

Polyaromatické uhľovodíky v opotrebovaných motorových olejoch

Ján Cvengroš, Tibor Liptaj, Nad'a Pronayová

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, Bratislava, SR

e-mail: cvejan01@gmail.com, tibor.liptaj@stuba.sk

Súhrn

Opotrebované motorové oleje (OMO) sú nebezpečným odpadom najmä z dôvodu obsahu polyaromatických uhľovodíkov (PAH), ktoré sa v OMO hromadia predovšetkým ako výsledok nedokonalého spaľovania paliva. OMO tak predstavujú mimoriadne škodlivé kontaminanty, ktoré zaťažujú životné prostredie. Toto konštatovanie plne platilo v druhej polovici minulého storočia a reálne odrážalo problém, ktorý tu v tomto čase skutočne existoval. Avšak najmä pokrokom v technológii motorov sa kvalita OMO zvýšila natoľko, že je možné uvažovať o tom, či súčasné OMO sú alebo nie sú nebezpečným odpadom. V predloženej práci sme hodnotili obsah PAH v 32 vzorkách OMO a zistili sme, že ani jedna z testovaných vzoriek ani zďaleka nedosahuje povolené limity. Pri hodnotení boli použité dve metódy, jednak metóda IP 346 s prípustným obsahom hlavného kancerogénu benzo(a)pyrénu 0,005 %, jednak metóda na základe ^1H NMR spektroskopie, kde podiel tzv. zálivových vodíkov (Hbay) nesmie prekročiť 0,35 % všetkých prítomných vodíkov. Obsah PAH v každej z testovaných vzoriek bol hlboko pod povolený limit. Všetky vzorky OMO z testovaného súboru sú z hľadiska kancerogenity nezávadné, čo vytvára možnosť energetického využitia OMO bez zbytočných legislatívnych obmedzení v mieste ich získania.

Kľúčové slová: opotrebované motorové oleje, polyaromatické uhľovodíky, IP 346, ^1H NMR spektroskopia, ťažké kovy, nebezpečné odpady

1. Úvod

Opotrebované motorové oleje (OMO) trvale predstavujú zaujímavú komoditu. K OMO sa obvykle priradujú tiež opotrebované prevodové oleje, ich stupeň znehodnotenia je však podstatne nižší. Primárnou úlohou motorového oleja je zníženie trenia, ochrana motora pred koróziou, odvod tepla z priestoru valca, udržiavanie produktov nedokonalého spaľovania paliva v disperzii, rovnako aj produktov oderu a rozkladu aditívov. Jeho pôvod je v základových olejoch z ropných frakcií, pričom ropa obsahuje zložky vhodné pre tento účel s podielom iba niekoľko málo percent (2 – 4 %) [1]. Hlavnými komponentami základového oleja sú parafíny, olefiny, aromáty a cyklány.

Motorové oleje v začiatkoch rozvoja motorizmu predstavovali jednoduché uhľovodíkové systémy bez akýchkoľvek prísad, neskôr s prídavkom antioxidantov. Postupne s vývojom motorov sa zvyšoval aj počet aditívov, zabezpečujúcich nové parametre mazacích olejov (detergenčno-dispergačné, antioxidačné, antikorozívne, modifikátory viskozity, protiderové, protipenivostné a iné). Tieto, v počte 6 – 8 sa do olejového základu dostávajú vo forme package (koncentrovaná zmes aditívov v minerálnom oleji) s podielom do 20 % obj. Kým čerstvý motorový olej spolu s package nie je nebezpečným odpadom, OMO už nebezpečným odpadom je [2]. Pri spaľovaní fosílnych palív dochádza k vzniku polymérnych systémov – kondenzovaných aromatických uhľovodíkov PAH (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) – s tendenciou obsadzovať povrch valca, piestov, piestnych krúžkov, tvoriť tvrdé filmy a škrabať povrchy. Úlohou motorových olejov je práve tieto produkty odstraňovať, splachovať, obnovovať a udržiavať východiskový stav. PAH sú zo zdravotného hľadiska veľmi škodlivé, pretože niektoré z nich majú mutagénne a kancerogénne účinky [3]. Olej stráca svoje funkčné parametre najmä vyčerpaním aditívov, chemickými zmenami a zahustením nečistôt. Nečistoty v OMO sú potom rozložené aditívy, produkty nedostatočného spaľovania paliva, odery a pod. Obsah PAH v čerstvom motorovom oleji je relatívne nízky [2-4], avšak počas činnosti motora sa rapídne zvyšuje [2,5,6]. OMO môže obsahovať až 670 krát viac PAH ako čerstvé motorové oleje [7]. Obsah PAH v OMO z benzínových motorov môže byť 180 krát vyšší ako v čerstvom oleji [4,8,9]. Obsah vysoko nebezpečného benzo(a)pyrénu v čerstvom oleji bol napríklad 0,266 mg/kg, ale v OMO z benzínových motorov bol 216 mg/kg, čo je skoro 1000 krát viac. Súvisí to s akumuláciou PAH z

benzínu, ale najmä PAH tvorených počas nedokonalého spaľovania paliva. OMO je nebezpečným odpadom najmä pre obsah PAH. V minulosti sa na tom podieľali aj PCB, čo v súčasnosti už nie je natoľko aktuálne. Ďalšou nebezpečnou zložkou OMO sú aj tuhé častice (PM – particular matter) najmä z oderu a aditívov, ktoré je však možné eliminovať. PAH tak ostávajú významným environmentálnym kontaminantom [10-12].

Mutagénne a kancerogénne účinky PAH a ich nepriaznivý účinok na životné prostredie zdôrazňuje rad publikácií [13-16]. Vasques [3] hodnotí OMO ako veľmi nebezpečný znečisťujúci produkt. V dôsledku jeho chemického zloženia, celosvetového rozšírenia a vplyvov na životné prostredie OMO je nutné považovať za závažný problém životného prostredia. V OMO sú prítomné aj značné množstvá ťažkých kovov ako je Pb, Zn, Cu, Cr, Ni, Cd, ktoré sú vysoko toxické pre organizmy. Autor analyzuje produkciu PAH počas činnosti spaľovacieho motora a ďalší osud OMO v životnom prostredí. Popisuje účinky na pôdu a vodné organizmy, diskutuje spaľovanie OMO so špeciálnym dopadom na životné prostredie a hodnotí biodegradabilitu OMO. Aj podľa Van Donkellara [17] sú OMO mimoriadne zaťažujúcim produktom so závažným dopadom na životné prostredie. Tento vysoko nebezpečný odpad opúšťa motor viacerými cestami vo forme častíc, únikom cez netesnosti a pri nekontrolovaných výmenách s tendenciou akumulovať sa v životnom prostredí. Hewstone [18] ukazuje na zdravotné, bezpečnostné a ochranné aspekty, súvisiace s nakladaním, opätovným používaním a likvidáciou OMO. Ukladanie OMO v životnom prostredí vedie k zdravotným problémom ako dôsledok mutagénnych a kancerogénnych zlúčenín v nich [2]. Drvivá väčšina týchto publikácií pochádza však z druhej polovice minulého storočia a reálne odráža problém, ktorý tu v tom čase naozaj existoval.

Ďalší vývoj v oblasti motorov na začiatku 21. storočia však dramaticky zmenil situáciu. Pokrok v motorovej technológii, najmä vysokotlakové vstrekovanie paliva s jeho vysokou atomizáciou a zníženou tvorbou PAH, nové vstrekovacie techniky (common rail, pumpa-dýza), krátke výmenné lehoty motorových olejov, vysoká kvalita aditívov a základových olejov, nové odsávacie techniky pri odbere OMO z motora bez možnosti ich kontaminácie, výrazne zvýšili kvalitu OMO natoľko, že je možné uvažovať o tom, či súčasné OMO sú alebo nie sú nebezpečným odpadom so všetkými dôsledkami (organizovaný zber, evidencia, skladovanie, likvidácia).

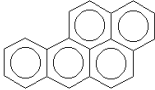
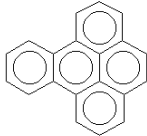
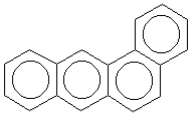
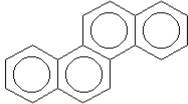
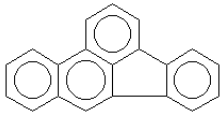
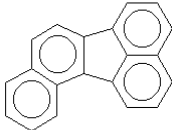
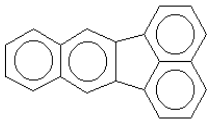
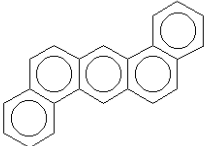
Pre hodnotenie OMO ako nebezpečného odpadu sa v súčasnosti využíva niekoľko legislatív. Štandardnú operáciu izolácie PAH obsahujúcej frakcie a stanovenia obsahu PAH v nej popisuje norma Institute of Petroleum IP 346 [20], ktorá je celosvetovo využívaná [21,22]. Procedúra je založená na gravimetrickom stanovení frakcie rozpustnej v dimetylsulfoxide (DMSO) pri laboratórnej teplote. Maximálna prípustná koncentrácia PAH je 3,0 % w/w. Procedúra nie je však dostatočne selektívna pre analýzu stopových množstiev PAH, pretože extrakt obsahuje príliš veľa iných aromatických zlúčenín. Ďalším používaným testom je stanovenie obsahu benzo(a)pyrenu (b(a)p) a ďalších sedem PAH (tzv. car PAHs – vid' Tab. 1). Podľa Smernice EU 1907/2006, poznámka M, pre posudzovanie závadnosti vzorky je medznou hodnotou obsah b(a)p 0,005 % w/w, alebo medznou hodnotou Σ8 PAH je 10,0 mg/kg. Najmä b(a)p bol identifikovaný ako vysoko kancerogénny [23,24]. Organizácia US Environmental Protection Agency vyhlásila 16 nesubstituovaných PAH (EPA-PAHs) za prioritných polutantov [25].

Salmonella/microsome test – Amesov test – patrí medzi najuznávanejšie a široko používané štúdie mutagenicity [26,27]. Služi na stanovenie kancerogénneho a mutagénneho potenciálu chemických zlúčenín. Amesov test využíva viacero kmeňov baktérií [Salmonella typhimurium](#), ktoré sú nositeľmi mutácií v génoch zapojených do syntézy histidínu. Tieto kmene sú auxotrofné mutácie, čo znamená, že vyžadujú pre rast histidín. Táto metóda testuje schopnosť hodnotenej látky tvoriť reverzné mutácie, takže bunky môžu rásť na médiu bez histidínu.

Ukázalo sa, že kancerogenita PAH súvisí s výskytom tzv. zálivových oblastí v molekule, ktoré sú reaktívnymi centrami s charakterom kumulovaných dvojitych väzieb [28]. Pomocou ^1H NMR spektroskopie je možné stanoviť podiel vodíkových atómov v zálivových oblastiach v molekule PAH a tak určiť obsah kancerogénnych PAH vo vzorke. Podľa Cokera *et al.* [28] signály v spektre medzi 8,30 až 9,20 ppm patria k protónom zálivových oblastí (H_{bay}). Coker koreloval výsledky testov na zvieratách s meraním protónov zálivových oblastí H_{bay} a určil medzu kancerogenity pre základové oleje pri asi 1000 ± 400 ppm protónov zo zálivových oblastí. Di Serio *et al.* [29] testoval dlhodobu regeneráciu OMO na obsah PAH metódou IP 346 a súčasne hodnotil ich kancerogenitu ^1H NMR spektroskopiou. Výsledky ukázali, že celkový obsah PAH bol vždy menej ako 3 % a obsah kancerogénnych PAH bol výrazne pod limitnú hodnotu stanovenú Cokerom *et al.* [28]. Podľa Smernice ES 1907/2006, OMO,

ktoré majú menej ako 0,35 % w/w vodíkov typu Hbay, môžu byť použité ako nastavovacie oleje v gumárenstve [30].

Tab.1 Vybrané štruktúry PAH (tzv. car PAHs) ako nositelia kancerogenity [19] a ich niektoré parametre

Chemical Name	Structural Formula	CAS Number	Chemical Formula	Molecular Weight, g.mol ⁻¹	Melting Point, °C	Boiling Point, °C
Benzo(a)pyrene		50-32-8	C ₂₀ H ₁₂	252.3	176	495
Benzo(e)pyrene		192-97-2	C ₂₀ H ₁₂	252.3	180	495
Benzo(a)anthracene		56-55-3	C ₁₈ H ₁₂	228.3	158	438
Benzo(a)phenanthrene (chrysene)		218-01-9	C ₁₈ H ₁₂	228.3	253	448
Benzo(e)fluoranthene		205-99-2	C ₂₀ H ₁₂	252.3	163 - 165	481
Benzo(j)fluoranthene		205-82-3	C ₂₀ H ₁₂	252.3	166	480
Benzo(k)fluoranthene		207-08-9	C ₂₀ H ₁₂	252.3	215 - 217	480
Dibenz(a,h)anthracene		53-70-3	C ₂₂ H ₁₄	278.3	266 - 267	524

OMO nie je ekologicky bezpečný materiál, ale jeho fyzikálne vlastnosti ho predurčujú na výhodné opätovné využitie. Spalné teplo OMO je rovnaké ako spalné teplo ropných palív, je však podstatne lacnejšie [3]. OMO môžu byť rerafinované na základové oleje porovnateľnej kvality s panenskými základovými olejmi [31]. Môžu byť tiež prepracované na palivo využiteľné v spaľovačoch na teplo, alebo na elektrinu v kogeneračných jednotkách. V súčasnosti v oblasti regenerácie OMO prevláda ponuka nad dopytom, preto sa akceptuje aj ich energetické využitie (Waste Incineration Directive 2000/76/EC). V EU sa v ostatných rokoch získava zberom asi 50 % zo spotrebovaných olejov, z toho sa spaľuje asi 87 % a asi 13 % sa regeneruje [1]. V OMO sa nachádza isté množstvo toxických ťažkých kovov, pochádzajúcich jednak z oderu, jednak z aditívov. Sú to najmä Pb, Zn, Cu, Cd, As, Cr a

iné. Bezpečné spaľovanie OMO prebieha v cementárenských rotačných peciach pri teplotách okolo 1200 °C a pri dobe pobytu v plameni 4 s [1]. Kovy sa zachytia v slinku [32]. Menšie spaľovacie zariadenia podliehajú regulácii [1] a sú spojené so zariadeniami na čistenie plynov. Prevažná väčšina prítomných kovov však ostáva v popolovom zvyšku [3]. Kladie sa preto dôraz na to, aby popol zo spaľovania OMO bol likvidovaný spôsobom šetrným voči životnému prostrediu [33].

Cieľom predloženej práce je stanoviť obsah PAH v súčasných vzorkách OMO a porovnať ho s literárnymi údajmi z konca minulého storočia. Tiež porovnať hodnoty PAH stanovené IP 346 metódou s výsledkami získanými z ^1H NMR spektroskopie s využitím Hbay metodiky.

2. Experimentálna časť

2.1 Materiály

30 vzoriek OMO ako zmesi motorových a prevodových olejov zo zážihových a vznetrových motorov z cestných nákladných a osobných vozidiel sa získalo z lokálnych zdrojov (servisy, dopravné firmy) zo Slovenska a Rakúska. Dve vzorky OMO pochádzali zo vznetrových motorov kogeneračných jednotiek. Vzorky sa odoberali zo zásobníkov s objemom oleja nad 50 litrov, obvykle zo sudov s obsahom 200 l, v niektorých prípadoch aj zo zásobníkov s objemom nad 1 m³. Kládol sa dôraz na separovaný zber bez kontaminácie inými olejmi a prevádzkovými kvapalinami. Vzorky tak reprezentujú priemerné OMO z minimálne 5 a viac vozidiel. Vzorky pre merania boli použité bez ďalšej úpravy. Referenčnou vzorkou čerstvého motorového oleja bol Madit Uniol SAE 15W-40 od spoločnosti Slovnaft a.s. Bratislava, SK.

2.2 Metódy

Obsah sledovaných osem PAH (viď Tab.1) v 15 vybraných vzorkách bol stanovený v akreditovaných laboratóriách spoločnosti ALS Czech Republic upravenou metódou podľa IP 346 (ISO 11 338) [34]. Vzorka sa pri tomto postupe extrahuje DMSO a na vlastné stanovenie PAH sa využíva GC-HRMS. Využíva sa tu izotopová zriedovacia metóda s internými štandardmi s deutériom značenými analógmi PAH. Stanovenie PAH je potom presnejšie ako stanovenie aromatických zložiek gravimetricky po extrakcii s DMSO. Neistota merania je dvojnásobkom relatívnej smerodajnej odchýlky a odpovedá rozšírenej neistote merania na 95 % hladine spoľahlivosti. Odhad relatívnej neistoty stanovenia jednotlivých PAH je 30 %.

Pri NMR analýzach k 0,5 ml vzorky v pôvodnom stave bolo pridané 0,5 ml CDCl_3 (Merck) a vzorka bola umiestnená do 5 mm NMR kyvety. Všetky NMR merania sa vykonali na spektrometri Agilent (Varian) VNMRs 600MHz, s pracovnou frekvenciou 599.76 MHz pre jadrá ^1H . Merania sa uskutočnili pri 25°C za použitia základnej impulznej schémy pre meranie ^1H spektier. Najdôležitejšie pracovné parametre: 45° excitačný impulz ($p_w = 3.1 \mu\text{s}$); relaxačný interval $d1 = 2 \text{ s}$; akvizitný čas $at = 1.7039 \text{ s}$; spektrálna šírka 14 ppm – (-2) ppm; počet skenov $ns = 256$. Namerané dáta boli spracované štandardným spôsobom (Fourierova transformácia, úprava fázy, úprava základnej línie, integrovanie). Dáta boli nezávisle vyhodnotené 5 krát. Pri NMR meraniach sa použilo všetkých 32 vzoriek spolu s referenčnou vzorkou čerstvého motorového oleja Madit.

V troch vzorkách OMO z testovaného súboru (OMO4, OMO13 a OMO15 v Tab.2) bol stanovený obsah 4 limitovaných ťažkých kovov As, Cd, Cr a Pb metódou atómovej emisnej spektroskopie s induktívne viazanou plazmou podľa EN ISO 11885 po predchádzajúcej digescii kyselinou dusičnou a peroxidom vodíka podľa 6010 US SW-846, 1986. Výsledky sú priemerom z troch stanovení.

3. Výsledky a diskusia

3.1 Obsah PAH vo vzorkách OMO modifikovanou metódou IP 346

V Tab. 2 sú uvedené obsahy 8 sledovaných PAH podľa Smernice EU 1907/2006 (tzv. car PAHs) v 15 vzorkách z testovaného súboru OMO a ich sumy.

Tab. 2 Obsah vybraných PAH vo vzorkách OMO, stanovený modifikovanou metódou IP 346

Sample	Benzo (a)anth- racene	Benzo (a)phen- anthrene	Benzo (b)fluor- anthene	Benzo (k)fluor- anthene	Benzo (j)fluor- anthene	Benzo (e) pyrene	Benzo (a) pyrene	Dibenzo (a,h)anth- racene	Σ 8 PAH
UMO1	< 0.15	< 0.31	< 0.18	< 0.18	< 0.17	< 0.33	< 0.13	< 0.13	1.6
UMO2	14	9.0	3.8	3.2	3.2	7.8	7.7	< 0.85	49
UMO3	16	8.6	5.7	4.2	5.4	10	7.9	< 0.85	59
UMO4	7.8	5.7	3.9	2.5	3.5	5.4	5.6	< 0.85	35
UMO5	8.1	5.1	2.4	1.8	2.1	4.2	4.1	< 0.85	29
UMO13	1.5	0.92	1.3	0.58	0.67	1.35	1.2	0.2	7.8
UMO15	2.6	1.7	2.9	1.3	1.6	2.6	1.6	0.4	15
UMO17	19	7.8	6.4	3.7	4.2	7.7	4.2	1.4	54
UMO18	18	6.9	4.6	2.7	3.6	6.1	4.6	1.1	47
UMO19	4.8	2.7	2.3	1.1	1.6	2.7	1.3	0.5	17
UMO24	<0.37	<1.2	<0.32	<0.37	<0.43	<0.57	<0.51	<0.22	4
UMO25	5.6	3.4	1.8	1.1	1.5	2.3	2.6	0.41	19
UMO26	9.5	7.0	2.2	1.5	2.2	3.2	6.1	0.47	32
UMO28	<0.53	<1.2	<0.43	<0.5	<0.58	<0.76	<0.64	<0.33	5
UMO29	<0.42	<0.42	<0.26	<0.3	<0.35	<0.45	<0.47	<0.28	3

PAH content in mg.kg⁻¹

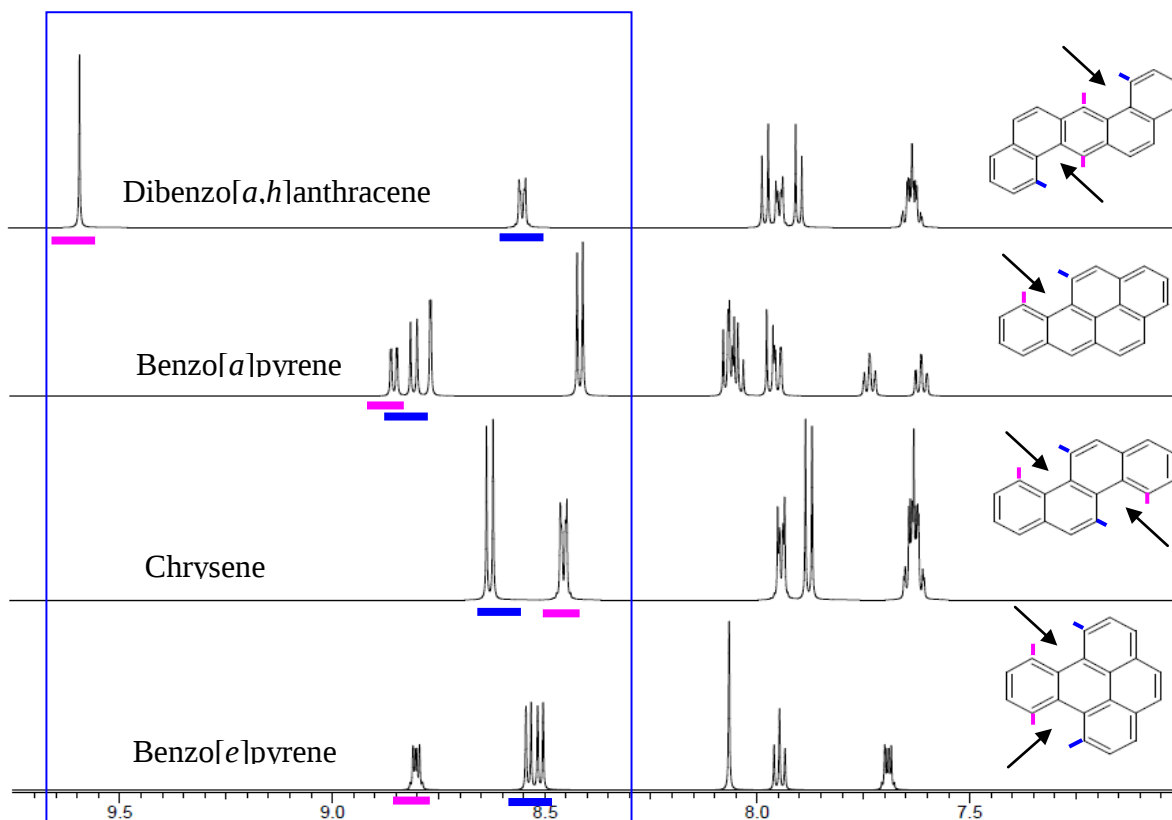
Limitom pre posudzovanie ich nezávadnosti je obsah b(a)p menej ako 0.005 % w/w (Smernica EU 1907/2006, poznámka M), kedy sa materiál nemusí klasifikovať ako kancerogénny. Iným kritériom posudzovania nezávadnosti, platným pre procesné oleje vo výrobe pneumatík, je obsah b(a)p pod 1 mg/kg a súčasne Σ 8 PAH pod 10 mg/kg.

Obsah b(a)p v testovaných 15 vzorkách OMO v Tab. 2 ukazuje, že je vo všetkých 15 vzorkách hlboko pod limitnou hodnotou 0,005 % w/w (50 mg/kg), a teda nie je nutné ich klasifikovať ako kancerogény. Najnižšia hodnota pre b(a)p sa našla vo vzorke OMO1 a je asi 380 krát nižšia ako je prípustná hodnota, kým najvyššia hodnota vo vzorke OMO3 – 7,9 mg/kg – je asi 6 krát nižšia ako je medzná hodnota. Navyše štvorica vzoriek so Σ 8 PAH pod 10 mg/kg môže byť použitých ako nastavovací olej v gumárenských technológiách.

3.2 Obsah PAH v OMO stanovený ¹H NMR spektroskopiou

Motorové oleje obsahujú prevažne nasýtené alkány popri malom obsahu aromatických a cyklických štruktúr. Počas funkcie v motore sa v nich postupne zhromažďujú produkty z rozkladu aditívov a tiež produkty z neúplného spaľovania a tepelného rozkladu molekúl paliva a ich následnej rekombinácie najmä na PAH. Potenciálna toxicita OMO potom súvisí s ich kontamináciou niektorými PAH, ktoré sú známe ako pro-kancerogény. PAH sa kancerogénmi stávajú po ich metabolickej premene na diol-epoxidy, ktoré atakujú DNA, čím vznikajú mutované bunky [35]. Zistilo sa, že mutagénny potenciál PAH je najväčší u štruktúr, pri ktorých môže vzniknúť epoxidová skupina lokalizovaná medzi aromatickými kruhmi, t.j. vo fragmente štruktúry PAH, ktorý má tvar zátoky („bay region“) [36-38]. PAH s bay-region štruktúrou sa preto považujú za markery kancerogénnej toxicity OMO a stanovenie ich obsahu za spôsob vyhodnotenia stupňa toxicity OMO.

Z hľadiska stanovenia toxicity OMO je NMR metóda založená na skutočnosti, že PAH s potenciálnou kancerogenitou sa v ¹H NMR spektre charakteristicky prejavujú tým, že signál ich „bay“ vodíkov sa nachádza v špecifickej spektrálnej oblasti 9,5 – 8,3 ppm [28,29] a je od ostatných signálov dobre separovaný. Ilustrované je to na obr.1 na simulovaných spektrách typických predstaviteľov pro-kancerogenných PAH. Na štruktúrach sú šípkami vyznačené „bay“ oblasti a farebne sú zvýraznené jednotlivé „bay“ vodíky. V spektrách sú farbami vyznačené im prislúchajúce signály. Spektrálna oblasť, v ktorej sa nachádzajú signály „bay“ protónov (9,6- 8,3 ppm) je vyznačená modrým rámom.



Obr. 1 Simulované ^1H NMR spektrá typických predstaviteľov PAH s kancerogénnymi účinkami

NMR je jednou z najuniverzálnejších metód kvalitatívneho aj kvantitatívneho stanovenia organických látok. Oproti iným analytickým metódam disponuje viacerými významnými prednosťami. V prvom rade je to jej neinvazívnosť a možnosť analyzovať vzorku v jej pôvodnom stave bez potreby jej úpravy, prípadne s minimálnou úpravou (pridanie deuterovaného rozpúšťadla). Tým sa do značnej miery eliminuje možné skreslenie výsledkov pri úprave vzorky, ktorú väčšina analytických metód vyžaduje. Ďalej NMR poskytuje neskreslené informácie o obsahu jednotlivých zložiek vo vzorke. Citlivosť NMR je totiž pre všetky zložky zmesi rovnaká. Významnou výhodou NMR tiež je, že poskytuje celkový obraz o stave vzorky, t.j. aj informácie o zložkách, ktoré nie sú predmetom analýzy, ktoré však môžu poskytnúť informáciu o celkovom charaktere vzorky.

Na obr. 2 je ukázané typické ^1H NMR spektrum OMO. Na vertikálne expandovanom spektre sú vyznačené rezonančné oblasti rôznych typov vodíkov ako aj ich integrálne intenzity, z ktorých sa vypočíta obsah PAH vo forme obsahu „bay“ protónov. V spektre dominujú signály prislúchajúce *n*-alkánom a cyklánickým štruktúram (oblasť 0,5 – 2,2 ppm). Minoritné komponenty sú viditeľné na vertikálne expandovanom zázname spektra. Oxidovaným nasýteným štruktúram prislúchajú signály v oblasti 3 až 5,5 ppm. Aromatické vodíky rezonujú v oblasti 6 – 9,5 ppm. Časť aromatických vodíkov pochádzajúca z „bay“ oblasti, ich štruktúry rezonujú v oblasti 8,3 – 9,5 ppm. V spektre je ešte viditeľný signál rozpúšťadla CHCl_3 pri 7,23 ppm, ktorý prispieva k integrálnej intenzite aromatických vodíkov, a signál štandardu na referenciu chemických posunov TMS (tetrametyl silán, 0 ppm).

V tejto práci sme NMR stanovenie obsahu polycyklických aromatických uhľovodíkov vykonali na základe porovnania integrálnej intenzity prislúchajúcej signálu „bay“ protónov k integrálnej intenzite všetkých protónov vo vzorke, okrem signálov protónov CHCl_3 a TMS. Zvolili sme rovnaký postup ako v ISO dokumente

[30] opisujúcom stanovenie polyaromaticity olejov vhodných pre gumárenské spracovanie. Aromaticita/polyaromaticita sa tu vyjadruje obsahom aromatických, resp. „bay“ protónov

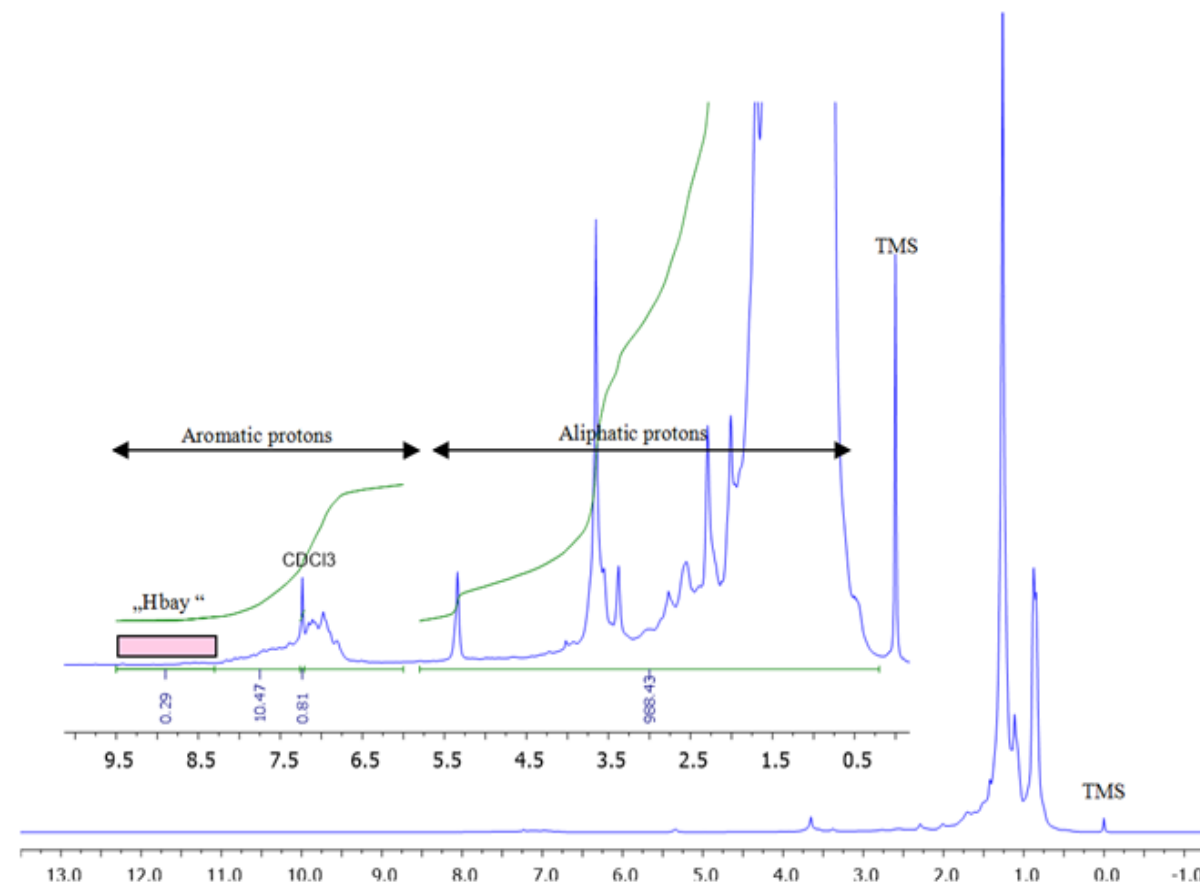
$$\% H_{\text{arom}} = 100(I_{\text{arom}}/I_{\text{total}}) \quad (1)$$

$$\% H_{\text{bay}} = 100(I_{\text{Hbay}}/I_{\text{total}}) \quad (2)$$

kde I_{xy} označujú integrálne intenzity signálov, tak ako sú naznačené na obr. 2:

$$I_{\text{alif}} = I_{10,2-6,0 \text{ ppm}}, \quad I_0 = I_{16,0-9,5 \text{ ppm}}, \quad I_{\text{arom}} = I_0 - I_{\text{CHCl}_3}, \quad I_{\text{Hbay}} = I_{8,3-9,5 \text{ ppm}}, \quad I_{\text{total}} = I_{\text{alif}} + I_{\text{arom}}.$$

Namerané a spracované integrálne intenzity signálov podľa rov. (1) a (2) sú v Tab. 3



Obr. 2 ^1H NMR spektrum typickej vzorky OMO

Podľa ISO dokumentu [39] je kritérium na stanovenie charakteru oleja ako gumárenskej suroviny definované:

- a) $\% H_{\text{bay}} \leq 0.35 \%$ olej je nepolyaromatický
- b) $\% H_{\text{bay}} \geq 0.35 \%$ olej je polyaromatický

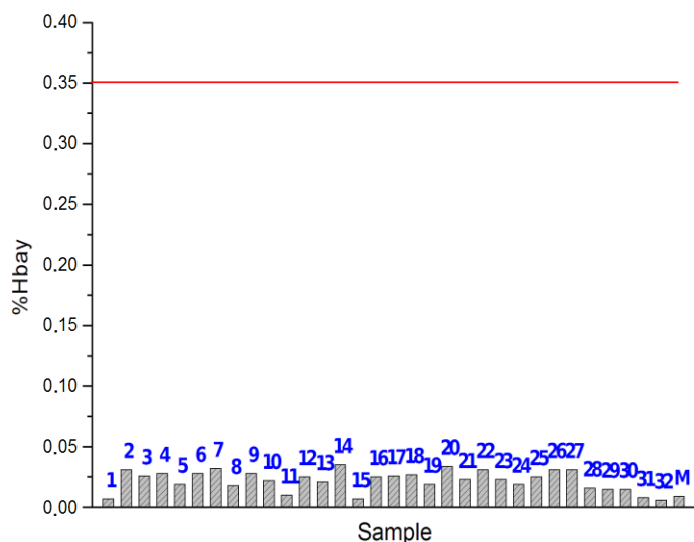
Podľa Tab. 3 obsah PAH, vyjadrený v $\% H_{\text{bay}}$, bol vo všetkých 32 testovaných vzorkách veľmi nízky: $\% H_{\text{bay}} \leq 0.05 \%$, t.j. minimálne 7 krát nižší ako je stanovený limit. Toto jednoznačne ukazuje, že testované OMO nie sú z hľadiska obsahu PAH toxické. Túto skutočnosť demonštruje aj obr. 3 s grafickým porovnaním obsahu Hbay vodíkov v analyzovaných vzorkách podľa stanovenia NMR spektroskopiou a hranice vyjadrujúcej limit na stanovenie charakteru oleja. R je korelačný koeficient a SD jeho štandardná odchýlka. Obsah $\Sigma 8$ PAH je v mg/kg, neistota NMR analýz je 0,01 $\% H_{\text{bay}}$

Podiel H_{bay} v referenčnej vzorke čerstvého motorového oleja MADIT je podľa očakávania veľmi nízky. Nízky obsah H_{bay} vo vzorkách OMO z kogeneračných jednotiek (OMO31 a OMO32) zrejme súvisí so špecifickým režimom chodu motora v týchto zariadeniach. Po štarte a ustálení parametrov optimálne nastavený motor beží desiatky až stovky hodín bez výkyvov a rušivých momentov.

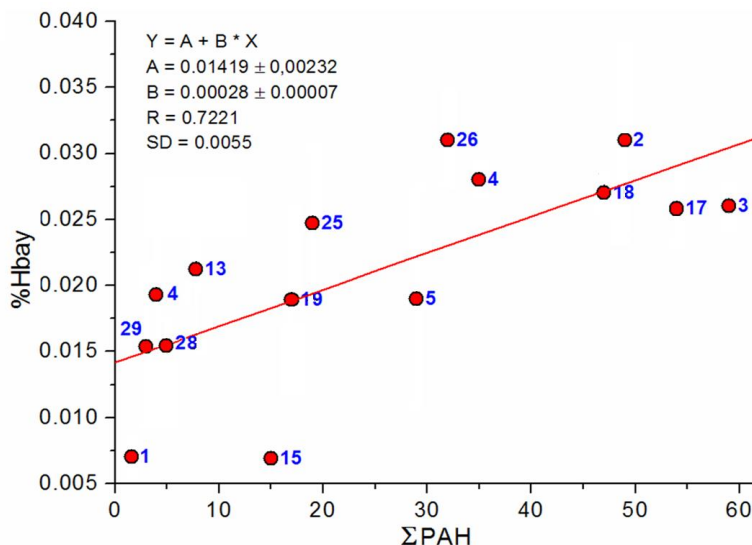
Tab. 3 Integrálne intenzity signálov v ¹H NMR spektrách analyzovaných vzoriek OMO a obsah H_{bay} a H_{arom} , určený podľa rovníc (1) a (2)

Sample	I_0 9.5-6.0 ppm	I_{CHCl_3} 7.23 ppm	I_{arom} = $I_0 - I_{CHCl_3}$ 9.5-6.0 ppm	$I_{H_{bay}}$ 9.5-8.3 ppm	I_{alif} 5.8-0.2 ppm	I_{total} 9.5-0.2 ppm	% H _{bay}	% H _{arom}
Madit	13.81	0.44	13.37	0.09	992.93	1006.30	0.009	1.33
OMO1	6.74	0.94	5.80	0.07	995.21	1001.01	0.007	0.58
OMO2	10.58	0.63	9.95	0.31	992.35	1002.29	0.031	0.99
OMO3	10.10	1.11	8.99	0.26	996.07	1005.06	0.026	0.89
OMO4	10.39	1.15	9.24	0.28	992.94	1002.18	0.028	0.92
OMO5	25.69	0.94	24.76	0.20	991.53	1016.28	0.019	2.44
OMO6	10.35	0.67	9.68	0.28	988.97	998.64	0.028	0.97
OMO7	13.49	0.98	12.52	0.32	992.61	1005.12	0.032	1.25
OMO8	7.82	0.77	7.05	0.18	995.69	1002.74	0.018	0.70
OMO9	10.32	0.76	9.56	0.29	994.30	1003.86	0.028	0.95
OMO10	9.04	0.89	8.15	0.23	995.18	1003.33	0.022	0.81
OMO11	5.45	0.28	5.18	0.10	997.14	1002.32	0.010	0.52
OMO12	14.72	0.58	14.14	0.25	991.77	1005.91	0.025	1.41
OMO13	15.87	2.48	13.39	0.21	995.50	1008.89	0.021	1.33
OMO14	14.60	0.75	13.85	0.35	983.96	997.81	0.035	1.39
OMO15	14.37	1.89	12.48	0.07	995.49	1007.97	0.007	1.24
OMO16	8.53	0.61	7.92	0.26	995.22	1003.14	0.025	0.79
OMO17	9.86	1.25	8.61	0.26	1000.00	1008.61	0.026	0.85
OMO18	12.03	1.22	10.81	0.27	1000.00	1010.81	0.027	1.07
OMO19	10.07	1.23	8.84	0.19	996.45	1005.29	0.019	0.88
OMO20	11.98	0.69	11.30	0.34	993.54	1004.84	0.034	1.12
OMO21	9.51	0.75	8.76	0.24	995.27	1004.03	0.023	0.87
OMO22	10.76	0.56	10.20	0.31	994.23	1004.43	0.031	1.02
OMO23	7.46	0.44	7.02	0.24	995.72	1002.73	0.023	0.70
OMO24	8.25	0.60	7.65	0.19	1000.00	1007.65	0.019	0.76
OMO25	8.36	0.96	7.40	0.25	1000.00	1007.40	0.025	0.73
OMO26	7.39	0.90	6.49	0.31	1000.00	1006.49	0.031	0.64
OMO27	7.36	0.60	6.49	0.23	1000.00	1006.49	0.031	0.64
OMO28	11.51	1.13	10.38	0.16	1000.00	1010.38	0.016	1.03
OMO29	5.37	0.91	4.47	0.16	1000.00	1004.47	0.015	0.44
OMO30	8.96	0.60	4.47	0.20	1000.00	1004.47	0.015	0.44
OMO31	3.02	0.45	2.57	0.08	1000.00	1004.47	0.008	0.26
OMO32	3.31	0.54	2.77	0.06	1000.00	1002.77	0.006	0.27

Polovica vzoriek (15 vzoriek) bola hodnotená obidvomi postupmi – upravenou metódou IP 346 so stanovením obsahu $\Sigma 8$ PAH (viď Tab. 2) a tiež metódou Hbay (Tab. 3). Dvojice týchto údajov je možné využiť na koreláciu medzi $\Sigma 8$ PAH a Hbay. Grafické vyjadrenie tejto závislosti je na obr. 4. Existuje tu relatívne dobrá korelácia medzi obomi použitými metódami. Výsledok NMR analýzy možno porovnávať iba so súčtom obsahu všetkých PAH stanovovaných IP 346 metódou. Je to preto, že v NMR spektre sa vždy súčasne prejavajú všetky zložky vzorky. Nízka hodnota korelačného koeficienta súvisí s veľkou štandardnou odchýlkou pri NMR meraniach. V každom prípade však obsah toxických PAH je výrazne pod hranicou toxicity pri oboch metódach.



Obr. 3 Grafické porovnanie obsahu Hbay vodíkov v analyzovaných vzorkách podľa stanovenia NMR spektroskopiou a hranice vyjadrujúcej limit na stanovenie charakteru oleja



Obr. 4 Grafické porovnanie výsledkov stanovenia obsahu $\Sigma 8$ PAH metódami IP 346 a NMR

3.3 Ťažké kovy v OMO

Každoročne sa v EU a v USA zberom získa asi 1,7 resp. 3,5 miliona ton OMO [40]. V USA sa približne 83 % z tohto množstva spáli a 17 % sa rerafinuje, zatiaľ čo v EU tieto údaje sú 77 % a 23 %. Spaľovanie ako palivo, rerafinácia a destilácia sú v súčasnej dobe tri hlavné metódy pre recykláciu OMO. V USA v súvislosti s prítomnosťou nebezpečných ťažkých kovov OMO nie sú považované za nebezpečný odpad v prípade, ak sa neprekročia regulačné hodnoty, ktoré sú nasledovné (v mg/kg OMO): 5 pre As, 2 pre Cd, 10 pre Cr, 100 pre Pb, pre síru - variabilná, zvyčajne 1 %, 4000 pre celkové halogény a bod vzplanutia nad 45 °C [41]. Takéto OMO je možné spaľovať v bežných kotloch. Ak OMO prekračujú prípustné limity, ich energetické využitie je obmedzené na priemyselné spaľovače a kotle, priemyselné pece a spaľovne nebezpečných odpadov, ktoré splňujú predpísané kritériá. V Tab. 4 sú uvedené niektoré parametre našich vybraných vzoriek OMO, ktoré boli testované na obsah ťažkých kovov. Z porovnania s prípustnými hodnotami [1] vyplýva, že úrovne ťažkých kovov, stanovené v troch testovaných vzorkách OMO, sú rádovo nižšie ako sú limitné hodnoty. Z tohto dôvodu vzorky možno považovať za bežný odpad a energeticky využiť v jednoduchých spaľovacích zariadeniach. Takže nielen z hľadiska obsahu PAH, ale aj z hľadiska obsahu ťažkých kovov sa potvrdila zvýšená kvalita OMO, aj keď hodnotená sada vzoriek OMO je malá a sú nutné ďalšie skúšky v tomto smere. Prekvapivo vysoký je bod vzplanutia, ktorý je pozorovaný u všetkých troch vzoriek. Obsah ťažkých kovov v OMO vykazuje trvale klesajúci trend v posledných desaťročiach [1]. Koncentrácie zistené vo vzorkách OMO odobratých v roku 2009 boli oveľa nižšie (33 až 55 mg/kg), ako boli v roku 1980 (555 mg/kg) [1]. Cieľom našej štúdie bolo posúdiť možnosť čo najjednoduchšieho energetického využitia OMO ich spaľovaním v jednoduchých spaľovacích jednotkách bez legislatívnych obmedzení, s výhodou v mieste ich zberu. Experimentálne výsledky ukazujú, že tento cieľ je reálny.

Tab. 4 Niektoré vlastnosti OMO a obsah nebezpečných zložiek v testovaných vzorkách OMO

Property/constituent, mg/kg OMO	OMO4	OMO13	OMO15
Arsenic	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Cadmium	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Chromium	< 0.05	0.24	< 0.05
Lead	1.8	10.9	0.84
Sulfur, % wt.	0.48	0.48	0.50
Polychlorinated biphenyls (PCB)	n.a.	n.a.	n.a.
Total organic halogen as chlorine	n.a.	n.a.	n.a.
Flash point, °C	168	156	213

n.a. - not analyzed

Na základe získaných výsledkov možno očakávať, že v súčasnej dobe všetok separovaný zber v servisoch a garážach, vybavených modernou odsávacou technikou, vykáže obsah referenčného benzo(a)pyrénu hlboko pod limitnou hodnotou 0,005 % a bude môcť byť bezprostredne použitý na energetické účely aj v jednoduchších spaľovacích zariadeniach po vyriešení emisií a popola. Takéto OMO by mohli byť použité v mieste ich získania na ohrev úžitkovej vody, vykurovanie priestorov a pod. V prípade prekročenia predpísaných limitov sa vyžaduje ekologicky prijateľné spaľovanie v zariadeniach s čistením spalín a spracovaním popola. Ekonomický dopad využitia OMO ako zdroja energie v týchto zariadeniach by bol vysoko priaznivý. Cena OMO na jednotku energie je nižšia ako cena bežných palív - ľahkého vykurovacieho oleja alebo zemného plynu. Získala by sa tým možnosť likvidácie pôvodne nebezpečného odpadu zaujímavým a ekonomicky výhodným spôsobom. Tiež by to znamenalo diverzifikáciu energetických zdrojov domáceho pôvodu. Odstránila by sa aj administratívna záťaž, spojená s nakladaním s nebezpečnými odpadmi. Pri lokálnom využití OMO na energetické

účely nebolo by nutné ich skladovanie a preprava na veľké vzdialenosti, čo so sebou prináša potenciálne riziko znečistenia životného prostredia. Je potrebné si však uvedomiť, že nebude ľahké zmeniť a zmierniť existujúce predpisy a zákony súvisiace s nakladaním OMO. Považujeme za potrebné upozorniť odbornú verejnosť na zistené skutočnosti a vyvolať zvýšenú pozornosť o tento problém. Veď súčasná legislatíva, súvisiaca s OMO, bola prijatá pred desiatkami rokov za stavu techniky výrazne odlišného v porovnaní s dneškom.

¹H NMR spektroskopia sa ukázala ako užitočná pri posudzovaní obsahu PAH vo vzorkách OMO. NMR analýza je založená na schopnosti NMR rozoznať a kvantifikovať NMR–aktívne jadrá, viazané v rôznych štruktúrnych fragmentoch molekúl. Citlivosť stanovenia rôznych typov fragmentov je identická, čo umožňuje získať neskreslené údaje o obsahu jednotlivých konštrukčných typov, a to aj bez použitia štandardov. Ďalšou výhodou je jednoduchá príprava vzorky bez separácií a špeciálnych úprav, čo taktiež zvyšuje spoľahlivosť metódy. NMR je absolútna metóda zo svojej povahy a nevyžaduje kalibráciu alebo porovnanie spektier so štandardmi alebo s akýmikoľvek dátami z databázy.

4. Záver

Experimentálne výsledky ukazujú, že obsah benzo(a)pyrénu vo všetkých testovaných 32 vzorkách OMO bol hlboko pod prípustnú hranicu 0,005 % (50 mg/kg), čo umožňuje, aby OMO nemuseli byť klasifikované ako nebezpečný odpad. Takéto OMO by mohli byť použité v mieste ich získania na energetické účely.

Štúdium obsahu ťažkých kovov v obmedzenom testovacom súbore OMO poskytlo rovnako sľubné výsledky. Obsahy ťažkých kovov zistené vo všetkých troch vzorkách, sú o rád nižšie ako sú limitné hodnoty. Tieto vzorky môžu byť považované za štandardné odpady a energeticky využité v jednoduchých spaľovacích zariadeniach. Tak nielen z hľadiska obsahu PAH, ale aj z hľadiska obsahu ťažkých kovov sa potvrdzuje zvýšená kvalita súčasných OMO.

NMR analýza vzoriek testovaných OMO jednoznačne ukázala, že všetky vzorky obsahovali veľmi malé množstvo PAH a tento obsah bol aspoň 7 krát nižší ako je prípustná hodnota. Porovnanie výsledkov analýzy NMR s výsledkami modifikovanej metódy IP 346 ukazuje, že existuje medzi nimi dostatočná korelácia.

PodĎakovanie

Práca bola podporená Recyklačným fondom Slovensko, projekt č. 1182/14/02, a tiež (T.L.) grantovou agentúrou VEGA 1/0770/15.

Literatúra

1. Pawlak Z, Urbaniak W, Kaldonski T, Styp-Rekowski M. Energy conversation through recycling of used oil. *Ecol Eng* 2010;36:1761-64.
2. Pasquini R, Monarca S. Detection of mutagenic/carcinogenic compounds in unused and used motor oils. *Sci Total Environ* 1983;32:55-64.
3. Vazquez-Duhalt R. Environmental impact of used motor oil. *Sci Total Environ* 1989;79:1-23.
4. Grimmer G, Jacob J, Naujack KW. Profile of the polycyclic aromatic hydrocarbons from lubricating oils: Part 1. Inventory by GC/MS-PAH in environmental materials. *Fresenius Z Anal Chem* 1981;306:347-355.
5. Brown JM, Wise SA, May WE. Determination benzo(a)pyrene in recycled oils by a sequential HPLC method. *J Environ Sci Health* 1980;415:613-623.
6. Durand JP, Petroff N. Determination of benzo(a)pyrene and other polyaromatic hydrocarbons in petroleum oils by direct liquid chromatography. *J Chrom* 1980;190:85-95.
7. Hoffman DJ, Eastin WC, Gay ML. Embryotoxic and biochemical effects of waste crankcase oil on birds eggs. *Toxicol Appl Pharmacol* 1982; 63:230-241.

8. Grimmer G, Jacob J, Naujack KW, Dettbarn G. Profile of the polycyclic aromatic hydrocarbons from used engine oils: Part 1. Inventory by GC/MS-PAH in environmental materials. *Fresenius Z Anal Chem* 1981;309:13-19.
9. Grimmer G, Naujack KW, Dettbarn G, Brune H, Deutsch-Wemzel R, Misfeld J. Studies on the cancerogenic action of used engine lubricating motor oil. *Erdoel Kohle Erdgas Petrochem* 1982;35:466-472.
10. Harvey RG. Polycyclic Hydrocarbons and Cancer. *Am Scientist* 1982;70:386-393.
11. Payne JF, Martins I, Rahimtula A. Crankcase oils: are they a major mutagenic burden in the aquatic environment? *Science* 1978;200:329-30.
12. Peake E, Parker K. Polynuclear aromatic hydrocarbons and the mutagenicity of used crankcase oils. In: Bjorseth A, Dennis J: Polynuclear aromatic hydrocarbons: Chemical and biological effects. Battelle Press, Columbus, OH, 1980, pp. 1025-1039.
13. Lu ST, Kaplan IR. Characterization of Motor Lubricating Oils and Their Oil–Water Partition. *Environ Forensics* 2008;9:295-309.
14. Pruell RJ, Quinn JG.: Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in crankcase oil. *Environ Poll* 1988;49:89-97.
15. Srogi K. Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. *Environ Chem Lett* 2007;5:169-195.
16. Clonfero E, Nardini B, Marchioro M, Bordin A, Gabbani G. Mutagenicity and contents of polycyclic aromatic hydrocarbons in used and recycled motor oils. *Mutat Res* 1996; 368:283-91.
17. Van Donkelaar P. Environmental effects of crankcase- and mixed-lubrication. *Sci Total Environ* 1990;92:165–179.
18. Hewstone RK. Health, safety and environmental aspects of used crankcase lubricating oils. *SciTotal Environ* 1994;156:255-268.
19. Regulation (EC) 1907/2006 – REACH.
20. UK Institute of Petroleum. Standard Methods for Analysis and Testing of Petroleum and related Products. Method IP 346/1996: Determination of polycyclic aromatics in unused lubricating base oils and asphaltene free petroleum fractions - Dimethyl sulphoxide extraction refractive index method.
21. Gilgenast E, Boczkaj G, Przyjazny A, Kaminski M. Sample preparation procedure for the determination of PAH in petroleum vacuum residue and bitume. *Anal Bioanal Chem* 2011;401:1059-1069.
22. Mackerer CR, Griffis LC, Grabowski JS, Reitman FA. Petroleum Mineral Oil Refining and Evaluation of Cancer Hazard. *Appl Occup Environ Hyg* 2003;18:890-901.
23. Kuo CY, Cheng YW, Chen YW, Lee H. Correlation between the amounts of polycyclic aromatic hydrocarbons and mutagenicity of airborne particulate samples from Taichung City, Taiwan. *Environ Res Sec A* 1998;78:43-49.
24. Wang XL, Tao S, Dawson RW, Xu FL. Characterizing and comparing risks of polycyclic aromatic hydrocarbons in a Tianjin wastewater-irrigated area. *Environ Res* 2002;90:201–206.
25. Srogi K. Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. *Environ Chem Let* 2007;5:169-195.
26. Ames BN, McCann J, Yamasaki E. Methods for detecting carcinogens and mutagens with the Salmonella/mammalian microsome mutagenicity test. *Mutat Res* 1975;31:347-364.
27. Purchase IFH. An appraisal of predictive tests for carcinogenicity. *Mutat Res.* 1982;99:53-71.
28. Coker DT, King AG, Mumford DL, Nessel CS. Carcinogenic Assessment of Petroleum Products by Nuclear Magnetic Resonance. *Anal Commun* 1997;34:137-140.
29. Di Serio M, Vitiello R, Del Litto R, Ruffo F, Trifuoggi M, Santacesaria E, Polimeni G, Giovanna FD, Magnone G. Assessment of the Carcinogenicity of Lubricant Base Oils Using a Non-Conventional Analytical Method. 17th international colloquium tribology 2010 Solving friction and wear problems. 2010;2:1638-1640.
30. Rubber – Determination of aromaticity of oil vulcanized rubber compounds. EN ISO 21461:2012.
31. Cvengroš J, Regeneration of used mineral oil. *Erdöl Erdgas Kohle* 116 (2000) 127-128.

32. Vorapot Kanokkantapong, Worapon Kiatkittippong, Bunyarit Panyapinyopol, Porntip Wongsuchoto, Prasert Pavasant. Used lubricating oil management options based on life cycle thinking. *Res Conserv Rec* 2009;53:294-299.
33. Delistraty D, Stone A. Dioxins, metals and fish toxicity in ash residue from space heaters burning used motor oil. *Chemosphere* 2007;68:907-914.
34. Determination of PAH Emmisions from Stationary Sources. US EPA 429/1997, ISO EN 11 338.
35. www.atsdr.cdc.gov/csem/pah/docs/pah.pdf
36. Jerina DM, Lehr RE, Yagi, *et al.* 1976. Mutagenicity of b(a)p derivatives and the description of a quantum mechanical model which predicts the ease of carbonium ion formation from diol epoxides. In: deSerres FJ, Foutes JR, Bend JR, *et al.* eds. *In vitro* metabolic activation in mutagenesis testing. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier/North Holland. 159–178.
37. Jerina DM, Sayer JM, Thakker DR, *et al.* 1980. Carcinogenicity of polycyclic aromatic hydrocarbons: The bay-region theory. In: Pullman B, Ts'O POP, Gelboin H, eds. *Carcinogenesis: Fundamental mechanisms and environmental effects*. Hingham, MA: D. Reidel Publishing Co, 1–12.
38. Weis LM. 1998. Bay or baylike regions of polycyclic aromatic hydrocarbons were potent inhibitors of gap junctional intercellular communication. *Environ Health Perspect* 106:17–22. www.atsdr.cdc.gov/csem/pah/docs/pah.pdf. „Toxicity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons| ATSDR-CSEM“.
39. Boughton B, Horvath A. Environmental assessment of used oil management methods. *Environ Sci Technol* 2004; 38: 353-8.
40. Rubber – Determination of aromaticity of oil by NMR spectroscopy. ISO document: ISO/TC 45/SC 3 N, 2011-05-16.
41. Rauckyte T, DJ Hargreaves, Pawlak Z. Determination of heavy metals and volatile aromatic compounds in used engine oils and sludges. *Fuel* 2006; 85: 481-5.

Polyaromatic Hydrocarbons in Used Motor Oils

Ján Cvengroš, Tibor Liptaj, Nad'a Pronayová

Faculty of Chemical and Food Technology Slovak Technical University

Radlinského 9, Bratislava, Slovakia

mail: cvejan01@gmail.com, tibor.liptaj@stuba.sk

e-

Abstract

Used motor oils (UMO) are hazardous wastes due particularly to the content of polyaromatic hydrocarbons (PAH)_accumulated in UMO primarily as a result of incomplete combustion of fuel. Thus UMO constitute exceptionally harmful contaminants polluting the environment. This statement had full validity in the latter half of the past century, authentically reflecting an issue that actually existed at that time. However, the progress in the field has substantially increased the quality of UMO so that it is now possible to consider whether the current UMO are or are not hazardous wastes. In this article, two methodologies were used for PAH content evaluation, the IP 346 method with permitted value of the main cancerogene benzo(a)pyrene (b(a)p) 0.005 %. and the methodology involving the use of ¹H NMR spectroscopy, where the proportion of bay hydrogens (Hbay) must not exceed 0.35 % of all the hydrogens present, respectively. 32 UMO samples were tested for PAH content and it was stated that every sample was well below the permitted limits. Also heavy metal content in selected samples

shows the levels order of magnitude lower than the maximum permitted values. This creates the possibility of energy utilization of UMO at the place of their obtaining without unnecessary legislation measures.

Key words: *used motor oil, polyaromatic hydrocarbons, IP 346, ^1H NMR spectroscopy, heavy metals, hazardous wastes*