



Stella Bujak-Pietrek, Katarzyna Konieczko,
Małgorzata Kupczewska-Dobecka,
Magdalena Ponicka, Karolina Jeżak,
Beata Janasik, Joanna Roszak,
Joanna Jurewicz

OLEJE MINERALNE PRZEPRACOWANE W SILNIKACH SPALINOWYCH

wytyczne dla pracodawców,
pracowników i służb związanych
z bezpieczeństwem i higieną pracy

Stella Bujak-Pietrek, Katarzyna Konieczko,
Małgorzata Kupczewska-Dobeka, Magdalena Ponicka,
Karolina Jeżak, Beata Janasik, Joanna Roszak,
Joanna Jurewicz

OLEJE MINERALNE PRZEPRACOWANE W SILNIKACH SPALINOWYCH

wytyczne dla pracodawców, pracowników i służb
związanych z bezpieczeństwem i higieną pracy

Łódź, 2025

Ministerstwo
Zdrowia

*Zadanie realizowane ze środków Narodowego
Programu Zdrowia na lata 2021-2025,
finansowane przez Ministra Zdrowia*



INSTYTUT MEDYCYNY PRACY IM. PROF. J. NOFERA

SPIS TREŚCI

WSTĘP	7
OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA I WŁAŚCIWOŚCI OLEJÓW SILNIKOWYCH.....	11
Oleje mineralne.....	12
Oleje syntetyczne	14
Oleje półsyntetyczne	15
Dodatki do olejów – rodzaje i właściwości	17
Skład chemiczny i właściwości fizyczne mineralnych olejów silnikowych	19
OLEJE MINERALNE PRZEPRACOWANE W SILNIKACH WEWNĘTRZNEGO SPALANIA	25
NARAŻENIE ZAWODOWE	31
SKUTKI ZDROWOTNE NARAŻENIA NA OLEJE MINERALNE PRZEPRACOWANE W SILNIKACH.....	33
Działanie toksyczne	35
Narażenie drogą inhalacyjną	35
Narażenie drogą pokarmową	37
Narażenie drogą dermalną	38
Działanie rakotwórcze	40
Działanie mutagenne i genotoksyczne	43
Toksykokinetyka	45
BADANIE SKŁADU CHEMICZNEGO PRZEPRACOWANYCH OLEJÓW MINERALNYCH REALIZOWANE PRZEZ INSTYTUT MEDYCyny PRACY	47
Analiza składu chemicznego metodą FTIR	48
Analiza jakościowa metodą GC-MS	51
ILOŚCIOWE OZNACZENIE WCHŁANIANIA PRZEZ SKÓRĘ PRZEPRACOWANYCH OLEJÓW MINERALNYCH	53

WYBRANE ASPEKTY PRAWNE DOTYCZĄCE PRAC W NARAŻENIU NA PRZEPRACOWANE OLEJE MINERALNE	63
Prawo Unii Europejskiej.....	63
Krajowe akty prawne. Ogólne wymagania stawiane pracodawcom w przypadku występowania na stanowiskach pracy czynników szkodliwych dla zdrowia	65
Oleje mineralne przepracowane w silnikach spalinowych jako czynniki o działaniu rakotwórczym	68
Pracownicy młodociani, kobiety w ciąży lub karmiące piersią, a praca w narażeniu na przepracowane oleje mineralne	70
Ustawa o odpadach	72
SPOSODY MINIMALIZOWANIA RYZYKA NARAŻENIA NA PRZEPRACOWANE OLEJE MINERALNE.....	75
Piśmiennictwo	77

WYKAZ SKRÓTÓW

1-MN	1-metylonaftalen
ACN	acetonitryl
ACSH	(ang.) <i>Advisory Committee on Health and Safety at Work</i> – Komitet Doradczy ds. Bezpieczeństwa i Ochrony Zdrowia w Miejscu Pracy
ALT	aminotransferaza alaninowa
API	(ang.) <i>American Petroleum Institute</i> – Amerykański Instytut Naftowy
AST	aminotransferaza asparaginianowa
ATSDR	(ang.) <i>Agency for Toxic Substances and Disease Registry</i>
B[a]P	benzo[a]piren
CDC	(ang.) <i>Centers for Disease Control and Prevention</i>
CL	Centralne Laboratorium Instytutu Medycyny Pracy im. prof. dr med. J. Nofera, Łódź
CLP	rozporządzenie CLP (ang.) <i>Classification, Labelling and Packaging</i>) – rozporządzenie dotyczące systemu klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin
CMA	Centrum Metod Alternatywnych do Oceny Toksyczności
CPF	(ang.) <i>Cancer Potency Factor</i> – współczynnik rakotwórczości
CRCR	Centralny rejestr danych o narażeniu na substancje chemiczne, ich mieszaniny, czynniki lub procesy technologiczne o działaniu rakotwórczym, mutagennym lub reprotoksycznym; Instytut Medycyny Pracy im. prof. dr med. J. Nofera, Łódź
cSt	centystoks – jednostka lepkości kinetycznej (mm ² /s w układzie SI)
D[a,h]A	dibenzo[a,h]antracen
EPA	(ang.) <i>Environmental Protection Agency</i>
FTIR	(ang.) <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> – spektrometria w podczerwieni z transformacją Fouriera
HPLC	(ang.) <i>High-performance Liquid Chromatography</i> – wysokosprawna chromatografia cieczowa
IARC	(ang.) <i>International Agency for Research on Cancer</i> – Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem
IOM	(ang.) <i>Institute of Occupational Medicine, Edinburgh</i> – Instytut Medycyny Pracy w Edynburgu

ISCO	(ang.) <i>International Standard Classification of Occupations</i> – Międzynarodowy Standard Klasyfikacji Zawodów
LDH	dehydrogenaza mleczanowa
NACE	(fr.) <i>Nomenclature statistique des Activités économiques dans la Communauté Européenne</i> – statystyczna klasyfikacja działalności gospodarczych w Unii Europejskiej)
PDII	(ang.) <i>Primary Skin Irritation Index</i> – wskaźnik pierwotnego podrażnienia skóry
SAE	(ang.) <i>Society of Automotive Engineers</i> – Stowarzyszenie Inżynierów Motoryzacji (Stany Zjednoczone Ameryki)
SCOEL	(ang.) <i>Scientific Committee on Occupational Exposure Limits</i> – Komitet Naukowy ds. Opracowywania Wartości Dopuszczalnych Narażenia Zawodowego
UE	Unia Europejska
VI	(ang.) <i>Viscosity Index</i> – wskaźnik lepkości
WWA	wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne
δ-ALAD	dehydrataza kwasu delta-aminolewulinowego

WSTĘP

Oleje mineralne przepracowane w silnikach spalinowych, znane również jako zużyte oleje silnikowe lub zużyte oleje do skrzyni korbowej, to oleje które były wcześniej stosowane do smarowania i chłodzenia ruchomych części w silnikach spalinowych. Częsty, przewlekły kontakt ze użytymi olejami silnikowymi może powodować schorzenia w obrębie skóry, w tym choroby nowotworowe. Oleje te stanowią istotne zagrożenie zawodowe, które wymaga opracowania i wdrożenia kompleksowych wytycznych dla pracodawców i pracowników. Potrzeba opracowania niniejszej broszury jest podyktowana kilkoma kluczowymi czynnikami.

Przepracowane oleje mineralne są mieszaniną węglowodorów parafinowych i naftenowych oraz dodatków uszlachetniających. Mogą zawierać w składzie również wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA). WWA, takie jak benzo[a]piren, są klasyfikowane jako substancje rakotwórcze.

W ostatnich latach w efekcie prac i konsultacji na szczeblu Unii Europejskiej (UE) w ramach Komitetu Doradczego ds. Bezpieczeństwa i Ochrony Zdrowia w Miejscu Pracy (ACSH) wprowadzono dyrektywę Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/130 z dnia 16 stycznia 2019 r. zmieniającą dyrektywę 2004/37/WE w sprawie ochrony pracowników przed zagrożeniem dotyczącym narażenia na działanie czynników rakotwórczych lub mutagenów podczas pracy.

Nowelizacja powyższej dyrektywy, zawierająca uzupełnienia dotyczące przepracowanych olejów mineralnych silnikowych,

została wdrożona do prawa krajowego w lutym 2021 r. rozporządzeniem Ministra Zdrowia zmieniającym rozporządzenie *w sprawie substancji chemicznych, ich mieszanin, czynników lub procesów technologicznych o działaniu rakotwórczym lub mutagennym w środowisku pracy* (Dz.U. 2024 poz. 156). Zgodnie z tymi przepisami prace związane z narażeniem przez skórę na działanie olejów mineralnych użytych wcześniej w silnikach spalinowych wewnętrznego spalania w celu smarowania i schładzania części ruchomych silnika włączono do wykazu procesów technologicznych, podczas których dochodzi do kontaktu z substancjami o działaniu rakotwórczym lub mutagennym. W krajowych przepisach (rozporządzenie Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 12 czerwca 2018 r. *w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy* Dz.U. 2018 poz. 1286 z późn. zm.) olejom tym przypisano notację „skóra”, co oznacza, że wchłanianie dermalne jest tak samo istotne, jak narażenie drogą oddechową.

Skala narażenia zawodowego na przepracowane oleje mineralne jest w Polsce znacząca. Narażenie dotyczy dużej liczby pracowników, zwłaszcza w serwisach pojazdów, maszyn i urządzeń. Szacuje się, że w Polsce liczba pracowników potencjalnie narażonych może sięgać nawet 87 000 osób. Ponadto, dane z Centralnego rejestru danych o narażeniu na substancje chemiczne, ich mieszaniny, czynniki lub procesy technologiczne o działaniu rakotwórczym, mutagennym lub reprotoksycznym (CRCR) wskazują systematyczny wzrost zgłaszanej liczby narażonych osób: z 1 371 w 2021 r. do 6 614 w 2023 r.

Włączenie prac z przepracowanymi olejami do rejestru czynników rakotwórczych nakłada na pracodawców obowiązek podjęcia działań profilaktycznych i informacyjnych. Muszą oni zapewnić kontrole zdrowia, prowadzić rejestry prac, prowadzić szkolenia okresowe dla pracowników w zakresie ryzyka, wymagań

higienicznych oraz konieczności używania środków ochrony indywidualnej.

W związku z wysokim ryzykiem, wymogami prawnymi zapewnienia ochrony przed narażeniem oraz koniecznością podnoszenia świadomości wśród narażonej populacji pracowników, opracowanie szczegółowych, opartych na aktualnym stanie wiedzy i przepisach wytycznych jest kluczowe dla minimalizowania ryzyka zawodowego.

OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA I WŁAŚCIWOŚCI OLEJÓW SILNIKOWYCH

Olej silnikowy służy do smarowania części silnika i zmniejszania wzajemnego tarcia ruchomych elementów napędu. Dodatkową funkcją oleju jest częściowe odprowadzanie ciepła wydzielającego się w skrzyni korbowej i na ściankach tłoków. Ponadto, olej silnikowy zapewnia usuwanie zanieczyszczeń, powstających zarówno na skutek pracy cylindrów i tłoków, łożysk wału korbowego oraz innych ruchomych elementów ulegających ścieraniu podczas działania silnika, jak i w wyniku spalania resztek oleju w komorze spalania. Olej silnikowy chroni przed korozją, wynikającą ze szkodliwego oddziaływania otoczenia na pracujące elementy silnika oraz uszczelnia współpracujące w napędzie części. Poprzez tego rodzaju wielokierunkowe działanie olej silnikowy ma bezpośredni wpływ na stan techniczny samochodu. Pozwala zredukować stopień eksploatacji elementów silnika, a także ograniczyć zużycie paliwa.

Istnieją trzy podstawowe rodzaje olejów silnikowych:

- mineralne,
- syntetyczne,
- półsyntetyczne.

Zasadnicza różnica występująca pomiędzy wymienionymi typami olejów dotyczy przede wszystkim proporcji składników używanych do ich produkcji, które wspólnie określane są jako baza olejowa. Ponadto do każdego typu oleju dobierane są odpowiednie dodatki uszlachetniające, które decydują o lepkości,

stabilności termicznej oraz zdolności oleju do minimalizowania zużycia silnika. Tym samym rodzaj i zawartość modyfikatorów lepkości i innych dodatków uszlachetniających decydują o jakości wytwarzanego oleju. Dokładne składy olejów silnikowych na ogół są objęte tajemnicą producenta, istnieją jednak ogólne przyjęte standardy umożliwiające klasyfikację olejów. Różnice występują też na etapie wytwarzania tych produktów.

Współcześnie stosowane oleje mogą zawierać od niespełna jednego procenta do nawet kilkudziesięciu procent dodatków, resztę stanowi baza olejowa (Beran 2008).

Poniżej zestawione zostały najistotniejsze cechy olejów mineralnych, syntetycznych i półsyntetycznych, z uwzględnieniem zasadniczych różnic między tymi olejami.

Oleje mineralne

Mineralne oleje silnikowe to oleje pochodzenia naturalnego, powstające poprzez rafinację ropy naftowej. Chociaż proces rafinacji jest skuteczny, nie usuwa wszystkich niepożądanych związków, takich jak: siarka, węglowodory aromatyczne czy parafiny. W efekcie bazę olejową stanowi rafinowany olej naftowy zawierający mieszaninę różnych węglowodorów – parafinowych, naftenowych i aromatycznych. W konsekwencji baza oleju mineralnego zawiera niejednorodne cząsteczki o różnej wielkości i strukturze. Zawartość bazy olejowej w gotowym oleju smarowym wynosi zwykle ok. 75-95%. Dodatki uszlachetniające, które poprawiają właściwości oleju mogą stanowić do 25% składu.

Oleje mineralne stosuje się w starszych silnikach, które były projektowane z myślą o pracy z takimi olejami.

Oleje mineralne są mniej stabilne w porównaniu z olejami syntetycznymi, szybciej ulegają degradacji i gorzej znoszą pracę

w wysokich temperaturach. Pod wpływem wysokich temperatur szybciej tracą swoje właściwości, ponieważ mają więcej niestabilnych frakcji, które mogą się rozkładać i powodować powstawanie osadów. Oleje mineralne zawierają w swoim składzie parafiny, które w niskich temperaturach mogą krystalizować, pogarszając płynność oleju oraz powodując utrudniony rozruch silnika.

Pochodzące z destylacji ropy składniki olejów mineralnych szybko reagują z tlenem, ulegając procesowi utlenienia, co przyspiesza proces degradacji i starzenia się oleju. Utlenianie oleju mineralnego może prowadzić do takich negatywnych skutków jak: zwiększenie lepkości oleju, tworzenie osadów, wzrost kwasowości, która może doprowadzić do uszkodzenia metalowych części silnika, korozji i przedwczesnego zużycia silnika. Utlenianie jest jednym z głównych powodów, dla których oleje mineralne mają krótszą żywotność w porównaniu do olejów syntetycznych. Niższa trwałość olejów mineralnych sprawia, że szybciej tracą one swoje właściwości smarne pod wpływem dużych obciążeń (Beran 2008, Lotko i in. 2020).

Oleje mineralne są jednak tańsze w produkcji, dlatego często stosuje się je w silnikach starszych konstrukcji, które były projektowane z myślą o pracy z takimi olejami i nie mają bardzo sztywno określonych wymagań oraz nie pracują w ekstremalnych warunkach.

Znajdują one zastosowanie m.in.:

- w silnikach samochodów osobowych i dostawczych starszych roczników;
- w silnikach dwusuwowych lub czterosuwowych skuterów i motocykli o niskiej mocy (zwłaszcza w starszych modelach);
- w silnikach starszych typów ciągników i innych pojazdów rolniczych;

- w silnikach kosiarek, podkszerek i pilarek spalinowych (dwusuwowych lub czterosuwowych);
- w silnikach wysokoprężnych lokomotyw spalinowych;
- w silnikach wysokoprężnych statków, okrętów, tankowców.

Oleje syntetyczne

Syntetyczne odmiany olejów silnikowych są wynikiem laboratoryjnych prac badawczych, a proces ich produkcji przebiega w ściśle kontrolowanych warunkach i obejmuje łączenie wielu związków chemicznych, stanowiących komponenty bazowe. Dzięki zastosowaniu odpowiednich technologii możliwe jest uzyskanie olejów bazowych o jednorodnej strukturze molekularnej, bez zbędnych zanieczyszczeń. Najczęściej w skład silnikowych olejów syntetycznych wchodzi tzw. PAO czyli polialfaolefiny (będące produktami polimeryzacji 1-decenu lub innych długołańcuchowych alfa-olefin C8-C12).

Podobnie jak w przypadku olejów mineralnych syntetyczne oleje silnikowe również zawierają odpowiednie dodatki uszlachetniające dedykowane do danej klasy jakościowej oleju. Zaawansowana struktura i komponenty olejów syntetycznych zapewniają im większą odporność na utlenianie i lepsze właściwości smarujące w ekstremalnych warunkach.

Oleje syntetyczne charakteryzują się wyższą jakością, mają doskonałe parametry lepkościowo temperaturowe (utrzymują prawidłową płynność w niskich temperaturach oraz stabilną lepkość w szerokim zakresie temperatur). Ponadto zapewniają lepszą ochronę i dłuższą żywotność silnika oraz ograniczają wysokie zużycie paliwa. Duża odporność na wysokie temperatury ogranicza rozkład cząsteczek zawartych w oleju, zapobiegając tworzeniu się osadów i nagaru, a w konsekwencji przyczynia się

do utrzymania silnika w czystości. Co istotne, oleje syntetyczne dłużej utrzymują swoje właściwości i skład chemiczny, dzięki czemu wymagają rzadszej wymiany w porównaniu z olejami mineralnymi.

Oleje syntetyczne pasują do większości nowoczesnych silników, ale nie zawsze są odpowiednie dla starszych jednostek. Oleje tego typu mogą być stosowane w nowoczesnych silnikach zarówno benzynowych jak i silnikach Diesla oraz w silnikach hybrydowych, a ponadto w silnikach o wysokiej wydajności – np. w samochodach sportowych i luksusowych, czy silnikach pracujących w ekstremalnych warunkach – np. w specjalistycznych pojazdach terenowych i ciężarowych.

Natomiast w przypadku starszych silników zastosowanie olejów syntetycznych może mieć negatywny wpływ na działanie napędu. Oleje syntetyczne mają mniejsze cząsteczki i mogą łatwiej przenikać przez stare uszczelnienia, co może prowadzić do wycieków. Ponadto w starszych silnikach uszczelki i uszczelnienia często wykonane są z materiałów, które nie były przystosowane do nowoczesnych dodatków stosowanych w olejach syntetycznych, co może skutkować ich pęceniem, twardnieniem lub rozpuszczaniem, a w konsekwencji do wycieków. Syntetyczne oleje silnikowe mogą rozpuszczać nagromadzone przez lata osady i spowodować zatkanie przewodów olejowych i filtrów, co w skrajnych przypadkach może prowadzić do uszkodzenia silnika (Beran 2008, Lotko i in. 2020).

Oleje półsyntetyczne

Mieszanki obu wymienionych rodzajów olejów są nazywane olejami półsyntetycznymi. Należy podkreślić, że oleje półsyntetyczne nie są mieszanką w stosunku 1:1 olejów mineralnych i syntetycznych. Bazę stanowią oleje mineralne,

których zawartość sięga zwykle około 60-70% ogólnego składu. Resztę stanowią syntetyczne bazy olejowe i dodatki uszlachetniające. Proporcje te nie są ściśle ustalone, a regulacje i przepisy poszczególnych państw dopuszczają różnice w procentowej zawartości składników tych olejów.

Jakość tej grupy olejów zależy od proporcji oleju syntetycznego do mineralnego oraz od zastosowanych dodatków. Pod względem wydajności i ochrony silnika są bliżej olejów syntetycznych, ale nadal nie dorównują im pod względem trwałości i odporności na ekstremalne warunki. Zawierają bazę mineralną, co oznacza, że mogą tracić swoje właściwości szybciej niż oleje w pełni syntetyczne. Są mniej odporne na ekstremalne warunki pracy (np. turbosprężarki, sportowa jazda) i wymagają częstszej wymiany niż olej syntetyczny. Jednak dzięki dodatkowi bazy syntetycznej są bardziej stabilne i lepiej chłodzą.

Zestawienie podstawowych różnic pomiędzy olejami mineralnymi a olejami syntetycznymi przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Zestawienie różnic między olejem mineralnym a syntetycznym.

Cecha	Olej mineralny	Olej syntetyczny
pochodzenie	rafinacja ropy naftowej	syntetyczna produkcja chemiczna
struktura molekularna bazy olejowej	niejednorodna, zawiera różne frakcje	jednorodna, zoptymalizowana, bez zanieczyszczeń
stabilność termiczna	niska – traci właściwości w wysokiej temperaturze, w niskich temperaturach znacząco wzrasta lepkość, zmniejsza się przepływ i smarowanie silnika	dobra stabilność w wysokich i niskich temperaturach
odporność na utlenianie	szybsze starzenie i wytrącanie osadów	wolniejsze starzenie, powstaje mniej osadów
lepkość i płynność	zmienna, zależna od temperatury	stabilna w szerokim zakresie temperatur
odporność na ścinanie	szybciej traci swoje właściwości smarne pod wpływem dużych obciążeń	bardziej odporne na ścinanie i dłużej utrzymują właściwą lepkość

Cecha	Olej mineralny	Olej syntetyczny
częstość wymiany	wymaga częstszej wymiany	rzadziej wymaga wymiany
cena	tańszy	droższy
zastosowanie	starsze silniki, mniej wymagające warunki	nowoczesne silniki, ekstremalne warunki

Dodatki do olejów – rodzaje i właściwości

W początkach motoryzacji oleje silnikowe były prostymi układami węglowodorowymi wolnymi od jakichkolwiek dodatków. Wraz z postępem rozwoju silników oleje smarowe również musiały posiadać coraz lepsze parametry jakościowe. W celu poprawy własności olejów silnikowych zaczęto stosować specjalne dodatki uszlachetniające, takie jak: modyfikatory lepkości, dodatki antykorozyjne, przeciwutleniające, dyspergatory czy depresatory. Dodatki uszlachetniające i modyfikujące stosowane są zarówno w olejach mineralnych, jak i syntetycznych. Mają podobne funkcje, ale w zależności od rodzaju oleju różnią się pod względem składu i efektywności działania. Oleje syntetyczne zawierają bardziej zaawansowane dodatki, które działają skuteczniej i dłużej. W olejach mineralnych dodatki muszą kompensować niedoskonałości bazy olejowej, dlatego te oleje często zużywają się szybciej i wymagają częstszej wymiany. Dodatki uszlachetniające zapewniają poprawę takich właściwości oleju jak odporność na wysokie temperatury, stabilność chemiczna, właściwości myjące i dyspergujące. Zwiększają stopień ochrony silnika przed zużyciem i poprawiają smarowanie jego ruchomych części. Najistotniejsze dodatki, należą do niżej wymienionych grup.

PRZECIWUTLENIACZE – zmniejszają lub zapobiegają degradacji olejów w wyniku utleniania, które zachodzi pod wpływem wysokiej temperatury, tlenu oraz obecności katalizatorów, takich jak: metale i zanieczyszczenia. Ma to na celu spowolnienie starzenia się oleju i przedłużenie czasu jego eksploatacji. Utlenianie oleju

może spowodować wzrost lepkości oleju czy powstawanie osadów, co wpływa negatywnie na smarowanie silnika.

MODYFIKATORY LEPKOŚCI – poprawiają lepkość oleju, zapewniają odpowiednią smarowność silnika w zmieniających się warunkach temperatury pracy. Są to polimerowe dodatki, które zwiększają lepkość w wysokich temperaturach zapobiegając nadmiernemu rozrzedzeniu oleju w gorącym silniku. Dodatki te podnoszą wartość wskaźnika lepkości (VI – Viscosity Index – im wyższy tym lepsze właściwości), zwiększając zdolność oleju do zachowania stabilnych właściwości w szerokim zakresie temperatur.

DETERGENTY I DYSPERGATORY – utrzymują czystość silnika, zapobiegają tworzeniu osadów, nagaru, szlamu i sadzy w poszczególnych elementach silnika. Dyspergatory biorą udział w usuwaniu osadów poprzez zatrzymywanie cząstek zanieczyszczeń w zawiesinie, co pozwala na ich skuteczne odprowadzenie wraz z olejem, zamiast osadzania na ściankach silnika. W olejach silnikowych jako detergenty stosuje się głównie sole wapnia i magnezu, rzadziej baru, sodu i potasu. Dyspergatory natomiast to głównie polimery poliizobutylenowe modyfikowane grupami aminowymi, a także związki azotowe oraz polimerowe pochodne fenoli i formaldehydu, które rozpraszają sadzę i inne osady w oleju, zapobiegając ich osadzaniu się w silniku.

DODATKI PRZECIWZUŻYCIOWE – zapobiegają nadmiernemu mechanicznemu zużyciu elementów metalowych silnika. Tworząc cienką warstwę ochronną na częściach metalowych lub reagując z powierzchnią metalu wytwarzają związki, które zmniejszają tarcie i chronią przed zużyciem. Podczas pracy silnika mogą powstawać mikroskopijne uszkodzenia powierzchni trących, a wówczas dodatki przeciwzużyciowe zapobiegają ich pogłębianiu, wypełniając nierówności warstwą ochronną. Są to związki fosforanowo-cynkowe, związki molibdenu i związki boru.

DODATKI PRZECIWPNIENNE – zapobiegają powstawaniu piany, która mogłaby prowadzić do obniżenia skuteczności smarowania silnika i utleniania oleju. Ich działanie opiera się na redukcji napięcia powierzchniowego pęcherzyków powietrza i ich koalescencji, a także na poprawie zdolności oleju do przylegania do powierzchni. Najczęściej stosowane są: silikony, polimery organiczne i estry fosforanowe.

DODATKI ANTYKOROZYJNE – zapobiegają korozji i utlenianiu metalowych powierzchni silnika. Dodatki antykorozyjne tworzą na powierzchni metalowych części silnika cienką warstwę, która chroni metal przed wilgocią i innymi substancjami korozyjnymi, takimi jak kwasy czy gazy spalinowe. Dodatki antykorozyjne w znaczący sposób neutralizują kwasy, które powstają podczas spalania paliwa i zapobiegają ich negatywnemu wpływowi na metalowe części silnika. Ponadto mogą zmniejszać skutki obecności wody w oleju poprzez jej rozproszenie lub wiązanie. Przykładem takich dodatków są alkilowe estry kwasów karboksylowych, które pomagają w skraplaniu się wody i tworzeniu osadów oraz związki amonowe, związki fosforanowe czy związki cynku (Grabarecki 2015, Krasodowski 2015, Kulczycki 2016, Lotko i in. 2020, Malinowska 2014, Ziółkowska 2019)

Skład chemiczny i właściwości fizyczne mineralnych olejów silnikowych

Oleje mineralne są złożonymi mieszaninami węglowodorów alifatycznych, alicyklicznych (parafinowych, naftenowych) o łańcuchach prostych i rozgałęzionych oraz związków aromatycznych. Zawartość WWA w nowych olejach jest często kontrolowana zgodnie z odpowiednimi normami, które określają wskaźniki obecności potencjalnie szkodliwych WWA w olejach mineralnych.

Właściwości fizyczne olejów mineralnych są bardzo zróżnicowane z uwagi na niejednorodności właściwości stosowanej do ich produkcji ropy naftowej. Są one definiowane przez rozkład liczby atomów węgla, zakres wrzenia i lepkość. Węglowodory wchodzące w skład olejów mineralnych zawierają od 15 do 50 (lub więcej) atomów węgla, a ich masy cząsteczkowe mieszczą się w zakresie 250-1 000 Daltonów. Temperatury wrzenia olejów mineralnych mieszczą się w zakresie 200-600°C, ale w przypadku cięższych olejów odnotowano temperaturę wrzenia do 815°C.

Amerykański Instytut Naftowy (API) podzielił oleje bazowe na pięć kategorii uwzględniających skład i otrzymywanie bazy olejowej oraz właściwości olejów (API 2025, LIQUI MOLY Polska Sp. z o.o., AutoEXPERT). Pierwsze trzy grupy dotyczą olejów mineralnych. Dane dotyczące olejów wg klasyfikacji API przedstawiają Tabele 2. i 3.

Tabela 2. Klasyfikacja grup olejów bazowych wg API – proces produkcji, charakterystyka i zastosowanie (API 2025).

Grupa	Proces produkcji	Charakterystyka	Uwagi
I	destylacja ropy naftowej	podstawowe oleje mineralne, niska jakość i żywotność	obecnie rzadko stosowane, tylko w starszych silnikach
II	destylaty ropy + hydrokraking	lepsza jakość i trwałość niż Grupa I	
III	destylaty ropy + wieloetapowy hydrokraking	wysokiej jakości oleje mineralne, właściwościami zbliżone do olejów syntetycznych	często używane jako baza do "olejów syntetycznych"
IV	synteza chemiczna – PAO (polialfaolefiny)	syntetyczne oleje o wysokiej jakości, odporne na temperaturę i utlenianie	zasadnicza grupa olejów syntetycznych
V	różne syntetyczne bazy olejowe ¹⁾ – np. poliestry (POE), oleje silikonowe, fosforanowe, estrowe	uzupełniające bazy syntetyczne, stosowane jako dodatki	nie stosowane samodzielnie, służą jako dodatki w celu poprawy właściwości oleju bazowego

- 1) Do Grupy V zaliczane są inne struktury syntetyczne niż PAO, w tym oleje roślinne.

Poszczególne grupy olejów bazowych różnią się obecnością WWA. W olejach bazowych grupy I zawartość związków reprezentujących tę grupę może być relatywnie wysoka. W olejach grup II i III, ilość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych jest znacząco zredukowana, ponieważ procesy hydrokrakingu i hydrotorafinacji, na drodze których oleje te są otrzymywane, prowadzą do nasycenia i eliminacji WWA. Oleje grupy IV i V jako oleje syntetyczne praktycznie nie zawierają WWA. Obecność WWA może przyczyniać się do pogarszania odporność oleju na utlenianie i prowadzić do powstawania osadów i szlamów. Z uwagi, że Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem (IARC) zaklasyfikowała różne wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) jako substancje rakotwórcze kategorii 1, 2a i 2b. W nowoczesnych olejach bazowych dąży się do ich eliminacji lub redukcji poniżej poziomów uznawanych za bezpieczne. Jednak oleje mineralne powstające na drodze destylacji ropy naftowej mogą zawierać WWA w większych ilościach. (API 2025, LIQUI MOLY Polska Sp. z o.o., AutoEXPERT)

Tabela 3. Właściwości fizykochemiczne olejów bazowych w poszczególnych grupach klasyfikacji olejów bazowych wg API (2025).

Oleje bazowe	Zawartość siarki [% mas.]	Węglowodory nasycone [% mas.]	Wskaźnik lepkości
OLEJE MINERALNE			
Grupa I	> 0,03	< 90	80-120
Grupa II	≤ 0,03	≥ 90	80-120
Grupa III	< 0,03	≥ 90	> 120
OLEJE SYNTETYCZNE I POZOSTAŁE			
Grupa IV	wszystkie polialfaolefiny (PAO)		> 120
Grupa V	wszystkie oleje bazowe nienależące do Grup I-IV		

LEPKOŚĆ OLEJU

Kluczowymi parametrami olejów silnikowych jest lepkość kinematyczna w temperaturach 100°C i 40°C, lepkość dynamiczna w ujemnych temperaturach oraz wskaźnik lepkości,

które decydują o klasie lepkości oleju. Bezpośredni wpływ na te parametry ma skład oleju i zastosowanie modyfikatorów lepkości (Wolak i in 2024). Biorąc pod uwagę szeroką zmienność warunków temperaturowych w jakich pracuje silnik (od mroźnego rozruchu zimą, po bardzo wysokie temperatury pracy), lepkość oleju silnikowego powinna być na tyle niska, aby w warunkach niskich temperatur łatwo dotarł do wszystkich elementów silnika zaraz po jego uruchomieniu oraz na tyle wysoka, aby utrzymać stabilny film smarny przy dużym obciążeniu w wysokiej temperaturze. Odpowiednio wysoki wskaźnik lepkości (powyżej 130) zapewnia stabilną lepkość oleju w szerokim zakresie temperatur.

W celu ujednolicenia oznaczeń lepkości olejów silnikowych wprowadzono systemy ich klasyfikacji. Najczęściej wykorzystywanym jest system opracowany przez Stowarzyszenie Inżynierów Motoryzacji (SAE – Society of Automotive Engineers), który określa klasy lepkości w zależności od zachowania oleju w niskich i wysokich temperaturach.

System SAE dzieli oleje na jednosezonowe i wielosezonowe. W praktyce zdecydowaną większość stosowanych obecnie olejów stanowią produkty wielosezonowe, oznaczane dwuelementowym symbolem, np. SAE 10W-40, 15W-40 czy 5W-30. Klasa lepkości SAE jest umieszczana przez producentów na etykietach danego oleju silnikowego (Machinery lubrication, SAE 2021). W Tabeli 4. przedstawiono klasy lepkości SAE.

Tabela 4. Klasy lepkości SAE typowe dla olejów mineralnych.

Klasa SAE	Zakres temperatur pracy	Typ oleju	Typowe zastosowanie
SAE 15W-40	od ~ -20°C do +40°C	mineralny	silniki Diesla i benzynowe w klimacie umiarkowanym
SAE 20W-50	od ~ -15°C do +50°C	mineralny	starsze pojazdy, ciężkie warunki eksploatacji
SAE 10W-30	od ~ -25°C do +30°C	mineralny/ półsyntetyczny	lżejsze jednostki benzynowe

Klasa SAE	Zakres temperatur pracy	Typ oleju	Typowe zastosowanie
SAE 30	od ~ +5°C do +40°C	mineralny (jednosezonowy)	starsze silniki, maszyny rolnicze i przemysłowe
SAE 40	od ~ +10°C do +45°C	mineralny (jednosezonowy)	silniki stacjonarne, starsze jednostki wysokoprężne

GEŚTOŚĆ

Gęstość silnikowych olejów mineralnych zależy od ich rodzaju, klasy lepkości oraz temperatury. Dla większości olejów mineralnych gęstość w temperaturze 20°C mieści się w przedziale 0,800-0,900 g/cm³ (Dombek i in 2014, 2016, NTP 2021)

TEMPERATURA PŁYNIĘCIA I ZAPŁONU

Temperatura płynięcia (ang. *pour point*) – jest to najniższa temperatura, w której olej jeszcze zachowuje płynność. Wartość temperatury płynięcia w przypadku olejów mineralnych mieści się w przedziale od -15°C do -30°C podczas gdy dla olejów syntetycznych lub wzbogaconych dodatkiem depresatorów może wynosić poniżej -45°C.

Temperatura zapłonu (ang. *flash point*) to najniższa temperatura, przy której opary oleju tworzą z powietrzem mieszaninę łatwopalną, która zapala się chwilowo, dając efekt błysku, pod wpływem zewnętrznego płomienia. Przeciętne wartości tego parametru dla olejów mineralnych wynoszą 180-230°C (dla olejów syntetycznych nawet powyżej 250°C).

BARWA I WYGLĄD

Nowy „fabryczny” silnikowy olej mineralny zwykle ma jasnobursztynową lub żółtą barwę – świadczy to o jego czystości i braku zanieczyszczeń. Ponadto nowy olej mineralny powinien być jednorodny, przejrzysty, bez widocznych

zanieczyszczeń, osadów czy grudek. W trakcie eksploatacji następuje zmiana barwy i wyglądu oleju silnikowego. W miarę postępu zużycia oleju jego barwa staje się ciemniejsza (aż do czarnej), często mętna – co jest spowodowane obecnością cząstek stałych (np. sadzy, zanieczyszczeń z komory spalania). Zmiana wyglądu oleju może wskazywać na utlenianie, degradację termiczną lub zanieczyszczenia paliwem, wodą czy metalami.

INNE WŁAŚCIWOŚCI

Oleje mineralne są nierozpuszczalne w wodzie i alkoholu, ale rozpuszczalne w benzenie, chloroformie, eterze, dwusiarczku węgla i eterze naftowym (NTP 2021, PUBCHEM).

OLEJE MINERALNE PRZEPACOWANE W SILNIKACH WEWNĘTRZNEGO SPALANIA

Przepracowany (zużyty) mineralny olej silnikowy to brązowoczarna, oleista ciecz usuwana z silnika pojazdu po zużyciu. Olej przepracowany zawiera związki chemiczne obecne w oleju nowym, ale dodatkowo powstają w nim substancje chemiczne wynikające z degradacji podstawowych składników pod wpływem wysokiej temperatury, ciśnienia i naprężeń mechanicznych w silniku podczas pracy. Należy zauważyć, że skład dostępnych na rynku olejów silnikowych, zmieniał się w czasie w celu spełnienia wymagań nowszych konstrukcji silników i wymagań dotyczących wydajności, ale także w celu dostosowania się do przepisów UE, co również miało wpływ na skład przepracowanych olejów silnikowych (SCOEL 2016).

Przepracowane mineralne oleje silnikowe zawierają takie związki chemiczne jak: sadza, substancje smoliste, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) oraz produkty oksydacji, nitracji i sulfonacji składników olejów, głównie węglowodorów. Przepracowany olej mineralny zawiera również metale: aluminium, chrom, cynk, miedź, nikiel, żelazo, ołów, mangan, nikiel, krzem i cynę, które pochodzą ze zużywanych elementów silnika (IOM 2011, Hewstone 1994, Ziółkowska 2019). Kilka lat temu, spośród wszystkich metali występujących w oleju silnikowym po przepracowaniu, ołów występował w najwyższych stężeniach, jednak wraz z wprowadzeniem paliw bezołowiowych stężenia ołowiu w zużytych olejach silnikowych uległy znacznemu obniżeniu. Podobna sytuacja miała miejsce z polichlorowanymi

bifenylami (PCB), które w przeszłości były dodawane do olejów mineralnych (Lulek 1998), a ze względu na toksyczność i trwałość w środowisku, PCB zostały zakazane w wielu krajach, w tym również w Polsce.

Przepracowane mineralne oleje silnikowe zawierają niewielkie ilości wody, benzyny, środka przeciw zamarzaniu i innych dodatków, produktów ich degradacji, a także produktów spalania benzyny w silniku (ATSDR 1997, INSST 2023, IOM 2011, Jakubiec i Budzik 2007).

Skład chemiczny przepracowanego w silniku oleju mineralnego może być mocno zróżnicowany w zależności od wielu czynników m.in.:

- rodzaju i jakości użytego oleju wyjściowego (nowego);
- częstotliwości wymiany oleju;
- rodzaju silnika, w którym pracował (benzynowy czy Diesla);
- stanu technicznego silnika;
- źródła zużytego oleju mineralnego (np.: samochody, samoloty, pociągi, statki, traktory, kosiarki do trawy);
- liczby przejechanych kilometrów między wymianami oleju i ogólnego przebiegu pojazdu.

Eksploracja oleju silnikowego prowadzi w konsekwencji do stopniowej utraty jego właściwości użytkowych, określanych różnymi parametrami, których zmiany mogą postępować z różną szybkością (Krasodonski 2015, Urzędowska i Stępień 2012). W Tabeli 5. porównano wybrane parametry oleju w jego nowej i przepracowanej postaci. Rycina 1. przedstawia różnice w wyglądzie próbek tego samego oleju nowego i po przepracowaniu w silniku wewnętrznego spalania.

Tabela 5. Porównanie właściwości oleju mineralnego nowego i przepracowanego.

Właściwość	Nowy olej mineralny	Przepracowany olej mineralny
barwa	jasnożłota, bursztynowa, przejrzysta	ciemnobrązowa do czarnej, matowa
wygląd	czysty, bez zanieczyszczeń, klarowny	mętny, z osadem, możliwe emulsje
konsystencja	jednorodna, bez piany	zagęszczona, możliwa piana lub emulsja
zawartość zanieczyszczeń	brak	obecne produkty spalania, sadza, metal, paliwo, woda
stan użytkowy	pełna sprawność smarująca	zużyty – ograniczona efektywność smarowania



Rycina 1. Wygląd próbek tego samego oleju nowego (po lewej) i przepracowanego w silniku spalinowym.

Ocena utleniania, sulfonowania oraz nitracji jest zaawansowaną analizą właściwości olejów i stopnia ich przepracowania w silniku.

Utlenianie to proces, w którym tlen reaguje z cząsteczkami węglowodorów, tworząc nierozpuszczalne pozostałości węglowe i żywice. Na utlenianie oleju ma wpływ temperatura i zanieczyszczenie. Utlenianie jest mierzone za pomocą spektroskopii w podczerwieni. Produkty utleniania w oleju mają absorpcję przy 1710 cm^{-1} .

Nitracja to reakcja zachodząca podczas kontaktu składników olejów smarowych, głównie węglowodorów, z tlenkami azotu powstałymi w warunkach pracy silnika (zwłaszcza tych sprzyjających powstawaniu wysokich temperatur i średnich ciśnień spalania w komorach), prowadzących do powstawania azotanów organicznych. Pojęcie nitracji wprowadzono, aby odróżnić tego rodzaju procesy od znanych z preparatyki organicznej procesów nitrowania. Nitracja wykorzystuje inną długość fali podczerwieni ($1\ 620\ \text{cm}^{-1}$). Na nitrację ma wpływ degradacja oleju i wynika ona z reakcji oleju z NO_x .

Sulfonacją nazywa się reakcję tlenków siarki wobec pary wodnej przy podwyższonym ciśnieniu, prowadzące do powstawania produktów sulfonacji. Pojęcie sulfonacji wprowadzono, aby odróżnić tego rodzaju procesy od znanych z preparatyki organicznej procesów sulfonowania. Sulfonacja jest mierzona przy długości fali w podczerwieni $1\ 150\ \text{cm}^{-1}$. Produkty uboczne siarczanu zazwyczaj powstają w wyniku utleniania siarki zawartej w dodatkach lub zanieczyszczeniu paliwa i są wynikiem reakcji oleju z SO_2 .

W badaniach (Wolak 2015) stwierdzono, że produkty utleniania i innych procesów zużycia oleju, występują w coraz większej ilości wraz z czasem eksploatacji. Procesom tym towarzyszy spadek liczby zasadowej, określającej zawartość związków zasadowych w dodatkach do olejów, mających znaczenie w neutralizacji powstających kwasów. W badaniu obserwowano również zmiany lepkości oleju, przedwczesne starzenie się i zmniejszenie właściwości smarnych zależne od ilości przejechanych kilometrów. Obserwowano również wzrost stopnia nitracji średnio o 200% w zakresie 0-15 000 przejechanych kilometrów.

Zawartość WWA w nowych olejach silnikowych jest stosunkowo niska, ale wzrasta wraz z czasem pracy silnika (Grimmer 1983). Zakres wzrostu poziomu WWA w olejach silnikowych podczas ich

eksploatacji w silnikach spalinowych zależy od kilku istotnych czynników, wśród których najistotniejsze znaczenie mają:

- temperatura pracy silnika – wysoka temperatura sprzyja termicznej degradacji oleju oraz spalaniu paliwa, prowadząc do powstawania WWA; im wyższe temperatury, tym większe ryzyko tworzenia WWA wskutek termicznego krakowania węglowodorów;
- rodzaj paliwa – silniki Diesla zazwyczaj generują więcej WWA niż benzynowe, paliwa o niższej jakości zwiększają ilość WWA;
- stan techniczny silnika – nieszczelności wynikające ze zużycia elementów, niewłaściwa praca układu paliwowego, niesprawne wtryskiwacze lub zapłon wpływają na niecałkowite spalanie i zwiększoną produkcję WWA;
- okres eksploatacji oleju – im dłużej olej pracuje w silniku, tym większe nagromadzenie WWA ponieważ dochodzi do ich stopniowej kumulacji;
- rodzaj i jakość oleju silnikowego – oleje o niższej jakości szybciej ulegają degradacji, co sprzyja tworzeniu WWA;
- warunki eksploatacji – jazda w cyklu miejskim, praca w trudnych warunkach dużego obciążenia lub na wysokich obrotach zwiększa powstawanie WWA;
- działanie systemów oczyszczania spalin

Z danych literaturowych wynika, że w przepracowanym oleju silnikowym zawartość WWA może być nawet kilkaset razy większa niż w nowym oleju (Brown i in 1980, Durand i Petroff 1980, Grimmer i in. 1981, Pasquini i Monarca 1983). Wykazano, że w przepracowanych mineralnych olejach silnikowych dominują następujące związki z grupy WWA: antracen, naftalen, fenantren, fluoranten, piren, benzo[a]antracen, benzo[a]piren, chryzen, benzo[b]fluoranten, benzo[k]fluoranten, dibenzo[a,h]antracen, indeno[1,2,3-c,d]piren benzo[g,h,i]perylen. Stwierdzono, że nie

występują one pojedynczo, lecz zawsze w mieszaninie (Badura 2015, 2016, Grimmer 1981). Spośród tej dużej grupy związków najlepiej zbadanym węglowodorem jest benzo[*a*]piren, który z uwagi na działanie rakotwórcze oraz powszechność występowania stosowany jest jako wskaźnik toksyczności stwarzanej przez całą grupę WWA występującą w przepracowanych olejach silnikowych (RAC 2022).

NARAŻENIE ZAWODOWE

Dane dotyczące liczby osób narażonych na działanie olejów mineralnych przepracowanych w silnikach spalinowych pozyskane z Centralnego rejestru danych o narażeniu na substancje chemiczne, ich mieszaniny, czynniki lub procesy technologiczne o działaniu rakotwórczym, mutagennym lub reprotoksycznym (CRCR) obejmują okres 3 lat, ponieważ dopiero od 2021 r. czynnik ten podlega obowiązkowi zgłaszania do rejestru. W Tabeli 6. przedstawiono liczbę pracowników narażonych na działanie przepracowanych olejów mineralnych zgłaszanych do CRCR prowadzonego w Instytucie Medycyny Pracy im. prof. dr med. J. Nofera w Łodzi.

Tabela 6. Dane liczbowe z zakresu narażenia pracowników przez skórę na działanie olejów mineralnych użytych wcześniej w silnikach spalinowych wewnętrznego spalania, w zakładach pracy w Polsce w latach 2021-2023 (CRCR).

Rok	Liczba województw	Liczba zakładów	Liczba osób narażonych			Ogółem
			mężczyzn	kobiet		
				ogółem	w tym: w wieku do 45 lat	
2021	16	231	1 371	0	0	1 371
2022	16	449	4 188	46	40	4 234
2023	16	797	6 519	95	76	6 614

Brakuje dostępnych danych na temat poziomów narażenia dermalnego na przepracowane, mineralne oleje silnikowe. Można jednak przyjąć, że obecne poziomy narażenia są prawdopodobnie niższe od poziomów historycznych z uwagi na zmiany, które przyczyniły się do: wymogu spełnienia norm dotyczących

zawartości WWA przez producentów olejów, poprawy wydajności silników, zmniejszenia częstotliwości wymaganych wymian oleju, zmniejszenia częstości i ilości wycieków olejów z silników.

Jak podano w raporcie Institute of Occupational Medicine (IOM, 2011), szacunkowo w krajach Unii Europejskiej około 1 miliona pracowników może być narażonych na działanie olejów mineralnych w postaci zużytych olejów silnikowych. Według tego samego źródła, w Polsce liczba pracowników, którzy mogą być narażeni na działanie przepracowanych olejów mineralnych sięga nawet 87 000 osób. Dane te jednak mogą być zawyżone, ponieważ do szacowania uwzględniono ogólną liczbę pracowników, zgłoszonych w bazie EUROSTAT, zatrudnionych w następujących branżach klasyfikacji NACE: konserwacja i naprawa pojazdów mechanicznych (50.2), sprzedaż, konserwacja i naprawa motocykli oraz powiązanych części i akcesoriów (50.4) oraz recykling odpadów niemetalowych i złomu (37.2). Założono, że narażeni są wszyscy pracownicy w następujących grupach zawodowych (wg Międzynarodowej Standardowej Klasyfikacji Zawodów – ISCO): technicy i specjaliści średniego szczebla, pracownicy usług oraz pracownicy sprzedaży, pracownicy rzemiosła i zawodów pokrewnych, operatorzy i monterzy maszyn i urządzeń oraz pracownicy wykonujący prace podstawowe. Mogło to doprowadzić do przeszacowania częstości ekspozycji w tych branżach, z uwagi, że nie wszyscy pracownicy w powyższych grupach zawodowych byli narażeni.

Narażenie dotyczy również pracowników w innych branżach (np.: transportu kolejowego, wodnego i lotniczego) jednak brakuje wystarczających danych, aby oszacować częstość występowania narażenia w tych branżach.

SKUTKI ZDROWOTNE NARAŻENIA NA OLEJE MINERALNE PRZEPRACOWANE W SILNIKACH

Przepracowane mineralne oleje silnikowe, powstałe w wyniku długotrwałego ich użytkowania i degradacji podstawowych składników, zawierają związki chemiczne stwarzające zagrożenie dla zdrowia, takie jak: sadza, substancje smoliste, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), metale ciężkie oraz produkty oksydacji, nitracji i sulfonacji składników olejów, głównie węglowodorów (Jakubiec i Budzik 2007). Substancje te mogą być szkodliwe, zwłaszcza w przypadku kontaktu skórniego, prowadząc do podrażnień, reakcji alergicznych, a przy dłuższym narażeniu nawet do poważniejszych problemów zdrowotnych, w tym potencjalnych zmian nowotworowych.

Spośród wymienionych powyżej substancji niebezpiecznych szczególne zainteresowanie budzą WWA, ponieważ niektóre z nich wykazują działanie mutagenne i rakotwórcze (Agarwal i in. 1985, Bingham 1988, Carrillo i in. 2022, Clonfero 1996, Gray i in. 2013, Ingram i in. 1994, Kamelia i in. 2019; Mackerer i in. 2003). Szkodliwe efekty zdrowotne związane z ekspozycją na przepracowane oleje mineralne stosowane w silnikach spalinowych zostały szeroko opisane w literaturze naukowej, a informacje te zostały zebrane w raportach i opracowaniach takich agencji zdrowia publicznego i organizacji jak m.in.: CDC (ang. *Centers for Disease Control and Prevention*), ATSDR (ang. *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*), IARC (ang. *International Agency for Research on Cancer*) oraz

EPA (ang. *Environmental Protection Agency*). Ze względu na różnorodność dodatków chemicznych, które mogą być obecne w oleju oraz różne stopnie degradacji chemicznej jego składników i akumulacji związków powstających na skutek rozkładu i zanieczyszczeń, bardzo trudne jest określenie dokładnego składu przetworzonego oleju mineralnego. Należy mieć na uwadze, że wyniki poszczególnych badań mogą nie być reprezentatywne dla skutków występujących przy narażeniu na próbki innych olejów na bazie mineralnej przetworzonych w silnikach wewnętrznego spalania.

Oleje mineralne nieprzetworzone lub lekko przetworzone zostały ocenione przez Międzynarodową Agencję Badań nad Rakiem (IARC) w 1984 r. Stwierdzono, że istnieją wystarczające dowody z badań na ludziach, że oleje te mogą zawierać różne dodatki i zanieczyszczenia, które są rakotwórcze dla ludzi. Dane z badań na zwierzętach były bardziej niejednoznaczne. Ostateczna ocena nie odnosi się wprost do olejów mineralnych jako zużytych olejów silnikowych z zaznaczeniem, że oleje mineralne nieprzetworzone lub lekko przetworzone, są rakotwórcze dla ludzi (kategoria 1 IARC) (IARC 1984). Zostały one ponownie przeanalizowane przez IARC w 1987 i 2012 r., gdzie kategoryzacja została zachowana w odniesieniu do raka skóry (IARC 1987, 2012).

Według SCOEL (2016) oleje mineralne jako zużyte oleje silnikowe należą do związków rakotwórczych grupy A, dla których nie można wyprowadzić wartości progowej opartej na sposobie działania. Jednak z uwagi, że w warunkach zawodowych narażenie następuje głównie drogą dermalną, wymaga się stosowania adnotacji dotyczącej skóry pomimo braku wartości dopuszczalnej.

Narażenie na przepracowane silnikowe oleje mineralne może wywoływać nie tylko działanie rakotwórcze, ale również inne efekty zdrowotne obejmujące:

- działanie drażniące – na skórę, oczy i drogi oddechowe;
- efekty skórne w postaci dermatoz, zmian pigmentacyjnych czy zaostrzenia istniejących chorób skóry (np. łuszczycy);
- efekty neurologiczne;
- działanie na wątrobę i nerki – uszkodzenia wątroby i nerek, zaburzenia metaboliczne;
- efekty endokrynne – wpływając na gospodarkę hormonalną i rozrodcze (rzadsze, ale rozważane);
- działanie immunotoksyczne – niektóre badania sugerują, że przewlekłe narażenie może zaburzać funkcje układu odpornościowego.

Działanie toksyczne

Narażenie drogą inhalacyjną

Dane literaturowe dotyczące zatruc przepracowanymi olejami mineralnymi są bardzo ograniczone. Z nielicznych dostępnych informacji wynika, że u ludzi ostre zatrucia powodowały niezbyt nasilone objawy toksyczności inhalacyjnej ze strony układu oddechowego. W badaniu Dautrebande i Capps (1950) ochotnicy narażeni przez 10 minut na aerozol przepracowanego oleju silnikowego doświadczali łagodnych lub umiarkowanych podrażnień nosa i gardła. Stosowanie masek ochronnych zmniejszało nasilenie tych objawów. Nie odnotowano ciężkich skutków toksycznych.

Badania epidemiologiczne wśród mechaników samochodowych z Danii (Clausen i Rastogi 1977) wskazywały na możliwe efekty zdrowotne związane z ekspozycją inhalacyjną na przepracowany olej m.in. podwyższone ciśnienie krwi, zaburzenia hematologiczne (obniżony hematokryt i aktywność δ -ALAD) oraz zwiększoną aktywność enzymów wątrobowych (ALT, AST, LDH). U części pracowników obserwowano bóle głowy i drżenie rąk. Jednak interpretację wyników tego badania ogranicza brak grupy kontrolnej, współwystępowanie innych źródeł narażenia (m.in. spaliny, benzyna, olej przekładniowy) oraz możliwość narażenia innymi drogami.

W badaniach na zwierzętach nie stwierdzono negatywnego wpływu inhalacyjnej ekspozycji na funkcję płuc ani zachowanie, jednak ograniczenia metodologiczne (mała liczba zwierząt, brak danych o stężeniu i wielkości cząstek) utrudniają jednoznaczną ocenę toksyczności (Costa i Amdur 1979, Crane i in. 1983).

W badaniu prowadzonym na świnkach morskich eksponowanych inhalacyjnie na działanie zużytego aerozolu oleju mineralnego nie wykazano negatywnych skutków dla funkcji płuc (Costa i Amdur 1979).

Narażenie szczurów oraz kurcząt (wyłącznie głowy) na aerozol zużytego silnikowego oleju mineralnego (o nieokreślonym stężeniu) przez 7 godzin nie spowodowało żadnych negatywnych skutków w zachowaniu zwierząt podczas czterdziestodniowego okresu obserwacji po narażeniu. W badaniu nie podano rzeczywistej dawki w przestrzeni oddechowej ani wielkości cząstek, zastosowano niewielką liczbę zwierząt, i nie uwzględniono grupy kontrolnej (Crane i in 1983).

Nie znaleziono badań dotyczących efektów zdrowotnych u ludzi po doustnym narażeniu na przepracowane w silnikach spalinowych oleje mineralne.

Ostre zatrucia drogą pokarmową (poprzez przypadkowe połknięcie) u zwierząt są bardzo rzadkie i zazwyczaj łagodne. Wykazano, że mogą powodować nudności, wymioty, biegunkę, a w cięższych przypadkach – uszkodzenie wątroby.

W badaniu prowadzonym na szczurach nie zaobserwowano zgonów ani żadnych efektów zdrowotnych u zwierząt do 14 dni po spożyciu 22 500 mg/kg mc. zużytego oleju mineralnego, jednak pojedyncza dawka doustna 9 000 mg/kg mc. spowodowała wystąpienie u zwierząt biegunki (ATSDR 1997, Vemot i in. 1990).

U ptaków – kaczek i bażantów (Eastin i in. 1983) dieta z dodatkiem 4,5% przepracowanego oleju obniżała aktywność δ -ALAD. Enzym ten służy jako wczesny wskaźnik subklinicznego zatrucia ołowiem (Goyer 1996).

U bydła wypasanego na terenach zanieczyszczonych użytym olejem w dwóch niezależnych badaniach (w USA i na Węgrzech) zaobserwowano zwiększoną śmiertelność zwierząt, które spożyły przepracowany olej mineralny wraz ze zjadanymi roślinami. U zwierząt występowały objawy neurologiczne (ślepotą, drżenie, nadmierna drażliwość, drgawki). Objawy toksyczności przypisano spożyciu ołowiu zawartego w użytym oleju i potwierdzono, że poziom ołowiu w tkankach zwierząt był podwyższony. Zgony bydła przypisano zawartemu w oleju molibdenowi, który mógł powodować niedotlenienie ośrodkowego układu nerwowego (Osweiler i in. 1973, Sas 1989). Ponadto, u zwierząt tych stwierdzono występowanie anemii, związanej z niedoborem miedzi wywołanym przez molibden. Obserwowano też biegunkę, co wiązano zarówno z właściwościami przeczyszczającymi oleju, jak

i obecnością innych zanieczyszczeń (Fingl 1980). U bydła obserwowano też zmniejszoną pigmentację włosów wokół oczu, co mogło być wynikiem niedoborów miedzi (Sas 1989).

Narażenie drogą dermalną

Droga skórna stanowi główny sposób narażenia ludzi na przepracowane oleje mineralne, a związane z nią działania niepożądane obejmują przede wszystkim zmiany dermatologiczne. Kontakt skóry ze użytym olejem – bezpośrednio lub przez zabrudzoną odzież – może prowadzić do podrażnień, reakcji alergicznych oraz stanów zapalnych, najczęściej na dłoniach i przedramionach (Nowak i in. 2019). Długotrwała ekspozycja może powodować wysypkę, egzemę, łuszczenie, trądzik olejowy, a przy przewlekłym kontakcie – potencjalne efekty rakotwórcze.

Opisane w rozdziale dotyczącym narażenia inhalacyjnego efekty hematologiczne i sercowo-naczyniowe, odnotowane wśród duńskich mechaników tj.: podwyższone ciśnienie krwi, obniżony hematokryt oraz poziom hemoglobiny można przypisać również działaniu olejów drogą dermalną. U ponad połowy pracowników stwierdzono podwyższony poziom ołowiu we krwi, który był skorelowany ze spadkiem hematokrytu i hemoglobiny oraz ze zmianami w wątrobie (zwiększone stężenie bilirubiny, AST, ALT i LDH). Efekty skórne w postaci wysypki na dłoniach lub ramionach występowały u ok. 30% badanych (Clausen i Rastogi 1977). Jednak i w tym przypadku brak grupy kontrolnej, prawdopodobieństwo narażenia inhalacyjnego poza ekspozycją dermalną, narażenie na inne substancje szkodliwe i nieuwzględnienia innych czynników zakłócających zaburzają interpretację wyników.

W badaniach ochotników, których oczy były narażone na aerozol zużytego oleju silnikowego w specjalnie zaprojektowanych goglach, uczestnicy zgłaszali uczucie ucisku w klatce piersiowej (Dautrebande i in. 1951). Chociaż metoda miała ograniczać wdychanie substancji, nie można wykluczyć, że objawy były częściowo wynikiem inhalacji.

Zarówno u ludzi po kontakcie z aerozolem (Dautrebande i Capps 1950, Dautrebande i in. 1951) jak i u zwierząt po bezpośrednim wkropleniu przepracowanego oleju mineralnego do oczu (Beck i in. 1984, Vermot i in. 1990), zauważono podrażnienie narządu wzroku. Obserwowano znaczną zmienność w zakresie wrażliwości osobniczej, ale objawy były przeważnie łagodne do umiarkowanych, co uzasadnia klasyfikację olejów jako niedrażniących.

W badaniach na zwierzętach (króliki, myszy, szczury) wykazano, że regularna aplikacja oleju na nienaruszoną oraz otartą skórę prowadzi do podrażnień i wystąpienia rumienia, a przy dłuższej ekspozycji – pogrubienia naskórka, stanów zapalnych oraz wypadania sierści. Efekty te były zależne od dawki i czasu kontaktu. Zaobserwowano również wzrost aktywności enzymatycznej skóry, interpretowany jako reakcja adaptacyjna. Badania histopatologiczne skóry wykazały akantozę – przewlekły stan zapalny, przekrwienie skóry, obrzęk i nadmierne rogowacenie (Beck i in. 1984, Rahimtula i in. 1982, 1984, Vermot i in. 1990).

Ekspozycja dermalna królików na próbki olejów z turbin samolotów i eksperymentalnego oleju silnikowego w ich nieużywanym i zużytym stanie powodowała podrażnienie skóry z występującym bardzo lekkim do dobrze zdefiniowanego rumieniem i bardzo lekkim obrzękiem. Obliczony wskaźnik pierwotnego podrażnienia skóry (ang. *Primary Skin Irritation Index PDII*) wskazał, że wartości PDII dla nowych olejów i ich używanych wersji nie różniły się znacznie od siebie, ale wszystkie były

statystycznie wyższe w porównaniu z grupą kontrolną. Używane oleje w warunkach półokluzyjnych dawały większe efekty w porównaniu z ich nieużywanymi wersjami, co sugeruje nasilenie podrażnienia, gdy olej się starzeje (Sibomana i in 2019).

Długotrwała ekspozycja dermalna królików (24 godz./dobę przez 2 tygodnie) skutkowałą spadkiem apetytu i masy ciała, jednak nie ustalono przyczyny tego efektu (Beck i in. 1984).

Podsumowując, przepracowane oleje mineralne wykazują umiarkowaną toksyczność skórą, mogą powodować podrażnienia skóry, oczu oraz zmiany hematologiczne i wątrobowe. Jednak ze względu na ograniczenia i wiek dostępnych badań oraz zmieniony skład współczesnych olejów, dane te mogą nie w pełni odzwierciedlać aktualne ryzyko zdrowotne.

Działanie rakotwórcze

Oleje mineralne stanowią mocno zróżnicowaną grupę produktów przemysłowych, dlatego jednoznaczne określenie ich rakotwórczości, jest mocno ograniczone. Głównym wyzwaniem w ocenie kancerogenności przepracowanych olejów mineralnych jest zróżnicowanie stopnia ich obróbki oraz brak pełnych danych na temat zakresu przetwarzania w konkretnych zastosowaniach przemysłowych. Oleje te są zwykle stosowane w formie złożonych mieszanin, co utrudnia przypisanie ryzyka rakotwórczości wyłącznie olejom mineralnym.

Oleje mineralne nieprzetworzone i słabo przetworzone zostały zaklasyfikowane jako rakotwórcze dla ludzi (Grupa 1), z wystarczającymi dowodami epidemiologicznymi potwierdzającymi ich związek z rakiem u osób pracujących m.in. w przemyśle metalowym czy przędzalnictwie (IARC 1984, 1987,

2012). Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem uznała, że ekspozycja na te oleje, zwłaszcza przez skórę, może prowadzić do rozwoju raka skóry, w tym raka kolczystokomórkowego. IARC uwzględniła przepracowane oleje mineralne w przeglądzie rakotwórczości dotyczącym nieprzepracowanych lub łagodnie przepracowanych olejów mineralnych, z którymi można wiązać działanie zużytych olejów silnikowych (IARC, 2012). Historyczne dane z pierwszej połowy XX wieku potwierdzają liczne przypadki raka moszny. Badania kohortowe w Szwecji, USA i Wielkiej Brytanii wykazały zwiększoną zapadalność na raka skóry i moszny u tokarzy, pracowników rafinerii i przemysłu lotniczego.

Badania epidemiologiczne dotyczące innych nowotworów, takich jak: rak pęcherza moczowego, żołądka, odbytnicy, trzustki, zatok przynosowych, krtani i płuc wynikających z narażenia na nieprzepracowane i słabo przepracowane oleje mineralne, dają wyniki niejednoznaczne i rozbieżne oraz wykazują ograniczenia w ocenie ekspozycji, nieuwzględnienie współwystępowania innych substancji chemicznych.

Najnowsze badania dotyczące olejów wysoko przetworzonych były ograniczone pod względem oceny uwzględniającej sam olej, a koncentrowały się raczej na całym środowisku pracy. Z uwagi na trudności w ocenie ekspozycji na przepracowane oleje mineralne oraz brak spójności wyników w odniesieniu do konkretnych lokalizacji nowotworów, dowody na rakotwórczość olejów wysoko przetworzonych u ludzi pozostają niewystarczające, aby wyciągnąć ostateczne wnioski (IARC 2012).

Przepracowane oleje mineralne zawierają szereg toksycznych związków, w tym wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) z których wiele zaklasyfikowano do substancji rakotwórczych. W Tabeli 8. przedstawiono klasyfikacje IARC dla wybranych WWA (IARC List of Classifications, dostęp 10.04.2025).

Dane dotyczące rakotwórczości zużytego oleju mineralnego u ludzi są ograniczone. W badaniu epidemiologicznym przeprowadzonym wśród pracowników w Szwecji nie stwierdzono zwiększonego ryzyka rozwoju nowotworów miedniczki nerkowej i pęcherza moczowego u osób narażonych na olej silnikowy (Steineck i in. 1989). Brakuje jednak informacji na temat występowania innych typów nowotworów w tej populacji.

Tabela 8. Klasyfikacja IARC wybranych WWA.

Substancja chemiczna	Klasyfikacja IARC
benzo[a]piren	1
dibenzo[a,h]antracen	2A
dibenzo[a,l]piren	2A
chryzen	2B
benzo[a]antracen	2B
benzo[b]fluoranten	2B
benzo[j]fluoranten	2B
antracen	2B
benzo[k]fluoranten	2B
indeno[1,2,3-c,d]piren	2B

Badania na myszach wykazały, że przewlekła, skórna ekspozycja na przepracowany olej mineralny prowadzi do zwiększonej częstości występowania brodawczaków i raków skóry, przy czym ryzyko rosło wraz ze stopniem zużycia oleju. Wzrost rakotwórczości przypisano akumulacji WWA. Frakcjonowanie oleju wykazało indukcję nowotworów jedynie w przypadku frakcji zawierającej WWA z więcej niż trzema pierścieniami (Grimmer i in. 1982a, 1982b, 1983, McKee i Plutnick 1989).

Badanie Ingrama i in. (1994) wykazało, że w analizowanym oleju mineralnym większą mutagenność wykazywały WWA z 1-3 pierścieniami niż te z 4-6 pierścieniami. Sugeruje to, że główne składniki mutagenne mogą różnić się od głównych składników rakotwórczych.

Badania mieszanin olejów pochodzących z rafinacji ropy naftowej zawierających WWA wykazały ścisłą korelację pomiędzy mutagennością (test Amesa) a rakotwórczością skórną u myszy. Istotny związek stwierdzono również między zawartością 3-7-pierścieniowych WWA a potencjałem mutagennym i rakotwórczym (Roy i in. 1988).

W historycznych badaniach na zwierzętach wskazywano, że narażenie na złożone mieszaniny, takie jak: smoła węglowa, dym papierosowy, jak również oleje mineralne wiązało się ze zwiększoną śmiertelnością z powodu nowotworów. Uznano również, że głównym czynnikiem odpowiedzialnym za rakotwórczość tych substancji jest benzo[*a*]piren (B[*a*]P). Jednak badanie Warshawsky i in. (1993) wykazało, że sam B[*a*]P nie był odpowiedzialny za obserwowaną siłę działania tych mieszanin. Obecność innych, słabiej rakotwórczych związków, takich jak metylo-benzo[*a*]antraceny oraz proste węglowodory alifatyczne, może również przyczyniać się do rakotwórczości. Wskazano możliwość, że związki te odgrywają rolę w powstawaniu nowotworów po ekspozycji na przepracowane oleje silnikowe na bazie mineralnej (Warshawsky i in. 1993).

Obecność adduktów DNA w skórze i płucach myszy po 1-4 dniach aplikacji oleju (Carmichael i in. 1990, Schoket i in. 1989) sugeruje możliwość rozwoju nowotworów także w narządach innych niż skóra.

Działanie mutagenne i genotoksyczne

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, takie jak benzo[*a*]piren, należą do kancerogenów pośrednich, wymagających aktywacji metabolicznej głównie przez enzymy cytochromu P450. W wyniku tego procesu powstają reaktywne

metabolity – epoksydy zdolne do tworzenia adduktów DNA, co może prowadzić do mutacji i nowotworów (ATSDR 1997).

Badania na zwierzętach wykazały, że zużyty olej mineralny może działać genotoksycznie po ekspozycji dermalnej. W badaniach na myszach (Carmichael i in. 1990, Schoket i in. 1989) pojedyncze naniesienie zużytego oleju silnikowego na ogolone grzbiety zwierząt powodowało powstanie adduktów DNA w skórze po 24 godzinach od aplikacji. Oleje z silników powodowały podobną reakcję w płucach, choć liczba i różnorodność adduktów były tam mniejsze. Analiza statystyczna wykazała istotną korelację pomiędzy poziomem adduktów DNA w skórze ($p < 0,05$) i w płucach ($p < 0,01$), a stopniem zużycia oleju i stężeniem WWA. Najwyższą korelację uzyskano dla benzo[a]antracenu (0,91 dla DNA skóry; 0,96 dla DNA płuc) (Carmichael i in., 1990). Frakcjonowanie olejów wskazało, że za powstawanie adduktów odpowiadają metabolity określonych WWA, m.in. benzo[c]fenantrenu, benzo[g,h,i]fluorantenu i chryzenu (Carmichael i in. 1992).

Zużyty olej mineralny z silników benzynowych wykazał wyższą mutagenność niż olej z silników wysokoprężnych, co potwierdzono w testach *Salmonella typhimurium* TA98 oraz w badaniach *in vivo* i *in vitro* na skórze mysiej i ludzkiej (Dutcher i Clark 1981, Dutcher i in. 1986).

Mutagenność oleju jest wynikiem obecności zarówno metabolitów WWA wymagających aktywacji enzymatycznej, jak i związków nitroaromatycznych (np. 1-nitropiren, 1,6-dinitropiren), które działają bezpośrednio. Związki nitrowe powstają m.in. w reakcji oleju z dwutlenkiem azotu i mogą generować reaktywne formy tlenu uszkadzające DNA, lipidy i białka (ATSDR 1997).

Dostępne dane wskazują, że przepracowany olej mineralny wykazuje potencjał genotoksyczny i mutageny, a kontakt skórny z tym materiałem stanowi istotne zagrożenie nowotworowe.

Z uwagi na zmienność składu oraz brak jednoznacznych danych dotyczących zarówno ludzi, jak i zwierząt, szczegółowe określenie toksykokinetyki przepracowanego oleju mineralnego jest utrudnione. Ograniczone dane dotyczące toksykokinetyki pochodzą z badań na zwierzętach gospodarskich i laboratoryjnych. U bydła narażonego drogą pokarmową na kontakt z olejem stwierdzono wchłanianie ołowiu i innych metali ciężkich oraz ich dystrybucję do różnych tkanek, przy czym kał stanowił istotną drogę wydalania (Osweiler i in. 1973). Podobnie u gryzoni po narażeniu drogą pokarmową obserwowano wchłanianie oleju oraz jego wydalanie głównie z kałem.

WWA obecne w zużytym oleju mineralnym wykazują zdolność wchłaniania i dystrybucji do różnych tkanek, co potwierdzono m.in. poprzez wykrycie adduktów WWA-DNA w skórze i płucach myszy eksponowanych na olej. Ze względu na lipofilny charakter związki te gromadzą się przede wszystkim w tkance tłuszczowej i mogą być wydzielane do mleka.

W przypadku metali ciężkich mechanizmy magazynowania i wydalania odpowiadają właściwościom pierwiastków: u ludzi i zwierząt ołów kumuluje się w kościach i tkankach miękkich, kadm – w nerkach (z okresem półtrwania ok. 30 lat i bardzo wolnym wydalaniem), natomiast molibden magazynowany jest częściowo w wątrobie i wydalany z moczem oraz żółcią. Nerki, zwłaszcza kanaliki proksymalne, stanowią główny narząd docelowy dla kadmu i chromu, co może prowadzić do zmian chorobowych i wydalania z moczem białek drobnocząsteczkowych, aminokwasów oraz glukozy (ATSDR 1997).

Dane toksykokinetyczne dotyczące innych składników zużytych olejów mineralnego po przepracowaniu w silniku są niedostępne.

BADANIE SKŁADU CHEMICZNEGO PRZEPRACOWANYCH OLEJÓW MINERALNYCH REALIZOWANE PRZEZ INSTYTUT MEDYCyny PRACY IM. PROF. DR MED. J. NOFERA

W Zakładzie Bezpieczeństwa Chemicznego Instytutu Medycyny Pracy im. prof. dr med. J. Nofera w Łodzi zostały przeprowadzone działania mające na celu analizę składu chemicznego próbek przepracowanych olejów mineralnych i ich nieużytych odpowiedników z uwzględnieniem zmian zachodzących w procesie przepracowania oleju.

POZYSKANIE PRÓBEK PRZEPRACOWANYCH OLEJÓW MINERALNYCH

Próbki olejów mineralnych po ich wcześniejszym przepracowaniu w silnikach spalinowych, potrzebne do wykonania analizy ich składu chemicznego pozyskano w serwisach pojazdów, maszyn i urządzeń, w których praca z takiego rodzaju olejem wynika z codziennych czynności zawodowych. Łącznie zebrano trzynaście próbek olejów mineralnych po przepracowaniu w silnikach spalinowych. Dla sześciu spośród ww. próbek dodatkowo pozyskano ich nowe odpowiedniki (ten sam olej przed użyciem).

ANALIZA SKŁADU CHEMICZNEGO

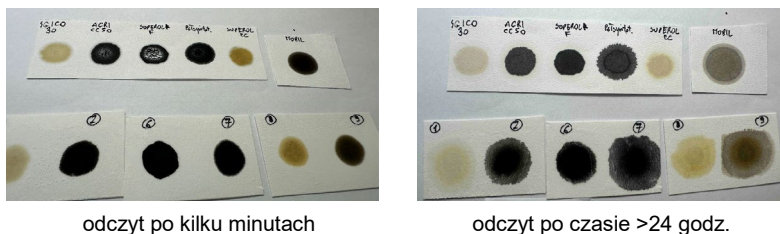
Do oceny składu olejów przepracowanych oraz nieprzepracowanych stanowiących punkt odniesienia zastosowano wysokospecjalistyczne metody analityczne:

- spektrometria w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR), która pozwala na szybkie i dokładne wykrycie zmian strukturalnych w próbkach olejów przepracowanych, poprzez analizę zarejestrowanych odpowiednich widm IR. Analiza widm w podczerwieni, wykorzystywana jest do testowania jakości środków smarnych oraz do monitorowania poziomów utleniania, sulfonowania, nitrowania, jak również zawartości wody i sadzy. Widma FTIR dostarczają informacji o obecności grup i określonych wiązań w strukturze chemicznej badanej próbki. Metoda FTIR jest niezbędną metodą identyfikacji grup funkcyjnych i innych elementów struktury związku (Wolak i in. 2021). Analiza pobranych próbek została wykonana przez Centrum Komercjalizacji Badań Uniwersytetu Ekonomicznego w Krakowie sp. z o.o.;
- chromatografia gazowa z detekcją mas GC-MS. Analiza jakościowa i porównanie uzyskanych pików z biblioteką widm w celu oceny składu badanych olejów. Analiza próbek została wykonana przez Centralne Laboratorium Instytutu Medycyny Pracy im. prof. dr med. J. Nofera.

Analiza składu chemicznego metodą FTIR

Badaniami objęto próbki sześciu różnych przepracowanych mineralnych olejów silnikowych i ich sześciu nieprzepracowanych odpowiedników. Trzy próbki przepracowane pochodziły z silników Diesla, a trzy z silników benzynowych. Badanie było realizowane w dwóch etapach.

ETAP I. Wstępnie wykonano test bibułowy/jednokropłowy próbek olejów przepracowanych w celu oceny „stopnia przepracowania”, na podstawie intensywności zaczernienia pozostawionego na bibule śladu. Odczyt wykonano po 24 godzinach. Stwierdzono zróżnicowany „stopień przepracowania” w poszczególnych próbkach jak również zróżnicowaną zawartość zanieczyszczeń, w tym sadzy.



Rycina 2. Zdjęcia z testu bibułowego.

Wnioski z testu jednokropłowego:

- trzy próbki pochodzą z silnika Diesla (nr 2, 6, 7);
- trzy próbki z silników benzynowych (nr 1, 8, 9);
- próbka nr 6 cechuje się największą zawartością sadzy;
- próbka nr 7 zawiera dużą ilość zanieczyszczeń;
- próbki nr 1 i 2 cechują się niskim stopniem przepracowania (próbka nr 1 szczególnie).

ETAP II. Następnie wykonano analizę próbek metodą FTIR Spektrometria w podczerwieni z transformacją Fouriera jest stosowana do identyfikacji grup funkcyjnych w cząsteczce. Wynikiem pomiaru jest widmo adsorpcyjne lub emisyjne, które otrzymuje się mierząc zależność względnej intensywności światła pochłoniętego lub przepuszczonego od liczby falowej. Położenie

(częstotliwość) i intensywność tych poszczególnych pasm składają się na ogólne widmo. Na jego podstawie można zbadać strukturę cząsteczkową substancji, a porównując otrzymane widmo z biblioteką widm, możliwa jest identyfikacja materiału. Do zalet analizy FTIR należą niewielka ilość próbki potrzebna do badania, najczęściej niewymagająca przygotowania, krótki czas badania i wysoka precyzność.

OMÓWIENIE WYNIKÓW ANALIZY WIDM FTIR

Na podstawie rejestracji widm z analizy FTIR par próbek olejów nieprzepracowanych i przepracowanych wraz z widmem różnicowym dla danej pary wyciągnięto i opisano wnioski polegające na interpretacji widm i wskazaniu charakteru zmian w składzie olejów przepracowanych. Na widmach IR analizowanych próbek zaobserwowano charakterystyczne pasma absorpcji, które odpowiadają poszczególnym grupom funkcyjnym związków chemicznych.

Na podstawie wyników testu bibułowego i zmian w charakterystyce widm w podczerwieni można wyciągnąć następujące wnioski:

1. w próbkach nr 1, 8, 9 przepracowanych olejów mineralnych silnikowych z silników benzynowych stwierdzono:
 - w próbce nr 1 niski stopień przepracowania i obecność paliwa silnikowego oraz degradację związków chemicznych stanowiących dodatki, np. inhibitory oksydacji i środki dyspergująco-detergencyjne (powierzchniowo-czynne);
 - w próbce nr 8 umiarkowany stopień przepracowania i duże zanieczyszczenie paliwem silnikowym;
 - w próbce nr 9 dużą obecność zanieczyszczeń oraz wysoką zawartość produktów oksydacji powstających w wyniku reakcji utleniania węglowodorów podczas

wysokotemperaturowego oddziaływania tlenu obecnego w komorze spalania silnika oraz produktów nitracji.

2. w próbkach nr 2, 6, 7 przepracowanych olejów mineralnych z silników Diesla stwierdzono:

- w próbce nr 2 niski stopień przepracowania oraz dużą zawartość paliwa silnikowego, umiarkowaną zawartość sadzy, umiarkowane procesy sulfonacji; umiarkowaną zawartość produktów oksydacji i nitracji;
- w próbce nr 6 dużą zawartość paliwa silnikowego, dużą zawartość zanieczyszczeń oraz sadzy/substancji smolistych, w skład których mogą wchodzić WWA; procesy oksydacji na poziomie ostrzegawczym (z punktu widzenia eksploatacji);
- w próbce nr 7 dużą zawartość zanieczyszczeń oraz sadzy/substancji smolistych, w skład których mogą wchodzić WWA; podwyższone poziomy procesów oksydacji i nitracji.

Analiza jakościowa metodą GC-MS

Na podstawie opisanych powyżej wyników FTIR oraz wyników jakościowej analizy GC-MS można wyciągnąć ogólne wnioski o składzie i stanie badanych próbek. Analiza jakościowa GC-MS przepracowanych olejów wykazała obecność homologicznego szeregu nasyconych węglowodorów alifatycznych, w tym eikozanu ($C_{20}H_{42}$), n-dokozanu ($C_{22}H_{46}$), n-trikozanu ($C_{23}H_{48}$), n-pentakozanu ($C_{25}H_{52}$) oraz n-heptakozanu ($C_{27}H_{56}$). Obecność tych związków świadczy o dominującym udziale frakcji parafinowej, charakterystycznej dla olejów bazowych mineralnych pochodzących z destylacji ropy naftowej. Identyfikacja ciężkich n-alkanów (C_{20} - C_{27}) wskazuje, że mimo zachodzących procesów

degradacji i utleniania, w badanych próbkach wciąż obecna jest znacząca ilość nieprzereagowanego oleju bazowego.

Wraz z n-alkanami wykryto także węglowodory aromatyczne z szeregu benzenu i naftalenu (m.in.: toluen, ksyleny, trimetylobenzen, metylonaftaleny), co sugeruje zanieczyszczenie pochodzące z paliwa lub obecność produktów termicznego rozkładu węglowodorów w trakcie eksploatacji.

Metylonaftalen jest najprostszym przedstawicielem z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych.

Wyniki te, w połączeniu z obserwowaną w widmach FTIR wysoką zawartością sadzy i produktami oksydacji (pasmami karbonyłowymi i siarczanowymi) potwierdzają, że analizowane oleje uległy zaawansowanym procesom starzenia, utlenienia i zanieczyszczenia cząstkami stałymi.

ILOŚCIOWE OZNACZENIE WCHŁANIANIA PRZEZ SKÓRĘ PRZEPACOWANYCH OLEJÓW MINERALNYCH

W kolejnym etapie badania, po przeprowadzonej identyfikacji składników przepracowanych olejów mineralnych oznaczano ilościowe wchłanianie tych olejów przez skórę. Badanie zostało zrealizowane w Instytucie Medycyny Pracy im. prof. dr med. J. Nofera w Łodzi przez dwie jednostki. W Centrum Metod Alternatywnych do Oceny Toksyczności (CMA) przeprowadzono doświadczenia związane z absorpcją i przenikaniem przez skórę. W Centralnym Laboratorium (CL) została przeprowadzona analiza ilościowa prób uzyskanych i przekazanych z CMA podczas badania absorpcji i przenikania przez skórę.

METODYKA BADANIA

Ocena absorpcji przez skórę stanowi istotny element oceny ryzyka związanego z narażeniem zawodowym. W przypadku przepracowanych olejów mineralnych główną populację narażoną stanowią pracownicy zatrudnieni w przemyśle motoryzacyjnym, serwisach technicznych, energetyce i przy różnorodnych technologiach produkcyjnych, gdzie kontakt ze użytymi olejami może być regularny i długotrwały. Ekspozycja skóry na te oleje może być kilkugodzinna, dlatego uzasadniona jest potrzeba przeprowadzenia badań, które odzwierciedlają możliwe warunki narażenia zawodowego.

Do badania wybrana została metoda *in vitro*, realizująca wdrażaną w badaniach naukowych zasadę 3R (Replacement, Reduction, Refinement), zmierzającą do poprawy dobrostanu zwierząt. Metoda ta, opisana w wytycznych OECD TG 428 (2004), wykorzystuje zwierzęcą skórę pobraną do badań *ex vivo* i pozwala na ilościową ocenę absorpcji przez skórę, a także obserwację dynamiki zmian przenikania związków w czasie, co stanowi cenne źródło informacji w kontekście oceny ryzyka zdrowotnego dla pracowników. W badaniu zastosowano skórę świniąską, ze względu na wysokie podobieństwo do skóry ludzkiej.

Analiza jakościowa próbek olejów (GC/MS) pobranych z miejsc narażenia w poprzednim etapie projektu na podstawie porównania z biblioteką widm masowych nie zidentyfikowała obecności wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA). Z tego powodu badanie przenikalności przez skórę przygotowano stosując metodę dodatku wzorca do badanych w poprzednim etapie olejów, odzwierciedlając narażenie zawodowe. Ze względu na brak wyraźnych wytycznych określających dawkę przy ekspozycji przez skórę, przyjęto narażenie rzędu 50 ng/1 cm² skóry dla każdego z badanych związków. Dodatkowo, w celu oceny czy skład przepracowanego oleju jako złożonej mieszaniny, może wpływać na migrację WWA przez skórę, wykonano równoległe narażenie na mieszaninę porównawczą – mieszaninę WWA w acetonitrylu. Warunki narażenia zawodowego odtworzono poprzez sześciogodzinny kontakt skóry z mieszaniną oleju z WWA, po którym skóra została umyta roztworem pasty BHP, standardowo używanej przez pracowników do usuwania zanieczyszczeń takich, jak smar czy olej ze skóry. Badanie, zgodnie z wytycznymi OECD TG 428 (2024), było prowadzone przez 24 godz. Ilościowa ocena WWA przeprowadzona została z zastosowaniem techniki wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem UV-Vis (oznaczenie kofeiny) lub detektorem fluorescencyjnym 2475 FLR – HPLC-FLD (oznaczenie WWA).

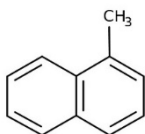
MATERIAŁ BADANY

Do badań wybrano trzy przepracowane oleje o numerach odpowiednio: olej nr 3 (O3), olej nr 4 (O4) i olej nr 10 (O10) oraz trzy WWA (Rycina 3.):

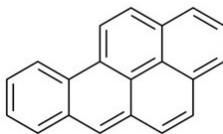
- 1-metylnaftalen (1-MN; CAS: 90-12-0);
- benzo[*a*]piren (B[*a*]P; CAS: 50-32-8);
- dibenzo[*a,h*]antracen (D[*a,h*]A; CAS: 53-70-3).

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne zostały wybrane do analizy na podstawie wartości współczynnika rakotwórczości (ang. *cancer potency factor*, CPF), który odzwierciedla względną siłę działania rakotwórczego danej substancji. Wyższa wartość CPF oznacza większą potencjalną zdolność wywoływania nowotworów w organizmie. Dla dibenzo[*a,h*]antracenu (D[*a,h*]A) współczynnik ten wynosi 5, co świadczy o jego wysokim potencjale rakotwórczym. Dla benzo[*a*]pirenu (B[*a*]P), substancji często wykorzystywanej jako wzorzec toksyczności w grupie WWA, wartość CPF ustalono na poziomie 1. Dla 1-metylnaftalenu (1-MN), ze względu na brak w literaturze odrębnej wartości, przyjęto wartość wyznaczoną dla naftalenu – 0,001, co wskazuje na znacznie niższy potencjał rakotwórczy tej substancji (Knafla i in. 2006).

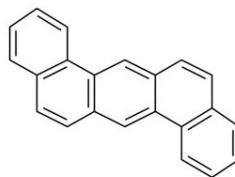
Ocenę absorpcji przez skórę wykonano dla trzech mieszanin WWA w wybranych olejach przepracowanych i jednej mieszaninie WWA porównawczej, przygotowanej w acetonitrylu (ACN).



1-metylnaftalen



benzo[*a*]piren



dibenzo[*a,h*]antracen

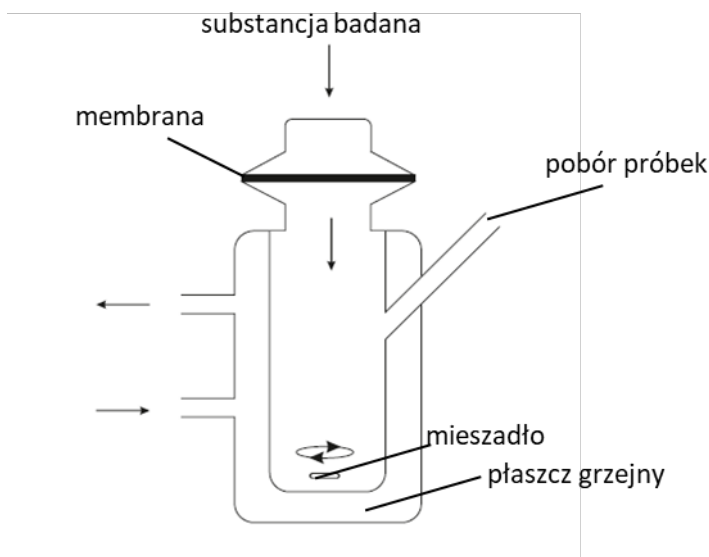
Rycina 3. Struktura analizowanych WWA.

Do przeprowadzenia testu zastosowano skórę pełnej grubości z zewnętrznej powierzchni świńskiego ucha, pozyskanego świeżo po uboju, przygotowaną odpowiednio przed wykonaniem testu.

TEST ABSORBCJI PRZEZ SKÓRĘ

System badawczy, zasada metody i ogólne warunki testu

Do pomiaru stopnia absorpcji WWA przez skórę metodą wg OECD TG 428 (2024) wykorzystano komorę Franza (Rycina 4.).



Rycina 4. Schemat komory Franza.

Metoda oceny absorpcji przez skórę z użyciem komór Franza (OECD TG 428 2004) wykorzystuje specjalnie zaprojektowane szklane naczynia (komory dyfuzyjne z płaszczem wodnym), w których umieszcza się membranę (tutaj: przygotowaną skórę), która rozdziela wnętrze naczynia na dwie części (Rycina 4.). Substancję badaną (mieszaninę WWA w oleju) nanosi się na

powierzchnię skóry w górnej części komory Franza, dolna część naczynia wypełniana jest płynem odbiorczym. Substancja badana pozostaje na skórze przez określony czas, po czym jest usuwana wg odpowiedniego protokołu. Płyn odbiorczy pobierany jest w różnych punktach czasowych w trakcie doświadczenia i analizowany pod kątem ilości badanego WWA. W niniejszym badaniu obecność badanych WWA była określana w próbkach płynu odbiorczego pobranych po 6, 8 i 24 godz. od nałożenia mieszaniny na skórę, w skórze, roztworze po myciu (usunięty po 6 godz. nadmiar mieszaniny za pomocą wodnego roztworu pasty BHP) oraz na koniec, w popłuczynach całego systemu badawczego.

Na skórę nanoszono 10 µl badanej mieszaniny WWA (50 ng/1 cm² skóry dla każdego ze związków) i delikatnie rozprowadzano. Jako płyn odbiorczy stosowano PBS z 20% dodatkiem etanolu (zgodnie z wytycznymi OECD No. 156 2022, badając substancje o charakterze lipofilowym zaleca się dodać substancję niepolarną do płynu odbiorczego). Po 6 godzinach pobierano próbkę w objętości 0,5 ml z dolnej komory i uzupełniano świeżym płynem odbiorczym. Następnie, w celu odwzorowania warunków narażenia zawodowego, skórę myto patyczkiem higienicznym nasączonym pastą BHP rozcieńczoną wodą w stosunku 1:2, spłukiwano wodą i osuszano. Kolejne próbki o objętości 0,5 ml pobierano po 8 i 24 godz. od narażenia. Na zakończenie testu powierzchnię skóry oraz górną komorę spłukiwano 2 ml ACN i osuszano patyczkiem higienicznym.

ANALIZA CHROMATOGRAFICZNA

Analiza wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych

Roztwór podstawowy mieszaniny WWA został przygotowany w ACN. Standardy robocze mieszaniny WWA w ACN w zakresie stężeń: 2,5; 5,0; 10,0; 25,0; 50,0; 75,0 ng/ml zostały przygotowane przez odpowiednie rozcieńczenie roztworu

podstawowego mieszaniny WWA w ACN. Wykreślono zewnętrzną krzywą kalibracyjną powierzchni pików w zależności od stężenia wzorców (Rycina 5.). Zawartość poszczególnych WWA w badanych próbkach została obliczona przez interpolację w równaniu regresji.

Przygotowanie próbek do analizy

Przed przystąpieniem do analizy próbki pobrane w trakcie testu absorpcji skórnej (pobrane w kolejnych punktach czasowych płyn odbiorczy oraz zawiesina pasty BHP wraz ze zmytą ze skóry mieszaniną WWA) wymagały dodatkowego przygotowania – trzech cykli ekstrakcji przez 1 godz. za pomocą n-heksanu (1 ml). Uzyskane ekstrakty odparowywano w strumieniu azotu do sucha, a następnie w celu zamiany rozpuszczalnika rozpuszczano w ACN (1 ml).

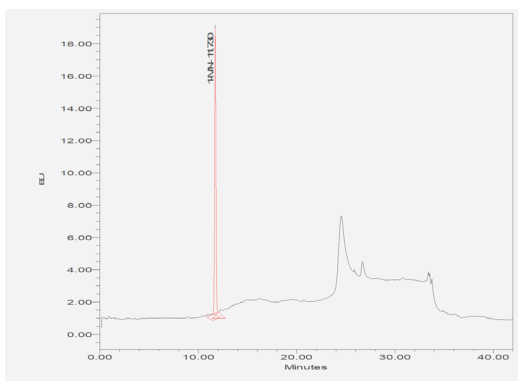
Próbki skóry przygotowywano poprzez ekstrakcję w 5 ml ACN przez 24 godz., ekstrakt mieszano 2 godz. w łaźni wodnej ultradźwiękowej oraz kolejne 2 godz. na mieszadle hematologicznym.

Popłuczyny skóry i górnej komory na zakończenie testu wykonywane były za pomocą ACN i nie wymagały przed analizą dodatkowego przygotowania.

Warunki pracy chromatografu cieczowego

Instrument:	Chromatograf cieczowy AQUITY Arc z detektorem fluorescencyjnym 2475 FLR
Kolumna:	WATERS PAH C18 (250 mm x 3 mm, wielkość ziarna 5 µm)
Faza ruchoma:	H ₂ O – ACN (gradient)
Objętość nastrzyku:	1 µL
Długości fali:	dla B[a]P 295 nm; D[a,h]A – 410 nm; dla 1-MN – 282 nm i 339 nm

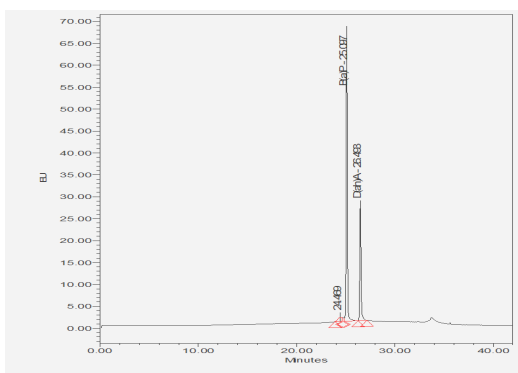
1-metylnaftalen



benzo[a]piren

oraz

dibenzo[a,h]antracen



Ryc. 5. Przykładowe chromatogramy badanych WWA.

WYNIKI

W mieszaninach przygotowanych w ACN przenikalność B[a]P po upływie 6 i 8 godzin była śladowa (poniżej 0,5 ng), w przypadku D[a,h]A osiągnęła poziom odpowiednio 1,0 i 2,9 ng. Po 24 godzinach w płynie odbiorczym znajdowało się 4,4 ng B[a]P oraz 9,6 ng D[a,h]A. Analiza ekstraktu ze skóry wykazała obecność 9,3 ng B[a]P oraz 19,2 ng D[a,h]A.

Analiza zawartości B[a]P i D[a,h]A w próbkach płynu odbiorczego po narażeniu na mieszaninę WWA w oleju O10 wykazała brak

przenikania tych związków przez skórę we wszystkich badanych punktach czasowych. W ekstraktach ze skóry wykryto 10,5 ng D[a,h]A. W przypadku oleju O3 zarówno B[a]P, jak i D[a,h]A przenikały do płynu odbiorczego w ciągu 24 godzin i ich zawartość rosła w próbkach z kolejnych punktów czasowych, osiągając po 24 godzinach odpowiednio 10 ng i 6,7 ng. W przypadku oleju O4 1,5 ng B[a]P obecne było w skórze oraz 0,35 ng w płynie odbiorczym po 24 godzinach. W przypadku analizy D[a,h]A w chromatogramach badanych próbek obserwowano szeroki, niesymetryczny pik o czasie retencji zbliżonym do czasu retencji wzorca. Pik nie jest jednoznacznie rozdzielony i może wskazywać na współelucję analitu z innymi składnikami matrycy, co uniemożliwia jego wiarygodne oznaczenie ilościowe.

Przeważający procent nakładanych na skórę związków znalazł się w próbach uzyskanych poprzez zmycie skóry pastą BHP oraz popłuczynach systemu badawczego, zebranych na koniec badania.

W przypadku badania przenikalności 1-metylnaftalenu (1-MN) przez skórę uzyskane wyniki nie były zadowalające. Jakościowa analiza chromatograficzna ekstraktu z mieszaniny WWA w próbce każdego z olejów (O10, O3, O4), jak również ekstraktu ACN, wykazała, iż w czasie retencji dla 1-MN występują interferencje matrycowe uniemożliwiające rozdzielenie 1-MN od niezidentyfikowanej substancji. Skład przepracowanych mineralnych olejów silnikowych obejmujący głównie węglowodory nasycone (parafiny) i aromatyczne o łańcuchach węglowych zazwyczaj od 10 do 22 atomów węgla oraz liczne dodatki uszlachetniające, powoduje, iż proces analityczny od ekstrakcji po analizę chromatograficzną jest niezwykle wymagający. Ponadto, z danych literaturowych wynika, iż nawet słabe oddziaływania między ekstrahentem a węglowodorami zarówno aromatycznymi, jak i alifatycznymi, mogą w istotny sposób utrudniać analizę. Wydajność ekstrakcji 1-MN w przypadku tego badania była minimalna. Wyniki te są zgodne z danymi literaturowymi, które

wskazują na skuteczność bariery lipidowej skóry w zatrzymywaniu związków lipofilowych przed przenikaniem do krwiobiegu (Simon i in. 2024). Również różnica między mieszaniną przygotowaną w oleju, a mieszaniną w acetonitrylu znajduje potwierdzenie w literaturze – analiza absorpcji B[a]P z surowców przemysłowych wykazała ujemną korelację ze złożonością mieszaniny, a obecność innych WWA obniża penetrację związku w głąb skóry (Bourgart i in. 2019). Wyniki badania podsumowuje Tabela 7.

Tabela 7. Zawartość B[a]P i D[a,h]A w próbkach płynu odbiorczego po narażeniu na mieszaninę WWA w oleju O10 oraz w mieszaninie WWA w ACN, w badanych punktach czasowych.

Próba	Mieszanina porównawcza WWA w ACN			
	B[a]P [ng]		D[a,h]A [ng]	
	Średnia (n = 4)	SD	Średnia (n = 4)	SD
skóra	9,1	10,7	19,2	3,0
płyn odbiorczy 6 godz.	0,3	0,5	1,0	1,4
płyn odbiorczy 8 godz.	0,2	0,3	2,9	3,3
płyn odbiorczy 24 godz.	4,4	8,8	9,6	12,8
Próba	Mieszanina WWA w O10			
	B[a]P [ng]		D[a,h]A [ng]	
	Średnia (n = 4)	SD	Średnia (n = 4)	SD
skóra	0	0	10,5	1,0
płyn odbiorczy 6 godz.	0	0	0	0
płyn odbiorczy 8 godz.	0	0	0	0
płyn odbiorczy 24 godz.	0	0	0	0
Próba	Mieszanina WWA w O3			
	B[a]P [ng]		D[a,h]A [ng]	
	Średnia (n = 5)	SD	Średnia (n = 5)	SD
skóra	0,0	0,0	1,3	0,6
płyn odbiorczy 6 godz.	1,9*	1,7	1,4	1,0
płyn odbiorczy 8 godz.	3,9	3,8	3,2	3,8
płyn odbiorczy 24 godz.	10,0	6,7	10,4	4,7
Próba	Mieszanina WWA w O4			
	B[a]P [ng]		D[a,h]A [ng]	
	Średnia (n = 5)	SD	Średnia (n = 5)	SD
skóra	1,5	0,3	N/A	N/A
płyn odbiorczy 6 godz.	0,00	0,0	N/A	N/A
płyn odbiorczy 8 godz.	0,00	0,0	N/A	N/A
płyn odbiorczy 24 godz.	0,35	0,8	N/A	N/A

* z powodu utraty próbki n = 4

N/A chromatogramy próbek nie analizowane

WYBRANE ASPEKTY PRAWNE DOTYCZĄCE PRAC W NARAŻENIU NA PRZEPRACOWANE OLEJE MINERALNE

W ramach ochrony zdrowia osób pracujących, jednym z kluczowych obowiązków regulowanych prawnie jest nadzorowanie warunków pracy oraz ocena narażenia zawodowego na szkodliwe czynniki występujące w środowisku pracy. Profilaktyka mająca na celu zabezpieczenie pracowników przed negatywnym wpływem przepracowanych olejów mineralnych powinna obejmować ocenę ryzyka zawodowego, kontrolę stanowisk pracy, a także odpowiednią organizację i wyposażenie stanowisk w sposób zapewniający właściwe warunki higieniczne. Obowiązki te zostały ujęte w przepisach i wytycznych kierowanych do pracodawców oraz służb BHP, a ich realizację regulują zarówno akty prawne obowiązujące w Unii Europejskiej, jak i przepisy krajowe.

Prawo Unii Europejskiej

Zgodnie z rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16.12.2008 r. *w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie (WE) nr 1907/2006* (Dz. Urz. UE z dnia 31.12.2008 r. L353) przepracowane oleje silnikowe na

bazie mineralnej, z uwagi że są substancjami chemicznymi powstającymi w procesie i są odpadami, nie wchodzi w zakres rozporządzenia CLP i nie mają zharmonizowanej klasyfikacji i oznakowania zgodnie z tabelą 3.1. załącznika VI do ww. rozporządzenia.

W przypadku, kiedy przepracowane oleje silnikowe miałyby być ponownie wprowadzane do obrotu (np. jako regenerowane oleje bazowe), wówczas muszą być klasyfikowane zgodnie z rozporządzeniem CLP, a przy klasyfikacji regenerowanych olejów lub mieszanin olejowych należy uwzględnić obecność składników niebezpiecznych takich jak WWA, metale ciężkie czy produkty degradacji dodatków uszlachetniających. Składniki te często spełniają kryteria klasyfikacji jako substancje rakotwórcze, mutagenne i działające szkodliwie na rozrodczość (CMR).

Na podstawie ustaleń oraz rekomendacji wypracowanych w ramach prac Komitetu Doradczego ds. Bezpieczeństwa, Higieny i Ochrony Zdrowia w Miejscu Pracy Unii Europejskiej (ACSH) została przyjęta dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/130 z dnia 16 stycznia 2019 r., zmieniająca dyrektywę 2004/37/WE *w sprawie ochrony pracowników przed zagrożeniem dotyczącym narażenia na działanie czynników rakotwórczych lub mutagenów podczas pracy*.

W dyrektywie zmieniającej dodano w Załączniku I do wykazu substancji, mieszanin i procesów rakotwórczych prace związane z narażeniem na kontakt z olejami mineralnymi użytymi wcześniej w silnikach spalinowych. Uznano możliwość znaczącego wchłaniania tych olejów przez skórę, stąd w Załączniku III do dyrektywy, przypisano im notację „skóra”, co wskazuje na konieczność ochrony dermalnej w miejscu pracy

Pomimo, że przepracowane oleje silnikowe nie podlegają klasyfikacji zgodnie z rozporządzeniem CLP, SCOEL (ang. *Scientific Committee on Occupational Exposure Limits*) stwierdził, iż narażenie zawodowe na te substancje może

następować przez skórę i rekomendował przypisanie notacji „skóra”. ACSH (ang. *Advisory Committee on Safety and Health*) zaakceptował te zalecenia oraz uznał potrzebę dodania przepracowanych olejów silnikowych do załączników dyrektywy 2004/37/WE.

Nowelizacja dyrektywy, obejmująca m.in. przepisy odnoszące się do przepracowanych olejów mineralnych stosowanych w silnikach spalinowych, została transponowana do krajowego porządku prawnego w lutym 2021 r.

Krajowe akty prawne.

Ogólne wymagania stawiane pracodawcom w przypadku występowania na stanowiskach pracy czynników szkodliwych dla zdrowia

W Polsce praca z przepracowanymi olejami mineralnymi podlega regulacjom dotyczącym ochrony zdrowia i bezpieczeństwa pracowników. Niżej wymienione przepisy mają na celu ochronę zdrowia pracowników, poprzez określenie procedur bezpieczeństwa, minimalizowanie ryzyka narażenia oraz zapewnienie odpowiednich szkoleń oraz środków ochrony osobistej (np. rękawic, odzieży ochronnej) i systemów wentylacyjnych w miejscach pracy, gdzie oleje mineralne mogą być obecne. Dzięki temu można zmniejszyć ryzyko kontaktu z substancjami rakotwórczymi lub mutagennymi.

Podstawowym aktem prawnym regulującym zagadnienia związane z nadzorem nad warunkami pracy oraz ochroną zdrowia pracowników jest ustawa z dnia 26 czerwca 1974 r. – *Kodeks pracy* (Dz.U. 2025 poz. 277) wraz z aktami wykonawczymi do niej wydanymi. Zgodnie z regulacjami Kodeksu pracy, pracodawca ponosi odpowiedzialność za stan bezpieczeństwa i higieny pracy

w zakładzie pracy. Oznacza to obowiązek ochrony zdrowia i życia pracowników oraz konieczność zapewnienia bezpiecznych warunków pracy z wykorzystaniem nowoczesnych dostępnych rozwiązań technicznych i organizacyjnych.

Do podstawowych zadań pracodawcy w tym zakresie należy m.in.:

- organizowanie pracy w sposób gwarantujący bezpieczeństwo i higienę pracy,
- egzekwowanie przestrzegania obowiązujących przepisów i zasad BHP,
- dostosowywanie stosowanych rozwiązań w celu zwiększenia ochrony zdrowia i życia pracowników przy zmieniających się warunkach pracy,
- opracowywanie i wdrażanie polityk zapobiegających chorobom zawodowym,
- uwzględnianie w działaniach profilaktycznych szczególnych potrzeb pracowników młodocianych, kobiet w ciąży i karmiących oraz osób z niepełnosprawnościami.

Zgodnie z regulacjami Kodeksu pracy, na stanowiskach pracy, na których zatrudnieni pracownicy mogą być narażeni na przepracowane oleje mineralne, pracodawca ma obowiązek dokonać oceny ryzyka zawodowego osób zatrudnionych w warunkach narażenia. Po przeprowadzeniu oceny ryzyka pracodawca powinien podjąć działania profilaktyczne ukierunkowane na eliminację lub istotne ograniczenie ryzyka zawodowego związanego z narażeniem na szkodliwe oddziaływanie przepracowanych olejów mineralnych poprzez wdrożenie odpowiednich środków ochrony. Działania te pracodawca przeprowadza na swój koszt.

Podobne kwestie reguluje rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Socjalnej z dn. 26 września 1997 r. *w sprawie ogólnych przepisów bezpieczeństwa i higieny pracy* (Dz.U. 2003 nr 169 poz. 1650

z późn. zm.). Zgodnie z tym rozporządzeniem obowiązkiem pracodawcy, po ocenie i uwzględnieniu ryzyka występującego przy określonych pracach, jest stosowanie niezbędnych odpowiednich rozwiązań i środków profilaktycznych ograniczających wpływ tych zagrożeń na zdrowie i bezpieczeństwo pracowników. W zależności od charakteru pracy, pracownicy powinni być wyposażeni w odpowiednie środki ochrony, takie jak rękawice ochronne, odzież robocza, maski ochronne, czy okulary ochronne. W przypadku pracy w zamkniętych pomieszczeniach, należy zapewnić odpowiednią wentylację, aby ograniczyć narażenie na wdychanie szkodliwych oparów związanych z olejami.

Zgodnie z rozporządzeniem na stanowiskach pracy nie wolno przechowywać surowców czy odpadów w ilościach większych od wynikających z potrzeb technologicznych, a odpady – a tym najczęściej jest przepracowany olej mineralny – powinny być sukcesywnie usuwane.

Obowiązek przeprowadzenia oraz odpowiedniego udokumentowania oceny ryzyka zawodowego związanego z występowaniem określonych czynników szkodliwych wynika też z rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 30 grudnia 2004 r. *w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy związanej z występowaniem w miejscu pracy czynników chemicznych* (Dz.U. 2016 poz. 1488 z późn. zm.). Pracodawca jest zobowiązany do ustalenia, czy na stanowiskach pracy, które organizuje występują czynniki szkodliwe, a następnie do ich właściwej identyfikacji. Wyniki przeprowadzonej oceny ryzyka zawodowego powinny być udostępnione lekarzowi sprawującemu profilaktyczną opiekę nad pracownikami.

W rozporządzeniu Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 12 czerwca 2018 r. *w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy* (Dz.U. 2018 poz. 1286 z późn. zm.)

umieszczono w pozycji 451 załącznika oleje mineralne, użyte wcześniej w silnikach spalinowych wewnętrznego spalania w celu smarowania i schładzania części ruchomych silnika, bez podawania wartości NDS, ale z oznakowaniem substancji notacją „skóra”. Oznacza to, że wchłanianie substancji przez skórę może być tak samo istotne jak przy narażeniu drogą oddechową.

Oleje mineralne przepracowane w silnikach spalinowych jako czynniki o działaniu rakotwórczym

Regulacje prawne dotyczące czynników rakotwórczych zawarte są w rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 26 lipca 2024 r. *w sprawie substancji chemicznych, ich mieszanin, czynników lub procesów technologicznych o działaniu rakotwórczym, mutagennym lub reprotoksycznym w środowisku pracy* (Dz.U. 2024 poz. 1126). W załączniku nr 1, w punkcie II tego rozporządzenia, zawarto wykaz procesów technologicznych, w których dochodzi do uwalniania substancji chemicznych, ich mieszanin lub czynników o działaniu rakotwórczym lub mutagennym. Wśród nich wyszczególniono prace związane z narażeniem przez skórę na działanie olejów mineralnych użytych wcześniej w silnikach spalinowych wewnętrznego spalania w celu smarowania i schładzania części ruchomych silnika. Proces ten został po raz pierwszy ujęty w powyższym wykazie w 2021 r., w obecnie już uchylonym rozporządzeniu (rozporządzenie Ministra Zdrowia Dz.U. 2021 poz. 279).

Objęcie wykazem czynników oraz procesów technologicznych związanych z uwalnianiem substancji chemicznych i mieszanin o działaniu rakotwórczym lub mutagennym: prac związanych z narażeniem przez skórę na działanie olejów mineralnych użytych wcześniej w silnikach spalinowych wewnętrznego spalania w celu smarowania i schładzania części ruchomych

silnika pociąga za sobą określone konsekwencje oraz nakłada nowe obowiązki na pracodawców. Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dn. 26 lipca 2024 r. (Dz.U. 2024 poz. 1126) pracodawca zobowiązany jest do podjęcia określonych działań m.in.:

- prowadzenie rejestru prac, których wykonywanie powoduje konieczność pozostawania w kontakcie z przepracowanymi olejami mineralnymi;
- przekazanie właściwemu państwowemu wojewódzkiemu inspektorowi sanitarnemu oraz właściwemu okręgowemu inspektorowi pracy informacji dotyczących substancji chemicznych, czynników lub procesów technologicznych o działaniu rakotwórczym, mutagennym lub reprotoksycznym niezwłocznie po rozpoczęciu działalności oraz corocznie, do dnia 15 stycznia za rok poprzedni (informacja sporządzana według wzoru stanowiącego załącznik nr 2 do ww. rozporządzenia);
- prowadzenie rejestru pracowników zatrudnionych przy pracach, których wykonywanie powoduje konieczność pozostawania w kontakcie z procesami technologicznymi o działaniu rakotwórczym, jakimi są prace związane z narażeniem przez skórę na działanie olejów mineralnych użytych wcześniej w silnikach spalinowych wewnętrznego spalania w celu smarowania i schładzania części ruchomych silnika;
- przechowywanie powyższych rejestrów przez okres 40 lat po ustaniu narażenia na te czynniki lub, w przypadku likwidacji zakładu, przekazanie ich do państwowego wojewódzkiego inspektora sanitarnego;
- prowadzenie szkoleń okresowych dla pracowników w zakresie: oceny ryzyka dla zdrowia jakie wynika z prac w narażeniu na przepracowane oleje mineralne, wymagań higienicznych

mających na celu ograniczenia narażenia na ten czynnik czy konieczności używania środków ochrony indywidualnej;

- zapewnienie kontroli zdrowia pracowników i współpraca z lekarzem sprawującym opiekę profilaktyczną nad pracownikami – lekarz jest obowiązany zapoznać się z warunkami pracy i posiadać udokumentowane informacje dotyczące rodzaju i wielkości narażenia.

Informacje dotyczące obecności czynników rakotwórczych w środowisku pracy, zbierane przez państwowych wojewódzkich inspektorów sanitarnych na podstawie danych przekazywanych przez poszczególne zakłady pracy, kierowane są do Instytutu Medycyny Pracy im. prof. dr med. J. Nofera w Łodzi. W IMP prowadzony jest Centralny rejestr danych o narażeniu na substancje chemiczne, ich mieszaniny, czynniki lub procesy technologiczne o działaniu rakotwórczym, mutagennym lub reprotoksycznym. Pozyskiwane dane służą do oceny skali narażenia w Polsce a także stanowią podstawę do szacowania i zarządzania ryzykiem oraz podejmowania działań profilaktycznych.

Pracownicy młodociani, kobiety w ciąży lub karmiące piersią, a praca w narażeniu na przepracowane oleje mineralne

Zgodnie z Kodeksem pracy obowiązkiem pracodawcy jest ochrona zdrowia pracowników, ze specjalnym uwzględnieniem grup szczególnie wrażliwych, np. pracowników w młodym wieku czy kobiet w ciąży lub karmiących piersią.

Kodeks pracy oraz rozporządzenia wykonawcze określają, że pracownikiem młodocianym jest osoba, która ukończyła 15 lat, ale nie przekroczyła 18 roku życia i jest zatrudniona na podstawie

umowy o pracę. Zakłady pracy, w których młodociani są zatrudniani w celu przyuczenia zawodowego na stanowiskach, które mogą wiązać się z narażeniem na działanie przepracowanych olejów mineralnych, to najczęściej: warsztaty motoryzacyjne, stacje diagnostyki pojazdów oraz centra kształcenia praktycznego, gdzie młodociani uczą się zawodów związanych z mechaniką samochodową i obsługą maszyn.

Prawnie określono warunki umożliwiające zatrudnianie młodocianych w wieku powyżej 16 lat przy pracach z substancjami, ich mieszaninami lub pyłami o działaniu rakotwórczym lub mutagennym, które uwalniają się w procesach technologicznych, w tym również z olejami mineralnymi przepracowanymi w silnikach, gdy jest to niezbędne do ich kształcenia zawodowego.

Aktualne przepisy dotyczące zatrudniania młodocianych w pracach związanych z narażeniem na działanie przepracowanych olejów mineralnych pozostają zgodne z rozporządzeniem Rady Ministrów z dnia 19 czerwca 2023 r. w *sprawie wykazu prac wzbronionych młodocianym i warunków ich zatrudniania przy niektórych z tych prac* (Dz.U. 2023 r. poz. 1240). Pracownicy młodociani mogą wykonywać tylko określone prace, które są odpowiednie dla ich wieku i stanu zdrowia, a ich zatrudnienie podlega szczególnym zasadom bezpieczeństwa i ochrony zdrowia.

Zgodnie z powyższym rozporządzeniem zatrudnianie młodocianych powyżej 16. roku życia przy pracach w narażeniu na przepracowane oleje mineralne jest dozwolone przy spełnieniu przez pracodawcę szczegółowych warunków takich jak:

- ograniczenie pracy młodocianego do dwóch dni w tygodniu, w czasie nie dłuższym niż 4 godziny na dobę;
- utrzymanie stężeń szkodliwych substancji w powietrzu poniżej najwyższych dopuszczalnych wartości;

- wyposażenie młodocianego w prawidłowo dobrany sprzęt ochronny, odzież i rękawice ochronne, odpowiednie do występujących w miejscu pracy substancji chemicznych i ich mieszanin;
- uzyskanie specjalistycznej opinii lekarza medycyny pracy o braku przeciwwskazań u pracownika młodocianego do wykonywania prac w miejscu występowania substancji i ich mieszanin oraz pyłów wykazujących działanie uczulające na drogi oddechowe lub skórę.

Ochrona zdrowia i bezpieczeństwo kobiet w ciąży oraz karmiących piersią również została uregulowana przepisami prawa. Zgodnie z Kodeksem pracy, kobiety w ciąży oraz karmiące dziecko piersią nie mogą być zatrudniane przy pracach uciążliwych, niebezpiecznych lub szkodliwych dla zdrowia, które mogłyby negatywnie wpływać na ich stan zdrowia, przebieg ciąży lub proces karmienia.

Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 3 kwietnia 2017 r. *w sprawie wykazu prac uciążliwych, niebezpiecznych lub szkodliwych dla zdrowia kobiet w ciąży i kobiet karmiących dziecko piersią* (Dz.U. 2017 poz. 796) w załączniku zawiera wykaz prac oraz procesów technologicznych, w których występuje uwalnianie substancji chemicznych, mieszanin lub czynników o działaniu rakotwórczym albo mutagennym. Na podstawie tego rozporządzenia kobiety w ciąży i karmiące piersią nie mogą być zatrudniane przy pracach wiążących się z narażeniem na przepracowane oleje mineralne.

Ustawa o odpadach

Ustawa o odpadach z dn. 14 grudnia 2012 r. (Dz.U. z 2020 r. poz. 797) nie dotyczy bezpośrednio prac związanych z narażeniem

na przepracowane oleje mineralne, jednak opisane w niej regulacje odnoszące się do zarządzania odpadami, pośrednio mają związek również z pracami polegającymi na przetwarzaniu przepracowanych olejów mineralnych. Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Klimatu z dnia 2 stycznia 2020 r. *w sprawie katalogu odpadów* (Dz.U. 2020 poz. 10) inne oleje silnikowe, przekładniowe i smarowe posiadają kod 13 02 08* i zostały oznakowane jako odpad niebezpieczny. Odpady przepracowanego oleju mineralnego, traktowane są jako niebezpieczne i wymagają szczególnej ostrożności podczas zbierania, transportu i utylizacji, co ma wpływ także na organizację pracy w tych obszarach. Zarządzanie odpadami tego typu wymaga szczególnego nadzoru nad pracami związanymi z ich przechowywaniem i przetwarzaniem, aby zminimalizować ryzyko skażenia środowiska i ekspozycji pracowników na substancje toksyczne.

SPOSOBY MINIMALIZOWANIA RYZYKA NARAŻENIA NA PRZEPRACOWANE OLEJE MINERALNE

Przepracowane w silniku spalinowym oleje mineralne w każdym przypadku powinny być traktowane jako potencjalnie rakotwórcze i wymagające szczególnej ostrożności w kontakcie z nimi. Z tego względu ważne jest stosowanie odpowiednich środków ostrożności podczas pracy z tymi substancjami oraz ich właściwa utylizacja. Kontrola i minimalizowanie narażenia pracowników na przepracowane oleje mineralne na stanowiskach pracy może obejmować poniższe środki i metody:

- zastępowanie olejów mineralnych olejami syntetycznymi, co jest obserwowane na przestrzeni ostatnich lat;
- stosowanie systemów wentylacji i klimatyzacji wyposażonych w skuteczne układy filtrujące celem usunięcia szkodliwych oparów przepracowanych olejów mineralnych;
- stosowanie środków ochrony osobistej, w tym rękawic, rękawiczek jednorazowych, odzieży ochronnej, ochrony oczu;
- edukacja i szkolenia pracowników w zakresie szkodliwego działania przepracowanych olejów mineralnych;
- szkolenia pracowników dotyczące istotności stosowania środków ochrony osobistej i ich prawidłowego użytkowania;
- szkolenia pracowników zwracające uwagę na większą higienę w zakresie mycia rąk, ramion i innych części ciała, jeżeli powierzchnia ich skóry została zanieczyszczona;

- zwracanie uwagi na przeziębienia i zabrudzenia olejem odzieży, z uwagi na jej bezpośredni kontakt ze skórą;
- częste mycie rąk mydłem lub w przypadku silnych zabrudzeń odpowiednimi preparatami z atestem typu pasty lub emulsje BHP;
- stosowanie kremów przed pracą (kremy barierowe), aby zminimalizować ryzyko zapalenia skóry lub innych skutków działania oleju na skórę;
- zapewnienie bezpiecznej utylizacji poprzez oddawanie do odpowiednich punktów zbiórki odpadów niebezpiecznych (nie wolno wylewać do kanalizacji, na ziemię ani mieszać z innymi odpadami).

Agarwal R., Kumar S., Shukla Y. i in. (1985). Quantification of tumor initiating effect of jute batching oil and its distillates over mouse skin. *Cancer Lett.* 28 (3), 281-290.

API 1509 (2025). Engine oil licensing and certification system 23rd edition, February American Petroleum Institute, Washington, DC.

ATSDR Agency for Toxic Substances and Disease Registry, (1997). Used mineral-based crankcase oil. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Division of Toxicology.

AutoEXPERT <https://autoexpert.pl/artykuly/sae-api-acea-czy-specyfikacje-producenta-samochodu> (dostęp 10.04.2025).

Badura X. (2015). Analiza profili zawartości WWA w olejach smarowych eksploatowanych w pojazdach z silnikiem wysokoprężnym. *Nafta-Gaz*, 10, 786-92. doi: 10.18668/NG2015.10.10.

Badura X. (2016). Profil zawartości WWA w eksploatowanych olejach smarowych i spalinach emitowanych z pojazdów z silnikiem benzynowym. *Nafta-Gaz*, 8, 666-670. doi: 10.18668/NG.2016.08.12.

Beck L.S., Hepler D.I., Hansen K.L. (1984). The acute toxicology of selected petroleum hydrocarbons. W: MacFarland HN (red) *Advances in modern environmental toxicology*. Volume 16: Applied toxicology of petroleum hydrocarbons. Princeton, NJ: Princeton Scientific Publishers, 1-16.

Beran E. (2008). Wpływ budowy chemicznej bazowych olejów smarowych na ich biodegradowalność i wybrane właściwości eksploatacyjne. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław

Bingham E. (1988). Carcinogenicity of mineral oils. *Ann NY Acad Sci* 534, 452-458. doi: 10.1111/j.1749-6632.1988.tb30134.x.

Bourgart E., Persoons R., Marques M. i in. (2019). Influence of exposure dose, complex mixture, and ultraviolet radiation on skin absorption and bioactivation of polycyclic aromatic hydrocarbons ex vivo. *Arch Toxicol.* 93(8), 2165-2184. doi: 10.1007/s00204-019-02504-8.

Brown J.M., Wise S.A., May W.E. (1980). Determination benzo(a)pyrene in recycled oils by a sequential HPLC method. *J Environ Sci Health.* 15(6), 613-623.

Carmichael P.L., Jacob J., Grimmer G. i in. (1990). Analysis of the polycyclic aromatic hydrocarbon content of petrol and diesel engine lubricating oils and determination of DNA adducts in topically treated mice by phosphorus-32-postlabelling. *Carcinog.* 11(11), 2025-2032.

Carmichael P.L., Ni She M., Hewer A. i in. (1992). DNA adduct formation in mice following treatment with used engine oil and identification of some of the major adducts by ³²P-postlabelling. *Cancer Lett.* 64 (2), 137-144.

Carrillo J.C., Kamelia L., Romanuka J. i in. (2022). Comparison of PAC and MOAH for understanding the carcinogenic and developmental toxicity potential of mineral oils. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. 132, 105193.

Clausen J. i Rastogi S. (1977). Heavy metal pollution among autoworkers: I. Lead. *Br J Ind Med*. 34(3), 208-215.

Clonfero E., Nardini B., Marchioro M. i in. (1996). Mutagenicity and contents of polycyclic aromatic hydrocarbons in used and recycled motor oils. *Mutat Res*. 368, 283-291.

Costa D.L. i Amdur M.O. (1979). Respiratory response of guinea pigs to oil mists. *Am Ind Hyg Assoc J*. 40(8), 673-679.

Crane, C.R., Sanders, D.C., Endecott, B.R. (1983). Inhalation toxicology: III. Evaluation of thermal degradation products from aircraft and automobile engine oils, aircraft hydraulic fluid, and mineral oil. Civil Aeromedical Institute, Federal Aviation Administration, Oklahoma City, OK. Washington, DC: U.S. Department of Transportation.

Dautrebande L. i Capps R. (1950). Studies on aerosols: IX. Enhancement of irritating effects of various substances on the eye, nose, and throat by particulate matter and liquid aerosols in connection with pollution of the atmosphere. *Arch Int Pharmacodyn Ther*. 82(4), 505-528.

Dautrebande L., Shaver J., Capps R. (1951). Study on aerosols: XI. Influence of particulate matter on the eye irritation produced by volatile irritants and importance of particle size in connection with atmospheric pollution. *Arch Int Pharmacodyn Ther* 85, 17-48.

Dombek G., Nadolny Z., Przybyłek P. (2014). Właściwości cieplne oleju mineralnego modyfikowanego nanocząstkami C₆₀, TiO₂ i Al₂O₃ *Prz Elektrotech*. 10, 57-59.

Dombek G., Nadolny Z., Przybyłek P. (2016). Rola rodzaju cieczy elektroizolacyjnej w rozkładzie temperatury transformatora. *Politechnika Poznańska. Electrical Engineering*. 85, 281-291.

Durand J.P. i Petroff N. (1980). Determination of benzo(a)pyrene and other polyaromatic hydrocarbons in petroleum oils by direct liquid chromatography. *J Chrom*. 190, 85-95.

Dutcher J.S. i Clark C.R. (1981). Mutagenicity of used diesel crankcase oil. Annual Report of the Inhalation Toxicology Research Institute for the U.S. Department of Energy. Report No. LMF-91, 248-250.

Dutcher J.S., Li A.P., McClellan R.O. (1986). Mutagenicity of used crankcase oils from diesel and spark ignition automobiles. *Environ Res*. 40(1), 155-63.

Dyrektywa UE 2019/130 z dnia 16.01.2019 r. *zmieniająca dyrektywę 2004/37/WE w sprawie ochrony pracowników przed zagrożeniem dotyczącym narażenia na działanie czynników rakotwórczych lub mutagenów podczas pracy* (Dz.U. L 30/112 z 31.1.2019)

Eastin W.C. Jr, Hoffman D.J., O'Leary CT. (1983). Lead accumulation and depression of delta-aminolevulinic acid dehydratase (ALAD) in young birds fed automotive waste oil. *Arch Environ Contam Toxicol*. 12(1), 31-5.

Fingl E. (1980). Laxatives and cathartics. In: Gilman A.G., Goodman L.S., Gilman A., eds. Goodman and Gilman's: The pharmacological basis of therapeutics, 6th edition. New York, NY: MacMillan Publishing Co., 1002-1012.

Goyer R.A. (1996). Toxic Effect of Metals. In: Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons, 3th Edition, Macmillan Publishing Company, New York, 582-635.

Grabarecki M. (2015). Dodatki uszlachetniające do smarów i olejów. Główny mechanik. Smarowanie i Mechanizmy. 26-30.

Gray T.M., Simpson B.J., Nicolich M.J. i in. (2013). Assessing the mammalian toxicity of high-boiling petroleum substances under the rubric of the HPV program. Regul Toxicol Pharmacol. 67 (2 Suppl.), S4-S9. <https://doi.org/10.1016/j>.

Grimmer G. (1983). Environmental Carcinogens: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Boca Raton, FL, CRC press.

Grimmer G., Jacob J., Naujack K.-W. i in. (1981). Profile of the polycyclic aromatic hydrocarbons from used engine oil. Inventory by GCGC/MS-PAH in environmental materials, part 2. Fresenius Z. anal. Chem., 309, 13-19

Grimmer G., Dettbarn G., Brune H. i in. (1982a). Quantification of the carcinogenic effect of polycyclic aromatic hydrocarbons in used engine oil by topical application onto the skin of mice. Int Arch Occup Environ Health. 50(1), 95-100.

Grimmer G., Naujack K.W., Dettbam G., i in. (1982b). Analysis of balance of carcinogenic impact from emission condensates of automobile exhaust, coal heating, and used engine oil by mouse-skin-painting as a carcinogenic-specific detector. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. 6th Physical and Biological Chemistry International Symposium, October 27-30, 1981. Columbus, OH: Battelle Press, 335-345.

Grimmer G., Naujack K.W., Dettbam G. i in. (1983). Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons as essential carcinogenic constituents of coal combustion and automobile exhaust using mouse-skin-painting as a carcinogen-specific detector. Toxicol Environ Chem. 6(2), 97-107.

Hewstone R.K. (1994). Health, safety and environmental aspects of used crankcase lubricating oils. Sci Total Environ. 156, 255-268. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(94\)90192-9](https://doi.org/10.1016/0048-9697(94)90192-9).

IARC (1984). Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Volume 33. Polynuclear Aromatic Compounds, Part 2: Carbon Blacks, Mineral Oils and Some Nitroarenes. Lyon, France.

IARC (1987). Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. SUPPLEMENT 7. Overall Evaluations of Carcinogenicity: An Updating of IARC Monographs Volumes 1 to 42.

IARC (2012). Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Volume 100 F. Chemical agents and related occupations. A review of human carcinogens. Lyon, France.

IARC List of Classifications: <https://monographs.iarc.who.int/list-of-classifications> (dostęp 10.04.2025).

Ingram A.J., Scammells D.V., May K. (1994). An investigation of the main mutagenic components of a carcinogenic oil by fractionation and testing in the modified Ames assay. *J Appl Toxicol.* 14(3), 173-9.

INSST Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo, O.A., M.P. (2023). Sheet n°6 Used engine mineral oils, Ministerio De Trabajo Y Economia Social.

IOM (2011). Research Project: P937/21 Health, socio-economic and environmental aspects of possible amendments to the EU Directive on the protection of workers from the risks related to exposure to carcinogens and mutagens at work. Mineral Oils as Used Engine Oils.

Jakubiec J. i Budzik G. (2007). Czynniki mające wpływ na stopień degradacji oleju silnikowego w okresie eksploatacji. *Archiwum Motoryzacji.* 3, 209-216.

Kamelia L., de Haan L., Ketelslegers H.B. i in. (2019). *In vitro* prenatal developmental toxicity induced by some petroleum substances is mediated by their 3-to 7-ring PAH constituent with a potential role for the aryl hydrocarbon receptor (AhR). *Toxicol Lett.* 315, 64-76.

Knafla A., Philipps K.A., Brecher R.W. i in (2006). Development of a dermal cancer slope factor for benzo[a]pyrene. *Regul Toxicol Pharmacol.* 45(2), 159-68. doi: 10.1016/j.yrtph.2006.02.008.

Kodeks pracy. Ustawa z dn. 26 czerwca 1974 r. (Dz.U. 2025 poz. 277).

Krasodowski M. (red.) (2015). Nowoczesne środki smarowe do specjalistycznych zastosowań w urządzeniach przemysłowych, transporcie i komunikacji. Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy, Kraków.

Kulczycki A. (2016). Wpływ jakości olejów silnikowych na zanieczyszczenie powietrza atmosferycznego składnikami spalin emitowanymi przez pojazdy samochodowe. *Studia Ecologiae et Bioethicae.* 14(3), 239-246.

LIQUI MOLY POLSKA Sp. z o.o. https://liquimoly.sklep.pl/publikacje/klasyfikacja-olejow-silnikowych-jak-czytac-oznaczenia-oleju-silnikowego-b34.html?srsId=AfmBOoo21ihobMrmqFq-ntQ8rEwo2Fijzw_FTVXBQ66h8qO1jVocj0Ck (dostęp 10.04.2025)

Lotko M., Lotko A. Lotko W. (2020). Kryteria wyboru olejów silnikowych do samochodów osobowych Monografia nr 17 z serii wydawniczej pod patronatem Mazowieckiego Oddziału Polskiego Towarzystwa Towaroznawczego, Radom.

Lulek J. (1998). Levels of polychlorinated biphenyls in some waste motor and transformer oils from Poland. *Chemosphere.* 37(9-12), 2021-2030.

Machinery lubrication, <https://www.machinerylubrication.com/Read/23788/motor-oil-viscosity> (dostęp 10.04.2025).

Mackerer C.R., Griffis L.C., Grabowski Jr. J.S. i in. (2003). Petroleum mineral oil refining and evaluation of cancer hazard. *Appl Occup Environ Hyg.* 18(11), 890-901.

Malinowska M. (2014). Analiza zanieczyszczeń oleju silnikowego stosowanego w silniku Cegielski-Sulzer 3AL25/30, Zeszyty Naukowe Akademii Morskiej w Gdyni, 83, 194-202.

McKee R.H. i Plutnick R.T. (1989). Carcinogenic potential of gasoline and diesel engine oils. *Fundam Appl Toxicol* 13(3), 545-553.

Nowak P. Kucharska K., Kaminski M. (2019). Ecological and Health Effects of Lubricant Oils Emitted into the Environment: *Int J Environmental Research and Public Health*. 16, 13.

NTP National Toxicity Program (2021). Report on Carcinogens, Fifteenth Edition, Mineral Oils: Untreated and Mildly Treated, U.S. Department of Health and Human Services.

OECD TG 428. (2004). OECD Test Guideline 428: Skin absorption: *in vitro* Method.

Osweiler G.D., Buck W.B., Lloyd W.E. (1973). Epidemiology of lead poisoning in cattle – a five-year study in Iowa. *Clin Toxicol*. 6(3), 367-376.

Pasquini R. i Monarca S. (1983) Detection of mutagenic/carcinogenic compounds in unused and used motor oils. *Sci Total Environ*. 32(1), 55-64.

PUBCHEM <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Mineral-Oil> (dostęp 10.04.2025)

RAC (2022). Committee for Risk Assessment RAC Opinion on scientific evaluation of occupational exposure limits for polycyclic aromatic hydrocarbons ECHA/RAC/OEL-O-0000007198-66-01/F December 2022.

Rahimtula A.D., Payne J.F., Martins I. (1982). Hydrocarbon-based oils as inducers of cutaneous aryl hydrocarbon hydroxylase. *Toxicol Lett*. 10(2), 213-217.

Roy T.A., Johnson S.W., Blackburn G.R. i in. (1988). Correlation of mutagenic and dermal carcinogenic activities of mineral oils with polycyclic aromatic compound content. *Fundam Appl Toxicol*. 10(3), 466-76.

Rozporządzenie Ministra Klimatu z dn. 2 stycznia 2020 r. *w sprawie katalogu odpadów* (Dz.U. 2020 poz. 10).

Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Socjalnej z dn. 26 września 1997 r. *w sprawie ogólnych przepisów bezpieczeństwa i higieny pracy* (Dz.U. 2003 nr 169 poz. 1650 z późn. zm.).

Rozporządzenie Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dn. 12 czerwca 2018 r. *w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy* (Dz.U. 2018 poz. 1286 z późn. zm.).

Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dn. 10 lutego 2021 r. *zmieniające rozporządzenie w sprawie substancji chemicznych, ich mieszanin, czynników lub procesów technologicznych o działaniu rakotwórczym lub mutagennym w środowisku pracy* (Dz.U. 2021 poz. 279).

Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dn. 26 lipca 2024 r. *w sprawie substancji chemicznych, ich mieszanin, czynników lub procesów technologicznych o działaniu rakotwórczym, mutagennym lub reprotoksycznym w środowisku pracy* (tj. Dz.U. 2024 poz. 1126).

Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dn. 26 lipca 2024 r. *w sprawie substancji chemicznych, ich mieszanin, czynników lub procesów technologicznych o działaniu rakotwórczym, mutagennym lub reprotoksycznym w środowisku pracy* (Dz.U. 2024 poz. 1126).

Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 30 grudnia 2004 r. *w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy związanej z występowaniem w miejscu pracy czynników chemicznych* (Dz.U. 2016 poz. 1488 z późn. zm.)

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 127/2008 z dn. 16 grudnia 2008 r. *w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywę 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie (WE) nr 1907/2006* (Dz. Urz. UE L 353 z 31.12.2008 r.).

Rozporządzenie Rady Ministrów z dn. 3 kwietnia 2017 r. *w sprawie wykazu prac uciążliwych, niebezpiecznych lub szkodliwych dla zdrowia kobiet w ciąży i kobiet karmiących dziecko piersią* (Dz.U. 2017 poz. 796).

Rozporządzenie Rady Ministrów z dn. 19 czerwca 2023 r. *w sprawie wykazu prac uzbrojonych młodocianym i warunków ich zatrudniania przy niektórych z tych prac* (Dz.U. 2023 poz. 1240).

SAE International, Society of Automotive Engineers. (2021). SAE J300: Engine Oil Viscosity Classification.

Sas B. (1989). Secondary copper deficiency in cattle caused by molybdenum contamination of fodder: A case history. *Vet Hum Toxicol.* 31(1), 29-33.

Schoket B., Hewer A., Grover P.L i in. (1989). ³²P-Postlabelling analysis of DNA adducts in the skin of mice treated with petrol and diesel engine lubricating oils and exhaust condensates. *Carcinog.* 10(8), 1485-1490.

SCOEL (2016). Mineral Oils as Used Engine Oils. Opinion from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits. EUROPEAN COMMISSION Directorate-General for Employment, Social Affairs and Inclusion.

Sibomana I., Good N.A., Hellman P.T. i in (2019). Acute dermal toxicity study of new, used and laboratory aged aircraft engine oils *Toxicol Rep.* 6, 1246-1252.

Simon K., Bartsch N., Schneider L. i in. (2024). Polycyclic aromatic hydrocarbon skin permeation efficiency in vitro is lower through human than pig skin and decreases with lipophilicity. *Environ Res.* 15, 255, 119118. doi: 10.1016/j.envres.2024.119118.

Steineck G., Plato N., Alfredsson L. i in. (1989). Industry-related urothelial carcinogens: Application of a job-exposure matrix to census data. *Am J Ind Med.* 16(2), 209-224.

Urzędowska W. i Stępień Z. (2012). Wybrane zagadnienia dotyczące zmian właściwości silnikowego oleju smarowego w eksploatacji. *Nafta-Gaz* 12, 1102-1110.

Ustawa o odpadach z dn. 14 grudnia 2012 (Dz.U. z 2020 r. poz. 797).

Vemot E.H. Drew R.T., Kane M.L. (1990). Acute toxicologic evaluation of used motor oil. *Acute Toxic Data.* 1(2), 167.

Warshawsky D., Barkley W., Bingham E. (1993). Factors affecting carcinogenic potential of mixtures. *Fundam Appl Toxicol.* 20, 376-382.

Wolak A. (2015). Zmiany właściwości użytkowych olejów silnikowych w warunkach eksploatacji – analizy FTIR, w: *Nowoczesne środki smarowe do specjalistycznych zastosowań w urządzeniach przemysłowych, transporcie i komunikacji* red: Krasodonski M. Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy, Kraków.

Wolak A. Wołosz M. Fijorek K. i in. (2024). Does engine oil type affect fuel consumption in passenger vehicles? A two-year investigation. *Energies.* 17, 2458. <https://doi.org/10.3390/en17112458>.

Wolak A., Molenda J., Zajac G. i in (2021). Identifying and modelling changes in chemical properties of engine oils by use of infrared spectroscopy. *Measurement.* 186, 110141.

Ziółkowska M. (2019.) Wpływ sadzy na proces żelowania oleju silnikowego *Nafta-Gaz.* 3, 178-184.