

# APARATURA

## BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

### **Nowa metoda i wyposażenie do badania obecności i orientacyjnej oceny zawartości frakcji naftowej w olejach smarowych, szczególnie emitowanych do środowiska podczas użytkowania**

*PAULINA NOWAK, MARIAN KAMIŃSKI, KAROLINA KUCHARSKA, PIOTR RYBARCZYK*  
POLITECHNIKA GDAŃSKA, WYDZIAŁ CHEMICZNY, KATEDRA INŻYNIERII PROCESOWEJ  
I TECHNOLOGII CHEMICZNEJ

**Słowa kluczowe:** oleje smarowe emitowane do środowiska, badanie obecności / orientacyjna ocena zawartości węglowodorów aromatycznych, test terenowy, metodyka i wyposażenie, fluorescencja

#### **STRESZCZENIE:**

Olej smarowy, wykorzystywany w urządzeniach tnących, pracuje w tzw. otwartym układzie smarowania i w całości jest emitowany do środowiska. Wówczas, gdy taki olej zawiera nawet niewielką część frakcji pochodzącej z ropy naftowej, co ciągle jeszcze ma nagminny charakter, olej stanowi poważne zanieczyszczenie środowiska. Do tego mgła takiego oleju stanowi poważne zagrożenie dla zdrowia pracowników. Aktualne regulacje prawne wymagają od użytkowników pilarek oraz harwesterów stosowania wyłącznie olejów biodegradowalnych. W przypadku olejów hydraulicznych stosowanych w maszynach i pojazdach zawsze istnieje niebezpieczeństwo wycieku lub wylewu do otoczenia w przypadku pęknięcia przewodów łączących albo innego rodzaju awarii. Celowy wydaje się więc też postulat stosowania biodegradowalnych olejów w systemach hydrauliki siłowej maszyn użytkowanych w lasach, na polach, w kopalniach czy w pojazdach szynowych lub drogowych. Biodegradowalny olej, najczęściej z bazowym olejem roślinnym, jest droższy od oleju smarowego wyprodukowanego z zastosowaniem, nawet tylko w części, naftowej bazy olejowej – produktu rafinacji ropy naftowej. Dzisiaj użytkownicy pilarek oraz harwesterów ciągle jeszcze stosują mineralne oleje smarowe z ropy naftowej, nie licząc się z negatywnymi konsekwencjami dla zdrowia i środowiska. Znane metodyki badania biodegradowalności olejów smarowych są kosztowne i czasochłonne. W pracy zaproponowano zasadę wykonania oraz wyposażenie do wykonania szybkiego i taniego testu przesiewowego obecności frakcji pochodzenia naftowego, zawierającej węglowodory aromatyczne, w badanych próbkach oleju smarowego. Test wykorzystuje badanie fluorescencji oleju w świetle UV -  $\lambda = 365$  nm. Proponowana metoda jest prosta w wykonaniu i nie wymaga specjalistycznych kwalifikacji od wykonawcy. Opisano łatwe w przygotowaniu wyposażenie do powtarzalnego wykonywania badań w warunkach terenowych.

# A new method and equipment for the detection of presence and estimation of the content of the petroleum-based fraction in lubricating oils, especially those emitted to the atmosphere

**Keywords:** lubricating oils emitted to the environment, the presence and estimated content of aromatic hydrocarbons, field test, method and equipment, fluorescence

## ABSTRACT:

Lubricating oil, used in cutting equipment, works in the so-called open lubrication system and is entirely emitted to the environment. When such an oil contains even a small portion of the crude oil-derived fraction, which is still very common, the oil is a serious environmental pollution. In addition, the oil mist poses a serious threat to the health of employees. Current legal regulations require users of saws and harvesters to use only biodegradable oils. In the case of hydraulic oils used in machines and vehicles, there is always a risk of leakage into the environment e.g. in case of breakage of connecting pipes or other types of breakdowns. Therefore, it seems reasonable to postulate the use of biodegradable oils in power hydraulics systems of machines used in forests, fields, mines or in rail or road vehicles. Biodegradable oil, most often, with base vegetable oil, is more expensive than lubricating oil produced with the use of an oil-based oil base – i.e. a product of oil refining. Today, users of saws and harvesters still use mineral lubricating oils from crude oil, without any attention to the negative consequences for health and the environment. The known methods of the assessment of biodegradability of lubricating oils are expensive and time-consuming. The paper proposes a principle of method and equipment for performing a quick and cheap screening test for the presence of petroleum-derived fractions containing aromatic hydrocarbons in the analyzed lubricating oil samples. The test uses an oil fluorescence test under UV light of wavelength  $\lambda = 365$  nm. The proposed method is simple and does not require specialist qualifications from the user. Easy-to-prepare equipment for repetitive testing in field conditions has been described.

## 1. WSTĘP

Obecne przepisy prawne w Polsce i Unii Europejskiej wymagają od przedsiębiorców leśnych i operatorów pilarek łańcuchowych i harwesterów stosowania wyłącznie biodegradowalnych olejów do smarowania układu tnącego, tj. łańcucha [1-3].

Polska Generalna Dyrekcja Lasów Państwowych opublikowała decyzję Generalnego Dyrektora Lasów Państwowych nr 243 z dnia 14 września 2017 r. w sprawie ujednoczenia wzorów dokumentów dotyczących usług leśnych we wszystkich jednostkach organizacyjnych Lasów Państwowych, informując, że nadleśnictwa obowiązkowo wymagają stosowania wyłącznie olejów biodegradowalnych w układach tnących. Do pobierania próbek olejów w celu kontroli wyznaczeni są inspektorzy [2-3]. Niestety, pomimo przepisów prawa wielu użytkowników nadal stosuje niewłaściwe rodzaje olejów smarowych, głównie ze względów ekonomicznych. Oleje smarowe składają się z bazy olejowej i pakietu dodatków. Ilość, rodzaj i wzajemne proporcje składników określają

klasę oleju. We współczesnych olejach udział dodatków waha się od kilku do kilkunastu procent, a pozostałą część stanowi olej bazowy. Zatem olej bazowy jest głównym składnikiem (80-100% objętości) oleju smarowego [4]. Ze względu na pochodzenie olejów bazowych wyróżnia się oleje mineralne (wytwarzane z ropy naftowej), oleje syntetyczne (tj. PAO, PAG) lub oleje pochodzenia naturalnego (roślinne lub zwierzęce) [5]. Najczęściej stosowanym olejem bazowym jest olej pochodzący z przerobu ropy naftowej. Jego produkcja jest tańsza niż w przypadku syntetycznych lub roślinnych olejów bazowych. Ponadto, olej mineralny charakteryzuje się dobrymi właściwościami smarnymi [6]. Dlatego wielu użytkowników pił i harwesterów, ale także ogrodników, stosuje oleje mineralne [6-9].

Oleje stosowane do smarowania układu tnącego noża harwestera lub pilarki pracują w otwartym układzie smarowania, co powoduje emisję oleju do atmosfery.

Emisja olejów smarowych na bazie ropy naftowej wpływa negatywnie na zdrowie ludzkie i środo-

wisko [7]. Siła i działanie oleju smarowego na środowisko są ściśle związane z rodzajem oleju i dodatkami [10-11]. Mgła olejowa emitowana podczas działania urządzenia tnącego przenika przez skórę i układ oddechowy do organizmu człowieka [12]. Powoduje to reakcje alergiczne oraz zmiany w narządach wewnętrznych (w płucach, wątrobie, nerkach, nadnerczach i sercu). Ponadto długotrwała i regularna ekspozycja na mgłę olejową może prowadzić do chorób związanych z układem nerwowym lub powodować raka, w szczególności raka skóry [10, 13-14]. Dodatkowo tworząca się warstwa substancji ropopochodnych na powierzchni wody powoduje zakłócenia w wymianie tlenu między wodą a atmosferą, ograniczając dostęp do światła i UV. To z kolei powoduje zmiany w funkcjonowaniu organizmów wodnych i prowadzi do eutrofizacji [12, 15-16]. Co więcej, gleba zanieczyszczona olejami ropopochodnymi staje się niebezpiecznym materiałem, a funkcjonowanie zlokalizowanego tam ekosystemu jest zaburzone. Olej mineralny zmniejsza przepuszczalność gleb i napowietrzenie wód gruntowych, prowadząc do degradacji gleby z powodu m.in. niedoboru tlenu [11, 17-18].

Większość składników ropy naftowej ulega powolnej biodegradacji i jednocześnie wchodzi w nieuniknione oddziaływania z innymi elementami środowiska. W konsekwencji nowo powstałe chemikalia wtórne są przeważnie bardziej toksyczne niż pierwotne i mają nieokreślony, szkodliwy wpływ na zdrowie [9, 19].

Biodegradowalność jest jednym z najważniejszych parametrów w przypadku olejów stosowanych do smarowania otwartych układów tnących. Biodegradowalność definiuje się jako zdolność do rozkładu złożonych związków organicznych na proste związki nieorganiczne, pod wpływem mikroorganizmów [19-20]. W Unii Europejskiej oleje smarowe, które dostają się do środowiska, podlegają ocenie szybkości biodegradacji przy użyciu tzw. testów 301 A-F, opracowanych przez Organizację Współpracy Gospodarczej i Rozwoju (OECD). Ww. testy pozwalają na określenie potencjału biodegradacji i szybkości biodegradacji [1, 21] badanej próbki. Ocena biodegradowalności olejów smarowych jest skomplikowana, ponieważ są słabo rozpuszczalne w wodzie. Ponadto skład środka smarnego jest zróżnicowany, w zależności od składników i zestawu dodatków uszlachetniających. Dlatego konieczne jest wybranie odpowiedniego testu do oceny biodegra-

dowalności i zastosowanie odpowiedniej metody przygotowania próbki [6, 22-23].

Olej spełniający wymagania testu OECD 301B powinien ulegać biodegradacji w ponad 60% po 28 dniach w określonych warunkach badania. Zakłada się, że w dalszym czasie nastąpi całkowita degradacja pozostałej części materiału. Wyniki testów wskazują, że założenie to dotyczy tylko syntetycznych i naturalnych olejów smarowych. Większość składników pochodzących z ropy naftowej ulega powolnej degradacji, ponieważ zachodzą różne reakcje chemiczne [1, 9].

Znane i szeroko stosowane testy biodegradowalności olejów smarowych są drogie i czasochłonne. Dlatego istnieje potrzeba opracowania szybkich i prostych metod wstępnej oceny składu olejów smarowych. Opracowano szybkie i proste metodyki dla podobnych zastosowań, np. niedroga identyfikacja i rozdzielanie grupowe związków, umożliwiające szybkie badanie przesiewowe olejów, paliw i powiązanych próbek, bez złożonego rozdzielania składników próbek lub do oceny jakości materiału analitycznego [24-26]. W tym artykule proponujemy szybki i tani test przesiewowy nazwany „testem kroplowym”. Test jest prosty w wykonaniu i nie wymaga specjalistycznej obsługi. Proponowana wstępna metoda wykrywania obecności frakcji ropopochodnych w próbce oleju smarowego opiera się na zjawisku fluorescencji frakcji ropy naftowej po napromieniowaniu światłem UV. Oleje na bazie ropy naftowej są mieszaninami organicznych związków alifatycznych, aromatycznych i wysokocząsteczkowych. Takie oleje zawierają wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (PAH), które charakteryzują się naturalną fluorescencją, z widmami emisji i optymalnymi długościami fal wzbudzenia i emisji zależnymi od składu chemicznego oleju [27-28]. Dlatego spektroskopia fluorescencyjna jest szeroko wykorzystywana w przemyśle naftowym, ze względu na wysoką czułość, dobry potencjał diagnostyczny i stosunkowo proste oprzyrządowanie [29]. Charakterystyczna fluorescencja frakcji ropopochodnych w przeciwieństwie do braku fluorescencji dostępnych w handlu wysokiej jakości biodegradowalnych olejów smarowych jest podstawą metody zaproponowanej w tym artykule. Proponowana metoda badania kropli oleju jest przeznaczona do wstępnego skryningu na obecność frakcji ropy naftowej w badanej próbce oleju. Obecność tych frakcji wskazuje niebieska lub jasnoniebieska fluorescencja próbki w pro-

ponowanych warunkach testu. Warto zauważyć, że test ten można wykonać w warunkach polowych i jest to pierwszy etap dalszej, wieloetapowej procedury szczegółowego oznaczania składu grupowego próbki oleju smarowego [30-31]. W niniejszym artykule przedstawiono wyposażenie, jak również wyniki testu kroplowego, zarówno dla wzorcowych próbek olejów bazowych, jak i dostępnych w handlu olejów smarowych.

## 2. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

### 2.1 Materiały

W celu znalezienia różnic pomiędzy próbkami olejów smarowych i baz olejowych użyto piętnastu próbek olejów o różnym składzie chemicznym. Test kroplowy ma za zadanie wskazać różnice oparte na zjawisku fluorescencji. Zastosowano następujące próbki:

- 1) Olej roślinny – rzepakowy, świeży
- 2) Olej roślinny – słonecznikowy
- 3) Olej zwierzęcy – rybi
- 4) Olej zużyty – frytura (po „frytkach”)
- 5) Olej zużyty – olej z zakładów tłuszczowych z procesu rafinacji oleju roślinnego
- 6) Olej z odwonienia
- 7) Olej syntetyczny PAO (polialfaolefinowy)
- 8) Olej syntetyczny – komercyjnie dostępny
- 9) Wysokiej jakości olej pochodzenia roślinnego z dodatkami uszlachetniającymi – komercyjnie dostępny
- 10) Mieszanka oleju roślinnego i pochodzącego z ropy naftowej (1:1) – komercyjnie dostępna
- 11) Olej pochodzenia naftowego – komercyjnie dostępny
- 12) FAME
- 13) Olej bazowy SAE 30
- 14) Olej bazowy SAE 10
- 15) Brightstock.

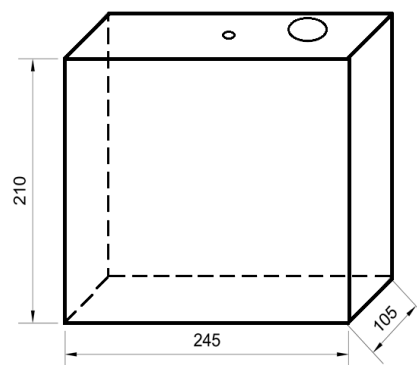
Poprzednie badania przeprowadzone w naszym zespole badawczym przy użyciu metody HPLC wykazały, że próbka oleju oznaczona numerem 10 jest mieszaniną oleju ropopochodnego i oleju roślinnego, w proporcjach objętościowych około 1:1.

### 2.2 Wyposażenie

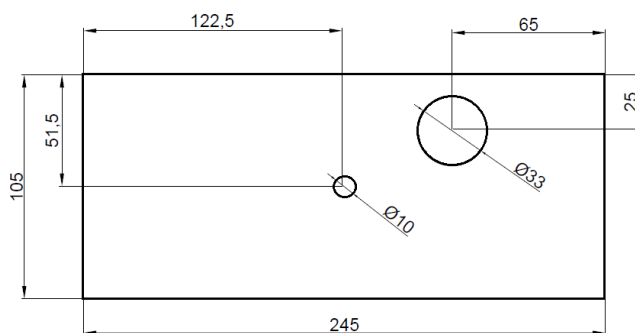
Autorzy zaproponowali prosty zestaw sprzętowy, który pozwala na powtarzalne porównanie właściwości fluorescencyjnych próbek oleju. Propo-

nowane wyposażenie do przeprowadzenia testu obejmuje następujące elementy:

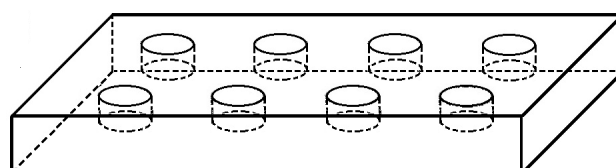
- Komora fotograficzna – nieprzepuszczalna dla światła widzialnego (wykonana z kartonu), wymiary: 245 × 105 × 210 mm z dwoma otworami wywierconymi w górnej podstawie (dla kamery o średnicy 10 mm, dla latarki – 30 mm (Rys. 1 i 2),
- Aparat (telefon komórkowy: Samsung Galaxy S3, matryca: 8 Mpx, rozdzielczość: 3264 × 2448 pikseli, czułość zgodna z ISO 80-1600, obiektyw F2.6),
- Lampa LED emitująca światło UV o długości fali - 365 nm – (Producent: MR Chemie),
- Czarna matowa płytki wykonana z kopolimeru akrylonitryl – butadien-styren, o wymiarach: 90 × 50 × 10 mm z 8 otworami (o średnicy 10 mm i głębokości równej 7 mm) (Rys. 3 i 4),
- Automatyczna pipeta 100 µl lub strzykawka, jeśli to konieczne,
- Jednorazowe końcówki (tips) o pojemności 100 µl.



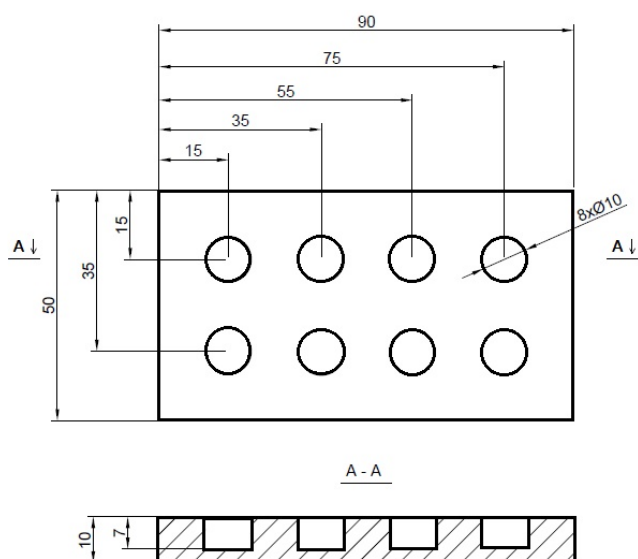
Rysunek 1 Komora fotograficzna do wykonywania testu kroplowego – wymiary



Rysunek 2 Komora fotograficzna – widok z góry



Rysunek 3 Schemat płytki do wykonania testu kroplowego



**Rysunek 4** Wymiary płytki do wykonania testu kropkowego – przekrój (A-A) i rzut z góry

### 2.3 Metody

Badany materiał olejowy wprowadza się do wydrążonego otworu w czarnej matowej płytce (Rys. 1 i 2) w objętości 20  $\mu\text{l}$ . Po wypełnieniu wszystkich otworów na płytce za pomocą olejów wzorcowych i testowych, płytkę umieszcza się w komorze fotograficznej (Rys. 3 i 4). Następnie wykonuje się zdjęcia płytki oświetlonej światłem ultrafioletowym o długości fali  $\lambda = 365 \text{ nm}$ , emitowanym przez lampę LED. Dla długości fali 365 nm fluorescencja jest obserwowana głównie dla oleju na bazie ropy naftowej, jednakże mogą się również ujawniać oleje roślinne [32]. Ocena wyników jest realizowana przez analizę wizualną opartą na porównaniu intensywności lub braku fluorescencji próbek oleju w zestawieniu z obserwacją dla wzorców, tj. olejów o znanym składzie. Zastosowanie proponowanej komory fotograficznej stwarza powtarzalne warunki pomiaru, tzn. obraz fotograficzny jest zawsze wykonywany dla tego samego wzajemnego położenia próbek oleju w odniesieniu zarówno do źródła światła UV, jak i obiektywu aparatu, co silnie wpływa na wyniki [33].

### 3. WYNIKI I Dyskusja

Test kropkowy ma na celu określenie obecności (lub nieobecności) frakcji oleju ropopochodnego w badanym oleju. Granica wykrywalności określona w badaniach własnych (jeszcze nieopublikowanych) wynosi ok. 3% w odniesieniu do zawartości objętościowej olejów mineralnych. Test

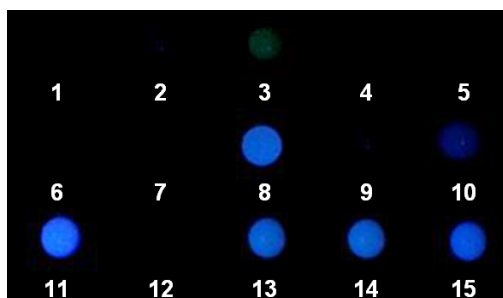
wykorzystuje charakterystyczną fluorescencję węglowodorów aromatycznych – niepodstawionych, podstawionych alifatycznie, alicyklicznych lub monocyklicznych – która cechuje się niską intensywnością o barwie niebieskiej, oraz policyklicznych – wykazujących intensywną fluorescencję koloru jasnoniebieskiego. W przypadku próbki zawierającej olej pochodzenia naftowego lub inne składniki pochodzące z ropy naftowej w stężeniu wyższym niż granica wykrywalności (skrót LOD) dla opisanej metody (w zakresie 0,5-9% v/v w zależności od rodzaju oleju – badania własne, nieopublikowane) dla długości fali  $\lambda = 365 \text{ nm}$  (lampa UV) występuje fluorescencja (o jasnoniebieskiej lub niebieskiej barwie).

Występowanie opisanej powyżej fluorescencji informuje o obecności frakcji o pochodzeniu naftowym. Występowanie fluorescencji niebieskiej i ciemnoniebieskiej wskazuje na bardzo duże prawdopodobieństwo wystąpienia struktur monocyklicznych, tj. benzenu i/lub jego pochodnych alifatycznych i alicyklicznych, w badanym materiale. Taki olej może zawierać bardzo wysoko rafinowany olej bazowy pochodzący z ropy naftowej, nisko lotny alkilat lub olej naftowy (tj. olej turbinowy oraz inne rodzaje olejów poddawanych katalitycznemu procesowi hydrowy rafinacji). W przypadku braku fluorescencji podczas testu kropkowego można stwierdzić, że oleje ropopochodne i ich pochodne w badanym produkcie nie występują lub ich stężenie jest niższe niż 9% (v/v) (badania własne, nieopublikowane). Jeśli próbka oleju nie wykazuje fluorescencji, może zostać wstępnie sklasyfikowana jako biodegradowalna i dopuszczona do stosowania w operacjach leśnych. Taki olej może również zawierać biodegradowalną syntetyczną bazę olejową typu poliestrowego i inne składniki, tj. najczęściej pochodne kwasu bursztynowego, bazę olejową i składniki typu poli-alfa-olefiny (PAO) lub mieszaniny (obecnie stosowane w dużych ilościach oleje silnikowe wysokiej jakości).

Określenie zawartości oleju hydrokrakowanego lub izomeryzowanego na bazie ropy naftowej nie jest możliwe w teście kropkowym. Tego typu bazy olejowe składają się z bardzo stabilnych, zwykle syntetycznych związków polimerów chemicznych i są podobne do poliizoetyleny lub poliizopropylenu, lub do syntetycznych poliestrów i ich różnych mieszanin. Tego typu polimery cechują się niższymi masami cząsteczkowymi. W tym przypadku nie występuje absorpcja światła UV w dłu-

gości fali wzbudzenia  $\lambda = 360 \text{ nm}$  i nie występuje zjawisko fluorescencji.

Syntetyczne poliestry należą do grupy całkowicie biodegradowalnych organicznych związków chemicznych, chociaż ich biodegradowalność jest stosunkowo powolna. Jednak polialfaolefiny (PAO) ulegają biodegradacji po bardzo długim czasie. W tym przypadku nie ma jednak obiektywnych powodów, aby omawiać toksyczny wpływ na organizmy, ponieważ PAO są całkowicie obojętne wobec mikroorganizmów. Jednak pozostałości PAO w glebie lub na wodach powierzchniowych w postaci organicznej fazy ciekłej nierozpuszczalnej w wodzie mogą stanowić poważne zagrożenie ekologiczne. Wynik badań dotyczących wszystkich wymienionych próbek przedstawiono na Rysunku 5. W przypadku olejów roślinnych, zwierzęcych i syntetycznych (próbki 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9 i 12) nie zaobserwowano fluorescencji, co wskazuje, że dana próbka oleju nie zawierała żadnej frakcji ropy naftowej lub zawartość frakcji była poniżej LOD proponowanej metody. W przypadku próbek 10, 11, 13, 14 i 15 wykryto fluorescencję jasnoniebieską i niebieską, co wskazuje na obecność oleju naftowego w kompozycji olejowej. W przypadku próbki 10 fluorescencja była ciemnoniebieska, ponieważ jest to olej złożony z mieszaniny baz ropy naftowej, jak przedstawiono w punkcie 2.1.



**Fotografia 1** Fotografia kropli 15 próbek olejów – nałożonych na czarną, matową płytkę, umieszczonych w zaciemnionym miejscu i oświetlonych lampą typu LED emitującą światło UV o długości fali 365 nm. Krople: 1 – Olej roślinny – rzepakowy, świeży; 2 – Olej roślinny – słonecznikowy; 3 – Olej zwierzęcy – rybi; 4 – Olej zużyty – frytura (po „frytkach”); 5 – Olej zużyty – olej z zakładów tłuszczowych z procesu rafinacji oleju roślinnego; 6 – Olej z odwonienia; 7 – Olej syntetyczny PAO (polialfaolefinowy); 8 – Olej syntetyczny – komercyjnie dostępny; 9 – Wysokiej jakości olej pochodzenia roślinnego z dodatkami uszlachetniającymi – komercyjnie dostępny; 10 – Mieszanina oleju roślinnego i pochodzącego z ropy naftowej – komercyjnie dostępna; 11 – Olej pochodzenia naftowego – komercyjnie dostępny; 12 – FAME; 13 – Olej bazowy SAE 30; 14 – Olej bazowy SAE 10; 15 – Brightstock

#### 4. WNIOSKI

Problem emisji olejów smarowych na bazie ropy naftowej do środowiska zyskuje na znaczeniu. Wszystkie oleje smarowe pracujące w otwartych układach tnących emitowane do środowiska lub oleje hydrauliczne potencjalnie emitowane do środowiska powinny zawierać tylko łatwo biodegradowalne składniki, aby wyeliminować negatywny wpływ na ekosystem i na ludzkie zdrowie. Proponowana metoda oceny obecności frakcji oleju pochodzenia naftowego w próbce oleju za pomocą „testu kroplowego” może być przeprowadzona na miejscu jako wstępny test terenowy i test przesiewowy. Wieloetapowe badania laboratoryjne składu grup olejów smarowych są jednak niezbędne do dokładnej analizy ilościowej składu próbki oleju.

Proponowana metoda testu kroplowego i proponowane odpowiednie wyposażenie do wykonania testów terenowych nie wymaga stosowania procedur w zakresie przygotowania próbki. Ponadto nie stosuje się żadnych dodatkowych środków chemicznych, a test jest szybki do przeprowadzenia. Do zalet testu należą również niskie koszty inwestycyjne i operacyjne.

#### Wkład autorów:

Paulina Nowak zaprojektowała i przeprowadziła eksperymenty, Paulina Nowak, Karolina Kucharska i Piotr Rybarczyk napisali artykuł. Marian Kamiński jest autorem ogólnej idei testu kroplowego oraz dostarczył materiały / odczynniki / aparaturę.

#### Podziękowania:

Autorzy pragną podziękować Bartoszowi Szulczyńskiemu (Politechnika Gdańska) za wkład w budowę płytki pomiarowej.

#### Konflikt interesów:

Autorzy nie zgłaszają konfliktu interesów.

## LITERATURA

- [1] Rozporządzenie Komisji (WE) nr 440/2008 z dnia 30 maja 2008 r. metoda OECD 301 A-F. n.d.
- [2] Decyzja generalnego dyrektora LP nr 243 z dnia 14 września 2017 r. w sprawie udostępnienia jednolitych wzorów dokumentów dotyczących zamawiania usług leśnych z zakresu gospodarki leśnej w jednostkach organizacyjnych Lasów Państwowych. n.d.
- [3] Bart J. C. J., Gucciardi E., Cavallaro S., Legislation of relevance to lubricants. Woodhead Publishing Limited; 2013. doi:10.1533/9780857096326.451.
- [4] Beran E., Wpływ budowy chemicznej bazowych olejów smarowych na ich biodegradowalność i wybrane właściwości eksploatacyjne. Wrocław: Wydawnictwo Politechniki Warszawskiej; 2008.
- [5] Syahir A. Z., Zulkifli N. W. M., Masjuki H. H., Kalam M. A., Alabdulkarem A., Gulzar M., et al., A review on bio-based lubricants and their applications. *J Clean Prod* 2017;168:997–1016. doi:10.1016/j.jclepro.2017.09.106.
- [6] Willing A., Lubricant based on renewable resources – an environmentally compatible alternative to mineral oil products. *Chemosphere* 2001;43:89–98.
- [7] Bartz W. J., Lubricants and the environment. *Tribol Int* 1998;31:35–47. doi:10.1016/S0301-679X(98)00006-1.
- [8] Zhang F., Johnson D. M., Wang J., Yu C., Cost, energy use and GHG emissions for forest biomass harvesting operations. *Energy* 2016;114:1053–62. doi:10.1016/j.energy.2016.07.086.
- [9] Rogoś E., Urbański A., Charakterystyki tribologiczne roślinnych olejów bazowych dla olejów hydraulicznych. *Tribologia* 2010;5:201–12.
- [10] Krzemińska S., Irzmańska E., Zagrożenie olejami mineralnymi na stanowiskach pracy. *Med Pr* 2011;62:435–43.
- [11] R., Tomczak R. J., Analiza porównawcza wybranych właściwości olejów smarujących układ tnący pilarki łańcuchowej. *Rośliny Oleiste* 2003;XXIV:317–25.
- [12] Stelmaszuk W., Linowska E., Podedworny I., Antoniuk N., „Związki ropopochodne – kryteria i metodyki oceny skażenia”, Wpływ produktów ropopochodnych na organizmy żywe. *Mater. Ogólnopolskiego Symp. Naukowego*, Karwice: 1994.
- [13] Neri F., Foderi C., Laschi A., Fabiano F., Cambi M., Sciarra G., et al., Determining exhaust fumes exposure in chainsaw operations. *Environ Pollut* 2016;218:1162–9. doi:10.1016/j.envpol.2016.08.070.
- [14] Gawęda E., Bednarek K., Szydło Z., Oznaczanie mgły olejowej w powietrzu na stanowiskach pracy metodą wagową. *Bezpieczeństwo Pr* 2005;12:11–4.
- [15] Total. Przemysłowe środki smarne. Warszawa: TOTAL Polska Sp. z o.o.; 2003.
- [16] Cecutti C., Agius D., Ecotoxicity and biodegradability in soil and aqueous media of lubricants used in forestry applications. *Bioresour Technol* 2008;99:8492–6. doi:10.1016/j.biortech.2008.03.050.
- [17] Włodarczyk-Makuła M., Zagrożenie zanieczyszczenia środowiska wodnego związkami ropopochodnymi. *Środowisko* 2013;21:12–6.
- [18] Dmochowska A., Dmochowski D., Biedugnis S., Charakterystyka biorekultywacji gleb skażonych produktami ropopochodnymi metodą pryzmowania ex situ. *Rocznik Ochrona Środowiska* 2016;18:759–71.
- [19] Aluyor E. O., Ori-jesu M., Biodegradation of mineral oils – A review. *African J Biotechnol* 2009;8:915–20.
- [20] Beran E., Biodegradowalność jako nowe kryterium w ocenie jakości olejów smarowych. *Przem Chem* 2005;5:320–8.
- [21] Haus F., Boissel O., Junter G. A., Primary and ultimate biodegradabilities of mineral base oils and their relationships with oil viscosity. *Int Biodeterior Biodegrad* 2004;54:189–92. doi:10.1016/j.ibiod.2004.03.015.
- [22] Beran E., Experience with evaluating biodegradability of lubricating base oils. *Tribol Int* 2008;41:1212–8. doi:10.1016/j.triboint.2008.03.003.
- [23] Luna F. M. T., Cavalcante J. B., Silva F. O. N., Cavalcante C. L., Studies on biodegradability of bio-based lubricants. *Tribol Int* 2015;92:301–6. doi:10.1016/j.triboint.2015.07.007.

- [24] Swita R., Łos J., Zarzycka M. B., Kaleniecka A., Zarzycki P. K., Fast assessment of planar chromatographic layers quality using pulse thermovision method. *J Chromatogr Sci* 2014;1373:211–5. doi:10.1016/j.chroma.2014.11.039.
- [25] Kamiński M., Gilgenast E., Przyjazny A., Romanik G., Procedure for and results of simultaneous determination of aromatic hydrocarbons and fatty acid methyl esters in diesel fuels by high performance liquid chromatography. *J Chromatogr A* 2006;1122:153–60. doi:10.1016/j.chroma.2006.04.069.
- [26] Kamiński M., Kartanowicz R., Przyjazny A., Application of high-performance liquid chromatography with ultraviolet diode array detection and refractive index detection to the determination of class composition and to the analysis of gasoline. *J Chromatogr A* 2004;1029:77–85.
- [27] Mattley Y., Fluorescence of Cutting Oils. [www.oceanoptics.com](http://www.oceanoptics.com) n.d.
- [28] Steffens J., Landulfo E., Courrol L. C., Guardani R., Application of Fluorescence to the Study of Crude Petroleum. *J Fluoresc* 2010;21:859–64. doi:10.1007/s10895-009-0586-4.
- [29] Ryder A. G., Analysis of Crude Petroleum Oils Using Fluorescence Spectroscopy. *Rev Fluoresc* 2005:169–98.
- [30] Nowak P., Kosińska J., Glinka M., Kamiński M., The Thin-Layer Microchromatography ( $\mu$ TLC) and TLC–FID Technique as a New Methodology in the Study of Lubricating Oils. *J AOAC Int* 2017;100:922–34. doi:10.5740/jaoacint.17-0167.
- [31] Kamiński M., Gudebska J., Górecki T., Kartanowicz R., Optimized conditions for hydrocarbon group type analysis of base oils by thin-layer chromatography – flame ionisation detection. *J Chromatogr A* 2003;991:255–66. doi:10.1016/S0021-9673(03)00245-0.
- [32] Kyriakidis N., Skarkalis P., Fluorescence Spectra Measurement of Olive Oil and Other Vegetable Oils. *J AOAC Int* 2000;83:1435–9.
- [33] Baszanowska E., Otremba Z., Ultraviolet-induced fluorescence of lubricate oils. *Combust Engines* 2015;163:21–5.