

Anna Zajezińska, Stefan Ptak

*Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

## Badania biodegradowalności smarów plastycznych

W artykule zaprezentowano problematykę oceny stopnia degradacji biologicznej środków smarowych oraz aktualnie stosowane testy i procedury badawcze. Przedstawiono wyniki badań biodegradacji wapniowego smaru plastycznego w glebie oraz tlenowej biodegradacji smaru w środowisku wodnym.

Słowa kluczowe: smary plastyczne, biodegradowalność.

### Examining biodegradability of lubricating greases

The paper presents the issue of the assessment of the degree of biological degradation of lubricants, as well as currently used tests and test procedures. Some results of biodegradability testing of calcium grease in soil and aerobic biodegradation of grease in aquatic environment were shown.

Key words: lubricating greases, biodegradability.

### Wstęp

Zagadnienia biodegradacji środków smarowych stają się w ostatnich latach jednym z podstawowych problemów związanych z ochroną środowiska. Dotyczy to wszystkich środków smarowych, które mogą przedostawać się do gleby i wód gruntowych w wyniku niekontrolowanych wycieków, a także środków smarowych stosowanych w postaci emulsji wodno-olejowych lub olejów hydraulicznych.

Prowadzona od szeregu lat polityka proekologiczna oraz wprowadzane nakazy prawne stanowią czynniki promujące rozwój produkcji i zastosowań biodegradowalnych środków smarowych, w tym również smarów plastycznych. Takimi działaniami są między innymi alternatywne, tzw. czyste, technologie oraz wdrażanie programów przyznających substancjom ekoetykiety (Ecolabel).

### Metody oceny stopnia degradacji biologicznej środków smarowych

Współczesne wymagania stawiane środkom smarowym obok podstawowych parametrów eksploatacyjnych obejmują również wymóg wysokiej zdolności do biodegradacji oraz nietoksyczność produktów biologicznej odbudowy. Stwarza to konieczność przeprowadzenia długotrwałych testów badawczych uwzględniających zróżnicowane warunki, takie jak różna aparatura, czas prowadzenia testu, stężenie badanej substancji, ilość, rodzaj i pochodzenie użytego inoculum, kryteria oceny podatności na biodegradację.

Biodegradowalność, tj. możliwość biologicznej odbudowy, definiuje się jako zdolność związków chemicznych do rozkładu pod wpływem biologicznego działania żywych organizmów [2, 3, 4, 6, 7].

Biodegradacja obejmuje stadium minimalnej transformacji cząsteczek z zachowaniem właściwości fizycznych do całkowitej mineralizacji do CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O według schematu:

mikroorganizmy

substancje organiczne + O<sub>2</sub> → CO<sub>2</sub> + woda + sole + biomasa

Do oznaczania stopnia degradacji substancji organicznych stosowane są różne procedury badawcze. Ogólna zasada badania jest oparta na mineralizacji próbek do CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O. Jako kryterium oceny przyjmuje się ilość ditlenku węgla wytworzonego przez mikroorganizmy lub ilość pobranego tlenu, względnie ubytek substancji organicznej zawierającej węgiel [1, 6].

Większość procedur testowych opracowana została do oceny tlenowej biodegradowalności 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 [1].

Poniżej przedstawiono zestawienie testów wykorzystywanych do oceny szybkiej biodegradowalności (*ready biodegradability*) i potencjalnej biodegradowalności (*inherent biodegradability*) [1].

A. Testy do oceny szybkiej biodegradowalności:

1. PN-EN ISO 7827 *Jakość wody – oznaczanie całkowitej biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym. Metoda z oznaczaniem węgla organicznego.* (OECD 301 A. DOC Die-Away Test)
2. PN-EN ISO 9439 *Jakość wody – oznaczanie całkowitej tlenowej biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym. Metoda z oznaczaniem wytworzonego CO<sub>2</sub>.* (OECD 301 B. CO<sub>2</sub> Evolution Test)
3. OECD 301 C MITI I Test (brak krajowego odpowiednika)
4. PN-EN ISO 10707 *Jakość wody – oznaczanie całkowitej tlenowej biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym. Metoda z oznaczaniem biochemicznego zapotrzebowania tlenu.* (OECD 301 D. Closed Bottle Test)
5. PN-EN ISO 7827 *Jakość wody – oznaczanie całkowitej tlenowej biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym. Metoda z oznaczaniem rozpuszczonego węgla organicznego.* (OECD 302 E. Modified OECD Screening Test)
6. PN-EN ISO 9408 *Jakość wody – oznaczanie całkowitej tlenowej biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym. Metoda z oznaczaniem biochemicznego zapotrzebowania tlenu w zamkniętym respirometrze.* (OECD 301 F. Manometric Respirometry Test)
7. PN-EN ISO 14593:2006(U) *Jakość wody – oznaczanie całkowitej biodegradacji tlenowej związków organicznych w środowisku wodnym. Metoda oznaczania węgla nieorganicznego w naczyniach szczelnie zamkniętych (test gazowego CO<sub>2</sub> nad roztworem).* (OECD 310 CO<sub>2</sub> Headspace Test)

B. Standardowe testy do badania potencjalnej biodegradowalności:

1. PN-EN ISO 9887 *Jakość wody – oznaczanie tlenowej biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym. Półciąгла metoda osadu czynnego SCAS.* (OECD 302 A. Zmodyfikowany test SCAS)
2. PN-EN ISO 9888 *Jakość wody – oznaczanie całkowitej*

*tlenowej biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym. Metoda Zahn-Wellens.*

(OECD 302 B. Zmodyfikowany test Zahna-Wellensa)

3. OECD 302 C Zmodyfikowany test MITI II.

Stosowany w Japonii (brak krajowego odpowiednika)

4. OECD 302 D (draft – projekt).

Test CONCAWE (brak krajowego odpowiednika)

Wymienione metody badania i oceny biodegradacji prowadzone są w zróżnicowanych warunkach, uwzględniających stosowaną aparaturę, czas trwania testu, stężenie badanej substancji oraz ilość, rodzaj i pochodzenie użytego inoculum, skład podłoża mineralnego, używane substancje wzorcowe, metody pomiaru stopnia degradacji, kryteria oceny podatności na biodegradację [1, 6].

Różne warunki prowadzenia testu w poszczególnych metodach mogą powodować różnice w ocenie liczbowej stopnia biodegradacji. Potwierdzają to dane literaturowe odnoszące się do wyników oznaczania stopnia degradacji dwóch wybranych estrów, typu poliolineopentylowych, stanowiących produkty estryfikacji kwasów karboksylowych o krótkich łańcuchach i alkoholi: estru A – trimetylopropanu i estru B – pentaerytrytolu [6].

	Metoda testowania	
	CEC L-33-A-93	MITI II
% biodegradacji estru A	98	19
% biodegradacji estru B	96	26

Badanie biodegradowalności środków smarowych nie jest łatwe, gdyż większość olejów smarowych należy do substancji słabo rozpuszczalnych w wodzie, np. syntetyczne oleje estrowe charakteryzują się rozpuszczalnością poniżej 1 mg/l [1, 8], a zalecane stężenie substancji badanej w roztworach testowych jest większe od limitu rozpuszczalności olejów. Poza tym oleje są zazwyczaj mieszaniną związków o różnej budowie chemicznej. Dlatego wymagany jest wnikliwy dobór testu do oceny biodegradowalności i zastosowanie dodatkowej procedury przygotowania roztworów testowych z badanymi olejami, zgodnie z ISO 10634 [16].

Testy OECD 301 A i E oraz 302 A i B oparte są na analizie zmian zawartości rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) w testowanym roztworze, a testy OECD 301 C i 302 C zostały opracowane do stosowania w Japonii (MITI I i II).

Do oceny szybkiej biodegradacji wykorzystywane są testy OECD 301 D i F, oparte na analizie BZT/TZT, testy OECD 301 B i 310, bazujące na analizie CO<sub>2</sub>, oraz test przesiewowy do oceny potencjalnej biodegradowalności zaproponowany jako draft OECD 302 D [15], nazwany CONCAWE Test.

Z wymienionych testów serii OECD 301 oraz testu OECD 310, przydatnych do oznaczania całkowitej biodegradowalności olejów smarowych, preferowane są testy mierzące wytwarzanie CO<sub>2</sub>, jako dające jednoznaczny miarę rozkładu biologicznego. Ich wadą jest to, że trzeba znać zawartość węgla organicznego w oleju, by móc

określić zasięg biodegradacji. W przypadku środków smarowych – do oznaczenia wstępnej biodegradacji stosowana jest metodyka CEC L-33-A-93 [9], zaś badania szybkiej biodegradowalności (*ready biodegradability*) prowadzone są według testu ISO 9439 (OECD 301 B) oraz testu ISO 14594 (OECD 310).

## Badania stopnia degradacji biologicznej smarów plastycznych

Na podstawie prowadzonych w INiG – PIB badań w ramach projektu finansowanego przez Ministerstwo Rozwoju Regionalnego, Program Operacyjny Innowacyjna Gospodarka, a także w ramach programu badań własnych opracowano w skali laboratoryjnej technologię wytwarzania biodegradowalnego smaru wapniowego. Smar przewidziany został do stosowania w układach jezdnych pojazdów szynowych, eksploatowanych w kolejnictwie i komunikacji miejskiej. Z uwagi na rozwiązania konstrukcyjne systemów smarowania, w które wyposażone są układy jezdne pojazdów, opracowano smar w dwóch klasach konsystencji, tj. klasie 0 i klasie 1, umożliwiających zaaplikowanie poprzez centralne systemy smarowania. Charakterystykę smarów, dla których przyjęto nazwę „Smar Bio”, przedstawiono w tabelicy 1.

Zakres badań smarów, obok podstawowych parametrów, obejmował również badania stopnia degradacji biologicznej. Testy takie przeprowadzono w Instytucie Przemysłu Organicznego w Warszawie w ramach zlecenia INiG – PIB Nr TO-942/26/100 z 7 września 2011 r. Określono biodegradowalność smaru w glebie w temperaturze 20°C oraz tlenową biodegradowalność w środowisku wodnym.

### Badania biodegradowalności w glebie

#### • Procedura badawcza

Badania podatności na rozkład biologiczny prowadzono z zastosowaniem testu respirometrii manometrycznej, stanowiącej zmodyfikowany test OECD 301 F [14, 17]. Badanie polega na pomiarze w standardowych warunkach szybkości rozkładu substancji w środowisku. Powstający ditlenek węgla (CO<sub>2</sub>) jest wiązany za pomocą pochłaniacza (roztwór wodorotlenku potasowego lub wapno sodowane ze wskaźnikiem nasycenia). W ten sposób w przestrzeni gazowej zamkniętego naczynia reakcji następuje spadek ciśnienia, proporcjonalny do oddychania gleby. Pojęcie oddychania gleby zawiera w sobie całkowitą wymianę gazową przemiany materii w glebie, głównie tlenowej, ale i beztlenowej. Zasada pomiaru oddychania gleby oparta jest na niemieckiej normie DIN 19737 [5, 10, 18].

#### • System badawczy – inoculum

Do badań użyto aktywnej biologicznie piaszczysto-ilastej gleby, zakupionej w niemieckiej firmie LUF A Speyer. Charakterystykę gleby przedstawiono w tabelicy 2.

Tabela 1. Podstawowe parametry jakościowe biodegradowalnych smarów wapniowych

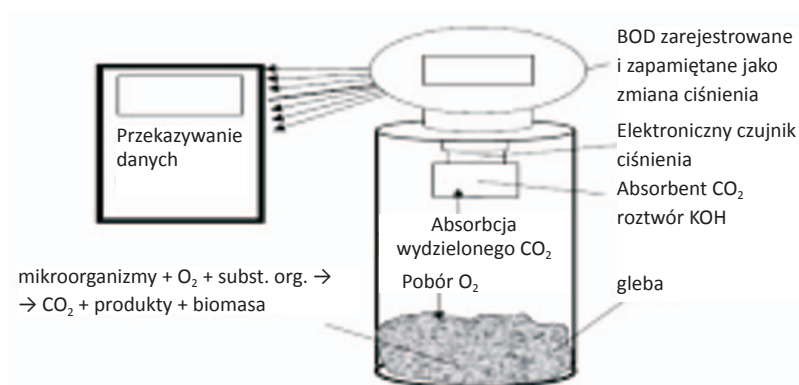
	Smar Bio klasa kons. 0	Smar Bio klasa kons. 1	Metody badań
Penetracja w temperaturze 25°C [mm/10]	368	409	PN-ISO 2137:2011
Temperatura kroplenia [°C]	92	94	PN-ISO 2176:2011
Odporność na działanie wody w temperaturze 38°C w czasie 1 godziny, ubytek smaru [%]	16,7	–	PN-ISO 11009:2011
Odporność na działanie wody metodą statyczną	odporny	odporny	DIN 51807 cz. 1
Właściwości przeciwkorozyjne, badanie w temperaturze 100°C w czasie 24 godzin	brak korozji	brak korozji	PN-C-04093:1985 metoda B
Aktywność wobec miedzi: badanie w temperaturze 100°C w ciągu 3 godzin, stopień korozji	1b	1b	PN-C-04093:1985 metoda A
Penetracja w temperaturze –20°C [mm/10]	193	222	PN-ISO 2137:2011
Właściwości przeciwzatarciowe w badaniu z zastosowaniem aparatu 4-kulowego, obciążenie zespawania [kG]	250	250	PN-EN-ISO 20623:2010
Właściwości przeciwsuzytyciowe w badaniu z zastosowaniem aparatu 4-kulowego, średnica śladu zużycia [mm]	0,55	0,53	PN-EN-ISO 20623:2010
Odporność na utlenianie w temperaturze 60°C w czasie 100 godzin, spadek ciśnienia [MPa]	0,023	0,031	PN-C-04143:1956

Tablica 2. Charakterystyka gleby stosowanej w badaniach

Nr próbki, oznaczenie	F2.234.11 24.08.11
Zawartość węgla organicznego [%]	1,87 ±0,20
Zawartość azotu [%]	0,17 ±0,02
Zawartość cząstek gleby < 0,02 mm [%] (wg specyfikacji firmy LUF A Speyer)	13,9 ±2,2
pH	5,5 ±0,2
Rozmiar cząstek gleby (wg USDA) [%]	
poniżej 0,002 mm	6,8 ±1,3
0,002÷0,05 mm	12,6 ±1,7
0,05÷2,0 mm	80,6 ±2,6
Wchłanianie wody [g/100 g]	44,4 ±6,0

• Układ pomiarowy

W badaniach wykorzystywano układ pomiarowy obejmujący: urządzenie–sterownik BSB/BOD Sensomat, czujnik różnicy ciśnienia Sensor-IP, naczynie z pochłaniaczem CO<sub>2</sub>, element łączący oraz naczynie reakcji. Pomiar w układzie zamkniętym jest niezależny od ciśnienia powietrza atmosferycznego (zasada manometryczna). Naczynia pomiarowe



Rys. 1. Schemat głowicy pomiarowej – badanie biodegradowalności w glebie

umieszcza się w termostacie powietrznym. Schemat głowicy pomiarowej przedstawiono na rysunku 1.

• Sposób prowadzenia pomiaru

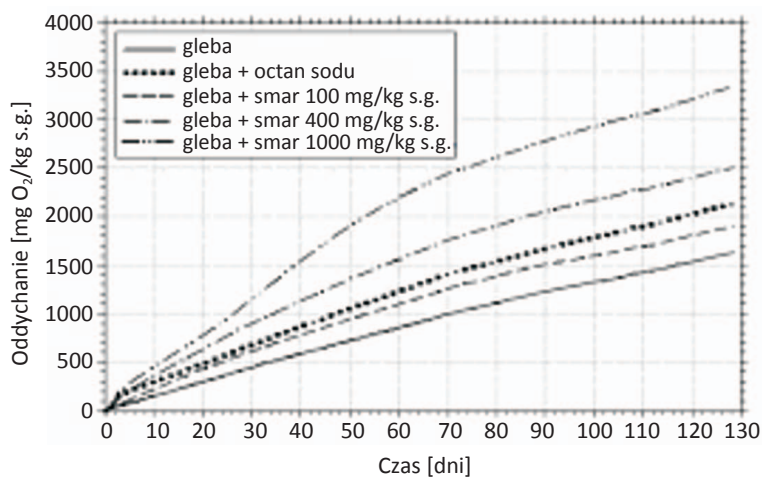
Przed wykonaniem pomiaru dokonywano wstępnej obróbki próbki gleby, polegającej na przesianiu przez sito o boku oczka kwadratowego 2 mm, ustalano wilgotność próbki na poziomie 55% ±10% całkowitej pojemności wodnej gleby (WHK), a następnie oznaczano zawartość suchej masy, objętość gleby w próbce po ustaleniu wilgotności i określano wolną objętość gazu w naczyniu pomiarowym. Na podstawie uzyskanych parametrów obliczano wartość respiracji gruntu, stosując równania powo-

Próbkę smaru wprowadzano do 50 g (w przeliczeniu na suchą glebę) próbek gleby w takiej ilości, aby otrzymać określone stężenie smaru w glebie: 100, 400 i 1000 mg/kg suchej gleby. Następnie dodawano wodę, w ilości umożliwiającej uzyskanie wilgotności gleby równej 55% wartości retencji wodnej. W przypadku stosowanej w badaniach gleby było to 24,4 g wody/100 g suchej gleby (19,6%). Próbki umieszczano w butelkach pomiarowych i inkubowano w temperaturze 20°C w warunkach aerobowych w zaciemnieniu.

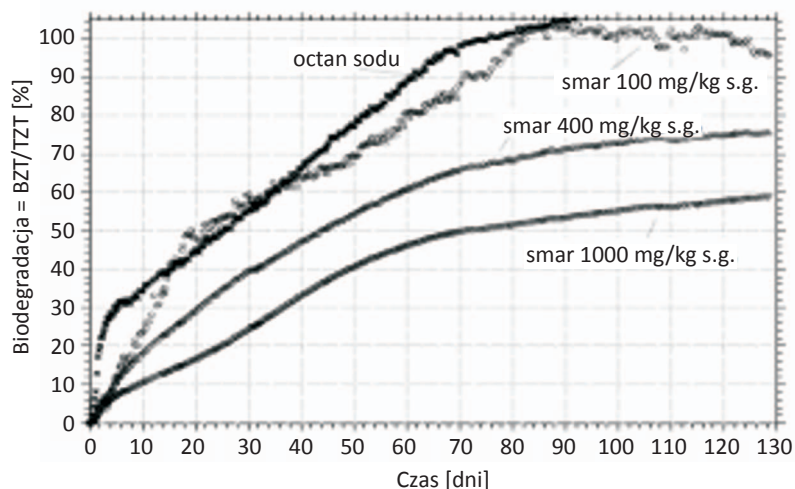
W okresie 7÷10 dni stosowano technikę powtórnego napowietrzania. Metoda polegała na krótkotrwałym otwarciu naczynia z próbką przed osiągnięciem górnej granicy zakresu układu pomiarowego, wskutek czego odnawiała się początkowa zawartość tlenu, a jednocześnie dokonywano wymiany zużytego pochłaniacza CO<sub>2</sub>. Zmierzone wartości uzyskane po napowietrzeniu układu były dodawane do otrzymanych przed napowietrzeniem. Równolegle prowadzono badania aktywności oddychania gleby bez udziału substancji testowej. W charakterze substancji odniesienia stosowano octan sodu. Zużycie tlenu wyznaczano przez pomiar spadku ciśnienia tlenu w butelkach pomiarowych. Zmierzona wartość ciśnienia zostaje zarejestrowana w głowicy pomiarowej urządzenia rejestrującego i każdorazowo wysłana do urządzenia sterującego poprzez transmisję falami podczerwonymi. Uwolniony ditlenek węgla jest absorbowany w roztworze wodorotlenku potasu. Opierając się na uzyskanych danych, obliczano wartość BZT (biochemiczne zapotrzebowanie na tlen) oraz stopień degradacji biologicznej.

• Wyniki badania

Przebieg oddychania gleby oraz biodegradacji w glebie przedstawiono na rysunkach 2 i 3.



Rys. 2. Przebieg oddychania gleby oraz gleby z substancją odniesienia (octan sodu) i gleby zawierającej smar o zróżnicowanym początkowym poziomie stężenia



Rys. 3. Przebieg biodegradacji w glebie substancji odniesienia (octan sodu) oraz smaru o różnym początkowym stężeniu w glebie

### Badanie tlenowej biodegradowalności w środowisku wodnym

#### Procedura badawcza

Badania określenia tlenowej biodegradowalności smaru prowadzono według metody respirometrii manometrycznej według EEC C-4/OECD 301 F [13]. Zasada badania podatności na biodegradację substancji chemicznych metodą respirometrii manometrycznej polega na inkubowaniu w warunkach aerobowych (tlenowych), przy ciągłym mieszaniu, w stałej temperaturze ( $22^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ ) przez okres 28 dni znanego materiału badanego (zwykle  $100 \text{ mg}/\text{dm}^3$  o teoretycznym zapotrzebowaniu na tlen co najmniej  $100 \text{ mg TZT}/\text{dm}^3$  substancji będącej jedynym źródłem węgla organicznego), odpowiedniej ilości inoculum – do  $30 \text{ mg s.m.}/\text{dm}^3$  i roztworu pożywki mineralnej w zamkniętych szczelnie naczyniach respirometru. W warunkach aerobowych mikroorganizmy inoculum rozkładają substancje organiczne, zużywając tlen. Uwalniany się ditlenek węgla jest pochłaniany w roztworze wodorotlenku potasu.

#### System badawczy – inoculum

Osad czynny został pobrany z napowietrzanego zbiornika Oczyszczalni Ścieków „Czajka” w Warszawie. Częstki osadu o rozmiarach powyżej  $200 \mu\text{m}$  usunięto przez sączenie. Tak przygotowany osad przemywano pożywką i umieszczano w laboratoryjnej oczyszczalni ścieków, zasilanej sztucznym ściekiem o składzie według dyrektywy 67/5548/EWG, załącznik C.10 – badania symulacyjne osadu czynnego [11].

#### Zasada metody

Biodegradacja określana jest przez automatyczne oznaczanie zużycia tlenu. Z uwagi na rodzaj zastosowanego re-

spirometru zmiana ciśnienia zostaje wyrażona bezpośrednio w  $\text{mg}/\text{dm}^3$  biochemicznego zapotrzebowania na tlen (BZT). Ilość tlenu pobranego przez mikroorganizmy inoculum podczas biodegradacji materiału badanego (po korekcie wynikającej z porównania ze ślepą próbą wykonaną równoległe) wyraża się jako procent teoretycznego zapotrzebowania na tlen (TZT), obliczonego ze wzoru chemicznego związku, lub chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT). Badanie prowadzone jest w okresie 28 dni.

#### Układ pomiarowy

Stosowano układ pomiarowy wyposażony w następującą aparaturę:

- zamknięty respirometr do oznaczania BZT

WTW OxiTop OC 110,

- szafa termostatyczna WTW TS 606 CZ-G/3-VAR,
- elektroniczny rejestrator temperatury EBI-2T-F produkcji Ebro GmbH & Co.KG,
- pehametr – wielofunkcyjny przyrząd mikrokomputerowy ELMETRON CX-551,
- komputer wraz z programem do opracowania wyników,
- robot laboratoryjny (do wymieszania i uśrednienia inoculum).

#### Warunki badania:

- początkowe stężenie materiału badanego medium:  $100 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ,
- objętość roztworu w butelce:  $0,164 \text{ dm}^3$ ,
- TZT materiału badanego:  $2,90 \pm 0,06 \text{ mg O}_2/\text{mg}$  materiału badanego,
- stężenie zawieszonych cząstek stałych inoculum w mieszaninie:  $30 \text{ mg}/\text{dm}^3$ .

#### Wykonanie oznaczenia

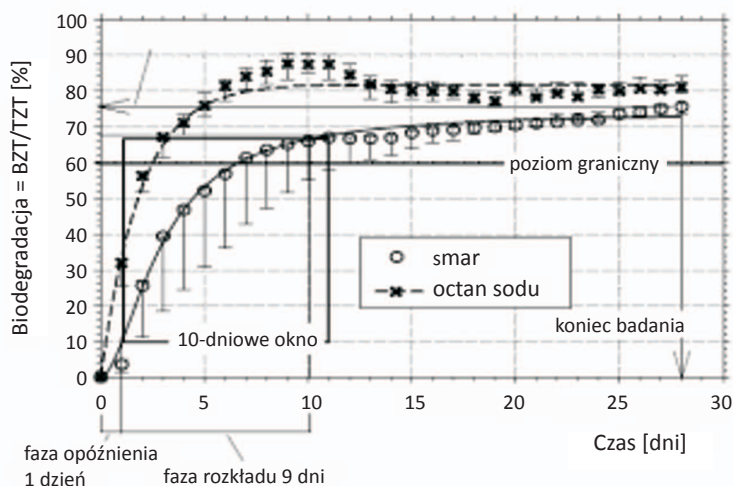
Oznaczenie zapotrzebowania na tlen w respirometrze prowadzono zgodnie ze Standardową Procedurą Roboczą SPR/BS<sub>4</sub>/01/b: *Badanie przesiewowe wysokiej podatności na biodegradację substancji w tlenowym środowisku wodnym metodą respirometrii manometrycznej* [13]. Do obliczeń i sporządzania wykresów stosowano program SigmaPlot 9.0 firmy SYSTAT Software, Inc.

#### Wyniki badania

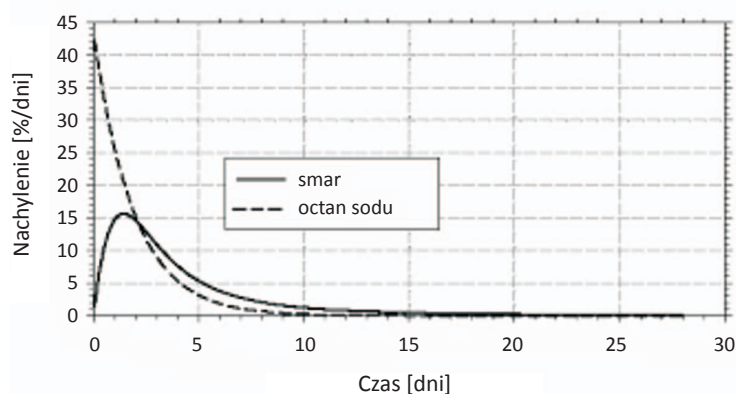
Wyniki badania, obejmujące pobór tlenu, przebieg biodegradacji smaru oraz przebieg nachylenia krzywej biodegradacji smaru w czasie, przedstawiono w tablicy 3 oraz na rysunkach 4 i 5.

Tablica 3. Pobór tlenu – podatność na biodegradację smaru wapniowego

		Czas [dni]											
		3	5	7	9	12	14	16	18	21	23	25	28
Pobór O <sub>2</sub> przez materiał badany [mg/dm <sup>3</sup> ]	a <sub>1</sub>	122,1	168,3	192,8	205,7	221,2	231,0	237,1	245,3	252,0	257,0	262,4	267,4
	a <sub>2</sub>	121,3	162,6	191,8	207,1	219,3	226,2	234,8	239,5	245,7	247,0	250,1	253,0
	a <sub>3</sub>	31,1	68,6	110,4	146,7	187,5	203,9	218,6	231,3	242,1	248,3	254,7	262,8
	a <sub>m</sub> , średnia	91,5	13,2	165,0	186,5	209,3	220,4	230,1	238,7	246,6	250,8	255,7	261,0
Pobór O <sub>2</sub> w ślepej próbce [mg/dm <sup>3</sup> ]	b <sub>1</sub>	8,7	13,8	17,5	20,2	28,6	32,1	37,0	39,8	42,5	42,2	44,7	45,8
	b <sub>2</sub>	5,0	9,3	11,4	14,5	21,6	30,9	31,2	33,3	34,9	35,2	37,2	38,8
	b <sub>3</sub>	8,4	12,2	13,4	16,9	27,7	34,2	36,2	39,7	42,8	42,5	43,2	45,5
	b <sub>m</sub> , średnia	7,4	11,8	14,1	17,2	26,0	32,4	34,8	37,6	40,0	40,0	41,7	43,4
Pobór O <sub>2</sub> przez materiał odniesienia [mg/dm <sup>3</sup> ]	w <sub>1</sub>	53,1	67,0	74,7	79,8	87,6	90,5	93,3	96,3	100,9	101,0	104,0	106,7
	w <sub>2</sub>	59,7	71,0	79,6	85,5	91,8	95,2	97,1	98,5	101,0	101,0	103,7	104,0
	w <sub>3</sub>	59,8	75,6	83,0	89,4	95,9	98,3	100,8	101,0	104,0	105,6	107,0	110,5
	w <sub>m</sub> , średnia	57,5	71,2	79,1	84,9	91,8	94,6	97,1	98,6	102,0	102,5	104,9	107,0
Skorygowane BZT [mg/dm <sup>3</sup> ]	(a <sub>1</sub> - b <sub>m</sub> )	114,7	156,6	178,7	188,5	195,2	198,6	202,3	207,7	211,9	217,1	220,7	224,0
	(a <sub>2</sub> - b <sub>m</sub> )	113,9	150,8	179,7	189,9	193,3	193,8	200,0	201,9	205,6	207,1	208,5	209,6
	(a <sub>3</sub> - b <sub>m</sub> )	23,7	56,9	96,3	129,5	161,6	171,5	183,8	193,7	202,1	208,4	213,0	219,2
% rozkładu $\frac{BZT}{TZT} \cdot 100$	R <sub>1</sub> (a <sub>1</sub> )	39,6	54,0	61,6	65,0	67,3	68,5	69,8	71,6	73,1	74,8	76,1	77,2
	R <sub>2</sub> (a <sub>2</sub> )	39,3	52,0	61,3	65,5	66,7	66,8	69,0	69,6	70,9	71,4	71,9	72,3
	R <sub>3</sub> (a <sub>3</sub> )	8,2	19,6	33,2	44,7	55,7	59,2	63,4	66,8	69,7	71,9	73,5	75,6
	R, średnia	29,0	41,9	52,0	58,4	63,2	64,8	67,4	69,3	71,2	72,7	73,8	75,0



Rys. 4. Przebieg biodegradacji smaru. Badanie metodą respirometrii manometrycznej w temperaturze 20°C



Rys. 5. Przebieg nachylenia krzywej biodegradacji smaru w czasie badania metodą respirometrii manometrycznej (EEC C-4/OECD 301F) w porównaniu z krzywą biodegradacji materiału odniesienia

## Podsumowanie wyników

1. Badania degradacji biologicznej w glebie w temperaturze 20°C wykazały, że w próbce zawierającej 100 mg smaru/kg suchej masy gleby – całkowity rozkład, tj. 100% mineralizacji, uzyskano po 80 dniach. Przy zaaplikowaniu smaru w ilości 400 mg smaru/kg suchej gleby – po 128 dniach prowadzenia badania próbka uległa mineralizacji w 75%. W przypadku próbki zawierającej 1000 mg smaru/kg suchej gleby – stopień mineralizacji po 128 dniach prowadzenia testu wynosił 59%.
2. W toku 28-dniowego badania podatności na biodegradację tlenową w środowisku wodnym (*ready biodegradability*) próbki smaru w temperaturze 20°C metodą respirometrii manometrycznej – zgodnie z metodą EEC nr C.4-D – stwierdzono, że w dziesiątym dniu testu, tzw. dziesięciodniowego okna, rozkład próbki osiągnął poziom 67,6%, a po 28 dniach prowadzenia testu wynosił 75%. Oznacza to, że badany smar wykazuje wysoką podatność na biodegradację tlenową w środowisku wodnym.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2015, nr 10, s. 793–799

Artykuł nadesłano do Redakcji 23.12.2014 r. Zatwierdzono do druku 21.09.2015 r.

Artykuł powstał w ramach projektu współfinansowanego przez Unię Europejską z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego. Nr umowy UDA-POIG 0103.01-12-091/09-00.

## Literatura

- [1] Beran E.: *Wpływ budowy chemicznej bazowych olejów smarowych na ich biodegradowalność i wybrane właściwości eksploatacyjne*. Prace Naukowe Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. Monografie 2008, nr 5, Wrocław.
- [2] Gawronska H., Gorski W.: *Biodegradowalne ciecze eksploatacyjne a środowisko*. Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji 1999, nr 66, s. 25–27.
- [3] Korff J., Fessenbecker A.: *Additives for biodegradable greases*. NLGI Spokesman 1993, vol. 57, nr 3, s. 107–113.
- [4] Möller U. J.: *Entsorgungsmöglichkeiten für biologisch abbaubare Schmierstoffe*. [W:] Bartz W. (ed.): *Biologisch schnell abbaubare Schmierstoffe und Arbeitsflüssigkeiten*. Expert Verlag, Germany, 1993, s. 338–350.
- [5] Robentz M., Eckl S., Muckenheim T., Webb L.: *Ekonomiczna metoda oznaczania mikrobiologicznej respiracji gleby według metody DIN 19737*. Informacja o wdrożeniu A1.99004. Centrum Badawcze Jülich. Wydanie 1/2000.
- [6] Szalajko U., Fiszer S.: *Biodegradacja syntetycznych składników środków smarowych*. Nafta-Gaz 1996, nr 2, s. 71–76.
- [7] Szeja W., Szalajko U., Specjal W., Bugla J.: *Badania biodegradowalności polisyntetycznych olejów estrowych*. Nafta-Gaz 1998, nr 7–8, s. 319–322.
- [8] Willing A.: *Lubricant based on renewable resources – an environmentally compatible alternative to mineral oil products*. Chemosphere 2001, vol. 43, no. 1, s. 89–98.
- [9] CEC L-33A-93 *Test Method: Biodegradability of Two-Stroke Cycle Outboard Engine Oils in Water* (CEC L-33A-82 do 1995). Co-ordinating European Council for the Development of Performance Test for Lubricants and Engine Fuels, 1995.
- [10] DIN 19737:2001-04 *Soil quality – Laboratory methods for determination of microbial soil respiration*.
- [11] Dyrektywa 67/548/EWG. Załącznik C.10 *Metody prowadzenia badań właściwości fizykochemicznych, toksyczności i ekotoksyczności substancji i preparatów chemicznych. Biodegradacja, badania symulacyjne osadu czynnego*. Dz. U. z 2003 r. Nr 232, poz. 2343, załącznik.
- [12] EEC C.4-D/OECD 301F *Metody prowadzenia badań właściwości fizykochemicznych, toksyczności i ekotoksyczności substancji i preparatów chemicznych. C.4.V. Metoda respirometrii manometrycznej (Metoda C.4-D)*. Dz. U. z 2003 r. Nr 232, poz. 2343, załącznik.
- [13] Instytut Przemysłu Organicznego. Standardowa Procedura Robocza SPR/BS<sub>4</sub>/01/b *Badanie przesiewowe wysokiej podatności na biodegradację substancji w tlenowym środowisku wodnym metodą respirometrii manometrycznej*. OECD 301 F. Manometric Respirometr Test. OECD Guideline For Testing of Chemicals. Adopted by the Council 17.07.1992.
- [14] OECD Guideline for Testing of Chemicals Draft Document. Proposed for a new Guideline 302 D Inherent Biodegradability – CONCAWE Test. Organization for Economic Co-operation and Development. Paris, 2001.
- [15] PN EN ISO 10634:1995E *Jakość wody – Wytyczne dotyczące przygotowania i obróbki słabo rozpuszczalnych związków organicznych w celu oceny ich biodegradacji w środowisku wodnym*. Warszawa, PKN, 2001.
- [16] PN ISO 11266:1997 *Jakość gleby – Zasady prowadzenia badań laboratoryjnych nad biodegradacją związków organicznych w glebie w warunkach tlenowych*.
- [17] PN-ISO 11465:1999 *Jakość gleby – Oznaczanie zawartości suchej masy gleby i wody w glebie w przeliczeniu na suchą masę gleby. Metoda wagowa*.

## Akty prawne i normatywne

- [9] CEC L-33A-93 *Test Method: Biodegradability of Two-Stroke Cycle Outboard Engine Oils in Water* (CEC L-33A-82 do 1995). Co-ordinating European Council for the Development of Performance Test for Lubricants and Engine Fuels, 1995.
- [10] DIN 19737:2001-04 *Soil quality – Laboratory methods for*



Dr inż. Anna ZAJEZIERSKA  
Adiunkt w Zakładzie Olejów, Środków Smarowych i Asfaltów.  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A  
31-503 Kraków  
E-mail: zajezierska@inig.pl



Mgr inż. Stefan PTAK  
Główny specjalista inżynierijno-techniczny;  
kierownik Zakładu Olejów, Środków Smarowych i Asfaltów  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A, 31-503 Kraków  
E-mail: ptak@inig.pl