

Ocena biodegradowalności słabo rozpuszczalnych w wodzie związków organicznych na przykładzie olejów smarowych

Wraz z postępem technicznym oraz wymaganiami ochrony środowiska znaczenia nabrały informacje odnośnie do skutków niekontrolowanego przedostawania się substancji chemicznych do środowiska. Ustawą o substancjach i preparatach chemicznych (Dz. U. 2001. Nr 11, poz. 84 z późn. zm.) i rozporządzeniami do ustawy, Polska dostosowuje się do wymogów prawnych UE. W karcie charakterystyki substancji (i preparatów) niebezpiecznych (p. 12) są wymagane informacje ekologiczne, zawierające dane dotyczące oceny ich biodegradowalności, ekotoksyczności i bioakumulacji. Konieczne staje się więc określenie podatności na biodegradację wszystkich tych substancji (preparatów i mieszanin), które przedostają się do środowiska w wyniku eksploatacji, niewłaściwego użytkowania i recyklingu. Problem ten dotyczy również olejów smarowych [1]. W Polsce wiedza na ten temat jest skromna i rozproszona. Tymczasem oleje smarowe są i będą jeszcze długo obecne w każdej dziedzinie naszego życia, a o rodzaju, jakości i oddziaływaniu ich na środowisko decydować będą tzw. oleje bazowe, stanowiące ich główne składniki (70–100%) odpowiedzialne za właściwości eksploatacyjne, a także za biodegradowalność materiałów smarowych [2].

Powszechnie dotychczas stosowane konwencjonalne mineralne oleje bazowe, należące do Grupy I API (wg obecnie stosowanej na świecie klasyfikacji [3]) ze względu na konkurencyjną cenę w stosunku do biodegradowalnych olejów roślinnych, a przede wszystkim do olejów syntetycznych, stanowią nadal największą grupę olejów bazowych (ok. 80% z około 40 mln. Mg olejów produkowanych rocznie na świecie). Obserwuje się jednak powolny spadek ich produkcji na korzyść niekonwencjonalnych olejów mineralnych (ok. 10% produkcji olejów) klasyfikowanych do Grup II i III API, które ze względu na wyższe koszty związane z technologiami ich produkcji są wykorzystywane do otrzymywania wysokiej jakości olejów silnikowych oraz olejów specjalnego zastosowania.

Pozostałe oleje bazowe, stanowiące mniej niż 10% światowej produkcji (ale z widocznym trendem wzrostowym), to polialfaolefiny tzw. PAO, zakwalifikowane do Grupy IV API oraz oleje bazowe zaklasyfikowane do Grupy V API, która obejmuje wszystkie pozostałe oleje bazowe, a więc: oleje estrowe syntetyczne i naturalne, polialkilenoglikole (PAG), syntetyczne węglowodory inne niż PAO, estry kwasów nieorganicznych itp. W rzeczywistości, wg oszacowań przedstawionych przez Murphy'ego i współautorów blisko 80% światowego rynku syntetycznych olejów bazowych przypada na trzy grupy związków: polialfaole-

lefiny 45%, estry organiczne 25% i polialkilenoglikole 10% [4]. Są jednak kraje, np. Niemcy, gdzie udział samych bazowych olejów biodegradowalnych, takich jak oleje roślinne i syntetyczne oleje estrowe, w produkcji materiałów smarowych przekroczył 10% ogólnej ilości stosowanych olejów bazowych, a niektóre z biodegradowalnych olejów smarowych (olej hydrauliczny, do pił łańcuchowych, olej formierski do uwalniania betonu) uzyskały prawo ekoetykietowania znakiem Niebieskiego Anioła [5, 6]. Biorąc pod uwagę fakt, że 13–15% olejów, wprowadzanych co roku do eksploatacji, jest stosowanych w systemach otwartego smarowania (np. w Unii Europejskiej jest to ok. 600 tys Mg z 4 mln Mg olejów świeżych) – zastosowanie biodegradowalnych olejów jako substytutów olejów mineralnych może mieć istotne znaczenie dla ochrony środowiska [7].

W Polsce należy upowszechniać wiedzę na temat oddziaływania olejów smarowych na środowisko, tak aby nie tylko ich producenci, ale również użytkownicy i całe społeczeństwo było świadome co oznaczają w karcie charakterystyki produktu informacje o ich biodegradowalności, ekotoksyczności i bioakumulacji w środowisku.

Przedstawione w pracy wyniki badań biodegradowalności olejów, należących do trudno rozpuszczalnych w wodzie substancji organicznych, powinny ułatwiać dokonywanie odpowiedniego doboru metodyki badań i właściwej interpretacji wyników badań w laboratoriach zajmujących się oceną biodegradowalności substancji i preparatów chemicznych, zarówno na etapie badań rozwojowych jak i testowania gotowych produktów.

Materiały i metody badań

W artykule dokonano porównania oceny biodegradowalności bazowych olejów smarowych o różnej budowie chemicznej, z zastosowaniem wybranych testów ISO i metodyk badawczych zalecanych przez OECD w celu określenia, czy olej jest szybko biodegradowalny, a jeżeli nie, to czy charakteryzuje się potencjalną zdolnością do biodegradacji [8].

Badane oleje

Wytypowane do badań oleje wybrano z grupy przemysłowych olejów bazowych, jak również z grupy specjalnie syntezowanych olejów poliolestroych, w celu wykazania wpływu ich struktury chemicznej na biodegradowalność. Badane oleje reprezentują następujące oleje bazowe Grupy: I, IV i V wg klasyfikacji API:

- olej mineralny o klasie lepkości ISO VG 32, – należący do

Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, ul. Gdańska 7/9, 50-345 Wrocław. E-mail: elzbieta.beran@pwr.wroc.pl

Grupy I API (otrzymany metodą konwencjonalną olej SAE 10/95 w Rafinerii Gdańskiej S.A.);

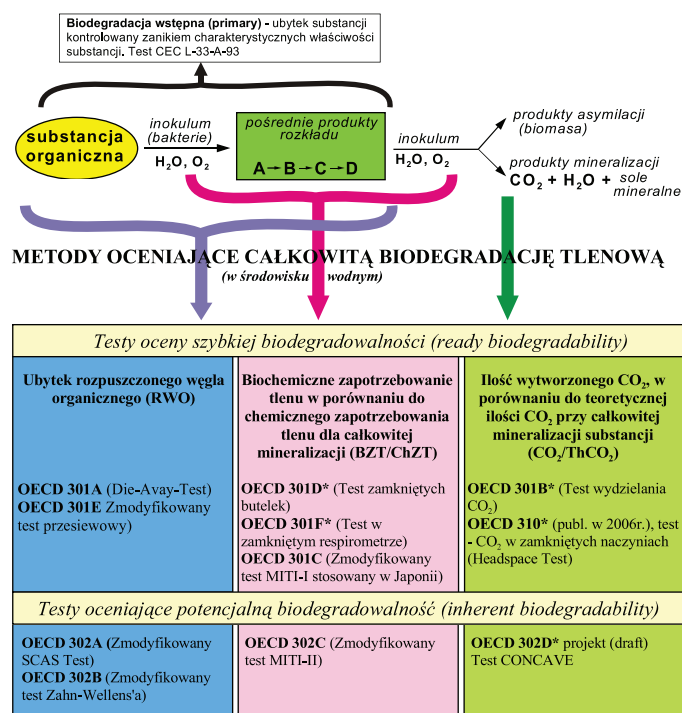
- olej syntetyczny PAO – 4, należący do Grupy IV API (polialfaolefiny Ethylflow 164, o lepkości ~4 mm²/s w 100°C, firmy Ethyl Co);
- olej syntetyczny PAO – 6, należący do Grupy IV API (polialfaolefiny Ethylflow 166, o lepkości ~6 mm²/s w 100°C, firmy Ethyl Co);
- olej polioleostrowy NYCOBASE 3118, należący do Grupy V API (trioleinian trimetylopropanu, „TMP trioleate” – produkt firmy NYCO, którego metoda otrzymywania i szczegółowa struktura chemiczna są zastrzeżone przez producenta);
- olej polioleostrowy PRIOLUBE 3999, należący do Grupy V API (produkt syntezy trimetylopropanu i modyfikowanych kwasów tłuszczowych, – firmy UNIQEMA, którego metoda otrzymywania i szczegółowa struktura chemiczna są zastrzeżone przez producenta);
- olej rzepakowy, jako naturalny polioleostrowy olej roślinny, należący do Grupy V API (niskoerukowy olej rzepakowy produkcji Z. T. „Kruszwica” S.A. zawierający 63% struktur kwasu oleinowego, 19% kwasu linolowego, 7% kwasu lino- lenowego i 11% pozostałych kwasów C₁₆ i C₁₈);
- olej polioleostrowy oznaczony jako tetrakapronian PE, otrzy- many zgodnie z procedurą opisaną w J. Synth. Lubr. [9], jako produkt estryfikacji pentaerytrytu (PE) i kwasu kapronowe- go (n-C₆), należący do Grupy V API;
- olej polioleostrowy oznaczony jako tetra-(sec-kapronian) PE, otrzymany zgodnie z procedurą opisaną w J. Synth. Lubr. [9], jako produkt estryfikacji pentaerytrytu (PE) i kwasu sec-ka- pronowego (tj. kwas 2-metylo pentanowy), należący do Gru- py V API.

Oleje polioleostrowe otrzymywane w wyniku estryfikacji PE kwasami karboksylowymi C₆ o różnej strukturze, charakteryzują się taką samą masą molową i składem elementarnym, lecz ze względu na budowę strukturalną kwasów różnią się właściwo-ściami fizykochemicznymi, m.in. lepkość kinematyczna ozna- czona w 40°C dla tetrakapronianu PE wynosi 19,4 mm²/s, a dla tetra-(sec-kapronianu) PE wynosi 22,3 mm²/s. Oczekiwano więc, że badania wyjaśnią w jakim stopniu zawada steryczna przy wiązaniach estrowych wpłynie na wyniki biodegradacji uzyskiwane w różnych testach.

Zastosowane metody oceny biodegradowalności olejów

Do oceny biodegradowalności substancji organicznej stosuje się wiele standardowych testów. W zależności od potrzeb i wyboru procedury testowej można analizować proces biodegradacji w warunkach tlenowych lub beztlenowych, w wodzie słodkiej lub morskiej oraz w glebie. Jednak najczęściej biodegradowalność jest oceniana przy zastosowaniu o standardowych testów umożliwiających analizę całkowitej tlenowej biodegradacji substancji w środowisku wodnym. Zasady stosowanych metod testowych przedstawiono na rysunku 1.

Oceniając podatność na biodegradację należy zwrócić uwagę na możliwość wyznaczenia biodegradacji wstępnej i całkowitej.



* - testy rekomendowane do oceny biodegradowalności substancji trudno rozpuszczalnych w wodzie (w tym olejów smarowych)

Rys. 1. Zasady oceny tlenowej biodegradowalności substancji organicznych w środowisku wodnym

Biodegradacja wstępna (primary) czasami określana jako biodegradacja „pierwotna” lub „częściowa” jest oceniana wtedy, gdy jest analizowany rozkład substancji organicznej jaki zachodzi w stopniu wystarczającym, aby utraciła ona swoje charakterystyczne, pierwotne właściwości, co w praktyce oznacza ubytek związku macierzystego w wyniku zmian strukturalnych. Zasada ta jest wykorzystana w teście CEC L-33-A-93 [10].

Biodegradacja całkowita (ultimate) zwana też biodegradacją ostateczną, jest oceniana, gdy jest analizowane całkowite wykorzystanie substancji jako źródła energii i węgla przez mikroorganizmy, co w praktyce oznacza rozkład substancji organicznej do CO₂, H₂O, soli mineralnych pierwiastków wchodzących w skład substancji i biomasy.

Biodegradowalność opisuje podatność związku na rozkład w środowisku pod wpływem mikroorganizmów i jest wyrażana w % obliczanych na podstawie zmian określonych wskaźników (w zależności od testu), które pozwalają śledzić postęp biodegradacji w warunkach testu.

Standardowe testy zostały opracowane tak, aby określić szybkość biodegradowalności lub potencjalną biodegradowalność substancji.

Szybka biodegradowalność (oceniana w testach OECD 301 i 310) [8], pozwala zakwalifikować substancję do łatwo biodegradowalnych jeżeli osiągnie w ciągu 28 dni wymagany poziom biodegradacji, wynoszący 70% w razie oznaczania rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) i 60% w razie oznaczania Biochemicznego Zapotrzebowania Tlenu (BZT) lub wytworzonego CO₂. Dodatkowo w ocenie szybkiej biodegradowalności zostały wprowadzone kryterium tzw. okresu 10-dniowego (10 days win-

down), co oznacza, że od dnia, w którym 10% substancji uległo biodegradacji do uzyskania wymaganego poziomu nie powinno upłynąć więcej niż 10 dni. Warunek ten jest trudny do spełnienia, gdy biodegradacji ulega nie pojedyncza substancja lecz mieszanina związków.

Potencjalna biodegradowalność (tzw. wrodzona zdolność do biodegradacji oceniana w testach OECD 302) [8] pozwala w wypadku substancji organicznych niezakwalifikowanych do łatwo biodegradowalnych, ocenić ich potencjalny rozkład biochemiczny, wyrażany również w % i w ten sposób przewidzieć szybkość zanikania badanej substancji w środowisku. W testach tych jest m.in. stosowane większe stężenie inokulum (substancji zanieczyszczającej) w stosunku do substancji badanej, w tym istnieje również możliwość użycia adaptowanego inokulum i przedłużenia czasu testu, co oznacza że warunki testowe oceny potencjalnej biodegradowalności są bardziej optymalne, niż ostre warunki testów oceniających szybką biodegradowalność.

W ocenie tlenowej biodegradacji olejów smarowych w środowisku wodnym istotną niedogodnością jest fakt, iż w przeciwieństwie do zalecanych w standardowych testach substancji wzorcowych, większość bazowych olejów smarowych należy do substancji nierozpuszczalnych w wodzie (np. syntetyczne oleje estrowe charakteryzują się rozpuszczalnością poniżej 1 mg/dm³ [6]), a zalecane stężenia substancji badanej w roztworach testowych są znacznie wyższe od limitu rozpuszczalności olejów. Poza tym oleje stanowią zazwyczaj mniej lub bardziej różnorodną mieszaninę związków o różnej budowie chemicznej. Wymagany jest zatem wnikliwy dobór metody testowej do oceny ich biodegradowalności, a także zastosowanie odpowiedniej procedury przygotowania roztworów testowych z badanymi olejami, jako substancjami trudno rozpuszczalnymi w środowisku wodnym [11].

Poniżej przedstawiono tylko istotne elementy procedur testowych, zastosowanych do oceny biodegradowalności wybranych olejów bazowych, a uzyskane wyniki badań przedstawiono na rys. 2–4.

CEC L-33-A-93: metoda opracowana do oceny biodegradowalności olejów (biodegradacja wstępna) [10]

Zgodnie z procedurą testu stosowano po 2 kolby neutralne z wodnym medium mineralnym i inokulum, i nastawione na czas badań 0, 7, 14 i 21 dni po 3 testowe kolby z badanym olejem, po 2 kolby zatrute (zanieczyszczone) z badanym olejem oraz po 3 kolby testowe z DITA (di-izotridecylo adypinian) jako wzorcem biodegradacji RL-130 zalecanym w teście CEC i odpowiednio po 2 kolby zatrute z DITA.

Odstępstwem od metody CEC L-33-A-93 było zastosowanie czterochlorku węgla o czystości spektralnej, zamiast 1,1,2-trichlorotrifluoroetanu. Zgodnie z metodyką CEC przygotowano do badań 150 cm³ roztwory o stężeniu oleju 50 mg/dm³, do których wprowadzono po 1 cm³ inokulum zawierającego >107 CFU/cm³ (aktywnych komórek/cm³). Inokulum zastosowane do testów otrzymano ze ścieków komunalnych po mechanicznym oczyszczeniu z Wrocławskiej Oczyszczalni Ścieków. W określonym czasie testu zawartość kolb była ekstrahowana czterochlorkiem węgla i w otrzymanych ekstraktach oznaczano maxi-

мум absorpcji wiązań CH_3-CH_2 – przy 2930 cm⁻¹ stosując spektrofotometr FTIR Vector 22 firmy BRUKER.

ISO 9408: metoda oznaczania zapotrzebowania tlenu w zamkniętym respirometrze [12]

Metoda testowa jest zgodna z testem OECD 301F, który jest jednym z testów OECD, zalecanych do oceny szybkiej biodegradowalności substancji organicznych [8]. Do testu stosowano po 2 naczynia testowe zawierające 100 cm³ roztworu pożywki mineralnej z badanym olejem, po 2 naczynia zawierające benzo-*o*-sodu jako substancję wzorcową a także po 2 naczynia testowe do tzw. ślepej próby, tj. roztworu pożywki mineralnej. Roztwory testowe o stężeniu 120–150 mg/dm³ otrzymano przez bezpośrednie dozowanie oleju za pomocą mikropipety do roztworu pożywki mineralnej i zgodnie z ISO 10634 [11] roztwory poddano dyspersji ultradźwiękami (25 kHz, 20°C), przed wprowadzeniem inokulum do naczyń testowych. Do testów stosowano inokulum przygotowane jak w teście CEC L-33-A-93. Testy oparte na oznaczeniu BZT zostały przeprowadzone w aparacie OxiTop[®] Control firmy SENTON GmbH., który pozwolił na prowadzenie inkubacji w zaciemnieniu, w temperaturze 25°C, przy ciągłym mieszaniu roztworów w czasie 28 dni.

ISO 9439: metoda z oznaczeniem wytworzonego CO₂ [13]

Metoda testowa jest zgodna z testem OECD 301B, który jest także zalecany do oceny szybkiej biodegradowalności [8]. Zgodnie z ISO 9439, do testów stosowano po 2 naczynia testowe dla badanego oleju, po 2 naczynia dla próby ślepej (tj. zawierającej tylko roztwór podłoża mineralnego i inokulum) oraz 1 naczynie testowe przygotowane z aniliną jako substancją wzorcową. Jako naczynia testowe stosowano kolby Erlenmayera o pojemności 1,5 dm³, wypełnione badanymi roztworami o objętości 1 dm³. Roztwory testowe o stężeniu 40 mg/dm³, otrzymano przez bezpośrednie dozowanie badanego oleju za pomocą mikropipety do roztworu pożywki mineralnej. Do roztworów wprowadzono po 10 cm³ inokulum przygotowanego jak w teście CEC L-33-A-93. Zgodnie z procedurą, testy prowadzono w zaciemnionym pomieszczeniu w temperaturze 22±20C, przepuszczając powietrze wolne od CO₂ przez roztwory testowe, które były mieszane za pomocą mieszadeł magnetycznych. Wytwarzany CO₂, jako produkt biodegradacji, był adsorbowany w połączonych szeregowo naczyniach zawierających 0,0125 molowy roztwór Ba(OH)₂, następnie przez miareczkowanie pozostałości Ba(OH)₂ w roztworach, za pomocą 0,05 molowego roztworu HCl wobec fenoloftaleiny, określono sumaryczną ilość wytworzonego CO₂. Test ISO 9439 został wykorzystany tylko do oceny biodegradowalności polioleostrowych olejów otrzymanych z estryfikacji pentaerytrytu kwasem kapronowym oraz kwasem sec-kapronowym (rys. 2). Stwierdzono, że procedura tego testu w porównaniu z testem ISO 14593 jest bardziej pracochłonna zarówno na etapie przygotowania jak i kontroli testu. Stanowisko badawcze zajmuje dużą przestrzeń w laboratorium, a uzyskane wyniki biodegradowalności wskazywały na zaniżone wartości oznaczanego CO₂.

ISO 14593: metoda z oznaczaniem węgla nieorganicznego w zamkniętych naczyniach (CO₂ headspace test) [14]

Metoda testowa ISO 14593 jest stosowana w teście OECD 310

(opublikowanym w 2006r.), który wraz z testami OECD 301 jest zalecany do oceny szybkiej biodegradowalności. Test ISO 14593, podobnie jak ISO 9439, pozwala śledzić postęp biodegradacji oleju na podstawie ilości wytwarzanego CO₂. Istotną różnicą jest sposób inkubacji, który polega na zastosowaniu do badań szczelnie zamkniętych butelek wypełnionych w 2/3 objętości roztworem testowym, 1/3 objętości stanowi przestrzeń gazowa. Umieszczenie naczyń w orbitalnej wytrząsarce biologicznej pozwala na intensywne mieszanie i inkubację w zaciemnieniu w temperaturze 22±2°C. Powstający podczas biodegradacji CO₂ jest oznaczany jako węgiel nieorganiczny (CN) z zastosowaniem jednej z dwóch metod: 1) oznaczanie CO₂ w przestrzeni nad roztworem (np. przez pobieranie gazu do analizy chromatograficznej) po uprzednim zakwaszeniu testowanego roztworu do pH < 3; lub 2) oznaczanie węglanów w roztworze po osiągnięciu za pomocą alkaliów pH > 12.

Oceniając biodegradowalność badanych olejów, inkubację prowadzono w zamkniętych butelkach do surowicy o pojemności 600 cm³. Roztwory testowe o stężeniu 20–25 mg C/dm³ przygotowywano przez wprowadzenie do naczyń, zawierających 400 cm³ roztworów pożywki mineralnej, szkiełek zegarkowych (φ 18 mm) z odważoną ilością badanych olejów i poddaniu roztworów dyspersji ultradźwiękami (25 kHz, 20°C). Jako inokulum do roztworów wprowadzano po 1 cm³ osadu czynnego (10⁸ CFU/cm³) pobranego z komory napowietrzania Wrocławskiej Oczyszczalni Ścieków w Janówku. W butelkach testowych oznaczano chromatograficznie stężenie CO₂ w gazie pobranym z nad roztworu uprzednio zakwaszonego do pH < 3, które przeliczano na stężenie węgla nieorganicznego (CN). Procent biodegradacji obliczano z ilości CN wytworzonego w kolbie testowej z olejem (pomniejszonej o CN oznaczony w próbie ślepej) w stosunku do teoretycznej ilości CN jaka powinna być wytworzona przy 100% mineralizacji.

Test OECD 302B: Zahn Wellens/EMPA test – zalecany do oceny potencjalnej biodegradowalności

Test ten zgodny jest z procedurą testu ISO 9888 [15], opracowaną do oznaczania całkowitej biodegradacji tlenowej związków organicznych, które są rozpuszczalne w wodzie w stężeniach stosowanych w teście. Oceny biodegradowalności dokonuje się na podstawie analizy ubytku rozpuszczalnego węgla organicznego (RWO) lub na podstawie zmian Chemicznego Zapotrzebowania Tlenu (ChZT) w testowanych roztworach. Badane oleje należały do trudno rozpuszczalnych w wodzie i w czasie testu mogły być nierównomiernie zdyspergowane lub też częściowo zaadsorbowane na ściankach naczyń i osadzie czynnym. W celu zmniejszenia błędów, wynikających z pobierania małych (o objętości kilku cm³) próbek z objętości 1–2 dm³ roztworów testowych do oznaczenia ubytku substancji organicznej na podstawie ChZT, zastosowano własną, zmodyfikowaną metodę badawczą w oparciu o ISO 9888.

Test prowadzono w kolbach stożkowych o objętości 250 cm³ przygotowanych podobnie jak w teście CEC na poszczególne okresy testu, tj. na rozpoczęcie testu (3,5 h), a następnie na czas testu – 7, 14, 21 i 28 dni. Stosowano na każdy okres testu po 2 kolby testowe z badanym olejem, 1 kolbę z glikolem etylenowym jako wzorcem i 1 kolbę do próby „ślepej”. Kolby zawierały

po 150 cm³ testowanego medium. Roztwory testowe o stężeniu 200 mg oleju/dm³ otrzymano przez wprowadzenie szkiełek zegarkowych z odważonymi próbkami olejów do roztworów pożywki mineralnej i zgodnie z ISO 10634 roztwory poddano dyspersji ultradźwiękami (25 kHz, 20°C) przed wprowadzeniem inokulum. Do testu zastosowano jako inokulum osad czynny taki jak w teście ISO 14593. W czasie testu kolby były inkubowane w zaciemnieniu, w temperaturze 20±1°C w mechanicznej wytrząsarce biologicznej. Po upływie odpowiedniego czasu, roztwory w kolbach poddawano dyspersji ultradźwiękowej, filtrowano, a następnie pobierano po 50 cm³ testowego roztworu do oznaczenia ChZT, które określano jako średnią z oznaczeń zawartości dwóch kolb, co pozwoliło zwiększyć dokładność otrzymanych wyników w porównaniu z zalecanymi oznaczeniami ChZT dla próbek 10–20 cm³ pobranych z 1000 cm³ roztworu (wg wersji ISO 9888).

Test OECD 302D (draft): CONCAWE Test – projekt testu opracowanego do oceny potencjalnej biodegradowalności substancji organicznych w warunkach tlenowych w środowisku wodnym

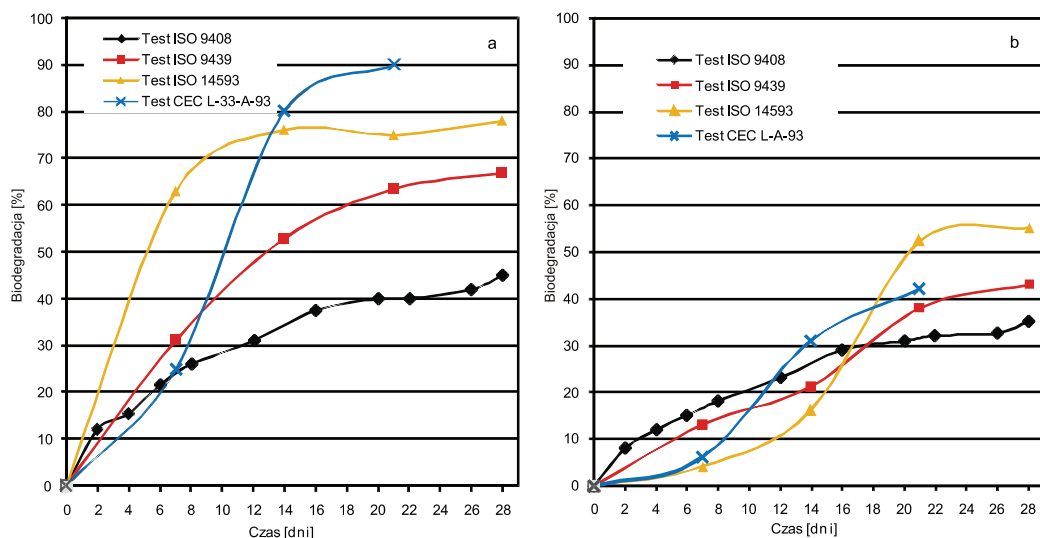
Test ten, opracowany przy udziale naukowców współpracujących w ramach Europejskiej Organizacji Przemysłu Naftowego ds. Ochrony Środowiska, Zdrowia i Bezpieczeństwa (CONCAWE) [5, 7], jest oparty na procedurze testu ISO 14593 i jest szczególnie użyteczny przy ocenie biodegradowalności substancji nierozpuszczalnych takich jak oleje, a także substancji zawierających składniki lotne.

Test OECD 302D (draft), wg opracowanego w 2001 r. projektu, różni się od testu OECD 310 (oceniającego szybką biodegradowalność) przede wszystkim w zakresie:

- użycia do testu inokulum adaptowanego wstępnie do badanej substancji,
- użycia większej ilości chlorku amonu do przygotowania medium soli mineralnych, aby zapobiec możliwości zahamowania biodegradacji w wyniku zbyt małej ilości azotu w środowisku,
- dłuższego czasu trwania testu; test jest prowadzony do momentu, aż badana substancja osiągnie fazę plateau (rekomendowany czas to 56 dni),
- zastosowania n-heksadekanu lub niskoerukowego oleju rzepakowego jako substancji wzorcowej do kontroli prawidłowości przebiegu testu.

Stosując powyższe modyfikacje w procedurze ISO 14593, przeprowadzono oznaczenie potencjalnej zdolności do biodegradacji dla tych olejów bazowych, które na podstawie odpowiednio zastosowanych testów nie spełniły kryterium szybkiej biodegradowalności (rys. 3 i 4). Wyniki uzyskane w teście OECD 302D (draft) można interpretować następujący sposób:

- a) biodegradacja ≥ 60% – substancja charakteryzuje się potencjalną zdolnością do biodegradacji i będzie ulegać całkowitej biodegradacji w warunkach tlenowych,
- b) biodegradacja ≤ 20% – substancja nie posiada potencjalnej zdolności do biodegradacji w warunkach testu,
- c) biodegradacja > 20% – substancja ma potencjalną zdolność do biodegradacji i ulega biodegradacji wstępnej.



Rys. 2. Wyniki oceny biodegradowalności poliolestrów bazowych, uzyskane w różnych procedurach testowych: a) dla oleju estrowego: tetra (sec-kapronian) PE; b) dla oleju estrowego: tetra (sec-kapronian) PE

Wyniki badań i dyskusja

Przedstawione na rysunkach 2a i b, krzywe ilustrujące przebieg wstępnej biodegradacji (test CEC L-33-A-93) oraz krzywe ilustrujące przebieg całkowitej biodegradacji tlenowej (testy ISO 9408; 9439 i 14593) wykazały, że z dwóch poliolestrów olejów, o takiej samej masie molowej i składzie elementarnym, lecz różniących się strukturą chemiczną, tylko olej o strukturze tetra (sec-kapronian) pentaerytrytu (rys. 2a) należy do tzw. łatwo biodegradowalnych, gdyż spełnia kryterium testu OECD 310. Wprawdzie w teście ISO 9408 nie uzyskano wymaganego poziomu powyżej 60% biodegradacji, na podstawie oznaczenia BZT (na co mogły mieć wpływ zarówno warunki testu jak i popełnione w procedurze przygotowania błędy), to wg testu ISO 9439 oraz 14593 uzyskano poziom ponad 60% biodegradacji, oznaczonej na podstawie ilości CO₂ wytworzonego w czasie 28 dni trwania testu. Poza tym, krzywa biodegradacji uzyskana w teście ISO 14593 wskazuje, że olej ten spełnia dodatkowe kryterium tzw. 10-dniowego okresu zasadniczej biodegradacji. Brak spełnienia tego warunku w teście ISO 9439 może świadczyć o niedoszacowaniu ilości CO₂ wytworzonego w czasie biodegradacji, który jest absorbowany poza układem. Duża pojemność naczyń, niedostateczne mieszanie i rozbudowany układ badawczy, może być przyczyną pozostawiania części CO₂ w naczyniach i roztworach testowych. Niedogodności te nie występują w teście ISO 14593, który jest lepiej dostosowany do oznaczania całkowitej biodegradacji tlenowej substancji trudno rozpuszczalnych w wodzie.

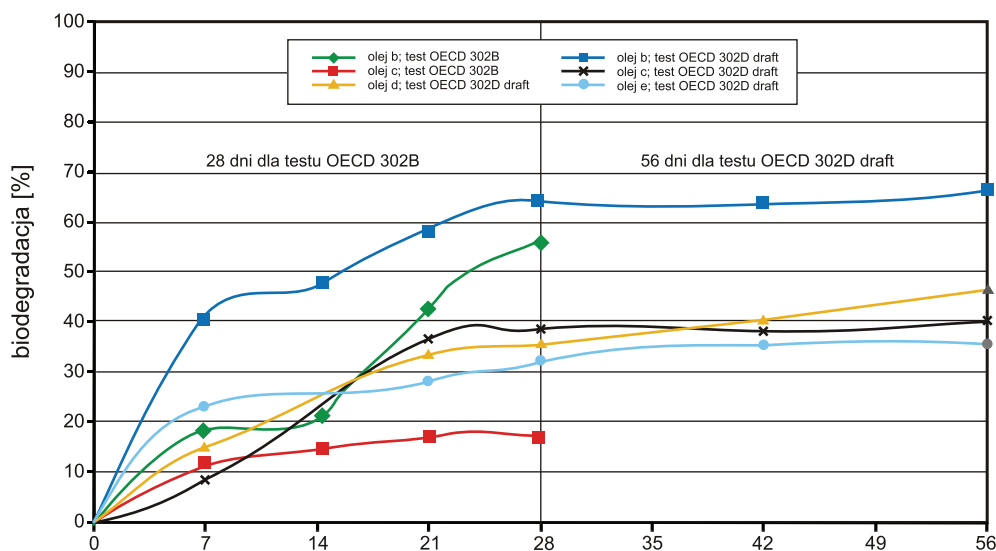
Poliolestry olej o strukturze tetra (sec-kapronian) pentaerytrytu nie może być zakwalifikowany do łatwo biodegradowalnych, gdyż w żadnym z testów nie uzyskano wymaganego poziomu powyżej 60% biodegradacji po 28 dniach (rys. 2b). Olej ten w odróżnieniu od tetra (sec-kapronian) pentaerytrytu posiada wokół wiązań estrowych zawady steryczne, wynikające z zastosowania do jego syntezy kwasu o rozgałęzionej strukturze, tj. kwasu 2-metylopentanowego (sec-kapronowy). Porównując na rysunkach 2a i b krzywe biodegradacji uzyskane w teście CEC

L-33-A-93, można stwierdzić, że zawady steryczne wokół wiązań estrowych utrudniają wstępny etap procesu biodegradacji olejów estrowych, oparty na enzymatycznej hydrolizie wiązań estrowych, po którym przebiega etap β-oksydacji kwasów karboksylowych, prowadzący do ich całkowitej biodegradacji. Wbrew powszechnej opinii, że oleje estrowe są łatwo biodegradowalne należy stwierdzić, że ich biodegradowalność może się znacznie różnić ze względu na strukturę chemiczną.

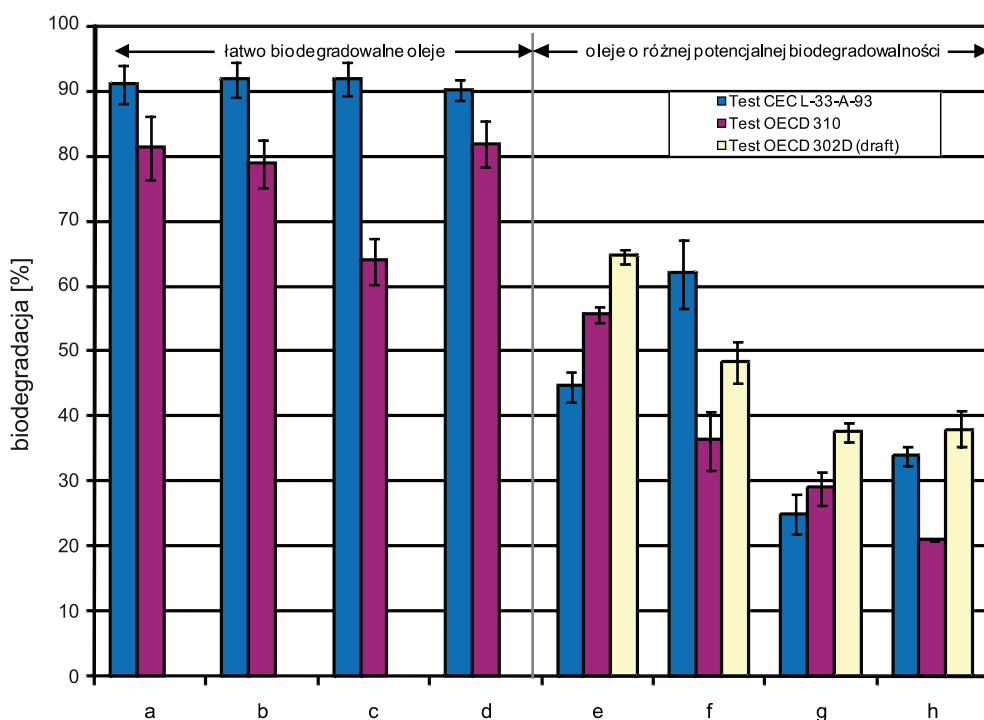
Na rysunku 3 przedstawiono przebieg krzywych biodegradacji olejów typu: tetra (sec-kapronian)PE, polialfaolefin PAO 4 i PAO 6 oraz konwencjonalnego oleju mineralnego, które to oleje nie osiągnęły wymaganego poziomu biodegradacji w testach oceniających szybką biodegradowalność i zgodnie z wytycznymi OECD należało je ocenić pod względem potencjalnej zdolności do biodegradacji wg testów OECD 302. Na podstawie uzyskanych wyników (rys. 3) można stwierdzić, że olej estrowy tetra (sec-kapronian)PE chociaż nie należy do szybko biodegradowalnych, może być uznany za olej o potencjalnej zdolności do całkowitej biodegradacji w warunkach tlenowych (spełnia kryterium > 60% biodegradacji). Pozostałe oleje należy zakwalifikować do olejów, które posiadają potencjalną zdolność do biodegradacji i będą ulegać wstępnej biodegradacji (spełniają kryterium uzyskania poziomu ponad 20% biodegradacji). Najlepiej z nich wypada PAO 4, bo po 56 dniach testu nie uzyskano fazy plateau, co wskazuje na możliwość osiągnięcia znacznie wyższej wartości biodegradacji w razie przedłużenia testu.

Porównując wyniki testu OECD 302D (draft) i testu 302B, w którym wprowadzono zmodyfikowaną procedurę w celu pokonania trudności związanych z analizą roztworów z trudno rozpuszczalnymi substancjami, należy stwierdzić, że wyniki z projektowanego testu OECD 302D wydają się bardziej wiarygodne, gdyż jest on opracowany dla substancji trudno rozpuszczalnych, do których należą oleje.

Na rysunku 4 zestawiono wyniki oceny wstępnej i całkowitej biodegradowalności badanych olejów. Do olejów łatwo biodegradowalnych można zaliczyć olej rzepakowy, oleje poliolestro-



Rys. 3. Wyniki oceny potencjalnej zdolności do biodegradacji uzyskane w procedurach testowych OECD 302B i OECD 302D (draft).; b) olej estrowy tetra (sec-kapronian) PE; c) olej mineralny ISO VG 32; d) olej PAO 4; e) olej PAO 6



Rys. 4. Wyniki oceny biodegradowalności bazowych olejów smarowych o różnej budowie chemicznej: a) olej rzepakowy; b) olej NYCO 3118; c) olej PRIOLUBE 3999; d) tetra kapronian PE; e) tetra (sec-kapronian) PE; f) PAO 4; g) PAO 6; h) olej mineralny ISO VG 32

we NYCO 3118 i PRIOLUBE 3999 oraz tetra kapronian PE, a pozostałe oleje charakteryzują się zróżnicowaną potencjalną zdolnością do biodegradacji i można je następująco uszeregować: tetra (sec-kapronian) PE > PAO 4 > PAO 6, olej mineralny ISO VG 32.

Przedstawione wyniki, uwzględniające standardowe odchylenia otrzymane na podstawie dwu i trzykrotnie powtarzanych testów, wykazały że test CEC przy łatwo biodegradowalnych olej nie pozwala ocenić wpływu struktury chemicznej oleju na biodegradację. Test OECD 310 (ISO 14593) wykazuje taki wpływ, o czym świadczy najniższy wynik całkowitej biodegradowalności uzyskany dla oleju PRIOLUBE 3999, za który odpowiada rozgałęzienie w strukturze reszt kwasowych w cząsteczce poliolestru.

W wypadku olejów, których nie można zakwalifikować do ła-

two biodegradowalnych (np. oleje e, f, g i h na rys. 4) należy, ze względu na potrzebę uzyskania informacji o ich oddziaływaniu na środowisko, oznaczać potencjalną zdolność do biodegradacji, co pozwoli na bardziej świadomy dobór olejów bazowych do produkcji materiałów smarowych, stosowanych w otwartych systemach smarowania lub w urządzeniach, gdzie ze względu na występujące awarie mogą następować ich wycieki do środowiska.

Podsumowanie

Wyniki oceny olejów łatwo biodegradowalnych takich jak olej rzepakowy i niektóre poliolestrowe oleje, a także olejów nie ulegających szybkiej degradacji, ale charakteryzujących się potencjalną zdolnością do biodegradacji, np. PAO 4 lub oleje poliolestrowe z zawadą przestrzenną, wykazały, że test ISO 14593 jest

odpowiedni do oceny biodegradacji substancji stanowiących mieszaninę związków trudno rozpuszczalnych w wodzie. Zgodnie z procedurą ISO 14593 można badać oleje szybko biodegradowalne (OECD 310), lub też przy zastosowaniu tej samej aparatury przeprowadzić test wg procedury OECD 302D (draft), która pozwala oszacować potencjalną zdolność do biodegradacji olejów w środowisku.

Biodegradowalność jest właściwością, która w wypadku olejów smarowych stanowi istotne kryterium w ocenie ich oddziaływania na środowisko. Właściwość ta powinna być przedstawiana obok właściwości eksploatacyjnych w ogólnej charakterystyce oleju, gdyż z jednej strony pozwala przewidywać skutki przedostawania się oleju do środowiska, z drugiej strony jest wymagana przy projektowaniu nowych olejów, określanych jako biodegradowalne lub mniej szkodliwe dla środowiska.

LITERATURA

- [1] Beran E: Biodegradowalność jako nowe kryterium w ocenie jakości olejów smarowych. *Przem. Chem.*, t. 84 nr 5, s. 320-328, 2005
- [2] Droy B.F., Randle S. J.: "Environmental Impact" w: "Synthetic Lubricants and High-Performance Functional Fluids" pod red. Shubkin R.L., sec. edition, Marcel Dekker Inc. New York, 1999
- [3] Beran E: Oleje smarowe. Komponenty mineralne i syntetyczne. *Branż. Mag. Przem., Chem. Przem.*, nr 6, s. 26-28, 2004
- [4] Murphy W. R., Blain D. A., Galiano-Roth A. S.: Synthetic Basies-Benefits of Synthetic Lubricants in Industrial Applications, *J. Synth. Lubr.*, 2002, vol. 18(4), 301-325
- [5] Battersby N.: Biodegradable Lubricants – What does „biodegradable” really Mean? *J. Synth. Lubr.*, vol. 22, 3-18, 2005
- [6] Willing A.: Lubricants based on renewable resources – an environmentally compatible alternative to mineral oil products. *Chemosphere*, vol 43, 89-98, 2001
- [7] Battersby N.S.: The biodegradability and microbial toxicity testing of lubricants – some recommendations. *Chemosphere*, vol. 41, 1011-1027, 2000
- [8] OECD Guidelines for the Testing of Chemicals published by the Organisation for Economic Co-operation and Development, Paris (2006)
- [9] Beran E: Application of waste carboxylic acids to manufacture biodegradable polyolester base oils. *J. Synth. Lubr.*, vol. 18 nr 1, s. 39-50, 2001
- [10] Co-ordinating European Council for the Development of Performance Tests for Lubricants and Engine Fuels: Test Method: Biodegradability of Two-Stroke Cycle Outboard Engine Oils in Water. CEC-L-33-T-82 and CEC-L-33-A-93 (od 1995)
- [11] EN ISO 10634; 1995E; Jakość wody – Wytyczne dotyczące przygotowania i obróbki słabo rozpuszczalnych związków organicznych w celu oceny ich biodegradacji w środowisku wodnym
- [12] PN – ISO 9408: Oznaczanie całkowitej tlenowej biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym. Metoda z oznaczaniem zapotrzebowania tlenu w zamkniętym respirometrze 1999
- [13] PN – EN ISO 9439: Oznaczanie całkowitej biodegradacji tlenowej związków organicznych w środowisku wodnym. Metoda z oznaczaniem wytworzonego dwutlenku węgla 2000
- [14] PN – EN ISO 14593: (U). Oznaczanie całkowitej biodegradacji tlenowej związków organicznych w środowisku wodnym – Metoda oznaczania węgla nieorganicznego w naczyniach szczelnie zamkniętych (test gazowego CO₂ nad roztworem) 2006
- [15] PN – EN ISO 9888: Oznaczanie całkowitej biodegradacji tlenowej związków organicznych w środowisku wodnym. Test statyczny (metoda Zahna-Wellensa) 2005

Kalendarium ekologa

MAJ

- 5 maja **Światowy Dzień Ochrony Środowiska Naturalnego, Leśnika i Drzewiarza**
- 12 maja **Światowy Dzień Ptaków Wędrownych**
- 15 maja **Święto Polskiej Niezapominajki**
- 22 maja **Dzień Praw Zwierząt** (org. Klub Gaja)
- 22 maja **Międzynarodowy Dzień Różnorodności Biologicznej**
- 24 maja **Europejski Dzień Parków Narodowych**
- 31 maja **Światowy Dzień bez Papierosa**
- 31 maja **Dzień Bociana Białego**

CZERWIEC

- 1-7 czerwca **Dni Lasu i Zadrzewień**
- 2 czerwca **Dzień Leśnika; Międzynarodowy Dzień Ochrony Środowiska Naturalnego**
- 5 czerwca **Światowy Dzień Ochrony Środowiska**
- 6 czerwca **Dzień bez Samochodu**
- 14-16 czerwca **Akcja Sprzątania Świata**
- 18 czerwca **Dzień Europejskiego Protestu Przeciw GMO**
- 21 czerwca **Pierwszy Dzień Lata**
- 27 czerwca **Światowy Dzień Rybołówstwa**

LIPIEC

- 11 lipca **Światowy Dzień Ludnościowy**