszcza mają bardzo rozbudowaną głowę z dwoma ostrymi zębami, którymi podczas żerowania na drewnie szybko wcinają się raz w prawo, raz w lewo. Obserwacje sposobu żerowania chrząszcza pozwoliły na skonstruowanie piły łańcuchowej z naprzemiennie występującymi zębami żłobikowymi raz po lewej raz po prawej stronie piły łańcuchowej, skutecznie skrawające drewno. Współczesna piła łańcuchowa ma tzw. budowę trzyczęściową. Główne elementy to środkowe ogniwa prowadzące wyposażone w dolny występ poruszający się w rowku prowadnicy i zazębający się z zębami kółka napędowego pilarki (nazywane są też ogniwami napędowymi) i ogniwa tnące: lewe i prawe tworzące zewnętrzne rzędy piły. Ogniwa główne złączone są ze sobą ogniwami łączącymi i zakute nitami, a naprawdę to sworzniami, bo zapewniają ruchy poszczególnych ogniwi względem siebie (rys. 5).

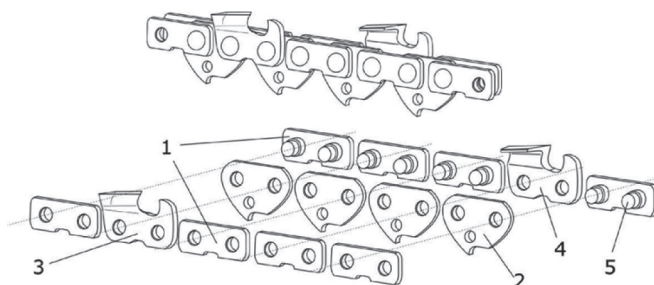
Reasumując, piła łańcuchowa to generalnie narzędzie tnące wieloostrowe w postaci zamkniętego łańcucha (bez początku i końca), składające się z trzech rodzajów ogniwi połączonych ze sobą. Każde z tych ogniwi spełnia inną funkcję.



Rys. 4. Ewolucja konstrukcji pilarki spalinowej jednego z producentów [2]

Ogniwa tnące skrawają drewno, natomiast ogniwa prowadzące stabilizują piłę na przewodnicy podczas piłowania, przerzynki drewna w jednej płaszczyźnie i dają napęd całemu łańcuchowi. Ogniwa łączące, jak nazwa wskazuje, scalają, łączą ogniwa tnące i prowadzące. Istotne zadanie w procesie skrawania drewna spełnia wspomniana prowadnica. To ona nadaje kierunek ruchu pile łańcuchowej

i umożliwia zębom piły (ogniwom tnącym) podczas cięcia zachowanie położenia w miejscu cięcia (rzazie) odpowiedniego do warunków skrawania.



Rys. 5. Budowa piły łańcuchowej: 1– ogniwa łączące, 2– ogniwo prowadzące, 3– ogniwo tnące prawe, 4– ogniwo tnące lewe, 5 – nit [3]

Aktualnie piła łańcuchowa jest głównym elementem roboczym zamontowanym nie tylko w pilarkach, ale również w głowicach harwesterów, a jej konstrukcja od ponad 70 lat nie uległa istotnym zmianom.

1.2. Układy smarowania występujące w pilarkach przenośnych i maszynach leśnych do śinki drzew

Aby zapewnić trwałość współpracujących ze sobą elementów, tj. piły łańcuchowej i prowadnicy, niezbędne jest smarowanie trących się powierzchni tych elementów. Smarowania wymagają powierzchnie styku ogniw piły łańcuchowej z prowadnicą na jej bieżniach i w rowku prowadnicy oraz bieżnie nitów z umieszczonymi na nich ogniwami. Smarowanie współpracujących elementów zmniejsza opory ruchu samej piły łańcuchowej po prowadnicy. Niezbędną ilość środka smarowego do trących się powierzchni dostarcza układ smarowania pilarki, specjalnie skonstruowany i odpowiednio działający. Smarowanie łańcucha i prowadnicy odbywa się w systemie tzw. otwartym. Oznacza to, że odpowiedni olej wykorzystywany do smarowania współpracujących powierzchni po spełnieniu swojego zadania jest wyrzucany do środowiska. Taki układ smarowania nazywany jest również smarowaniem przelotowym czy układem smarowania ze stratą środka smarowego. Dlatego też względy ochrony środowiska leśnego, praktycznie bowiem niemal w całości z powierzchni trących olej ten trafia do gleby, oraz względy ekonomiczne (ponoszone koszty na zakup oleju do smarowania) wymusiły skonstruowanie precyzyjnych układów smarowania.

Układ smarowania pilarki składa się ze zbiornika oleju, przewodu ssawnego z tzw. smokiem z filtrem, pompy olejowej o regulowanej wydajności i przewodu

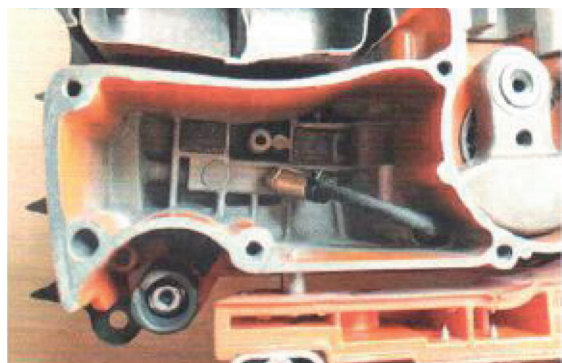
tłocznego. Istotne zadanie w procesie smarowania spełniają też specjalnie skonstruowane w tym celu ogniwa prowadzące w łańcuchu tnącym z rowkiem smarowym, w którym znajdujący się olej jest rozprowadzany w rowku prowadnicy oraz doprowadzany do bieżni nitów (rys. 6).



Rys. 6. Przykład systemu smarowania stosowany w łańcuchach: zasobnik oleju smarującego na ogniwie łączącym oraz zasobnik (otwór) oleju smarującego w części dolnej ogniwa prowadzącego [4]

W popularnych na rynku pilarkach przenośnych, stosowanych w leśnictwie, zbiornik oleju smarującego zajmuje wydzieloną część korpusu silnika (karteru) (rys. 7). W pilarkach nieprofesjonalnych, przeznaczonych do krótkiej pracy, występuje jako oddzielny element z tworzywa sztucznego przymocowany do korpusu pilarki.

Objętość zbiornika oleju smarującego jest zależna od wielkości silnika pilarki i wynosi od 0,15 do 0,8 dm³ w przypadku pilarek dużych i generalnie jest ona

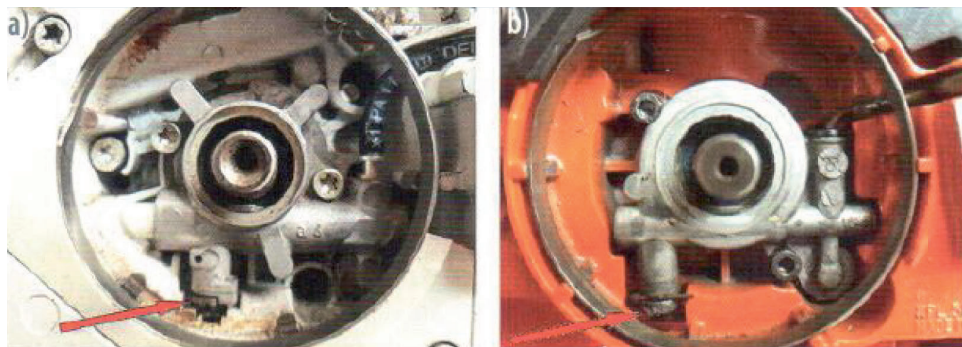


Rys. 7. Zbiornik oleju smarującego w karterze pilarki [4]

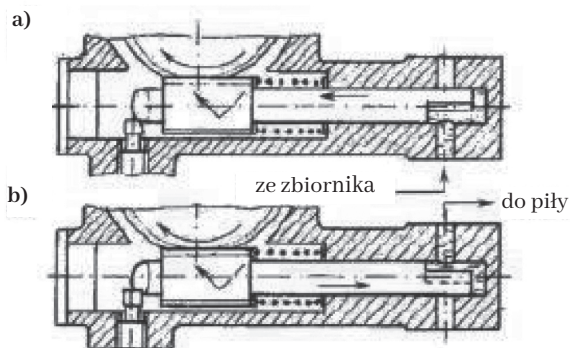
dwukrotnie mniejsza od objętości zbiornika na paliwo. Jest tak dobrana, że nawet po wypaleniu zbiornika paliwa część oleju smarującego powinna jeszcze pozostać w zbiorniku oleju, co ma zabezpieczyć przed pracą pilarką bez zapewnienia smarowania podzespołów. Każdy zbiornik oleju musi być wyposażony w zawór równoważący panujące w nim

ciśnienie z ciśnieniem atmosferycznym w miarę, jak ubywa oleju w trakcie pracy, kiedy olej jest pobierany przez pompę olejową do smarowania piły łańcuchowej i prowadnicy. Zawór umieszczony jest w górnej części zbiornika w taki sposób, aby uniemożliwić wyciek oleju i zapewnić działanie układu smarowania w każdym położeniu pilarki. W zbiorniku oleju, na elastycznym przewodzie, umieszczony jest smok z filtrem do zasysania oleju ze zbiornika przez pompę olejową. Ciężar smoka jest tak dobrany, aby mógł zawsze opadać na dno lub na najniższe położenie zbiornika w zależności od położenia pracy pilarki i zapewnić dopływ oleju do pompy aż do wyczerpania się oleju w zbiorniku.

Głównym elementem układu smarowania jest pompa olejowa, która służy do zasysania oleju ze zbiornika oleju i wtłoczenie go do rowka prowadnicy, zapewniając tym samym smarowanie współpracujących elementów, tj. łańcucha i prowadnicy. Ilość wtłaczanego oleju smarowego powinna być odpowiednia do wielkości pilarki i do warunków pracy. W związku z tym pompa olejowa musi mieć odpowiednią wydajność i możliwość jej regulacji w zależności od parametrów takich jak: pojemność skokowa silnika pilarki, długość zastosowanej prowadnicy, a więc i długość piły łańcuchowej, czy rodzaj wykonywanej pracy: ścinka, przerzynka czy okrzywanie. Obecnie powszechnie stosowane są pompy olejowe tłoczkowe (rys. 8). Są to pompy bezzaworowe, napędzane bezpośrednio od bębna sprzęgła, tak więc smarowanie układu tnącego występuje tylko wtedy, gdy piła łańcuchowa obiega prowadnicę. Jest to najbardziej efektywny układ smarowania. Rzadziej, w starszych modelach pilarek pompa olejowa była napędzana za pomocą wału korbowego. Wtedy olej tłoczony był na prowadnicę od chwili uruchomienia pilarki. Zasadniczym elementem pompy olejowej jest tłoczek wykonujący ruch posiowy i ruch obrotowy nadawany przez przekładnię zębatą napędzaną przez sprzęgło odśrodkowe za pomocą występów kłowych lub tzw. zabieraka. Ruch posuwisto-zwrotny tłoczka powoduje zasysanie oleju ze zbiornika i tłoczenie go do rowka prowadnicy. Sterowanie przepływem oleju dokonuje się przez sfrezowaną część



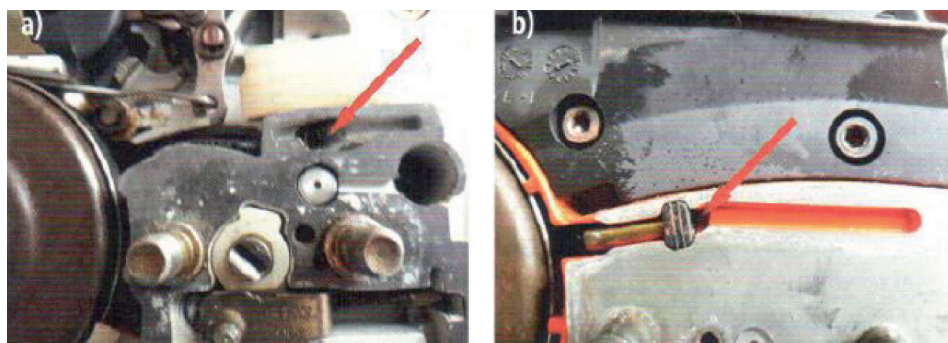
Rys. 8. Ogólny widok pompy olejowej tłoczkowej: a) w pilarce Stihl, b) w pilarce Husqvarna [5]



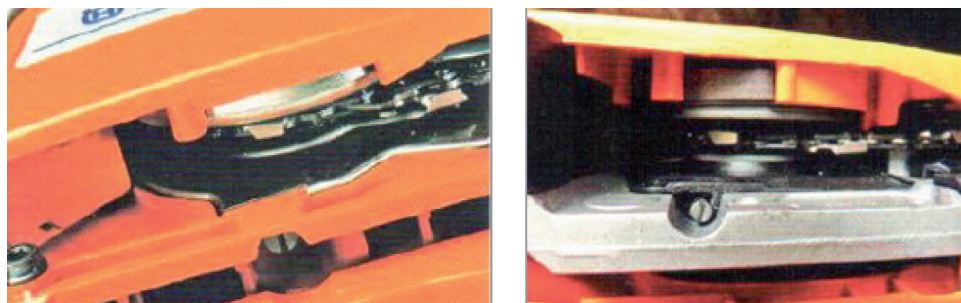
Rys. 9. Schemat działania pompy olejowej tłoczkowej: a) faza ssania, b) faza tłoczenia [5]

tłoczek, która na przemian odsłania i zasłania naprzeciwległe otwory w obudowie pompy. Na drugim końcu tłoczek znajduje się sfrezowana ukośnie płaszczyzna, która wspiera się na końcu śruby regulacyjnej i w zależności od głębokości jej wkręcenia tłoczek może wykonywać mniejszy lub większy

ruch posuwisto-zwrotny, tym samym właśnie regulowana jest wydajność pompy olejowej (rys. 9, 10). Stały kontakt tłoczek z końcówką śruby regulacyjnej zapewnia sprężyna dociskowa (rys. 11).



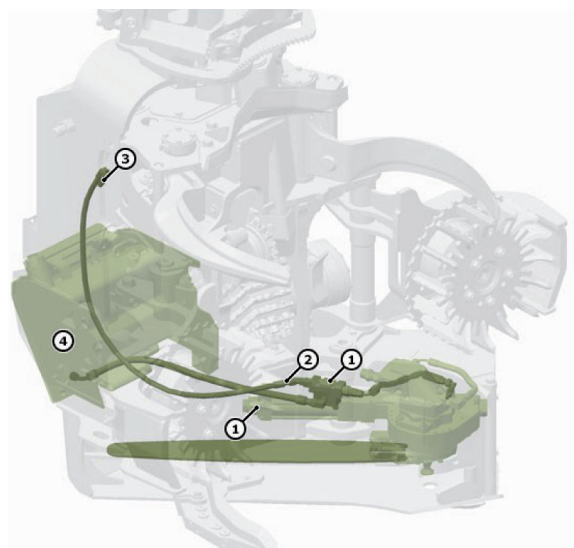
Rys. 10. Wylot przewodu olejowego pompy tłoczkowej umieszczony w szczelinie smarowej korpusu pilarki: a) Stihl, b) Husqvarna [5]



Rys. 11. Przykłady umiejscowienia łba śruby regulacyjnej pompy paliwowej w spodniej części pilarek [5]

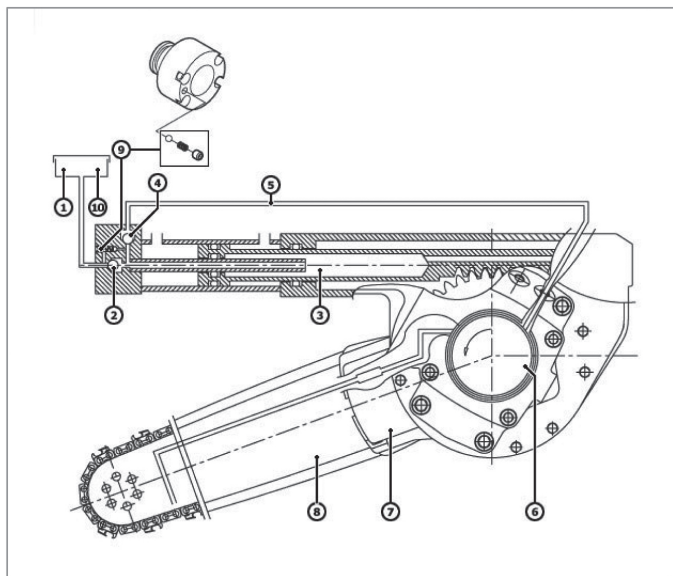
Coraz częściej użytkowane do pozyskiwania drewna harwestery w głowicy ścinającej mają zamontowany układ tnący podobny do stosowanego w pilarkach przenośnych, tj. piłę łańcuchową i prowadnicę jako wychylne ramię, a dzięki odpowiednio dobranemu łańcuchowi zarówno ścinają drzewo, jak i precyzyjnie tną pień na odcinki. Cały zespół urządzeń jest napędzany za pomocą siłowników i silników hydraulicznych. Współpracujące elementy: piła łańcuchowa i prowadnica również muszą być smarowane. Sposoby, układy smarowania piły łańcuchowej są różne w zależności od producenta głowicy ścinającej, a tych jest wielu. Na rysunku 12 przedstawiono układ smarowania piły na przykładzie głowicy ścinającej John Deere H415 zamontowanej np. w harvesterze John Deere 1470e.

W przypadku gdy pompa smarowania piły łańcuchowej jest zabudowana w siłowniku przesuwu piły, to im większy obrót prowadnicy piły, tym więcej oleju zostaje doprowadzonego do łańcucha. To umożliwia optymalizowanie zużycia oleju: do piłowania małych drzew nie wykorzystuje się nadmiernej ilości oleju, a przy piłowaniu dużych kłód olej smarujący jest podawany na łańcuch na całej długości suwu. Wówczas olej przepływa ze zbiornika przez filtry (1) (10) i zawór zwrotny (2) do komory wewnątrz tłoczyska siłownika (3), gdy prowadnica piły wraca do poło-



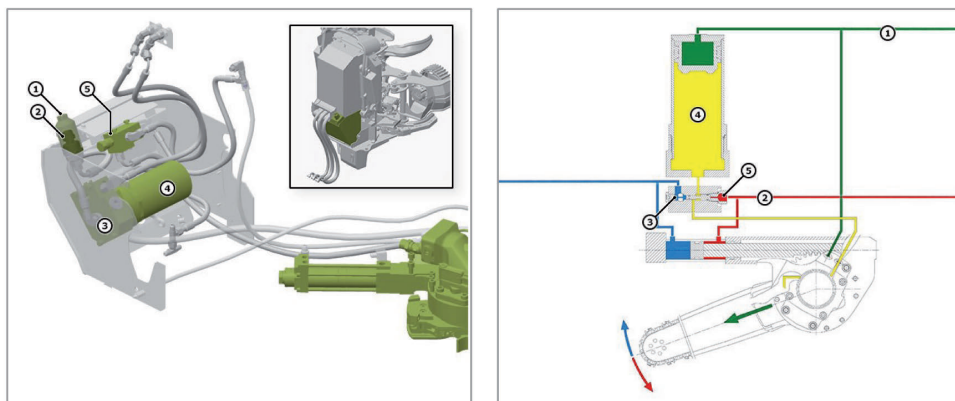
Rys. 12. Układ smarowania piły łańcuchowej w głowicy harwestera: 1) pompa smarowania olejem (może być osobna pompa tłokowa albo zabudowana w zespole piły), 2) przewód zasilania olejem, 3) przewód sterujący pompy smarowania, 4) zbiornik oleju smarnego o poj. 9 dm³ albo opcjonalna pompa smarowania smarem) [6]

żenia wyjściowego. Przekręcenie prowadnicy piły na zewnątrz wymusza przepływ oleju przez zawór zwrotny (4) do wirującego łożyska (6), uchwyty prowadnicy piły (7) oraz prowadnicy piły i łańcucha (8). Zawór nadmiarowy ciśnienia (9) dopilnowuje, żeby system nie uległ awarii w razie zatkania kanału olejowego albo zaworu zwrotnego (rys. 13).



Rys. 13. Układ smarowania piły łańcuchowej głowicy harwestera – pompa smarowania zabudowana w siłowniku przesuwu piły łańcuchowej [6]

Opcjonalnie występuje również możliwość smarowania piły łańcuchowej głowicy ścinającej smarem (rys. 14).



Rys. 14. Elementy układu smarowania piły łańcuchowej głowicy ścinającej smarem [6]

Gdy na tłok niskiego ciśnienia (3) oddziałuje ciśnienie napinania łańcucha (1), smar z tulei (4) jest podawany do obudowy pompy i dalej do przestrzeni w tłoku wysokiego ciśnienia. Gdy na tłok wysokiego ciśnienia (5) oddziałuje ciśnienie przesuwu prowadnicy piły (2), smar z tłoka wysokiego ciśnienia jest podawany przez przyłącze wylotowe do łańcucha piły. Gdy na tłok wysokiego ciśnienia działa

zamiast tego ciśnienie powrotne przewodnicy piły, powraca on do położenia wyjściowego i zostaje napełniony nową porcją smaru. Ilość smaru tłoczona w każdym suwie może być kontrolowana przez zawór dozujący, który znajduje się w pompie smarowania.

1.3. Wymagania środowiskowe dotyczące środków smarowych stosowanych w leśnictwie

Smarowanie układu tnącego pilarki łańcuchowej oraz układu tnącego znajdującego się w harwesterze ma za zadanie przede wszystkim zmniejszyć opory tarcia, a tym samym zmniejszyć zużycie współpracujących elementów (piła łańcuchowa i przewodnica). Używany w tym celu olej smarowy spełnia szereg funkcji, przede wszystkim smaruje współpracujące elementy wzajemnie zmieniające swoje położenie, ale również chłodzi trące się elementy, wypłukuje żywice i garbniki pochodzące ze ścinanych drzew oraz czyści, chroni przed korozją, tłumi drgania i zmniejsza hałas.

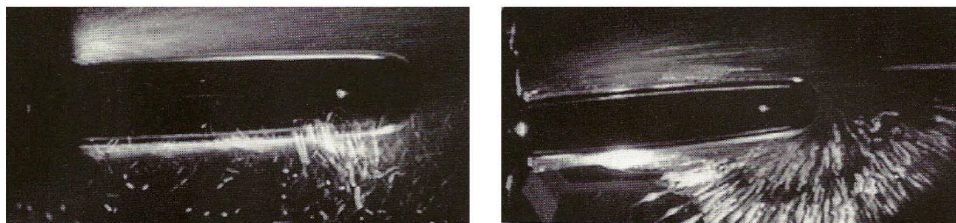
W procesie pozyskiwania drewna przy wykorzystaniu maszyn – harwesterów czy ręcznych pilarek spalinowych smarowanie układów tnących stanowi bardzo istotny element ochrony środowiska. Smarowanie może być szkodliwe dla lasu i otoczenia, gdyż olej smarowy pracuje w układzie otwartym i po spełnieniu swojego zadania zostaje wyrzucony na powierzchnię leśną. W literaturze oraz w branżowych opracowaniach podawane są różne dane, ale szacuje się, że rocznie ok. 7,5 mln litrów olejów smarowych jest wykorzystywane do smarowania układów tnących w pilarkach przy pozyskiwaniu drewna. Stanowi to ok. 170 dużych cystern z olejem (rys. 15) [7].



Rys. 15. Liczby robią większe wrażenie, gdy wyobrazimy sobie, że w polskich lasach co roku zużywa się ok. 170 takich cystern po 45 m³ oleju do smarowania układu tnącego pilarek [7]

Przy założeniu, że byłyby to oleje mineralne na bazie ropy naftowej zniszczenie środowiska byłoby ogromne. Oleje mineralne mogą się utrzymywać w środowisku nawet 100 lat. Skala zagrożeń wynikających ze stosowania takich olejów implikuje konieczność zastępowania ich produktami o mniejszym potencjale szkodliwości ekologicznej. Występuje konieczność stosowania olejów biodegradowalnych produkowanych na bazie olejów roślinnych i syntetycznych olejów estrowych. Oleje biodegradowalne ulegają bardzo szybkiemu rozkładowi w środowisku, niektóre nawet w 94% po 21 dniach, a w przypadku olejów mineralnych, ropopochodnych jest to ok. 10%. Biodegradowalność produktów jest oceniana wg międzynarodowych norm wprowadzających standardowe testy tak, aby umożliwić porównanie uzyskanych wyników badań.

Stosowanie biodegradowalnych olejów w procesie pozyskiwania drewna ma także pozytywny wpływ na zdrowie pilarzy. Mgła olejowa wytwarzana podczas pracy pilarką z otwartym systemem smarowania przedostaje się do ich organizmu przez układ oddechowy, oczy i skórę. W przypadku stosowania olejów mineralnych mgła olejowa może zawierać węglowodory aromatyczne, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), benzen, toluen, które wpływają negatywnie na układ oddechowy i nerwy. Stosowanie olejów smarowych biodegradowalnych minimalizuje to zagrożenie.



Rys. 16. Przykłady rozrzutu oleju smarowego w trakcie smarowania układu tnącego pilarek [8]

Wielkość kropli oleju tworzących mgłę olejową zależy od rodzaju oleju smarowego, jego lepkości, gęstości, od rodzaju zastosowanej pilarki, tj. obrotów silnika, prędkości posuwowej łańcucha, ustawienia pompki olejowej, a także od rodzaju napędu pompki olejowej (od sprzęgła odśrodkowego lub wału korbowego) [8]. Rozrzut oleju smarowego występuje zawsze przy pracującej pile łańcuchowej i powoduje powstawanie w glebie plam różnej wielkości. W pierwszej kolejności powstaje plama oleju przy pniu podczas ścinki drzewa, następnie powstają plamy w każdym miejscu, gdzie są odcinane gałęzie czy przecinany jest pień drzewa. Są one różnej wielkości w zależności od gatunku drzewa oraz średnicy w miejscu cięcia. Największa plama oleju powstaje w miejscu, gdzie leży wierzchołek drzewa i odcinanych gałęzi jest najwięcej. Szacuje się, że w miejscu, w którym pilarz dokonuje przerzynki drzewa, powstaje plama o szerokości ok. 2 m i długości ok. 2 m.

Tak więc jeszcze raz należy podkreślić zasadność stosowania olejów smarowych biodegradowalnych, w przeciwnym wypadku przy stosowaniu olejów mineralnych na bazie naftowej szkody w środowisku naturalnym będą ogromne.

Ochrona środowiska, w związku ze stosowaniem olejów smarowych przy pozyskaniu drewna, jest bardzo ważnym i istotnym celem Lasów Państwowych. Już w 1995 r. wprowadzono w LP do stosowania biooleje. W Zarządzeniu Nr 11 Dyrektora Generalnego Lasów Państwowych z dnia 14 lutego 1995 roku w sprawie doskonalenia gospodarki leśnej na podstawach ekologicznych (ZZ-710-13/95), w wytycznych pkt. II podpunkt 5. Postępowanie w użytkowaniu lasu w ust. 5.5. zapisano: „wprowadzić do powszechnego stosowania biooleje w piłach spalinyowych i środkach technicznych w celu uniknięcia skażenia gleby”, następnie Zarządzenie Nr 11A Dyrektora Generalnego Lasów Państwowych z dnia 11 maja 1999 r. (ZG -7120-2/99), zmieniające Zarządzenie Nr 11 Dyrektora Generalnego Lasów Państwowych z dnia 14 lutego 1995 również zawierało te zapisy dot. stosowania bioolejów). Dla przykładu w Austrii taki obowiązek wprowadzono trzy lata wcześniej, w 1992 r., gdzie zakazano używania olejów innych niż biodegradowalne do pilarek pracujących na terenach leśnych. Zasady i kryteria dotyczące certyfikacji gospodarki leśnej Lasów Państwowych w systemie FSC czy PEFC wymagają także stosowania bioolejów do smarowania układów tnących.

Ponadto w Specyfikacji Warunków Zamówienia (SWZ) do przetargów publicznych, jakie nadleśnictwa organizują na wykonywanie usług z zakresu gospodarki leśnej, w tym na pozyskanie drewna, wprowadzono zapisy zobowiązujące wykonawców robót z zakresu pozyskania drewna do ochrony środowiska leśnego poprzez stosowanie oleju biodegradowalnego, tj.:

- wykonawca będzie zobowiązany do stosowania oleju biodegradowalnego do smarowania układów tnących w eksploatowanych piłach łańcuchowych i głowicach tnących oraz zestawów do pochłaniania oleju w urządzeniach eksploatowanych na terenie lasów;
- wykonawca będzie zobowiązany stosować olej biodegradowalny o parametrze biodegradacji nie gorszym niż 60% do smarowania układów tnących w eksploatowanych piłach łańcuchowych i głowicach tnących. Wymagane jest określenie biodegradowalności zgodnie z metodyką badań opisaną w Rozporządzeniu Komisji (WE) Nr 440/2008 z dnia 30 maja 2008 r. w metodzie: OECD 301B lub OECD 301C lub OECD 301F, ustalającą 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 (REACH).

Specyfikacja Warunków Zamówienia jest integralną częścią zawartej umowy po rozstrzygnięciu przetargu obowiązującą strony umowy. Jak ważna jest ochrona środowiska leśnego, świadczą również zapisy w umowie o zastosowaniu kar

umownych w przypadku ujawnienia niestosowania oleju biodegradowalnego przez wykonawcę. Przez przypadek niezastosowania oleju biodegradowalnego przy realizacji prac wchodzących w skład przedmiotu umowy rozumie się każdorazową tego rodzaju sytuację stwierdzoną w odniesieniu do jakiegokolwiek urządzenia technicznego lub narzędzia, w którym zgodnie z umową wykonawca obowiązany był stosować olej biodegradowalny.

Literatura

1. Jelonek T.: Ewolucja piły łańcuchowej oraz pilarki jako środków do pozyskiwania drewna, <https://www.studia.okl.lasy.gov.pl/documents/1004479/29199732/Jelonek/87774dae-6d60-4f79-9456-432ca274361f>
2. <https://www.historia.stihl.pl/>
3. Tomczyk A., Jelonek T., Grzywiński W.: Pozyskiwanie drewna pilarką. Oficyna Wydawnicza Poznań, 2012.
4. Wójcik K.: Układ smarowania pilarek przenośnych, cz. 1, Nowa Gazeta Leśna, 2019, 5, 88–90.
5. Wójcik K.: Układ smarowania pilarek przenośnych, cz. 2, Nowa Gazeta Leśna, 2019, 6, 78–82.
6. Instrukcja obsługi głowicy ścinającej John Deere H415.
7. Wojtkowiak R.: Po olej do głowy. I dopiero do pilarki. Las Polski, 2013, 20, 7–9.
8. Wojtkowiak R.: Wdychanie oparów oleju. Drwal, 2016, 2, 56–57.

2. Charakterystyka olejów przemysłowych stosowanych w leśnictwie

2.1. Systemy klasyfikacji olejów przemysłowych

Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna (ISO) ujednoliciła klasyfikację przemysłowych środków smarowych, uwzględniając przyjęte regulacje w systemach amerykańskich i niemieckich. Klasyfikacja przemysłowych środków smarowych opracowana przez ISO jest adaptowana przez instytucje normalizacyjne krajów Unii Europejskiej. Aktualnie obowiązuje w Polsce klasyfikacja przemysłowych środków smarowych, opracowana przez ISO w połączeniu z normami wymagań jakościowych. W tabeli 1 przedstawiono obowiązującą klasyfikację przemysłowych środków smarowych, przyjętą w normie PN-ISO 6743, a także wymieniono odpowiednie normy zawierające wymagania jakościowe dla poszczególnych grup środków smarowych [1].

Tabela 1. Klasyfikacja środków smarowych oraz wykaz norm opisujących wymagania jakościowe [1]

Norma klasyfikacyjna	Przedmiot normy	Norma z wymaganiami jakościowymi
PN-ISO 6743-1:2009	Grypa A – układy smarowania przelotowego	PN-ISO 19378:2012
PN-ISO 6743-2:2009	Grupa F – wrzeczona, łożyska i sprzęgła współpracujące	PN-ISO 19378:2012
PN-ISO 6743-3:2009	Grupa D – sprężarki	PN-ISO 6743-3:2009
PN-EN ISO 6743-4:2015	Grupa H – układy hydrauliczne	PN-ISO 11158:2012 PN-ISO 15380:2018 PN-EN ISO 12922:2020 PN-EN ISO 19378:2012
PN-ISO 6743-5:2009	Grupa T – turbiny	PN-ISO 8068:2009 PKN-ISO/TS 11366:2013
PN-ISO 6743-6:2020	Grupa C – przekładnie	PN-ISO 12925-1:2020 PN-ISO 12925-2:2022 PN-ISO 12925-3:2022 PN-ISO 19378:2012
PN-ISO 6743-9:2009	Grupa X – smary plastyczne	PN-ISO 12924:2012 PN-ISO 19378:2012
PN-ISO 6743-13:2013	Grupa G – prowadnice ślizgowe	PN-ISO 19378:2012

Wdrożenie do stosowania norm międzynarodowych pozwala na ujednoczenie wymagań jakościowych i klasyfikacyjnych stawianych produktom smarowym, wytwarzanym przez globalne koncerny. Obowiązująca aktualnie klasyfikacja ujmuje współczesne typy środków smarowych i podaje standaryzowane metody identyfikacji ich jakości. W większości przypadków kompleksowa analiza właściwości eksploatacyjnych jest możliwa do przeprowadzenia w oparciu o wytyczne Polskich Norm, spójnych z wymaganiami norm międzynarodowych. W niektórych przypadkach, szczególnie dla najnowszych produktów, może być niezbędne stosowanie innych procedur, np.: normy ASTM, ISO, CRC oraz CEC. Należy jednak zaznaczyć, iż prace nad klasyfikacją środków smarowych według ISO oraz nad wdrożeniem norm badawczych, pozwalających na diagnostykę jakości produktów smarowych, są kontynuowane i pozwolą na aktualizację lub opracowanie adekwatnych wytycznych normalizacyjnych.

Oleje przemysłowe klasyfikuje się na podstawie lepkości według wytycznych ISO, których podstawą jest wartość tego parametru w 40°C. Poszczególne klasy (jest ich łącznie 18) oznaczają się symbolem VG (Viscosity Grade – stopień lepkości) i liczbą, która określa średnią wartość lepkości w 40°C. Klasyfikację tę przedstawiono w tabeli 2. Każdy następny stopień lepkości jest większy od poprzedniego o około 50%. Granice zmienności w każdej klasie są określone na poziomie ±10% względem punktu środkowego danej klasy.

Tabela 2. Klasyfikacja lepkościowa olejów przemysłowych wg PN-ISO 3448:2009

Klasa lepkości wg ISO	Zakres lepkości kinematycznej w 40°C [mm ² /s]	Średnia lepkość kinematyczna
VG2	1,98–2,42	2,2
VG3	2,8–3,52	3,2
VG5	4,14–5,06	4,6
VG7	6,12–7,48	6,8
VG10	9,0–11,0	10
VG15	13,5–16,5	15
VG22	19,8–24,2	22
VG32	28,8–35,2	32
VG46	41,4–50,6	46
VG68	61,2–74,8	68
VG100	90,0–110,0	100
VG150	135–165	150
VG220	198–242	220
VG320	288–352	320
VG460	414–506	460
VG680	612–748	680
VG1000	900–1100	1000
VG1500	1350–1650	1500

2.2. Skład chemiczny i właściwości funkcjonalne olejów przemysłowych

Blending olejów przemysłowych opiera się na połączeniu odpowiedniej bazy olejowej oraz dodatków uszlachetniających, których pakiety są dobierane w zależności od docelowej aplikacji środka smarowego.

Bazy olejowe

Wśród wykorzystywanych baz olejowych znajdują się oleje mineralne (głównie parafinowe i naftenowe), oleje syntetyczne (głównie węglowodorowe i estrowe), a także oleje roślinne (np. rzepakowy, słonecznikowy, gorczycowy) [2].

Oleje mineralne otrzymywane są z pozostałości po destylacji atmosferycznej ropy naftowej, tzw. mazutu o temperaturze wrzenia powyżej 350°C. Mazut jest rozdzielany pod obniżonym ciśnieniem na frakcje wykorzystywane do otrzymywania olejów bazowych.

Natomiast olej syntetyczny otrzymywany jest na drodze katalitycznych reakcji chemicznych, prowadzonych w odpowiednich warunkach temperatury, ciśnienia oraz proporcji surowcowych. Substratami w procesach wytwarzania większości produktów syntetycznych są surowce petrochemiczne, tj. ropa naftowa lub gaz ziemny. Uzyskanie odpowiedniej jakości produktu końcowego wymaga w wielu przypadkach oczyszczania zarówno produktów pośrednich, jak też produktu końcowego. Powoduje to, że są one pozbawione niepożądanych związków, dzięki czemu syntetyczne środki smarowe posiadają swoje specyficzne właściwości. Niemniej złożony proces syntezy wpływa na wzrost kosztów ich produkcji w porównaniu z olejami mineralnymi. Substancje te mogą być stosowane samodzielnie lub w kompozycji z olejami mineralnymi, stanowiąc tzw. bazy półsyntetyczne, zawierające ok. 30% oleju syntetycznego [3].

W wielu zastosowaniach technicznych oleje syntetyczne posiadają lepsze właściwości funkcjonalne niż oleje mineralne. Dotyczy to szczególnie [4]:

- dużej odporności na utlenianie i koksowanie,
- małych zmian lepkości w funkcji temperatury,
- małej lotności przy niskiej lepkości,
- płynności w niskiej temperaturze,
- dobrych właściwości myjących i przeciwzużyciowych.

Wśród nielicznych wad olejów syntetycznych należy wymienić ich stosunkowo wysoką cenę oraz możliwość negatywnego oddziaływania na uszczelnienia (elastomery nitylowe, akrylowe i fluorowe).

Ze względu na budowę chemiczną powszechnie stosowane oleje syntetyczne dzieli się na [5, 6]: syntetyczne węglowodory, estry, poliglikole i polimery silikonowe. Oszacowano, że ok. 80% światowej sprzedaży syntetycznych środków

smarowych to: poli-a-olefiny (~45%), estry organiczne (~25%) i poliglikole (~10%) [6]. Wśród pozostałych syntetycznych środków smarowych największy udział na rynku stanowią estry kwasu fosforowego i poliizobuteny.

Węglowodory syntetyczne otrzymywane są poprzez polimeryzację, alkiłowanie i kondensację węglowodorów otrzymywanych z przeróbki ropy naftowej lub uwodornienie węglowodorów nienasyconych. Do smarowania silników najczęściej stosuje się trzy rodzaje węglowodorów syntetycznych: poli-a-olefiny (PAO), poliizobuteny (PIB) i alkiłowane aromaty.

PAO są to ciekłe węglowodory typu parafinowego, które otrzymuje się poprzez oligomeryzację liniowych a-olefin, np. dekeny (w obecności katalizatora BF₃) i uwodornienie, w celu usunięcia pozostałości olefin i pełnego nasycenia cząsteczek (co skutkuje poprawą stabilności termooksydacyjnej produktu). Najczęściej do uzyskania niskolepkich baz olejowych stosowane są frakcje trimerów i tetramerów, natomiast wysokolepkich – wyższe oligomery.

PAO posiadają wiele zalet wysoko rafinowanych, parafinowych olejów mineralnych (są w każdej proporcji mieszalne z mineralnymi środkami smarowymi), posiadając jednocześnie lepsze właściwości smarne, ponieważ nie zawierają żadnych innych atomów w cząsteczkach poza węglem i wodorem. Ich cząsteczki mają w znacznej mierze proste łańcuchy, czemu zawdzięczają wysoką stabilność termiczną (do +200°C) i korzystne charakterystyki lepkościowo-temperaturowe [7] (wysokie wskaźniki lepkości – zwykle powyżej 135). Występujące w PAO rozgałęzienia łańcuchów zapobiegają natomiast zamarzaniu środka w niskich temperaturach. Dobre właściwości użytkowe PAO wynikają także z ich stabilności hydrolytycznej, niskiej lotności, wysokiego wskaźnika lepkości oraz kompatybilności z powszechnie stosowanymi materiałami konstrukcyjnymi, zawierającymi uszczelnienia [8]. PAO znalazły zastosowanie również jako bazy smarów syntetycznych [9].

Kolejnym rodzajem węglowodorów otrzymywanych na drodze syntezy organicznej są alkiłowane aromaty, najczęściej znane jako alkiłowane benzeny. Mogą być one produkowane poprzez addycję olefin do pierścieni aromatycznych, takich jak benzen, ale w wielu przypadkach komercyjne alkiłobenzeny są uzyskiwane jako produkt uboczny przy produkcji detergentów. Alkiłobenzeny mogą być mono- lub dialkiłatami. Pierwsze z wymienionych mają niski wskaźnik lepkości i nie znalazły znaczącego zastosowania w przemyśle (z wyjątkiem olejów do sprężarek chłodniczych). Nie są one dobrymi środkami smarowymi, dlatego też w wielu przypadkach komponuje się je z naftenowymi olejami mineralnymi. Dialkiłowane benzeny używane są natomiast do produkcji olejów przekładniowych i cieczy hydraulicznych. Mają one charakterystyki bardziej zbliżone do PAO (dobra kompatybilność z uszczelnieniami i dodatkami uszlachetniającymi), ale charakteryzują się niższym wskaźnikiem lepkości, gorszą stabilnością oksydacyjną, lotnością i smarnością oraz wyższą temperaturą krzepnięcia niż PAO.

Do wytwarzania środków smarowych stosowane są również estry kwasów karboksylowych i alkoholi. Estry otrzymuje się m.in. w reakcji kwasu dikarboksylowego (najczęściej adypinowego, sebacynowego) i alkoholu jednowodorotlenowego, zawierającego rozgałęziony łańcuch węglowodorowy, np.: 2-etyloheksyl, trimetyloheksyl, izodekyl lub tridekyl [10]. Oleje estrowe w porównaniu do mineralnych o zbliżonych lepkościach są mniej palne. Ponadto charakteryzują się wysoką stabilnością oksydacyjną i generalnie łatwo ulegają biodegradacji. Jedyny problem przy ich stosowaniu polega na dużej podatności hydrolitycznej. W praktyce jako bazy oleje syntetyczne stosuje się estry kwasów karboksylowych i fosforowych.

Estry kwasów dikarboksylowych mają strukturę chemiczną zbliżoną do naturalnych triglicerydów i są efektywnymi substytutami olejów mineralnych. Charakteryzują się doskonałymi właściwościami niskotemperaturowymi (płynność w niskich temperaturach oraz bardzo niskie temperatury krzepnięcia), wysoką odpornością na ścinanie, dobrą stabilnością oksydacyjną i termiczną oraz wysokim wskaźnikiem lepkości (ok. 140). Posiadają one również zdolność do dyspergowania produktów tworzących depozyty, nie zanieczyszczając współpracujących tarciowo powierzchni. Mogą jednak powodować większą deformację elastomeru i w większym stopniu niż oleje mineralne wpływać na barwniki i wykończenia. Ponadto stabilność hydrolityczna i właściwości przeciwkorozyjne nie są w pełni zadowalające.

Diestry posiadają dobre właściwości smarne, dobrą stabilność termiczną i oksydacyjną oraz niższą lotność niż oleje mineralne o porównywalnej lepkości. Są przy tym nietoksyczne, łatwo ulegają biodegradacji w środowisku naturalnym i są stosunkowo niedrogie. Dzięki tym właściwościom znalazły zastosowanie jako składniki nowoczesnych olejów silnikowych oraz olejów sprężarkowych, cieczy hydraulicznych, olejów białych w przemyśle tekstylnym i spożywczym [10].

Estry poliolowe powstają w reakcji alkoholi wielowodorotlenowych (np. pentaerytrytolu) z kwasem monokarboksylowym w obecności katalizatorów zapewniających odpowiednią szybkość procesu estryfikacji. Wraz ze wzrostem długości łańcucha kwasu rośnie lepkość oraz temperatura płynięcia otrzymywanych estrów [11]. Charakteryzują się one przy tym lepszą stabilnością wysokotemperaturową niż diestry [12]. Pozostałe właściwości mają bardzo zbliżone, ale np. wskaźnik lepkości może być niższy, a stabilność hydrolityczna – wyższa, zwłaszcza dla specyficznych struktur chemicznych. Wykazują natomiast niekorzystne oddziaływanie na barwniki i uszczelnienia.

Spośród trzech rodzajów estrów fosforanowych (triarylowe, trialkilowe i alkilowo-arylowe) obecnie najpowszechniej stosowane jako środki smarowe do zastosowań specjalnych, w których istotne jest bezpieczeństwo przeciwpożarowe, są estry triarylowe (np. fosforan trikrezylu).

Estry kwasu fosforowego powstają w katalizowanej reakcji fenoli z fosforotrichlorkiem w temp. 150–200°C. Chlorowodór jest usuwany poprzez przedmuchanie gazem obojętnym lub za pomocą środka chemicznego. Otrzymywany ester kwasu fosforowego jest destylowany w celu usunięcia kwasu krezylowego, prze-mywany wodnymi roztworami alkaliów i czystą wodą, a następnie odwadniany pod próżnią. Stosowane fenole mogą być uzyskiwane albo w sposób syntetyczny, poprzez różne procesy, np. utlenianie toluenu powietrzem, albo separowany ze smoły węglowej.

Stabilność oksydacyjna estrów kwasu fosforowego ogólnie waha się od przeciętnej do dobrej. W umiarkowanych warunkach są one dostatecznie stabilne, ale ich właściwości mogą być modyfikowane za pomocą dodatków przeciwutleniających. Estry kwasów fosforowych różnią się istotnie między sobą stabilnością termiczną, która jest zależna od struktury molekularnej. We wszystkich przypadkach rozkład termiczny prowadzi do powstawania kwasów fosforowych, które mogą być korozyjne dla metalu. Triarylowe estry kwasu fosforowego są bardziej stabilne (od 150 do 180°C) niż estry z grupą alkilowo-arylową (od 90 do 120°C). Stabilność hydrolityczna nie jest zadowalająca; hydroliza estru powoduje powrót do związków wyjściowych: kwasu i alkoholu.

Ostatnio wzrasta zainteresowanie środkami smarowymi na bazach roślinnych, co wynika z ich biodegradacji i korzystnych właściwości ekologicznych. Wśród olejów roślinnych wykorzystywanych do wytwarzania środków smarowych można wymienić: olej rzepakowy, słonecznikowy, gryczany, sojowy itp.

Właściwości fizykochemiczne oleju roślinnego lub jego pochodnych zależą od jego składu. Większość olejów i tłuszczów roślinnych wykazuje mieszany skład kwasów tłuszczowych: w triglicerydach grupy hydroksylowe cząsteczki glicerolu są chemicznie związane z różnymi kwasami tłuszczowymi, różniącymi się długością łańcucha i/lub liczbą i położeniem grup funkcyjnych (głównie wiązania podwójnego C=C) [6].

Oleje roślinne mogą być stosowane jako środki smarowe w naturalnej formie. Charakteryzują się one doskonałą smarnością (znacznie lepszą niż oleje mineralne) [13, 14] oraz bardzo wysokimi wskaźnikami lepkości (olej sojowy 223, oleje mineralne 90–100 [15]). Przy czym zmiany lepkości w funkcji temperatury nie są tak znaczne, jak w przypadku olejów mineralnych. Inną niewątpliwą zaletą olejów roślinnych jest wysoka temperatura zapłonu (olej sojowy 326°C, oleje mineralne ok. 200°C [15]), niska toksyczność oraz łatwa biodegradowalność. Ponadto źródła tych olejów są odnawialne. Często na bazie olejów roślinnych wytwarzane są tzw. biooleje [16].

Wśród niekorzystnych właściwości olejów roślinnych należy wymienić niską odporność na utlenianie oraz wysokie temperatury krzepnięcia. Utlenianie jest procesem o mechanizmie wolnorodnikowym i jest reakcją łańcuchową,

prowadzącą do powstania związków chemicznych takich jak kwasy karboksylowe, zwiększające liczbę kwasową, nadtlarki i hydroksynadtlenki, prowadzące do wzrostu łańcucha związku chemicznego i wytworzenia związków polimerowych. Proces ten może zachodzić już w warunkach otoczenia, a w podwyższonej temperaturze jego intensywność znacznie wzrasta [17, 18]. Rozwiązaniem problemu małej stabilności oksydacyjnej może być chemiczna modyfikacja oleju [19], genetyczna modyfikacja nasion oleistych (modyfikowane genetycznie nasiona soi mogą zawierać ok. 83% kwasu oleinowego, podczas gdy konwencjonalne ok. 20% [15]) i/lub zastosowanie dodatków przeciwutleniających, co jednak zwiększa koszty produkcji oraz – w przypadku stosowania dodatków – toksyczność [20, 21]. Wysokooleinowe odmiany oleju rzepakowego, słonecznikowego i sojowego stają się obecnie standardowymi olejami bazowymi dla biodegradowalnych środków smarowych. Zarówno konwencjonalne, jak i chemicznie oraz genetycznie modyfikowane oleje wykazują te same poziomy biodegradowalności (kilkakrotnie wyższe niż oleje mineralne). Obniżenie temperatury krzepnięcia olejów roślinnych wymaga natomiast wymrażania, zastosowania depresatorów [22] i/lub komponowania olejów roślinnych z innymi cieczami (np. olejami syntetycznymi) o niższych temperaturach krzepnięcia [23]. Olejem roślinnym, który stosunkowo często jest stosowany do komponowania środków smarowych bez chemicznej modyfikacji, jest olej rzepakowy. W Europie jest on najszerzej wykorzystywanym bazowym olejem roślinnym, pomimo ograniczeń wynikających z jego skłonności do polimeryzacji pod wpływem podwyższonej temperatury i tlenu z powietrza [24]. Odporność na oksydację olejów roślinnych wzrasta wraz ze wzrostem zawartości kwasu oleinowego lub jego nasyconych pochodnych.

Aktualnie coraz większego znaczenie nabierają oleje słonecznikowe o bardzo dużej zawartości kwasu oleinowego. Mogą one być substytutami estrów syntetycznych podczas komponowania środków smarowych. Stosowane są jako oleje bazowe lub jako dodatki uszlachetniające (wiskozatory, dodatki przeciwzużyciowe i przeciwpienne, modyfikatory tarcia, emulgatory) do komponowania cieczy hydraulicznych, środków do obróbki metali, olejów do pił łańcuchowych, olejów turbinowych, a także inne środki smarowe dla przemysłu włókienniczego i spożywczego [6]. Prognozuje się, że ze względów ekologicznych, ekonomicznych oraz z powodu dużej dostępności, ich znaczenie będzie wciąż wzrastało.

W tabeli 3 zestawiono charakterystyki fizykochemiczne większości powszechnie stosowanych bazowych cieczy syntetycznych, oleju mineralnego oraz oleju roślinnego.

Przedstawione w tabeli 3 zestawienie właściwości eksploatacyjnych baz olejowych wskazuje jednoznacznie, iż najlepszymi właściwościami niskotemperaturowymi charakteryzuje się węglowodorowy olej syntetyczny, posiada też wysoką stabilność oksydacyjną i porównywalną lepkość w swojej klasie z innymi typowymi olejami bazowymi.

Tabela 3. Porównanie właściwości fizykochemicznych i tribologicznych olejów bazowych najczęściej wykorzystywanych do komponowania środków smarowych [25]

Parametr fizykochemiczny	Olej mineralny SN 150	Olej syntetyczny węglowodorowy PAO 4	Olej syntetyczny estrowy Priolube 3970	Olej roślinny rzepakowy rafinowany
Temperatura płynięcia [°C]	-65	-62	-23	-18
Temperatura mętnienia [°C]	-14	-88	-84	-16
Stabilność oksydacyjna w 110°C [min]	2880	4858,4	4624,2	99,4
Lepkość kinematyczna w 40°C [mm/s]	27,44	28,36	25,38	31,78
Obciążenie zespawania, P_z [N]	1569,6	1236,0	1569,6	1236
Obciążenie zacierające P_t [N]	1350	1300	1450	1950
Graniczne obciążenie zużycia $G_{oz/40}$ [N/mm]	342,75	628,03	303,46	404,78
Graniczne obciążenie zatarcia P_{oz} [N]	3100	3050	3150	3450
Graniczny nacisk zatarcia P_{oz} [N/mm]	242,41	220,82	223,47	258,58

Dobór odpowiedniej bazy olejowej ośrodka smarowego o określonej aplikacji stanowi złożony proces decyzyjny, który musi być oparty na wielopłaszczyznowej ocenie zarówno kluczowych właściwości fizykochemicznych, tribologicznych, jak i podstawowych właściwości eksploatacyjnych olejów bazowych.

Dodatki uszlachetniające

Dodatki uszlachetniające do olejów smarowych, można podzielić według kryterium funkcjonalności na dodatki: przeciwzatarciowe (EP), przeciwozużyciowe (AW), modyfikujące tarcie, przeciwutleniające, przeciwkorozyjne, dyspergująco-myjące, przeciwpienne, wiskozujące, depresujące.

Dodatki EP są związkami organicznymi, przeciwdziałającymi zespawaniu i nadmiernemu zużyciu powierzchni tarcia podczas współpracy w warunkach wysokich obciążeń. Wśród tych dodatków znajdują się związki zawierające w swej strukturze takie heteroatomy jak: siarka, fosfor, chlor. Właściwościami przeciwzatarciowymi charakteryzują się również kwasy karboksylowe lub jego sole. Wśród

związków chemicznych efektywnie działających jako dodatki EP wyróżnia się [26–32]:

- siarkowane: tłuszcze, węglowodory, estry metylowe nienasyconych kwasów tłuszczowych, terpeny oraz alifatyczne i aromatyczne sulfidy. Siarkowane substancje chemiczne posiadają w swojej cząsteczce wiązania sulfidowe, składające się z jednego lub większej liczby atomów siarki. Wraz ze wzrostem liczby atomów siarki (powyżej dwóch) znacznie rośnie reaktywność chemiczna tych substancji z powierzchnią tarcia i stają się one wtedy korozyjne. Z sulfidów organicznych najlepsze właściwości EP wykazuje disulfid dibenzylowy;
- organiczne fosforany, fosforany amoniowe, fosforosiarkowane węglowodory, dialkilo(arylo)ditiofosforany i dialkiloditiokarbaminiany metali. Generalnie zakłada się, że fosfor wpływa na efekt smarowania, podobnie jak siarka. Gdy związek fosforowy, zawierający rodnik fosforanowy jest reaktywny w stosunku do powierzchni metalu, powstaje warstwa metalofosforowa na współpracującej tarciowo powierzchni, powodująca poprawę charakterystyk smarowania w warunkach EP. Zwykle do tych celów stosowany jest fosforan trikrezyłowy (TCP) i ditiofosforan cynku (ZDTP), chociaż cynk i siarka, obecne w ZDTP, znacznie utrudniają powstawanie warstwy dodatku. Efekt smarowania za pomocą dodatków fosforowych zależy od obecności tlenu, ale schemat wzajemnych oddziaływań nie jest jeszcze dokładnie poznany;
- chlorowane parafiny oraz chlorosiarkowane oleje tłuszczowe. Chlorowane estry kwasów tłuszczowych dają wyższe obciążalności w teście czterokulowym niż inne związki siarkowe lub fosforowe. Zakłada się, że mechanizm smarowania przez dodatki na bazie chloru polega na tworzeniu warstw granicznych w analogiczny sposób jak siarka. Jedynym ograniczeniem dodatków chlorowych jest niska temperatura topnienia chlorków żelaza, które mogą powstawać w wyniku reakcji tribochemicznych, co negatywnie wpływa na oddziaływanie przeciwwzatarciowe. Większość związków chlorowych stosowanych jako dodatki jest toksycznych, tj. chlorowane parafiny, rozkładają się i w obecności wody uwalniają kwas solny. W związku z tym zainteresowanie tymi dodatkami jest ograniczone.

Stosowanie dodatków EP nie jest ograniczone tylko do związków siarki, fosforu i chloru. Każdy inny pierwiastek, który jest zdolny do reakcji z powierzchnią metaliczną z utworzeniem warstwy protektorowej, może być odpowiedni. Mogą to być np. dodatki na bazie cyny, reagujące z tlenkami żelaza do utworzenia na powierzchni kompleksu organometalicznego, zawierającego żelazo i cynę [26, 27]. Wszystkie te związki w ekstremalnych warunkach tarcia mieszanego oraz granicznego ulegają przemianom chemicznym, które prowadzą w efekcie końcowym do powstawania na powierzchni metalu warstwy prostego związku nieorganicznego, np. siarczku żelaza. Utworzone związki nieorganiczne mają niższą od metalu

wytrzymałość na ścinanie i przeciwdziałają szczerpieniu adhezyjnemu współpracujących powierzchni.

Dodatki AW zmniejszają zużycie powierzchni tarcia przy umiarkowanych obciążeniach. Najszerzej stosowane są dialkilo(arylo)-ditiiofosforany cynku, fosforany trikrezylu, dialkiloditiokarbaminiany cynku oraz dwurdzeniowe kompleksy tiooksomolibdenu, a także związki nienasycone. Mechanizm ich działania polega przede wszystkim na tworzeniu warstw protektorowych, złożonych zarówno z zaadsorbowanych na roboczych powierzchniach węzła tarcia substancji wyjściowych, jak i osadzaniu się produktów konwersji tribochemicznej dodatków uszlachetniających [33, 34].

Przykładowo warstwy protektorowe, powstające w wyniku działania dialkilo(arylo)-ditiiofosforanu cynku (ZDTP) [35], redukują negatywne skutki tarcia pomiędzy oddziaływującymi powierzchniami. Mechanizm smarowania za pomocą dialkilo(arylo)tiofosforanów cynku jest złożony ze względu na występowanie w cząsteczce trzech aktywnych pierwiastków, tzn. cynku, fosforu i siarki. Związki chemiczne, zawierające te pierwiastki, tworzą warstwy graniczne, prawdopodobnie składające się z matrycy polifosforanu cynku, w której obecne są tlenki i siarczki żelaza [27, 36]. Tlen cząsteczkowy odgrywa bardzo ważną rolę w tworzeniu warstw granicznych na powierzchni tarcia. Proces utleniania zaktywowanej tribologicznie powierzchni węzła odbywa się w reakcji tlenu rozpuszczonego w środku smarowym (a także produktów utleniania bazy olejowej) z metalem, prowadząc do utworzenia tlenków [37]. Ponadto produkty utleniania węglowodorów, wolne rodniki nadtlennkowe i wodoronadtlenki reagują z powierzchnią tarcia [38].

Przeciwzużyciowe właściwości związków nienasyconych zostały zaobserwowane m.in. przez Owens'a i Barnes'a, którzy wykazali mniejsze zużycie stalowych elementów węzła tarcia w przypadku smarowania ich 1-heksadekenem niż n-heksadekanem [39]. Efekt ten przypisywano zjawiskom fizykochemicznym, przebiegającym w strefie tarcia, a przede wszystkim procesom adsorpcyjnym. Dalsze badania nad przeciwzużyciowymi właściwościami związków nienasyconych doprowadziły do zaproponowania mechanizmu tribopolimeryzacji. Zgodnie z modelem, opisanym w pracy [40], przewiduje się, że najwyższą tendencją do tworzenia warstw ochronnych mogą mieć związki nienasycone, które zdolne są do reakcji według mechanizmu anionowego i rodnikowego [41, 42]. Niemniej obecność w kompozycji smarowej dodatków przeciwutleniających może wpływać na mechanizm generowania warstw ochronnych z produktów przemian tribochemicznych dodatków nienasyconych. Stwierdzono eksperymentalnie, że fenolowe dodatki przeciwutleniające, zastosowane łącznie z wielofunkcyjnym dodatkiem typu ZDTP nie wpływają negatywnie na generowanie warstw ochronnych, a tym samym na właściwości przeciwzużyciowe dodatków nienasyconych [43].

Modyfikatory tarcia są to głównie kwasy i aminy tłuszczowe, sole amoniowe ditiofosforanów, mieszaniny kwasów organofosforowych i tłuszczowych. Struktura molekularna lub kształt cząsteczki wykazuje istotny wpływ na efektywność smarowania powierzchni metalu. Podstawowym warunkiem decydującym o efektywności warstwy granicznej jest polarność zaadsorbowanych cząsteczek (wynikająca np. z obecności kwasowej grupy końcowej), jak również kształt i wielkość molekuly, które muszą umożliwiać tworzenie ściśle upakowanych warstw [27, 45]. Wymóg odpowiedniej sferyczności cząsteczek wskazuje, iż optymalnym kształtem charakteryzują się cząsteczki liniowe. Stwierdzono np., że temperatura krytyczna dla kwasów tłuszczowych wzrasta wraz ze wzrostem ich mas cząsteczkowych. Ważniejsze jest jednak to, że istnieje krytyczna minimalna długość łańcucha kwasów tłuszczowych, wymagana do zapewnienia skutecznego smarowania [27]. Stwierdzono też, iż wynosi ona dziewięć atomów węgla (kwas pelargonowy). Wzrost długości łańcucha węglowodorowego, występującego w kwasach, z dziewięciu do osiemnastu atomów węgla (kwas stearynowy) powoduje wzrost temperatury przejściowej tarcia o około 40°C.

Dodatki przeciwutleniające mają za zadanie ograniczenie rozkładu oksydacyjnego bazy olejowej. Antyutleniacze można podzielić na trzy zasadnicze kategorie [27]:

- dezaktywatory metalu,
- inhibitory rodnikowe (inhibitory propagacji),
- dekompozytory nadtenkowe.

Dezaktywatory metali opóźniają wzrost szybkości utleniania oleju poprzez obniżanie aktywności metalu, tj. żelaza i miedzi (najczęściej stosowanych materiałów do budowy elementów maszyn). Działają one poprzez chelatowanie jonów metali. Głównym źródłem dezaktywatorów metali są pochodne kwasu salicylowego, a także kwasów lecytynowego, fosforowego, octowego, cytrynowego i glukonowego. Przykładem tego typu przeciwutleniacza jest kwas etylenodiaminotetraoctowy.

W praktyce najczęściej stosuje się diaryloaminy, dihydrochinoliny i fenole [45, 46]. Ich zaletą jest niska lotność, dzięki czemu mogą być stosowane w bardzo małych ilościach, rzędu 0,5–1 % m/m, a także stosunkowo długa żywotność.

Nawet najefektywniejsze przeciwutleniacze ostatecznie ulegną rozkładowi wskutek oksydacji przebiegającej podczas eksploatacji. W rzeczywistości stała ochrona oleju przed utlenianiem w podwyższonych temperaturach nie jest możliwa. Jeżeli dodatek jest wyczerpywany, olej, który w większości zastosowań praktycznych zawiera cząstki zdyspergowanego metalu, pochodzącego ze zużycia, jest szybko utleniany. Występują oczywiście znaczne zmiany prędkości utleniania, tak więc możliwe jest, że okres pomiędzy wyczerpaniem antyutleniacza a całkowitą degradacją oleju jest dosyć długi.

Inhibitory korozji są dodatkami, które zabezpieczają powierzchnie metalowe przed atakiem produktów kwaśnych. Tworzą one warstwę reakcyjną pasywującą powierzchnie metalu. Dodatkami przeciwkorozyjnymi są wymienione już dodatki takie jak: dialkyloditiofosforan cynku, dialkylodiotiokarbaminian cynku, a także kwasy alkilobursztynowe i ich monoestry, kwasy alkilo(arylo)sulfonamidowe, sole cynku oraz wapnia kwasu naftoesowego, siarkowane i fosfosiarkowane terpeny. Często stosowane są również związki, które kompleksują z metalami. Kompleks taki tworzy warstwę adsorpcyjną, która przeciwdziała katalitycznemu wpływowi metali na utlenianie oleju oraz na korozję powierzchni metalu. Substancje te noszą nazwę dezaktywatorów metalu [15, 27].

Dodatki myjące mają za zadanie zapobieganie osadzaniu się na powierzchniach silnika wszelkiego typu osadów. Budowa chemiczna dodatków myjących jest typowa dla środków powierzchniowo czynnych, cząsteczka taka składa się więc z długiego łańcucha węglowodorowego stanowiącego część hydrofobową oraz polarnej grupy funkcyjnej. Najczęściej stosowane są dodatki w postaci sulfonianów wapnia lub magnezu. Sulfoniany wapnia charakteryzują się ponadto wysoką rezerwą alkaliczną, co stanowi dodatkowy pozytywny aspekt eksploatacyjny. Ponieważ detergenty nie zapewniają trwałego utrzymania dyspersji produktów rozkładu termoutleniającego oleju oraz produktów zużycia powierzchni, stosowane są dodatki dyspergujące. Cząsteczki dyspergatorów zbudowane są z łańcucha węglowodorowego, zapewniającego dobrą rozpuszczalność dodatku w oleju, oraz grupy polarnej, wykazującej powinowactwo do cząsteczek zanieczyszczeń. Grupa polarna zawiera jeden lub więcej heteroatomów takich jak: azot, tlen, fosfor. Nie zawiera natomiast metalu. Najczęściej stosowane są dodatki z azotem, np. alkioloimidy kwasu bursztynowego, alkilofenyloaminy, a także addukty imidu i amin (np. poliizobutyloimidu oraz tetraetylenopentaaminy). Stosowane są również monoestry kwasu bursztynowego i pentaerytrytu. Dodatki rozpraszające adsorbując się grupą polarną na powierzchni stałych zanieczyszczeń oleju, zapobiegają tworzeniu większych aglomeratów i osadzaniu się na współpracujących powierzchniach węzła [26, 27, 47]. Należy również zaznaczyć, iż addukty amidów alkilowych oraz amin wykazują bardzo dobre właściwości dyspergująco-myjące również w środkach smarowych na bazie olejów roślinnych [48].

Dodatki przeciwpienne wprowadzane do olejów mają za zadanie obniżyć ich skłonność do pienienia. Pienienie z punktu widzenia smarowania jest szkodliwe, gdyż spieniony olej tworzy warstwę smarową, w której zawarte są pęcherzyki powietrza i przez to może łatwo ulegać przerwananiu. Rozproszenie w oleju pęcherzyków powietrza zwiększa jego ściśliwość, co w wielu przypadkach nie jest pożądane i może prowadzić do wyrzucenia oleju z układu smarowania. W związku z tym wprowadza się dodatki, które tworzą na powierzchni oleju cienką warstewkę niepozwalającą na utrzymywanie się piany na oleju. Jako dodatki przeciwpienne

stosowane są oleje silikonowe, dodawane w ilości tysięcznych części procenta [27].

Dodatki wiskozujące podwyższają lepkość olejów, szczególnie w wyższych temperaturach. Dodatki lepkościowe są związkami wielkocząsteczkowymi o masie w zakresie od 50 000 do 1 000 000. Jako dodatki tego typu stosowane są zazwyczaj polimetakrylany, poliakrylany, poliizobutyleny, kopolimery styrenowo-dienowe. W niskich temperaturach cząsteczki polimerów skręcone spiralnie są zawieszony w oleju, znajdują się w nim w stanie koloidalnym. W temperaturach wyższych rozpuszczają się w oleju, rozprostowując łańcuchy cząsteczki, zwiększa się w ten sposób powierzchnia kontaktu olej–polimer, hamując ruchliwość oleju i zwiększając wewnętrzne tarcie między jego cząsteczkami, co powoduje podwyższenie lepkości i wskaźnika lepkości. Eksperymentalnie potwierdzono, iż istotne znaczenie w kształtowaniu wskaźnika lepkości poprzez dodatek akrylanów ma długość łańcucha alkilowego, występującego w estrze [49]. Ze wzrostem masy cząsteczkowej dodatku maleje jego odporność na ścinanie. Degradacja cząsteczek polimerów w wyniku ich ścinania oraz występowanie w styku podwyższonej temperatury, jak również przebiegu procesów utleniania pogarsza właściwości dodatku. W związku z tym niektóre polimery stosowane są jako dodatki lepkościowe łącznie z innymi substancjami podwyższającymi ich stabilność chemiczną [27, 50].

Depresatory są stosowane w celu obniżenia temperatury krzepnięcia olejów, poprzez modyfikację procesu krystalizacji parafin. Podczas ich krystalizacji tworzą one struktury przestrzenne, prowadząc do wytworzenia konsystencji podobnej do żelu. Depresatory pokrywają małe kryształy parafin cienką warstwą, nie dopuszczając do łączenia się ich w większe aglomeraty. Depresatory nie hamują krystalizacji parafin, lecz zmieniają mechanizm procesu, prowadząc do powstania skrajnie małych i nieposiadających zdolności kohezyjnych kryształów, które nie tworzą dużych konglomeratów. Depresatorami są m.in.: polimetakrylany alkilowe, polimery i kopolimery a-olefin, kopolimery winylowo-fumarowe. Masy cząsteczkowe depresatorów są znacznie niższe niż dodatków lepkościowych. Zwykle występują one w zakresie od 500 do 100 000 [27, 50].

2.3. Rodzaje środków smarowych stosowanych w maszynach i urządzeniach leśnych

Podstawowymi środkami smarowymi eksploatowanymi w maszynach i urządzeniach leśnych są oleje stosowane w układach tnących pilarek przenośnych i głowic harwesterów oraz oleje stosowane w układach hydraulicznych.

Oleje smarujące układ tnący pilarek łańcuchowych pracują w przelotowych układach smarowania (z utratą środka smarnego). Zasadniczą cechą takiego smarowania jest często jednokrotne przejście środka smarnego przez smarowane

skojarzenia trące i usunięcie go do otoczenia. Do smarowania przelotowego wykorzystywane są oleje należące do grupy A wg normy PN-ISO 6743-99:2009 [51]. Norma PN-ISO 6743-1, dotycząca klasyfikacji olejów przemysłowych grupy A, obejmuje cztery rodzaje produktów o symbolu AY, AN, AB oraz AC [52]. Stanowi je grupa olejów smarowych o zróżnicowanych właściwościach i składzie chemicznym oraz różnym zastosowaniu. Klasyfikację środków smarowych należących do grupy A przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Klasyfikacja środków smarowych grupy A wg PN-ISO 6743-1 [52]

Skład i właściwości	Symbol ISO-L	Typowe zastosowanie	Uwagi
Średnio rafinowane oleje mineralne	AY	Zastosowanie bez specjalnych wymagań: osie, wały, zwrotnice kolejowe itd.	Niektóre produkty z tej kategorii mogą zawierać składniki szkodliwe dla zdrowia i środowiska
Rafinowane oleje mineralne	AN	Lekko obciążone części (łożyska toczne, przekładnie zębate), łożyska ślizgowe pracujące w warunkach hydrodynamicznych	
Rafinowane oleje mineralne zawierające asfalt lub dodatki poprawiające określone właściwości, np. adhezyjne, przeciwwzrostowe, przeciwkorozyjne	AB	Otwarte przekładnie, liny stalowe, łańcuchy mechaniczne	
Oleje różnego pochodzenia: mineralne, zwierzęce, roślinne, syntetyczne, zawierające odpowiednie dodatki nadające im wymagane właściwości	AC	Łańcuchy w piłach łańcuchowych	

Norma PN-ISO 6743-1 zawiera Załącznik A (informacyjny) dotyczący dodatkowych podrodzajów środków smarowych rodzaju AC. W załączniku zostały zamieszczone informacje, że dla produktów rodzaju AC dodatkowe podrodzaje zostaną określone w odrębnej Normie Międzynarodowej. Norma będzie obejmowała wymagania techniczne dla poszczególnych produktów pod kątem właściwości niskotemperaturowych, odporności na działanie tlenu i wymagań środowiskowych, odpowiadające różnym zastosowaniom. Została również zamieszczona informacja o opracowywaniu normy ISO 11679, dotyczącej wymagań

technicznych dla olejów do pił i przewodnic pił łańcuchowych. Projekty nie zostały opublikowane jako oficjalny standard ISO. W zastępstwie producenci korzystają z innych norm, np. dotyczących środków do smarowania przewodnic ślizgowych (grupa G wg PN ISO 6743) lub olejów maszynowych rodzaju AN (PN-85/C-96070 lub PN-ISO 19378:2012).

Oleje do smarowania łańcuchów pił łańcuchowych powinny charakteryzować się wysokimi właściwościami przeciwzużyciowymi, co zapewnia wysoką ochronę przed nadmiernym zużyciem elementów współpracujących tarciowo oraz wysokim wskaźnikiem lepkości, gwarantującym minimalne zmiany lepkości wraz ze zmianą temperatury. Powinny wykazywać wysoką zdolność do ochrony przeciwkorozyjnej oraz charakteryzować się stabilnością parametrów jakościowych zarówno w niskich, jak i wysokich temperaturach. Przede wszystkim powinny być biodegradowalne. Brak jednolitych wymagań normatywnych, dotyczących właściwości fizykochemicznych olejów do smarowania łańcuchów pił łańcuchowych powoduje, że producenci olejów opierają się na różnych standardach, uwzględniając wytyczne producentów maszyn i urządzeń leśnych. W efekcie na rynku funkcjonuje szereg różnych produktów. Przykładowe właściwości fizykochemiczne olejów do smarowania łańcuchów pił przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Przykładowe właściwości fizykochemiczne olejów do smarowania łańcuchów pił łańcuchowych

Parametr fizykochemiczny	Baza oleju	
	Olej mineralny	Olej roślinny
Gęstość w temp. 20°C [g/cm ³]	0,898÷0,899	0,913÷0,924
Lepkość kinematyczna w temp. 40°C [mm ² /s]	50÷70	55÷150
Wskaźnik lepkości	122÷153	153÷232
Temperatura płynięcia [°C]	-15÷-31	-20÷39
Temperatura zapłonu [°C]	180÷242	232÷270
Biodegradowalność, %	Nie badano	82÷ 98

W urządzeniach tnących zasilanych hydraulicznie stosowane są oleje hydrauliczne. Rodzaj i jakość olejów w dużym stopniu decydują o prawidłowym działaniu układu napędu hydraulicznego maszyn oraz o trwałości jego elementów hydraulicznych. W normie PN-EN ISO 6743 zostały sklasyfikowane jako grupa o symbolu H, przeznaczona do układów hydraulicznych [51].

Podstawową polską normą klasyfikującą ciecze do układów hydraulicznych jest norma PN-EN ISO 6743-4:2015 „Środki smarowe, oleje przemysłowe i produkty podobne (klasa L) – Klasyfikacja – Część 4: Grupa H (Układy hydrauliczne)”. Według normy oleje hydrauliczne podzielono na następujące grupy [53]:

1. Oleje hydrauliczne ogólnego stosowania:

- HH – rafinowane nieinhibitowane oleje mineralne, przeznaczone do stosowania w układach hydraulicznych niestawiających olejom dużych wymagań w zakresie właściwości smarnych, typowe aplikacje: lekko obciążone układy napędu i sterowania hydraulicznego urządzeń stacjonarnych, zakres temperatury pracy: $-10\div+90^{\circ}\text{C}$,
- HL – rafinowane oleje mineralne o poprawionych właściwościach przeciwkorozyjnych i przeciwutleniających, typowe aplikacje: średnio obciążone układy napędu i sterowania hydraulicznego urządzeń stacjonarnych, w pomieszczeniach o niewielkiej zmienności temperatury otoczenia, zakres temperatury pracy: $-10\div+90^{\circ}\text{C}$,
- HM – oleje typu HL o poprawionych właściwościach przeciwzużyciowych, typowe aplikacje: wysoko obciążone układy napędu i sterowania hydraulicznego, przy wysokim ciśnieniu, zakres temperatury pracy: $-20\div+90^{\circ}\text{C}$,
- HV – oleje typu HM o poprawionych właściwościach lepkościowo-temperaturowych, typowe aplikacje: układy napędu i sterowania hydraulicznego wszystkich rodzajów urządzeń hydraulicznych, stacjonarnych i mobilnych, w trudnych warunkach pracy, w szczególności przy wysokim ciśnieniu i podwyższonej temperaturze, zakres temperatury pracy: $-35\div+12^{\circ}\text{C}$.

2. Oleje hydrauliczne przyjazne dla środowiska HE typu: HETG (oparte na trójglicerydach), HEPG (polglikolach), HEES (syntetycznych estrach), HEPR (polialfaoleinach i innych produktach węglowodorowych), typowe aplikacje: systemy hydrauliczne, w tym urządzenia mobilne.

3. Oleje do systemów hydraulicznych przewodnic HG – typu HM o właściwościach przeciwdziałających drganiom ciernym. Typowe aplikacje: systemy hydrauliczne przewodnic, maszyny z wspólnym systemem smarowania hydrauliki i łożysk, przy występowaniu niewielkich drgań ciernych.

4. Trudnopalne ciecze hydrauliczne – HFAE, HFAS, HFB, HFC, HFDR, HFDU. Stanowią je emulsje oleju w wodzie, roztwory związków chemicznych w wodzie, emulsje typu woda w oleju, roztwory polimeru w wodzie, ciecze syntetyczne, typowe aplikacje: miejsca, w których istnieje wysokie ryzyko zapalenia się cieczy hydraulicznej.

Wymagania jakościowe dla mineralnych olejów hydraulicznych zawiera norma PN-ISO 11158:2012 „Środki smarowe, oleje przemysłowe i produkty podobne (klasa L) – Grupa H (układy hydrauliczne) – Wymagania dla olejów kategorii HH, HL, HM, HV i HG” [54]. Norma obejmuje szczegółowe wymagania dla poszczególnych typów olejów, przy czym dla kategorii HG wyróżniono dwie klasy lepkości: VG 32 oraz VG 68, natomiast dla każdej z pozostałych kategorii olejów wyróżniono osiem klas lepkości, od ISO VG 10 do ISO VG 150. Dla każdego typu i klasy oleju opisano szczegółowe wymagania w zakresie właściwości fizykochemicznych. W zależności od typu oleju zakres wymagań jest różny.

W tabeli 6 zestawiono zakres i metody badań poszczególnych typów mineralnych olejów hydraulicznych wg PN-ISO 11158:2012.

Tabela 6. Zakres i metody badań mineralnych olejów hydraulicznych wg PN-ISO 11158:2012 [54]

Właściwości	Kategoria oleju hydraulicznego				
	HH	HL	HM	HV	HG
Lepkość kinematyczna w temp. -20, 0, 40 i 100°C, wg ISO 3104 oraz ISO 3105	+	+	+	+	-
Lepkość kinematyczna w temp. 0, 40 i 100°C, wg ISO 3104 oraz ISO 3105	-	-	-	-	+
Wskaźnik lepkości, ISO 2909	+*	+*	+*	+	+*
Gęstość w temp. 15°C, wg ISO 3675	+*	+*	+*	+*	+*
Barwa, wg ISO 2049	+*	+*	+*	+*	+*
Wygląd w temp. 15°C, wizualnie	+	+	+	+	+
Poziom czystości	+*	+*	+*	+*	+**
Temperatura zapłonu, wg ISO 2592	+	+	+	+	+
Temperatura płynięcia, wg ISO 3016	+	+	+	+	+
Liczba kwasowa, wg ISO 6618 lub 6619	+	+*	+*	+*	+*
Zawartość wody wg ISO 6296 lub ISO 12937 lub ISO 20764	+	+	+	+	+
Wydzielanie wody, wg ISO 6614	+*	+	+	+	-
Oddziaływanie na elastomery, wg ISO 6072	+*	+	+	+	+
Działanie korodujące na płytce miedzianej, wg ISO 2160	-	+	+	+	+
Właściwości przeciwkorozyjne w roztworze soli, wg ISO 7120	-	+	+	+	+
Odporność na pienienie, wg ISO 6247	-	+	+	+	+
Zdolność do wydzielania powietrza, wg ISO 9120	-	+	+	+	-
Stabilność oksydacyjna, wg ISO 4263-1	-	+	+	+	+
Właściwości przeciwzżyciowe, wg ISO 14635-1 oraz ISO 20763	-	-	+	+	+
Filtrowalność bez wody, wg ISO 13357-2	-	-	+	+	-
Filtrowalność z wodą, wg ISO 13357-1	-	-	+	+	-
Odporność na ścinanie, wg CEC L-45-A-99	-	-	-	+	-

* podawać w atestach, ** w zależności od zastosowania.

Obok norm o zasięgu międzynarodowym istnieje szereg norm krajowych o mniejszym zakresie stosowania oraz specyfikacje jakościowe producentów

olejów hydraulicznych, np. Denison, Cincinnati Milacron oraz U.S.Steel. Funkcjonują także wymagania opracowane przez stowarzyszenia techniczne, np. norma VDMA 24568 opracowana przez Stowarzyszenie Niemieckich Producentów Maszyn i Urządzeń (Verband Deutscher Maschinen und Anlagenbau e.v.). Zakres i metody badań olejów hydraulicznych wg VDMA 24568 są zbliżone do norm ISO.

Ciecze hydrauliczne przyjazne środowisku, zalecane do stosowania w urządzeniach tnących wykorzystywanych w leśnictwie, zostały zestawione w normie PN-ISO 15380:2012 „Środki smarowe, oleje przemysłowe i produkty podobne (klasa L). Grupa H (Układy hydrauliczne). Wymagania dla kategorii HETG, HEPG, HEES i HEPR” [55]. Norma zawiera jednolite wymagania zapewniające ochronę środowiska oraz szczegółowe wymagania w zakresie właściwości fizykochemicznych dla poszczególnych kategorii cieczy hydraulicznych zaliczonych do grupy HE, różniących się bazą olejową. Główny składnik bazy olejowej decyduje o klasyfikacji cieczy.

Wymagania dotyczące badań zapewniających ochronę środowiska dla wszystkich typów cieczy hydraulicznych objętych normą zestawiono w tabeli 7.

Tabela 7. Wymagania środowiskowe dla olejów hydraulicznych typu: HETG, HEPG, HEES oraz HEPR wg PN-ISO 15380:2012 [55]

Parametr	Jednostki	Wymagania	Metoda badań
Biodegradacja	%	≥ 60	ISO 14593 lub ISO 9439
Toksyczność:			
– ostra dla ryb, 96 h, LC50	mg/l	≥ 100	ISO 7346-2
– ostra dla dafni, 48 h, EC 50	mg/l	≥ 100	ISO 6341
– zahamowanie rozwoju bakterii, 3 h, EC50	mg/l	≥ 100	ISO 8192

Szczegółowe wymagania dotyczące właściwości fizykochemicznych poszczególnych typów cieczy hydraulicznych grupy HE obejmują cztery klasy lepkości cieczy typu HETG, HEPG oraz HEPR oraz pięć klas lepkości cieczy typu HEES. Są to: VG 22, VG 32, VG 46 i VG 68 oraz dodatkowo dla cieczy HEES, VG 100. Dla każdej klasy lepkości poszczególnych typów cieczy przewidziano taki sam zakres badań. Zakres i metody badań olejów przyjaznych dla środowiska przedstawiono w tabeli 8.

W porównaniu z mineralnymi olejami hydraulicznymi nie uwzględniono w zakresie badań produktów przyjaznych środowisku wskaźnika lepkości, odporności na ścinanie, czystości oraz filtrowalności z wodą i bez wody. Natomiast zakres badań poszerzono o pozostałość po spopieleniu, płynność oleju w niskiej temperaturze po 7 dniach oraz właściwości przeciwzużyciowe na stanowisku z pompą łopatkową.

Tabela 8. Zakres i metody badań olejów kategorii HETG, HEPG, HEES i HEPR wg PN-ISO 15380:2012 [55]

Właściwości	Typ cieczy			
	HETG	HEPG	HEES	HEPR
Gęstość w temp. 15°C, wg ISO 12185, ISO 3675	+	+	+	+
Wygląd w temp. 25°C, wzrokowo	+	+	+	+
Barwa, wg ISO 2049	+	+	+	+
Pozostałość po spopieleniu, wg ISO 6245	+	+	+	+
Temperatura zapłonu, wg ISO 2592	+	+	+	+
Lepkość kinematyczna w temperaturze -20 ^{**} , 0, 40 i 100°C, wg ISO 3104	+	+	+	+
Temperatura płynięcia, wg ISO 3016	+	+	+	+
Płynność w niskiej temperaturze po 7 dniach, wg ASTM D 2532	+	+	+	+
Liczba kwasowa, wg ISO 6618, ISO 6619	+	+	+	+
Zawartość wody, wg ISO 12937, ISO 6296	+	+	+	+
Korozja na miedzi, 100°C, 3 h, wg ISO 2160	+	+	+	+
Właściwości przeciwkorozyjne, wg ISO 7120	+	+	+	+
Skłonność do pienienia, wg ISO 6247	+	+	+	+
Wydzielanie wody, wg ISO 6614	+	–	+	+
Wydzielanie powietrza w temp. 50°C, wg ISO 9120	+	+	+	+
Kompatybilność z elastomerami, wg ISO 6072	+	+	+	+
Stabilność oksydacyjna, wg ISO 4263-3	+	+	+	+
Zdolność do przenoszenia obciążeń, wg ISO 14635-1	+	+	+	+
Własności przeciwwuzyciowe na stanowisku z pompą łopatkową wg ISO 20763	+	+	+	+

* podawać w atestach, ** do negocjacji.

Oleje hydrauliczne stosowane w maszynach i urządzeniach leśnych powinny spełnić wymagania odpowiednich norm jakościowych i środowiskowych. Ze względu na niestabilne, często niekorzystne warunki pracy: wysokie i zmienne obciążenia, znaczne zmiany temperatury otoczenia, zapylenie i często agresywne działanie środowiska, powinny to być oleje o wysokich właściwościach smarnych, przeciwkorozyjnych i lepkościowo-temperaturowych. Powinny też należeć do produktów biodegradowalnych i nie wykazywać toksycznego działania na środowisko. Spośród mineralnych olejów hydraulicznych wysokie wymagania jakościowe spełniają oleje hydrauliczne należące do kategorii L-HV wg normy PN-ISO 11158. Jednak z uwagi na rodzaj zastosowanej bazy olejowej i dodatków

Tabela 9. Porównanie wymagań normy przedmiotowej PN-ISO 11158:2012 dla oleju mineralnego L-HV z wymaganiami normy ISO 15380:2012 dla olejów HETG, HEPG, HEES i HEPR

Rodzaj oznaczenia	Wymagania				
	L-HV	HETG	HEPG	HEES	HEPR
Klasa lepkości	46	46	46	46	46
Gęstość w 15°C, kg/dm	1)	1)	1)	1)	1)
Wygląd w temp. 25°C	2)	2)	2)	2)	2)
Barwa	1)	1)	1)	1)	1)
Pozostałość po spoieleniu, max., % m/m,	–	3)	3)	3)	3)
Temperatura zapłonu w tyglu otwartym, min., °C	180	185	185	185	140
Lepkość kinematyczna w temp. -20°C, max., mm/s	1)	3)	3)	3)	3)
Lepkość kinematyczna w temp. 0°C, max., mm/s	1)	780	780	780	780
Lepkość kinematyczna w temp. 40°C, mm/s	41,4÷50,6	41,4÷50,6	41,4÷50,6	41,4÷50,6	41,4÷50,6
Lepkość kinematyczna w temp. 100°C, min., mm/s	1)	6,1	6,1	6,1	6,1
Wskaźnik lepkości	140	–	–	–	–
Temperatura płynięcia, max., °C	-27	3)	-15	-15	-15
Temperatura płynności po 7 dniach, °C	–	3)	3)	3)	3)
Liczba kwasowa, max., mg KOH/g	1)	3)	3)	3)	3)
Zawartość wody, max., mg/kg	250	1000	5 000	1 000	1 000
Działanie korodujące na płytce miedzianej, 100°C, 3 h, max., stopień korozji	2	2	2	2	2
Własności przeciwkorozyjne w roztworze soli, metoda A	brak korozji	brak korozji	brak korozji	brak korozji	brak korozji
Odporność na pienienie w temp. max., cm:					
24°C	150/0	150/0	150/0	150/0	150/0
95°C	80/0	80/0	80/0	80/0	80/0
24°C	150/0	150/0	150/0	150/0	150/0
Wydzielanie powietrza w temp. 50°C, cm, min.	13	10	10	10	10
Wydzielanie wody, czas do powstania 3 cm emulsji w temp. 54°C, max., min.	30	3)	–	3)	3)

2. Charakterystyka olejów przemysłowych stosowanych w leśnictwie

Oddziaływanie na elastomery po 1000 h testu, NBR1, HNBR, FKM 2, AU, w temp., °C	80	80	100	80	100	80	100
Zmiana twardości w jednostkach twardości Shore-A, max.		±10	±10	±10	±10	±10	±10
Zmiana objętości, max., %		-3 +±10	-3 +±10	-3 +±10	-3 +±10	-3 +±10	-3 +±10
Zmiana wydłużenia przy zerwaniu, max., %	0÷-6	30	30	30	30	30	30
Zmiana wytrzymałości na rozciąganie przy zerwaniu, max., %	0÷10	30	30	30	30	30	30
Odporność na utlenianie: czas do uzyskania Δ TAN = 2 mg KOH/g, min, h metoda Baadera, 95°C, 72 h – wzrost lepkości w 40°C, max., %		1:3) 20					
Stabilność oksydacyjna test TOST, czas do osiągnięcia Δ TAN = 2 mg KOH/g, min., h	–	–	1 000	–	–	–	1 000
Stabilność oksydacyjna zmodyfikowany test TOST, suchy test TOST, czas do osiągnięcia Δ TAN = 2 mg KOH/g, min, h test Badera, 110°C, 72 h – wzrost lepkości w 40°C, max., %	–	–	–	1:3)	–	–	–
Stabilność oksydacyjna, wzrost TAN po 1000 h, max., mg	2,0			20			
Zdolność do przenoszenia obciążeń – badanie na stanowisku FZG A/8, 3/90, stopień obciążenia niszczącego, min	10	10	10	10	10	10	10
Własności przeciwzużyciowe w badaniu na stanowisku z pompą łożopatkową: – pierścienie, max., mg – łożpátky, max., mg	120 30	120 30	120 30	120 30	120 30	120 30	120 30
Filtrowalność bez wody: – poziom I, min. – poziom II, min.	80 60	–	–	–	–	–	–
Filtrowalność z wody: – poziom I, min. – poziom II, min.	50 50	–	–	–	–	–	–
Odporność na ścinanie, łożysko stożkowe, 20 h, 60°C, spadek lepkości, %	1)	–	–	–	–	–	–

1) wartość podawać w atestach, 2) klarowny i jasny, 3) kryteria do uzgodnienia ze zleceniodawcą lub użytkownikiem, 4) tylko NBR 1, 100°C, 168 h

uszlachetniających nie należą one do produktów biodegradowalnych. W gospodarce leśnej kluczowe znaczenie ma stosowanie olejów hydraulicznych przyjaznych dla środowiska, spełniających wymagania normy PN-ISO 11158, dotyczącej tego rodzaju produktów.

W tabeli 9 przedstawiono szczegółowe wymagania dotyczące właściwości fizykochemicznych dla olejów HETG, HEPG, HEES i HEPR zawarte w normie PN-ISO 15380:2012 oraz oleju kategorii L-HV zawarte w normie PN-ISO 11158:2012. Porównano wymagania dla olejów należących do klasy lepkościowej VG 46, najpowszechniej stosowanych w urządzeniach hydraulicznych.

W porównaniu z mineralnym olejem hydraulicznym L-HV oleje wytworzone na bazach przyjaznych dla środowiska, oprócz oleju HEPR na bazie związków poli-alfaolefinowych, powinny charakteryzować się nieco wyższą temperaturą zapłonu, co świadczy o nieco niższej zdolności do odparowania tych olejów i możliwości użytkowania w wyższej temperaturze. Natomiast górna granica temperatury płynięcia olejów biodegradowalnych jest wyższa niż oleju mineralnego, co wskazuje na szybszą utratę ich płynności wraz ze zmniejszeniem temperatury otoczenia. Dopuszczalna zawartość wody w olejach przyjaznych dla środowiska jest większa, przy czym nie ma to wpływu na działanie korodujące olejów na miedź oraz na ochronę przeciwkorozyjną stali w środowisku soli nieorganicznych. Wszystkie oleje powinny wykazywać taką samą zdolność do tworzenia i zaniku piany oraz do ochrony przeciwwzyciowej współpracujących elementów maszyn. Wymagania dotyczące zdolności wydzielania powietrza są większe dla olejów przyjaznych dla środowiska niż dla oleju mineralnego, co wskazuje na mniejszą możliwość wystąpienia zjawiska kawitacji w układach zasilanych tymi olejami i mniejsze prawdopodobieństwo wystąpienia uszkodzeń. Wszystkie oleje nie mogą niekorzystnie wpływać na uszczelnienia, przy czym zakres dopuszczalnych zmian badanych elastomerów jest większy w przypadku olejów przyjaznych dla środowiska.

Literatura

1. Ptak S.: Klasyfikacja jakościowa i charakterystyka przemysłowych środków smarowych. *Nafta – Gaz*, 2012, 7, 454 – 461.
2. Zwierzycki W.: Oleje smarowe. Dobór i użytkowanie. Rafineria Nafty GLIMAR – Instytut Technologii Eksploatacji, Gorlice – Radom 1998.
3. Altkorn B.: Doświadczenia z przemysłowej eksploatacji biorozkładalnych olejów smarowych. *Biuletyn ITN*, 1994, 2, 23 – 24.
4. Hölderich W.F. et al.: Development of new environmentally acceptable lubricants and pressure media. *Proc. of 13th Int. Coll. Tribology, Esslingen (Germany)*, 2002, 1759 – 1764.
5. Käß H.: Very high oleic sunflower oil – chemical basis & aspects of application. *Proc. of 13th Int. Coll. Tribology, Esslingen (Germany)*, 2002, 279 – 292.

6. Górski W., Ostaszewski R., Wiślicki R.: Skład chemiczny olejów roślinnych jako potencjalnej biomasy do produkcji paliw i środków smarowych. Paliwa, oleje i smary w eksploatacji, 2002, 96, 14–18.
7. Schofield J.: Biodegradable lubricants, friend or enemy. Proc. of 7th Int. Symp. Intertribo, Stará Lesná – Tatranská Lomnica (Slovak Republic), 1999, 25–34.
8. Zajezierska A., Kowalski P.: Organiczne zagęszczacze smarów plastycznych. Nafta–Gaz, 1999, 12, 785–791.
9. Pawelec E., Drabik J., Janecki J.: Wpływ niekonwencjonalnych dodatków polimerycznych na właściwości użytkowe smarów plastycznych. Tribologia, 2001, 4, 701–710.
10. Mucha J., Stańkowski L.: Smary plastyczne. Paliwa, oleje, smary w eksploatacji, 1993, 5, 22–23.
11. Krawiec S., Lawrowski Z.: Skuteczność smarowania kompozycjami smar plastyczny–proszki polimerów. ZEM, 1996, 31, 1, 7–21.
12. Czarny R.: Smary plastyczne. WNT, Warszawa, 2024.
13. Mucha J., Stańkowski L.: Smary plastyczne do zastosowań specjalnych. Paliwa, oleje, smary w eksploatacji, 1994, 10, 24–26.
14. Mucha J., Stańkowski L.: Smary plastyczne dla przemysłu, cz. 2. Paliwa, oleje i smary w eksploatacji, 1993, 10, 11–12.
15. Zwierzycki W.: Oleje, paliwa i smary dla motoryzacji i przemysłu. RN Glimar–ITeE, Gorlice–Radom, 2001.
16. Dąbrowski J., Meyer K.: Zjawiska synergizmu i antagonizmu składników smarów podczas tarcia. Tribologia, 1994, 3, 206–210.
17. Podniało A.: Paliwa oleje i smary w ekologicznej eksploatacji. WNT, Warszawa, 2002.
18. Łuksa A., Łuksa I., Guzik J., Juszczak H.: Płyny eksploatacyjne. WSI, Radom, 1987.
19. Krawiec S.: Wpływ synergizmu wybranych napełniaczy w smarze na zwiększenie trwałości ślizgowych węzłów maszyn. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1998.
20. Bajer J., Jarecki J.: Zmiany chemiczne w utlenianym oleju rzepakowym. Problemy Eksploatacji, 2002, nr 3, s. 191–202.
21. Szałajko U., Fiszer S.: Stabilność oksydacyjna mineralnych, syntetycznych i roślinnych olejów smarowych. Nafta–Gaz, 1998, nr 9, s. 373–379.
22. Czarny R., Krawiec S., Lawrowski Z.: Niektóre zagadnienia smarowania smarami plastycznymi. ZEM, 1987, 22, 3–4, 229–249.
23. Wachal A., Kulczycki A.: Trybologiczne właściwości smarów plastycznych zawierających polimery niskotarciowe. Tribologia, 1986, 4–5, 21–23.
24. Nolan S.J., Greenfield P.S., Todd P.R.: Functionalizes polymers in grease: past, present and future. Proc. of 13th Int. Coll. Tribol., Esslingen, 2002, 923–927.
25. Molenda J.: Środki smarowe w ekologicznej eksploatacji pojazdów i maszyn. Wyd. ITeE – PIB, Radom, 2015.
26. Płaza S.: Fizykochemia procesów tribologicznych. Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź, 1997.
27. Stachowiak G.W., Batchelor A.W.: Engineering tribology. Elsevier, Amsterdam–London–New York–Tokyo, 1993.
28. Petrushina I.M., Christensen E., Bergqvist R.S., et al.: On the chemical nature of boundary lubrication of stainless steel by chlorine- and sulfur-containing EP – additives. Wear, 2000, 246, 98–105.

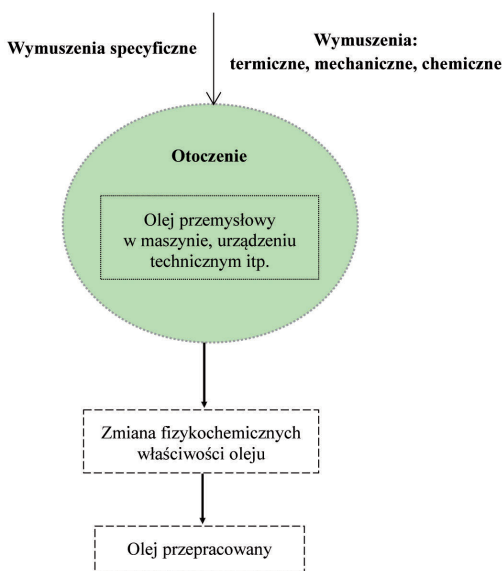
29. Hong H., Riga A. T., Cahoon J. M.: Evaluation of overbased sulfonates as extreme pressure additives in metalworking fluids – part II: Lithium and potassium overbased sulfonates. *Lubr. Eng.*, 1995, 51, 147150.
30. Liston T.V.: Engine lubricant additives, what they are and how they function. *Lubr. Eng.*, 1992, 48, 5, 389–397.
31. Young W., Qunji X.: Friction and wear characteristic of P-containing antiwear and extreme pressure additives in the sliding of steel against aluminium alloy. *Wear*, 1995, 188, 2732.
32. Tuli D.K. i in.: Synthetic metallic dialkyldithiocarbamates as antiwear and extreme–pressure additives for lubricating oils: role of metal on their effectiveness. *Lubr. Eng.*, 1995, 51, 298303.
33. Molenda J.: Rola procesów tribochemicznych w kształtowaniu właściwości przeciwzużyciowych środków smarowych. *Napędy i Sterowanie*, 2018, 1, 80–86.
34. Molenda J.: Kształtowanie właściwości przeciwzużyciowych ekologicznych środków smarowych. *Mat. XI Konferencji Naukowej pt.: „Teoretyczne i praktyczne aspekty stosowania środków smarowych i eksploatacyjnych w przemyśle”*. Ustroń, 5–7 kwietnia 2017, 175–184.
35. Gunsel S., Spikes H. A., Aldrein M.: In-situ measurement of ZDTP films in concentrated contacts. *Trib. Trans.*, 1993, 2, 276–282.
36. Kawamura M.: The correlation of antiwear properties with the chemical reactivity of zinc dialkyldithiophosphates. *Wear*, 1982, 77, 287–294.
37. Płaza S.: Reakcje tribochemiczne powierzchni tarcia. *Tribologia*, 1995, 4, 335–349.
38. Płaza S., Kajdas C.: Tribochemical reactions of zinc diisobutyldithiophosphate in ester–mineral oil solution under boundary conditions. *Wear*, 1994, 176, 1–8.
39. Owens R.S., Barnes W.J.: The use of unsaturated hydrocarbons as boundary lubricants for stainless steels. *Asle Trans.*, 1967, 10, 77–84.
40. Kajdas C., Furey M.J., Kempieński R.: NIRAM applications to the antiwear action of addition–type monomers. *II International Symposium on Tribochemistry*, Poland, Janowice, 1997.
41. Kajdas C., Lafleche P. M., Furey M. J., Hellgeth J. W., Ward T. C.: A study of tribopolimerization under fretting contact conditions. *8th International Colloquium Tribology 2000*, Esslingen, 1992, 8.4–1–8.4–13.
42. Furey M.J., Tritt B.R., Kajdas C., Kempieński R.: Lubrication of ceramics by tribopolimerization: a designed experiment to determine effects of monomer structure, load and speed on wear. *Trib. Trans.* 1999, 42, 4, 833–841.
43. Molenda J.: The influence of zinc dialkyldithiophosphate and phenol antioxidant on the efficiency of unsaturated antiwear additives. *Tribologia*, 2017, 5, 47–55.
44. Kajdas C., Majzner M., Konopka M.: Badanie wpływu kwasów tłuszczowych na przebieg zużycia układu tarcowego stal–stal. *Tribologia*, 1997, 153, 3, 221–238.
45. Bushan B.: *Modern tribology handbook. Principles of tribology*. CRC Press, LLC, USA, 2001.
46. Eklund M.: Response to different oxidation inhibitors for industrial lube base stocks. *Proc. of 13th Int. Coll. Tribol.*, Esslingen, 2002, 517–524.
47. Świerkot H.: *Detergenty i dyspergatory. Paliwa, oleje i smary w eksploatacji*, 1996, 25, 8–12.

48. Arun K. Singh, Raj K. Singh: A search for ecofriendly detergent/dispersant additives for vegetable–oil based lubricants. *J. Surfact. Deterg.*, 2012, 15, 399–409.
49. Salah A.M., Nepal S.A., Saeed M.H., Achmed M.R.: Investigation of polyacrylates copolymers as lube oil viscosity index improvers. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2012, 100, 173–177.
50. Abou el Naga H.H.: A review on polymeric additives and synthetic lubricants. *Proc. of 11th Int. Coll. Tribol., Esslingen*, 1998, 1295–1309.
51. PN-ISO 6743-99:2002. Środki smarowe, oleje przemysłowe i produkty podobne (klasa L). Klasyfikacja – Część 99: Postanowienia ogólne.
52. PN-ISO 6743-1. Środki smarowe, oleje przemysłowe i produkty podobne (klasa L). Klasyfikacja. Część 4: Grupa A (Układy smarowania przelotowego).
53. PN-EN ISO 6743-4:2015; Środki smarowe, oleje przemysłowe i produkty podobne (klasa L). Klasyfikacja. Część 4: Grupa H (Układy hydrauliczne).
54. PN-ISO 11158:2012: Środki smarowe, oleje przemysłowe i produkty podobne (klasa L). Grupa H (układy hydrauliczne). Wymagania dla olejów kategorii HH, HL, HM, HV i HG.
55. PN-ISO 15380:2012: Środki smarowe, oleje przemysłowe i produkty podobne (klasa L). Grupa H (Układy hydrauliczne). Wymagania dla kategorii HETG, HEPG, HEES i HEPR.

3. Oddziaływanie naftowych olejów przemysłowych na środowisko

3.1. Zmiana potencjału eksploatacyjnego olejów podczas użytkowania

Oleje przemysłowe, w tym oleje smarowe, są integralnym elementem konstrukcyjnym maszyn i urządzeń technicznych. Jak każdy inny element, mają do spełnienia określone funkcje, m.in. smarowanie, chłodzenie, uszczelnianie, oczyszczanie węzłów tarcia, zabezpieczenie przed korozją [1]. Zdolność do spełnienia tych funkcji zależy od poziomu właściwości funkcjonalnych olejów. Podczas użytkowania, w wyniku działania wymuszeń termicznych, chemicznych, mechanicznych oraz specyficznych dla danych zastosowań, następuje stopniowe obniżenie jakości olejów, prowadzące do pogorszenia ich właściwości użytkowych i, w końcowym etapie, do wycofania z eksploatacji (rys. 1).



Rys. 1. Wymuszenia działające na olej przemysłowy

Podstawowymi procesami powodującymi zmiany jakościowe olejów są: zanieczyszczenie oraz procesy termochemiczne będące jednoczesnym działaniem wymuszeń termicznych i chemicznych. Oleje smarowe ulegają zanieczyszczeniu w całym swoim cyklu życiowym od wytworzenia do utylizacji. Najbardziej intensywnie – podczas użytkowania [2]. Rodzaj i ilość zanieczyszczeń olejów są ściśle

związane z typem urządzeń, w których są użytkowane. Źródła zanieczyszczeń olejów znajdują się zarówno wewnątrz, jak i na zewnątrz układów olejowych. Z wewnątrz przedostają się do oleju zanieczyszczenia technologiczne, pył i cząstki gruntu z atmosfery, a także zanieczyszczenia przewodów rurowych i zbiorników olejowych. Do zanieczyszczeń technologicznych, mogących stanowić 60÷80% ogółu zanieczyszczeń eksploatacyjnych w oleju, należą włókna czyściwa, pozostałości obróbki mechanicznej (wióry, opiłki), resztki past polerskich, zendra spawalnicza i odlewnicza, materiały po szlifowaniu i czyszczeniu i inne. W skład przenikającego do olejów pyłu z powietrza wchodzi związek charakteryzujący się wysoką twardością, m.in.: krzemionka i kwarc (do 80%), tlenek glinu (do 17%), kalcyt i inne. Zanieczyszczenia zewnętrzne często stanowią odrębną fazę i są łatwe do zidentyfikowania [3, 4].

Zanieczyszczenia tworzące się wewnątrz układu smarowania mają swoje źródło w procesach fizycznych i chemicznych zachodzących podczas eksploatacji olejów. Obejmują produkty zużycia elementów trących, korozji, starzenia się tworzyw niemetalowych, a także produkty oddziaływania chemicznego olejów na powłoki ochronne i elementy gumowe oraz produkty przemian termooksydacyjnych składników olejów.

Podczas pracy maszyn i urządzeń zachodzą procesy zużycia elementów skojarzeń ciernych. Skutkiem tego są przenikające do olejów cząstki ściery stali, chromu, brązu, twardych pokryć anodowych, węglików i tlenków różnych metali i inne. Procesy zużycia zachodzą niezależnie od rodzaju konstrukcji, wymuszeń i warunków smarowania. Natomiast ich intensywność oraz kształt, wymiary i ilość cząstek metalicznych zdeterminowane są właściwościami warstw wierzchnich współpracujących ciernie elementów maszyn, warunkami eksploatacji, jakością substancji smarujących oraz ich właściwościami smarnymi.

Kolejnym, często spotykanym zanieczyszczeniem olejów smarowych jest woda. Może ona przenikać do oleju z zewnątrz, jak też być generowana w nim jako produkt uboczny przekształceń chemicznych składników olejów. Woda przenikając do olejów częściowo się w nich rozpuszcza, zaś jej nadmiar występuje w postaci odrębnej fazy lub w sprzyjających warunkach zostaje zemulgowana.

Przedstawione rodzaje zanieczyszczeń spotykane są w typowych systemach eksploatacji. Specyficzny charakter użytkowania niektórych olejów przemysłowych stwarza warunki do oddziaływania wymuszeń o odmiennym charakterze, efektem czego jest obecność w olejach zanieczyszczeń charakterystycznych dla pracujących urządzeń, np. polichlorowane bifenyle i trifenyle w olejach hydraulicznych i izolacyjnych, paliwo i produkty spalania w olejach silnikowych, gazy w sprężarkach gazowych, powietrze i gazy powstałe w wyniku wyładowań elektrycznych w olejach transformatorowych i inne.

Zanieczyszczenia, znajdujące się w olejach smarowych powodują intensyfikację zużycia elementów trących i stanowią bezpośrednią przyczynę awarii maszyn. Osadzają się na elementach sterujących układami zasilania, zanieczyszczają trakty przepływowe, intensyfikują procesy starzenia chemicznego, sprzyjają korozji i koagulacji. Najpoważniejszym skutkiem obecności w olejach cząstek stałych jest zużycie spowodowane działaniem ściernym luźnych cząstek zanieczyszczeń. Cząstki ściernie, stanowiące drobiny o ostrych krawędziach i dużej twardości w stosunku do twardości materiału elementów maszyn, niszczą powierzchnię współpracujących lub przemieszczających się względem siebie elementów. W zależności od rodzaju ruchu względnego cząstek oraz charakteru i wartości sił działających w obszarze styku niszczenie powierzchni elementów maszyn może zachodzić podczas procesu mikroskrawania, skrawania, rysowania, bruzdowania itp. Wielkość zużycia zależy od ilości, rozmiarów i kształtu zanieczyszczeń doprowadzanych do strefy tarcia [5].

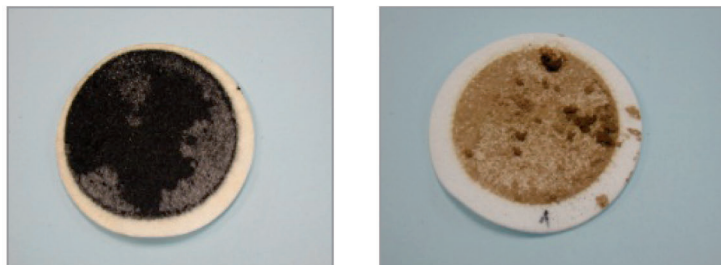
Szczególnie niekorzystnym zanieczyszczeniem olejów jest woda. Ze względu na znikomą rozpuszczalność wody w olejach (0,015÷0,05%) rozpuszczona woda nie ma istotnego znaczenia podczas użytkowania olejów. Negatywne skutki wykazuje woda zemulgowana i odstana w postaci odrębnej fazy. Jest przyczyną niejednorodności filmu olejowego, intensyfikuje procesy korozyjne (szczególnie w kwaśnym środowisku), sprzyja mikrobakteryjnemu skażeniu olejów. W niskiej temperaturze ulega krystalizacji, co może powodować zatykanie przewodów i blokowanie działania mechanizmów sterujących przez zawieszony kryształki lodu. Oleje zawierające wodę wykazują większą skłonność do pienienia i tworzenia szlamów [6].

Zmiany chemiczne zachodzące w olejach podczas użytkowania następują w wyniku oddziaływania wysokiej temperatury oraz tlenu z powietrza i w obecności katalitycznie oddziałujących metali. Głównymi aktywatorami procesów termooksydacyjnych są m.in. żelazo, cynk, miedź, ołów, glin. Prowadzą do utlenienia składników olejów oraz rozkładu dodatków uszlachetniających. Kierunek i szybkość przemian chemicznych zależą od składu chemicznego i warunków użytkowania olejów. Wzrost temperatury intensyfikuje procesy utleniania. Ich efektem jest powstanie związków tlenoorganicznych, które w procesach kondensacji i polikondensacji ulegają przekształceniu w produkty żywiczne o dużej masie cząsteczkowej. Produkty te, charakteryzujące się dużą adhezją do podłoża i małą odpornością cieplną, przyczyniają się do powstawania laków i nagarów. Woda może przyspieszać chemiczne zużycie dodatków [7, 8].

Eksploatacyjne skutki procesów termochemicznych, zachodzących w olejach, wyrażają się utratą możliwości spełniania przez nie założonych funkcji w układach smarowania. Produkty chemicznej degradacji olejów w postaci nierozpuszczalnych zawiesin lub osadów osadzają się na elementach układu smarowania.

Skutkiem tego jest skąpe smarowanie, zatykanie przewodów olejowych, niewystarczająca wymiana ciepła, zwiększenie tarcia i zużycia elementów współpracujących tarciowo. Wielkocząsteczkowe produkty procesów utleniania powodują wzrost lepkości oleju, co utrudnia jego dostęp do smarowanych elementów. Natomiast małowcząsteczkowe produkty procesu przyczyniają się do obniżenia lepkości oleju, wzrostu tarcia i zużycia. Powstające jednocześnie kwaśne produkty utleniania oleju mogą wykazywać agresywne działanie wobec metali, co skutkuje pojawieniem się zanieczyszczeń w postaci produktów korozji. Takie produkty wykazują katalityczne działanie w procesie utleniania. Agresywność kwaśnych produktów zależy od wielkości cząsteczki. Większe działanie korozyjne wykazują kwasy małowcząsteczkowe. Zarówno substancje kwaśne, jak i żywiczne mogą reagować między sobą. Tworzące się wielkocząsteczkowe produkty reakcji łatwo sorbuja na cząsteczkach zanieczyszczeń stałych, tworząc zawiesiny koloidalne, a z wodą i solami – emulsje i szlamy. Skutkiem tego są zakłócenia prawidłowej pracy smarowanych elementów [8, 9].

Na zachodzące procesy fizycznego i chemicznego starzenia wskazuje zmiana właściwości funkcjonalnych olejów przemysłowych. W pierwszej kolejności zmienia się czystość olejów, niezależnie od rodzaju i miejsca ich zastosowania. W olejach pojawiają się zanieczyszczenia stałe. Rodzaj i ilość zanieczyszczeń zależy od miejsca i sposobu użytkowania olejów [2]. Widok zanieczyszczeń na sączkach po filtracji eksploatowanych olejów hydraulicznych przedstawiono na rysunku 2.



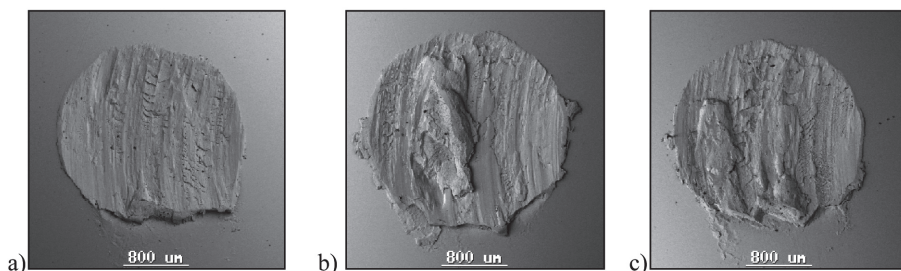
Rys. 2. Sączki po filtracji eksploatowanych olejów hydraulicznych

Czystość jest ważną cechą eksploatacyjną olejów hydraulicznych. Zanieczyszczenia obecne w olejach, przedostając się do luzów i otworków w układzie hydraulicznym, mogą spowodować awarię urządzeń, np. poprzez zakleszczenie elementów ruchomych. Źródłem cząstek stałych zanieczyszczających olej hydrauliczny są przede wszystkim procesy zużycia elementów metalowych układu hydraulicznego. Są to najczęściej cząstki metali i tlenki, czasami siarczki, rzadziej chlorki tych metali [10]. W przypadku elementów stalowych, jeśli olej zawiera związki siarki lub chloru, generowane są cząstki Fe, FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄ lub FeS, Fe₂S₃ i FeCl₂.

W warunkach prawidłowego smarowania generowane cząstki metaliczne mają wymiary od ułamka mikrometra do kilku mikrometrów. Ich sumaryczna liczba może wynosić 1012 w 1 cm³. Są zawieszone w oleju w postaci koloidalnej. Cząstki te mają postać włókien złożonych z metalicznych, postrzępionych wiórów, grudek lub kulek.

Najbardziej negatywne skutki eksploatacyjne wykazują zanieczyszczenia w postaci ściery metalicznego, powstającego wskutek zużycia współpracujących elementów. Ich obecność stwarza warunki sprzyjające zwiększeniu intensywności procesów zużycia powierzchni trących i stanowi bezpośrednią przyczynę awarii, m.in. układów hydraulicznych. Zużycie spowodowane działaniem ściernym luźnych cząstek jest najpoważniejszym skutkiem obecności w cieczach hydraulicznych zanieczyszczeń stałych, prowadzącym do zwiększenia nieszczelności i wycieków cieczy hydraulicznej. Pogarszają się właściwości smarne olejów, zwiększa zużycie ściery elementów współpracujących tarciowo [11].

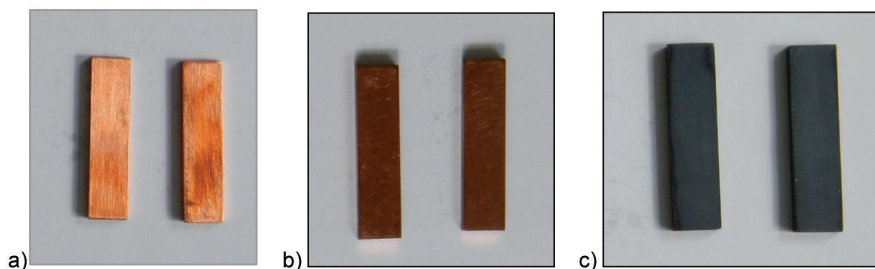
Wygląd śladów tarcia na kulkach testowych smarowanych olejem świeżym i zanieczyszczonym przedstawiono na rysunku 3. W olejach zanieczyszczonych stwierdzono obecność cząstek żelaza (20,9 i 16,3 ppm), miedzi (2,8 i 5,5 ppm) oraz aluminium (26,7 i 29,2 ppm) [12].



Rys. 3. Ślady tarcia na kulce smarowanej olejem: a) świeżym oraz b) i c) zanieczyszczonym

Na powierzchni śladów tarcia powstałych po badaniu zanieczyszczonych cieczy widoczne są wyraźne bruzdy i wyłobienia charakterystyczne dla zużycia ściernego, powodowanego przez cząstki o wymiarach zbliżonych do wielkości szczelin pomiędzy współpracującymi elementami. Obecne są też narosty będące efektem zużycia adhezyjnego, występującego przy styku dwóch powierzchni metalicznych.

Równoległe z cząstkami stałymi w olejach pojawia się woda. Jej obecność skutkuje najczęściej pogorszeniem właściwości przeciwkorozyjnych. Na rysunku 4 przedstawiono wygląd płytek miedzianych po badaniu działania korozyjnego oleju świeżego oraz eksploатовanego, wykazującego działanie korozyjne na miedź.



Rys. 4. Wygląd płytek miedzianych po badaniu działania korodującego oleju: a) świeżego oraz b) i c) olejów pochodzących z eksploatacji

Natomiast proces starzenia chemicznego w pierwszej kolejności prowadzi do zmian barwy, lepkości i liczby kwasowej olejów. Na rysunku 5 przedstawiono wygląd oleju świeżego i poddanego procesowi starzenia chemicznego w warunkach laboratoryjnych.



Rys. 5. Wygląd oleju świeżego oraz po starzeniu chemicznym w warunkach laboratoryjnych

Z punktu widzenia użytkowania bardzo ważna jest lepkość oleju. Za mała lub za duża w odniesieniu do wymagań normatywnych wartość parametru skutkuje niedostatecznym smarowaniem współpracujących elementów. Efektem bardziej zaawansowanych procesów starzenia jest obecność w oleju cząstek stałych w postaci powstających wielkocząsteczkowych produktów żywiczych. Pozostałe właściwości, w tym tak ważne jak właściwości przeciwzużyciowe, niskotemperaturowe, przeciwkorozyjne ulegają bardzo powolnym zmianom.

3.2. Oleje odpadowe

Efektom działania różnego rodzaju wymuszeń eksploatacyjnych jest obniżenie potencjału eksploatacyjnego olejów przemysłowych, co w efekcie prowadzi do utraty funkcjonalnych właściwości i wycofania ich z eksploatacji. Oleje przemysłowe lub oleje smarowe nienadające się do zastosowania, do którego były pierwotnie przeznaczone, nazwane zostały olejami odpadowymi lub olejami zużytymi. Oleje

odpadowe jako substancje silnie oddziałujące na środowisko zaliczone zostały do odpadów niebezpiecznych. Zgodnie z załącznikami nr 3 i 4 Ustawy o odpadach z dn. 14 grudnia 2012 r. dotyczącymi klasyfikacji odpadów (Dz. U. 2013 poz. 21) zakwalifikowane zostały do odpadów niebezpiecznych. Natomiast w Rozporządzenia Ministra Środowiska z dn. 9 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz.U. 2014 poz. 1923) znalazły się jako odpady niebezpieczne w grupie 13 [14]. W związku z tym podlegają specjalnym przepisom prawnym i organizacyjnym dotyczącym ich składowania, przewożenia i utylizacji.

Toksyczność przepracowanych olejów smarowych jest bardzo zróżnicowana i zależy od rodzaju oraz struktury chemicznej bazy olejowej i dodatków uszlachetniających, a także od sposobu i warunków eksploatacji. W odpadowych olejach znajdują się produkty utleniania składników oleju i rozkładu dodatków uszlachetniających. W wyniku utleniania oleju bazowego powstają m.in. wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne WWA, laki, związki asfaltowo-żywiczne. Dodatki przekształcają się m.in. w węglany wapnia i magnezu, merkaptany, tiofosforany, siarczki. W miarę zwiększania czasu eksploatacji i intensywności zachodzących przemian termooksydacyjnych szkodliwość olejów dla środowiska wzrasta. Zawartość składników kancerogennych, w szczególności policyklicznych węglodorów aromatycznych w olejach zużytych może być nawet 10-krotnie większa niż w olejach świeżych.

Według danych Europejskiego Stowarzyszenia Przemysłu Rafineryjnego GEIR, typowa zawartość WWA w olejach przepracowanych zbieranych w krajach EU-15 wynosiła mniej niż 1000 ppm, chloru średnio 200 ppm, siarki 0,2–1%, pierwiastków pochodzących z dodatków uszlachetniających 100–3000 ppm (m.in. ołów, wapń, cynk, fosfor). WWA oraz związki zawierające azot i siarkę należą do najbardziej szkodliwych dla zdrowia człowieka składników środków smarowych [15].

W olejach zużytych znajduje się wiele różnych zanieczyszczeń. Ich całkowitą ilość szacuje się na 20–30% wag [16]. Są to przede wszystkim produkty przedstawione w tabeli 1.

Tabela 1. Skład zanieczyszczeń w zużytych olejach [16]

Zawartość zanieczyszczeń, % wag., max			
woda	niespalone paliwo	produkty zużycia mechanicznego, sole, tlenki metali	siarka
10	10	0,5	1

Przyczyną dużej ilości wody w zużytych olejach jest nieszczelność pojemników, w których są przechowywane. Produkty zużycia współpracujących elementów metalowych oraz korozji, a także niektóre dodatki uszlachetniające są źródłem

matali. Ze zużycia powierzchni trących pochodzi m.in. żelazo, chrom, nikiel, glin, miedź, cyna, tytan, wanad, kobalt. Z dodatkami uszlachetniającymi wprowadzane do olejów są: wapń, magnez, cynk, fosfor, siarka. Źródłem chloru mogą być zarówno dodatki, jak i polichlorowane bifenyle, stosowane w przeszłości jako cieczy elektroizolacyjne. W tabeli 2 przedstawiono przykład typowych zanieczyszczeń występujących w zużytych olejach zbieranych w krajach członkowskich UE [16].

Tabela 2. Zanieczyszczenia występujące w odpadowych olejach [16]

Zanieczyszczenia		
Rodzaj	Źródło pochodzenia	Zawartość, % wag.
Wapń	Dodatki uszlachetniające	0,1–0,3
Ołów	Zużycie łożysk	0,01–0,1
Magnez	Dodatki uszlachetniające, zużycie cylindrów	0,01–0,05
Cynk	Dodatki uszlachetniające	0,05–0,1
Fosfor	Dodatki uszlachetniające	0,05–0,1
Żelazo	Zużycie silnika	0,01–0,05
Chrom	Zużycie silnika	ślady
Nikiel	Zużycie silnika	ślady
Glin	Zużycie łożysk	ślady
Miedź	Zużycie łożysk	ślady
Cyna	Zużycie łożysk	ślady
Chlor	Dodatki uszlachetniające	Średnio 0,03
Krzem	Uszczelki, kurz	0,005–0,01
Siarka	Dodatki uszlachetniające	0,2–1,0
Woda	Spalanie, zanieczyszczenia przypadkowe	5,0–10,0
Lekkie węglowodory	Resztki paliwa	5,0–10,9
WWA	Niecałkowite spalanie, polimeryzacja	<0,1

Oleje odpadowe zawierają również produkty utleniania oraz termicznego rozkładu składników bazowych. Mają złożony skład chemiczny, zawierają wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), wśród których szczególnie niebezpieczny dla zdrowia ludzi i środowiska jest benzo(a)piren. Szczególnie dużą ilość WWA mają w składzie odpadowe oleje silnikowe. Przykładową zawartości WWA w olejach silnikowych przedstawiono w tabeli 3 [17].

Tabela 3. Zawartość WWA w olejach silnikowych na bazie naftowej [17]

Rodzaj oleju	Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, mg/cm								
	naftalen	fenantren	antracen	fluorantren	chryzen	benzo(a)antracen	benzo(a)piren	benzo(a)fluorantren	suma
Świeży (samochody osobowe)	<0,2	0,3	<0,2	<0,2	<0,2	0,7	0,9	2,6	6,8
Zużyty (samochody osobowe)	0,2	1,1	0,5	0,5	12,2	0,8	39,9	18,4	77,6
Świeży (samochody > 3 ton)	<0,2	0,7	0,2	0,2	<0,2	0,8	6,5	<0,2	13,5
Zużyty (samochody > 3 ton)	0,2	1,2	0,8	0,6	10,1	1,3	49,1	19,1	83,8

Porównanie zawartości WWA w świeżych i odpadowych olejach silnikowych wykazało, że podczas eksploatacji zawartość WWA w olejach wzrasta. Szczególnie duży wzrost nastąpił w przypadku benzo(a)pirenu, zaliczanego do substancji toksycznych, rakotwórczych i mutagennych.

3.3. Wpływ mineralnych olejów smarowych na środowisko

Wpływ olejów przemysłowych na środowisko naturalne jest funkcją składu chemicznego (zastosowanych surowców wyjściowych) oraz czasu i warunków użytkowania (wielkości obciążeń mechanicznych i termicznych). Natomiast zakres skażenia środowiska zależy przede wszystkim od sposobu eksploatacji. Do szczególnie niebezpiecznych należą produkty powstające w wyniku przemian termooksydacyjnych składników olejów. Najbardziej szkodliwe dla środowiska są środki smarowe na bazie naftowej, najtrudniej ulegające biodegradacji.

Zagrożenie środowiska naturalnego związkami wchodzącymi w skład ropy naftowej wynika z ich rozprzestrzeniania się, migracji, trwałości oraz kumulowania w organizmach bytujących w zbiornikach wodnych lub glebach oraz w osadach dennych. Składniki ropy naftowej, takie jak: benzen, toluen, ksyleny BTX oraz wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), posiadają właściwości mutagenne i rakotwórcze. Węglowodory wchodzące w skład ropy naftowej, posiadające różne właściwości fizykochemiczne, nazywa się związkami ropopochodnymi. Do grupy związków ropopochodnych zalicza się benzyny, żywice, wazeliny, parafiny, mieszaniny węglowodorów parafinowych, naftenowych i aromatycznych.

Do tej grupy zalicza się również WWA, które emitowane do atmosfery migrują do gleb i wód powierzchniowych [18]. Szkodliwe oddziaływanie naftowych środków smarowych koncentruje się w wodach powierzchniowych oraz w glebach i wodach gruntowych, gdzie zakłócają normalne życie istot żywych, a przy dłuższym kontakcie mogą działać na nie toksycznie.

Przedostawanie się do środowiska naturalnego olejów smarowych na bazie naftowej w postaci mikrokropeł lub mgły olejowej stanowi poważne zagrożenie pierwotne dla osób używających pilarek oraz zagrożenie wtórne, czyli gromadzenie ich w wodach gruntowych, tkankach roślin i zwierząt [19, 20]. Najbardziej niebezpieczna jest niekontrolowana interakcja olejów ze środowiskiem. Wysoka temperatura pracy smarowanych urządzeń sprzyja przenikaniu olejów do otoczenia w wyniku odparowania. Niewłaściwa obsługa i eksploatacja maszyn, wady konstrukcyjne i materiałowe oraz awarie techniczne powodują przedostawanie się olejów wskutek niekontrolowanych wycieków i rozlań. Biorąc pod uwagę wchłanianiałość gleby ($5\div 40 \text{ dm}^3$ oleju na m^3) i rozpuszczalność niektórych jego składników w wodzie (węglowodory aromatyczne) zagrożenie dla środowiska staje się poważne [21].

Wpływ na środowisko wodne

Dla środowiska najbardziej istotny jest fakt, że szkodliwe oddziaływanie olejów smarowych (szczególnie odpadowych) koncentruje się w wodach powierzchniowych oraz w glebach i wodach gruntowych. Przedostanie się substancji ropopochodnych do środowiska wodnego skutkuje powstaniem rozlewiska, o zasięgu którego decyduje ilość substancji w zbiorniku wodnym, jej lepkość oraz temperatura otoczenia, czas i prędkość wiatru [18]. Oprócz tego substancje ropopochodne w zbiorniku wodnym ulegają szeregowi przemian fizykochemicznych, biodegradacji i bioakumulacji. Skażenie środowiska wodnego występuje w przypadku obecności w nich substancji ropopochodnych w ilości powyżej 1 ppm [18, 20]. Zanieczyszczenia ropopochodne tworzą na powierzchni zbiornika wodnego film o grubości 10^{-7} – 10^{-5} m, co jest wystarczające do odcięcia dostępu tlenu i zakłócenia procesów życiowych w skażonym zbiorniku wodnym aż do zaniku jego życia biologicznego włącznie. Przykładowo 40 kg oleju może tworzyć film o grubości 0,05 μm na powierzchni 1 km [18], a 10 l odpadowego oleju całkowicie pokrywa 1 ha powierzchni zbiornika wodnego, odcinając dostęp tlenu [22]. Skażenie zbiornika wodnego substancjami ropopochodnymi obserwuje się, gdy na jego powierzchni widoczny jest tłusty film. Występowanie takiego filmu na powierzchni wody ogranicza dostęp światła dla roślinności wodnej oraz uniemożliwia wymianę tlenu, co prowadzi do zmian w funkcjonowaniu organizmów wodnych, utrudniając procesy fotosyntezy, oraz doprowadza do wzrostu temperatury na skutek pochłaniania promieniowania słonecznego [18, 20].

Według rozporządzenia Ministra Infrastruktury z dnia 25 czerwca 2021 roku w sprawie klasyfikacji stanu ekologicznego, potencjału ekologicznego i stanu chemicznego oraz sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych, a także środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych zawartość substancji ropopochodnych w wodach powierzchniowych wyrażona jest jako indeks oleju mineralnego. Wybrane wartości indeksu oleju mineralnego w wodach powierzchniowych przedstawiono w tabeli 4 [23].

Tabela 4. Wartości indeksu oleju mineralnego w wodach powierzchniowych dla wybranych związków [23]

Numer CAS* dla substancji chemicznych	Nazwa wskaźnika	Stężenie średnioroczne w wodzie [$\mu\text{g/L}$]		Maksymalne dopuszczalne stężenie w wodzie [$\mu\text{g/L}$]	
		Jednolite części wód rzecznych i jeziornych	Jednolite części wód przejściowych i przybrzeżnych	Jednolite części wód rzecznych i jeziornych	Jednolite części wód przejściowych i przybrzeżnych
120-12-7	Antracen	0,1	0,1	0,1	0,1
71-43-2	Benzen	10	8	50	50
91-20-3	Naftalen	2	2	130	130

* CAS – Numer Chemical Abstracts Service.

W przypadku wód podziemnych obowiązuje rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 11 października 2019 r. w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu jednolitych części wód podziemnych. Wybrane stężenia substancji ropopochodnych w wodach podziemnych przedstawiono w tabeli 5 [24].

Tabela 5. Dopuszczalne stężenia substancji ropopochodnych w wodach podziemnych [24]

Numer CAS* dla substancji chemicznych	Element fizykochemiczny	Wartości graniczne w klasach jakości [mg/l]				
		I	II	III	IV	V
71-43-2	Benzen	0,001	0,005	0,01	0,1	>0,1
Brak	BTX – lotne węglowodory aromatyczne	0,005	0,03	0,1	0,1	>0,1
Brak	Węglowodory ropopochodne – indeks oleju mineralnego	0,01	0,1	0,3	5	>5
Brak	Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)	0,0001	0,0002	0,0003	0,0005	>0,0005

* CAS – Numer Chemical Abstracts Service.

Naftowe oleje przemysłowe trafiając do środowiska wodnego wprowadzają do niego różnego rodzaju zanieczyszczenia, w tym zanieczyszczenia metaliczne. Źródłem takich zanieczyszczeń są procesy zużycia elementów trących, korozji oraz dodatki uszlachetniające i otoczenie. W rozporządzeniu Ministra Infrastruktury z dnia 25 czerwca 2021 roku [23] dla wód powierzchniowych określono dopuszczalne stężenia metali ciężkich (tab. 6). Natomiast dla wód podziemnych także określono dopuszczalne w nich stężenia metali ciężkich (tab. 7), co opisano w rozporządzeniu Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 11 października 2019 r. [24].

Tabela 6. Wartości metali ciężkich w wodach powierzchniowych [23]

Nazwa wskaźnika	Stężenie średnioroczne w wodzie [µg/L]		Maksymalne dopuszczalne stężenie w wodzie [µg/L]	
	Jednolite części wód rzecznych i jeziornych	Jednolite części wód przejściowych i przybrzeżnych	Jednolite części wód rzecznych i jeziornych	Jednolite części wód przejściowych i przybrzeżnych
Ołów i jego wiązki	1,2	1,3	14	14
Nikiel i jego związki	4	8,6	34	34
Kadm	0,08 (klasa 1,2) 0,09 (klasa 3) 0,15 (klasa 4) 0,25 (klasa 5)	0,2	0,45 (klasa 1,2) 0,6 (klasa 3) 0,9 (klasa 4) 1,5 (klasa 5)	0,45 (klasa 1,2) 0,6 (klasa 3) 0,9 (klasa 4) 1,5 (klasa 5)

Tabela 7. Wartości metali ciężkich w wodach podziemnych [24]

Element fizykochemiczny	Wartości graniczne w klasach jakości [mg/L]				
	I	II	III	IV	V
Chrom	0,01	0,05	0,05	0,1	>0,1
Kadm	0,001	0,003	0,005	0,01	>0,01
Ołów	0,01	0,025	0,1	0,1	>0,1
Nikiel	0,005	0,01	0,02	0,1	>0,1
Cynk	0,05	0,5	1,0	2,0	>2,0

W klasyfikacji szkodliwości olejów naftowych względem wód powierzchniowych i gruntowych odpadowe oleje znalazły się w grupie czynników najbardziej degradujących wodę. Substancje ropopochodne rozlane na powierzchni gruntu wnikają w jego głąb pod wpływem sił grawitacji, nasycając go aż do poziomu wód gruntowych. Dalej zanieczyszczenie jest rozprzestrzeniane zgodnie z kierunkiem przemieszczania się wody gruntowej. Niektóre składniki olejów wykazują pewną

rozpuszczalność w wodzie, inne zaś lotność. W efekcie zanieczyszczenia te, występując w gruncie, powodują także zanieczyszczenie wody i powietrza atmosferycznego. W klasyfikacji szkodliwości olejów naftowych względem wód powierzchniowych i gruntowych naftowe oleje smarowe z dodatkami uszlachetniającymi znalazły się w grupie WGK 2 – czynników zagrażających wodom, natomiast oleje odpadowe znalazły się w grupie WGK 3 (w skali od WGK 0– „nie zagrażających wodzie” do WGK 3 „silnie zagrażających”) [25].

Wpływ na środowisko glebowe

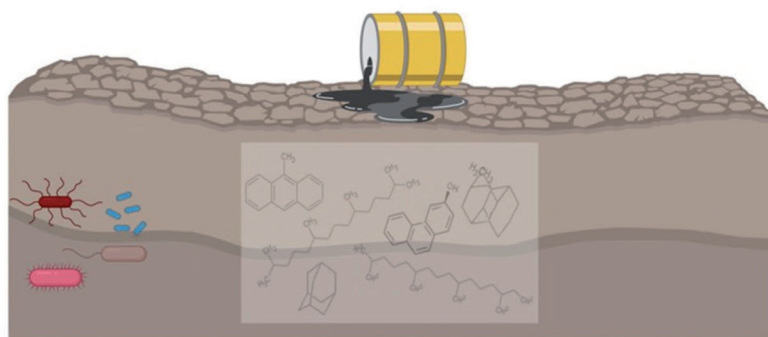
Zagrożenie dla środowiska glebowego stanowią zarówno związki organiczne, jak i nieorganiczne. Do zanieczyszczeń organicznych należą substancje ropopochodne, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), polichlorowane difenyle (PCB) i związki chloroorganiczne (OCP). Do grupy związków nieorganicznych zaliczane są m.in.: chrom (Cr), kadm (Cd), ołów (Pb), nikiel (Ni), cynk (Zn), miedź (Cu) [26]. W tabeli 8 przedstawiono dopuszczalne stężenia wybranych metali w środowisku glebowym z podziałem na grupy i podgrupy gruntów [27].

Tabela 8. Dopuszczalne stężenia wybranych metali w środowisku glebowym [27]

Substancja	Dopuszczalne stężenia substancji powodujących ryzyko z podziałem na grupy i podgrupy gruntów [mg/kg]					
	I	II			III	IV
		II-1	II-2	II-3		
Chrom	200	150	300	500	500	1000
Kadm	2	2	3	5	10	15
Ołów	200	100	250	500	500	600
Nikiel	150	100	150	300	300	500
Cynk	500	300	500	1000	1000	2000
Miedź	200	100	150	300	300	600

Skażenie gleb ropą naftową i jej produktami powoduje bardzo powolne szkody [26, 28]. Węglowodory aromatyczne ze względu na bardzo złożoną strukturę jest ciężko usunąć z gleby. W przypadku związków niewęglowodorowych posiadających właściwości mutagenne i nierozpuszczalnych w wodzie usunięcie ich z gleb jest najtrudniejsze. Do najbardziej toksycznych składników produktów naftowych zalicza się wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) posiadające właściwości mutagenne, teratogenne i rakotwórcze [29, 30]. WWA to związki zawierające dwa lub więcej pierścieni benzenowych połączonych w postaci skondensowanych pierścieni. WWA kumulują się w glebie, a ich rozkład jest bardzo powolny. Zanieczyszczenia ropopochodne prowadzą do akumulacji substancji

toksycznych w roślinach, stwarzając bezpośrednie zagrożenie dla zwierząt i ludzi, wywołując m.in. raka [30, 31] (rys. 6). Zanieczyszczenia o charakterze organicznym mogą mieć pochodzenie antropogeniczne (np. pożary), ale częściej mają pochodzenie przemysłowe (np. chemikalia w tym benzen i toluen, WWA, pestycydy) [26].

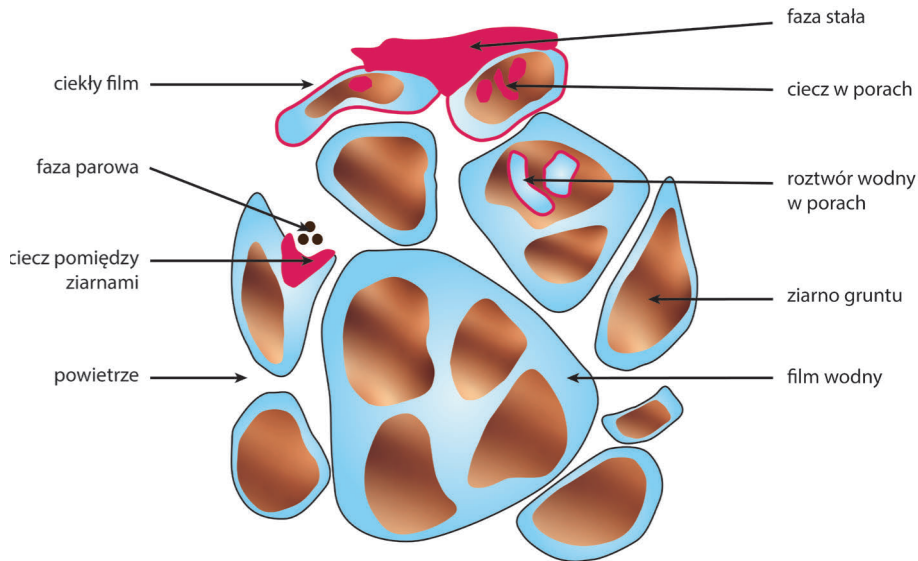


Rys. 6. Przykład skażenia środowiska substancjami ropopochodnymi [32]

Zanieczyszczenie gleby substancjami ropopochodnymi wpływa na obniżenie ich bioróżnorodności. Zanieczyszczenia takie jak WWA czy pierwiastki metali mogą prowadzić do zmian w mikroorganizmach glebowych oraz w warstwach gleb. Zmiany zachodzące w glebach na skutek skażenia substancjami ropopochodnymi prowadzą do rozkładu ściółki oraz materii organicznej, co skutkuje zmniejszeniem w nich zawartości węgla oraz dostarczeniem mniejszej ilości substancji odżywczych, a także zmianą cyklu biogeochemicznego węgla na skażonym obszarze. Zmniejszenie ilości materii organicznej i mikroorganizmów w glebie prowadzi do pogorszenia ich właściwości fizycznych, czego efektem są procesy erozji. Do najważniejszych funkcji gleb zalicza się filtrowanie i buforowanie, co korzystnie wpływa na jakość wód gruntowych. Zachwianie tej równowagi, poprzez skażenie gleb substancjami ropopochodnymi, prowadzi do uwalniania zanieczyszczeń do wód gruntowych, co stanowi zagrożenie dla zdrowia człowieka [26].

Zanieczyszczenie gleb substancjami ropopochodnymi może doprowadzić do zmian ich właściwości fizykochemicznych, zawartości pierwiastków, a także zmiany ich kwasowości i zasadowości (pH) [33]. Degradacja niektórych składników ropy naftowej i jej produktów jest bardzo powolna, ponieważ struktura molekularna związków aromatycznych jest bardzo złożona. Najtrudniejszymi do usunięcia składnikami ropy naftowej i produktów są związki niewęglowodorowe. Posiadają one największą liczbę atomów węgla, są nierozpuszczalne w wodzie oraz są najtrudniejsze do usunięcia z gleb. Olej przemysłowe w glebie ulegają procesom utleniania, przez co mogą przedostawać się do powietrza, stwarzając zagrożenie dla układu oddechowego i skóry człowieka, wywołując ostre lub przewlekłe zatrucie

dróg oddechowych [28]. Składniki oleju przemysłowego nie są wchłaniane przez gleby. Podczas opadów atmosferycznych wraz z wodą opadową mogą migrować w głąb gleby do wód podziemnych i wody pitnej, przez co stwarzają bezpośrednie zagrożenie dla zdrowia ludzi i zwierząt [34]. Uprawa roślin na terenie zanieczyszczonym przez substancje ropopochodne utrudnia wzrost i rozwój roślin, co skutkuje zmniejszeniem ilości plonów na danym terenie [28].



Rys. 7. Występowanie substancji ropopochodnych w środowisku glebowym [35]

Rozprzestrzenianie się substancji ropopochodnych w glebie lub podłożu utwardzonym odbywa się przez siły grawitacji i siły kapilarne. Najbardziej odpornymi na zniszczenia wynikające ze skażenia substancjami chemicznymi są gleby zwięzłe (rędziny, mady, czarnoziemy). Natomiast najmniej odpornymi są gleby piaskowe i mało gliniaste. Czynnikiem decydującym o odporności gleb na substancje chemiczne jest obecność w warstwie próchnicznej węgla wapnia [35]. Wiązanie substancji ropopochodnych oraz składników olejów przemysłowych z glebami zależy od występowania warstwy i ilości próchnicy. Gleby posiadające znaczne ilości próchnicy oraz składników ilastych wykazują bardzo dobrą pojemność sorpcyjną. Substancje ropopochodne są w nich adsorbowane, przez co mogą być łatwiej rozkładane. Gleby posiadające dużą frakcję ziaren znacznie łatwiej usuwają zanieczyszczenia w postaci substancji ropopochodnych, natomiast gleby gliniaste i żyzne wykazują znacznie mniejszy potencjał ich usuwania. Gleby piaszczyste są najmniej odporne na zanieczyszczenia ropopochodne [36].

Substancje ropopochodne w środowisku glebowym występują głównie jako substancje pływające po powierzchni roztworu glebowego, określane jako cieczy niemieszające się z wodą (NAPL). NAPL najczęściej stanowią substancje słabo rozpuszczalne w wodzie, które najczęściej gromadzą się w porach gleb. Na rys. 7 przedstawiono formy występowania substancji ropopochodnych w środowisku glebowym [35].

O rozpuszczalności substancji ropopochodnych i składników olejów przemysłowych w wodzie decyduje ich budowa chemiczna, np. rozpuszczalność węglowodorów aromatycznych (WA) maleje wraz ze zwiększaniem w cząsteczce pierścieni aromatycznych. Najlepiej rozpuszczalnymi w wodzie są węglowodory polarne, natomiast najslabiej rozpuszczają się węglowodory alifatyczne. Dopuszczalne stężenia zanieczyszczeń węglowodorami w środowisku glebowym przedstawiono w tabeli 9 [27].

Tabela 9. Dopuszczalne stężenia wybranych węglowodorów w środowisku glebowym [27]

Substancja	Dopuszczalne stężenia substancji powodujących ryzyko z podziałem na grupy i podgrupy gruntów [mg/kg]			
	I	II	III	IV
Suma węglowodorów C6-C12, składników frakcji benzyn*	1	1	50	500
Suma węglowodorów C12-C35, składników frakcji oleju**	30	50	300	3000
Benzen	0,1	0,1	10	100
Naftalen	0,1	0,1	1	20
Antracen	0,2	0,2	1	20

* Suma wszystkich węglowodorów stanowiących frakcję benzyn: alifatycznych, naftenowych i aromatycznych zawierających w cząsteczce od 6 do 12 atomów węgla z uwzględnieniem węglowodorów monoaromatycznych BTEX (benzenu, toluenu, etylobenzenu i ksylenów).

** Suma wszystkich węglowodorów stanowiących frakcję oleju: alifatycznych, naftenowych i aromatycznych zawierających w cząsteczce od 12 do 35 atomów węgla i powyżej z uwzględnieniem wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych WWA.

Węglowodory stanowiące lekką frakcję ropy naftowej (C_3-C_{11}) oraz benzyny (C_6-C_{12}) bardzo łatwo migrują w głąb gleby, stanowiąc zagrożenie o charakterze toksycznym dla roślin i zwierząt. Natomiast węglowodory parafinowe ($C_{12}-C_{42}$) mają właściwości mniej toksyczne, jednak po przedostaniu się do gleby powodują zaklejenie jej porów. Substancje smoliste oraz asfalt wykazują najdłuższe

niekorzystne działanie po przedostaniu się do gleby [35]. Działanie toksyczne substancji ropopochodnych i składników olejów przemysłowych zależy od ich właściwości fizykochemicznych oraz od stężenia. Ograniczenie dostępu powietrza i wody do gleby pokrytej warstwą oleju przemysłowego lub substancjami ropopochodnymi prowadzi do stopniowej degradacji roślin [36].

Substancje ropopochodne, ropa naftowa oraz oleje przemysłowe negatywnie wpływają na środowisko glebowe. Postępujące w nich przemiany fizykochemiczne powodują bardzo silne skażenie gleb substancjami rakotwórczymi, kancerogennymi i teratogennymi. Dlatego ważne jest przeciwdziałanie tego typu sytuacjom oraz w przypadku skażenia nimi środowiska glebowego podejmowanie odpowiednich działań zapobiegawczych poprzez oczyszczanie zanieczyszczonych miejsc (remediacja), a także izolowanie skażonych terenów [36].

Produkty ropopochodne, a szczególnie odpadowe oleje wykazują wysoką trwałość w środowisku przyrodniczym. Jest to skutkiem ich wysokiej odporności na rozkład mikrobiologiczny (mała podatność na biodegradację w warunkach naturalnych). Jedynie kilkadziesiąt gatunków bakterii jest zdolnych rozkładać węglowodory, lecz z zasady każdy gatunek tylko określone związki [37]. Nie wykazują one jednak aktywności gwarantującej rozkład oleju na substancje proste (dwutlenek węgla i wodę).

Szczególnie niebezpieczne dla środowiska są zużyte oleje silnikowe. Spowodowane jest to obecnością w olejach wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych WWA, związków ołowiu oraz produktów spalania paliwa silnikowego. Za najbardziej toksyczne i kancerogenne uważane są: benzo(a)piren i benzo(b)fluoranten. Ich wnikanie do organizmu może odbywać się przez układ oddechowy (pyły i aerozole zawieszone w powietrzu), układ pokarmowy lub przez skórę (bezpośredni kontakt z olejami przepracowanymi). Skóra jest bowiem błoną przepuszczalną dla WWA. Odpadowe oleje silnikowe zawierają także różne metale, w tym metale ciężkie. Do najbardziej toksycznych metali zalicza się kadm i rtęć oraz ołów, którego stężenie we krwi na poziomie 0,2 mg/kg uszkadza ośrodkowy i obwodowy układ nerwowy. Po dostaniu się do środowiska odpadowe oleje silnikowe hamują wzrost niektórych gatunków roślin, zarówno ich części podziemnych, jak i naziemnych [38].

Literatura

1. Napiórkowski J. i inni: Podstawy budowy maszyn i eksploatacji pojazdów i maszyn. UWM, Olsztyn, 2013.
2. Rogoś E.: Metoda uzdatniania oleju do sprzęzarek amoniakalnych w eksploatacji. Praca doktorska. Sulejówek, 2001.

3. Surygała J.: Ropa naftowa a środowisko przyrodnicze. Politechnika Wroclawska, Wrocław, 2001.
4. Podniało A.: Oleje i smary w technice smarowania maszyn i pojazdów samochodowych. Wydawnictwo RB, Opole, 2012.
5. Lawrowski Z., Tribologia. Tarcie, zużywanie i smarowanie, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wroclawskiej, Wrocław, 2009.
6. Przemysłowe środki smarne. Materiały firmy Total.
7. Barman B.N.: Behavioral differences between group I and group II base oils during thermo-oxidative degradation. *Tribology International*, 2002, 35, 15–26.
8. Baczewski K., Szczawiński P.: Investigation of the proces of ageing of hydraulic oil during its use. *The archives of Automotive Engineering – Archiwum Motoryzacji*. 2016, 73 (3), 5–18.
9. Zwierzycki W.: Oleje, paliwa i smary dla motoryzacji i przemysłu. ITeE – PIB, Radom, 2001
10. Kopcanova S. i inni: Wear of hydraulic system componentsvassessmant based on theanalysis of hydraulic oildegradation degree. *Przemysł Vhemiczny*, 2020, 99 (9), 1000–1004).
11. Podniało A.: Oleje i smary w technice smarowania maszyn i pojazdów samochodowych. Wydawnictwo RB, Opole, 2012.
12. Rogoś E.: Zmiana właściwości smarnych olejów przemysłowych w wyniku uzdatniania. *Nafta–Gaz*, 2016, nr 2, s. 102–107.
13. Ustawa o odpadach z dnia 14 grudnia 2012 r., Dz. U. z 8.01.2013 r.
14. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz. U. Nr 2014, poz. 1923).
15. www.geir-rerefining.org.
16. Magiera J.: Rafinacja olejów przepracowanych. WNT, Warszawa, 2006.
17. Gmitrzuk N.: Związki ropopochodne w olejach różnego typu. *Inżynieria i ochrona środowiska*, 2013, 16 (4), 477–486.
18. Włodarczyk-Makuła M.: Zagrożenie zanieczyszczenia środowiska wodnego związkami ropopochodnymi. *LAB*, 2021, 1, 12–16.
19. Nowak P. i inni: Metody kontroli olejów smarowych emitowanych do środowiska. XIV Konferencja DLA MIASTA I ŚRODOWISKA – Problemy Unieszkodliwiania Odpadów Warszawa, 26.11.2018.
20. Nowak P. i inni: Oleje smarowe do pilarek – problem dla miasta i środowiska. XIV Konferencja DLA MIASTA I ŚRODOWISKA – Problemy Unieszkodliwiania Odpadów Warszawa, 26.11.2018.
21. Cecutti C., Agius D.: Ecotoxicity and biodegradability in soil and aqueous media of lubricants used in forestry applications. *Bioresource Technology*, 2008, 99, 8492–8496.
22. Rogoś E.: Metodyka komponowania biodegradowalnych olejów przemysłowych do zastosowań w ekologicznej eksploatacji maszyn. Radom, 2016.
23. Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 25 czerwca 2021 roku, Dz.U. 2021, poz. 1475.
24. Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 11 października 2019 r., Dz.U. 2148.
25. Łebkowska M.: Stan i perspektywy rozwoju metod badań toksyczności i biodegradacji. *Biotechnologia*, 1992, 1 (16), 39–46.

26. Klimkowicz-Pawlas A.: Środowiskowe i zdrowotne skutki zanieczyszczenia gleb oraz metody przeciwdziałania. *Studia i Raporty IUNG-PIB*, 2021, 66/22, 91–116.
27. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi, *Dz.U.* 2016, poz. 1395.
28. Lv Y. i inni: A comprehensive review of recent and perspective technologies and challenges for the remediation of oil-contaminated sites. *Energy Reports*, 2022, 8, 7976–7988.
29. Wu Y. i inni: Water conditions and arbuscular mycorrhizal symbiosis affect the phytoremediation of petroleum-contaminated soil by *Phragmites australis*. *Environmental Technology & Innovation*, 2023, 32, 103437.
30. Gałązka A.: Zanieczyszczenia gleb substancjami ropopochodnymi z uwzględnieniem biologicznych metod ich oczyszczenia. *Kosmos Problemy Nauk Biologicznych*, 2015, 64, 145–164.
31. Amabye T.G. i inni: Life cycle assessment of bioslurry and bioelectrochemical processes for sustainable remediation of soil polluted with petroleum hydrocarbons: An experimental study. *Sustainable Production and Consumption*, 2023, 36, 416–424.
32. Diefenbach T. i inni: Laccase-mediated degradation of petroleum hydrocarbons in historically contaminated soil. *Chemosphere*, 2024, 348, 140733.
33. Steliga T. i inni: Ocena składu zanieczyszczeń gleb skażonych TPH i WWA pod kątem opracowania technologii ich bioremediacji. *Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*, 2017, 978-83-65649-20-1.
34. Radwan K. i inni: Efekty środowiskowe usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych. *Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza*, 2012, 3, 83–96.
35. Rakowska J.: Wpływ środowiska na zachowanie się substancji ropopochodnych w gruncie. Usuwanie substancji ropopochodnych z dróg i gruntów, Rozdział 4, 20–22, *Centrum Naukowo-Badawcze Ochrony Przeciwpożarowej im. Józefa Tuliszkowskiego, Państwowy Instytut Badawczy Józefów 2012 r.*, ISBN 978-83-61520-53-5.
36. Pietraszek E. i inni: Oddziaływanie ropopochodnych na ludzi i środowiska, Usuwanie substancji ropopochodnych z dróg i gruntów, Rozdział 5, 23–36, *Centrum Naukowo-Badawcze Ochrony Przeciwpożarowej im. Józefa Tuliszkowskiego, Państwowy Instytut Badawczy Józefów 2012 r.*, ISBN 978-83-61520-53-5.
37. Klimiuk E., Łebkowska M.: *Biotechnologia w ochronie środowiska*. WN PWN, Warszawa, 2003.
38. Badura X.: Profil zawartości WWA w eksploatowanych olejach smarowych i spalinach emitowanych z pojazdów z silnikiem benzynowym. *Nafta – Gaz*, 2016, 8, 666–670.

4. Ekologiczne i prawne uwarunkowania stosowania środków smarowych w leśnictwie

4.1. Działania UE i krajowa polityka w obszarze ochrony lasów

Początek polityki ochrony lasów i zrównoważonej gospodarki leśnej datowany jest na rok 1992, kiedy w Rio de Janeiro odbyła się Konferencja Narodów Zjednoczonych „Środowisko i Rozwój”. Podpisano wówczas m.in. Deklarację zasad dotyczących zarządzenia, zachowania i ekorozwoju wszystkich typów lasów oraz Agendę 21 zawierającą zalecenia i wytyczne dotyczące wdrażania zasad zrównoważonego rozwoju [1]. W agendzie wyznaczono 17 celów dotyczących działań ukierunkowanych na poprawę jakości życia i ludzi oraz stanu środowiska przyrodniczego. Cel nr 15 wskazuje na „ochronę, przywrócenie oraz promowanie zrównoważonego użytkowania ekosystemów lądowych, zrównoważonego gospodarowania lasami, zwalczanie pustynnienia, powstrzymywanie i odwracanie procesu degradacji gleby oraz powstrzymanie utraty różnorodności biologicznej”. Państwa, które zaakceptowały ustalenia, zobowiązały się m.in. do utrzymywania możliwości odtwarzania się zasobów naturalnych w lasach oraz użytkowania lasów w sposób ograniczający uciążliwość dla środowiska, utrzymujący ich różnorodność biologiczną i zapewniający bezpieczeństwo ekologiczne społeczeństwu. Użytkowanie lasów odnosi się przede wszystkim do pozyskiwania surowców (głównie drewna) oraz do korzystania z usług niematerialnych świadczonych przez lasy. Obie działalności mogą mieć szkodliwy wpływ na środowisko. W myśl zasady zrównoważonego rozwoju należy tak gospodarować zasobami, w tym lasami, aby mogły z nich korzystać przyszłe pokolenia [2].

Unia Europejska nie prowadzi wspólnej polityki leśnej. Działania w tym obszarze pozostają w kompetencji państw członkowskich. Rola UE ogranicza się do wspierania i koordynowania przedsięwzięć mających znaczący wpływ na lasy w krajach UE. Polegają one głównie na monitorowaniu i składaniu sprawozdań dotyczących stanu lasów oraz przewidywaniu tendencji i proponowaniu rozwiązań pojawiających się wyzwań. Decydującą rolę w kształtowaniu polityki leśnej poszczególnych państw członkowskich odgrywają programy i dokumenty przyjmowane na szczeblu krajów członkowskich.

Efektem działań Unii Europejskiej podjętych w ostatnim czasie oraz bezpośrednio związanych z polityką leśną jest opublikowanie w 2013 roku „Nowej strategii leśnej UE na rzecz lasów i sektora leśno-drzewnego” oraz przyjęcie w 2021 r. zastępującej ją „Nowej strategii leśnej UE 2023”. Strategia leśna 2023 stanowi część Europejskiego Zielonego Ładu oraz strategii na rzecz bioróżnorodności 2030. Jest

odpowiedzią na obserwowane od lat pogarszanie się stanu środowiska przyrodniczego i utracie różnorodności biologicznej [3].

Nowa strategia leśna UE ma na celu wykorzystanie potencjału lasów dla przyszłych pokoleń. Uznaje wkład leśników oraz wszelkich działań związanych z gospodarką leśną w osiągnięcie do 2050 r. zrównoważonej i neutralnej dla klimatu gospodarki, przy jednoczesnym zapewnieniu odtwarzania, odporności i odpowiedniej ochrony wszystkich ekosystemów.

Ramy polityki leśnej określone w strategii mają na celu m.in. zapewnienie zdrowych, zróżnicowanych i odpornych lasów, wspierają zrównoważoną biogospodarkę leśną funkcjonującą wg najbardziej zrównoważonych praktyk biogospodarki opartej na drewnie. Pozyskiwanie drewna powinno odbywać się w sposób zrównoważony, wykorzystujący praktyki gospodarki leśnej, narzędzia i procesy produkcyjne niewykazujące negatywnego wpływu na różnorodność biologiczną. Z uwagi na współzależność lasów i gleby szczególną uwagę zwrócono na dbałość o ochronę właściwości gleby i ograniczenie stosowania maszyn powodujących negatywne skutki dla środowiska [4].

W celu zwiększenia odporności i zdolności przystosowawczych lasów zalecane jest zwiększenie ochrony i odbudowy bioróżnorodności lasów oraz przyjęcie praktyki gospodarki leśnej sprzyjające bioróżnorodności. Promowane jest usprawnienie monitorowania stanu lasów. W strategii zapowiedziano wzmocnienie ram zrównoważonej gospodarki leśnej, w szczególności w odniesieniu do kryteriów dotyczących zdrowia ekosystemu, różnorodności biologicznej i zmiany klimatu. Ramy powinny stanowić bardziej szczegółowe narzędzie monitorowania lasów. W tym celu zapowiedziano opracowanie dodatkowych wskaźników zrównoważonej gospodarki leśnej, uwzględniających różnorodność biologiczną lasów, oraz wytycznych dotyczących leśnictwa bliskiego naturze. Zaproponowano również opracowanie dobrowolnego systemu certyfikacji „blisko natury”, potwierdzającego stosowanie w lasach praktyk gospodarki leśnej najbardziej sprzyjających zachowaniu i odbudowie różnorodności biologicznej, a stanowiącego rodzaj unijnego znaku jakości [4].

Na poziomie europejskim polityka leśna kształtowana jest również w ramach procesu Forest Europe, ogólnoeuropejskiego procesu politycznego na rzecz zrównoważonego zarządzania lasami kontynentu, zapoczątkowanego w 1990 r. jako Ministerialny Proces Ochrony Lasów w Europie. Skupia on 46 państw członkowskich i Unię Europejską. Na kolejnych konferencjach ministerialnych opracowywane są wspólne strategie oraz przyjmowane są międzynarodowe porozumienia w zakresie ochrony i zrównoważonego zarządzania lasami. Podkreślają one m.in. wzmocnianie wspólnych działań na rzecz trwałej i zrównoważonej gospodarki leśnej oraz ochronę i wzmocnianie leśnej różnorodności biologicznej. Wskazują na

znaczenie sektora leśnego w „zielonej gospodarce”, wzmocnienie produkcyjnych funkcji lasów oraz poprawę standardów prowadzenia gospodarki leśnej [5].

Regulacje dotyczące polityki leśnej zawarte są również w ramach innych polityk sektorowych, przede wszystkim polityki dotyczącej rozwoju terenów wiejskich (lasy jako czynnik rozwoju obszarów wiejskich, promowanie innowacyjnych technologii w gospodarstwach i zrównoważonego zarządzania lasami), ochrony środowiska i zachowania różnorodności biologicznej (leśnictwo jako miejsce zapewniające wymierną poprawę stanu ochrony siedlisk, sieć Natura 2000), polityki klimatycznej i energetycznej (minimalizowanie zagrożeń i strat w lasach wskutek zmian klimatycznych).

Cele i priorytety polityki leśnej w Polsce zostały zawarte w dokumencie „Polityka leśna państwa”, opracowanym przez Ministerstwo Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa w 1997 r. [6]. Jako nadrzędne cele polityki leśnej wskazano kompleksową ochronę i zapewnienie wielofunkcyjności lasów. Wśród priorytetów uwzględniono m.in. zachowanie, ochronę, przywracanie i odpowiednie wzmocnianie różnorodności biologicznej oraz utrzymanie i poprawę środowiskowych funkcji lasu. W dokumencie wyznaczono działania podejmowane w obszarze gospodarki leśnej mające na celu poprawę stanu i ochronę lasów. Są to m.in. ograniczenie stosowania substancji chemicznych, regulowanie form i intensywności użytkowania zasobów leśnych, tj. pozyskiwania drewna i użytków niedrzewnych oraz świadczenia przez las funkcji ochronnych i socjalnych tak, by czynności te nie mogły zagrozić trwałości lasów i nie wpływały negatywnie na stan drzewostanów. Zaznaczono, że warunkiem efektywności wskazanych działań jest jak najmniejsze zanieczyszczanie lasów substancjami chemicznymi i fizycznymi. Jako kierunki działań wzmocniających funkcje lasów wskazano m.in. poszukiwanie oraz wypracowanie nowych form użytkowania leśnych zasobów z równoczesnym przestrzeganiem zasad zrównoważonego rozwoju.

Ponadto problematyka leśna jest obecna w polskich dokumentach strategicznych dotyczących ochrony środowiska, ochrony różnorodności biologicznej, rolnictwa i innych. Podkreślane jest w nich zwiększenie roli lasów i gospodarki leśnej, ochrona i wzmocnianie różnorodności biologicznej, ochrona wód i gleb [7].

Od 1991 roku obowiązuje w Polsce Ustawa o lasach [8]. Ustawa określa m.in. zasady ochrony i powiększania zasobów leśnych oraz zasady gospodarki leśnej w powiązaniu z innymi elementami środowiska. W obowiązującej od 09.04.2024 r. znowelizowanej wersji ustawy przyjęto, że gospodarka leśna obejmuje m.in. działalność leśną związaną z pozyskiwaniem drewna. Gospodarki leśnej dotyczy rozdział 2 ustawy. Przedstawiono w nim cele prowadzenia trwale zrównoważonej gospodarki leśnej, czyli zachowania równowagi przyrodniczej w lasach oraz ich ochrony. Uwzględnione jest przy tym zachowanie różnorodności przyrodniczej oraz ochrona gleb i terenów szczególnie narażonych na zanieczyszczenie.

Wśród zasad prowadzenia gospodarki leśnej uwzględniono powszechną ochronę lasów, trwałości utrzymania lasów oraz ciągłości i zrównoważonego wykorzystania wszystkich funkcji lasów. W celu zapewnienia powszechnej ochrony lasów ich właściciele są obowiązani do kształtowania równowagi w ekosystemach leśnych.

Podobnie jak w przypadku unijnych aktów prawnych, w Polsce funkcjonują inne ustawy z obszarów bezpośrednio związanych z lasami. Są to m.in. ustawa z 3 lutego 1995 r. o ochronie gruntów rolnych i leśnych oraz ustawa z 16 kwietnia 2004 r. o ochronie przyrody, które określają cele, zasady i formy ochrony przyrody, w tym lasów. Ukierunkowane są one na zrównoważone użytkowanie zasobów leśnych.

Problem stosowania olejów w maszynach i urządzeniach leśnych został podniesiony w „Polityce leśnej państwa”, przyjętym w 1997 r. W rozdziale III dokumentu, dotyczącym celów i priorytetów polityki leśnej, w pkt. 5 dotyczącym działań mających na celu poprawę „stanu i ochronę lasów tak, by mogły one w lepszym stopniu i szerszym zakresie spełniać różnorodne funkcje” zaproponowano „ograniczenie do niezbędnych potrzeb stosowania substancji chemicznych (pestycydów, nawozów mineralnych, olei mineralnych i in.) [6]. W 2016 roku Dyrektor Generalny Lasów Państwowych wydał decyzję nr 499 w sprawie jednolitych wzorów dokumentów i postępowań dotyczących zamawiania usług leśnych z zakresu gospodarki leśnej. Zawierał on zapis nakazujący wykonawcom stosowanie olejów biodegradowalnych [9]. Obecnie obowiązująca Decyzja nr 163 z dnia 21 września 2023 r. nakazuje stosowanie Opisu standardów technologii wykonawstwa prac leśnych, wprowadzonego Decyzją nr 161 z dnia 12 września 2023 r. Załącznik nr 3 do specyfikacji warunków zamówień dotyczy opisu standardu technologii wykonawstwa prac leśnych, dział I obejmuje pozyskanie drewna. Stwierdzono w nim, że prace przy pozyskaniu i zrywce drewna powinny być prowadzone z zachowaniem ograniczeń wynikających z zasad ochrony przyrody oraz wymogu minimalizacji uszkodzeń w środowisku leśnym [10, 11].

4.2. Dyrektywy i rozporządzenia UE dotyczące środków smarowych

Unia Europejska (UE) ustanowiła kompleksowe ramy dyrektyw i przepisów regulujących produkcję, stosowanie i utylizację środków smarowych (tab. 1). Mają one na celu zapewnienie wysokich standardów ochrony środowiska, zdrowia publicznego i bezpieczeństwa w państwach członkowskich. Dyrektywy, po przyjęciu na szczeblu UE, są przekształcane do aktów prawa państw członkowskich w wyznaczonym czasie. Rozporządzenia stosowane są bezpośrednio we wszystkich państwach członkowskich bez konieczności wdrażania do prawa krajowego.

Tabela 1. Najważniejsze dyrektywy i przepisy dotyczących środków smarowych w UE

Lp.	Nazwa dyrektywy/rozporządzenia	Data wprowadzenia	Charakterystyka
1	Dyrektywa ramowa w sprawie odpadów 2008/98/WE zastępuje Dyrektywę 75/439/EEC	19 listopada 2008	Ustanawia ramy prawne dotyczące postępowania z odpadami, promując recykling i odzysk
2	Dyrektywa w sprawie bezpieczeństwa i ochrony zdrowia 2004/37/WE	29 kwietnia 2004, poprawka wprowadzona 16 stycznia 2019	Obejmuje ochronę pracowników przed ryzykiem związanym z narażeniem na czynniki rakotwórcze lub mutagenne
3	Dyrektywa w sprawie ochrony wód gruntowych przed zanieczyszczeniami i pogorszeniem jakości wód gruntowych 2006/118/WE	12 grudnia 2006	Zajmuje się ochroną wód gruntowych przed zanieczyszczeniem i degradacją ich jakości
4	Dyrektywa w sprawie emisji przemysłowych 2010/75/EU (IED)	24 listopada 2010	Ma na celu zapobieganie i kontrolę zanieczyszczeń pochodzących z działalności przemysłowej
5	Dyrektywa w sprawie odnawialnych źródeł energii 2018/2001/EU	11 grudnia 2018	Promuje wykorzystanie odnawialnych źródeł energii, ustalając cele dotyczące udziału OZE w miksie energetycznym
6	Rozporządzenie REACH (WE) nr 1907/2006	18 grudnia 2006	Reguluje rejestrację, ocenę, udzielanie zezwoleń oraz ograniczanie stosowania chemikaliów w UE
7	Rozporządzenie w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania chemikaliów (WE) nr 1272/2008	16 grudnia 2008	Ustala zasady klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji chemicznych i mieszanin
8	Rozporządzenie (UE) nr 1386/2013	20 listopada 2013	Ustanawia program działań w zakresie ochrony środowiska na lata 2014–2020
9	Rozporządzenie w sprawie dobrowolnego udziału organizacji w systemie ekzarządzania i audytu we Wspólnocie (WE) nr 1221/2009	25 listopada 2009	Ustanawia zasady systemu zarządzania środowiskowego EMAS

Dyrektywa ramowa w sprawie odpadów 2008/98/EC

Ustanawia zasady zarządzania odpadami w UE, w tym również zużytymi środkami smarowymi. Obejmuje wszystkie rodzaje odpadów, ze szczególnym uwzględnieniem przepisów dotyczących odpadów niebezpiecznych, takich jak zużyte środki smarowe. Wskazuje priorytetowe traktowanie zapobiegania powstawaniu odpadów, ich ponownego użycia, recyklingu i odzysku przed unieszkodliwianiem (producenci są zobowiązani do zarządzania całym cyklem życia swoich produktów, w tym ich utylizacją). Wprowadza wymóg selektywnej zbiórki odpadów niebezpiecznych w celu ułatwienia recyklingu i bezpiecznej utylizacji. Promuje recykling i odzyskiwanie zużytych środków smarowych, zmniejszając negatywny wpływ na środowisko i zużycie zasobów. Zachęca producentów do projektowania środków smarowych z myślą o ich przyszłym zagospodarowaniu po zakończeniu eksploatacji [12].

Dyrektywa w sprawie bezpieczeństwa i ochrony zdrowia 2004/37/WE

Dyrektywa 2004/37/WE, dotycząca ochrony pracowników przed ryzykiem związanym z narażeniem na czynniki rakotwórcze lub mutagenne w miejscu pracy, obejmuje szeroki wachlarz substancji chemicznych, które mogą negatywnie wpływać na zdrowie pracowników. Środki smarowe, mogące zawierać składniki rakotwórcze lub mutagenne, podlegają przepisom tej dyrektywy. Pracodawcy są zobowiązani do dokładnej oceny ryzyka związanego z narażeniem na działanie środków smarowych, identyfikacji potencjalnych zagrożeń oraz podjęcia działań w celu ich minimalizacji. W miejscach, gdzie stosuje się środki smarowe, pracodawcy powinni wdrożyć procedury pracy ograniczające narażenie na działanie tych produktów do najniższego możliwego poziomu technicznie osiągalnego. Może to obejmować m.in. stosowanie zamkniętych systemów smarowania oraz wybór mniej szkodliwych alternatyw. Pracownicy narażeni na działanie środków smarowych zawierających substancje rakotwórcze lub mutagenne powinni być objęci regularnym monitorowaniem zdrowia, aby wcześniej wykryć ewentualne negatywne skutki zdrowotne. Dyrektywa 2004/37/WE jest regularnie aktualizowana, aby uwzględniać nowe badania naukowe i zmieniające się standardy w zakresie ochrony zdrowia i bezpieczeństwa pracy. Lista substancji rakotwórczych i mutagennych może być rozszerzana, a limity narażenia mogą być zaostrzane, co wpływa na sposób zarządzania środkami smarowymi w miejscu pracy. Dyrektywa ma na celu zapewnienie, że wszystkie substancje chemiczne, w tym środki smarowe, są używane w sposób bezpieczny dla pracowników, minimalizując ryzyko narażenia na czynniki rakotwórcze i mutagenne [13].

Dyrektywa w sprawie wód gruntowych 2006/118/WE

Dyrektywa 2006/118/WE dotycząca ochrony wód gruntowych przed zanieczyszczeniem i pogorszeniem jakości ma na celu ochronę wód gruntowych przed chemicznymi zanieczyszczeniami, w tym substancjami obecnymi w środkach smarowych. Dyrektywa ma za zadanie zapobieganie i ograniczanie zanieczyszczeń wód gruntowych. Środki smarowe, które mogą zawierać szkodliwe składniki, muszą być stosowane w sposób zapobiegający ich przedostawaniu się do wód gruntowych. Użytkownicy takich środków smarowych muszą przeprowadzać ocenę ryzyka związaną z potencjalnym zanieczyszczeniem wód gruntowych. Powinni identyfikować wszelkie możliwe źródła zanieczyszczeń i podejmować działania mające na celu ich minimalizację, m.in. poprzez stosowanie technologii ograniczających, a nawet redukujących ryzyko wycieków i emisji środków smarowych do środowiska. Dyrektywa wymaga regularnego monitorowania jakości wód gruntowych w celu wykrywania ewentualnych zanieczyszczeń oraz oceny ich wpływu na środowisko. Ma to na celu wczesne wykrycie zanieczyszczeń i zapobieganie ich dalszemu rozprzestrzenianiu. Przedsiębiorstwa muszą prowadzić dokumentację dotyczącą stosowania środków smarowych i ich potencjalnego wpływu na wody gruntowe. Wdrożenie przepisów dyrektywy do prawa krajowego gwarantuje, że wszystkie działania przemysłowe i gospodarcze, w tym stosowanie środków smarowych są prowadzone zgodnie z przepisami dotyczącymi ochrony wód gruntowych. Zapewnia także, że wszelkie substancje chemiczne, w tym środki smarowe, są użytkowane i zarządzane w sposób minimalizujący ryzyko zanieczyszczenia wód gruntowych, chroniąc tym samym zdrowie ludzi i ekosystemy. Dyrektywa jest regularnie aktualizowana w celu uwzględnienia nowych badań naukowych i zmieniających się standardów ochrony środowiska. Obejmuje to m.in. wprowadzenie nowych limitów stężeń dla substancji chemicznych obecnych w środkach smarowych [14].

Dyrektywa w sprawie emisji przemysłowych 2010/75/EU (IED)

Dyrektywa IED ma na celu ograniczenie szkodliwych emisji przemysłowych w całej UE, w tym emisji pochodzących z zakładów produkujących lub stosujących środki smarowe. Dotyczy dużych instalacji przemysłowych, w tym zakładów produkujących środki smarowe i obiektów wykorzystujących znaczne ilości środków smarowych. Określa limity emisji do powietrza, wody i gleby. Instalacje przemysłowe muszą uzyskać pozwolenia, które określają limity emisji i wymagania dotyczące monitorowania. Wdrożenie dyrektywy zapewnia, że produkcja i stosowanie środków smarowych w zakładach przemysłowych minimalizuje zanieczyszczenie środowiska. Promuje przyjęcie czystszych i bardziej wydajnych technologii produkcji [15].

Dyrektywa w sprawie odnawialnych źródeł energii 2018/2001/EU

Promuje wykorzystanie odnawialnych źródeł energii i ustanawia wiążące cele w zakresie energii odnawialnej dla UE. Obejmuje przepisy dotyczące stosowania biosmarów i innych odnawialnych alternatyw dla tradycyjnych ropopochodnych środków smarowych. Zachęca do rozwoju i stosowania środków smarowych wytworzonych z komponentów odnawialnych. Ustanawia kryteria zrównoważonego rozwoju dla bioproduktów, aby zapewnić, że przynoszą one rzeczywiste korzyści dla środowiska. Wspiera przejście na biosmary, zmniejszając zależność od paliw kopalnych i obniżając wpływ na środowisko. Zachęca do innowacji w rozwoju wysokowydajnych odnawialnych środków smarowych [16].

Rozporządzenie REACH (WE) nr 1907/2006

Rozporządzenie REACH (dotyczące rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i ograniczeń w zakresie chemikaliów) ma na celu ochronę zdrowia ludzkiego i środowiska przed zagrożeniami związanymi z chemikaliami. Obejmuje wszystkie substancje chemiczne produkowane, importowane lub używane w UE, w tym stosowane jako komponenty środków smarowych. Przedsiębiorstwa muszą rejestrować substancje stosowane w wytwarzanych produktach w Europejskiej Agencji Chemikaliów (ECHA), dostarczając informacje o ich właściwościach, zastosowaniach i bezpiecznym użytkowaniu. ECHA analizuje zarejestrowane informacje, aby ocenić ryzyko i zapewnić zgodność z normami bezpieczeństwa. Substancje szczególnie niebezpieczne (SVHC), takie jak rakotwórcze czy zaburzające gospodarkę hormonalną, wymagają specjalnego zezwolenia na stosowanie. Niektóre niebezpieczne substancje mogą być ograniczone lub zakazane, jeśli stanowią znaczne ryzyko. Rozporządzenie zachęca do stosowania składników, które są zrównoważone i przyjazne dla środowiska [17].

Rozporządzenie w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania chemikaliów (WE) nr 1272/2008 (CLP)

Rozporządzenie zapewnia, że zagrożenia związane z chemikaliami są wyraźnie przekazywane pracownikom i konsumentom poprzez odpowiednią klasyfikację, oznakowanie i pakowanie. Dotyczy wszystkich substancji i mieszanin chemicznych, w tym środków smarowych. Muszą one być klasyfikowane w oparciu o ich zagrożenia dla zdrowia, środowiska i zagrożenia fizyczne. Etykiety muszą zawierać piktogramy zagrożeń, hasła ostrzegawcze, zwroty wskazujące zarówno rodzaj zagrożenia, jak i środki ostrożności. Opakowanie musi być bezpieczne i odpowiednie, aby zapobiec wyciekom lub zanieczyszczeniu. Rozporządzenie zwiększa bezpieczeństwo stosowania środków smarowych poprzez dostarczanie jasnych informacji na temat potencjalnych zagrożeń i bezpiecznych praktyk postępowania. Pomaga zapobiegać zanieczyszczeniu środowiska poprzez odpowiednie pakowanie i etykietowanie [18].

Rozporządzenie (UE) nr 1386/2013

Rozporządzenie nie odnosi się bezpośrednio do środków smarowych. Jego cele i wytyczne dotyczą ochrony środowiska, zrównoważonego zarządzania zasobami oraz minimalizacji zanieczyszczeń, przez co mogą mieć pośredni wpływ na stosowanie środków smarowych w leśnictwie. Rozporządzenie ustanowiło ogólnounijnny program działań na rzecz środowiska na okres do 2020 r., znany jako 7. Program działań w zakresie środowiska (7. EAP). Jego celem było promowanie zrównoważonego rozwoju oraz poprawa stanu środowiska w Unii Europejskiej. 15 grudnia 2022 r. w zastępstwie za ten program ustanowiono Program Działań na rzecz Środowiska (8. EAP), który został formalnie przyjęty rozporządzeniem (UE) 2022/2232. Rozporządzenie określa ramy dla polityki środowiskowej Unii Europejskiej do 2030 roku. Praktyczne działania w ramach 8. EAP, związane z używaniem środków smarowych, mogą obejmować wprowadzenie zasad zrównoważonej produkcji i stosowania, które minimalizują ich wpływ na środowisko, promowanie recyklingu i właściwej utylizacji zużytych środków smarowych w ramach gospodarki o obiegu zamkniętym, stymulowanie badań i rozwoju ekologicznych zamienników środków smarowych na bazie biodegradowalnych materiałów [19].

Rozporządzenie (WE) Nr 1221/2009

Rozporządzenie dotyczy systemu system ekzarządzania i audytu EMAS. Jest inicjatywą Unii Europejskiej, która umożliwia przedsiębiorstwom i organizacjom podejmowanie działań mających na celu poprawę ich wydajności środowiskowej i zmniejszenie negatywnego wpływu na środowisko. EMAS ma na celu umożliwienie organizacjom osiągnięcie doskonałości w zarządzaniu środowiskiem poprzez rozwój systemów ekzarządzania, audytów środowiskowych i ciągłej poprawy działań na rzecz ochrony środowiska. EMAS jest przeznaczony dla różnych rodzajów przedsiębiorstw i organizacji, włączając w to przedsiębiorstwa prywatne, sektor publiczny, organizacje non-profit, a także instytucje publiczne. Organizacje wdrażają systemy zarządzania środowiskowego, które obejmują procedury, praktyki i cele dotyczące ochrony środowiska. Regularne audyty środowiskowe są przeprowadzane w celu oceny zgodności z wymaganiami prawnymi i identyfikacji obszarów, w których można wprowadzić ulepszenia. Organizacje muszą publikować coroczne oświadczenia środowiskowe, które informują o ich wynikach w dziedzinie ochrony środowiska oraz o podejmowanych działaniach na rzecz poprawy. EMAS wymaga, aby organizacje stale doskonaliły swoje działania na rzecz ochrony środowiska, uwzględniając nowe technologie i najlepsze praktyki. EMAS przyczynia się do zmniejszenia negatywnego wpływu działalności gospodarczej na środowisko poprzez promowanie skutecznych systemów zarządzania środowiskowego i audytów [20].

Podsumowując, Unia Europejska ustanowiła obszerny system regulacji dotyczący produkcji, użytkowania i utylizacji środków smarowych, zapewniając, że spełniają one wysokie standardy ochrony środowiska i bezpieczeństwa. Kluczowe przepisy, takie jak: REACH, CLP i dyrektywa ramowa w sprawie odpadów, wraz ze szczegółowymi dyrektywami, takimi jak Dyrektywa IED i ELV, zapewniają kompleksowe wytyczne dotyczące zarządzania wpływem środków smarowych na środowisko. Przepisy te promują stosowanie bezpieczniejszych i bardziej zrównoważonych materiałów, zachęcają do recyklingu i odzysku oraz zapewniają odpowiednie postępowanie z odpadami środków smarowych, wspierając bardziej zrównoważony i ekologiczny przemysł środków smarowych.

4.3. Przepisy krajowe dla sektora naftowego dotyczące ochrony środowiska

Normy krajowe dotyczące ochrony środowiska dla sektora naftowego obejmują szereg kluczowych aktów prawnych oraz inicjatyw, które mają na celu minimalizację negatywnego wpływu działalności tego sektora na środowisko naturalne (tab. 2).

Tabela 2. Wybrane przepisy sektora naftowego związane z ochroną środowiska

Lp.	Nazwa	Data wprowadzenia	Krótki opis
1	Ustawa Prawo ochrony środowiska	27 lipca 2001	Reguluje zasady ochrony środowiska oraz obowiązki organów administracji publicznej i przedsiębiorców
2	Ustawa o odpadach	14 stycznia 2012	Określa zasady gospodarki odpadami, w tym zapobieganie powstawaniu odpadów i ich minimalizację
3	Ustawa o zapobieganiu szkodom w środowisku i ich naprawie	13 kwietnia 2007	Wprowadza zasady odpowiedzialności za szkody w środowisku oraz ich naprawę
4	Ustawa o odpowiedzialności finansowej	10 października 2014	Określa zasady odpowiedzialności finansowej za szkody wyrządzone w środowisku
5	Ustawa o krajowym systemie ekozarządzania i audytu	15 lipca 2011	Reguluje funkcjonowanie system Ekozarządzania i Audytu EMAS
6	Norma ISO 14001 Systemy zarządzania środowiskowego	1 września 1996	Norma określająca wymagania dotyczące systemów zarządzania środowiskowego

Ustawa Prawo ochrony środowiska

Ustawa Prawo ochrony środowiska w Polsce jest kluczowym aktem prawnym regulującym kwestie związane z ochroną środowiska naturalnego. Ustawa obejmuje szeroki zakres zagadnień związanych z ochroną środowiska, w tym emisje zanieczyszczeń do powietrza, gospodarkę wodno-ściekową, gospodarkę odpadami oraz ochronę gleby i wód gruntowych. Głównym celem ustawy jest zapewnienie trwałego i zrównoważonego rozwoju oraz ochrona środowiska naturalnego przed negatywnymi skutkami działalności człowieka. Ustawa określa zasady działania w zakresie ochrony środowiska, w tym zasady prewencji, zapobiegania zanieczyszczeniom, naprawy szkód środowiskowych oraz odpowiedzialności za szkody w środowisku. Ustawa nakłada szereg obowiązków na różne podmioty, w tym na przedsiębiorstwa, administrację publiczną, samorządy lokalne oraz obywateli, w celu zapewnienia ochrony środowiska. Ustawa określa instrumenty prawne, które mają być stosowane w celu realizacji celów ochrony środowiska, w tym m.in. pozwolenia zintegrowanego, plany gospodarki wodnej, plany zarządzania ryzykiem powodziowym. Ustawa przewiduje kary i sankcje za naruszenie jej postanowień, w tym grzywny finansowe, kary pieniężne oraz inne środki zaradcze mające na celu przywrócenie stanu środowiska do poprzedniego stanu lub minimalizację szkód. Ustawa Prawo ochrony środowiska w Polsce jest istotnym narzędziem regulacyjnym mającym na celu ochronę i zachowanie środowiska naturalnego dla przyszłych pokoleń. Jej przepisy stanowią podstawę dla działań podejmowanych na rzecz ochrony środowiska zarówno na szczeblu krajowym, jak i lokalnym. [21].

Ustawa o odpadach

Ustawa o odpadach jest kluczowym aktem prawnym regulującym gospodarkę odpadami na terenie kraju. Precyzyjnie określa, co rozumie się przez odpady oraz kategorie odpadów, obejmujące zarówno odpady komunalne, przemysłowe, jak i niebezpieczne. Reguluje również zasady postępowania z odpadami, w tym ich zbiorę, transport, przetwarzanie, recykling i utylizację. Ustawa wprowadza hierarchię postępowania z odpadami, której priorytetem jest zapobieganie powstawaniu odpadów, ponowne wykorzystanie, recykling oraz inne formy odzysku, zanim przystąpi się do utylizacji. Ustawa nakłada szereg obowiązków na różne podmioty, w tym na producentów, przedsiębiorców, samorządy, a także na osoby fizyczne, w celu zapewnienia właściwego postępowania z odpadami i minimalizacji negatywnego wpływu na środowisko. Ustawa wprowadza systemy gospodarki odpadami. Przewiduje mechanizmy kontroli i nadzoru nad postępowaniem z odpadami, w tym inspekcje środowiskowe oraz wymogi raportowania i monitorowania generowanych odpadów. Ustawa przewiduje kary i sankcje za naruszenie jej postanowień, w tym grzywny finansowe, kary pieniężne oraz inne środki zaradcze

mające na celu egzekwowanie przestrzegania przepisów dotyczących gospodarki odpadami. Ustawa o odpadach w Polsce ma na celu zapewnienie skutecznej ochrony środowiska poprzez właściwe zarządzanie odpadami oraz promowanie zrównoważonego rozwoju. Jej przepisy stanowią podstawę dla działań podejmowanych przez różne podmioty w celu minimalizacji ilości i negatywnego wpływu odpadów na środowisko naturalne [22].

Ustawa o zapobieganiu szkodom w środowisku i ich naprawie

Ustawa o zapobieganiu szkodom w środowisku i ich naprawie jest kluczowym aktem prawnym regulującym kwestie związane z minimalizacją szkód środowiskowych oraz naprawą i rekultywacją terenów dotkniętych takimi szkodami. Ustawa ma na celu zapobieganie powstawaniu szkód w środowisku oraz ustalenie zasad i procedur postępowania w przypadku wystąpienia szkód, w tym naprawy i rekultywacji terenów. Ustawa określa definicje szkód środowiskowych oraz zakres odpowiedzialności za ich powstanie, obejmując m.in. szkody wodne, powietrzne, glebowe oraz inne formy szkód w środowisku. Ustawa nakłada szereg obowiązków na różne podmioty, w tym na przedsiębiorstwa, instytucje publiczne, samorządy oraz inne podmioty, w celu zapobiegania powstawaniu szkód w środowisku i podejmowania działań naprawczych w razie ich wystąpienia. Ustawa określa procedury postępowania w przypadku wystąpienia szkód w środowisku, w tym obowiązek zgłaszania szkód właściwym organom administracji oraz prowadzenia postępowań administracyjnych w celu ustalenia odpowiedzialności za szkody. Ustawa określa zasady naprawy i rekultywacji terenów dotkniętych szkodami środowiskowymi, w tym obowiązki podejmowania działań naprawczych przez podmioty odpowiedzialne za szkody [23].

Ustawa o odpowiedzialności finansowej

Ustawa reguluje kwestie związane z odpowiedzialnością finansową za szkody środowiskowe. Ma na celu zapewnienie skutecznego systemu zabezpieczenia finansowego na wypadek wystąpienia szkód w środowisku oraz umożliwienie szybkiej naprawy i rekultywacji terenów dotkniętych takimi szkodami. Jej przepisy stanowią podstawę dla działań podejmowanych przez różne podmioty w celu minimalizacji ryzyka i konsekwencji szkód środowiskowych. Ustawa precyzyjnie określa, co należy rozumieć przez szkody środowiskowe oraz zakres odpowiedzialności finansowej za ich powstanie, obejmując szkody w wodach, powietrzu, glebie oraz inne formy szkód w środowisku. Ustawa wskazuje podmioty, które mogą być objęte odpowiedzialnością finansową za szkody środowiskowe. Są to m.in. przedsiębiorstwa, instytucje publiczne, samorządy oraz inne podmioty prowadzące działalność mogącą powodować szkody w środowisku. Ustawa nakłada obowiązek ubezpieczenia odpowiedzialności finansowej za szkody w środowisku dla

określonych rodzajów działalności gospodarczej, co ma na celu zapewnienie środków finansowych na pokrycie kosztów naprawy i rekultywacji terenów w przypadku wystąpienia szkód. Przewiduje również mechanizmy nadzoru i kontroli nad wdrażaniem określonych zasad, w tym inspekcje środowiskowe oraz wymogi raportowania i monitorowania działań podejmowanych przez podmioty objęte odpowiedzialnością finansową [24].

Ustawa o krajowym systemie ekzarządzania i audytu EMAS

Ustawa reguluje funkcjonowanie systemu zarządzania środowiskowego EMAS (Eco-Management and Audit Scheme) w Polsce. System został wprowadzony przez Unię Europejską w celu wspierania działań przedsiębiorstw i organizacji z różnych sektorów gospodarki, związanych z poprawą wydajności środowiskowej oraz promowania zrównoważonego rozwoju. Uczestnictwo w systemie jest dobrowolne. Przedsiębiorstwa przystępujące do systemu muszą opracować politykę środowiskową, cele i programy działania mające na celu ciągłe poprawianie ich wydajności środowiskowej. System jest regularnie audytowany przez niezależne jednostki audytorskie. System EMAS promuje wymianę informacji i dobrej praktyki między uczestniczącymi firmami oraz zachęca do współpracy w zakresie identyfikowania i wdrażania innowacyjnych rozwiązań środowiskowych [25].

Norma ISO 14001

Norma ISO 14001 „Systemy zarządzania środowiskowego” zawiera wymagania dotyczące systemu zarządzania środowiskowego, których spełnienie przyczynia się do osiągnięcia przez przedsiębiorstwa i organizacje celów środowiskowych. Wytyczne zawarte w normie wspomagają ochronę oraz zapobiegają zanieczyszczeniu środowiska. Podstawą funkcjonowania normy są międzynarodowe standardy zapewniające przedsiębiorstwom jednolitą działalność niezależnie od wielkości i lokalizacji. Wytyczne zawarte w normie wymagają od przedsiębiorstw opracowania i wdrożenia systematycznego podejścia do zarządzania wpływem ich działalności na środowisko. Dzięki temu mogą one identyfikować, oceniać i kontrolować wszystkie gałęzie swojej działalności mogące oddziaływać na środowisko. Norma promuje proces ciągłego doskonalenia, zachęca firmy do stałego monitorowania swoich procesów, identyfikowania obszarów wymagających poprawy oraz wprowadzania działań korygujących, aby minimalizować negatywny wpływ na środowisko. Przyjęcie normy pozwala przedsiębiorstwom spełniać wymagania prawa oraz regulacji dotyczących ochrony środowiska. Potwierdza to ich zaangażowanie w ochronę środowiska oraz osiągnięcie celów zrównoważonego rozwoju [26].

Podsumowując, krajowe przepisy dla sektora naftowego dotyczące ochrony środowiska koncentrują się na kontrolowaniu emisji, zarządzaniu odpadami, ochronie wód i gleby oraz odpowiedzialności za szkody środowiskowe. Ich celem

jest zapewnienie zrównoważonego rozwoju i minimalizacja negatywnego wpływu działalności tego sektora na środowisko. Wspólne ramy prawne UE stanowią podstawę dla krajowych działań, które Polska i inne państwa członkowskie dostosowują do swoich lokalnych warunków. Poprzez te normy i dyrektywy Unia Europejska dąży do tego, aby smary używane w sektorze naftowym były bezpieczne dla środowiska i zdrowia ludzi, minimalizując negatywny wpływ na ekosystemy.

4.4. Wytyczne dotyczące odpadowych olejów przemysłowych

Główne cele wytycznych dotyczących odpadowych olejów obejmują zapewnienie, aby procesy ich gromadzenia, transportu i przetwarzania odbywały się zgodnie z najwyższymi standardami bezpieczeństwa, żeby minimalizować ryzyko wycieków, skażenia gleby oraz wód podziemnych i powierzchniowych. Innym celem jest zachęcanie do wykorzystania alternatywnych metod przetwarzania odpadowych olejów, takich jak recykling, regeneracja lub odzysk energii, w celu zmniejszenia ilości odpadów kierowanych na składowiska oraz nakładanie obowiązku odpowiedniego oznakowania i identyfikacji opakowań zawierających zużyte oleje, aby ułatwić ich prawidłową segregację, transport i przetwarzanie [27]. Przedsiębiorstwa zobowiązane są do prowadzenia monitoringu ilości i sposobu przetwarzania zużytych olejów oraz raportowania tych danych organom regulacyjnym w celu zapewnienia przejrzystości i skuteczności procesu zarządzania odpadami. Prowadzone są działania informacyjne i edukacyjne, które mają na celu zwiększenie świadomości społecznej na temat właściwego postępowania ze zużytymi olejami oraz promowanie praktyk zrównoważonego zarządzania odpadami. Poprzez stosowanie się do wytycznych dotyczących odpadowych olejów Unia Europejska dąży do efektywnego ograniczenia negatywnego wpływu tych odpadów na środowisko i zdrowie człowieka, przy jednoczesnym promowaniu zrównoważonego podejścia do gospodarki odpadami [28].

Podstawowym dokumentem Unii Europejskiej dotyczącym ogólnych wymagań dotyczących odpadów jest Dyrektywa Rady 2008/98/WE w sprawie odpadów oraz zmieniająca ją Dyrektywa Rady 2018/851 z dnia 30 maja 2018 r. Celem dyrektywy 2008/98/WE jest ustalenie hierarchii działań w zakresie postępowania z odpadami, promując przede wszystkim zapobieganie ich powstawaniu, ponowne wykorzystanie i recykling, zanim podejmowane są działania związane z nieszkodliwianiem [12]. Nowsze regulacje są bardziej kompleksowe i uwzględniają systemy rozszerzonej odpowiedzialności producenta, m.in. za przyczynianie się do zapobiegania powstawaniu odpadów oraz do zwiększania przydatności produktów do ponownego użycia i recyklingu. W ramach dyrektywy zostają zaostrzone przepisy dotyczące zapobiegania powstawaniu odpadów. Wśród działań zapobiegających uwzględniono m.in. wspieranie zrównoważonych modeli produkcji

i konsumpcji oraz promowanie zmniejszania zawartości substancji niebezpiecznych w materiałach i produktach [29]. Dyrektywa 2008/98/WE odnosi się m.in. do odpadowych olejów. Według Dyrektywy „oleje odpadowe” oznaczają wszelkie mineralne lub syntetyczne oleje smarowe lub przemysłowe, które przestały się nadawać do użytku, do jakiego były pierwotnie przeznaczone, takie jak zużyte oleje z silników spalinowych i oleje przekładniowe, oleje smarowe, oleje turbino- we oraz oleje hydrauliczne”. Natomiast „odpady niebezpieczne” oznaczają odpady wykazujące co najmniej jedną spośród właściwości niebezpiecznych wymienionych w załączniku III. Jedną z właściwości jest ekotoksyczność. Są to odpady, które stanowią lub mogą stanowić bezpośrednie lub opóźnione zagrożenie dla co najmniej jednego elementu środowiska [30]. Klasyfikacja odpadów jako niebezpiecznych odbywa się na podstawie kryteriów zawartych w załączniku I do rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. Wykaz odpadów, w tym niebezpiecznych, został ustanowiony decyzją Komisji 2000/532/ z dnia 3 maja 2000 r. Oleje odpadowe zostały zestawione w grupie 13. Do odpadów niebezpiecznych zostały zaliczone m.in. [30]:

- 13 01 01* Oleje hydrauliczne zawierające PCB lub PCT,
- 13 01 02* Inne oleje hydrauliczne zawierające chlorowce (z wyjątkiem emulsji),
- 13 01 03* Oleje hydrauliczne niezawierające chlorowców (z wyjątkiem emulsji),
- 13 01 06* Oleje hydrauliczne zawierające jedynie oleje mineralne,
- 13 01 07* Inne oleje hydrauliczne,
- 13 01 08* Płyny hamulcowe,
- 13 02 01* Oleje silnikowe, przekładniowe i smarowe zawierające chlorowce,
- 13 02 02* Oleje silnikowe, przekładniowe i smarowe niezawierające chlorowców,
- 13 02 03* Inne oleje silnikowe, przekładniowe i smarowe.

Odpadowych olejów przemysłowych dotyczy też Rozporządzenie (WE) nr 1272/2008 w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin chemicznych, zapewniające bezpieczeństwo ich transportu i użytkowania. Oleje przepracowane muszą być zbierane i przechowywane w sposób zapobiegający ich wyciekowi do środowiska. Powinny być przechowywane w szczelnych pojemnikach i na powierzchniach zabezpieczonych przed przenikaniem substancji niebezpiecznych do gruntu. Transport olejów przepracowanych powinien odbywać się zgodnie z przepisami dotyczącymi przewozu materiałów niebezpiecznych. Pojemniki muszą być odpowiednio oznakowane zgodnie z przepisami CLP [18].

W Polsce zarządzanie olejami przepracowanymi jest regulowane przez kilka podstawowych aktów prawnych. Ustawa o odpadach reguluje ogólne zasady postępowania z odpadami w sposób zapewniający ochronę zdrowia ludzi i środowiska zgodnie z zasadą zrównoważonego rozwoju. Tak samo jak w Dyrektywie o odpadach, w ustawie zdefiniowano pojęcie olejów odpadowych. Do klasyfikowania odpadów jako odpady niebezpieczne wskazano właściwości określone

w rozporządzeniach unijnych. Przedstawiono sposób postępowania z odpadami niebezpiecznymi. W załączniku nr 4 do ustawy zestawiono składniki, które mogą powodować, że odpady są odpadami niebezpiecznymi [22].

Pomocniczym aktem prawnym dotyczącym klasyfikacji odpadów, w tym olejów odpadowych, jest Rozporządzenie Ministra Klimatu z dnia 2 stycznia 2020 r. w sprawie katalogu odpadów [31]. Odpady wg katalogu zostały podzielone na 20 grup, w zależności od źródła ich powstawania. Pod nr 13 znalazły się „oleje odpadowe i odpady ciekłych paliw (z wyłączeniem olejów jadalnych)”. Kod ten obejmuje m.in.:

- 13 01 Odpadowe oleje hydrauliczne,
- 13 01 01* Oleje hydrauliczne zawierające PCB,
- 13 01 04* Emulsje olejowe zawierające związki chlorowcoorganiczne,
- 13 01 09* Mineralne oleje hydrauliczne zawierające związki chlorowcoorganiczne,
- 13 01 10* Mineralne oleje hydrauliczne niezawierające związków chlorowcoorganicznych,
- 13 01 11* Syntetyczne oleje hydrauliczne,
- 13 01 12* Oleje hydrauliczne łatwo ulegające biodegradacji,
- 13 01 13* Inne oleje hydrauliczne,
- 13 02 Odpadowe oleje silnikowe, przekładniowe i smarowe,
- 13 02 04* Mineralne oleje silnikowe, przekładniowe i smarowe zawierające związki chlorowcoorganiczne,
- 13 02 05* Mineralne oleje silnikowe, przekładniowe i smarowe niezawierające związków chlorowcoorganicznych,
- 13 02 06* Syntetyczne oleje silnikowe, przekładniowe i smarowe,
- 13 02 07* Oleje silnikowe, przekładniowe i smarowe łatwo ulegające biodegradacji,
- 13 02 08* Inne oleje silnikowe, przekładniowe i smarowe.

Ważnym aktem prawnym związanym z odpadowymi olejami jest Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 5 października 2015 r. w sprawie szczegółowego sposobu postępowania z olejami odpadowymi [32]. Rozporządzenie określa szczegółowy sposób postępowania z olejami odpadowymi polegający na ich zbieraniu, magazynowaniu i klasyfikowaniu do określonego procesu odzysku lub unieszkodliwiania wg załączonego schematu (rys. 1). Zawiera kryteria umożliwiające poddanie odpadowych olejów odpowiednim procesom regeneracji lub odzysku (tab. 3 i 4).

Przedsiębiorstwa mogą też wdrażać systemy zarządzania środowiskowego, takie jak ISO 14001, aby lepiej zarządzać olejami przepracowanymi i minimalizować ich wpływ na środowisko. W niektórych krajach funkcjonują programy dobrowolnego zbierania olejów przepracowanych, które ułatwiają konsumentom i małym przedsiębiorstwom bezpieczne pozbywanie się tych odpadów.

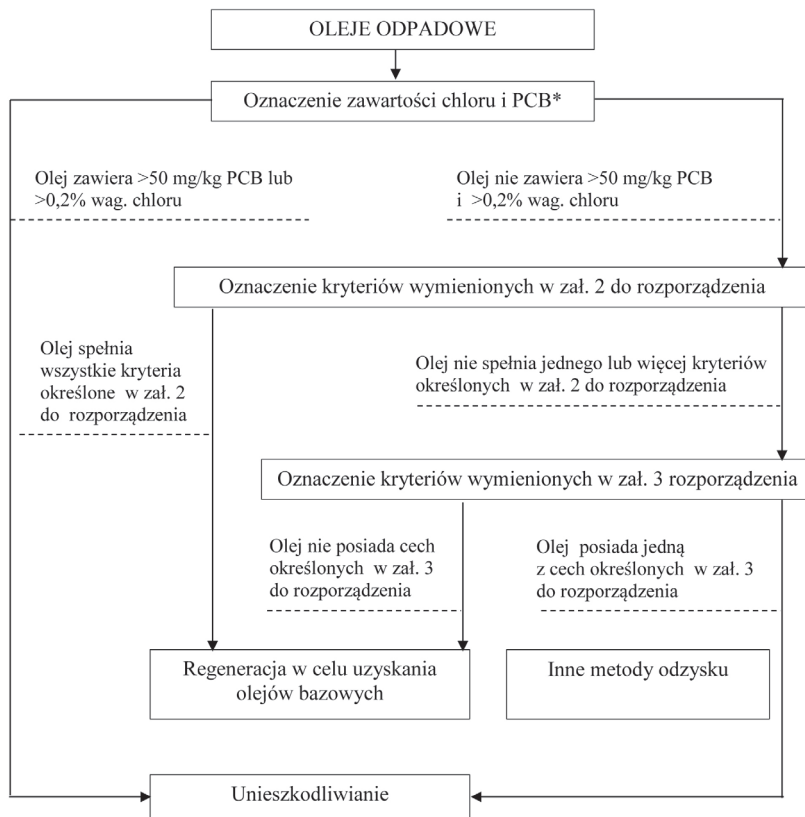
Tabela 3. Kryteria dopuszczenia olejów odpadowych do procesu regeneracji w celu uzyskania olejów bazowych [32]

Lp.	Kryterium	Wartość
1	Zawartość wody i zanieczyszczeń stałych [%], (V/V), nie więcej niż	10,0
2	Gęstość w temperaturze 15°C, [kg/dm ³]	870–930
3	Zawartość PCB, [mg/kg], nie więcej niż	25,0
4	Zawartość siarki, [%], (m/m), nie więcej niż	1,0
5	Całkowita zawartość chloru, [%], (m/m), nie więcej niż	0,2
6	Sumaryczna zawartość metali, w tym glinu Al, i krzemu Si, %, [m/m], nie wyższa niż	0,5
7	Zawartość emulgatorów	Nie zawiera
8	Zawartość substancji zmydlających	Nie zawiera
9	Temperatura zapłonu, [°C], poniżej	56
10	Sumaryczna zawartość metali, w tym glinu Al, i krzemu Si, %, [m/m], powyżej	0,5

Tabela 4. Cechy klasyfikujące olej odpadowy do unieszkodliwiania inne niż zawartość PCB lub chloru [32]

Lp.	Kryterium	Wartość
1	Temperatura zapłonu, [°C], poniżej:	56
2	Sumaryczna zawartość metali, w tym glinu Al, i krzemu Si, %, [m/m], powyżej:	0,5

Skuteczne zarządzanie odpadowymi olejami jest niezwykle istotne dla ochrony środowiska i zdrowia publicznego. Europejskie i krajowe przepisy stanowią solidne ramy dla właściwego postępowania z tymi odpadami na każdym etapie ich cyklu życia. Przestrzeganie tych wytycznych ma kluczowe znaczenie dla złagodzenia negatywnego wpływu zużytych olejów na środowisko. Poprzez odpowiednią zbiórkę, przechowywanie, transport, przetwarzanie i utylizację, możliwe jest minimalizowanie ryzyka wycieków i zanieczyszczeń gleby oraz wód. Kluczowym celem działań Unii Europejskiej jest osiągnięcie istotnej dla klimatu gospodarki o obiegu zamkniętym funkcjonującej w nietoksycznym środowisku. Podejmowane są m.in. działania mające na celu minimalizowanie ilości zanieczyszczeń. Wpisuje się w to właściwe zarządzanie środowiskowe odpadowymi olejami (rys. 1).



Rys. 1. Schemat postępowania z olejami odpadowymi w celu zakwalifikowania ich do właściwego procesu odzysku albo unieszkodliwiania [32]

* Oznaczenie zawartości PCB nie jest wymagane w stosunku do olejów odpadowych gromadzonych selektywnie, pochodzących z urządzeń, wyrobów i instalacji, w których pierwotnie zastosowane były oleje niezawierające PCB, lub z urządzeń i instalacji po spełnionej dekontaminacji, o której mowa w rozporządzeniu Ministra Gospodarki z dnia 24 czerwca 2002 r w sprawie wymagań w zakresie wykorzystywania i przemieszczania substancji stwarzających szczególne zagrożenie dla środowiska oraz wykorzystywania i oczyszczania instalacji lub urządzeń, w których były lub są wykorzystywane substancje stwarzające szczególne zagrożenie dla środowiska (Dz. U. Nr 96, poz. 860).

Literatura

1. Kalicka Mikołajczyk A.: Ochrona lasów w prawie Unii Europejskiej. Leśne Prace Badawcze, 2019, 80, 253–262.
2. Walas M.: Zasady gospodarki leśnej a zasada zrównoważonego rozwoju. Repozytorium UMK, Toruń, 2015.

3. Kaliszewski A.: Cele polityki leśnej w Polsce w świetle aktualnych priorytetów leśnictwa w Europie. Część 1. Procesy kształtujące politykę leśną w Europie. *Leśne Prace Badawcze*, 2018, 79 (1), 77–87.
4. Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów. Nowa strategia leśna UE 2030 Bruksela, dnia 16.7.2021.
5. Kaliszewski A.: Cele polityki leśnej w Polsce w świetle aktualnych priorytetów leśnictwa w Europie. Część 2. Priorytety polityki leśnej w Europie. *Leśne Prace Badawcze*, 2018, 79 (2), 169–179.
6. POLITYKA LEŚNA PAŃSTWA. Ministerstwo Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa, Dokument przyjęty przez Radę Ministrów w dniu 22 kwietnia 1997 r.
7. Kaliszewski A.: Cele polityki leśnej w Polsce w świetle aktualnych priorytetów leśnictwa w Europie. Część 3. Europejskie priorytety polityki leśnej w polskich dokumentach strategicznych i programowych związanych z lasami. *Leśne Prace Badawcze*, 2018, 79 (3), 211–227.
8. Ustawa z dn. 28 września 1991 r. o lasach. Dz.U. 1991, Nr 101, poz. 444.
9. Decyzja nr 499 Dyrektora Generalnego lasów Państwowych z dnia 30 września 2016 r. w sprawie jednolitych wzorów dokumentów i postępowań dotyczących zamawiania usług leśnych z zakresu gospodarki leśnej w jednostkach organizacyjnych Lasów Państwowych.
10. Decyzja nr 163 Dyrektora Generalnego Lasów Państwowych z dnia 21 września 2023 roku w sprawie udostępnienia jednolitych wzorów dokumentów oraz stosowania standardów jakościowych odnoszących się do wszystkich istotnych cech przedmiotu zamówienia dotyczących zamawiania usług wykonawstwa prac z zakresu gospodarki leśnej w jednostkach organizacyjnych Państwowego Gospodarstwa Leśnego Lasy Państwowe.
11. Załącznik do Decyzji Nr 161 Dyrektora Generalnego LP Z dnia 12 września 2023 r. Opis standardu technologii wykonawstwa prac leśnych.
12. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie odpadów 2008/98/WE z dnia 19 listopada 2008 r.
13. Dyrektywa 2004/37/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 29 kwietnia 2004 r. w sprawie ochrony pracowników przed zagrożeniem dotyczącym narażenia na działanie czynników rakotwórczych lub mutagenów podczas pracy.
14. Dyrektywa 2006/118/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 12 grudnia 2006 r. w sprawie ochrony wód gruntowych przed zanieczyszczeniami i pogorszeniem jakości wód gruntowych.
15. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE (IED) z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych.
16. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2018/2001 z dnia 11 grudnia 2018 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych.
17. Rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 r. w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH), utworzenia Europejskiej Agencji Chemikaliów.

18. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin.
19. Decyzja Parlamentu Europejskiego i Rady nr 1386/2013/UE z dnia 20 listopada 2013 r. w sprawie ogólnego unijnego programu działań w zakresie środowiska do 2020 r.
20. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) Nr 1221/2009 z dnia 25 listopada 2009 r. w sprawie dobrowolnego udziału organizacji w systemie ekozarządzania i audytu we Wspólnocie EMAS.
21. Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. – Prawo ochrony środowiska (Dz.U. 2001 nr 62, poz. 627).
22. Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz.U. 2013, poz. 21).
23. Ustawa z dnia 13 kwietnia 2007 r. o zapobieganiu szkodom w środowisku i ich naprawie (Dz.U. 2007 nr 75, poz. 493).
24. Ustawa z dnia 7 lipca 2005 r. o odpowiedzialności za szkody w środowisku oraz ich naprawie (Dz.U. 2005 nr 130, poz. 1087).
25. Ustawa z dnia 15 lipca 2011 r. o krajowym systemie ekozarządzania i audytu (EMAS).
26. PN-EN ISO 14001: 2015. System zarządzania środowiskiem.
27. Jarosz E., Helios-Rybicka E.: Problematyka polskiego systemu prawnego dotyczący gospodarki odpadami w świetle uregulowań prawnych Unii Europejskiej. *Geologia*, 2007, 33–1, 109–130.
28. Sośnicki M., Wiśniewski D.: Koncepcja zrównoważonego rozwoju – perspektywa eko-energetyki. *Wiedza obronna* 2023, 283 (2).
29. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2018/851 z dnia 30 maja 2018 r. zmieniająca dyrektywę 2008/98/WE w sprawie odpadów.
30. Decyzja Komisji z dnia 3 maja 2000 r. zastępująca decyzję 94/3/WE ustanawiającą wykaz odpadów zgodnie z art. 1 lit. a) dyrektywy Rady 75/442/EWG w sprawie odpadów oraz decyzję Rady 94/904/WE ustanawiającą wykaz odpadów niebezpiecznych zgodnie z art. 1 ust. 4 dyrektywy Rady 91/689/EWG w sprawie odpadów niebezpiecznych.
31. Rozporządzenie Ministra Środowiska i Klimatu z dnia 2 stycznia 2020 r. w sprawie katalogu odpadów).
32. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 5 października 2015 r. w sprawie szczegółowego sposobu postępowania z olejami odpadowymi.

5. Biodegradowalne oleje przemysłowe – wymagania i metody oceny

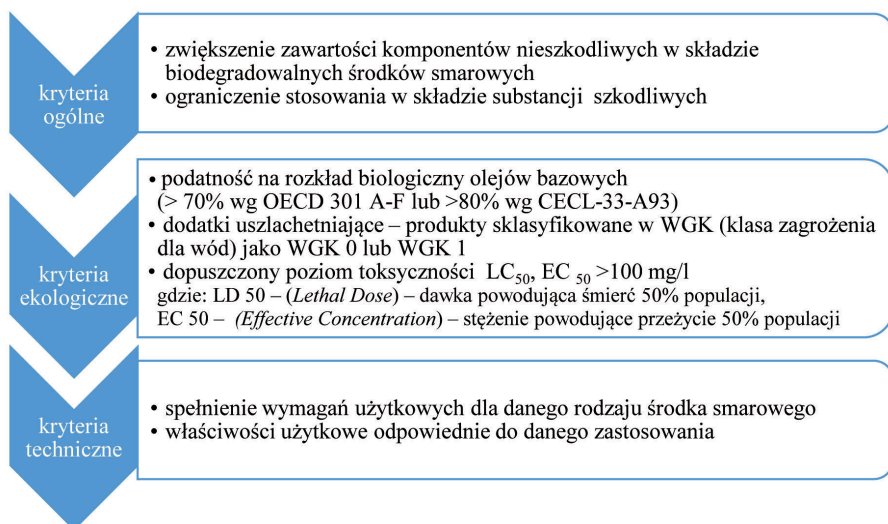
5.1. Ogólne wymagania dla biodegradowalnych olejów przemysłowych

W aspekcie ochrony ekosystemu tworzone są nowe kierunki działań legislacyjnych w zakresie monitorowania emisji zanieczyszczeń oraz rozwijania nowych technologii produkcji najmniej obciążających środowisko naturalne oraz technologii regeneracji i utylizacji przepracowanych olejów. Stąd projektowanie produktów przyjaznych dla środowiska łączy się z analizą poszczególnych etapów ich funkcjonowania od momentu projektowania, poprzez etap wytwarzania, magazynowania, dystrybucji, eksploatacji oraz uzdatniania i końcowego etapu utylizacji odpadów. W zakresie zarządzania środowiskiem obowiązuje międzynarodowa norma dotycząca analizy cyklu życia LCA (*Life Cycle Assessment*) zgodna ze standardami ISO¹. Ocena cyklu życia jest wielowymiarową metodą, która wiąże szereg wpływów na środowisko z funkcją produktu, definiując zasady ekologicznego ich projektowania. Metoda analizy cyklu życia wykorzystywana jest między innymi przy sporządzaniu raportów o gospodarowaniu odpadami, a tym samym umożliwia szacunkową ocenę oddziaływania przepracowanych olejów na środowisko.

W związku z tendencjami ochrony ekosystemu dąży się do otrzymywania produktów smarowych, które nie będą zagrażały środowisku naturalnemu, a posiadały parametry zbliżone do środków o pochodzeniu naftowym. Specjalne wymogi dla biodegradowalnych środków smarowych opracował Niemiecki Instytut Zarządzania Jakością i Etykietowania (RAL) w oparciu o przyjętą w latach siedemdziesiątych regulację ekooznakowania „Błękitny Anioł”². Przyjęte kryteria ogólne dotyczą usunięcia lub obniżenia substancji szkodliwych, w składzie natomiast kryteria ekologiczne dotyczą oceny podatności na rozkład biologiczny olejów bazowych oraz określenia szkodliwości oddziaływania na środowisko naturalne dodatków uszlachetniających (rys. 1).

¹ LCA 101: Introduction to LCA. U.S. Environmental Protection Agency and Science Applications International Corporation. LCAccess – LCA 101, 2001. Dostępny na: <http://www.epa.gov/ORD/NRMRL/lcaccess/lca101.htm>

² J. Korff, A. Cristino: Requirements for Environmentally Acceptable Greases According to “Blue Angel Regulation”. NLGI Spokesman, 2000, 64, No. 8, s. 22–28.



Rys. 1. Kryteria wyboru dla biodegradowalnych środków smarowych

W praktyce największy problem w kwestii wyboru dodatków uszlachetniających przydatnych do stosowania przy komponowaniu biodegradowalnych środków smarowych stanowią dodatki funkcjonalne, które powinny, oprócz zapewnienia odpowiednich i wymaganych właściwości, być nietoksyczne. Kryterium wyboru dodatków uszlachetniających ustalone jest na podstawie aspektu toksykologicznego, zgodnie z ustawą klasyfikacji chemikaliów oraz zagrożeń środowiskowych wynikających z WGK (*Wassergefährdungsklasse* – klasa zagrożeń dla wód) W celu spełnienia wymagań unijnych należy stosować czyste związki, wolne od metali ciężkich i halogenowych związków oraz pozbawione wszelkich związków kancerogennych. Komponenty stosowane do wytwarzania biodegradowalnych środków smarowych muszą spełniać kryteria ekologiczne, a mianowicie w zakresie tym oleje bazowe powinny charakteryzować się podatnością na rozkład biologiczny, a dodatki uszlachetniające nie mogą wpływać szkodliwie na środowisko.

Do aktów legislacyjnych dotyczących ochrony środowiska wprowadzone jest zalecenie stosowania bezpiecznych dla ekosystemu surowców do produkcji biodegradowalnych środków smarowych. Priorytetowym zagadnieniem jest wybór głównego składnika, którym jest olej bazowy. Powszechnie stosowaną systematykę olejów bazowych opracował Amerykański Instytut Naftowy (API)⁵. Zgodnie z klasyfikacją olejową wg API, która w zależności od składu, właściwości fizykochemicznych oraz technologii otrzymywania dzieli oleje bazowe na pięć grup, oleje bazowe spełniające kryteria ekologiczne należą do grupy IV i V (tab. 1).

⁵ API Publication 1509. Engine oil and licensing certification system. 14th ed. American Petroleum Institute, 1996.

Tabela 1. Klasyfikacja olejów bazowych według API¹⁰

Nr grupy	Zawartość siarki % _{m/m}		Zawartość węglowodorów nasyconych, % _{m/m}	Wskaźnik lepkości	Sposób otrzymywania
I	>0,03	i/lub	<90	80–119	ekstrakcja rozpuszczalnikowa
II	≤0,03	i	≥90	80–119	procesy wodorowe
III	≤0,03	i	≥90	≥120	destrukcyjne procesy wodorowe
IV	polialfaolefiny (PAO)				oligomeryzacja α-olefin
V	oleje podstawowe nie należące do grup I–IV, w tym oleje roślinne				estryfikacja, polimeryzacja

Zastosowanie olejów grupy IV i V według klasyfikacji API może przyczynić się do rozwoju produkcji biodegradowalnych środków smarowych, które nie będą stanowić zagrożenia dla ekosystemu, nawet wówczas, gdy dostaną się do środowiska naturalnego. Natomiast polityka ochrony środowiska prowadzona przez Wspólnotę Europejską dąży do wprowadzania systemu certyfikacji, który ma na celu promocję na Wspólnym Rynku produktów wywierających najmniej szkodliwy wpływ na środowisko⁴.

W celu zniwelowania bądź ograniczenia wymienionych zagrożeń od kilku lat próbuje się wykorzystać produkty otrzymane na bazie olejów roślinnych jako substytuty surowców naftowych zarówno w produkcji niektórych paliw, jak i w produkcji przemysłowych środków smarowych o różnym przeznaczeniu stosowanych głównie w przemyśle spożywczym, w leśnictwie, rolnictwie i transporcie wodnym.

Według klasyfikacji jakościowej ISO 6743 przemysłowe środki smarowe sklasyfikowano w zależności od przeznaczenia na 18 grup środków⁵. Wyróżniono oleje do przekładni przemysłowych (C), sprężarkowe (D), oleje hydrauliczne (H), oleje do mechanicznej obróbki metali (M) czy też smary plastyczne (X)⁶. W każdej z tych grup wyróżniony jest asortyment o szerokim spektrum zastosowania, a ich dobór zależy od warunków eksploatacji, jak również od właściwości olejów, by zapewnić bezawaryjną pracę urządzeń. Przemysłowe środki smarowe zawierają w swoim składzie szereg komponentów, w tym olej bazowy stanowiący nawet 85% składu oraz dodatki uszlachetniające. Dodatki uszlachetniające są wprowadzane do olejów bazowych jako pojedyncze składniki lub w postaci wielofunkcyjnych pakietów. Ich głównym zadaniem jest zapewnienie właściwości użytkowych w ta-

⁴ Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) 66/2010 z dnia 25 listopada 2009 r. w sprawie oznakowania ekologicznego UE.

⁵ ISO 6743/99. Lubricants, industrial oils and related products (class L) – Classification.

⁶ ISO 6743-3: oleje sprężarkowe, ISO 6743-4: oleje hydrauliczne, ISO 6743-5: oleje turbinowe, ISO 6743-6: oleje przekładniowe, ISO 6743-7: produkty do obróbki metali, ISO 6743-9: smary.

kim zakresie, by gotowy olej przemysłowy spełniał określone wymagania eksploatacyjne⁷.

W raporcie CEN/TR 16227: 2011⁸ zamieszczono szczegółowe wytyczne informujące, jakimi cechami powinny charakteryzować się biośrodki smarowe. Oprócz charakterystyk dotyczących właściwości użytkowych biośrodku powinny zawierać komponent odnawialny oraz charakteryzować się odpowiednim poziomem biodegradacji i toksyczności (tab. 2).

Tabela 2. Ogólne zalecenia dla biośrodków smarowych według CEN/TR 16227: 2011

Charakterystyczny parametr	Metoda oceny
Odnawialność	Norma ASTM D 6866 zawartość komponentu odnawialnego – min. 25%
Biodegradowalność	Metoda OECD 301B, C, D, F > 60% dla olejów > 50% dla smarów
Toksyczność	Metoda OECD 201/202/203 EC ₅₀ , LC ₅₀ , IC ₅₀ >100 mg/l
Właściwości użytkowe	Zgodnie z normami przedmiotowymi dla danej grupy środków smarowych

Wymagania przedstawione w tabeli 2 spełnia specjalna grupa olejów bazowych sklasyfikowana w kategorii IV i V według API. W grupie olejów bazowych możliwych do stosowania w biodegradowalnych środkach smarowych wyszczególnia się oleje estrowe pochodzenia naturalnego – oleje roślinne, syntetyczne oleje estrowe, syntetyczne oleje węglowodorowe – głównie polialfaolefinowe (PAO) o niskiej lepkości oraz oleje polialkilenoglikolowe (PAG). O zdolności do biodegradacji środków smarowych decyduje przede wszystkim struktura chemiczna oleju. Dlatego podczas komponowania biodegradowalnych środków smarowych podstawowe kryterium wyboru rodzaju oleju bazowego stanowi jego biodegradowalność.

Największe zainteresowanie olejami roślinnymi jako bazami środków smarowych notowane jest w Europie Zachodniej, mniejsze w USA i krajach Pacyfiku⁹. Obecnie w Europie oleje biodegradowalne na bazach roślinnych i syntetycznych

⁷ L.R. Rudnick: Synthetics, Mineral Oils and Bio-Based Lubricants. Chemistry and Technology. CRS Press, London – New York, 2013.

⁸ Raport techniczny CEN/TR 16227: 2011/ PKN-CEN/TR 16227:2015-04, wersja polska, Ciekłe przetwory naftowe – Biośrodki smarowe – Zalecenia dotyczące terminologii i charakterystyki biośrodków smarowych i biobazowych środków smarowych.

⁹ W.J. Bartz: Ecotribology: environmentally acceptable tribological practices. Tribology International. 2006, 39, 728–733.

stanowią 4% ogólnego zużycia olejów. Szacuje się, że w ciągu najbliższych kilku lat będzie to poziom 18%.

5.2. Charakterystyka komponentów biodegradowalnych olejów przemysłowych

Oleje pochodzenia roślinnego charakteryzuje niska ekotoksyczność i wysoki poziom biodegradowalności powyżej 80%. Współczynnik szkodliwości dla wody olejów roślinnych wynosi WGK 0, co oznacza, że są one bezpieczne dla środowiska naturalnego. Oleje roślinne są od 10 do 50 razy mniej toksyczne dla organizmów wodnych i lądowych niż oleje mineralne, co stanowi o ich przydatności jako baza olejowa biodegradowalnych środków smarowych.

Skład olejów roślinnych jest bardzo zróżnicowany, jednakże wszystkie one zawierają dwa główne składniki: kwasy tłuszczowe w ilościach 90% i glicerynę w ilości 10%, które związane są ze sobą w postaci estrów. Występowanie kwasów tłuszczowych w postaci nasyconej i nienasyconej sprawia, że oleje naturalne różnią się między sobą szeregiem właściwości fizykochemicznych. Właściwości kwasów są uwarunkowane długością łańcucha i ilością wiązań nienasyconych oraz stopniem ich nienasycenia. Ogólny podział w zależności od rodzaju różnych grup olejowych zawierających w przewodzie określone kwasy tłuszczowe przedstawia się następująco:

- oleje o przewodzie kwasu oleinowego i linolowego; jest to najliczniejsza grupa reprezentująca oleje takie jak oliwkowy, arachidowy, słonecznikowy;
- oleje o przewodzie kwasu linolowego i linolenowego reprezentowane między innymi przez olej makowy, konopny, lniany, sojowy;
- oleje o przewodzie kwasu erukowego – oleje rzepakowe nisko- i wysokoerukowe;
- oleje o przewodzie kwasu laurynowego jak kokosowy, palmowy;
- olej rycynowy.

Charakterystyczne wielkości wybranych olejów roślinnych zamieszczono w tabeli (tab. 3).

Do niekorzystnych cech olejów roślinnych należy zdolność do hydrolizy i niska odporność na proces utleniania. Zmiany zachodzące w strukturze chemicznej olejów roślinnych mają odzwierciedlenie w zmianach wskaźników analitycznych (tab. 4).

W wyniku oddziaływania na olej różnorodnych czynników zewnętrznych takich jak tlen czy temperatura, jak również światło i promieniowanie następuje proces utleniania poprzez tworzenie wolnych aktywnych rodników, co prowadzi w konsekwencji do powstawania wielu szkodliwych związków, w tym polimerowych, obniżających wartość użytkową oleju. Niekorzystne zmiany w oleju

Tabela 3. Zawartość kwasów tłuszczowych wchodzących w skład oleju słonecznikowego, sojowego oraz rzepakowego wysokoerukowego

Rodzaj oleju	Liczba jodowa, gJ/100g	Zawartość kwasów tłuszczowych [% (m/m)]					
		Kwasy nasycone		Kwasy nienasycone			
		Palmitynowy $C_{16}H_{32}O_2$	Stearynowy $C_{18}H_{36}O_2$	Oleinowy $C_{18}H_{34}O_2$	Linolowy $C_{18}H_{32}O_2$	Linolenowy $C_{18}H_{30}O_2$	Erukowy $C_{22}H_{42}O_2$
słonecznikowy	127–136	4–19	3–6	14–35	50–75	0,1	0
sojowy	125–140	7–10	3–5	22–31	49–55	6–11	0
rzepakowy	98–100	2	1	15	15	7	50

roślinnym prowadzą do nieodwracalnych zmian destrukcyjnych przebiegających z tworzeniem pośrednich reaktywnych produktów ubocznych. Reakcja utleniania olejów roślinnych zachodzi w trzech etapach:

- I – tworzenie wolnych rodników – inicjacja,
- II – rozwijanie reakcji łańcuchowej – propagacja,
- III – zakończenie – terminacja.

Utlenianie jest procesem, którego mechanizm wolnorodniowy jest reakcją łańcuchową prowadzącą do szybkich zmian jakościowych oleju roślinnego. Zmiany te prowadzą do powstania związków chemicznych takich jak kwasy karboksylowe, zwiększające liczbę kwasową, nadtlenki i hydroksynadtlenki prowadzące do wzrostu łańcucha związku chemicznego i wytworzenia związków polimerowych prowadzących do obniżenia właściwości użytkowych oleju. W procesie samoutleniania zachodzącego samorzutnie pod wpływem tlenu atmosferycznego powstają najczęściej nienasycone związki organiczne, dla których przejściowymi produktami samoutleniania są nadtlenki. Nadtlenki tworzą się w miejscu wiązań podwójnych w wyniku reakcji z tlenem. W wyniku działania odpowiednich warunków następuje przemieszczanie się ładunków, co prowadzi do powstania wolnych rodników nadtlenkowych, inicjujących dalsze reakcje mające charakter łańcuchowy¹⁰. Reakcje powyższe prowadzą do degradacji oleju roślinnego, tworząc nowe związki negatywnie wpływające na jego właściwości użytkowe.

Tabela 4. Zmiany wskaźników podczas utleniania olejów naturalnych

Zachodzące przemiany	Liczba nadtlenkowa	Liczba kwasowa	Liczba jodowa	Współczynnik załamania światła	Lepkość
Tworzenie nadtlenków	↑	↑	↓	=	↑
Początek utleniania	↓	↑	↓	↑	↑
Ogólne utlenianie	↓	↑	↓	↑	↑

Przykładowo przebieg procesów hydrolitycznych obrazuje wzrost wielkości liczby kwasowej. Zaawansowane procesy degradacji oleju roślinnego w konsekwencji jego utleniania i wielokierunkowość dalszych przemian wpływa na wzrost lepkości, co znacznie ogranicza potencjalne obszary praktycznego zastosowania.

Ograniczenia te można zminimalizować między innymi poprzez modyfikację genetyczną nasion roślin oleistych w celu zmniejszenia zawartości kwasów nienasyconych, w szczególności linolowego i linolenowego, co pozwala na zwiększenie

¹⁰ Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych. Praca zbiorowa pod red. W. Zielińskiego i A. Rajcy. WNT, Warszawa, 2000.

stabilności oksydacyjnej wytwarzanego oleju roślinnego¹¹. Modyfikacja chemiczna prowadzona z wykorzystaniem procesu hydrogenizacji zmniejsza stopień nienasyceń oleju roślinnego, co wpływa na wzrost jego odporności na proces utleniania¹².

W obszarze komponowania biodegradowalnych olejów przemysłowych na bazach roślinnych skuteczną metodą jest wprowadzenie dodatków uszlachetniających¹³.

Do grupy olejów bazowych łatwo biodegradowalnych należą oleje estrowe otrzymywane zarówno przez modyfikacje naturalnych olejów, jak i w wyniku syntezy różnych kwasów karboksylowych i alkoholi. Do najważniejszych olejów estrowych używanych do komponowania środków smarowych zaliczane są: monoestry, diestry, poliestry oraz estry kompleksowe⁷. Poziom biodegradacji olejów estrowych zależy od struktury kwasów i alkoholi użytych do syntezy, przy czym estry otrzymywane z monoalkoholi należą do związków ulegających szybkiej degradacji do CO₂ i H₂O i biomasy w warunkach tlenowych i środowisku wodnym¹⁴.

Dodatki uszlachetniające dla biodegradowalnych środków smarowych

Odpowiednie właściwości użytkowe środków smarowych uzyskuje się poprzez dobór właściwego oleju bazowego oraz pakietu dodatków uszlachetniających, których ilość waha się od niewielkich ilości do kilku procentów. Dodatki uszlachetniające mają wpływ na poprawę charakterystyk lepkościowo-temperaturowych oleju, właściwości smarne, podwyższenie odporności na utlenianie oraz zmniejszenia działania korozyjnego.

Dodatki uszlachetniające do olejów smarowych to przede wszystkim:

- dodatki smarne o charakterze przeciwzużyciowym i przeciwtarciowym;
- inhibitory utleniania – zapobiegają procesowi oksydacji olejów i są to głównie difosforany cynku, aminy aromatyczne, związki siarki;
- wiskozatory zwiększające lepkość olejów w temperaturach pracy i wpływające na wzrost wskaźnika lepkości i zmniejszenie temperatury płynności oleju. Wiskozatorami są głównie polimery takie jak polimetakrylany (PMA), kopolimery olefin (OCP), poliestry styrenu (SPE);
- przeciwkorozyjne – zapewniające ochronę przed wilgocią i agresywnymi środkami chemicznymi; dobrymi dodatkami są kwasy alkenobursztynowe, estry kwasu fosforowego i alkiloaminy.

¹¹ G. Rakow, D. J. McGregor: Opportunities and Problems in Modification of Levels of Rapeseed C18 Unsaturated Fatty Acid. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1993, 50, 10, 400 s.

¹² J. Salimon, N. Salih: Chemical modification of oleic acid oil for biolubricant industrial applications. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 2010, 4, 1999–2003.

¹³ E.O. Aluyor, M. Ori-Jesu: The use of antioxidants in vegetable oils – A review. *African Journal of Biotechnology*, 2008, 7 (25), 4836–4842.

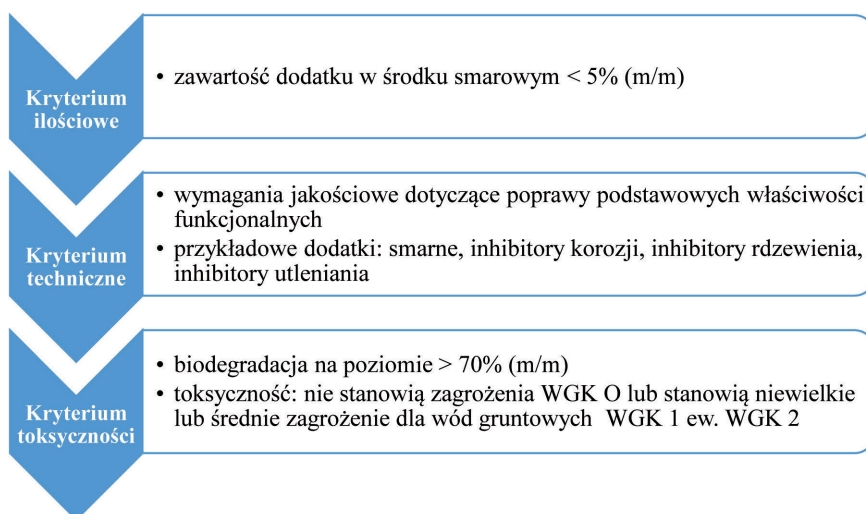
¹⁴ W. J. Bartz: Comparison of Synthetic Fluids. *Lubr. Eng.* October, 1992, s. 765–773.

- depresatory – zapobiegają wydzielaniu się kryształów parafiny z oleju smarowego i utratę płynności. Jako depersatory najczęściej stosowane są poliakrylany i polimetakrylany;
- inhibitory pienienia – zmniejszają napięcie międzyfazowe między pęcherzykami powietrza a olejem; najczęściej stosowanymi dodatkami przeciwpiennymi są polimetylosiloksany dodawane w ilości 10–30 ppm;
- detergenty i dyspergatory – grupa dodatków utrzymujących w czystości współpracujące elementy i w formie zdyspergowane substancje żywiczne powstałe w środku smarowym. Najczęściej stosowanymi detergentami są sulfoniany, fenolany, salicylany takich metali jak Ca, Mg, Ba.

Większość obecnie stosowanych w przemyśle środków smarowych opartych jest w głównej mierze na produktach naftowych. Najczęściej stosowane dodatki np. antykorozyjne – pochodne kwasów, antyutleniacze – aminy, fenole oczywiście zapewniają wymagane normami właściwości użytkowe, należą jednak do grupy związków niespełniających kryterium biodegradacji i nietoksyczności.

Obecnie obowiązujące przepisy prawa unijnego nakładają ograniczenia na rodzaj i ilość dodatków wprowadzanych do olejów, a mianowicie nie mogą one zawierać chloru organicznego i azotynów. Klasa szkodliwości dla wód powinna wynosić 0 lub 1, ewentualnie 2, nie mogą być toksyczne dla mikroorganizmów, ryb i ssaków.

W celu wzmocnienia właściwości użytkowych naturalnych olejów bazowych stosuje się dodatki uszlachetniające przeznaczone do komponowania biodegradowalnych środków smarowych, które muszą spełniać oprócz wymagań jakościowych również kryterium biodegradowalności i toksyczności (rys. 2).



Rys. 2. Wymagania dla dodatków uszlachetniających

Modyfikacja za pomocą dodatków dotyczy głównie właściwości smarnych, termooksydacyjnych i niskotemperaturowych olejów roślinnych^{15,16}. Skuteczność działania dodatków zależy od struktury chemicznej olejów bazowych oraz zawartości wiązań nienasyconych. Jako inhibitory utleniania najczęściej stosowane są związki aminowe – pochodne difenylaminy oraz związki fenolowe – sferycznie podstawione fenole, o niskiej i średniej klasie szkodliwości dla wód gruntowych WGK 1 i WGK 2¹⁷. W charakterze inhibitorów utleniania z mniejszym skutkiem stosowane są naturalne ekstrakty roślinne. Podejmowane są też badania mające na celu kształtowanie właściwości niskotemperaturowych olejów roślinnych za pomocą związków polimerowych^{18, 19}.

Bardzo często w pracach badawczych jako inhibitory utleniania używane są pojedyncze związki, które stosowane są w przemyśle tłuszczowym, ponieważ charakteryzują się niską toksycznością. Do nich należą między innymi butylohydroksy-fenol (BHT) oraz galusan propylu (PG) (tab. 5).

Tabela 5. Rodzaj stosowanych inhibitorów utleniania do modyfikacji oleju roślinnego

Nazwa	Wzór sumaryczny i strukturalny
Galusan propylu GP	$C_{10}H_{12}O$ $(OH)_3 - Ar - COO - C_3H_7$
Butylohydroksy-fenol BHT 2,6-di-tert-butylo-4-metylo-fenol	$C_{15}H_{24}O$ $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ C_4H_9 - Ar - C_4H_9 \\ \\ OH \end{array}$

Przykładem specjalnie opracowanych dodatków uszlachetniających dla olejów naturalnych są pakiety zawierające jednocześnie dodatki smarne oraz inhibitory utleniania i korozji. Do nich należy wielofunkcyjny dodatek Brad-Chem 351

¹⁵ G. Biresaw, A. Adhvaryu, S.Z. Erhan, C.J. Carriere: Friction and Adsorption Properties of Normal and High-Oleic Soybean Oils. *JAOCS*, 2002, 79, 53–58.

¹⁶ W. Chua G.W. Stachowiak: The Growth of Thin Lubricating Films of Plant Oils. *Tribology Letters*, 2011, 41, 451–462.

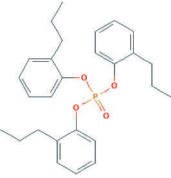
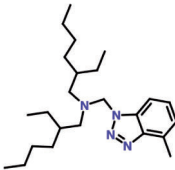
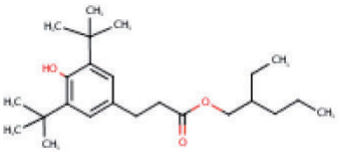
¹⁷ J.L. Reyes-Gavilan, P.A. Odorisio: Review of the Mechanism of Action of Antioxidants, Metal Deactivators and Corrosion Inhibitors. *NLGI Spokesman*, 2001, 64, No. 11, s. 22–33.

¹⁸ N.N. Tupotilov, V.V. Ostrikov, A.Y. Kornev: Plant Oil Derivatives as Additives for Lubricants. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2006, 3 (42), 192–195.

¹⁹ Quinchia L.A. i in.: Viscosity modification of different vegetable oils with EVA copolymer for lubricant applications. *Industrial Crops and Products*, 2010, 32, 607–612.

firmy BRAD-CHEM Ltd, zawierający dodatek EP/AW, przeciwutleniacz oraz inhibitor korozji (tab. 6). Dodatek ten z powodzeniem zastosowano do modyfikacji opracowanego smaru plastycznego na bazie oleju roślinnego wytwarzanego z nasion *Crambe Abissinica*.

Tabela 6. Przykład wielofunkcyjnego dodatku przeznaczonego dla olejów naturalnych

Wielofunkcyjny dodatek Brad-Chem 351		
Składniki dodatku wzór sumaryczny oraz strukturalny		
$C_{27}H_{35}O_4P$ 	$C_{24}H_{42}N_4$ 	$C_{24}H_{40}O_3$ 
izopropylowany fosforan triarylowy	N-bis(2-ethylhexyl)- 5-methyl-1H-benzotriazole- 1-methylamine	benzenepropanoic acid 3,5-bis (1,1-dimethyl-ethyl)- 4-hydroxy- C7-C9 branched alkyl esters

5.3. Metody badań biodegradacji i ekotoksyczności

Biodegradacja to proces rozkładu substancji organicznych pod wpływem kompleksowego działania organizmów i wytwarzanych przez nich enzymów. Proces rozkładu może zachodzić w warunkach tlenowych i beztlenowych, w glebie, w wodzie słodkiej i morskiej. Można go podzielić na dwa etapy: zanik pierwotnej substancji – rozkład substancji zachodzi w stopniu wystarczającym, aby utraciła swoje pierwotne właściwości (biodegradacja wstępna) oraz całkowite zużycie substancji jako źródła węgla i energii przez mikroorganizmy – rozkład substancji do dwutlenku węgla, wody i soli mineralnych wchodzących w skład substancji (biodegradacja ostateczna/całkowita)²⁰.

Biodegradowalność jest jednym z parametrów oceny ekologicznej środków smarowych, stąd różnorodność metod oceny tego wskaźnika niemniej jednak w większości odnoszą się one do substancji rozpuszczalnych w wodzie.

²⁰ J.C.J. Bart, E. Gucciardi, S. Cavallaro: Quality Assurance of Biolubricants, Biolubricants, Elsevier, 2013, 396–450, ISBN 978-0-85709-263-2.

Niezbędnym jest dobór i stosowanie takich metod, które w najlepszy sposób ocenią zdolność środka smarowego do biodegradacji w rzeczywistych warunkach środowiska.

Pierwszy znormalizowany test do oceny biodegradacji olejów eksploatacyjnych w dwusuwowych silnikach zaburtowych w motorówkach został opracowany w ramach prac Koordynacyjnej Rady Europejskiej 61 (CEC)²¹ do postępu w zakresie testów sprawnościowych dla olejów i paliw silnikowych i od ponad 20 lat jest stosowany do oceny różnych środków smarowych, początkowo jako wersja tymczasowa CEC L-33-T-82, a następnie jako wersja standardowa CEC L-33-A-93²². Test ten pozwala na oznaczenie wstępnej biodegradowalności. Przykładowo szacunkowa biodegradowalność baz olejowych według ww. metody wynosi: olej rzepakowy 94%–98%, poliglikol etylenowy >70%, estry polioliowe (poliestry) od 70 do 100%, oleje węglowodorowe: 0–70%.

W tabeli 6 zaprezentowano wyniki testów olejów roślinnych wykonanych w ramach badań realizowanych w projekcie międzynarodowym Akcja COST 532 „Triboscience and Tribotechnology – Superior friction and wear control in engines and transmissions”²³. Poziom biodegradacji olejów oceniano za pomocą testu CEC L-33-T-82, w którym określono spadek stężenia węglowodorów w próbce zawierającej badaną substancję w podłożu mineralnym zaszczerpionym mikroorganizmami pochodzącymi ze ścieków oczyszczalni po oczyszczeniu mechanicznym. Jako kryterium oceny przyjęto poziom biodegradacji według trójstopniowej skali:

- biodegradacja < 20% – substancja nie ulega biodegradacji,
- biodegradacja od 20% do 70% – substancja jest potencjalnie biodegradowalna,
- biodegradacja > 70% – substancja jest szybko biodegradowalna.

Tabela 7. Porównanie podatności na rozkład biologiczny olejów naturalnych wyznaczonej na podstawie testu CEC-L-33 T-82⁵⁰

Rodzaj oleju roślinnego	Podatność na rozkład biologiczny [%]	Kategoria podatności na rozkład biologiczny według trójstopniowej skali
Olej rzepakowy	94	szybko biodegradowalny
Olej sojowy	98	szybko biodegradowalny
Olej słonecznikowy	97	szybko biodegradowalny

²¹ Co-ordinating European Council for the Development of Performance. Test for Lubricants and Engine Fuels, 1995.

²² CEC-L-33-A-93 Test method. Biodegradability of two-stroke cycle outboard engine oils in water. (CEC-L-33-T-82 do 1985).

²³ Report for the Management Committee of the COST 532 project, 2005.

Obserwowany w ostatnich latach wzrastający popyt na biodegradowalne środki smarowe i rozwój standardowych procedur testowych (ISO, OECD), pozwalających na ocenę „całkowitej” biodegradacji substancji organicznych w warunkach tlenowych w środowisku wodnym, spowodował, iż coraz częściej ocenę biodegradowalności olejów przeprowadza się według tych procedur. Większość standardowych procedur testowych opracowano przede wszystkim do oceny tlenowej biodegradacji związków organicznych rozpuszczalnych w wodzie, w tym dla indywidualnych substancji. Są one jednak stosowane również do oceny różnych preparatów chemicznych stanowiących mieszaniny związków, w tym nierozpuszczalnych w wodzie.

Najczęściej do oceny biodegradowalności olejów przemysłowych wykorzystuje się standardowe testy określone w wytycznych OECD (Organizacja Współpracy Gospodarczej i Rozwoju) oraz w znormalizowanych metodach ISO oraz PN-EN ISO. Spośród dostępnych testów OECD²⁴ do oceny szybkiej i potencjalnej biodegradowalności substancji organicznych w warunkach tlenowych w środowisku wodnym najczęściej stosowane są procedury badawcze OECD 301 A-F, przewidziane dla nierozpuszczalnych w wodzie środków smarowych (tab. 8).

Tabela 8. Metody badawcze OECD 301 biodegradacji środków smarowych

Metoda badań	Opis metody
OECD 301 A	Metoda oznaczania rozpuszczonego węgla organicznego RWO
OECD 301 B	Zmodyfikowany test Sturm – metoda oznaczania wytworzonego CO ₂
OECD 301 C	Zmodyfikowany test MITI I – metoda z oznaczaniem biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT
OECD 301 D	Test zamkniętej butelki – Closed Bottle Test. Metoda z oznaczaniem biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT
OECD 301 F	Respirometria manometryczna. Metoda z oznaczaniem rozpuszczonego węgla organicznego RWO
Test BODIS	Metoda z oznaczaniem wytworzonego CO ₂ lub z oznaczaniem biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT
OECD 310 (ISO 14593)	Metoda oznaczania gazowego CO ₂ nad roztworem

Testy OECD 301 oraz 310 służą do określenia szybkiej biodegradacji, pozwalają również zakwalifikować substancję do łatwo biodegradowalnych, jeżeli w ciągu

²⁴ Degradation and Accumulation: http://www.oecd.org/document/57/0,3343,en_2649_34377_2348921_1_1_1_1,00.html

28 dni osiągnięciu wymagany poziom biodegradacji, wynoszący 70% w przypadku oznaczania ubytku rozpuszczonego węgla organicznego i 60% w przypadku oznaczania ubytku tlenu lub wytwarzanego dwutlenku węgla. Aby zakwalifikować badaną substancję jako szybko biodegradowalną niewystarczające jest ocenienie poziomu jej biodegradacji. Konieczne jest spełnienie warunku „10-dniowego”, który oznacza, że od dnia, w którym 10% substancji uległo biodegradacji do uzyskania wymaganego poziomu nie powinno upłynąć więcej niż 10 dni [1]. Kryterium to jest trudne do spełnienia dla środków smarowych, ponieważ biodegradacji nie ulega pojedyncza substancja, tylko mieszanina składników o różnej budowie chemicznej. Jeśli analizowana substancja nie jest podatna na szybką biodegradację, należy ją poddać dalszym badaniom określającym potencjalną biodegradowalność. Służą do tego testy OECD 302 A-D, które przewidują szybkość zanikania badanej substancji w środowisku wodnym (tab. 9). Dostarczają informacji, czy dana substancja ma zdolność do biodegradacji pod wpływem mikroorganizmów tlenowych w optymalnych warunkach laboratoryjnych²⁵.

Tabela 9. Metody badawcze OECD 301 biodegradacji środków smarowych

Metoda badań	Opis metody
OECD 302 A	Metoda oznaczania rozpuszczonego węgla organicznego RWO
OECD 302 B	Metoda oznaczania rozpuszczonego węgla organicznego Zhana-Wellensa
OECD 302 C	Biochemiczne zapotrzebowanie na tlen BZT
OECD 302 D	Metoda z oznaczaniem wytworzonego CO ₂

Wybór testu do badań olejów smarowych jest ograniczony, gdyż testy OECD 301 A i 302 B oparte są na analizie zmian zawartości rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) w testowanym roztworze, a test OECD 301 C został opracowany do stosowania w Japonii (MITI I). Do wyboru pozostają zatem testy przesiewowe do oceny szybkiej biodegradowalności (OECD 301 D i F oparte na analizie BZT/TZT oraz OECD 301 B oparty na analizie CO₂/TCO₂) i tylko jeden test przesiewowy do oceny potencjalnej biodegradowalności zaproponowany jako draft OECD 302 D, nazwany CONCAWE Test. Do badania nierozpuszczalnych w wodzie związków organicznych, które ulegają szybko biodegradacji, najbardziej przydatny jest test ISO 14593 (OECD 310). Zmodyfikowana procedura testu ISO 14593 wg testu CONCAWE (OECD 302D) pozwala oceniać potencjalną zdolność do biodegradacji tych olejów, które nie należą do łatwo biodegradowalnych. Zalecane do takiej oceny testy OECD 302A i B (zgodne z ISO 9887 i ISO 9888) zakładają

²⁵ P. Nowak, K. Kucharska, M. Kamiński: Ecological and Health Effects of Lubricant Oils Emitted into the Environment, IJERPH, 2019, 16, 3002, doi:10.3390/ijerph16163002.

możliwość stosowania większej koncentracji badanej substancji w roztworze testowym i większego stężenia inokulum, w tym również adaptowanego inokulum, niestety ich procedury zostały przygotowane dla testowania substancji rozpuszczalnych w wodzie.

Do oceny biodegradacji środków smarowych należących do substancji słabo rozpuszczalnych w wodzie i będących zazwyczaj mieszaniną związków o różnej budowie chemicznej można z powodzeniem zastosować testy po odpowiednim przygotowaniu próbki. Zgodnie ze standardami ISO (PN-EN ISO 10634) w testach z użyciem związków nierozpuszczalnych w wodzie należy zastosować rozpuszczalnik o jak najmniejszym poziomie szkodliwości i w objętości jak najmniejszej, potrzebnej do rozpuszczenia najwyższego badanego stężenia substancji. Dlatego wymagany jest wnikliwy dobór testu do oceny ich biodegradowalności i zastosowanie dodatkowej procedury przygotowania roztworów testowych z badanymi olejami.

Testy ekotoksyczności

Zagrożenie środowiska naturalnego przez toksyczne oddziaływanie różnorodnych substancji i preparatów przejawia się poprzez bezpośrednie oddziaływanie na organizmy stykające się z nimi lub biokumulację w łańcuchu pokarmowym. Dlatego w ostatnich latach problematyka toksykologii środowiska stała się zagadnieniem priorytetowym w zakresie oceny stopnia zagrożenia funkcjonowania ekosystemów wskutek oddziaływania substancji szkodliwych dostających się do wody, gleby i powietrza. W ochronie środowiska zyskują na wartości metody badań szkodliwości substancji dla organizmów, a w szczególności testy ekotoksyczności z użyciem organizmów wodnych czy mikroorganizmów glebowych.

Przedostanie się środków smarowych do środowiska w wyniku użytkowania oraz z powodu przypadkowych wycieków wpływa na różne części ekosystemów naturalnych, m.in. glebę, wody podziemne, rzeki, wody słone. Zagrożenie dla środowiska może wynikać z bezpośredniego oddziaływania środków smarowych na stykające się z nim organizmy, akumulacji biologicznej oraz trwałości preparatu²⁶. Toksyczność to pojęcie opisujące zdolność substancji do wywoływania szkodliwych efektów dla organizmów żywych. Badania toksykologiczne są powszechnym wymogiem przy formułowaniu oświadczeń na etykietach produktów przyjaznych dla środowiska, w tym dla olejów smarnych²⁷. Zgodnie z Decyzją Komisji UE o certyfikacji Ecolabel dla środków smarowych opracowano najważniejsze procedury badawcze do oceny ekotoksyczności (tab. 10).

²⁶ J. Drabik: Specyfika oceny nietoksyczności smarów plastycznych, na potrzeby przemysłu spożywczego, *Nafta-Gaz*, 2010, LXVI, 936–939.

²⁷ A.M. El Mahdi, H.A. Aziz: A Review on Biodegradation and Toxicity Methods: Risk Assessment, Standards, and Analyses, *Toxicity and Biodegradation Testing*, Bidoia E.D., Montagnoli R.N., Eds., Springer New York: New York, NY, 2018, pp. 349–388, ISBN 978-1-4939-7425-2.

Tabela 10. Metody OECD badań toksyczności środków smarowych⁹

Metoda badań	Organizm	Mierzony parametr
Ostra toksyczność		
OECD 201 Badanie hamowania wzrostu słodkowodnych glonów i cyjanobakterii	Algi	ECx
OECD 202 Badanie nagłego unieruchomienia <i>Daphnia sp</i>	Rozwielitki (np. <i>Daphnia pulex</i> , <i>Daphnia magna</i>)	ECx
OECD 203 Toksyczność ostra dla ryb	Ryby (np. <i>Danio rerio</i> , <i>Cyprinus carpio</i>)	ECx
OECD 236 Badanie toksyczności ostrej na rybach embrionach	Rybie embriony (<i>Danio rerio</i>)	LCx
Przewlekła toksyczność		
OECD 210 Badanie toksycznego wpływu substancji na ryby we wczesnych stadiach rozwoju	Ryby (np. <i>Oncorhynchus mykiss</i> , <i>Danio rerio</i>)	LOEC NOEC, ECx
OECD 211 Badanie wpływu substancji na rozrodczość <i>Daphnia magna</i>	Rozwielitki (<i>Daphnia magna</i>)	NOEC, ECx
OECD 215 Badanie rozwoju młodych ryb	Ryby (np. <i>Oncorhynchus mykiss</i> , <i>Danio rerio</i>)	LOEC, NOEC, ECx

Testy toksyczności podzielono na badania toksyczności ostrej i przewlekłej. Testy ostre mierzą skutki oddziaływania wysokiego stężenia substancji badanej na organizm podczas krótkiego czasu ekspozycji. Miarą toksyczności ostrej jest LCx (*lethal concentration*), które oznacza stężenie badanego materiału powodujące x% śmiertelności populacji testowej lub ECx (*effective concentration*), które oznacza stężenie indukujące w medium środowiskowym określony efekt u x% organizmów doświadczalnych w określonych warunkach (np. działanie hamujące lub stymulujące procesy fizjologiczne, takie jak aktywność enzymatyczna, bioluminescencja, fotosynteza itp.); parametr ten jest używany w przypadku efektów innych niż śmierć organizmów. Toksyczność przewlekła związana jest z długotrwałym narażeniem na szkodliwy czynnik i określana jest przez parametr NOEC (*no observed effect concentration*) – największe stężenie, dla którego nie występuje istotny wzrost częstości lub nasilenia skutków działania danej substancji u badanych organizmów w stosunku do próbki kontrolnej oraz LOEC (*lowest observed effect concentration*) – najmniejsze stężenie, dla którego występuje istotny wzrost częstości lub nasilenia skutków działania danej substancji u badanych organizmów

w stosunku do próbki kontrolnej²⁸. Standardowe wytyczne dotyczące toksyczności są opracowane dla organizmów wodnych oraz dla środków smarowych, które są całkowicie rozpuszczalne w wodzie. Większość w pełni opracowanych kompozycji smarnych jest trudna do oceny w badaniach toksyczności. Są to mieszaniny związków chemicznych o różnej i zwykle słabej rozpuszczalności w wodzie. W celu przeprowadzenia miarodajnego badania toksyczności konieczne jest odpowiednie przygotowanie próbki oraz sposób jej aplikacji.

Uzyskanie jednoznacznych wyników dotyczących oceny toksykologicznej substancji wymaga odpowiedniego przygotowania próbki, przy czym tylko w niektórych normach są podawane procedury postępowania w tym zakresie i tak np. norma ASTM D 6081-97²⁹ dotyczy procedur przygotowania próbki środka smarowego do badań toksyczności względem ryb lub bezkręgowców w środowisku wodnym. Natomiast w normie ASTM D 6046-98³⁰ opisane zostały metody oceny ekotoksyczności cieczy hydraulicznych przy założeniu, że wyznaczanie ostrej toksyczności w środowisku wodnym powinno być prowadzone przynajmniej w trzech testach, a mianowicie na roślinach, kręgowcach i bezkręgowcach charakterystycznych dla danego środowiska.

Toksyczność najczęściej wyznaczana jest na podstawie poniższych testów³¹:

- **testy przeżywalności** organizmów wodnych, w tym np. testy z zastosowaniem pierwotniaków *Paramecium caudatum* Ehrbg, testy z zastosowaniem skorupiaków *Daphnia magna* Straus, testy z zastosowaniem ryb akwariowych *Lebistes reticulatus*;
- **testy przeżywalności z młodocianymi formami bezkręgowców wodnych** typu **Toxkit** – np. testy z zastosowaniem wrotków *Brachionus calyciflorus* – Rotoxkit F, test z zastosowaniem skorupiaków *Thamnocephalus platyurus* – Thamnotoxkit F, testy z zastosowaniem ślimaków *Physa acuta* Drap;
- **testy wzrostowe mikroorganizmów** – przyjmując jako wskaźnik ilość substancji powodującej zahamowanie ich wzrostu, np. testy z zastosowaniem bakterii *Pseudomonas fluorescens*, testy z zastosowaniem drożdży *Conidia boidini*;
- **testy enzymatyczne** – testy z zastosowaniem bakterii luminescencyjnych *Vibrio fischeri* (LUMISTox), test z zastosowaniem skorupiaków *Daphnia magna* typu IQ Toxicity Test (Fluotox).

²⁸ R. Beiras: Theory and Practice of Toxicology, Marine Pollution, Elsevier, 2018, 215–232, ISBN 978-0-12-813736-9.

²⁹ ASTM D 6081-97 Standardowa praktyka badania toksyczności dla organizmów wodnych w odniesieniu do smarów: Przygotowanie próbki oraz interpretacja wyników.

³⁰ ASTM D 6046-98 Standard Classification of Hydraulic Fluids for Environmental Impact.

³¹ P. Choromański, E. Karwowska, M. Łebkowska: The influence of petroleum products on the methane fermentation process. Journal of Hazardous Materials 301, 2016, 327–331.

W testach tych oceniana jest toksyczność ostra lub chroniczna, przy czym jako kryterium toksyczności przyjmuje się śmiertelność określonej liczby badanych organizmów (bakterie, grzyby, pierwotniaki, skorupiaki, mięczaki, ryby glony itp.) (tab. 11). Wynik podawany jest jako wskaźnik toksyczności ostrej ($LC(EC)_{50}$); $LC_{50/96h}$; $LC_{50/24h}$) lub chronicznej (NOEC-t LOEC-t) określający stężenie toksykanta wywołujące śmierć połowy badanej populacji.

Tabela 11. Ocena toksyczności względem biocenoz wodnych

Kryteria oceny		Wskaźnik oceny
Toksyczność ostra	szkodliwe zmiany w organizmach testowych, wywołane oddziaływaniem związku chemicznego w krótkim czasie ekspozycji (t), max. do 96 h	$LC(EC)_{50-t}$ $LC_{50/96h}$ $LC_{50/24h}$
Toksyczność chroniczna	szkodliwe zmiany w organizmach testowych, wywołane oddziaływaniem związku w dłuższym czasie – na ogół od 1/10 cyklu życiowego do uzyskania pierwszego pokolenia potomstwa	^o NOEC-t LOEC-t IC EC LC
NOEC-t (<i>no observed effect concentration</i>)	max. stężenie toksykanta nie powodujące zmian w organizmach testowych	
LOEC-t (<i>lowest observed effect concentration</i>)	najniższe stężenie toksykanta, które w określonym czasie trwania badań toksyczności chronicznej wywołuje zmiany w organizmach testowych	
IC (<i>inhibition concentration</i>)	stężenie powodujące obniżenie o określony procent aktywacji fizjologicznej organizmów testowych (np. IC 25)	
EC (<i>effect concentration</i>)	stężenie efektywne – stężenie toksykanta powodujące powstanie jakichkolwiek zmian w organizmach testowych np. hamowanie procesów biochemicznych i wzrostu, np. EC ₅₀ -t oznacza stężenie hamujące w 50% dany proces fizjologiczny w odniesieniu do czasu trwania eksperymentu	
LC (<i>lethal concentration</i>)	stężenie śmiertelne – stężenie toksykanta powodujące śmierć określonej liczby (w %) osobników w badanej populacji w odniesieniu do czasu trwania ekspozycji, LC ₅₀ -t, LC ₁₀₀ -t	

*)Wskaźnik oceny toksyczności chronicznej.

Ocena stopnia toksyczności środków smarowych w stosunku do ssaków zastąpiona została testem z użyciem mikroorganizmów. Do badań stosowany jest 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.

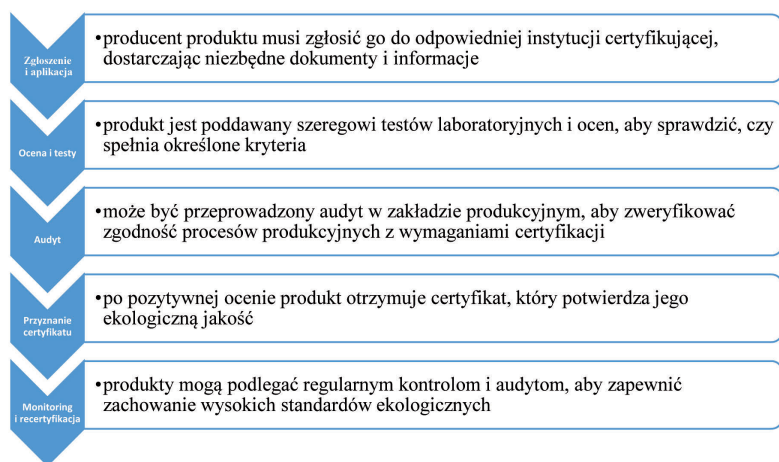
5.4. Zagadnienia certyfikacji środków smarowych

Większość systemów certyfikacji ekologicznej jest całkowicie dobrowolna i opracowana przez instytucje pozarządowe. Polityka ochrony środowiska prowadzona przez Wspólnotę Europejską ma na celu promocję produktów wywierających możliwie najmniej szkodliwy wpływ na środowisko³². Podejmowane działania mają zapobiegać wszelkiego rodzaju zagrożeniom zanieczyszczenia ekosystemu, a efektem podejmowanych inicjatyw są raporty CONCAWE (*CONservation of Clea-n Air and Water in Europe*).

Oznakowanie ekologiczne wprowadzono w krajach Unii Europejskiej na mocy regulacji Komisji z 1992 i jest ono przyznawane od 1993 roku³³. Przy czym wymagania są stale dostosowywane do aktualnych potrzeb i postępu technologicznego, dlatego też oznakowania ekologiczne są przyznawane tylko na czas określony. Oznakowanie ekologiczne nie jest znakiem bezpieczeństwa produktów, lecz symbolem mniejszej szkodliwości dla środowiska naturalnego.

Ekologiczne certyfikaty środków smarowych przyznawane są produktom, które spełniają określone kryteria środowiskowe i zdrowotne. Certyfikaty pomagają konsumentom i przedsiębiorstwom wybierać produkty bardziej przyjazne dla środowiska i zachęcają producentów do stosowania bardziej zrównoważonych praktyk.

Proces certyfikacji składa się z kilku etapów, które opisano poniżej (rys. 3).



Rys. 3. Etapy procesu certyfikacji³⁴

³² D. King et.al: Environmental classification of petroleum substances – summary data and rationale. CONCAWE report no. 01/54, Brussels October, 2001.

³³ Council Regulation (EEC) No 880/92 of 23 March 1992 on a Community Eco-label award scheme. OJ 1992 L99/1.

³⁴ C. Camango: ISO 9001 maintenance, decertification and recertification: a systematic literature review, *otál Quality Management*, 2023, 34, 1764–1796.

W tabeli 12 przedstawiono podstawowe informacje dotyczące ekologicznych certyfikatów dla środków smarowych³⁵.

Tabela 12. Podstawowe kryteria przyznawania ekologicznych certyfikatów środków smarowych

Certyfikat	Kryteria przyznawania	Korzyści dla konsumentów	Korzyści dla producentów
EU Ecolabel	<ul style="list-style-type: none"> • minimalizacja zawartości substancji niebezpiecznych • biodegradowalność • ekologiczne opakowania 	<ul style="list-style-type: none"> • świadome wybory zakupowe • produkty przyjazne dla ekosystemu • produkty bezpieczne dla zdrowia 	<ul style="list-style-type: none"> • wyróżnienie na rynku • zaufanie klientów • zwiększenie sprzedaży
Blauer Engel	<ul style="list-style-type: none"> • ograniczenie zawartości metali ciężkich • biodegradowalność • ekologiczne opakowania 		
Nordic Swan	<ul style="list-style-type: none"> • ograniczenie zawartości substancji szkodliwych • biodegradowalność • ekologiczne opakowania 		
EcoCert	<ul style="list-style-type: none"> • wykorzystanie naturalnych oraz organicznych składników • biodegradowalność • bezpieczeństwo użytkownika • ekologiczne opakowania 		

Oznakowanie **EU Ecolabel** (rys. 4) jest dobrowolnym programem certyfikacji, ustanowionym przez Komisję Europejską w 1992 r. Celem programu jest promowanie produktów przyjaznych dla środowiska. Przyznawany jest środkiem smarowym, które spełniają surowe kryteria ekologiczne i charakteryzują się jakością nie mniejszą niż produkty dostępne na EU rynku unijnym.



Rys. 4. Znak ekologiczny certyfikatu Eco-label

Kryteria oceny obejmują aspekty związane z ich produkcją, użytkowaniem i odpadem. Są to m.in.: produkcja zgodna z określonymi standardami dotyczącymi zawartości substancji niebezpiecznych oraz minimalizacji emisji szkodliwych związków chemicznych. Środki smarowe powinny zawierać składniki łatwo biodegradowalne. Ich opakowania powinny być zgodne z wymaganiami dotyczącymi minimalizacji zużycia materiałów, możliwości ich recyklingu i biodegradacji. Przyznając certyfikat EU Ecolabel dla środków smarowych, Unia Europejska daje konsumentom pewność, że produkt został wytworzony

³⁵ M.M. Jabłońska: Środki smarowe – znakowanie ekologiczne, NAFTA-GAZ, 2012, 10, 721–731.

z poszanowaniem środowiska i jest bardziej przyjazny dla ekosystemu niż tradycyjne środki smarowe. Oznaczenie to umożliwia konsumentom podejmowanie bardziej świadomych wyborów zakupowych, zachęcając do wspierania produktów, które są bardziej zrównoważone pod względem środowiskowym³⁶.

Blauer Engel zwany również **Blue Angel**, niemiecki certyfikat ekologiczny, jest najstarszym i najbardziej znanym certyfikatem na świecie, skoncentrowanym na procesie przetwarzania surowców oraz produkcji towarów pod kątem ich wpływu na środowisko naturalne (rys. 5). Kryteria, które muszą spełnić produkty ubiegające się o certyfikat, obejmują różne aspekty produkcji, użytkowania i oddziaływania na środowisko. Muszą być wytworzone zgodnie z określonymi standardami, ograniczając zawartość substancji szkodliwych, takich jak metale ciężkie czy substancje toksyczne. Istotnym kryterium jest zdolność środków smarowych do biodegradacji, co oznacza, że po ich zużyciu nie będą one stanowiły trwałego obciążenia dla środowiska naturalnego. Produkty powinny być skuteczne w swoim zastosowaniu, nie ograniczając przy tym wydajności maszyn, a wręcz mogąc poprawiać ich działanie. Producent musi zapewnić, że opakowania używane do pakowania środków smarowych są zgodne z wymaganiami dotyczącymi minimalizacji zużycia materiałów, a także są podatne na recykling i biodegradację³⁷.

Nordic Swan, znany również jako Nordycki Łabędź, jest systemem ekologicznym ustanowionym w 1989 r. przez Nordycką Radę Ministrów dla krajów nordyckich: Finlandii, Szwecji, Norwegii, a w późniejszym czasie również dla Danii i Islandii (rys. 6). Posiadanie certyfikatu gwarantuje, że produkt został wytworzony zgodnie z zasadami ochrony środowiska na każdym etapie procesu produkcyjnego. Produkty muszą być wytwarzane z poszanowaniem środowiska, unikając substancji szkodliwych, takich jak metale ciężkie czy substancje toksyczne. Ważne jest pochodzenie



Rys. 5. Znak ekologiczny certyfikatu Blue Angel



Rys. 6. Znak ekologiczny certyfikatu Nordic Swan Ecolabel

³⁶ L. Spengler, D. Jepsen: Product sustainability criteria in ecolabels: a complete analysis of the Blue Angel with focus on longevity and social criteria, *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 2020, 25, 936–946.

³⁷ Ö. Salman: Lubrication Fluids and Regulations to Reduce Their Hazardous Effects on Environment, *ISEM2014 Adıyaman – TURKEY*, 2014, 751–758.

surowców, aspekty klimatyczne, zużycie energii, wykorzystanie wody, skład chemiczny, używane opakowania, czy sposób gospodarowania odpadami³⁸.

EcoCert jest certyfikatem ekologicznym przyznawanym od 2002 r. przez międzynarodową organizację Ecocert działającą na rzecz ochrony środowiska



Rys. 7. Znak ekologiczny Eco-Cert

(rys. 7). Chociaż EcoCert jest najbardziej znany jako certyfikat dla produktów spożywczych i kosmetyków, organizacja oferuje również certyfikację dla innych branż, w tym dla środków smarowych. Podobnie jak w przypadku innych certyfikatów, kryteria uzyskania mają kluczowe znaczenie dla ochrony środowiska i zdrowia ludzi. Produkty powinny być wytwarzane z komponentów przyjaznych środowisku i łatwo rozkładalne, nieszkodliwe dla zdrowia ludzi. Ważnym

aspektem są zrównoważone praktyki produkcyjne, ograniczające negatywny wpływ na środowisko, w tym zużycie energii i wody oraz emisję gazów cieplarnianych³⁹.

Podsumowując, kryteria certyfikacji produktów, w tym środków smarowych uwzględniają różne aspekty ich wytwarzania, użytkowania i gospodarowania odpadami. Produkty muszą ulec naturalnemu rozkładowi przez mikroorganizmy w określonym czasie, co zapewnia ich minimalny wpływ na środowisko. Środki smarowe nie mogą zawierać substancji toksycznych, które mogłyby zagrażać zdrowiu ludzi i środowisku wodnemu i lądowemu. Preferowane są surowce pochodzenia naturalnego, takie jak oleje roślinne, które redukują zależność od nieodnawialnych źródeł kopalnych. Produkty powinny generować minimalną ilość emisji dwutlenku węgla w trakcie całego cyklu życia – od produkcji, przez użytkowanie, aż po utylizację. Środki smarowe nie mogą zawierać substancji, które są uznawane za szkodliwe dla zdrowia ludzkiego i środowiska⁴⁰.

Posiadanie ekologicznych certyfikatów niesie za sobą szereg korzyści, które wyróżniają produkty na rynku. Certyfikat ekologiczny potwierdza, że produkt przeszedł rygorystyczne testy i spełnia określone standardy. Ułatwia również spełnienie wymagań prawnych dotyczących ochrony środowiska, co może przyspieszyć proces uzyskiwania zezwoleń i zatwierdzeń.

³⁸ U. B. Kjeldsen, M. Wied: The Nordic Swan and companies – Is it worthwhile to acquire the Swan Label?, TemaNord, 2014, 523.

³⁹ J.S. Golden: An Overview of Ecolabels and Sustainability Certifications in the Global Marketplace, Interim report document, 2010, 37–40.

⁴⁰ D. Sniderman: Food grade lubricants and their regulation. Tribology & Lubrication Technology, 2016, 72, 26–30.

Literatura

1. LCA 101: Introduction to LCA. U.S. Environmental Protection Agency and Science Applications International Corporation. LCAccess – LCA 101, 2001. Dostępny na: <http://www.epa.gov/ORD/NRMRL/lcaccess/lca101.htm>.
2. Korff J., Cristino A.: Requirements for Environmentally Acceptable Greases According to “Blue Angel Regulation”. NLGI Spokesman, 2000, 64, No. 8, 22–28.
3. API Publication 1509. Engine oil and licensing certification system. 14th ed. American Petroleum Institute, 1996.
4. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) 66/2010 z dnia 25 listopada 2009 r. w sprawie oznakowania ekologicznego UE.
5. ISO 6743/99. Lubricants, industrial oils and related products (class L) – Classification.
6. ISO 6743-3: oleje sprężarkowe, ISO 6743-4: oleje hydrauliczne, ISO 6743-5: oleje turbinowe, ISO 6743-6: oleje przekładniowe, ISO 6743-7: produkty do obróbki metali, ISO 6743-9: smary.
7. Rudnick L.R.: Synthetics, Mineral Oils and Bio-Based Lubricants. Chemistry and Technology. CRS Press, London–New York, 2013.
8. Raport techniczny CEN/TR 16227: 2011/ PKN-CEN/TR 16227:2015-04, wersja polska, Ciekłe przetwory naftowe – Biośrodki smarowe – Zalecenia dotyczące terminologii i charakterystyki biośrodków smarowych i biobazowych środków smarowych
9. Bartz W.J.: Ecotribology: environmentally acceptable tribological practices. Tribology International. 2006, 39, 728–733.
10. Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych. Praca zbiorowa pod red. W. Zielińskiego i A. Rajcy. WNT, Warszawa, 2000.
11. Rakow G., McGregor D.J.: Opportunities and Problems in Modification of Levels of Rapeseed C18 Unsaturated Fatty Acid. J. Am. Oil Chem. Soc., 1993, 50, 10, 400.
12. Jumat Salimon, Nadia Salih: Chemical modification of oleic acid oil for biolubricant industrial applications. Australian Journal of Basic and Applied Sciences, 2010, 4, 1999–2003.
13. Aluyor E.O., Ori-Jesu M.: The use of antioxidants in vegetable oils – A review. African Journal of Biotechnology, 2008, 7 (25), 4836–4842.
14. Bartz W. J.: Comparison of Synthetic Fluids. Lubr. Eng. October, 1992, s. 765–773.
15. Biresaw G., Adhvaryu A., Erhan S.Z., Carriere C.J.: Friction and Adsorption Properties of Normal and High-Oleic Soybean Oils. JAOCS, 2002, 79, 53–58.
16. Chua W., Stachowiak G.W.: The Growth of Thin Lubricating Films of Plant Oils. Tribology Letters, 2011, 41, 451–462.
17. Reyes-Gavilan J. L., Odoriso P. A.: Review of the Mechanism of Action of Antioxidants, Metal Deactivators and Corrosion Inhibitors. NLGI Spokesman, 2001, 64, No. 11, 22–33.
18. Tupotilov N.N., Ostrikov V.V., Kornev A.Y.: Plant Oil Derivatives as Additives for Lubricants. Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 2006, 3 (42), 192–195.
19. Quinchia L.A. i in.: Viscosity modification of different vegetable oils with EVA copolymer for lubricant applications. Industrial Crops and Products, 2010, 32, 607–612.
20. Bart J.C.J., Gucciardi E., Cavallaro S.: Quality Assurance of Biolubricants, Biolubricants, Elsevier, 2013, 396–450, ISBN 978-0-85709-263-2.

21. Co-ordinating European Council for the Development of Performance. Test for Lubricants and Engine Fuels, 1995 r.
22. CEC-L-33-A-93 Test method. Biodegradability of two-stroke cycle outboard engine oils in water. (CEC-L-33-T-82 do 1985).
23. Report for the Management Committee of the COST 532 project, 2005.
24. Degradation and Accumulation: http://www.oecd.org/document/57/0,3343,en_2649_34377_2348921_1_1_1_1,00.html
25. Nowak P., Kucharska K., Kamiński M.: Ecological and Health Effects of Lubricant Oils Emitted into the Environment, *IJERPH*, 2019, 16, 3002, doi: 10.3390/ijerph16163002.
26. Drabik J.: Specyfika oceny nietoksyczności smarów plastycznych, na potrzeby przemysłu spożywczego, *Nafta-Gaz*, 2010, LXVI, 936–939.
27. El Mahdi A.M., Aziz H.A.: A Review on Biodegradation and Toxicity Methods: Risk Assessment, Standards, and Analyses, Toxicity and Biodegradation Testing, Bidoia, E.D., Montagnolli, R.N., Eds., Springer New York: New York, NY, 2018, 349–388 ISBN 978-1-4939-7425-2
28. Beiras R.: Theory and Practice of Toxicology, Marine Pollution, Elsevier, 2018, 215–232, ISBN 978-0-12-813736-9.
29. ASTM D 6081-97 Standardowa praktyka badania toksyczności dla organizmów wodnych w odniesieniu do smarów: Przygotowanie próbki oraz interpretacja wyników.
30. ASTM D 6046-98 Standard Classification of Hydraulic Fluids for Environmental Impact.
31. Choromański P., Karwowska E., Łebkowska M.: The influence of petroleum products on the methane fermentation process. *Journal of Hazardous Materials* 301, 2016, 327–331.
32. King D. et. al: Environmental classification of petroleum substances - summary data and rationale. CONCAWE report no. 01/54, Brussels October, 2001.
33. Council Regulation (EEC) No 880/92 of 23 March 1992 on a Community Eco-label award scheme. *OJ* 1992 L99/1.
34. Camango C., ISO 9001 maintenance, decertification and recertification: a systematic literature review, *otai Quality Management*, 2023, 34, 1764–1796.
35. Jabłońska M.M.: Środki smarowe – znakowanie ekologiczne, *NAFTA-GAZ*, 2012, 10, 721–731.
36. Spengler L., Jepsen D.: Product sustainability criteria in ecolabels: a complete analysis of the Blue Angel with focus on longevity and social criteria, *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 2020, 25, 936–946.
37. Salman Ö.: Lubrication Fluids and Regulations to Reduce Their Hazardous Effects on Environment, *ISEM2014 Adıyaman – TURKEY*, 2014, 751–758.
38. Kjeldsen U. B., Wied M., The Nordic Swan and companies – Is it worthwhile to acquire the Swan Label?, *TemaNord*, 2014, 523.
39. Golden J. S., An Overview of Ecolabels and Sustainability Certifications in the Global Marketplace, Interim report document, 2010, 37–40.
40. Sniderman D., Food grade lubricants and their regulation. *Tribology & Lubrication Technology*, 2016, 72, 26–30.

Zestawienie wybranych danych i informacji

Wykaz norm

1. PN-ISO 6743-99:2009. Środki smarowe, oleje przemysłowe i produkty podobne (klasa L). Klasyfikacja – Część 99: Postanowienia ogólne.
2. PN-ISO 6743-1. Środki smarowe, oleje przemysłowe i produkty podobne (klasa L). Klasyfikacja. Część 4: Grupa A (Układy smarowania przelotowego).
3. PN-EN ISO 6743-4:2012. Środki smarowe, oleje przemysłowe i produkty podobne (klasa L). Klasyfikacja. Część 4: Grupa H (Układy hydrauliczne).
4. PN-ISO 11158:2012. Środki smarowe, oleje przemysłowe i produkty podobne (klasa L). – Grupa H (układy hydrauliczne). Wymagania dla olejów kategorii HH, HL, HM, HV i HG.
5. PN-ISO 15380:2012. Środki smarowe, oleje przemysłowe i produkty podobne (klasa L). Grupa H (Układy hydrauliczne). Wymagania dla kategorii HETG, HEPG, HEES i HEPR.
6. PN-ISO 19378: 2012. Środki smarowe, oleje przemysłowe i produkty podobne (klasa L). Środki smarowe do obrabiarek. Kategorie i wymagania.
7. PN-85/C-96070. Przetwory naftowe. Oleje maszynowe (oleje rodzaju AN).
8. CEC-L-33-A-93. Test method. Biodegradability of two-stroke cycle outboard engine oils in water (CEC-L-33-T-82 do 1985).
9. ASTM D 6081-97. Standardowa praktyka badania toksyczności dla organizmów wodnych w odniesieniu do smarów: Przygotowanie próbki oraz interpretacja wyników
10. ASTM D 6046-98. Standard Classification of Hydraulic Fluids for Environmental Impact
11. PN-EN ISO 14001: 2015. System zarządzania środowiskiem.

Wykaz aktów prawnych

1. Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 25 czerwca 2021 roku w sprawie klasyfikacji stanu ekologicznego, potencjału ekologicznego i stanu chemicznego oraz sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych, a także środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych. Dz.U. 2021, poz. 1475.
2. Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 11 października 2019 r. w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu jednolitych części wód podziemnych, Dz.U. 2019, poz. 2148.

3. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi, Dz.U. 2016 r, poz. 1395.
4. Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów. Nowa strategia leśna UE 2030 Bruksela, dnia 16.7.2021.
5. POLITYKA LEŚNA PAŃSTWA. Ministerstwo Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa, Dokument przyjęty przez Radę Ministrów w dniu 22 kwietnia 1997 r.
6. Ustawa z dn. 28 września 1991 r. o lasach. Dz.U.1991 Nr 101, poz. 444.
7. Decyzja nr 499 Dyrektora Generalnego lasów Państwowych z dnia 30 września 2016 r. w sprawie jednolitych wzorów dokumentów i postępowań dotyczących zamawiania usług leśnych z zakresu gospodarki leśnej w jednostkach organizacyjnych Lasów Państwowych.
8. Decyzja nr 163 Dyrektora Generalnego Lasów Państwowych z dnia 21 września 2023 roku w sprawie udostępnienia jednolitych wzorów dokumentów oraz stosowania standardów jakościowych odnoszących się do wszystkich istotnych cech przedmiotu zamówienia dotyczących zamawiania usług wykonawstwa prac z zakresu gospodarki leśnej w jednostkach organizacyjnych Państwowego Gospodarstwa Leśnego Lasy Państwowe.
9. Załącznik Do Decyzji Nr 161 Dyrektora Generalnego LP Z dnia 12 września 2023 r. Opis standardu technologii wykonawstwa prac leśnych.
10. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie odpadów 2008/98/WE z dnia 19 listopada 2008 roku.
11. Dyrektywa 2004/37/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 29 kwietnia 2004 r. w sprawie ochrony pracowników przed zagrożeniem dotyczącym narażenia na działanie czynników rakotwórczych lub mutagenów podczas pracy.
12. Dyrektywa 2006/118/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 12 grudnia 2006 r. sprawie ochrony wód gruntowych przed zanieczyszczeniami i pogorszeniem jakości wód gruntowych.
13. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE (IED) z dnia 24 listopada 2010 roku w sprawie emisji przemysłowych.
14. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2018/2001 z dnia 11 grudnia 2018 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych.
15. Rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 r. w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH), utworzenia Europejskiej Agencji Chemikaliów.

16. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin.
17. Decyzja Parlamentu Europejskiego i Rady nr 1386/2013/UE z dnia 20 listopada 2013 r. w sprawie ogólnego unijnego programu działań w zakresie środowiska do 2020 r.
18. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) Nr 1221/2009 z dnia 25 listopada 2009 r. w sprawie dobrowolnego udziału organizacji w systemie ekozarządzania i audytu we Wspólnocie EMAS.
19. Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. - Prawo ochrony środowiska (Dz.U. 2001 nr 62, poz. 627).
20. Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz.U. 2013, poz. 21).
21. Ustawa z dnia 13 kwietnia 2007 r. o zapobieganiu szkodom w środowisku i ich naprawie (Dz.U. 2007 nr 75, poz. 493).
22. Ustawa z dnia 7 lipca 2005 r. o odpowiedzialności za szkody w środowisku oraz ich naprawie (Dz.U. 2005 nr 130, poz. 1087).
23. Ustawa z dnia 15 lipca 2011 r. o krajowym systemie ekozarządzania i audytu (EMAS).
24. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2018/851 z dnia 30 maja 2018 r. zmieniająca dyrektywę 2008/98/WE w sprawie odpadów.
25. Decyzja Komisji z dnia 3 maja 2000 r. zastępująca decyzję 94/3/WE ustanawiającą wykaz odpadów zgodnie z art. 1 lit. a) dyrektywy Rady 75/442/EWG w sprawie odpadów oraz decyzję Rady 94/904/WE ustanawiającą wykaz odpadów niebezpiecznych zgodnie z art. 1 ust. 4 dyrektywy Rady 91/689/EWG w sprawie odpadów niebezpiecznych.
26. Rozporządzenie Ministra Środowiska i Klimatu z dnia 2 stycznia 2020 r. w sprawie katalogu odpadów).
27. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 5 października 2015 r. w sprawie szczegółowego sposobu postępowania z olejami odpadowymi.
28. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) 66/2010 z dnia 25 listopada 2009 r. w sprawie oznakowania ekologicznego UE.
29. OECD Guideline for testing of chemicals, 301 (adopted 17.07.1992).

Wykaz tabel

Tabela 1. Klasyfikacja środków smarowych oraz wykaz norm opisujących wymagania jakościowe

Norma klasyfikacyjna	Przedmiot normy	Norma z wymaganiami jakościowymi
PN-ISO 6743-1:2009	Grypa A – układy smarowania przelotowego	PN-ISO 19378:2012
PN-ISO 6743-2:2009	Grupa F – wrzeciona, łożyska i sprzęgła współpracujące	PN-ISO 19378:2012
PN-ISO 6743-3:2009	Grupa D – sprężarki	PN-ISO 6743-3:2009
PN-EN ISO 6743-4:2015	Grupa H – układy hydrauliczne	PN-ISO 11158:2012 PN-ISO 15380:2018 PN-EN ISO 12922:2020 PN-EN ISO 19378:2012
PN-ISO 6743-5:2009	Grupa T – turbiny	PN-ISO 8068:2009 PKN-ISO/TS 11366:2013
PN-ISO 6743-6:2020	Grupa C – przekładnie	PN-ISO 12925-1:2020 PN-ISO 12925-2:2022 PN-ISO 12925-3:2022 PN-ISO 19378:2012
PN-ISO 6743-9:2009	Grupa X – smary plastyczne	PN-ISO 12924:2012 PN-ISO 19378:2012
PN-ISO 6743-13:2013	Grupa G – prowadnice ślizgowe	PN-ISO 19378:2012

Tabela 2. Klasyfikacja lepkościowa olejów przemysłowych wg PN-ISO 3448:2009

Klasa lepkości wg ISO	Zakres lepkości kinematycznej w 40°C [mm ² /s]	Średnia lepkość kinematyczna
VG2	1,98–2,42	2,2
VG3	2,8–3,52	3,2
VG5	4,14–5,06	4,6
VG7	6,12–7,48	6,8
VG10	9,0–11,0	10
VG15	13,5–16,5	15
VG22	19,8–24,2	22
VG32	28,8–35,2	32
VG46	41,4–50,6	46
VG68	61,2–74,8	68
VG100	90,0–110,0	100
VG150	135–165	150
VG220	198–242	220
VG320	288–352	320
VG460	414–506	460
VG680	612–748	680
VG1000	900–1100	1000
VG1500	1350–1650	1500

Tabela 3. Klasyfikacja środków smarnych grupy A wg PN-ISO 6743-1

Skład i właściwości	Symbol ISO-L	Typowe zastosowanie	Uwagi
Średnio rafinowane oleje mineralne	AY	Zastosowanie bez specjalnych wymagań: osie, wały, zwrotnice kolejowe itd.	Niektóre produkty z tej kategorii mogą zawierać składniki szkodliwe dla zdrowia i środowiska
Rafinowane oleje mineralne	AN	Lekko obciążone części (łożyska toczne, przekładnie zębate), łożyska ślizgowe pracujące w warunkach hydrodynamicznych	
Rafinowane oleje mineralne zawierające asfalt lub dodatki poprawiające określone właściwości, np. adhezyjne, przeciwzużyciowe, przeciwkorozyjne	AB	Otwarte przekładnie, liny stalowe, łańcuchy mechaniczne	
Oleje różnego pochodzenia: mineralne, zwierzęce, roślinne, syntetyczne, zawierające odpowiednie dodatki nadające im wymagane właściwości	AC	Łańcuchy w piłach łańcuchowych	

Tabela 4. Zakres i metody badań mineralnych olejów hydraulicznych wg PN-ISO 11158:2012

Właściwości	Kategoria oleju hydraulicznego				
	HH	HL	HM	HV	HG
Lepkość kinematyczna w temp. -20, 0, 40 i 100°C, wg ISO 3104 oraz ISO 3105	+	+	+	+	-
Lepkość kinematyczna w temp. 0, 40 i 100°C, wg ISO 3104 oraz ISO 3105	-	-	-	-	+
Wskaźnik lepkości, ISO 2909	+*	+*	+*	+	+*
Gęstość w temp. 15°C, wg ISO 3675	+*	+*	+*	+*	+*
Barwa, wg ISO 2049	+*	+*	+*	+*	+*

Wygląd w temp. 15°C, wizualnie	+	+	+	+	+
Poziom czystości	+*	+*	+*	+*	+**
Temperatura zapłonu, wg ISO 2592	+	+	+	+	+
Temperatura płynięcia, wg ISO 3016	+	+	+	+	+
Liczba kwasowa, wg ISO 6618 lub 6619	+	+*	+*	+*	+*
Zawartość wody wg ISO 6296 lub ISO 12937 lub ISO 20764	+	+	+	+	+
Wydzielanie wody, wg ISO 6614	+*	+	+	+	-
Oddziaływanie na elastomery, wg ISO 6072	+*	+	+	+	+
Działanie korodujące na płytce miedzianej, wg ISO 2160	-	+	+	+	+
Własności przeciwkorozyjne w roztworze soli, wg ISO 7120	-	+	+	+	+
Odporność na pienienie, wg ISO 6247	-	+	+	+	+
Zdolność do wydzielania powietrza, wg ISO 9120	-	+	+	+	-
Stabilność oksydacyjna, wg ISO 4263-1	-	+	+	+	+
Właściwości przeciwzużyciowe, wg ISO 14635-1 oraz ISO 20763	-	-	+	+	+
Filtrowalność bez wody, wg ISO 13357-2	-	-	+	+	-
Filtrowalność z wodą, wg ISO 13357-1	-	-	+	+	-
Odporność na ścinanie, wg CEC L-45-A-99	-	-	-	+	-

* podawać w atestach, ** w zależności od zastosowania.

Tabela 5. Wymagania środowiskowe dla olejów hydraulicznych typu: HETG, HEPG, HEES oraz HEPR wg PN-ISO 15380:2012

Parametr	Jednostki	Wymagania	Metoda badań
Biodegradacja	%	≥ 60	ISO 14593 lub ISO 9439
Toksyczność:			
ostra dla ryb, 96 h, LC50,	mg/l	≥ 100	ISO 7346-2
ostra dla dafni, 48 h, EC 50,	mg/l	≥ 100	ISO 6341
zahamowanie rozwoju bakterii, 3 h, EC50	mg/l	≥ 100	ISO 8192

Tabela 6. Zakres i metody badań olejów kategorii HETG, HEPG, HEES i HEPR wg PN-ISO 15380:2012

Właściwości	Typ cieczy			
	HETG	HEPG	HEES	HEPR
Gęstość w temp. 15°C, wg ISO 12185, ISO 3675	+	+	+	+
Wygląd w temp. 25°C, wzrokowo	+	+	+	+
Barwa, wg ISO 2049	+	+	+	+
Pozostałość po spopieleniu, wg ISO 6245	+	+	+	+
Temperatura zapłonu, wg ISO 2592	+	+	+	+
Lepkość kinematyczna w temperaturze -20 **, 0, 40 i 100°C, wg ISO 3104	+	+	+	+
Temperatura płynięcia, wg ISO 3016	+	+	+	+
Płynność w niskiej temperaturze po 7 dniach, wg ASTM D 2532	+	+	+	+
Liczba kwasowa, wg ISO 6618, ISO 6619	+	+	+	+
Zawartość wody, wg ISO 12937, ISO 6296	+	+	+	+
Korozja na miedzi, 100°C, 3h, wg ISO 2160	+	+	+	+
Właściwości przeciwkorozyjne, wg ISO 7120	+	+	+	+
Skłonność do pienienia, wg ISO 6247	+	+	+	+
Wydzielanie wody, wg ISO 6614	+	-	+	+
Wydzielanie powietrza w temp. 50°C, wg ISO 9120	+	+	+	+
Kompatybilność z elastomerami, wg ISO 6072	+	+	+	+
Stabilność oksydacyjna, wg ISO 4263-3	+	+	+	+
Zdolność do przenoszenia obciążeń, wg ISO 14635-1	+	+	+	+
Własności przeciwużyciowe na stanowisku z pompą łopatkową wg ISO 20763	+	+	+	+

* podawać w atestach, ** do negocjacji.

Tabela 7. Porównanie wymagań normy przedmiotowej PN-ISO 11158:2012 dla oleju mineralnego L-HV z wymaganiami normy ISO 15380:2012 dla olejów HETG, HEPG, HEES i HEPR

Rodzaj oznaczenia	Wymagania				
	L-HV	HETG	HEPG	HEES	HEPR
Klasa lepkości	46	46	46	46	46
Gęstość w 15°C, kg/dm ³	1)	1)	1)	1)	1)
Wygląd w temp. 25°C	2)	2)	2)	2)	2)
Barwa	1)	1)	1)	1)	1)
Pozostałość po spopieleniu, max., % m/m	-	3)	3)	3)	3)
Temperatura zapłonu w tyglu otwartym, min., °C	180	185	185	185	140
Lepkość kinematyczna w temp. -20°C, max., mm ² /s	1)	3)	3)	3)	3)
Lepkość kinematyczna w temp. 0°C, max., mm ² /s	1)	780	780	780	780
Lepkość kinematyczna w temp. 40°C, mm ² /s	41,450,6	41,450,6	41,4÷50,6	41,4÷50,6	41,4÷50,6
Lepkość kinematyczna w temp. 100°C, min., mm ² /s	1)	6,1	6,1	6,1	6,1
Wskaźnik lepkości	140	-	-	-	-
Temperatura płynięcia, max., °C	-27	3)	-15	-15	-15
Temperatura płynności po 7 dniach, °C	-	3)	3)	3)	3)
Liczba kwasowa, max., mg KOH/g	1)	3)	3)	3)	3)
Zawartość wody, max., mg/kg	250	1000	5 000	1 000	1 000
Działanie korodujące na płytce miedzianej, 100°C, 3 h, max., stopień korozji	2	2	2	2	2
Własności przeciwkorozyjne w roztworze soli, metoda A	brak korozji	brak korozji	brak korozji	brak korozji	brak korozji
Odporność na pienienie w temp. max., cm ⁵ :					
24°C	150/0	150/0	150/0	150/0	150/0
93°C	80/0	80/0	80/0	80/0	80/0
24°C	150/0	150/0	150/0	150/0	150/0
Wydzielanie powietrza w temp. 50°C, cm ³ , min.	13	10	10	10	10
Wydzielanie wody, czas do powstania 3 cm ³ emulsji w temp. 54°C, max., min.	30	3)	-	3)	3)

ŚRODKI SMAROWE A OCHRONA EKOSYSTEMÓW LEŚNYCH

Oddziaływanie na elastomery po 1000 h testu, NBR 1, HNBR, FKM 2, AU, w temp., °C	80	80	100	80	100
Zmiana twardości w jednostkach twardości Shore-A, max.	0÷-64)	±10	±10	±10	±10
Zmiana objętości, max., %	0÷104)	-3÷+10	-3÷+10	-3÷+10	-3÷+10
Zmiana wydłużenia przy zerwaniu, max., %		30	30	30	30
Zmiana wytrzymałości na rozciąganie przy zerwaniu, max., %		30	30	30	30
Odporność na utlenianie: czas do uzyskania Δ TAN = 2 mg KOH/g, min., h	-	^{1,3)}	-	-	-
metoda Baadera, 95°C, 72 h – wzrost lepkości w 40°C, max., %		20			
Stabilność oksydacyjna test TOST, czas do osiągnięcia Δ TAN = 2 mg KOH/g, min., h	-	-	1 000	-	1 000
Stabilność oksydacyjna zmodyfikowany test TOST, suchy test TOST, czas do osiągnięcia Δ TAN = 2 mg KOH/g, min., h	-	-	-	^{1),3)}	-
test Badera, 110°C, 72 h – wzrost lepkości w 40°C, max., %				20	
Stabilność oksydacyjna, wzrost TAN po 1000 h, max., mg	2,0	-	-	-	-
Zdolność do przenoszenia obciążeń – badanie na stanowisku FZG A/8, 3/90, stopień obciążenia niszczącego, min.	10	10	10	10	10
Własności przeciwzużyciowe w badaniu na stanowisku z pompą łopatkową:					
pierścienie, max., mg	120	120	120	120	120
łopatki, max., mg	30	30	30	30	30
Filtrowalność bez wody,					
- poziom I, min.	80	-	-	-	-
- poziom II, min.	60				
Filtrowalność z wodą,					
- poziom I, min.	50	-	-	-	-
- poziom II, min.	50				
Odporność na ścinanie, łożysko stożkowe, 20 h, 60°C, spadek lepkości, %	¹⁾	-	-	-	-

¹⁾ wartość podawać w atestach, ²⁾ klarowny i jasny, ³⁾ kryteria do uzgodnienia ze zleceniodawcą lub użytkownikiem.

Tabela 8. Wartości indeksu oleju mineralnego w wodach powierzchniowych dla wybranych związków

Numer CAS* dla substancji chemicznych	Nazwa wskaźnika	Stężenie średnioroczne w wodzie [µg/L]		Maksymalne dopuszczalne stężenie w wodzie [µg/L]	
		Jednolite części wód rzecznych i jeziornych	Jednolite części wód przejściowych i przybrzeżnych	Jednolite części wód rzecznych i jeziornych	Jednolite części wód przejściowych i przybrzeżnych
120-12-7	Antracen	0,1	0,1	0,1	0,1
71-43-2	Benzen	10	8	50	50
91-20-3	Naftalen	2	2	130	130

Tabela 9. Dopuszczalne stężenia substancji ropopochodnych w wodach podziemnych

Numer CAS* dla substancji chemicznych	Element fizykochemiczny	Wartości graniczne w klasach jakości [mg/l]				
		I	II	III	IV	V
71-43-2	Benzen	0,001	0,005	0,01	0,1	>0,1
Brak	BTX – lotne węglowodory aromatyczne	0,005	0,03	0,1	0,1	>0,1
Brak	Węglowodory ropopochodne – indeks oleju mineralnego	0,01	0,1	0,3	5	>5
Brak	Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)	0,0001	0,0002	0,0003	0,0005	>0,0005

* CAS – Numer Chemical Abstracts Service.

Tabela 10. Dopuszczalne stężenia metali ciężkich w wodach powierzchniowych

Nazwa wskaźnika	Stężenie średnioroczne w wodzie [µg/L]		Maksymalne dopuszczalne stężenie w wodzie [µg/L]	
	Jednolite części wód rzecznych i jeziornych	Jednolite części wód przejściowych i przybrzeżnych	Jednolite części wód rzecznych i jeziornych	Jednolite części wód przejściowych i przybrzeżnych
Ołów i jego wiązki	1,2	1,3	14	14
Nikiel i jego związki	4	8,6	34	34
Kadm	0,08 (klasa 1,2) 0,09 (klasa 3) 0,15 (klasa 4) 0,25 (klasa 5)	0,2	0,45 (klasa 1,2) 0,6 (klasa 3) 0,9 (klasa 4) 1,5 (klasa 5)	0,45 (klasa 1,2) 0,6 (klasa 3) 0,9 (klasa 4) 1,5 (klasa 5)

Tabela 11. Dopuszczalne stężenia metali ciężkich w wodach podziemnych

Element fizykochemiczny	Wartości graniczne w klasach jakości [mg/L]				
	I	II	III	IV	V
Chrom	0,01	0,05	0,05	0,1	>0,1
Kadm	0,001	0,003	0,005	0,01	>0,01
Ołów	0,01	0,025	0,1	0,1	>0,1
Nikiel	0,005	0,01	0,02	0,1	>0,1
Cynk	0,05	0,5	1,0	2,0	>2,0

Tabela 12. Dopuszczalne stężenia wybranych metali w środowisku glebowym

Substancja	Dopuszczalne stężenia substancji powodujących ryzyko z podziałem na grupy i podgrupy gruntów [mg/kg]					
	I	II			III	IV
		II-1	II-2	II-3		
Chrom	200	150	300	500	500	1000
Kadm	2	2	3	5	10	15
Ołów	200	100	250	500	500	600
Nikiel	150	100	150	300	300	500
Cynk	500	300	500	1000	1000	2000
Miedź	200	100	150	300	300	600

Tabela 13. Dopuszczalne stężenia wybranych węglowodorów w środowisku glebowym

Substancja	Dopuszczalne stężenia substancji powodujących ryzyko z podziałem na grupy i podgrupy gruntów [mg/kg]			
	I	II	III	IV
Suma węglowodorów C6-C12, składników frakcji benzyn ^{2*}	1	1	50	500
Suma węglowodorów C12-C35, składników frakcji oleju ^{3*}	30	50	300	3000
Benzen	0,1	0,1	10	100
Naftalen	0,1	0,1	1	20
Antracen	0,2	0,2	1	20

^{2*} Suma wszystkich węglowodorów stanowiących frakcję benzyn: alifatycznych, naftenowych i aromatycznych zawierających w cząsteczce od 6 do 12 atomów węgla, z uwzględnieniem węglowodorów monoaromatycznych BTEX (benzenu, toluenu, etylobenzenu i ksylenów).

^{3*} Suma wszystkich węglowodorów stanowiących frakcję oleju: alifatycznych, naftenowych i aromatycznych zawierających w cząsteczce od 12 do 35 atomów węgla i powyżej, z uwzględnieniem wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych WWA.

Tabela 14. Ogólne zalecenia dla biośrodków smarowych według CEN/TR 16227: 2011

Charakterystyczny parametr	Metoda oceny
Odnawialność	Norma ASTM D 6866 zawartość komponentu odnawialnego – min. 25%,
Biodegradowalność	Metoda OECD 301B, C, D, F > 60% dla olejów > 50% dla smarów
Toksyczność	Metoda OECD 201/202/203 EC50, LC50, IC50 >100 mg/l
Właściwości użytkowe	Zgodnie z normami przedmiotowymi dla danej grupy środków smarowych

Tabela 15. Metody badawcze OECD 301 biodegradacji środków smarowych

Metoda badań	Opis metody
OECD 301 A	Metoda oznaczania rozpuszczonego węgla organicznego RWO
OECD 301 B	Zmodyfikowany test Sturm – metoda oznaczania wytworzonego CO ₂
OECD 301 C	Zmodyfikowany test MITI I – metoda z oznaczaniem biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT
OECD 301 D	Test zamkniętej butelki – Closed Bottle Test. Metoda z oznaczaniem biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT
OECD 301 F	Respirometria manometryczna. Metoda z oznaczaniem rozpuszczonego węgla organicznego RWO
Test BODIS	Metoda z oznaczaniem wytworzonego CO ₂ lub z oznaczaniem biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT
OECD 310 (ISO 14593)	Metoda oznaczania gazowego CO ₂ nad roztworem

Tabela 16. Metody badawcze OECD 301 biodegradacji środków smarowych

Metoda badań	Opis metody
OECD 302 A	Metoda oznaczania rozpuszczonego węgla organicznego RWO
OECD 302 B	Metoda Zhana-Wellensa; oznaczania rozpuszczonego węgla organicznego
OECD 302 C	Biochemiczne zapotrzebowanie na tlen BZT
OECD 302 D	Metoda z oznaczaniem wytworzonego CO ₂

Tabela 17. Metody OECD badań toksyczności środków smarnych

Metoda badań	Organizm	Mierzony parametr
Ostra toksyczność		
OECD 201 Badanie hamowania wzrostu słodkowodnych glonów i cyjanobakterii	Algi	ECx
OECD 202 Badanie nagłego unieruchomienia <i>Daphnia</i> sp	Rozwielitki (np. <i>Daphnia pulex</i> , <i>Daphnia magna</i>)	ECx
OECD 203 Toksyczność ostra dla ryb	Ryby (np. <i>Danio rerio</i> , <i>Cyprinus carpio</i>)	ECx
OECD 236 Badanie toksyczności ostrej na rybach embrionach	Rybie embriony (<i>Danio rerio</i>)	LCx
Przewlekła toksyczność		
OECD 210 Badanie toksycznego wpływu substancji na ryby we wczesnych stadiach rozwoju	Ryby (np. <i>Oncorhynchus mykiss</i> , <i>Danio rerio</i>)	LOEC, NOEC, ECx
OECD 211 Badanie wpływu substancji na rozrodczość <i>Daphnia magna</i>	Rozwielitki (<i>Daphnia magna</i>)	NOEC, ECx
OECD 215 Badanie rozwoju młodych ryb	Ryby (np. <i>Oncorhynchus mykiss</i> , <i>Danio rerio</i>)	LOEC, NOEC, ECx

Podsumowanie

Kompleksowa ochrona i zapewnienie wielofunkcyjności lasów stanowią nadrzędne cele krajowej polityki leśnej. Odpowiednio zagospodarowane lasy wspierają ochronę i wzmacnianie bioróżnorodności biologicznej, zabezpieczają glebę przed erozją, regulują przepływ wody, wytwarzają tlen. Aby ekosystemy leśne niezmiennie pełniły swoje funkcje oraz aby zasoby środowiska leśnego przetrwały w postaci zapewniającej ich użytkowanie następnym pokoleniom, konieczne jest prowadzenie zrównoważonej gospodarki leśnej. Musi zostać podtrzymana trwałość funkcjonowania procesów zachodzących w środowisku oraz bioróżnorodność. Zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju gospodarka leśna, w tym pozyskiwanie drewna, powinna być prowadzona w taki sposób, aby zachować różnorodność biologiczną i nie umniejszać zasobów lasów.

Ochrona lasów w ramach zrównoważonej gospodarki leśnej w obszarze pozyskiwania drewna dotyczy m.in. stosowania w maszynach i urządzeniach tnących oraz układach hydraulicznych maszyn leśnych środków smarowych bezpiecznych dla środowiska, szczególnie w układach tnących pił łańcuchowych i harwesterów. Oleje przyjazne dla środowiska (ekologiczne) są definiowane jako materiały, które podczas użycia maksymalizują ochronę i minimalizują zanieczyszczanie gleby, wody i powietrza. Powinny też minimalizować narażenie zdrowia ludzi i zwierząt podczas procesu produkcji, eksploatacji i utylizacji. Takimi produktami są oleje biodegradowalne. Biodegradowalność odzwierciedla podatność olejów na rozkład w środowisku pod wpływem mikroorganizmów. Wyrażana jest w procentach obliczanych na podstawie zmian wskaźników opisanych w określonych testach badawczych. Za produkty łatwo rozkładalne uważane są te, które rozkładają się w ponad 80% w przeciągu 21 dni.

Najszerzej stosowaną grupą olejów przemysłowych są produkty na bazie naftowej. Ze względu na pochodzenie i skład chemiczny oceniane są jako produkty charakteryzujące się niewielką biodegradowalnością (15–35%), wykazujące szkodliwe oddziaływanie na otoczenie. Ponadto oleje ropopochodne wykazują wysoką trwałość w środowisku przyrodniczym. W wyniku oddziaływania składników oleju z otoczeniem powstają nowe produkty chemiczne, które mogą być bardziej toksyczne niż sam olej.

Świadomość zagrożeń, wynikających ze stosowania olejów smarowych na bazie naftowej, implikuje konieczność zastępowania takich produktów innymi, o mniejszym potencjale szkodliwości ekologicznej: biodegradowalnymi i nietoksycznymi, szczególnie w tych obszarach eksploatacji, gdzie następuje niekontrolowana interakcja olejów ze środowiskiem. Uwzględniając fakt, że 13% rocznej

produkcji olejów jest eksploatowane w systemach otwartego smarowania, zastąpienie baz naftowych odpowiednikami biodegradowalnymi ma bardzo duże znaczenie dla środowiska. Jako alternatywne dla baz naftowych proponowane są m.in. oleje roślinne, surowce łatwo odnawialne, charakteryzujące się wysokimi właściwościami ekologicznymi: nietoksycznością i łatwością rozkładu biologicznego (80–100%).



Łukasiewicz

Instytut Technologii Eksploatacji