



## **Välj rätt bensin och olja till din tvåtaktare!**

- En toxicitetsstudie med zooplankton av olika bensin- och oljetyper.

**Av:**

**Anders Calestam**  
**Marina Johansson**

Handledare:  
Göran Dave

Assistent vid EC50-tester:  
Eva Nilsson

## **Sammanfattning**

I det svenska kustbandet njuter turister och bofasta av båtaktivitet under sommarhalvåret. Detta sker samtidigt som den biologiska aktiviteten är som störst i havens barnkammare. Vi har studerat tvåtaktsoljans eventuella miljöpåverkan i den marina miljön. Detta har vi genomfört med hjälp av litteraturstudie och ett EC50-test av fyra olika tvåtaktsoljor i två olika typer av bensin. Vi har kommit fram till att valet av både olja och bensin har stor betydelse. Genom att använda biologiskt nedbrytbara oljor och alkylatbensin minskar belastningen på den marina miljön påtagligt.

## **Abstract**

The tourists and the inhabitants near the Swedish coast enjoy boat activity during the summer. This is when the biological activity is at it's peak in the nursery of the sea. We have studied the possible environmental effects from two-stroke outboard engines on the marine environment. This has been done by literature studies and by performing a EC50 test with four types of two-stroke oil in two types of gasoline. We have concluded that the choice of both oil and petrol is of great importance. By using biodegradable oil and alkylat petrol the impact on the marine environment can be substantially reduced.

<b>1. INLEDNING</b>	1
1.1 Grundläggande fakta om tvåtaktsmotorer	1
1.2 Olika typer av tvåtaktsolja	2
1.2.1 Mineralolja	2
1.2.2 Syntetolja	3
1.3 Tvåtaktsoljor på den Svenska marknaden	3
1.4 Additivpaket i tvåtaktsoljan	3
1.5 Två bensintyper: Standardbensin (95-oktan blyfri) och Alkylatbensin	4
1.6 Forskning kring tvåtaktsoljors miljöpåverkan	4
<b>2. SYFTE</b>	5
<b>3. MATERIAL OCH METOD</b>	5
3.1 Försöksdjuren <i>Daphnia magna</i>	5
3.2 Förberedelser och kontrolltest	6
3.3 EC50-bestämning	6
3.4 Statistisk utvärdering	6
<b>4. RESULTAT</b>	7
<b>5. DISKUSSION</b>	9
<b>6. SLUTSATS</b>	10
<b>7. REFERENSER</b>	10
Bilaga A: Oljor på de svenska marknaden	
Bilaga B: Resultat av EC50-test	
Bilaga C: EC50 värde inkl. konfidensintervall	

## 1. INLEDNING

Under år 2000 levererades  $1895m^3$  tvåtaktsolja till distributörer i hela Sverige [1]. Av denna tvåtaktsolja beräknas drygt hälften användas i fritidsbåtar [2]. Det finns cirka 600.000 fritidsbåtar med tvåtaktsmotorer i svenska vatten varje sommar [3]. Av dessa är huvuddelen äldre små motorer med en effekt på mindre än 20kW [4]. Båtsäsongen sammanfaller med den tid då den biologiska aktiviteten är som störst i havens och sjöarnas barnkammare.

De äldsta och vanligaste typerna av tvåtaktsmotorer har sin största fördelar i att vara lätta både konstruktions- och viktmässigt. Verkningsgraden är endast  $\eta = 0.7$ . Hela 30% av det oljeblandade bränslet passerar förbränningskammaren oförbränt och hamnar direkt i vattnet [5]. Detta innebär att  $1000m^3$  olja och  $15000m^3$  bensin hamnar i de svenska vatten varje år.

I bensinen till en tvåtaktsmotor blandas 1-4% olja enligt motortillverkarens rekommendation. Oljans uppgift är att skydda mot rost och korrosion, förhindra sot- och koks bildning, rengöra och framför allt att smörja motorn. Det finns idag två olika typer av tvåtaktsolja på den svenska marknaden. Beroende på vilken basolja som används kan den klassas som en mineralolja eller en syntetisk olja. Det finns drygt trettio olika produkter i Sverige, och av dessa är tio godkända enligt miljökriterierna utformade i samband med projektet "Rena Smörjan?" [6]. Dessa godkända oljor har endast en blygsam försäljningsandel på 10% av den totala marknaden [7].

Med dessa fakta i åtanke ställs ett antal frågor på sin spets: Påverkar tvåtaktsoljan den marina miljön? Hur påverkas djurlivet i hav och sjöar av det under sommaren så aktiva båtlivet? Vad består tvåtaktsoljorna av? Varför säljer inte de miljögodkända oljorna bättre?

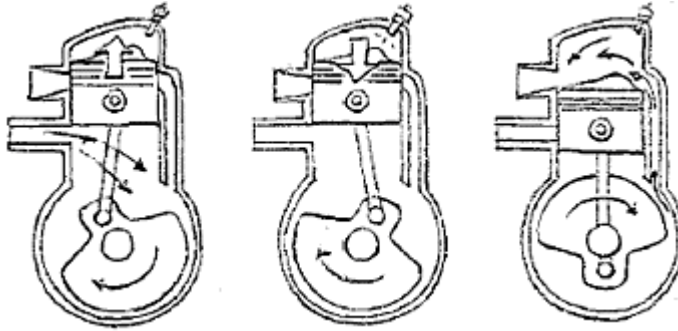
En central fråga för denna studie är en fråga som varit aktuell under trettio år men aldrig fått något genomslag. Hur påverkas hav och sjö av tvåtaktsoljan och vad kan vi göra för val för att förbättra denna påverkan? Vi har studerat rapporter och sammanställt fakta utifrån de få studier som finns kring tvåtaktsoljans marina miljöpåverkan. Vi har listat den svenska marknadens tvåtaktsoljor och varit i kontakt med samtliga svenska tillverkare för att ta reda på vad oljorna är tillverkade av och i vilken procentsats.

Vi har även genomfört ett toxicitetstest på de två typexempel av tvåtaktsolja som finns på den svenska marknaden. Två oljor med mineralolja som huvudkomponent och två biologiskt nedbrytbara oljor tillverkade av en ester. I testet jämför vi oljorna uppblandade i 95-oktanig bensin och alkylatbensin. Testet är ett EC50 utfört på en art zooplankton, *Daphnia magna*, vilken ofta används i toxicitetstester.

### 1.1 Grundläggande fakta om tvåtaktsmotorer

Av Sveriges cirka 765.000 fritidsbåtar har cirka 600.000 tvåtaktsmotorer [4]. Den traditionella tvåtaktsmotorn har få rörliga delar, är enkel och väger lite jämfört med en fyrtaktsmotor. Dessa är tvåtaktsmotorers stora fördelar. Nackdelen är den låga effektiviteten. Upp till 30% av det oljeblandade bränslet förloras då nytt bränsle tas in i förbränningskammaren samtidigt som kolven pressar ut avgaserna, se figur 1. I bilden längst till vänster ser vi hur bensin och oljeblandningen kommer in i motorn då kolven är på väg uppåt, bensinen som redan finns i förbränningskammaren komprimeras och

antänds av tändstiftet, explosion sker i bild två och kolven pressas ned av trycket. I bilden till höger leds den nya bensin och oljeblandningen in i förbränningskammaren medan avgaserna trycks ut. Det är på detta sätt 30% av det nya bränslet försvinner ur processen oförbränt.



*Figur 1: Schematisk bild över tvåtaktsmotorn där vi ser hur bränsleblandningen kommer in i motorn och hur en del av det nya bränslet förs ut med avgaserna. [8]*

Temperaturen i en vattenkyld tvåtaktsmotor är relativt andra motorer låg, endast  $80^{\circ}\text{C}$ . För att smörja tvåtaktsmotorn används en speciell typ av tvåtaktsolja. Oljan blandas direkt i bränslet eller via separat oljetank. Blandningshalten ligger mellan 1 och 4% tvåtaktsolja i bensinen. Förr i tiden kunde den rekommenderade blandhalten vara på upp till 30%! Oljan passerar till nästan hundra procent oförbränd genom motorn, eftersom den inte konstruerad för att förbrännas i processen utan för att smörja motorn. Oljan bildar en smörjfilm på kolvar, cylindrar, lager, kanaler och ventiler vilken minskar slitaget. Oljan rengör, förhindrar koks bildning och skyddar samtidigt mot rost och korrosion.

## 1.2 Olika typer av tvåtaktsolja

Det finns två olika typer av tvåtaktsolja: mineraloljor och syntetoljor. Dessa kan delas upp i undergrupperna: mineral, delsyntetisk, helsyntetisk samt biologiskt nedbrytbar (en helsyntetisk olja). De tillhör respektive grupp beroende på basolja och i vilken procentsats den förekommer. Alla oljor uppfyller kriterierna för ett standardiserat tekniskt test [9] och kan därför ses som likvärdiga ur smörjningssynpunkt. Det är i kostnaden man märker skillnaden mellan oljorna. En mineralolja kostar 40-80 kr/liter medan en biologiskt nedbrytbar olja kostar 70-100 kr/liter.

### 1.2.1 Mineralolja

Mineralolja framställs ur råolja som delas upp i fraktioner vid raffinering och sedan vacuumdestilleras för att sedan genomgå ett antal reningssteg. Slutprodukten utgörs till största delen av olika kolväten.

Typreceptet för en mineraloljebaserad tvåtaktsolja är 50% mineralolja, 20% lösningsmedel och ett additivpaket på 30% med tillsatser för att förbättra viskositet, rostskydd, dispersion etc. [7].

Kolväteföreningarna är indelade i huvudgrupperna alkaner (paraffiner, naftener), alkener (olefiner) och arener (aromater). Ett par exempel på aromater är bensen och så kallade PAHer (PolyAromatiska kolväten). Olefiner är omättade kolväten som exempelvis eten. De omättade föreningarna kan uppträda som naftener och aromater vilket gör att variationen av kemiska uppbyggnaden blir närmast oändlig. Olefiner finns

inte i råoljan utan uppstår under raffineringsprocessen. De kallas olefiner eftersom de har en dubbelbindning. Alla omättade kolväten och särskilt olefinerna är reaktionsbenägna [10].

### 1.2.2 Syntetolja

Syntetolja byggs upp av enkla molekyler, vanligen eten och den är en förädling av mineraloljan [11]. En viktig grupp kolväten i syntet oljan är polyalfaolefinerna (POA). De bildas genom en reaktion med olefiner och ger grenade paraffiner vilket resulterar i förbättrade smörjegenskaper. Detta gör att syntetoljan inte kräver lika stora tillsatsmängder för att uppnå de önskvärda egenskaper som hos den traditionella mineraloljan som kan kräva upp till 50% tillsatsämnen [12]. Syntet-olja är helt fri från bland annat aromatiska kolväten [13]. En delsyntetisk olja består till en lägre procenthalt av mineralolja men har också en syntetisk huvudolja.

En biologiskt nedbrytbar syntetisk olja består vanligen av en ester, exempelvis en karboxylester. En ester är en alkohol som reagerat med en syra, i detta fall en karboxylsyra. Om en olja benämns som biologiskt nedbrytbar av tillverkarna så säger det ingenting om hur lång tid nedbrytningsprocessen tar, och det är därför man i affärer, och i vår bilaga med tvåtaktsoljor, kan se oljor som benämns som biologiskt nedbrytbara men som ej är godkända enligt miljökriterierna från ”Rena Smörjan?” [6]. Detta kan även bero på att oljetillverkarna inte ansökt om att få sina oljor granskade för godkännande.

### 1.3 Tvåtaktsoljor på den svenska marknaden

Det finns idag drygt trettio olika tvåtaktsoljor för utombordare på den svenska marknaden. Av dessa är tio godkända enligt hälso- och miljökriterierna uppsatta i samband med projektet Rena Smörjan [6]. Dessa tio biologiskt nedbrytbara oljor utgör en liten andel av marknaden, endast 10% [7]. Marknaden domineras av mineraloljor, vilka också utgör ett tiotal. De största tillverkarna av tvåtaktsolja i Sverige är Statoil, Shell, BP (inkluderat Castrol), Mobil och OKQ8 [14]. Bilaga A visar de produkter som finns på den svenska marknaden idag samt den information vi kunnat erhålla från tillverkarna gällande sammansättning av oljorna. Informationen är mycket bristfällig. Sekretessföreskrifter hindrar de anställda från att berätta mer än ytterst ytligt om vad oljan består av, och det är få människor på företaget som har hela receptet. I de fall då företagen köper sina additivpaket från utomstående bolag har de ingen uppfattning om vad som finns i dessa paket, bara att de fungerar.

### 1.4 Additivpaket i tvåtaktsoljan

I tvåtaktsoljan finns additiv som ska förbättra egenskaperna. De består av bland annat viskositetsförbättrare, antikorrosion, antioxidanter, antinötning, flytpunktsnedsättare, friktionsmodifierare och antiskummedel. Av dessa ämnen finns det mellan någon promille och upp till tio procent. De additivpaket som säljs till oljetillverkaren består till cirka 50% av basoljan, för att oljebolagen inte ska veta vad tillsatserna består av. Eftersom de utgör en så liten del av tvåtaktsoljan, och additivbolagen inte vill berätta vad de har i sina oljor kommer vi inte att ta upp miljöpåverkan från detta tillskott, utan vi kommer att inrikta oss på basoljans miljöpåverkan. För den som är intresserad av mer information om additiv rekommenderar vi rapporten Rena Smörjan? [14].

Ingen tillverkning av additiv sker i Sverige. Denna marknad domineras av ett tjugotal företag, där det ledande är Lubrizol. De stora oljetillverkarna har vanligen ett eget additivföretag exempelvis Shell International Additives [14].

### 1.5 Två bensintyper: Standardbensin (95-oktan blyfri) och Alkylatbensin

Bensin är en komplex sammansättning av kolväten huvudsakligen bestående av paraffin-, cycloparaffin-, aromatiska och naften-kolväten. Den totala aromathalten brukar ligga på 35-40%, och bensin är klassad som ”Skadligt för vattenorganismer” samt ”Kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön” [15].

Alkylatbensin är en miljöanpassad bensin som är framtagen av oljeproducenterna för användning inom småmotorsområdet, däribland tvåtaktsmotorn. Den stora skillnaden mellan alkylat- och standardbensin är den kemiska sammansättningen. Halterna av bensen och aromater är kraftigt reducerade (i flera fall helt borttagna) och på grund av hälso- och miljöeffekter har även olefiner, cykloparaffiner och n-hexan begränsats. Densiteten hos alkylatbensinen är något lägre än hos standardbensin. Energiinnehållet per viktenhet är högre än hos standardbensinen och detta väger upp de förluster i energiinnehåll man erhåller i och med den lägre densiteten [12;16].

Alkylatbensinen är dyrare att framställa än vanlig bensin. Därför har man sedan ett par år tillbaka bland annat i Norge skattebefriat alkylatbensinen. Det finns en motion hos den svenska riksdagen angående att reducera skatten, alternativt skattebefria alkylatbensinen för att göra priset konkurrenskraftigt på marknaden. Om förslaget godkänns, vilket förväntas i höstpropositionen, kommer båtmackarna att enbart sälja alkylatbensin till sommaren 2002.

### 1.6 Forskning kring tvåtaktsoljors miljöpåverkan

Det finns ett fåtal studier gjorda på tvåtaktsoljans miljöpåverkan. Vi kommer i detta arbete att ta upp resultaten från följande studier: ”Toxicity of ambient levels of motorized watercraft emissions to fish and zooplankton in Lake Tahoe, California/Nevada, USA” [17] där man studerat utsläppens, från tvåtaktsmotorn, toxicitet på fisklarver och zooplankton. ”PAH Emissions of Synthetic Organic Esters Used as Lubricants in a Two-Stroke Engine” [18] där man jämför en traditionell tvåtaktsolja med mineralolja som bas och en olja med en ester som bas. I ”Effects of exhaust from two-stroke outboard engines on fish” [19] undersöker forskarna utsläppens påverkan på bland annat regnbågslax.

Den mest ingående rapport vi studerat under det här projekt är ”Effects of exhaust from two-stroke outboard engines on fish”. I studien har man tittat främst på regnbågslax, men också havsöring, gädda och abborre. Testerna är genomförda i bassänger med en bränslekonzentration (98% 98-oktan och 2% mineralbaserad olja) på mellan 0.27 och 1.6  $\mu\text{l} / \text{L H}_2\text{O}$ . Resultaten av studien visar störningar av enzymatiska aktiviteter och i DNA. Effekterna har påvisats i levern samt i andra organ som njurarna. Även försämrade immunfunktioner och störningar i kolhydratsmetabolismen har påvisats. Avgaserna påverkar reproduktionen, eftersom de är starkt toxiska mot fiskarna i det tidiga utvecklingsstadiet. Studien visar också en skillnad i effekt beroende på kön, bland annat i effekten på njurarna. Alla dessa effekter antas uppstå på grund av PAH-innehållet i oljan och bensinen [19].

Projektet "PAH Emissions of Synthetic Organic Esters Used as Lubricants in a Two-Stroke Engine" har studerat skillnaden mellan en mineralolja och en olja baserad på en karboxylestrar. De har förbränt oljorna blandade i två olika typer av bensin med en oljehalt på 2 och 4% och vid olika arbetstemperatur. Avgaserna från tvåtaktsmotorn analyserades sedan och forskarna kunde konstatera att det blev ett 15-25% mindre PAH utsläpp när de använde karboxylestrar istället för mineralolja. Utsläppet av PAH vid användning av karboxylestrar påverkades inte nämnbart av ökad oljehalt eller av högre arbetstemperatur och är därför att föredra då mineraloljeblandningen har en ökning. Notera att forskarna endast använt en typ av motor och endast en typ av syntetisk mineralolja baserad på en ester [18]. Vi anser dock att rapportens slutsatser är viktiga i vårt arbete att undersöka om valet av tvåtaktsolja har betydelse.

I studien "Toxicity of ambient levels of motorized watercraft emissions to fish and zooplankton in Lake Tahoe, California/Nevada, USA" har man studerat toxiciteten från motorbåtsutsläpp på zooplankton (*Ceriodaphnia dubia*) och fisklarver (*Pimephales promelas*) i sjön Tahoe. Forskarna i projektet har konstaterat att det finns både direkta toxiska effekter och genom ultraviolett strålning förstärks effekter hos zooplankton och fisklarver. Dessa effekter anser forskarna orsakas av PAH. Kemisk analys har visat en korrelation mellan båtaktivitet på sjön och koncentrationen av PAH i vattnet (denna varierade mellan 5-70 ng PAH/L) [17].

## 2. SYFTE

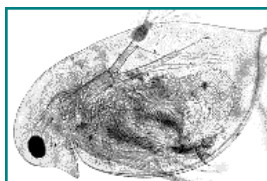
Vi frågar oss om valet av olja och bensin har någon betydelse och om kombinationen miljövänlig olja och alkylatbensin är den minst toxiska kombinationen. En följdfråga till detta är om man kan uppnå någon miljövinst genom att endast använda ett av de två miljövänliga alternativen (endast alkylatbensin/olja). Dessa frågor hoppas vi kunna besvara efter att ha genomfört en egen toxicitetsstudie, där vi valt att bestämma EC50 (24h, 48h) för *Daphnia magna*, för den förväntade koncentrationen av olja i bensin som kommer ut från en 2-taktsmotor.

## 3. MAETRIAL OCH METOD

EC50-värdet anger den koncentration när hälften av djuren immobiliserats. EC står för Effect Concentration och skillnaden mellan det mer kända LC50 värdet (Lethal Concentration) är att man där beräknat antal döda djur vid en viss koncentration. Men eftersom vi använde oss av väldigt små djur, 0.8-1mm, kan vi inte avgöra om de är döda utan får betrakta dem som mobila eller immobiliserade. Högre EC50 värde visar på lägre toxicitet. När en *Daphnia magna* är immobiliserad innebär det att den ej inom en period på femton sekunder simmar utan förblir orörlig då vi försiktigt omrört vätskan med hjälp av vatten från en pipett.

### 3.1 Försöksdjuren *Daphnia magna*

Vid försöken använde vi oss av hinnkräftor, *Daphnia magna*, se figur 2.



Figur 2: *Daphnia magna* [21]



De var mellan 6 och 24 timmar gamla och uppfödda på toxikologilaboratoriet på avdelningen för tillämpad miljövetenskap vid Göteborgs Universitet, där vi genomförde våra tester. Daphnierna vi utfört testen på är sötvattensdjur och är mellan 0.8 och 1mm stora. När det handlar om gifter som är icke metalliska eller joniserade förväntas ingen skillnad i resultat om man använder sig av söt- eller saltvattensdjur [20].

### 3.2 Förberedelser och kontrolltest

Testet har utförts enligt Svensk Standard SS 02 81 80 som överensstämmer med ISO 6341-1982. Detta med undantag att vi inte kontrollerat pH och halten löst syre i proverna, eftersom bensinen skulle förstört sådan utrustning. Innan något försök kan startas måste man enligt den svenska standarden utföra ett test. Detta för att kontrollera att proverna som görs kan jämföras med tester vid andra laboratorier. Detta test består av stamlösningen  $K_2Cr_2O_7$ ,  $80mg/100ml$ . Av denna lösning gjordes en serie med: 8, + 4, + 2, + 1, + 0.5, + 0.25 och  $0mg/L$ , vi tillsatte alltså  $1ml$  av lösningen som blandades med standardvatten (SRW) till  $100ml$ . Detta gav vår högsta koncentration  $8mg/L$ .  $50ml$  hälldes över till prov 1. Därefter tillsattes  $50ml$  SRW och efter omrörning hälldes åter  $50ml$  över till prov 2 och så vidare tills alla sex prov var iordninggjorda. Provet med koncentration 0 består endast av  $50ml$  SRW. I varje prov tillsattes sedan 20 *Daphnia magna*. Efter 24 timmar räknades antalet immobiliserade daphnier och EC50 värdet beräknades. Detta värde måste ligga inom gränserna  $0.9-2.0mg/L K_2Cr_2O_7$  för att våra kommande tester ska vara godkända enligt standardangivelserna. Vårt test uppfyllde dessa krav. Standardvatten, SRW, gjordes i ordning dagen innan försöken startades (2001-05-06). Det består av  $5ml/L$  från varje stamlösning. Stam 1  $CaCl_2 \times 2H_2O$  ( $58.8g/L$ ). Stam 2 innehåller  $MgSO_4 \times 7H_2O$  ( $24.65g/L$ ) och stam 3 innehåller  $NaHCO_3$  ( $12.99g/L$ ) och  $KCl$  [20].

### 3.3 EC50-bestämning

Vi har testat fyra olika tvåtaktsoljor, två med mineralolja som huvudkomponent, Draug från Hydro och Nautilus från Shell. De andra två oljorna var biologiskt nedbrytbara med en ester som huvudkomponent, Outboard från Mobil1 och Outboardolja från Aspen. De två biologiskt nedbrytbara oljorna valdes i samråd med Ulf Duus [6]. Oljorna har en densitet på cirka  $0.95kg/L$ . Samtliga oljor blandades med 95-oktanig bensen, densitet  $0.75kg/L$  och med alkylatbensen, densitet  $0.70kg/L$ .

Vi har antagit att de flesta tvåtaktsmotorer körs med 2% olja och att den går igenom motorn oförbränd. Vi har vidare antagit att 70% av bensinen förbränns fullständigt och att 30% går genom motorn oförbränd. Då blir oljehalten som lämnar motorn 6.7%, vilket är blandningen vi har använt oss av i testet. Det finns alltså åtta olika olja-bensen kombinationer och för varje prov har vi testat sex koncentrationer. I den första bägaren har vi en koncentration på  $2000\mu l/L$  i den andra  $1000\mu l/L$  och så vidare till den sjätte bägaren med en koncentration på  $62.5\mu l/L$ . Vi tillsatte 10-22 *Daphnia magna* i varje prov och lät sedan bägarna stå i rumsbelysning under 16 timmar och i mörker under 8 timmar.

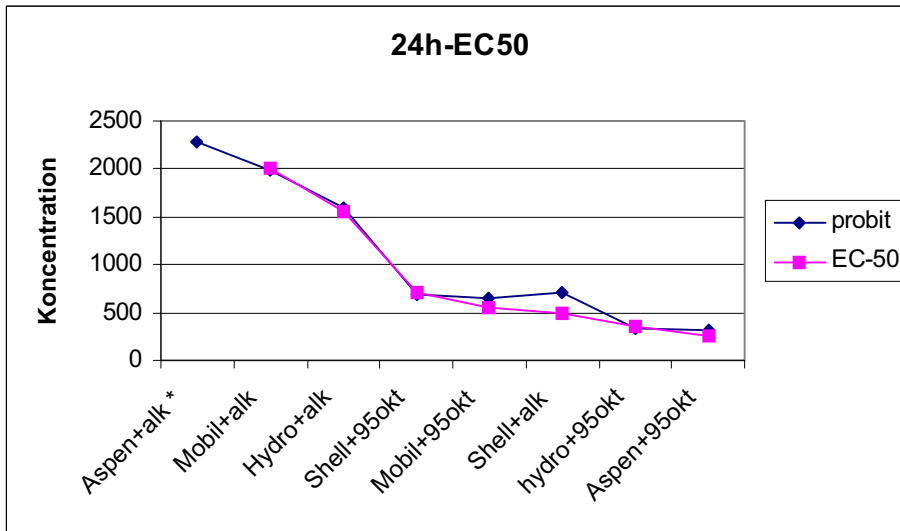
### 3.4 Statistisk utvärdering

Efter 24 timmar räknades antalet immobiliserade respektive antalet mobila djur i varje bägare och bokfördes. Dessa resultat bearbetades sedan av tre olika dataprogram, EC50 [22], SNV Probit [23] och Crunch [24]. EC50 och SNV Probit beräknar EC50-värdet på

två olika sätt, ”Moving average method” respektive ”Minsta kvadratmetoden”. Vi har valt att visa resultatet ifrån båda programmen. Konfidensintervallet för värdena från programmet EC50 är minst.

#### 4. RESULTAT

I figur 3 visas EC50-värdet beräknat med SNV Probit samt EC50 för 24 timmar. Vi ser framför allt att alkylatbensinen är mindre giftig än 95-oktan. Aspens olja ser ut att ha olika effekt beroende på om den är blandad i alkylatbensin eller i 95-oktan.



Figur 3: EC50 värde vid 24 timmar för testade olja-bensin kombinationer. Koncentrationen anges i µl / L och \* innebär att EC50 ej kunnat beräkna EC50.

I programmodulen Anova i Crunch gjordes en variansanalys, där den statistiska signifikansen hos de olika komponenterna (olja, bensin...) och deras samverkan med varandra beräknas. Då en källa har ett P-värde (sannolikhet) som är mindre än 0.05 anses den ha statistisk signifikans. Tabell 1 visar det erhållna resultatet från Anova efter 24 timmar.

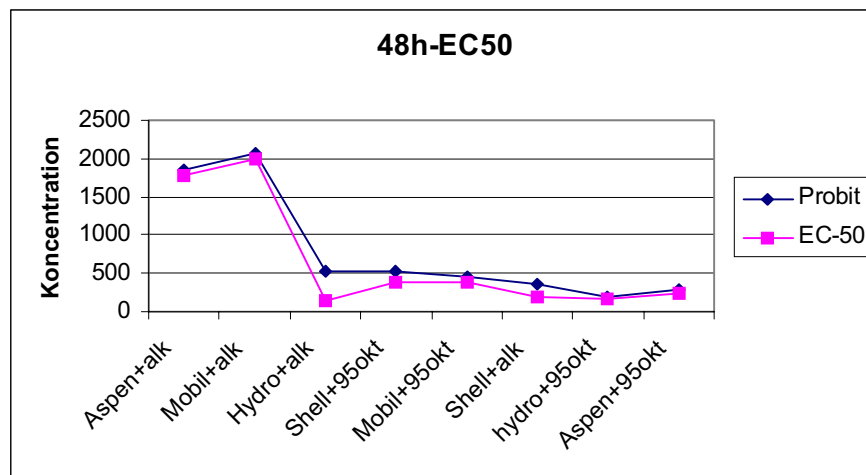
Tabell 1: Anova resultat efter 24h test. DF=Antal frihetsgrader, SS(U)=Sum of Squares, MSS= Mean Square, F=Expected mean square, P=sannolikhet.

Källa	DF	SS (U)	MSS	F	P
Totalt:	47	75904.3			
O (Olja)	3	1932.4	644.1	1.5	0.2557
B (Bensin)	1	6540.3	6540.3	15.2	0.0014
K (Koncentration)	5	45294.9	9059.0	21.1	0.0000
O - B	3	4815.2	1605.1	3.7	0.0348
O - K	15	4881.4	325.4	0.8	0.7022
B - K	5	5986.8	1197.4	2.8	0.0568
Error 1	15	6453.3	430.2		

Error 1 anger slumpvis varians. Som ni kan se i tabellen är förutom koncentrationen också typ av bensin och kombinationen bensin-olja statistiskt signifikant. Kombinationen av koncentration och bensin når nästan gränsen för att vara statistiskt

signifikant. Någon statistisk signifikans för valet av olja kan vi inte se. Har valet av olja då ingen betydelse?

Efter 48 timmar räknades hinnkräftorna igen och resultaten beräknades på samma sätt som tidigare. Resultat efter 48 timmar visas i figur 4 samt i tabell 2.



Figur 4: EC50 värde vid 48 timmar för testade olja-bensin kombinationer. Koncentrationen anges i µl / L.

Lägg märke till att det är de två miljövänligaste alternativen, kombinationerna Aspen + Alkylat samt Mobil + Alkylat är avsevärt mindre giftiga än de övriga proverna, samt att Aspen + 95-okt ligger kvar på ungefär samma EC50-värde som efter 24 timmar.

Tabell 2: Anova resultat efter 48h test. DF=Antal frihetsgrader, SS(U)=Sum of Squares, MSS= Mean Square, F=Expected mean square, P=sannolikhet

Källa	DF	SS (U)	MSS	F	P
Totalt:	95	145124.9			
O (Olja)	3	6380.1	2126.7	16.8	0.0000
B (Bensin)	1	7250.6	7250.6	57.4	0.0000
K (Koncentration)	5	77317.5	15463.5	122.4	0.0000
T (Tid)	1	6046.6	6043.6	47.8	0.0000
O – B	3	8367.2	2789.1	22.1	0.0000
O – K	15	6639.9	442.7	3.5	0.0009
O – T	3	981.8	297.3	2.4	0.0874
B – K	5	12642	2528.4	20.0	0.0000
B – T	1	853.8	853.8	6.8	0.0133
K – T	5	2050.9	410.2	3.2	0.0154
O – B – K	15	11885.9	792.4	6.3	0.0000
Error 1	38	4801.5	126.4		

Som ni kan se i tabell 2 har vi fått statistisk signifikans för oljan och ett antal andra kombinationer (alla kombinationer förutom olja-tid) efter 48 timmar.

För en fullständig redovisning av antalet immobiliserade, mobila och det totala antalet *Daphnia magna* i försöken hänvisar vi till bilaga B. En lista av alla kombinationernas EC50-värden och konfidensintervall beräknat med de båda programmet finns i bilaga C.

Under studien har vi kunnat observera följande hos *Daphnia magna*. I proverna med Aspens olja (gulfärgad) är de gulaktigt missfärgade. Detta har vi ej observerat bland de andra oljorna vars färger var grön och blå. I vissa av proven befann sig majoriteten av daphnierna i ytskiktet av provet. Vid avläsningen vid 24 timmar sänkte vi de daphnier som befann sig vid ytan, med hjälp av en vattendroppe från en pipett.

Variansanalysen visade att koncentrationen har betydelse vid både 24 och 48 timmar. Även bensinen och kombinationen olja och bensin hade betydelse efter 24 och 48 timmar. Det fanns ingen statistisk signifikans för endast valet av olja efter 24 timmar. Detta ändrades dock vid 48 timmar. Vid 48 timmar visade sig ett stort antal kombinationer vara signifikanta, alla förutom olja-tid. Av dessa var det dock grundkomponenterna och kombinationen bensin-olja som var viktigast. Vi utförde ytterligare en analys med Anova där vi klassade oljorna som miljöklass 1 (biologisk) och miljöklass 2 (mineralolja). Resultatet av denna analys var att miljöklassen samt kombinationen av bensintyp och miljöklass har statistisk signifikans. Vi har sålunda kunnat konstatera att valet av olja och bensin har betydelse, och detta var ett av våra mål med försöket. Vi har även sett att kombinationerna av biologiskt nedbrytbara oljor och alkylatbensin har högst EC50-värde och därmed är mindre toxiskt.

När vi studerar våra resultat kan vi se skillnader mellan de olika typerna av olja men också mellan de olika typerna av bensin. Efter 48 timmar har dubbelt så många hinnkräftor immobiliserats i alkylatbensinen jämfört med 95oktan med utgångspunkt i antalet immobiliserade daphnier efter 24 timmar.

I de två biologiskt nedbrytbara tvåtaktsoljorna fanns två olika additivpaket. Någon inbördes skillnad mellan oljorna har vi ej kunnat påvisa och kan därför inte avgöra om det ena additivet är mer toxiskt än det andra.

## 5. DISKUSSION

Våra resultat har vi fått fram med hjälp av ett par antaganden. Det är viktigt att komma ihåg att våra antaganden inte överensstämmer fullständigt med verkligheten. Beroende på körsätt går mellan 20 och 30% av bränsleblandningen ut i havet, vi har valt att använda oss av den högre siffran. Förmodligen förbränns även en mindre del av oljan vilken vi antagit gått genom motorn fullständigt oförbränd. För bensinen som deltar i förbränningen har vi antagit fullständig förbränning, detta är med hög sannolikhet inte sant. Det bildas förmodligen bland annat PAH'er och andra aromater vid ofullständig förbränning. Om vi jämför med rapporten "Effects of exhaust from two-stroke outboard engines on fish" där de använde sig av halter mellan 0.27 och 1.6  $\mu\text{l}/\text{L H}_2\text{O}$  av förbränd blandning och såg miljöfarliga effekter hos fisk [19]. Våra koncentrationer ligger på en högre nivå men vi påminner om att vi endast testat den oförbrända blandningen och att de verkliga utsläppen, enligt bland annat rapporten nämnd ovan, är betydligt mer toxiska. En analys av vad som verkligen bildas vid förbränning av bränsleblandningen i en tvåtaktsmotor kräver komplexa analyser och dyra instrument.

Vi har med hjälp av statistisk behandling kommit fram till att valet av olja har betydelse. Ur toxicitetssynpunkt kan vi inte, från våra resultat, se någon anledning att välja en biologiskt nedbrytbar olja om man blandar den i 95-oktan. Men andra studier har visat att PAH-utsläppet reduceras vid användningen av de miljövänligare oljorna. Detsamma gäller användningen av alkylatbensin och icke biologiskt nedbrytbara oljor. Men med samma resonemang som vid valet av olja är det viktigt att minnas att

alkylatbensinen inte innehåller bensen och andra miljöfarliga aromater. Enligt våra studier har alkylatbensinen en mer långtidsverkande effekt än 95-oktan. Detta märktes genom att vi i jämförelse av 24 timmars och 48 timmars proverna fått en större ökning av immobiliserade daphnier i alkylatbensinen än i 95-oktanen, med undantag för Mobil1's olja där det endast immobiliserats en daphnie mer i alkylaten. Denna ökning ser vi som en oroväckande tendens och rekommenderar vidare studier av detta fenomen med exempelvis ytterligare EC50 (24h, 48h) men också ett kroniskt test.

Detta var första gången någon av oss gjorde ett toxicitetstest i ett laboratorium och konsekvenserna av detta kan ha effekt. Denna effekt som kan ha haft inverkan fanns dock i alla testkärl inklusive kontrollerna, och eftersom kontrollerna och referenstestet med kaliumbikarbonat var inom acceptabla gränser så får resultaten anses acceptabla.

Idag finns det tio miljöklassade tvåtaktsoljor för utombordare på den svenska marknaden. Så varför har de miljövänliga oljorna bara 10% av marknaden? När vi skulle genomföra vårt EC50-test upptäckte vi att de miljövänliga oljorna från Aspen och Mobil1 inte fanns att inhandla i Göteborg, utan vi fick åka till Uddevalla för att få tag på dem. Om det är så det ser ut generellt på den svenska marknaden har vi full förståelse för att produkterna inte säljer bättre. Vid en rundringning möttes vi även av hån och okunskap kring oljorna. Det verkar alltså som att oljebolagen varit dåliga i sin information ut till försäljarna som helt enkelt valt att inte sälja oljan.

## 6. SLUTSATS

Giftigheten hos utsläppen från tvåtaktsmotorn påverkas av såväl bensintyp som val av tvåtaktsolja. Genom att kombinera alkylatbensin och miljöklassad tvåtaktsolja fås en mindre toxisk effekt och detta överensstämmer med resultaten i rapporterna vi tagit del av.

## 7. REFERENSER

[1] **Sören Olsson** SPI [soren.olsson@spi.se](mailto:soren.olsson@spi.se)

[2] **Kjell Karlsson** Naturvårdsverket [Kjell.Karlson@environ.se](mailto:Kjell.Karlson@environ.se)

[3] *"Miljöinformation Göteborgs Stad – Ren smörja- 2-taktsoljor"*  
<http://www.miljoinfo.goteborg.se/logos/inkop5.htm> 2001-03-20

[4] Sjöfartsverket och Naturvårdsverket, 1991. *Miljöpåverkan från fritidsbåtar, fiske- och arbetsfartyg*. Naturvårdsverket, Sverige, Rapport: 3993.

[5] **Bengt Norberg**, BNM-research, Grums

[6] *Rena Smörjan?* 1992 Av Ulf Duus och Jan Ahlbom gjorde i samband med sin rapport det kriterieunderlag det idag används av oljetillverkarna som miljöklassning av tvåtaktsolja. Dessa kriterier kan skickas efter från Länsstyrelsen, Ulf Duus eller genom kontakt med miljöinformationen i Göteborgs Stad.

[7] **Ulf Duus**, toxikolog, konsult, tel. dagtid: 031-733 27 08, Göteborg

[8] Bilden är hämtad ifrån Aspens hemsida [www.aspen.se](http://www.aspen.se) 2001-05-03

- [9] NMMA TC-W3 är ett tekniskt test där man granskar bland annat smörjförmåga, renhållning, blandbarhet och rostskydd.
- [10] A.T.T. Grafiska 1998 *"om OLJA från källa till konsument"*, Svenska Petroleum Institutet och Energi i skolan, Bilderna är hämtade ifrån SPIs hemsida [www.spi.se](http://www.spi.se)
- [11] *"Frågor och svar om Statoil Smörjmedel"*,  
<http://www.statoil.se/MAR/SVG01184.nsf/docs/fragorochsvar> 2001-04-09
- [12] *"Syntetiska basoljor"*, <http://www.statoil.se/MAR/SVG01184.nsf/fs/lub-teknologi>  
2001-04-12
- [13] TRB AB Miljösekretariatet Göteborgs Stad 1996 *Jämförande prov syntetiska och mineraloljebaserade motoroljor FLC Transportörbränsle*
- [14] **Ulf Duus, Jan Ahlbom**, 1992 KEMI Rapport från kemikalieinspektionen 8/92 - *Rena Smörjan? Smörjmedel – möjlighet till förändring*. Tryckt: Stockholm ISSN: 0284-1185
- [15] Norsk Hydro Olje AB, Varuinformation: Motorbensin, 95-oktan oblyad kvalitet
- [16] **Robert Staiger**, 1996-03-08 *Ny svensk bensinstandard specialbensin för motordrivna arbetsredskap SS 15 54 61*, Aspen
- [17] **J.T. Oris m.f.** 14-18 april 1998 *Toxicity of ambient levels of motorized watercraft emissions to fish and zooplankton in Lake Tahoe, California/Nevada, USA*, Poster 3E-Poo05 vid 8:e mötet av European Society of Environmental Toxicology and Chemistry Presentation vid Universitet i Bordeaux, Frankrike
- [18] **E. Cosmacini m.f.** 1987 *PAH Emissions of Synthetic Organic Esters Used as Lubricants in a Two-Stroke Engine*, ISSN:0265-6582 i Journal of synthetic lubrication s.251-261
- [19] **L. Balk m.f.** *Effects of exhaust from two-stroke outboard engines on fish –Studies of genotoxic, enzymatic, physiological and histological disorders at the individual level*, ISBN: 92 9120 439 0 ISSN: 0908-6692, Tryck och disp. Nordic Council of Ministers, Köpenhamn
- [20] **Eva Nilsson** Forskningslaborant vid avdelningen för tillämpad miljövetenskap vid Göteborgs Universitet
- [21] Bild på daphnia magna är hämtad från <http://www.daphnia.com> 2001-05-16
- [22] EC50, programmet är utgivet av SRV Naturvårdsverket i Solna
- [23] SNV Probit vers. 2.3, utgivet av Probit-sekretariatet, Studsvik, Nyköping
- [24] Crunch vers. 4, Crunch, Software Corp., Okland, CA, USA

**Bilaga A**      **Innehållet i tvåtaktsolja som finns ute på den svenska marknaden**

**Produkt:** Huvudkomponent: (petroleum)

**Syntetiska/Biologiskt nedbrytbara**

Q8 Marin Bio	Karboxylestrar 100%
Fortum 2T Bio Universal*	
Shell Nautilus Bio Outboard	
Agrol Outboard Bio*	Karboxylestrar 90-100%
Castrol Binlube 100	
Aspen Outboardolja	
Pennzoil Marine 100% syntetic ob.*	
Statoil Aqua Way Bio	Ester
Preem Bio Outboard	
Valvoline SynPower Outboard 2T	
Mobil 1 Outboard	
Cargo Poly-Twin	
Motul 600 Outboard 2T	Estrar

**Syntetiska**

Q8 RS Extreme	Långkedjiga estrar <80%	Polyolefin fenol <7%	Nafta <15%
Motul Outboard 2T			
Fortum 2T Super			

\*Ej godkända enligt Rena Smörjans kriterier.

Produkt: Huvudkomponent: (petroleum)

Delsyntetiska

Q8 Sprint	Högraffinerad mineralolja 45-50%	Polyisobutylen 20-25%	Destillat 20%
Pennzoil Marine Premium plus outb.			

Mineralolja

Q8 Outboard	Högraffinerad mineralolja 50-70%	Polyolefinaminer 10-15%	Destillat 10-20%
Hydra Draug Outboard motorolja	Högraffinerad mineralolja		
Castrol Super Outboard Plus	Högraffinerad mineralolja 40-50%		Destillat 15-20%
Shell Nautilus Premium Outboard	Högraffinerad mineralolja		
Fortum 2T Marine	Högraffinerad mineralolja		Destillat 20%
Motul Marine 2T Plus	Högraffinerad mineralolja		
Motul Marine 2T	Högraffinerad mineralolja		
Statoil Aqua Way	Högraffinerad mineralolja		
Petro – Kanada	Högraffinerad mineralolja		



	Konc. (µl/L)	Imm.	Mobila	Totalt	Imm.	Mobila	Totalt
Test 1	0	0	20	20	0	20	20
Shell+95okt	2000	20	0	20	20	0	20
	1000	20	0	20	20	0	20
	500	0	20	20	7	13	20
	250	0	20	20	1	19	20
	125	1	18	19	3	16	19
	62.5	1	19	20	5	15	20
Shell+alkylat	2000	19	1	20	20	0	20
	1000	17	5	22	18	4	22
	500	14	6	20	20	0	20
	250	3	17	20	11	9	20
	125	0	20	20	2	18	20
	62.5	0	20	20	5	15	20
Hydro+95okt	2000	20	0	20	20	0	20
	1000	20	0	20	20	0	20
	500	21	0	21	21	0	21
	250	0	20	20	14	6	20
	125	0	20	20	5	15	20
	62.5	1	19	20	1	19	20
Hydro+alkylat	2000	9	6	15	13	2	15
	1000	5	10	15	10	5	15
	500	4	11	15	9	6	15
	250	0	15	15	11	4	15
	125	4	11	15	10	5	15
	62.5	0	15	15	1	14	15
Aspen+95okt	2000	10	0	10	10	0	10
	1000	11	0	11	11	0	11
	500	9	3	12	10	2	12
	250	7	8	15	8	7	15
	125	4	11	15	3	12	15**
	62.5	0	14	14	0	14	14
Aspen+alkyla	2000	4	11	15	8	7	15
	1000	5	10	15	5	10	15
	500	0	15	15	1	14	15
	250	0	15	15	3	12	15
	125	0	15	15	8	7	15
	62.5	0	15	15	0	15	15

	Konc. ( $\mu\text{l/L}$ )	Imm.	Mobil	Totalt	Imm.	Mobil	Totalt
Mobil+95okt	2000	15	0	15	15	0	15
	1000	18	0	18	18	0	18
	500	2	16	18	11	7	18
	250	1	16	17	2	12	14*
	125	0	15	15	0	15	15
	62.5	0	14	14	1	13	14
Mobil+alkylat	2000	8	8	16	8	8	16
	1000	1	14	15	2	13	15
	500	0	16	16	5	11	16
	250	0	17	17	4	12	16*
	125	0	16	16	1	14	15*
	62.5	0	15	15	3	12	15
Test 2	0	0	20	20	0	20	20

\* Hinnkräftor har fastnat på kanten under testet, vi kan inte avgöra om de blivit mobila av oljeblandningen eller av vattenbrist, därför har vi inte räknat med dessa.

\*\* Vi har funnit fler mobila hinnkräftor efter 48h än efter 24h, detta kan bero på att hinnkräftorna har piggnat till eller att vi har räknat fel.

Imm.=immobiliserade

## Bilaga C

### 24h-EC50 med programmen SNV Probit och EC50

Kombinationer	SNV Probit		EC50	
	EC50- värde (µl/L)	Konfidens- intervall	EC50- värde (µl/L)	Konfidens- intervall
Aspen+alkylat	2290	1420-*	*	*
Mobil+alkylat	1980	1680-2540	2000	1550-5440
Hydro+alkylat	1590	910-4670	1550	*
Shell+95okt	680	290-341	700	*
Mobil+95okt	640	550-780	560	450-720
Shell+alkylat	700	*	490	390-630
hydro+95okt	340	190-650	350	*
Aspen+95okt	320	250-430	250	180-350

\* Värden gick ej att beräkna

### 48h-EC50 med programmen SNV Probit och EC50

Kombinationer	SNV Probit		EC50	
	EC50- värde (µl/L)	Konfidens- intervall	EC50- värde (µl/L)	Konfidens- intervall
Aspen+alkylat	1840	520-*	1780	*
Mobil+alkylat	2060	1400-4670	2000	1460-70600
Hydro+alkylat	520	*	140	60-230
Shell+95okt	520	300-1130	390	270-580
Mobil+95okt	450	370-560	380	280-530
Shell+alkylat	360	300-540	200	160-270
hydro+95okt	200	170-240	170	140-210
Aspen+95okt	290	230-380	240	180-320

\* Värden gick ej att beräkna