

Stockholmská úmluva – pokus o globální řešení globálního problému

Česká republika jako smluvní strana Úmluvy Evropské hospodářské komise OSN o dálkovém znečišťování ovzduší přecházejícím hranice států se podpisem Protokolu o perzistentních organických polutantech v červnu roku 1998 (na základě usnesení vlády č. 440 ze dne 17.6.1998) připojila k mezinárodním aktivitám vedoucím k omezení těchto nebezpečných chemických látek. Vzhledem k významnosti a složitosti procesu omezení perzistentních organických polutantů se na základě rozhodnutí 19. zasedání Řídící rady Programu OSN pro životní prostředí (UNEP) č. 19/13 C ze dne 7. února 1997 začala připravovat mezinárodní úmluva, která by upravovala tuto otázku na globální úrovni.

Uvedeným rozhodnutím bylo uloženo výkonnému řediteli UNEP, aby ve spolupráci s příslušnými mezinárodními organizacemi připravil a na počátku roku 1998 svolal mezivládní vyjednávací výbor, který by měl mandát k přípravě mezinárodního právně závazného nástroje k implementaci mezinárodních opatření pro určité perzistentní organické polutanty. Od června 1998 do konce roku 2000 se uskutečnilo pět zasedání Mezivládního vyjednávacího výboru pro mezinárodní právně závazný nástroj na implementaci mezinárodních opatření pro určité perzistentní organické polutanty. Na všech pěti zasedáních se Česká republika aktivně podílela prostřednictvím delegáta Ministerstva životního prostředí. Výsledkem práce Výboru je předkládaná Úmluva, která bude 23. května 2001 otevřena k podpisu ve Stockholmu a poté od 24. května 2001 do 22. května 2002 v hlavním sídle Organizace spojených národů v New Yorku.

Cílem Úmluvy je ochrana lidského zdraví a životního prostředí před škodlivými vlivy perzistentních organických polutantů, a to s vědomím preventivních přístupů tak, jak jsou stanoveny v principu 15 Deklarace z Ria o životním prostředí a rozvoji. Za tímto účelem bude upravena výroba (zamýšlená i nezamýšlená), použití, dovoz a vývoz prozatím dvanácti vybraných perzistentních organických polutantů uvedených v přílohách Úmluvy. Pro případ zařazování dalších látek do příloh obsahuje Úmluva podrobný mechanismus, jak v této věci postupovat (článek 8 Úmluvy).

Dle článku 3 Úmluvy musí každá smluvní strana při zamýšlené výrobě a použití látek uvedených v Přílohách č. 1 a 2 (tabulka I a II) učinit opatření pro omezení nebo odstranění úniků těchto látek, přičemž jsou pro některé látky stanoveny specifické výjimky. Registrace specifických výjimek je upravena článkem 4 Úmluvy. Dle článku 6 Úmluvy musí smluvní strany učinit opatření rovněž k tomu, aby omezily nebo odstranily úniky látek uvedených v Přílohách 1 a 2 ze skladů rezervních zásob a odpadů. Článek 5 Úmluvy ukládá smluvním stranám, aby učinily opatření pro omezení nebo odstranění úniku látek uvedených v Příloze č. 3 (tabulka III) při nezamýšlené výrobě.

Úmluva upravuje rovněž výměnu informací týkajících se vybraných perzistentních organických polutantů a jejich alternativ mezi smluvními stranami, přístup veřejnosti k veřejným informacím, výchovu, výzkum, vývoj, monitoring a technickou pomoc v této oblasti.

Otázka vztahu Úmluvy k ostatním mezinárodním závazkům je řešena v preambuli Úmluvy, dle níž se smlouvy vztahující se k obchodu a životnímu prostředí mají vzájemně podporovat.

Podpisem předkládané Úmluvy potvrdí Česká republika, která již dříve ratifikovala Úmluvu o kontrole pohybu nebezpečných odpadů přes hranice států a jejich zneškodňování (Basilejskou úmluvu), Úmluvu o postupu předchozího souhlasu v mezinárodním obchodu s některými nebezpečnými chemickými látkami a přípravky na ochranu rostlin a která v letošním roce připravuje ratifikaci Protokolu o perzistentních organických polutantech k Úmluvě o dálkovém znečišťování ovzduší přecházejícím hranice států, svůj zájem podílet se na mezinárodně koordinovaném úsilí o ochranu životního prostředí a lidského zdraví před účinky perzistentních organických polutantů.

Podmínky k naplňování Úmluvy jsou ve stávající české legislativě zajištěny zákonem č. 157/1998 Sb., o chemických látkách a chemických přípravcích a o změně některých dalších zákonů, ve znění pozdějších předpisů, a jeho prováděcími předpisy, zejména vyhláškou Ministerstva životního prostředí č. 390/2000 Sb. a dále zákonem č. 125/1997 Sb., o odpadech. Úmluva má dále oporu v připravované nové environmentální legislativě v oblasti ochrany ovzduší a v připravovaném zákoně o integrované prevenci a omezení znečištění a integrovaném registru znečišťování a o změně některých souvisejících zákonů.

Ekonomické dopady a personální a finanční nároky provádění Úmluvy v České republice budou pokryty náklady na implementaci zákona č. 157/1998 Sb. ve znění pozdějších předpisů. Dále budou zohledněny v rámci příslušných rozpočtových kapitol Ministerstva životního prostředí a Ministerstva průmyslu a obchodu. Každá smluvní strana se dle článku 13 Úmluvy zavazuje zajistit v rámci svých možností a v souladu se svými národními plány, prioritami a programy finanční podporu pro dosažení cílů Úmluvy. Rozvinuté země, jež jsou smluvní stranou Úmluvy, mají zajistit nové a dodatečné finanční zdroje, aby umožnily rozvojem zemím a zemím s přechodnou ekonomikou, které jsou smluvními stranami Úmluvy, plně se vyrovnat s odsouhlasenými vzrůstajícími náklady realizačních opatření pro splnění závazků v rámci Úmluvy. Ostatní smluvní strany mohou zajišťovat tyto zdroje na základě dobrovolnosti v souladu se svými možnostmi. Mechanismus financování bude podrobněji upraven směrnicí, která má být přijata na prvním zasedání konference smluvních stran. Předpokládaný počáteční roční rozpočet Úmluvy je 3,5 mil. USD. Členský příspěvek ČR po vstupu Úmluvy v platnost bude pravděpodobně činit 3000 USD (v závislosti na počtu smluvních stran). V období mezi vstupem Úmluvy v platnost (podmínkou je uložení padesáté ratifikační listiny) a prvním zasedáním konference smluvních stran má být hlavním subjektem pověřeným provozováním finančního mechanismu Globální fond pro životní prostředí (GEF). Úkoly, jež vyplnou pro Českou republiku z vlastní realizace Úmluvy, bude zajišťovat Ministerstvo životního prostředí ve spolupráci s Ministerstvem prů-

Tabulka I
Příloha č. 1

Chemikálie	Činnost	Specifická výjimka
Aldrin* CAS: 309-00-2	výroba použití	žádná
Chlordane* CAS: 57-74-9	výroba použití	pokud povolena smluvním stranám uvedeným v seznamu (viz text Úmluvy – str. 43–45) místní ekto-parazitoid, insekticid, termiticid, termiticid ve stavbách a v hrázích, termiticidy v komunikacích, přídatné látky (aditiva) v překlíčkářských lepidlech
Dieldrin* CAS: 60-57-1	výroba použití	žádná v zemědělských provozech
Endrin* CAS: 72-20-8	výroba použití	žádná
Heptachlor* CAS: 76-44-8	výroba použití	žádná termiticid, termiticid v konstrukcích domů, termiticid (podzemní), úprava, zpracování dřeva, při použití v podzemních kabelových kobkách
Hexachlorbenzen* CAS: 118-74-1	výroba použití	pokud povolena smluvním stranám uvedeným v seznamu (viz text Úmluvy – str. 43–45) meziprodukt, rozpouštědlo v pesticidu, v dočasně uzavřeném místně omezeném systému
Mirex* CAS: 2385-85-5	výroba použití	pokud povolena smluvním stranám uvedeným v seznamu (viz text Úmluvy – str. 43–45) termiticid
Toxaphen* CAS: 8001-35-2	výroba použití	žádná žádné
Polychlorované bifenyly (PCB)*	výroba použití	žádná výrobky používané podle ustanovení části II Přílohy A Úmluvy

Tabulka II
Příloha č. 2

Chemikálie	Činnost	Přijatelný účel nebo specifická výjimka
DDT (1,1,1-trichloro- -2,2-bis(4-chlorfenyl) ethan CAS: 50-29-3	výroba užití	přijatelný účel: použití při zvládnání biologických přenašečů chorob ve shodě s částí II Přílohy B Úmluvy specifické výjimky: meziprodukt při výrobě dikofolu, meziprodukt přijatelný účel: zvládnání biologických přenašečů chorob ve shodě s částí II Přílohy B Úmluvy specifické výjimky: výroba dikofolu, meziprodukt

Tabulka III
Příloha č. 3

Chemikálie:

- Polychlorované dibenzo-p-dioxiny a dibenzofurany (PCDD/PCDF)
- Hexachlorbenzen (HCB) (CAS: 118-74-1)
- Polychlorované bifenyly (PCB)

myslu a obchodu. Funkci národního střediska pro výměnu informací ve smyslu odstavce 3 článku 9 Úmluvy bude plnit odbor environmentálních rizik Ministerstva životního prostředí.

Předkládaná Úmluva patří do kategorie mezinárodních smluv, k jejichž provedení je třeba zákona (tj. zákona č. 157/1998 Sb., o chemických látkách a chemických přípravcích, ve znění pozdějších předpisů, a zákona č. 125/1997 Sb., o odpadech; připravovaného zákona o ochraně ovzduší, ozónové vrstvy a klimatického systému Země a připravovaného zákona o integrované prevenci a omezování znečištění a integrova-

ném registru znečišťování a o změně některých souvisejících zákonů). Proto ve smyslu čl. 49 odst. 2 Ústavy vyžaduje souhlas Parlamentu České republiky. V souladu s čl. 2 odstavcem 2a Směrnice vlády ČR pro sjednávání, vnitrostátní projednávání, provádění a vypovídání mezinárodních smluv, schválené usnesením ze dne 16. června 1993 č. 328 se jedná o prezidentskou úmluvu s potřebou souhlasu Parlamentu České republiky.

Tato stručná informace je připravována bezprostředně před odjezdem na diplomatickou konferenci a právě v den, kdy je návrh Úmluvy projednáván vládou ČR. Pevně doufám, že až ji čtenář dostane do rukou, bude už ČR jednou ze signatářských zemí a v plném proudu bude i ratifikační proces. Pro chemickou obec snad nebude nezajímavá informace o dalším postupu tohoto globálního procesu.

Karel Bláha,
ředitel odboru environmentálních rizik,
Ministerstvo životního prostředí ČR

PŘEHLED METOD STANOVENÍ NEIONTOVÝCH TENZIDŮ V POVRCHOVÝCH A ODPADNÍCH VODÁCH

JANA JANDOVÁ a PETR SCHEJBAL

Ústav technologie vody a prostředí, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6
e-mail: jana.jandova@vscht.cz, petr.schejbal@vscht.cz

Došlo dne 2.V.2001

Klíčová slova: neiontové tenzidy, ethoxylované uhlovodíky, BiAS, CTAS

Obsah

1. Úvod
2. Skupinové metody
 - 2.1. Titrační metody
 - 2.2. Fotometrické metody
 - 2.2.1. Absorpční spektrofotometrie s tetrathiokyanatokobaltnatanem amonným
 - 2.2.2. Metody založené na srážení tetrajodobismutitanem draselným
 - 2.3. Polarografie
 - 2.4. Elektroforéza
 - 2.5. Nespecifické metody
3. Chromatografické metody
 - 3.1. Plynová chromatografie
 - 3.2. Kapalinová chromatografie
 - 3.3. Chromatografie s mobilní fází v nadkritickém stavu
 - 3.4. Rovinná (planární) chromatografie
4. Metody stanovení struktury tenzidů
 - 4.1. Infračervená spektroskopie
 - 4.2. Nukleární magnetická rezonance
5. Závěr

1. Úvod

Neiontové a neiontové tenzidy jsou běžnou součástí detergentů. Nejvíce používaným typem neiontových tenzidů jsou tenzidy s oligo(oxyethylenovým) řetězcem. Po použití v domácnostech a průmyslu vstupují tyto látky do odpadních vod. Navzdory čištění odpadních vod a biologické rozložitelnosti dnes používaných typů tenzidů se mohou dostat i do vod povrchových a zde nepříznivě ovlivnit kyslíkový režim (omezení přestupu kyslíku do vody) a toxicky působit na vodní organismy. Sledování koncentrací tenzidů v přírodním prostředí vyžaduje analytickou metodu, která umožní specifické a citlivé stanovení jejich obsahu.

Ve vodách se běžně sledují koncentrace tenzidů aniontových (AT), zatímco ostatní druhy zůstávají opomíjeny. Pro sumární stanovení kationtových tenzidů (KT) se uvádějí nejčastěji dvě spektrofotometrické metody – s bromfenolovou nebo disulfínovou modří¹. Obě metody však podléhají ruši-

vým vlivům a jejich užití není příliš rozšířeno. Koncentrace KT v odpadních vodách nebývá vysoká, a proto se jejich stanovení nevěnuje taková pozornost. Pro stanovení AT se používá metoda s methylenovou modří podle aktuální ISO normy², případně podle dříve užívaného postupu¹. Tato metoda má dobrou reprodukovatelnost a postihuje řádově desítky mg·l⁻¹, což jsou běžné hodnoty AT ve vodách³. Vzhledem k rostoucí spotřebě neiontových tenzidů (NT) vzrůstá i jejich koncentrace v odpadních a povrchových vodách. Tato studie se věnuje různým postupům jejich stanovení.

V literatuře je popsána řada analytických metod skupinového stanovení neiontových tenzidů, většina z nich je založena na vlastnostech poly(oxyethylen)ového (poly(oxal-kylen)ového) řetězce. Probíhající reakce však nejsou zcela specifické; stejnou reakci vykazují kationtové tenzidy, třísliviny, alkaloidy, látky bílkovinného charakteru – u těch se pozitivní reakce projevuje nejvýznamněji. Je tedy zřejmé, že metody stanovení neiontových tenzidů nelze použít bez předcházející separace. Byly vyvinuty postupy extrakční, subla- tační, chromatografické, pro potlačení vlivu ostatních druhů tenzidů se používají iontoměniče.

Ke stanovení jednotlivých oligomerů neiontových tenzidů se nejčastěji používají chromatografické metody.

2. Skupinové metody

Neiontové tenzidy se stanovují jako skupina a jejich obsah se vyjadřuje jako koncentrace zvoleného standardního tenzidu. Tyto metody mají však několik omezení:

- nízké koncentrace stanovovaných sloučenin, přítomnost interferujících látek – nutná separace tenzidů ze vzorku, kdy dojde i k jejich zkoncentrování,
- nízká citlivost metod vůči málo ethoxylovaným tenzidům (počet molů ethylenoxidu menší než 3),
- neposkytují informace o struktuře a délce hydrofobních a hydrofilních řetězců analyzovaných sloučenin.

Naprostá většina těchto postupů je založena na reakci hydrofilního poly(oxyethylen)ového řetězce, kdy etherově vázané atomy kyslíku reagují za daných podmínek jako polyoxoniové sloučeniny, které v kyselém prostředí vystupují jako zásady. Dochází k protonaci atomu kyslíku ve vazbě $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ za tvorby oxoniové soli, jež podléhá nukleofilní substituci vhodným aniontem za vzniku komplexní sloučeniny. Polyoxoniové vazby však tvoří jen některé oxyethylenové skupiny a jejich počet se udává tzv. stupněm oxoniace. Jedna oxoniová skupina připadá asi na 3 oxyethylenové jednotky⁴. Proto citlivost reakcí založených na tomto principu vzrůstá úměrně s délkou poly(oxyethylen)ového řetězce⁵. Stanovit nelze adukty, jejichž hydrofilní řetězec má méně než 3 oxyethylenové skupiny.

Pro tvorbu polyoxoniové struktury je nutná přítomnost elektrolytu a volné kyseliny. Jako kyselina se obvykle používá HCl, lze však použít H₂SO₄, HNO₃, HClO₄, H₃PO₄ nebo i kyseliny organické (např. benzoová, ftalová, octová, mra- venčí, salicylová). Jako oxoniační elektrolyt působí kromě

často používaného BaCl_2 také řada jiných sloučenin, např. NaCl , NaF , Na_2SO_4 , octan sodný, NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a do určité míry též aniontové tenzidy⁶.

Podle Crosse⁴ se k vlastnímu srážení používají heteropolykyseliny (kyselina wolframatofosforečná, molybdatofosforečná, wolframatokřemičitá), kyanoželeznatan draselný, tetrafenylboritan sodný, jodobismutitan draselný, jodortufnatan draselný, tetrathiokyanatokobaltnatan amonný aj. Existují také sloučeniny, které jednak převádějí polyethylenglykoly na příslušné polyoxoniové sloučeniny a současně působí jako srážecí anionty (kyselina trichloroctová, jodobismutitan draselný, fenoláty, trijodid draselný, tribromid draselný)⁶.

Vzniklý komplex se izoluje z roztoku a různým způsobem se stanoví obsah příslušného kovu. Mezi první metody stanovení oxyethylenátů patří gravimetrie, kdy byla vážena zfiltrovaná sráženina wolframatokřemičitanu s polyethylenglykolem⁴.

2.1. Titrací metody

Neiontové tenzidy lze stanovit titrací s tetrakis(4-fluorofenyl)borátem⁷. Ovšem v přítomnosti aniontových tenzidů nelze stanovit obsah tenzidů neiontových, protože ion kovu tvoří iontový pár s aniontovým tenzidem. Zde se potom využívá dvoufázové titrace, kdy neiontové tenzidy přestupují do dichlorethanu, zatímco aniontové tenzidy zůstávají ve vodné fázi. Barevný přechod indikátoru (Victoria Blue), který probíhá v organické fázi, není však příliš ostrý.

Neostrý barevný přechod u titrace lze vyřešit použitím jiné indikace bodu ekvivalence, nejčastěji se používá potenciometrická titrace neiontových tenzidů, založená na tvorbě komplexů mezi tenzidem a dvojmocným kationtem (např. Ba^{2+} nebo Ca^{2+}), jehož koncentrace je sledována selektivními elektrodami. Například Turmine a spol.⁸ titrovali oxyethylenové neiontové tenzidy kationtovým tenzidem (dodecyltrimethylamoniovou solí – DTA^+) s pomocí DTA^+ selektivní elektrody (tvořena PVC membránou, nosičem je dodecyltrimethylamoniumtetrafenylborátová sůl) spojené s Br^- selektivní elektrodou. Titrace je založena na chování směsných micel a na interakcích mezi neiontovými a iontovými tenzidy. Základem procesu je udržování konstantního chemického potenciálu titračního činidla, protože potom se nemění složení micel a koncentrace volných tenzidů.

Neiontové tenzidy, konkrétně nonylfenylethoxyláty s 8 jednotkami EO, je také možné stanovovat potenciometrickou titrací s tetrafenylborátem sodným s pomocí tenzidové elektrody⁹. Nonylfenylethoxylát tvoří za přítomnosti chloridu barnatého s titračním činidlem sráženinu.

Potenciometricky indikoval bod ekvivalence i Wickbold¹⁰ při titraci neiontových tenzidů pyrrolidinem dithiokarbamátu (viz dále Metody založené na srážení tetrajodobismutitanem draselným).

2.2. Fotometrické metody

Velmi častým způsobem stanovení vzniklého komplexu je měření intenzity jeho zabarvení nebo zákalu. Např. polyethylenglykoly a jejich deriváty, vysrážené kyselinou molybdatofosforečnou za přítomnosti BaCl_2 , se rozpustí v koncentrované kyselině sírové a po zředění a neutralizaci se určuje obsah molybdenu kolorimetrickou metodou s použitím fenyldiazinsulfátu¹¹. Stevenson¹² určoval obsah molybdenu také kolo-

rimetricky, avšak s rhodanidem amonným a chloridem cínatým. Pokud se tenzidy sráží kyselinou wolframatofosforečnou v přebytku vápníku, lze v izolované sráženině spektrofotometricky stanovit obsah wolframu po reakci s hydrochinonem v prostředí koncentrované kyseliny sírové¹³.

Výše uvedené metody patří spíše historii, dnes se používají především metody se srážením tetrathiokyanatokobaltnatanem amonným nebo tetrajodobismutitanem draselným.

2.2.1. Absorpční spektrofotometrie s tetrathiokyanatokobaltnatanem amonným

Jako srážecí činidlo se používá thiokyanatan amonný a dusičnan kobaltnatý, které spolu s poly(oxyethylen)ovými sloučeninami vytvářejí modré komplexy (jako oxoniační kation působí amonné ionty a vzniklá polyoxoniová sloučenina reaguje s aniontem $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$). Vzniklé sloučeniny jsou extrahovatelné do organického rozpouštědla a zde měřeny spektrofotometricky.

Brown a Hayes¹⁴ extrahovali vysrážené tenzidy do chloroformu, intenzitu modrého zabarvení měřili spektrofotometricky ve viditelné (620 nm) a ultrafialové (318,5 nm) oblasti spektra. Tito autoři došli k závěrům, že tato metoda má několik nevýhod:

- je málo citlivá (minimální stanovitelná koncentrace $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$),
- vybarvování závisí na teplotě,
- vyžaduje vícenásobnou extrakci,
- je nutno pracovat s přebytkem činidla.

Greff a spol.¹⁵ vzniklý komplex extrahovali do benzenu a hodnotu absorbance měřili v ultrafialové oblasti spektra (318 nm), čímž dosáhli zvýšení citlivosti metody bez předcházející separace (možnost stanovení řádově jednotek $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$).

Morgan¹⁶ odpařil benzenový extrakt do sucha, a potom kolorimetricky nitroso-R-solí stanovil množství Co.

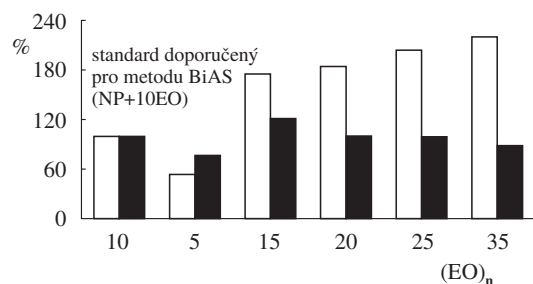
Pitter a Šulcová-Banovičová¹⁷ vzniklý komplex extrahovali do 1,2-dichlorethanu. Upozorňují však na nízkou citlivost této metody, pokud je měření prováděno ve viditelné oblasti spektra (620 nm); citlivost je mnohonásobně vyšší při měření absorbance v UV oblasti při 318 nm.

Tento princip stanovení je dnes uváděn v amerických standardních metodách pro analýzu vod¹⁸ jako metoda CTAS. Látky označované jako CTAS (Cobalt Thiocyanate Active Substances) jsou ty, které reagují s vodným roztokem thiokyanatokobaltnatanu. Modrý komplex je zde extrahován do dichlormethanu a absorbance je měřena ve viditelné části spektra (620 nm). Tímto způsobem Schmitt a spol.¹⁹ stanovovali ethoxyláty alkoholu v odpadních vodách. Před vlastním měřením absorbance organickou fází odstředili a případného zákalu se zbavili zahřáním zkumavky v ruce nebo lampou.

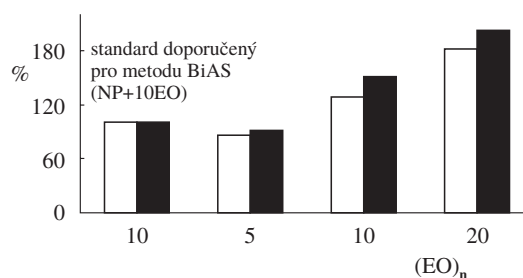
2.2.2. Metody založené na srážení tetrajodobismutitanem draselným

Při reakci neiontových tenzidů s aniontem BiI_4^- vznikají žluté málo rozpustné komplexní sloučeniny, jejichž koloidní roztok lze turbidimetricky vyhodnotit. Jako elektrolyt se zde používá chlorid vápenatý²⁰.

Jiné postupy využívají srážení neiontových tenzidů tzv. Dragendorffovým činidlem ($\text{KBiI}_4 + \text{BaCl}_2 + \text{CH}_3\text{COOH}$). Vzniklá sráženina se oddělí, obsažený bismut se stanoví analyticky; jeho koncentrace je ekvivalentní koncentraci neiontových tenzidů.



Obr. 1. Odezva jednotlivých aduktů nonylfenolu (NP) s ethylenoxidem na metodu CTAS a BiAS (vyjádřeno jako % vzhledem ke směrnici doporučeného standardu), n = průměrný počet molů ethylenoxidu, ■ CTAS, □ BiAS



Obr. 2. Odezva jednotlivých aduktů mastného alkoholu C12-15 s ethylenoxidem na metodu CTAS a BiAS (vyjádřeno jako % vzhledem ke směrnici doporučeného standardu), n = průměrný počet molů ethylenoxidu, ■ CTAS, □ BiAS

Bürgerova metoda²¹ zahrnuje prvotní extrakci neiontových tenzidů do butanonu, která zanechává všechny polyglykoly ve vodné fázi. Citlivost metody je srovnatelná s CTAS metodou.

Wickbold¹⁰ Bürgerovu metodu modifikoval zavedením extrakce z vodného roztoku HCl s *n*-butanonem, aby separoval ethoxyláty od polyglykolů a množství sraženiny jodidu bismutitého měřil kolorimetrickou reakcí bismutu s pyrrolidinem dithiokarbamátu. Dalšími pokusy Wickbold vyvinul metodu obecně známou jako Wickboldova metoda²², kde klíčovými operacemi jsou zakoncentrování tenzidů v ethylacetátu, srážení Dragendorffovým činidlem a potenciometrická titrace bismutu obsaženého ve sraženině roztokem pyrrolidinu-1-yl dithiokarboxylanu sodného (po rozpuštění sraženiny ve vinanu amonném). Tato metoda je také známá jako metoda BiAS (Bismuth Active Substances).

Z tohoto postupu vychází i norma ČSN ISO 7875-2 (cit.²³) pro stanovení neiontových tenzidů. Alternativními metodami konkrétně stanovení iontů bismutu jsou atomová absorpční spektrometrie a spektrofotometrie v ultrafialové oblasti spektra.

2.3. Polarografie

Polarografickou metodou lze detegovat tenzidy jako skupinu, protože se shromažďují na rozhraní voda–rtuť rtuťových kapek v polarografu s výslednými změnami v elektrických vlastnostech. Odezva je závislá spíše na hmotnostní koncentraci než na molekulární, bez ohledu na to, jestli se jedná o tenzidy aniontové, kationtové nebo neiontové. Ačkoli tenzidy nereagují na klasickou polarografickou reakci, mohou být převedeny na redukční deriváty, např. nitratací analytického vzorku²⁴.

V Polsku je rozšířena modifikace kombinující princip metody BiAS s nepřímým tenzometrickým stanovením tenzidů²⁵. U první metody – nepřímá tenzometrická metoda (Indirect Tensammetric Method – ITM) je analyzovaný vzorek extrahován do ethylacetátu, poté je extrakt (nebo častěji jeho podíl) odpařen a zbytek rozpuštěn v 1,5 ml ethylacetátu a v nosném elektrolytu. Nakonec je měřen tenzometrický pík ethylacetátu. Tato metoda je jednoduchá, citlivá, selektivní, avšak je rušena přítomností chlorofylu.

Druhá kombinovaná metoda BiAS – ITM zahrnuje stejně jako první separaci tenzidů do ethylacetátu. Tenzidy jsou poté vysráženy Dragendorffovým činidlem a nakonec stanoveny v rozpuštěné sraženině ITM technikou. Tento postup je náročnější na čas, na druhou stranu je citlivější a není rušen přítomností chlorofylu.

2.4. Elektroforéza

Molekuly nebo komplexy s nábojem mohou být separovány od ostatních migrací pod vlivem elektrického pole. Tři třídy tenzidů jsou separovány jedna od druhé: aniontové tenzidy se pohybují směrem k zápornému pólu, kationtové ke kladnému a neiontové se nepohybují²⁴. Složitost směsí neiontových tenzidů a to, že jsou bez náboje, vede ale k nedostatečnému rozlišení píků a vysokým detekčním limitům²⁶.

2.5. Nеспецифické metody

Ne vždy je k dispozici specifická analytická metoda ke stanovení obsahu tenzidů či k určení typu tenzidu. Většinou jde o sledování biologického rozkladu tenzidů a jejich meziproduktů. Zde je možno využít metody měření změn vlastností roztoku či měření obsahu organických látek. V prvním případě jde např. o měření povrchového napětí²⁴, ve druhém případě lze sledovat chemickou spotřebu kyslíku nebo celkový organický uhlík. Biologické metody stanovení obsahu organických látek spočívají především v biochemické spotřebě kyslíku či v různých respirometrických metodách.

3. Chromatografické metody

3.1. Plynová chromatografie

Plynová chromatografie (GC) je účinná technika, která je však limitována nárokem na dostatečnou těkavost analyzovaných sloučenin a značným překryvem píků odlišných homologů a oligomerů. Těkavost ethoxylovaných neiontových tenzidů je na hranici hodnot potřebných pro GC. Neiontové tenzidy s nízkým stupněm ethoxylace lze tedy přímo stanovit, vysoce ethoxylované musejí být předem derivatizovány a tak převedeny na těkavější sloučeniny – např. acetáty²⁷, trimethylsilyl deriváty^{28,29}, methylestery³⁰.

Detekce se provádí nejčastěji plamenově ionizačním detektorem^{31,32}, vzrůstá také využití hmotnostní spektrometrie^{26,33} (GC/MS). Např. při stanovení alkylypoly(ethylenglykolu)³⁴ (APOEG) šlo konkrétně o použití skleněné kapilární kolony s imobilizovanou stacionární fází. Jako nosný plyn bylo použito helium.

Další možností stanovení neiontových ethoxylátů metodou GC je rozštěpení jejich molekuly většinou pomocí HBr.

Vzniklé reakční produkty (alkylbromidy) jsou separovány nezávisle na délce oligo(oxyethylen)ového řetězce. Detekce se provádí buď plamenově ionizačním detektorem, nebo detektorem elektronového záhytu³⁵.

3.2. Kapalinová chromatografie

Kapalinová chromatografie (LC) dává přímou informaci o rozložení délek řetězců neiontových tenzidů. Výhoda chromatografie také spočívá v tom, že dokáže zakoncentrovat sledované složky a díky programovatelnému složení eluentu lze od sebe jednotlivé složky také separovat. Např. lineární alkylbenzensulfonany (LAS) lze oddělit od nonylfenylethoxylátů (NPEO) na koloně naplněné GCB (Grafitized Carbon Black) materiálem; NPEO se potom vymyjí směsí fosfátového pufru (pH 6,5) s tetraethylamoniumchloridem a methanolem³⁶.

Velmi rozšířeným chromatografickým způsobem stanovení neiontových tenzidů je vysokoúčinná kapalinová chromatografie^{37–43} (HPLC). V této proceduře se používají užší kolony, jemnější média, přesné vysokotlaké pumpy programovatelné na kontinuální a regulovanou změnu složení eluentu, detektory a zapisovače pro okamžité sledování vymývací kapaliny vystupující z kolony. Nejběžněji používané detektory využívají takových vlastností jako je index lomu, UV absorpance nebo fluorescence vystupujícího proudu. Jejich nevýhodou je to, že refraktometrický detektor je sice univerzální, ovšem málo citlivý; UV detektor se hodí pouze pro sloučeniny absorbující v UV oblasti spektra a fluorescenční detektor pro fluoreskující látky. Poslední dvě podmínky nesplňují molekuly ethoxylovaných mastných alkoholů, proto je třeba vnést do jejich struktury chromoforový kruh – např. reakcí s fenylisokyanátem³⁵ pro detekci v UV oblasti nebo s fluoreskujícím 1-naftylisokyanátem⁴⁴.

Stejně jako u plynné chromatografie se i v chromatografii kapalinové rozšiřuje její spojení s hmotnostním spektrometrem, který usnadňuje identifikaci jednotlivých oligomerů a homologů^{45–47}.

3.3. Chromatografie s mobilní fází v nadkritickém stavu

Chromatografie s mobilní fází v nadkritickém stavu (SFC) spojuje výhody HPLC a GC. K separaci analytů na běžné HPLC koloně se používá jako mobilní fáze plyn v nadkritickém stavu. Látky není třeba převádět na jiné deriváty; k detekci se využívá plamenově ionizační detektor²⁶.

3.4. Rovinná (planární) chromatografie

Postupy chromatografie na tenké vrstvě a historicky starší papírové chromatografie⁴⁸ jsou také užívané pro stanovování neiontových tenzidů, ačkoli vyhodnocování kvantity není zcela bez problémů. Vzorky jsou obvykle zakoncentrovány vhodným způsobem v rozpouštědle tak, aby se ukládaly na jednom konci chromatografického média, kde jsou vysušeny.

Na použité metodě tenkovrstvé chromatografie (TLC) závisí složení vyvíjecího činidla – např. směs ethylacetátu, kyseliny octové a vody⁴⁹, směs butanolu a vody nebo, směs chloroformu, methanolu a vody⁵⁰, směs chloroformu a methanolu⁵¹ atd., materiál desek – nejčastěji používaný silikagel^{49,52}, Al₂O₃ (cit.⁵¹) a způsob detekce (vizualizace skvrn) –

Dragendorffovo činidlo⁵⁴, páry jodu⁵¹, případně modernější techniky jako je např. autoradiografie⁵².

4. Metody stanovení struktury tenzidů

4.1. Infračervená spektroskopie

Tenzidy ve svých IR spektrech vykazují detaily, ze kterých může být odhadnuto množství přítomného alifatického a aromatického etherového kyslíku, hydroxylové a karboxylové skupiny⁴. Kvalitativní analýza se pak provádí srovnáním IR spekter izolovaných frakcí se spektry standardních sloučenin s ohledem na charakteristické vazby²⁶.

4.2. Nukleární magnetická rezonance

NMR je velmi vhodná metoda pro určování molekulární struktury nebo ke stanovení druhu funkčních skupin přítomných v daném systému. Avšak pro NMR je potřeba relativně vysoké množství analytu, proto se hodí spíše pro charakterizaci čistých sloučenin než pro analýzu přírodních vzorků⁵³.

5. Závěr

Jak je patrné z uvedeného přehledu analytických metod pro stanovení neiontových tenzidů ve vodách, není výběr vhodné metody pro konkrétní případ jednoduchý. Při výběru nelze také opomenout přítomnost rušivých látek v matici vzorku.

Vycházíme-li z platné ČSN ISO normy²³, pak bychom tuto skupinu látek měli stanovovat sumárně po reakci s Dragedorffovým činidlem. Jako standard je doporučen adukt nonylfenolu s 10 oxyethylenovými jednotkami. Tuto metodu jsme na našem pracovišti úspěšně zavedli, a to včetně separace a případného zakoncentrování tenzidů do ethylacetátu. Ověřili jsme možnost použití všech tří doporučených koncových stanovení iontů bismutu. Nejspolehlivější výsledky jsme získali měřením obsahu Bi atomovou absorpční spektrometrií. Sledovali jsme pomocí této metody obsah neiontových tenzidů na přítocích a odtocích vybraných čistíren odpadních vod⁵. Také jsme ověřili metodu CTAS, která poskytuje srovnatelné výsledky⁵.

Kromě metody je také důležité správně zvolit i srovnávací standard pro neiontové tenzidy jako skupinu. Obecně platí, že různé typy tenzidů reagují odlišně a současně se i odlišně projevují z hlediska fyzikálně-chemických vlastností sledovaného vzorku. Na obrázcích uvádíme pro srovnání odezvy standardních roztoků tenzidů s aromatickým a s alifatickým uhlíkovým řetězcem (použili jsme tenzidy z produkce slovenské společnosti CONDEA Sloveca, Nováky, dodávané pod obchodními názvy Slovafo 9xx a Slovasol 25xx, kde xx označuje příslušný počet EO jednotek v molekule) při použití různých metod stanovení neiontových tenzidů, konkrétně BiAS a CTAS, jak byly popsány ve vlastním textu. Z uvedených obrázků je patrné, že metoda CTAS je citlivá na alifatické i aromatické řetězce a v obou případech potvrzuje závislost odezvy použité metody na počet EO jednotek v molekule tenzidu, zatímco v případě použití metody BiAS u tenzidů s aromatickým řetězcem (konkrétně nonylfenolů) se tato závislost neprojevila.

V případě sledování koncentrace konkrétního tenzidu, stejně jako při charakterizaci produktů metabolismu těchto látek je však výhodnější použít některou z uvedených chromatografických metod.

LITERATURA

- Horáková M., Lischke P., Grünwald A.: *Chemické a fyzikální metody analýzy vod*. SNTL a ALFA, Praha 1989.
- ČSN ISO 7875 – 1: *Stanovení aniontových PAL methylenovou modří* (1996).
- Jandová J., Schejbal P.: *3rd International Conference of AČE ČR Wastewater '99*, Teplice 1999.
- Cross J.: *Nonionic Surfactant. Chemical Analysis*. Marcel Dekker, New York 1987.
- Jandová J., Schejbal P.: *XXXIII. Seminář o tenzidech a detergentech*, Seč 1999.
- Pitter P.: *Sborník VŠCHT Praha F12*. VŠCHT, Praha 1967.
- Tsubouchi M., Yamasaki N., Yanagisawa K.: *Anal. Chem.* 57, 783 (1985).
- Turmine M., Macé C., Millot F., Letellier P.: *Anal. Chem.* 71, 196 (1999).
- Metrohm: *Aplikační list Potentiometric Titration Application Note T-50*.
- Wickbold R.: *Tenside Det.* 9, 143 (1972).
- Shaffer C. B., Critchfield F. H.: *Anal. Chem.* 19, 32 (1947).
- Stevenson D. G.: *Analyst* 79, 504 (1954).
- Pitter P.: *Hydrochemia* 1968, 99.
- Brown E. G., Hayes T. J.: *Analyst* 80, 755 (1955).
- Greff R. A., Setzkorn E. A., Leslie W. D.: *J. Am. Oil Chem. Soc.* 42, 180 (1965).
- Morgan D. J.: *Analyst* 87, 233 (1962).
- Pitter P., Šulcová-Banovičová J.: *Sborník VŠCHT Praha F24*. VŠCHT, Praha 1981.
- AWWA, WEF, APHA: *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, 20. vyd. (1998).
- Schmitt T., M., Allen M. C., Brain D. K., Guin K. F., Lemmel D. E., Osburn Q. W.: *J. Am. Oil Chem. Soc.* 67, 103 (1990).
- Pitter P.: *Hydrochémia* 1973, 205.
- Bürger K.: *Z. Anal. Chem.* 196, 251 (1963).
- Wickbold R.: *Tenside Det.* 10, 148 (1973).
- ČSN ISO 7875–2: *Stanovení neiontových PAL Drogen-dorffovým činidlem* (1996).
- Swisher R. D.: *Surfactant Biodegradation*. Marcel Dekker, New York 1987.
- Wyrwas B., Szymanski A., Lukaszewski Z.: *Talanta* 47, 325 (1998).
- Thiele B., Günther K., Schwuger M. J.: *Tenside Surf. Det.* 36, 8 (1999).
- Komárek K., Pitthard V., Kostrubaničová E., Škvarenina S., Hoffmann J.: *J. Chromatogr.* 773, 219 (1997).
- Komárek K., Richter P., Hoffmann J.: *J. Chromatogr.* 800, 305 (1998).
- Peng C. T., Yang Z. C., Maltby D.: *J. Chromatogr.* 586, 113 (1994).
- Hušek P.: *J. Chromatogr.* 630, 429 (1993).
- Hušek P.: *J. Chromatogr.* 547, 307 (1991).
- Tulyupa F. M., Golovko N. V.: *Khim. Tekhnol. Vod.* 11, 723 (1989).
- Milyukin M. V.: *J. Water Chem. Technol.* 19, 6 (1997).
- Komárek K., Minář J., Škvarenina S.: *J. Chromatogr., A* 727, 131 (1996).
- Fendinger N. J., Begley W. M. M., Cavoy D. C., Eckhoff W. S.: *Environ. Sci. Technol.* 29, 856 (1995).
- Di Corcia A., Samperi R., Marcomini A.: *Environ. Sci. Technol.* 28(5), 850 (1994).
- Lux J. A., Schmitt M. A.: *Henkel – Referate* 33, 103 (1997).
- Heinig K., Vogt C., Werner G.: *J. Chromatogr., A* 745, 281 (1996).
- Fytianos K., Pegiadou S., Raikos N., Eleftheriadis I., Tsoukali H.: *Chemosphere* 35, 1423 (1997).
- Heinig K., Vogt C.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 359, 202 (1997).
- Jandera P., Holčápek M., Theodoridis G.: *J. Chromatogr., A* 813, 299 (1998).
- Heinig K., Vogt C., Werner G.: *Anal. Chem.* 70, 1885 (1998).
- Cretier G., Podevin C., Rocca J.-L.: *J. Chromatogr., A* 874, 305 (2000).
- Marcomini A., Pojana G., Patrolecco L., Capri S.: *Analysis* 26, 64 (1998).
- Shang D. Y., Ikonomou M. G., Macdonald R. W.: *J. Chromatogr., A* 849, 467 (1999).
- Takino M., Daishima S., Yamaguchi K.: *J. Chromatogr., A* 904, 65 (2000).
- Castillo M., Penuela G., Barceló D.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 369, 620 (2001).
- Ginn M. E., Church C. L., Harris J. C.: *Anal. Chem.* 33, 143 (1961).
- Popl M., Fänhnrich J.: *Analytická chemie životního prostředí*. VŠCHT, Praha 1995.
- Thoma K., Rombach R., Ullman E.: *Arch. Pharm.* 298, 19 (1965).
- Yudina N. M., Cherkasskii A. A.: *Zavod. Lab.* 40, 642 (1974).
- Tidswell E. C., Russell N. J., White G. F.: *Microbiology* 142, 1123 (1996).
- Sherrard K. B., Marriott P. J., Amiet R. G., McCormick M. J., Colton R., Millington K.: *Chemosphere* 33, 1921 (1996).

J. Jandová and P. Schejbal (*Department of Water Technology and Environmental Engineering, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Review on Methods of Determination of Nonionic Surfactants in Surface and Waste Waters**

The review summarizes the literature and principles of analysis of nonionic surfactants in water matrices. The methods are arranged according to the principles and corresponding instrumentation. The recently used methods, BiAS and CTAS, and practical experience with them are described in more detail. For the determination of nonionic surfactant concentrations by the methods, the choice of a standard compound is of critical importance. The topic is discussed in detail.

ZPŮSOBY ODSTRAŇOVÁNÍ OXIDU DUSNÉHO Z ODPADNÍCH PLYNŮ PRŮMYSLŮVÝCH A SPALOVACÍCH PROCESŮ

BOHUMIL BERNAUER^a, MIROSLAV MARKVART^b,
LUCIE OBALOVÁ^c a PAVEL FOTT^d

^aVysoká škola chemicko-technologická, Ústav anorganické technologie, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^bÚstav anorganické chemie, Akademie věd České republiky, 250 68 Řež u Prahy, ^cKatedra fyzikální chemie, Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, tř. 17. listopadu, 708 33 Ostrava, ^dČeský hydrometeorologický ústav, Na Šabatce 17, 143 06 Praha 4, e-mail: Bohumil.Bernauer@vscht.cz, Lucie.Obalova@vsb.cz, fott@chmi.cz

Došlo dne 2.V.2001

Klíčová slova: oxid dusný, skleníkový efekt, zdroje oxidu dusného, odstraňování oxidu dusného

Obsah

1. Úvod
2. Zdroje oxidu dusného
 - 2.1. Spalovací procesy
 - 2.2. Mobilní zdroje
 - 2.3. Chemické procesy
3. Technologie snížení emisí oxidu dusného
4. Závěr

1. Úvod

Oxid dusný (N₂O, azoxid) byl dlouho považován za relativně neškodnou a nepříliš zajímavou látku s omezeným využitím v potravinářství, v medicíně a dále jako speciální oxidační činidlo, např. pro selektivní oxidaci benzenu na fenol¹⁶. Zcela byl však podceněn jako potenciální zdroj nezanedbatelných environmentálních problémů. V minulém desetiletí značně vzrostl zájem o tuto sloučeninu, když byl oxid dusný identifikován jako látka poškozující stratosférickou ozonovou vrstvu a zároveň byl zařazen do skupiny velmi stálých látek přispívajících ke vzniku skleníkového efektu. N₂O je chemicky relativně stálý, a proto se dostává až do stratosféry, kde je jedním ze zdrojů oxidu dusnatého (NO), vznikajícího podle rovnice:



Oxid dusnatý se podílí na rozkladu ozonu v dusíkovém cyklu rozpadu ozonu, kde působí jako katalyzátor:



Oxid dusný se vyskytuje v atmosféře v řádově nižších koncentracích než oxid uhličitý (koncentrace CO₂ je 356 ppmv, zatímco současná koncentrace N₂O je 310 ppbv), avšak jeho absorpční schopnost je více než 200x vyšší než u CO₂, má tedy vysoký potenciál skleníkového oteplování (GWP – Greenhouse Warming Potential). Hodnota GWP pro N₂O je 170 (cit.^{1,2}). Důležitá je také jeho dlouhá doba setrvání v atmosféře (odhad se pohybuje mezi 120–150 roky) a dále to, že spolu s methanem absorbuje infračervené záření v oblasti, kde není absorbováno molekulami CO₂ a H₂O. Odhaduje se, že celkový vliv N₂O je asi 6 % antropogenního příspěvku ke skleníkovému efektu^{2,3}.

Objasnění negativního vlivu N₂O na životní prostředí vedlo v posledním desetiletí k dlouhodobému sledování jeho koncentrace v atmosféře. Byl zjištěn růst koncentrace o 0,5–1,1 ppbv/rok při průměrné současné koncentraci asi 311 ppbv (cit.^{4,5}). Měření množství N₂O v polárních ledovcích ukázala, že tato současná koncentrace je nejvyšší za posledních 45 000 let. Od poslední doby ledové až do 19. století zůstávala koncentrace oxidu dusného konstantní. V 19. století došlo k porušení přirozené rovnováhy mezi celkovým přírůstkem a úbytkem N₂O. Předpokládá se, že toto zvýšení je způsobeno lidskou činností. Na základě analýzy experimentálních dat⁴ byl vytvořen jednoduchý matematický model vystihující přibližně změnu koncentrace N₂O v atmosféře:

$$\begin{aligned} \frac{dC}{dt} &= S(t) - k \cdot C \\ S(t) &= 1121,2t^3 - 6355,5t^2 - 12009,8t - 7563,3 \\ t' &= t/1000 \\ k &= 0,0083 \text{ rok}^{-1} \end{aligned} \quad (4)$$

kde C je koncentrace N₂O v zemské atmosféře (ppbv), t čas v rocích, $S(t)$ empirická funkce vystihující závislost emisí N₂O na čase. Počáteční hodnoty jsou

$$t_0 = 1850 \quad C = 275 \text{ ppbv N}_2\text{O} \quad (5)$$

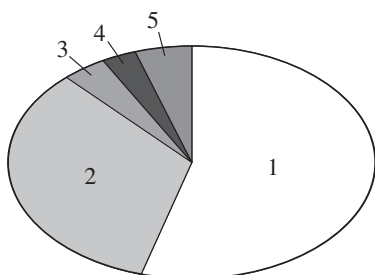
Podle posledních měření dochází k mírnému snížení přírůstků emisí N₂O, a proto výsledky získané z výše uvedeného matematického modelu, který předpovídá koncentraci N₂O v roce 2020 v okolí 320 ppbv, se zdají nadhodnocené. Na tomto snížení koncentrace N₂O se s největší pravděpodobností podílejí procesy jeho odstraňování z některých zdrojů.

Ke stabilizaci současné koncentrace N₂O na hodnotě 310 ppb je nutná 70–80 % redukce emisí způsobených člověkem. Odstranění či alespoň snížení emisí oxidu dusného se tak stává jedním z důležitých úkolů v ochraně životního prostředí. Uvedené skutečnosti vedly k rozsáhlým měřením na různých částech země a ke snaze o základní inventarizaci zdrojů N₂O.

Tabulka I
Antropogenní zdroje oxidu dusného⁶⁻⁸

Zdroj	Emise N ₂ O [kt/rok]	Koncentrace N ₂ O v emisích	Počet lokálních zdrojů	Procentický podíl antropogenních zdrojů
Výroba kyseliny adipové	370–550	30–50 % mol	23	5–8
Výroba kyseliny dusičné a kaprolaktamu	280–370	300–3000 ppm	255	4–8
Výroba glyoxalu	100	–	–	–
Hnojiva	1000–2200	–	–	4–45
Spalovací procesy stacionární	190–520	–	>1000	4–10
Spalovací procesy mobilní	400–850	–	>2×10 ⁸	4–15
Spalování biomasy	500–1000	–	–	10–20
FCC ^a	?	–	–	–
Spalovny	?	–	–	–
Ostatní chemické procesy	?	–	–	–

^a Fluid Catalytic Cracking – Fluidní katalytické krakování těžkých frakcí ropy



Obr. 1. Celkové emise N₂O odhadované v roce 1994 (cit.³); 1 – přírodní zdroje (55 %), 2 – zemědělství (34 %), 3 – spalování biomasy (4 %), 4 – průmysl (2 %), 5 – energetika (5 %)

Z uvedeného vyplývá, že je nejvýše potřebné cíleně zavádět opatření ke snížení emisí této látky. Proto je také vývoji a aplikaci procesů vedoucích ke snížení emisí N₂O věnována ve světě značná pozornost, i když emisní limity N₂O nejsou dosud odpovídajícími předpisy uzákoněny.

2. Zdroje oxidu dusného

Odhad celkového množství N₂O, které se ročně dostane do atmosféry, se pohybuje kolem 22 milionů tun⁵. Rozdělení zdrojů oxidu dusného je uvedeno na obr. 1. Antropogenní zdroje N₂O jsou odhadovány na 4,7–7,0 Mt/rok, což činí 30–40 % veškerých zdrojů. Souhrn odhadů antropogenních zdrojů je uveden v tabulce I. Z velkého rozptylu uvedených údajů vyplývá, že určení množství emitovaného N₂O je obtížné a snaha o zpřesnění dat je vyjádřena řadou deklarací, počínaje úmluvou UNFCCC (United Nations Framework Convention on Climate Change) z Rio de Janeiro v roce 1992. Byly proto formulovány zásady postupů pro odhady těchto údajů, které jsou pravidelně publikovány jako IPCC (International Panel on Climate Change) Guidelines For National Greenhouse Gas Inventories.

Oxid dusný antropogenního původu je emitován do ovzduší při spalování fosilních paliv, biomasy a odpadů a z ně-

kterých průmyslových procesů. Dále vzniká v zařízeních na snižování emisí NO_x – při provozu automobilových motorů s třicestnými katalyzátory, při selektivní nekatalytické redukci NO_x močovinou a amoniakem (SNCR – Selective Non Catalytic Reduction) a při selektivní katalytické redukci NO_x (SCR – Selective Catalytic Reduction). Emise N₂O lze tedy obecně očekávat v odpadních plynech z těch procesů, kde jsou přítomny i NO_x.

2.1. Spalovací procesy

Podíl stacionárních zdrojů výroby energie založených na spalování fosilních paliv na celkových ročních emisích oxidu dusného se v současnosti odhaduje na 5–10 % (cit.⁴⁹). U konvenčních tepelných zařízení, vybavených hořáky s pracovní teplotou nad 1000 °C (plynná a kapalná paliva; v případě uhlí práškové spalování), jsou emise N₂O obecně velmi nízké, neboť přímá syntéza N₂O (na rozdíl od oxidu dusnatého) ze vzdušného dusíku a kyslíku přispívá k celkové emisi N₂O jen malou měrou, jak o tom svědčí výpočet rovnovážné koncentrace N₂O (pro názornost i NO) ve spalinách zemního plynu, provedený metodou minimalizace celkové Gibbsovy energie systému (obr. 2). Uvádí se⁹, že při spalování zemního plynu činí běžné emise N₂O maximálně 2 ppm, u kapalných paliv max. 5 ppm.

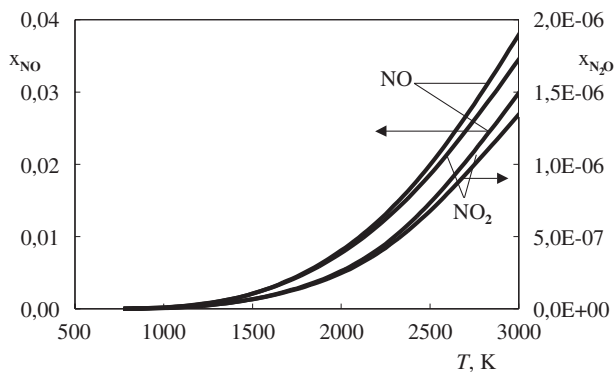
Za dominantní zdroj N₂O je proto považováno spalování tuhých paliv, hlavně uhlí, ve kterých jsou obsaženy látky s chemicky vázaným dusíkem (palivový dusík), které jsou následně v závislosti na podmínkách vedení procesu hoření ve větší či menší míře transformovány na N₂O. Emise oxidu dusného z různých technologií spalování uhlí jsou pak závislé hlavně na teplotě spalování, koncentraci kyslíku ve spalinách a zejména na druhu uhlí.

Nejsou-li k dispozici bližší charakteristiky zdroje emisí, je pro první přibližný odhad emitovaného množství N₂O doporučeno¹⁰ aplikovat emisní faktory uvedené v souhrnné tabulce II. V tabulce jsou uvedeny hodnoty emisních faktorů, používané v případech, kdy není možné stanovit je měřením nebo jiným exaktním způsobem.

Tabulka II
Hodnoty emisních faktorů N_2O v $kg N_2O/TJ$ (cit.¹⁰)

Palivo→ Obor↓	Uhlí ^a	Zemní plyn	Ropné frakce	Dřevo	Dřevěné uhlí	Biomasa, odpady
Energetika	1,4	0,1	0,6	4	4	4
Zprac. průmysl	1,4	0,1	0,6	4	4	4
Doprava						
letecká	–	–	2	–	–	–
pozemní	–	0,1	0,6 ^b	–	–	–
železniční	1,4	–	0,6	–	–	–
lodní	1,4	–	0,6	–	–	–
Ostatní						
obchod-administrativa	1,4	0,1	0,6	4	1	4
domácnost	1,4	0,1	0,6	4	1	4
zemědělství	1,4	0,1	0,6	4	1	4

^a Hnědé uhlí poskytuje méně N_2O než černé (bitumenické) uhlí. Měření ukazují, že hodnoty emisních faktorů z tepelných elektráren jsou velmi nízké. Emisní faktory z fluidních kotlů jsou přibližně desetkrát vyšší než z roštových kotlů, ^b převažují-li vozidla s třicestnými katalyzátory, může být emisní faktor vyšší. Emisní faktory pro dvoudobé motory jsou třikrát vyšší než pro čtyřdobé



Obr. 2. Rovnovážný obsah oxidů dusíku ve spalínách při spalování zemního plynu v závislosti na teplotě při 2 různých poměrech vzduch: zemní plyn; horní dvojice křivek odpovídá obsahu 6 % O_2 ve spalínách, dolní dvojice křivek obsahu 3 % O_2 ve spalínách, x = molární zlomek

2.2. Mobilní zdroje

Na rozdíl od normovaných škodlivin výfukových plynů ze spalovacích motorů (CO , uhlovodíky, NO_x), není N_2O považován za kritickou složku, a z toho důvodu neexistuje dostatek experimentálních dat potřebných pro přesné určení emisních faktorů N_2O z provozu silničních vozidel. Primární experimentální data jsou obtížně porovnatelná, neboť výsledné složení spalín je ovlivněno řadou faktorů, jejichž hodnoty nejsou vždy uváděny (detailní složení paliva, podmínky testu, stav katalyzátoru, aj.).

Mechanismus vzniku N_2O ve spalovacích motorech není dosud zcela vyjasněn¹¹. Ukazuje se však, že emise N_2O z vozidel vybavených třicestným katalyzátorem v průběhu prvních ujetých 20 000 km silně narůstají, a proto měření na nových automobilech neposkytuje správné výsledky¹². Tento fakt je v literatuře připisován interakci katalyticky účinné složky se sírou obsaženou v palivu^{6,12}.

Vzhledem k tomu, že emise N_2O z vozů vybavených třicestnými katalyzátory několikanásobně převyšují emise z vozů bez katalytické detoxikace výfukových plynů, zdá se být evidentní, že majoritním zdrojem N_2O ve výfukových plynech je katalytická redukce primárně vzniklého NO_x uhlovodíky a CO .

Automobily jsou dle metodiky IPCC děleny na lehké osobní s benzinovým motorem do hmotnosti 3855 kg (light-duty gasoline passenger cars), lehké nákladní s benzinovým motorem do hmotnosti 3855 kg (light-duty gasoline trucks), těžká nákladní vozidla s benzinovým motorem s hmotností vyšší než 3855 kg (heavy-duty gasoline vehicles), dále jsou obdobně rozdělena vozidla se vznětovými (dieselvými) motory a konečně to jsou dvoutaktní motory. Poněkud odlišně jsou charakterizovány třídy vozidel v evropské nomenklatuře (COPERT), např. osobní vozy jsou vymezeny hmotností max. 2500 kg.

Emisní faktory jsou vyhodnocovány nezávisle v USA (metodika US EPA Mobile 5) a v Evropě, i když doporučené metodiky jsou mnohdy založeny na stejných primárních zdrojích dat. Odhady emisí v Evropě jsou založeny na modelu COPERT II. Výpočty jsou založeny na těchto parametrech:

- celková spotřeba paliva,
- počty vozidel podle druhu vozidla,
- jízdní podmínky,
- emisní faktory,
- ostatní parametry.

Základní vzorec pro výpočet emisí z motoru v ustáleném chodu (hot emissions) je ve tvaru:

$$EMISE (g) = \text{emisní faktor (g/km)} \times \text{ujeté kilometry za rok (km)}$$

Emise ze studených startů jsou rovněž započteny do emisních faktorů. Faktor vyjadřující poměr emisí ze studeného startu a z ustáleného chodu motoru je použit pro výpočet emisí při jízdě odpovídající studenému motoru. Odhad počtu kilometrů připadajících na jízdu se studeným motorem je však zatím značně nepřesný.

Tabulka III
Emisní faktory^a N₂O ze spalovacích motorů

Benzinové motory	Neřízené	Řízené starší	Řízené	Katalyzátor	
				oxidační	třícestný
Čtyřdobé	0,001/0,04–0,06	0,002/0,07	0,002/0,08	0,002/0,08	0,02/0,8
Dvoudobé	0,001–0,002/ 0,05–0,007	–	–	–	–
Zážehové motory	–	–	0,004/0,2	–	–

^a Emisní faktor (g N₂O/MJ)/emisní faktor(g N₂O/kg paliva)

Tabulka IV
Emisní faktory (EF) N₂O používané v průmyslových zemích

Země, technologie	EF ^a
USA	2–9 ^b
Norsko	
– moderní integrované jednotky	< 2
– atmosférické	4–5
– středotlaké	6–7,5
Japonsko	2,2–5,7

^a [kg N₂O/t HNO₃], ^b vyšší hodnoty emisních faktorů byly zaznamenány u některých výroben bez NSCR, 80 % technologií v USA a Kanadě je vybaveno NSCR

V tabulce III jsou uvedeny přehledy emisních faktorů N₂O pro automobilovou dopravu, rozdělené podle typu motoru a úrovně katalytického odstraňování škodlivin z výfukových plynů. Údaje jsou dostupné pouze pro benzinové a dieselové motory, pro motory používající jako palivo LPG (Liquified Petroleum Gas), popř. methanol neexistují žádná data.

2.3. Chemické procesy

Z oblasti chemického průmyslu se jedná zejména o výrobní procesy, kde se používá jako oxidačního činidla kyseliny dusičné, případně kde dochází k oxidaci amoniaku a aminů.

Výroba kyseliny adipové

Kyselina adipová (HOOC–(CH₂)₄–COOH) je hlavní surovinou pro výrobu nylonu, změkčovadel a maziv. Její světová produkce je odhadována na 2 Mt (cit.¹³). Nejčastěji používaná technologie kyseliny adipové je založena na oxidaci cyklohexanu na směs cyklohexanolu a cyklohexanonu, která je oxidována kyselinou dusičnou na kyselinu adipovou.

Na 1 mol kyseliny adipové vzniká přibližně 1 mol oxidu dusného, tedy 0,3 kg N₂O/1 kg kyseliny adipové. Odpadní plyny tak obsahují 30–50 % N₂O a 0,7–1,0 % NO_x, což představuje 5–8 % z celkového množství antropogenních emisí oxidu dusného v roce 1990 (cit.¹⁴). Výrobci kyseliny adipové intenzivně spolupracují na vývoji procesů vedoucích ke snížení emisí N₂O, byla proto ustavena skupina předních světových výrobců kyseliny adipové (DuPont, BASF, Bayer,

Tabulka V
Souhrnné emisní faktory (EF) N₂O pro technologie HNO₃

Tlak [MPa]	Technologie DENOX	EF [kg N ₂ O/t]	Pozn.
0,1	–	9,05	–
0,1	SCR	9,2	η _{NO_x} ^a = 0,90
0,4	–	5,43	–
0,4	SCR	5,58	η _{NO_x} ^a = 0,90
0,4	NSCR	1,09	η _{N₂O} ^b = 0,80

^a η_{NO_x} – stupeň konverze NO_x v SCR, ^b η_{N₂O} – stupeň konverze N₂O v NSCR

Asahi, Rhône-Poulenc), která řešila zpracování odpadních plynů z této technologie^{15,16}.

Výroba kyseliny dusičné

Prvním stupněm výroby kyseliny dusičné je katalytické spalování vzduchoamoniakové směsi na Pt–Rh sítěch při teplotě cca 800 °C. 2–5 % z celkového množství přiváděného amoniaku je při tom neselektivně oxidováno na oxid dusný, případně až na dusík:



Oxid dusný prochází dalšími výrobními stupni, aniž by se absorboval a odchází v odpadních plynech. Selektivní katalytická redukce amoniakem nebo uhlovodíky (SCR – Selective Catalytic Reduction) někdy používaná pro snížení emisí NO_x může podle některých zdrojů¹⁷ snižovat i emise oxidu dusného, na druhé straně produkuje N₂O oxidací redukčního činidla (amoniaku). Oxid dusný je redukován rovněž při katalytickém odstraňování NO_x z koncových plynů totální redukcí (NSCR – Non Selective Catalytic Reduction). Výpočet množství produkovaného N₂O by měl být prováděn tak, aby vystihoval používané technologie odstraňování NO_x (SCR nebo NSCR).

Podle typu používané technologie jsou v jednotlivých zemích užívány emisní faktory N₂O uvedené v tabulce IV.

Emisní faktor N₂O z oxidace NH₃ je určen stupněm konverze NH₃ na N₂O. Při vysokoteplotní oxidaci na Pt–Rh sítěch

Tabulka VI

Roční emise N₂O v t N₂O z výroby HNO₃ v ČR v letech 1990–1998

Tlak [MPa]	DENOX	1990	1992	1993	1996	1997	1998
0,1	SCR	3165	2597	1987	2819	2941	3133
0,4	SCR	309	253	194	279	278	307
0,4	NSCR	148	121	93	140	124	149
Σ		3622	2971	2274	3238	3343	3589

závisí konverze NH₃ na N₂O na teplotě oxidace a mění se v rozmezí 2,5 % (800 °C) až 1,5 % (900 °C) (cit.¹⁹). Tato teplota je závislá na celkovém tlaku ve spalovací části, proto stupeň konverze NH₃ na N₂O závisí také tlaku a dalších parametrech oxidace NH₃. V tabulce V jsou uvedeny odhady souhrnných emisních faktorů (EF) podle tlaku ve spalovací části a použité denitrifikační technologie (DENOX).

Pro ilustraci uvádíme odhady emisí N₂O z výroby HNO₃ v ČR v letech 1990–1998.

Výroba glyoxalu

Glyoxal (ethandial) OHC–CHO se komerčně vyrábí více způsoby. Jedna z možností spočívá v oxidaci acetaldehydu kyselinou dusičnou při teplotě asi 40 °C. Maximální konverze acetaldehydu je cca 70 %, selektivita závisí na poměru koncentrací reaktantů. Odhad udává vznik 330 kg N₂O na 1 tunu vyrobeného glyoxalu⁷.

Výroba kaprolaktamu

Kaprolaktam NH(CH₂)₅CO je výchozí surovinou pro výrobu nylonu. Komerčně se používá více výrobních postupů. Jeden z možných způsobů je založen na fotochemicky inicializované přeměně cyklohexanu na cyklohexanon. Jedním z kroků tohoto výrobního postupu je spalování amoniaku, kde lze předpokládat vznik oxidu dusného obdobně jako v technologii kyseliny dusičné.

Výroba kyanovodíku

Jedním ze způsobů výroby HCN je Andrussowův proces amoxidace methanu na Pt–Rh katalytických sítích, používaný např. v ČR. Katalytický proces je do jisté míry analogický s oxidací NH₃ v technologii kyseliny dusičné, avšak druhý reakční krok probíhá v redukční atmosféře (redukce NO methanem), a tedy výsledné koncentrace N₂O v plynné fázi budou podstatně nižší než u samotné oxidace amoniaku. Kvalifikovaným odhadem byl stanoven emisní faktor N₂O na 2,26 kg N₂O na 1 t vyrobeného HCN.

3. Technologie pro snížení emisí oxidu dusného

Návrhy na snížení emisí N₂O vycházejí vždy z podmínek konkrétního procesu a závisí především na parametrech a slo-

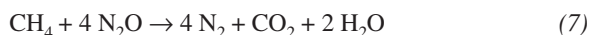
žení odpadních plynů. V zásadě lze volit mezi zásahem do technologie vlastního procesu potlačit vznik oxidu dusného, což bývá většinou obtížné a v řadě případů i z principiálních důvodů nemožné, nebo zařadit do stávající výrobní linky dodatkové zařízení na likvidaci vzniklého N₂O (řešení end-of-pipe).

Druhá z uvedených možností byla rozpracována v řadě variant zejména v souvislosti s řešením emisí N₂O z výroby kyseliny adipové, i když je zřejmé, že dále uvedené technologie je v zásadě možné použít i pro jiné průmyslové zdroje.

Navrhovány a v průmyslové praxi v různé míře využívány jsou následující procesy: termický rozklad N₂O, přeměna N₂O na NO, katalytický rozklad N₂O a současné odstaňování NO_x a N₂O.

Termický rozklad N₂O (nekatalytická redukce N₂O v plynné fázi)

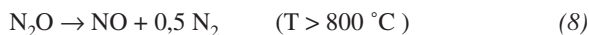
Proces původně koncipovaný pro rozklad oxidů dusíku (NO_x) odpadajících například při moření barevných kovů, byl ve 40. letech 20. století s úspěchem využit i pro odstranění N₂O. Při procesu, probíhající při vysokých teplot (1350–1650 °C) se odpadní plyny zavádí do redukční zóny hořáku, ve které dochází k reakci paliva a oxidu dusného za vzniku dusíku. Stechiometricky lze průběh procesu pro případ použití zemního plynu vystihnout rovnicí:



Protože část N₂O je za těchto podmínek převedena na NO (uvádí se¹⁵, že při celkové konverzi N₂O 98–99 % je přibližně 1–2 % původního množství N₂O přeměněno na NO), je do prostoru zařízení v oblasti teplot 850–1000 °C nastříkáváno redukční činidlo, obvykle roztok močoviny, aby v tzv. procesu selektivní nekatalytické redukce byl obsah NO_x ve výstupních plynech snížen na požadovanou emisní hodnotu.

Přeměna N₂O na NO

Touto možností se zabývají světoví výrobci kyseliny adipové od roku 1990. Některé experimentální studie naznačovaly, že lze získat 0,33 molu NO z 1 molu N₂O (cit.^{15,16,20}). Oxidace N₂O na NO probíhá v plynné fázi podle rovnice:



Spoluprací firem DuPont a Rhône-Poulenc byl vyvinut proces oxidace N₂O na NO, používaný od roku 1998 firmou Rhodia (dříve Rhône-Poulenc) v závodě na výrobu kyseliny adipové v Chalampe (Francie)¹⁶. V poloprovodním měřítku však bylo dosaženo pouze výtěžku o něco vyšším než 0,15 molu NO/mol N₂O. Vzhledem k relativně nízkému výtěžku NO a ekonomické náročnosti procesu se nezdá pravděpodobné, že tento postup dozná širšího uplatnění.

Katalytický rozklad N₂O

Elegantním řešením likvidace oxidu dusného, především ze spalovacích procesů a chemických výrob, je jeho přímý rozklad na kyslík a dusík:



Výhoda navrhované metody spočívá v tom, že proces nevyžaduje žádný redukční prostředek, produktem reakce jsou přirozené složky ovzduší a lze jej aplikovat na stávající technologie. Pro snížení emisí z výroby kyseliny dusičné je navrhována dekompozice N_2O na tepelně odolném katalyzátoru umístěném bezprostředně za hořákem na spalování vzduchoamoniakové směsi, kde reakční plyny mají ještě vysokou teplotu, která je potřebná k uskutečnění rozkladné reakce²¹.

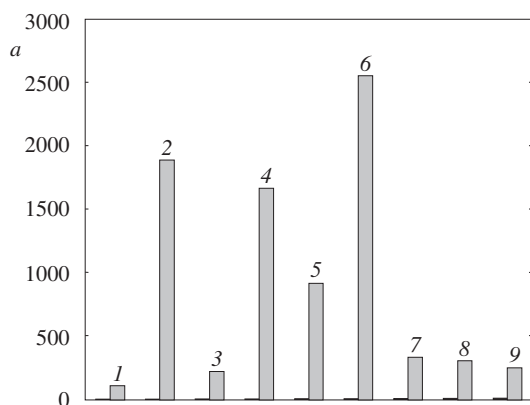
V literatuře je popsána řada aktivních katalyzátorů různého typu na bázi kovů a oxidů kovů, samotných i nanesených na různých nosičích, dále na bázi směsných oxidů a zeolitů⁶. Důležitým požadavkem kladeným na katalyzátor je vedle vysoké katalytické aktivity také jeho stabilita v podmínkách, kde bude použit. Je nutné, aby katalyzátor byl termicky stabilní, měl malou citlivost vůči inhibici rozkladné reakce kyslíkem a vodní párou, byl odolný proti katalytickým jedům (SO_2). Nezbytná je také malá tlaková ztráta při průchodu reakční směsí katalytickým systémem. Rozkladná reakce N_2O je exotermická, je tedy třeba ověřit teplotní stabilitu katalyzátorů, a to především při výrobě kyseliny adipové, kde jsou v odpadních plynech vysoké koncentrace N_2O . Adiabatický vzrůst teploty zde dosahuje při 30–50 % koncentraci oxidu dusného 230–430 °C. Koncentrace N_2O v odpadních plynech z ostatních zdrojů je mnohem nižší a adiabatický nárůst teploty způsobený rozkladem N_2O bývá menší než 10 °C.

U kovů byla zjištěna dobrá katalytická aktivita pro rozkladnou reakci N_2O na rhodiu naneseném na různých nosičích (alumina, ZrO_2 , ZnO , TiO_2). Vysoká aktivita byla zjištěna na Rh/ZnO a Rh/Al_2O_3 . Nevýhodou pro praktické použití těchto katalyzátorů je vysoká cena rhodia^{1,22}.

Mezi oxidy byla pozorována největší katalytická aktivita u oxidů přechodných kovů VIII. skupiny (Rh, Ir, Co, Fe, Ni), CuO a La_2O_3 (cit.^{23–27}). Reakční rychlosti jsou ale vesměs příliš nízké pro využití v průmyslových procesech.

Směsné oxidy vykazují aktivitu pro rozklad N_2O , podobně jako u oxidů jsou reakční rychlosti vesměs příliš nízké^{28–32}. Výjimkou jsou některé směsné oxidy obsahující kobalt, zejména oxid Co_3O_4 a další^{33–35}.

Mezi katalyzátory na bázi zeolitů jsou velmi aktivní zeolity obsahující ionty přechodných kovů (Fe, Co, Ni, Cu, Mn,



Obr. 3. Porovnání aktivity (*a*) různých katalyzátorů (vyjádřené v $\mu\text{mol N}_2\text{O}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) při 400 °C pro rozklad N_2O , testováno za průtočných podmínek: 1 – Rh/CeO_2 , 2 – $Rh-ZSM-5$, 3 – $Co-ZSM-5$, 4 – $Ru-ZSM-5$, 5 – $Co-Mg-Al-CHT$, 6 – $Co-Rh-Al-CHT$, 7 – $Co-Al-CHT$, 8 – $Ni-Al-CHT$, 9 – $Cu-Al-CHT$

Ce, Ru, Rh, Pd) v různých maticích ($ZSM-5$, $ZSM-11$, Beta, mordenit, USY, ferrierit)^{27,36,37}. Aktivity na nejvíce studovaném zeolitu $ZSM-5$ klesají v pořadí: $Rh, Ru > Pd > Cu > Co > Fe > Pt > Ni > Mn$. Na některých zeolitech ($Rh-ZSM-5$, $Cu-ZSM-5$) se projevuje inhibice reakce kyslíkem uvolňovaným v průběhu reakce nebo přítomným v reakční směsi^{36,38}. Silná adsorpce vodní páry ve struktuře zeolitu však až na výjimky snižuje možnost využití těchto materiálů v průmyslu³⁹.

Termickým rozkladem sloučenin na bázi hydrotalciitu lze získat aktivní katalyzátor pro rozkladnou reakci oxidu dusného⁴⁰. Hydrotalciit ($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3\cdot 4H_2O$) je poměrně vzácný přírodní minerál, pro přípravu katalyzátorů pro rozklad N_2O byly používány syntetické strukturní analogy hydrotalciitu s obecným chemickým složením $M_{1-x}^{II}M_x^{III}(OH)_2A_{x/n}^{n-}$ $\cdot yH_2O$, kde M^{II} značí dvojmocný kation (např. Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+}), M^{III} značí trojmocný kation (např. Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}) a A^{n-} anion CO_3^{2-} . Tyto sloučeniny jsou známy pod skupinovými názvy např. jako sloučeniny typu hydrotalciitu (hydrotalciite-like compounds), podvojně vrstevnaté hydroxidy (layered double hydroxides), aniontové jíly (anionic clays). Je zžitě zkrácené značení typu M(II)-M(III)-CHT.

Aktivní katalyzátory rozkladu N_2O lze získat např. termickým rozkladem syntetických hydrotalciitů $Co-Al-Rh-HT$ a $Co-Mg-Al-HT$ (cit.⁴¹). Výhodou kalcinovaných sloučenin typu hydrotalciitu je menší citlivost vůči katalytickým jedům a větší teplotná stabilita. Na rozdíl od zeolitických katalyzátorů mohou pracovat i za vyšších teplot a jsou odolné vůči vodní páře. Aktivity různých katalytických systémů jsou uvedeny na obr. 3.

Současné snížení emisí N_2O i NO (katalytická redukce N_2O)

Vzhledem k tomu, že emise N_2O jsou téměř vždy doprovázeny emisemi vyšších oxidů dusíku (NO , NO_2), bylo by z praktického hlediska výhodné, pokud by za podmínek katalytické redukce NO_x bylo možné uskutečnit současně i redukci N_2O . U některých výroben kyseliny dusičné je pro odstraňování NO_x z koncových plynů používán proces tzv. totální redukce (NSCR) (viz kap. 3), při kterém jsou oxidy dusíku redukovány přídatkem mírně nadstechiometrického množství vhodného redukčního činidla (např. zemního plynu, svítiplynu, CO), vztaheno k celkovému množství kyslíku a NO_x . Jak bylo měřením prokázáno¹⁰, za takových podmínek probíhá paralelně s redukcí NO_x i redukce N_2O , přičemž stupeň konverze N_2O je odhadován na 80 %. Proces NSCR probíhá v přítomnosti katalyzátorů na bázi platinových kovů (Pt, Pd) při teplotách odvozených od použitého redukčního prostředku. Pro zemní plyn se teplota pohybuje v rozmezí 450–750 °C. V současnosti jsou vyvíjeny katalyzátory, které by pracovaly za podmínek vyhovujících jak pro redukci NO_x tak pro redukci N_2O . Rozmezí teplot musí být proto kompromisem pro oba procesy, tedy reakční teplota je udržována v rozsahu 300–450 °C (cit.⁴⁵).

Postup umožňující současné snížení emisí N_2O i NO byl navržen Armorem⁴⁴. Na zeolitickém katalyzátoru $Co-ZSM-5$ je v přítomnosti kyslíku a methanu redukován oxid dusnatý (10) a současně rozkládán oxid dusný (11):



Na redukci NO může být použit místo methanu také propan. Protože redukce NO probíhá přes meziprodukt NO₂, kyslík vznikající rozkladem N₂O zvyšuje konverzi NO v případě nedostatku přiváděného kyslíku. S katalyzátorem Rh/γ-Al₂O₃ může být jako redukční činidlo také použit vodík⁴⁵.

Současné snížení emisí NO_x a N₂O použitím Shell DeNO_x systému bylo prezentováno na konferenci Asia Nitrogen '98 (cit.⁴⁶). Japonský patent⁴⁷ nabízí poněkud odlišnou metodu odstranění N₂O z odpadních plynů obsahujících současně významné koncentrace NO_x. N₂O je nejdříve převeden katalytickou oxidací na NO a dále je použita standardní selektivní katalytická redukce (SCR) pro odstranění celkového NO.

Selektivní katalytickou redukci N₂O a NO_x s použitím uhlovodíků (propan nebo methan) lze uskutečnit pomocí katalyzátorů Fe-zeolit⁴⁸, které jsou odolné vůči působení vodní páry a SO₂.

4. Závěr

Uvedené procesy vedoucí ke snížení emisí oxidu dusného jistě nezahrnují všechny možnosti. Výběr vhodného řešení snížení emisí N₂O závisí vždy především na konkrétním průmyslovém procesu a finančních nákladech. Z uvedených způsobů se zdá být nejvhodnější katalytický rozklad oxidu dusného na kyslík a dusík. Jeho výhodou vzhledem k dalším navrhovaným řešením je, že nevyžaduje přidávání žádného redukčního činidla a produkty jsou přirozené složky ovzduší. Prakticky použitelné postupy jsou však spíše založeny na homogenní nebo katalytické redukci oxidu dusného.

V současné době neexistuje v České republice technologie odstraňování oxidu dusného a to i z toho důvodu, že největší průmyslový zdroj N₂O – výroba kyseliny adipové – není v ČR prováděna. Nicméně existují významné průmyslové zdroje oxidu dusného v relativně vysokém počtu technologických linek na výrobu kyseliny dusičné, tedy problém odstraňování N₂O může být zanedlouho aktuální. V řadě průmyslových odvětví nejsou k dispozici přesná data získaná experimentální cestou, která by vystihovala úroveň emisí N₂O v daných oborech. Zásadním přínosem k této problematice by tedy bylo tato podrobná měření realizovat v předstihu k předpokládaným legislativním krokům v oblasti emisních limitů N₂O. Zvýšená pozornost by měla být rovněž věnována výzkumným projektům v oblasti katalytických procesů rozkladu a redukce N₂O, které by vedly k vývoji potřebných technologií odstraňování N₂O z různých zdrojů.

Autoři děkují RNDr. Janu Pretlovi, CSc. (Český hydrometeorologický ústav, odbor klimatických změn) za trvalý zájem o problematiku průmyslových emisí N₂O.

Tato práce byla podporována v rámci výzkumného záměru MŠMT ČR CEZ: J19/98:223100001 Katalytické procesy v chemii a chemické technologii.

LITERATURA

- Junko O., Tanaka R., Obuchi A., Ogata A., Bamwenda G. R., Kushiya S.: *Phys. Chem.* 41, 119 (1997).
- Dann T. W., Schulz K. H., Mann M., Collings M.: *Appl. Catal.*, B 6, 1 (1995).
- Contribution of Working Group I to the Second Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.* IPCC, Cambridge 1996.
- Kroeze C., Mosier A., Bouwman L.: *Global Biogeochem. Cycles* 13, 1 (1999).
- Kroeze C., Mosier A.: *Proceedings of the Second International Symposium Non-CO₂ Greenhouse Gases: Scientific Understanding, Control and Implementation, Noordwijkerhour, 8–10 September 1999*, str. 45.
- Kapteijn F., Rodriguez-Mirasol J., Moulijn J. A.: *Appl. Catal.*, B 9, 25 (1996).
- Noskov A. S., Abdulin I. R.: *Chem. Sustain. Develop.* 1, 351 (1993).
- De Soete G. G.: *Rev. Inst. Franc. Petr.* 48, 413 (1993).
- Skořepová I.: *Ochrana ovzduší* 6, 4 (1997).
- Revised 1996 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories*, sv. 1–3, 1997.
- De Soete G. G.: *Revue de l'IFP* 45, 663 (1990).
- Michaels H.: *Emissions of Nitrous Oxide from Highway Mobile Sources.* US EPA, Washington 1998.
- Anonym: *Adipic Acid/Adiponitrile.* *Chem. Week* 2, 31 (1999).
- Thiemens M. H., Trogler W. C.: *Science* 251, 932 (1991).
- Reimer R. A., Slaten C. S., Seapan M., Koch T. A., Tomlinson P. E.: *Proceedings of 6th International Workshop on Nitrous Oxide Emissions. Turku 1995*, str. 515.
- Reimer R. A., Slaten C. S., Seapan M., Koch T. A., Triner V. G.: *Proceedings of the Second International Symposium Non-CO₂ Greenhouse Gases: Scientific Understanding, Control and Implementation, Noordwijkerhour, 8–10 September 1999*, str. 347.
- Markvart M.: soukromé sdělení, 1999.
- IPCC/OECD/IEA: *Expert Group Meeting on Good Practice in Inventory Preparation – Energy, Road Transport*, (1999).
- Atroščenko V. I., Kargin S. I.: *Technologia azotnoj kisloty.* Chimija, Moskva 1970.
- Kurumisawa T., Yamaguchi F.: JP 04135620 (1992).
- Klein M., Kubisa R.: WO 98-EP5126 (1998).
- Dann T. W., Schulz K. H., Mann M., Collings M.: *Appl. Catal.*, B 6, 1 (1995).
- Winter E. R. S.: *J. Catal.* 15, 144 (1969).
- Winter E. R. S.: *J. Catal.* 19, 32 (1970).
- Winter E. R. S.: *J. Catal.* 34, 431 (1974).
- Zhang X., Walters A. B., Vannice M. A.: *Appl. Catal.*, B 4, 237 (1994).
- Li Y., Armor J. N.: *Appl. Catal.*, B 1, L31 (1992).
- Christopher J., Swamy C. S.: *J. Mol. Catal.* 62, 69 (1990).
- Sivaraj C., Reddy B. M., Rao P. K.: *J. Mol. Catal.* 47, 17 (1988).
- Swamy C. S., Christopher J.: *Cat. Rev.-Sci. Eng.* 34, 409 (1992).
- Egerton T. A., Stone F. S., Vickerman J. C.: *J. Catal.* 33, 307 (1974).
- Li Y., Armor J. N.: *Appl. Catal.*, B 1, L21 (1992).
- Zeng H. C., Qian M., Pang X. Y.: *Stud. Surf. Sci. Catal.* 116, 485 (1998).
- Qian M., Zeng H. C.: *J. Mater. Chem.* 7, 493 (1997).
- Burgkhardt W., Froehlich F., Seifert F.: DE 19700490 (1998).
- Akira O. J., Atsushi O., Bamwenda R., Hiroshi Y., Satoshi K., Koichi M.: *Appl. Catal.*, B 12, 227 (1997).

37. Centi G., Galli A., Montanari B., Perathoner S., Vaccari A.: *Catal. Today* 35, 113 (1997).
38. Kapteijn F., Gregorio M., Rodriguez-Mirasol J., Moulijn J.: *J. Catal.* 167, 256 (1997).
39. Armor J. N., Farris T. S.: *Appl. Catal.*, B 4, L11 (1994).
40. Kannan S., Swamy C. S.: *Appl. Catal.*, B 3, 109 (1994).
41. Swamy C. S., Kannan S., Li Y., Armor J. N., Braymer T. A.: US 5 407 652 (1995).
42. Armor J. N., Braymer T. A., Farris T. S., Li Y., Petrocelli F. P., Weist E. L., Kannan S., Swamy C. S.: *Appl. Catal.*, B 7, 397 (1996).
43. Chen J., Heck R. M., Farrauto R. J.: *Catal. Today* 11, 517 (1992).
44. Li Y., Armor John N.: *Appl. Catal.*, B 3, 55 (1993).
45. Xie S., Lunsford J. H.: *Appl. Catal.*, A 188, 137 (1999).
46. Ikeyama N., Iwanaga Y., Torikai J., Adachi M.: JP 06190244 (1994).
47. Kurumisawa T., Yamaguchi F.: JP 04 135 620 (1992).
48. Pels J. R., Verhaak M. J. F. M.: *Proceedings of the Second*

- International Symposium, Non-CO₂ Greenhouse Gases: Scientific Understanding, Control and Implementation, Noordwijkerhour 8–10 September 1999*, str. 359.
49. Svoboda K., Hartman M., Veselý V.: *Chem. Listy* 88, 13 (1994).

Bohumil Bernauer^a, Miroslav Markvart^b, Lucie Obalová^c, and Pavel Fott^d (^a*Department of Inorganic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague*, ^b*Institute of Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Řež near Prague*, ^c*Department of Physical Chemistry, Mining University, Technical University, Ostrava*, ^d*Czech Hydrometeorological Institute, Prague*): **Methods of Removal of Nitrous Oxide from Waste Gases of Industrial and Combustion Processes**

The review covers the current state of problems of nitrous oxide emissions from industrial and combustion processes and gives a survey of technologies used and developed for their lowering.

STABILIZACE/SOLIDIFIKACE ODPADŮ OBSAHUJÍCÍCH TĚŽKÉ KOVY

ZDENĚK KAFKA a PAVLA ČUDOVÁ

Ústav chemie ochrany prostředí, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, e-mail: Zdenek.Kafka@vscht.cz

Došlo dne 13.II.2001

Klíčová slova: stabilizace, solidifikace, těžké kovy

Obsah

1. Úvod
2. Základní pojmy
3. Solidifikační technologie
4. Solidifikace odpadů s obsahem těžkých kovů
5. Závěr

1. Úvod

Životní prostředí je v současné době neúměrně zatěžováno stále větším množstvím vznikajících odpadů. V řadě průmyslových procesů je produkován odpad, který obsahuje toxické látky v rozpuštěné nebo vysrážené formě. Mezi tyto kontaminanty patří i těžké kovy, které mohou pronikat do potravního řetězce, kumulovat se v živých tkáních, a způsobovat tak vážné poškození zdraví. Proto je nutné převádět takové odpady do fyzikálně a chemicky stabilní formy, ve které budou přítomné škodliviny od prostředí izolovány. Jednou z metod této úpravy odpadů je jejich stabilizace/solidifikace.

2. Základní pojmy

Pojem stabilizace/solidifikace, uváděný v odborné literatuře¹ a označovaný jako S/S technologie, zahrnuje určitý typ fyzikálně-chemické úpravy odpadu^{2,3}, při které ve skutečnosti probíhají souběžně dva procesy. Kontaminanty obsažené v odpadu se nejprve stabilizují buď zachycením na vhodném sorbentu, nebo převedením na méně rozpustnou (stabilnější) formu pomocí chemické reakce. Většinou jde o chemickou vazbu (fixaci) s různými typy pojiv, aditiv a aktivátorů nebo akceleratorů. Během tohoto děje může docházet k solidifikaci (přeměně sypkého nebo kapalného odpadu na pevný materiál), při níž se vytvářejí fyzikální bariéry zpomalující nebo znemožňující transport toxických látek do prostředí⁴, což je výhodné především z praktického hlediska (lepší manipulace, omezená vyluhovatelnost).

S/S technologiemi lze imobilizovat těžké kovy, některé radionuklidy a různé organické sloučeniny⁵. Uvedené technologie jsou vhodné pro úpravu široké škály odpadů, např.

různých popílků, brusných nebo galvanických kalů⁶, filtračních koláčů obsahujících těžké kovy atd. Zatímco fixace je takový případ solidifikace, kdy malé částice odpadů reagují se složkami solidifikačního média chemicky nebo s ním vytvářejí směsi, při enkapsulaci nejsou složky odpadu schopny tvořit sloučeniny nebo se solidifikačním médiem mísit. Toto médium pouze obaluje částice odpadu, a tím je izoluje od prostředí⁷.

3. Solidifikační technologie

Pro solidifikaci (imobilizaci) odpadů se využívají následující technologie⁸:

- cementace,
- bitumenace,
- vitifikace,
- fixace do jiných vhodných materiálů.

Cementace je postup, při kterém se odpad mísí ve vhodném poměru s cementem. Výhodou cementace je její průběh za normální teploty, použití běžných a dostupných zařízení a relativně nízká cena. K dalším přednostem této metody patří skutečnost, že cement není ovlivňován oxidačními činidly. Nevýhodou je však značný objem výsledného produktu, a proto se tato metoda nehodí pro zneškodňování odpadů ukládaných na skládky. V budoucnu se však počítá s využitím takto solidifikovaných odpadů ve stavebnictví.

Bitumenací rozumíme mísení odpadů s asfaltovými typy pojiv, které se provádí za zvýšené teploty. Tato metoda však vyžaduje předchozí odvodnění zpracovávaných odpadů, při kterém se přebytečná voda odpaří např. v odparce a odpad se současně promíchá s bitumenem. Bitumenace je vhodná zejména pro fixaci kalů a kapalných koncentrátů. Ve srovnání s cementací vede ke kvalitnějším produktům z hlediska vyluhovatelnosti i výsledného objemu, který je menší než u procesu cementace. Z tohoto důvodu je vhodná pro zpracování odpadů určených k ukládání na skládku. Takto upravený odpad lze rovněž použít na výrobu směsí pro silniční podklad. Nevýhodou tohoto procesu je uvolňování nebezpečných látek při rozkladu odpadů za vysoké teploty a zvýšené riziko požárů.

Vitifikace neboli zeskelnatění tavením při vysokých teplotách je aplikována zejména při zpracování toxických zbytků ze spaloven nebezpečného odpadu, eventuálně toxických prachů z filtrů používaných v různých technologiích. Sklotvorné látky jsou často přítomny již v samotném odpadu, ale i v tomto případě se přidávají skelné střepe např. z nevratného obalového skla, čímž se vytvoří spolehlivá základní matrice⁹. Vzniklá skla vynikají vysokou odolností proti působení vody, a proto je tímto způsobem možno zpracovat i odpady s vysokými koncentracemi škodlivých látek. Tato technologie navíc významně snižuje objem, neboť převádí prakticky všechny sloučeniny na oxidy. Výsledné sklo je vysoce inertní, a proto je lze použít k výrobě stavebního materiálu (dlaždice, obklady, střešní krytiny apod). Při vitifikaci popílku za teploty 1200 °C lze získat po kondenzaci par koncentrát obsahující měď, stříb-

ro, zinek, kadmium a olovo, který je možné dále hutnicky zpracovat. Vitřifikovaný produkt lze také přidávat ke šterku do běžně používaných cementových nebo bitumenových směsí.

Při fixaci jinými pojivy se využívají např. odpadní termoplasty nebo odpadní sádra z procesu odsiřování spalin. Cílem je snížení vyluhovatelnosti odpadu před jeho trvalým ukládáním.

Pro hodnocení vlastností produktů vzniklých solidifikací a posouzení účinnosti solidifikace se využívá řada fyzikálních a analytických metod¹⁰.

4. Solidifikace odpadů obsahujících těžké kovy

Pro solidifikaci odpadů obsahujících těžké kovy, které jsou určeny pro trvalé uložení, se používají různé druhy pojiv. Jsou to:

- hydraulická pojiva, která po smíchání s vodou samovolně tuhnou na vzduchu i pod vodou. Pro tyto účely jsou většinou používány portlandské cementy vyšších pevnostních tříd, struskoportlandské a struskové cementy s vhodnými sorpčními vlastnostmi nebo speciální rychlovazné cementy (jemně mleté portlandské cementy, bezsádrovcové cementy, hlinitanové cementy). Nevýhodou jejich použití je zvyšování objemu vzniklých solidifikátů až na dvojnásobek¹¹. Uvedené typy pojiv byly využity při solidifikaci nebezpečných průmyslových odpadů obsahujících některé těžké kovy¹². Tak např. cement v různém hmotnostním poměru k odpadu byl použit při solidifikaci směsi popílku ze spalovny komunálního odpadu a regenerované soli z roztoku na promývání spalin. Sledovanými kovy byly zinek, kadmium, rtuť, olovo a arsen¹³. Dalším příkladem je solidifikace granulované strusky s obsahem zinku, kadmia a olova vznikající v procesu spalování odpadů¹⁴, odpadů z metalurgických procesů obsahujících olovo, arsen a antimon^{15,16}, odpadů z procesu galvanického pokovování¹⁷ a některých dalších^{18–21}. Portlandským cementem byly rovněž stabilizovány různé typy kalů z elektráren, koželužen a keramických závodů²² a odpady z likvidace automobilů obsahujících azbest²³. Speciálním druhem cementu používaným k solidifikaci je hořečnatý cement sorem, který je kombinací oxidu a chloridu hořečnatého, což jsou vedlejší produkty tzv. Mg-procesu. Při úpravě popílku tímto typem cementu vzniká produkt podobný betonu²⁴.

- nehydraulická pojiva, která tuhnou pouze na vzduchu. Nejčastěji se používá jemné bílé vápno a bílý vápenný hydrát. Po homogenizaci odpadu s tímto materiálem vzniká indiferentní tuhá látka obsahující hydroxid vápenatý, který je pak působením oxidu uhličitého převeden na nerozpustný uhličitán vápenatý. Jako příklad lze uvést solidifikaci kalu obsahujícího kadmium, olovo a chrom bezvodým síranem vápenatým (anhydritem)²⁵, solidifikaci odpadů s obsahem olova sádrou a vápnem²⁶ nebo solidifikaci galvanických kalů obsahujících zinek a nikl a popílku ze spalování průmyslových odpadů s využitím vápenného hydrátu. Produkt připravený uvedenými procesy se ukládá na plochu, kde dochází postupnou reakcí vzdušného kyslíku s hydroxidem vápenatým ke zrání (proces trvá cca 30 dní). Takto upravený solidifikát lze využít v technologii skládkování, např. k přesypu polévatého materiálu nebo ke zpevnění dopravního systému v tělese skládky. Tím je zajištěn přístup vzdušného oxidu uhličitého k povrchu soli-

difikátu a jeho další dozrávání. Vápnem byl rovněž solidifikován popílek vznikající při zpracování kovů, který obsahoval arsen ve vysoké koncentraci (23–47 hm.%). Tento odpad je produkován v množství několika tun za rok v Belgii a snaha o jeho úpravu je patrná od doby, kdy byl klasifikován jako nebezpečný odpad. Při optimálním poměru odpadu k pojivu byla koncentrace arсенu ve vyluhu snížena z 5 g.l⁻¹ na 5 mg.l⁻¹, protože v přítomnosti hydroxidu vápenatého se ve vyluhu tvoří téměř nerozpustný hydrogenarsenitan vápenatý. V nepřítomnosti hydroxidu vápenatého se však koncentrace arсенu nesnížila pod hranici 55 mg.l⁻¹. Z výsledků je zřejmé, že vyluhovatelnost arсенu klesá se vzrůstajícím přídatkem vápna, přičemž optimální koncentrace 5 mg.l⁻¹ se dosáhne při poměru 4 g Ca na 10 g odpadu a hodnotě pH 12,5. Z hodnoty saturačního indexu *SI* pro hydroxid vápenatý lze odvodit, že při dosažení uvedeného poměru se začne hydroxid vápenatý srážet²⁷.

$$SI(\text{Ca}) = \log \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^{-}]}{K_s}$$

- puzzolánová pojiva, jejichž označení pochází od vulkanického tufu puzzuoli, který byl používán již ve starém Římě pro přípravu tzv. římského cementu. V současnosti využíváme i jiné materiály se shodnými vlastnostmi, např. jemně zrnitý popílek ze spalování práškového uhlí nebo popel ze spalování nebezpečných odpadů. Chemicky se jedná o látky s vysokým obsahem sklotvorného materiálu, který samovolně tvrdne jen výjimečně, a to v závislosti na obsahu reaktivního vápna. Obsahují však kyselinu křemičitou a oxid hlinitý, a mohou proto působením aktivátorů (cement nebo sádra) tvořit tuhnoucí hydrokřemičitany a hydrohliníto-křemičitany vápenaté. Jedná se např. o solidifikaci odpadů obsahujících olovo, arsen a antimon pomocí strusky a vápna nebo solidifikaci odpadů s obsahem mědi, kadmia a olova s využitím popílku²⁸. Odpad lze solidifikovat i pomocí přídatku tzv. metakaolinu^{29,30}. Popílek z fluidního spalování má vlastnosti podobné portlandskému cementu, avšak z důvodu nízké pevnosti v tlaku není jeho využití tak rozšířené. Vhodný je např. při stabilizaci/solidifikaci kovonosných kalů. Při sledování vlivu tohoto popílku na pevnost výsledných solidifikátů a stupeň imobilizace těžkých kovů byly připraveny směsi s odpadem v různých poměrech. Doba tuhnutí byla 28 dnů. Ve většině případů byla vyluhovatelnost přítomných kovů pod hranici 5 %. Nejvyšší pevnost vykazoval solidifikát připravený ze směsi kovonosného kalu a popílku³¹ v poměru 1:1.

- ostatní pojiva jsou zatím pouze předmětem výzkumu. Přídatkem sírníku sodného nebo sírníku železnatého do odpadů obsahujících rtuť vede k její přeměně na sulfid. Tento proces je vhodný zejména pro úpravu popílku ze spaloven, popílku získaných z odpadních plynů a dále k úpravě zemin kontaminovaných těžkými kovy³². Při solidifikaci odpadního kalu obsahujícího zinek, měď a olovo portlandským cementem s přídatkem tzv. PFA popílku (pulverized fuel ash) dochází ve srovnání se solidifikátem bez přídatku popílku ke snižování pevnosti vzniklého produktu a zároveň se snižuje i hodnota pH v pórech. I když se předpokládá, že toto snížení hodnoty pH má na stabilizaci přítomných kovů příznivý vliv, má nižší alkalita odpadu solidifikovaného směsí cementu a PFA popílku za následek vyšší vyluhovací rychlost při vystavení solidifikátu působení kyselého média³³. Z dalších pojiv byl využit

lignitový popel, popel z fluidního spalování černého uhlí a různé druhy cementů³⁴ pro solidifikaci tuhých zbytků po čištění plynů vznikajících při spalování odpadů. Z živičných pojiv byl využit asfalt, kterým byl solidifikován popel ze spalovny odpadů obsahující velké množství šestimocného chromu. Při tomto procesu došlo k podstatnému snížení objemu solidifikovaného materiálu³⁵ a parametry vyluhovatelnosti solidifikátů vykazovaly nulovou hodnotu. Zajímavé je využití vedlejšího produktu z drčení cukrové třtiny, bagasy. Výhodou je její nízká cena a také jednoduchý proces úpravy, který nevyžaduje náročnou kontrolu. Bagasa byla použita jako redukční činidlo při modelové kontaminaci dusičnanem olovnatým. Ten byl ponechán cca 1 hod. vsakovat do bagasy a pak byl přidán cement. Směs byla důkladně promíchána a ponechána tuhnout ve speciálních nádobkách z borosilikátového skla po dobu 7, 14 a 21 dnů. Získaná tuhá hmota ve tvaru válečků byla rozdrčena a ze vzniklé drti oddělena frakce o velikosti částic pod 0,8 mm. Výsledky potvrdily, že použít bagasy jako přídatku do cementu zlepšuje stabilizaci olova i při jeho vysokých koncentracích. Tak např. při desetiprocentní kontaminaci olovem byla koncentrace ve výluhu u vzorku neobsahujícím bagasu po sedmi dnech tuhnutí 7 mg.l^{-1} , po 14 dnech 5 mg.l^{-1} a po 28 dnech 4 mg.l^{-1} , zatímco u vzorku s přídatkem bagasy pouze $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$ pro všechny doby tuhnutí³⁶.

– kombinace různých typů pojiv, které se v současné době používají k solidifikaci tekutých odpadů, kalů, znečištěných půd, filtračních koláčů a popílku³⁷. Portlandský cement ve směsi s popínkem byl použit pro solidifikaci zemin znečištěných sloučeninami kadmia a barya a některými typy organických sloučenin, jako jsou chlorované uhlovodíky nebo aromáty³⁸. Pro zpracování odpadu vznikajícího při různých metalurgických procesech a obsahujícího olovo, arsen a antimon byla použita směs cementu a vápna. Směsí cementu, vápna a vysokopečené strusky byl solidifikován odpad s vysokým obsahem arsenu. Pro optimalizaci tohoto procesu bylo připraveno deset různých vzorků lišících se množstvím a kombinací jednotlivých složek. Testy prokázaly, že koncentrace arsenu ve výluhu závisí vedle hodnoty pH také na obsahu vápníku v důsledku tvorby málo rozpustné vápenaté soli³⁹. Při výzkumu procesu enkapsulace těžkých kovů bylo použito šestnáct různých druhů směsí cementu, popílku, strusky a vápence⁴⁰. Pro imobilizaci těžkých kovů jako jsou zinek, berylium, olovo, arsen a chrom, které jsou obsaženy v odpadech v nízkých koncentracích, byl použit popel s obsahem oxidu, siřičitanu a síranu vápenatého a popílek s vodou⁴¹. Při solidifikaci brusných kalů se do směsi odpadu a puzzolánových pojiv přidává vhodný sorpční materiál, protože přímé mísení olejových kalů a anorganické matrice není dostačující. Olej je nutné nějakým způsobem vázat, a k tomu se využívají různé druhy sorbentů. Nezbytné je ovšem užít takový sorbent, který váže kaly adsorpcí, a kde nejde o pouhé vsáknutí kapalných podílů do užitého materiálu. Z uvedených výsledků vyplývá, že nejvhodnějším sorpčním materiálem je jíla (komerční označení BD) s přídatkem cementu⁴².

– aditiva, která se přidávají k pojivům pro zlepšení vlastností vznikajících produktů. Tak např. přídatkem bentonitu s obsahem sodíku se docílí adsorpce organických kontaminantů a těžkých kovů, přídatkem křemičitého prachu zase zvyšuje pevnost v tlaku vzniklého solidifikátu a snižuje jeho propustnost⁴³. Vyluhovatelnost je pak mnohem nižší než při použití

samotného portlandského cementu a v případě těžkých kovů se jedná o snížení dosahující až 70 %. Dalším poměrně často používaným aditivem je hydroxid hlinitý^{44,45}. Při solidifikaci elektrárenského popílku byl použit přídatok aditiva na bázi směsi kalciumsilikátu, kalciumaluminátu a kalciumaluminoferitu. Vzorky suchého popílku byly modelově kontaminovány rozpustnými sloučeninami těžkých kovů (kadmium, olovo a nikl). Z těchto vzorků byly připraveny příslušné solidifikáty, u kterých byl vzhledem k dobrým mechanickým vlastnostem použit poměr pojiva a plniva 1:3, což odpovídá jednomu hmotnostnímu dílu portlandského cementu a třem hmotnostním dílům solidifikovaného média (popílku). Současně byly připraveny solidifikáty s použitím výše uvedených aditiv. Podíl pojiva a plniva byl zachován, přičemž cement byl postupně nahrazován aditivem. Přídatok aditiva měl příznivý vliv na imobilizaci přítomných kovových iontů i na fyzikální stabilitu připravených solidifikátů s extrémně vysokou kontaminací. Výrazné snížení vyluhovatelnosti bylo pozorováno zejména u niklu, kdy při vyluhování směsi anorganických kyselin byl jeho obsah i v případě nejvyšší kontaminace (1500 mg.l^{-1}) nestanovitelný⁴⁶. Přídatok prachu ze škváry vznikající ve vysokých pecích a obsahující vysoce alkalické sírany do portlandského cementu urychluje počátek hydratace, což se projevuje rychlým tuhnutím a tvrdnutím solidifikovaného odpadu. Zvyšuje se tím pevnost vznikajícího produktu a snižuje množství těžkých kovů ve výluhu. Ještě většího účinku lze dosáhnout, když se k takto modifikovanému cementu přidá rychle tuhnoucí činidlo obsahující sulfoaluminát a anhydrit⁴⁷.

5. Závěr

Stabilizace/solidifikace odpadů obsahujících těžké kovy je mezním řešením otázky nakládání s odpady. Je to způsob imobilizace tzv. konečných odpadů, které není možné za současných technických a ekonomických podmínek dále zpracovat. Vedle značné redukce objemu dochází rovněž ke snižování aktivního povrchu umožňujícího únik kontaminantů do životního prostředí. Aplikace této metody připadá v úvahu po vyčerpání všech možností využití odpadu, buď jako suroviny v různých průmyslových procesech, nebo jeho přepracování, případně zhodnocení některé z jeho složek. Cílem této úpravy je převedení odpadů do stavu s trvale sníženou vyluhovatelností.

LITERATURA

1. Means J. L., Smith L. A., Nehring K. W., Brauning S. E., Gavaskar A. R., Sass B. M., Wiles C. C., Mashni C. I.: *The Application of Stabilization/Solidification to Waste Materials*. Lewis Publishers, London 1995.
2. Řičica J.: *Odpady 1993* (1), 25.
3. Vondruška M., Samsoněk J.: *Odpady 1998* (11), 24.
4. Samsoněk J., Vondruška M., Bednařík V.: *Odpady 1999* (10), 14.
5. Fink L., Wahl G.: *EPA Environ. Eng. Sourceb.* (1998); *Chem. Abstr.* 128, 26350 (1998).
6. Wolf D.: *Plat. Surf. Finish.* 69, 1 (1982).
7. Kuraš M.: *Odpady, jejich využití a zneškodňování*. ČEÚ/VŠCHT, Praha 1994.
8. Alexa J.: *Odpady 1993* (1), 7.

9. Kožený J.: *Odpady* 1998 (10), 16.
10. Kafka Z., Vošický J.: *Chem. Listy* 92, 789 (1998).
11. Kuraš M.: *EKO* 1, 26 (1999).
12. Takahashi H., Shinkado M., Hirakida H., Uto F.: *Onada Kenkyu Hakoku* 27, 118 (1975); *Chem. Abstr.* 88, 176635 (1977).
13. Arakida Y., Matsumoto K., Yakai T.: *JP* 53095195 (1977); *Chem. Abstr.* 89, 185587 (1977).
14. Ortego J. D.: *J. Hazard. Mater.* 24, 137 (1990); *Chem. Abstr.* 114, 108303 (1991).
15. Dutre V., Vandecasteele C.: *Stud. Environ. Sci.* 71 (Waste Materials in Construction) (1997); *Chem. Abstr.* 129, 19223 (1998).
16. Dutre V., Vandecasteele C.: *Environ. Sci. Res.* 55, 199 (1998).
17. Csetenyi L. J., Tritthart J.: *World Cem.* 28, 114 (1997).
18. Kamai Engineering Co.: *NL* 90-1121 11 (1990); *Chem. Abstr.* 116, 261851 (1992).
19. Vipulanandan C., Wang S.: *Geotech. Spec. Publ.* 1997, 71.
20. Shimaka T., Hanashima M.: *Waste Manage.* 16, 545 (1997).
21. Wilk Ch. M.: *Warsaw'98, Int. Symp. Exhib. Environ. Contam. Cent. East. Eur.; Proceedings*, str. 72; *Chem. Abstr.* 132, 68562 (2000).
22. Kafka Z., Vošický J.: *Odpady* 1999 (9), 23.
23. Chan Y. M., Agamuthu P., Mahalingam R.: *J. Hazard. Mater.* 77, 209, (2000).
24. Macakova S.: *Fuel Energy Abstr.* 38, 266 (1997).
25. Andres A., Ibanez R., Ortez I., Irabien J. A.: *J. Hazard. Mater.* 57, 155 (1998); *Chem. Abstr.* 128, 221117 (1998).
26. Matsumara M., Yamamoto T., Uemiya S., Kajima T.: *Kagaku Kogaku Ronbunshu* 25, 752 (1999); *Chem. Abstr.* 131, 233088 (1999).
27. Dutre V., Vandecasteele C.: *Environ. Sci. Technol.* 32, 2782 (1998).
28. Fahriye K., Sertac A., Resat A.: *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 69, 240 (1997).
29. Pera J., Thevenin G., Chabannet M.: *Cem. Concr. Res.* 27, 15331 (1997).
30. Jaarsveld J. G. S., Deventer J. S. J., Schwartzman A.: *Miner. Eng.* 12, 75 (1999).
31. Knoll K. L., Bher-Anders Ch.: *J. Air Waste Manage. Assoc.* 48, 35 (1998); *Chem. Abstr.* 128, 131850 (1998).
32. Vondruška M., Sebök T., Kotásek J., Samsonek J.: *Pract. Period. Hazard., Toxic, Radioact. Waste Manage.* 2, 138 (1998); *Chem. Abstr.* 129, 346862 (1998).
33. Kitano M.: *JP* 08117718 A2 (1996); *Chem. Abstr.* 125, 66482 (1998).
34. Poon C. S., Lio K. W.: *Proc. Water Environ. Fed. Tech. Conf. Expo. I*, 515 (1998); *Chem. Abstr.* 130, 286290 (1999).
35. Schmidt-Riegraf C., Bambauer U., Dulmer M.: *Forsch. Kraftwerkstechnik* (1998); *Chem. Abstr.* 130, 172362 (1999).
36. Janusa M. A., Champagne C. A., Fanguy J. C., Heard G. E., Laine P. L., Landry A. A.: *Microchem. J.* 65, 255 (2000).
37. Conner J. R.: *Environ. Sci. Pollut. Control Ser.* 6, 81 (1994); *Chem. Abstr.* 121, 90576 (1994).
38. Kappler R. H., Brannigen J.: *Proc. 87th Annu. Meet. – Air Waste Manage. Assoc.* 14, 1 (1994); *Chem. Abstr.* 124, 36640 (1996).
39. Dutre V., Vandecasteele C.: *Environ. Sci. Technol.* 32, 2782 (1998).
40. Sákra T., Čulíková P.: *Odpady* 1999 (3), 15.
41. Chang J. E., Lin T. T., Ko M. S., Liaw D. S.: *J. Environ. Sci. Health, Part A* 34, 5 (1999); *Chem. Abstr.* 130, 356495 (1999).
42. Vempati R. K., Mollah Y. A., Chinthala A. K., Cocke D. L., Beegly J. H.: *Waste Manage.* 1995, 15.
43. Jun K. S., Shin H. S., Shin E. B.: *Proc. 7th ISWA Int. Congr. Exhib., Yokohama I*, 283 (1996); *Chem. Abstr.* 127, 166130 (1997).
44. Ecker M.: *DE* 19607031 (1997); *Chem. Abstr.* 127, 238584 (1997).
45. Uejima K., Funahashi T., Hara K., Nomura T.: *JP* 09019673 (1997); *Chem. Abstr.* 126, 216138 (1997).
46. Kafka Z., Březina M., Vošický J.: *EKO* 3, 13 (1999).
47. Park C. K.: *Cem. Concr. Res.* 30, 429 (2000).

Z. Kafka and P. Čudová (*Department of Environmental Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Stabilization/Solidification of Wastes Containing Heavy Metals**

The article deals with a limiting solution to the problem of waste manipulation, their stabilization/solidification. Attention is aimed at wastes containing heavy metals, envisaged for permanent storing. The most frequently used solidification technologies are discussed and various kinds of binders having a favourable effect on physical stability and permanent lowering of extractability of the formed products are evaluated.

MIKROBIÁLNÍ DEGRADACE POLYCYKlickÝCH AROMATICKÝCH UHLOVODÍKŮ

TOMÁŠ CAJTHAML^a, VĚRA PACÁKOVÁ^b
a VÁCLAV ŠÁŠEK^a

^aMikrobiologický ústav, Akademie věd České republiky, Václavská 1083, 142 20 Praha 4, ^bKatedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Albertov 2030, 128 43 Praha 2, e-mail: cajthaml@biomed.cas.cz

Došlo dne 6.II.2001

Klíčová slova: Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU), biodegradace, metabolismus

Obsah

1. Úvod
2. Fyzikálně-chemické vlastnosti a biologická dostupnost PAU
3. Obecné schéma biodegradace PAU
4. Degradace PAU bakteriemi
5. Degradace PAU houbami
6. Degradace PAU ligninolytickými houbami
7. Závěr

1. Úvod

Znečištění biosféry škodlivými látkami je jeden z nejdůležitějších problémů ochrany životního prostředí. Zvláště významná je kontaminace látkami, které již při nízké koncentraci vykazují toxické, mutagenní a karcinogenní účinky. Patří mezi ně například některé těžké kovy a řada organických látek, mimo jiné i polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU). Hlavním problémem v případě PAU je to, že jde o neschopně odbouratelné lipofilní látky, které mají tendenci kumulovat se v životním prostředí a které, na rozdíl od např. polychlorovaných bifenyly, vznikají neustále.

Odstranění PAU z prostředí je neschopně a ne vždy proveditelné. Fyzikální a chemické metody jsou nákladné a mnohdy nevhodné. Proto se slibným řešením zdá metoda biodegradace, kdy se využívá převážně mikroorganismů a jejich schopnosti rozkládat tyto látky. PAU jsou metabolizovány nejrozličnějšími mikroorganismy zahrnujícími bakterie, houby i řasy¹. Výhodou takového postupu je jeho snadnost, případně nízká cena, malý dopad na životní prostředí, a hlavně možnost provádět dekontaminace *in situ*. Perspektivními mikroorganismy z hlediska případného použití se jeví některé druhy půdních bakterií (např. rodů: *Pseudomonas*, *Mycobacterium*, *Sfingomonas*)^{2,3}, některé druhy vláknitých hub^{4,5} a zvláště skupina ligninolytických hub (*Phanerochaete chrysosporium*, *Trametes versicolor*, *Bjerkandera adusta*, *Pleurotus ostreatus*, *Irpex lacteus*)^{6,7}. Bakterie většinou využívají PAU jako

zdroj uhlíku a energie a pro některé z nich již byla objasněna kompletní metabolická dráha. Ligninolytické houby produkují extracelulární enzymy s velmi nízkou substrátovou specifitou, které jsou schopny rovněž transformovat PAU. Tyto houby mají oproti bakteriím několik výhod. Jelikož je celý děj extracelulární, dochází k mnohem snadnějšímu styku s látkou a přežití hub v půdě lze dobře limitovat množstvím přidaných živin (slámy, hoblin, dřevných štěpů aj.). Dřevokazné houby jsou eukaryotní organismy, proto nepodléhají tak snadno genetickým změnám, a tak je menší riziko kontaminace prostředí nežádoucími organismy. Na druhé straně jsou bakterie schopny kompletně rozložit PAU a jejich podstatnou část i přeměnit na oxid uhličitý.

Osud PAU v průběhu degradace je důležitý z hlediska možné kontaminace prostředí toxickými produkty degradace. Proto se průběh degradace PAU intenzivně studuje.

Předkládaný článek si klade za cíl poskytnout přehled o současné úrovni znalostí metabolických drah PAU rozkládaných mikroorganismy.

2. Fyzikálně-chemické vlastnosti a biologická dostupnost PAU

Polycyklické aromatické uhlovodíky představují organické látky, které se skládají ze dvou a více kondenzovaných benzenových jader. Počet sloučenin patřících do této skupiny je značný, a jen nesubstituovaných (tj. základních) PAU bylo izolováno přes 100 (cit.⁸). PAU jsou za normálních podmínek tuhé látky s relativně vysokými teplotami tání a varu, které závisí na počtu benzenových jader a na struktuře molekuly.

Rozpustnost PAU v povrchových a jiných přírodních vodách se liší v závislosti na obsahu solí a organických látek. V odpadních vodách se může rozpustnost některých PAU zvýšit až řádově, naopak v mořské vodě díky obsahu anorganických solí je jejich rozpustnost nižší. Důležitým faktorem ovlivňujícím rozpustnost je teplota; rozpustnost anthracenu se při změně teploty z 5 °C na 30 °C zvýší pětinašobně⁹. Rozpustnost ve vodě hraje důležitou roli z hlediska dostupnosti PAU pro mikroorganismy. Obecně platí, že rozpustnost a schopnost podléhat mikrobiálnímu rozkladu je nepřímo úměrná počtu aromatických kruhů dané látky¹⁰.

Mezi další významné vlastnosti PAU řadíme jejich schopnost adsorpce na pevných materiálech, která je nepřímo úměrná jejich parciálnímu tlaku par. Sorpce je jedním z hlavních faktorů ovlivňujících pohyb a kumulaci PAU v životním prostředí¹¹. Vybrané fyzikálně-chemické vlastnosti některých PAU jsou shrnuty v tabulce I (cit.¹²).

Světová zdravotnická organizace (WHO) určila v roce 1971 hodnotu 200 ng.l⁻¹ jako nejvyšší přípustnou koncentraci sumy šesti polykondenzovaných aromatických uhlovodíků (fluoranthen, benzo[*b*]fluoranthen, benzo[*k*]fluoranthen, benzo[*a*]pyren, benzo[*ghi*]perylene a indeno[1,2,3-*cd*]pyren) v pitné vodě. V roce 1976 byl tento seznam rozšířen organizací EPA o dalších 12 PAU (viz tabulka I)¹³. V České republice jsou pro pitnou vodu stanoveny limitní koncentrace fluoran-

Tabulka I
Fyzikálně-chemické vlastnosti PAU

Sloučenina	Molární hmotnost [g.mol ⁻¹]	Teplota		Tenze par [mPa]	Rozp. ve vodě [mg.l ⁻¹]	log k_{ow}^a	log k_{oc}^b
		tání [°C]	varu [°C]				
Naftalen	125	80	218	10,8.10 ³	30	3,37	3,1
Acenaftylen	152	92	265	–	16,1	4,07	–
Acenaften	154	96	279	1,16.10 ³	3,47	4,33	3,8
Fluoren	166	116	298	4,5.10 ²	1,8	4,18	3,9
Fenanthren	178	101	340	93	1,29	4,46	4,1
Anthracen	178	218	342	11	0,073	4,45	4,3
Fluoranthren	202	110	375	2,4.10 ²	0,26	5,33	4,3
Pyren	202	150	404	1,6	0,135	5,32	4,8
Benzo[<i>a</i>]anthracen	228	159	435	0,1	0,014	5,61	4,8
Chrysen	228	256	448	1,5.10 ⁻³	0,0006	5,83	4,9
Benzo[<i>b</i>]fluoranthren	252	168	–	2,9.10 ⁻²	0,0012	6,57	6,2
Benzo[<i>k</i>]fluoranthren	252	217	480	1,8.10 ⁻²	0,00055	6,84	5,6
Benzo[<i>a</i>]pyren	252	179	495	3,8.10 ⁻³	0,0038	6,04	5,3
Dibenzo[<i>a,h</i>]anthracen	278	267	524	6,7.10 ⁻⁶	0,0005	6,75	6,3
Benzo[<i>g,h,i</i>]perylene	276	278	–	1,8.10 ⁻⁴	0,00026	7,23	–
Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyren	276	162	–	–	0,062	7,66	6,2

^a k_{ow} – rozdělovací koeficient oktanol/voda, ^b k_{oc} – koeficient sorpce na organické hmotě,

thenu 40 ng.l⁻¹ (indikační hodnota) a pro sumu PAU (benzo[*a*]anthracen, benzo[*a*]pyren, benzo[*g,h,i*]perylene, benzo[*k*]fluoranthren, fluoranthren, fenanthren, chrysen, indeno[1,2,3-*cd*]pyren a pyren) jako nejvyšší mezní hodnota 40 mg.l⁻¹. Limitní asanační koncentrace sumy PAU stanovené pro zeminy jsou pro průmyslové půdy 200 mg/kg sušiny, v obytných oblastech 1 mg/kg.

3. Obecné schéma biodegradace PAU

Jak bylo uvedeno výše, PAU mohou být transformovány celou řadou mikroorganismů. Na obr. 1 jsou uvedeny tři hlavní způsoby prvního kroku mikrobiálního metabolismu PAU (cit.²).

V případě přímé hydroxylace aromatických jader je nezbytná přítomnost vzdušného kyslíku¹⁴. Bakterie využívají enzymy dioxygenasy k navázání obou atomů kyslíku za vzniku vicinálního *cis*-dihydrodiolu. Tento mechanismus používají bakterie rodů *Pseudomonas*, *Acinetobacter*, *Mycobacterium* a *Rhodococcus*^{2,15}. Vzniklé látky jsou stereoselektivně dehydrogenovány pomocí enzymu *cis*-dihydrodiol dehydrogenasy za vzniku dihydroxylovaného aromatického jádra. Nasledné rozštěpení aromatického jádra je rovněž katalyzováno vysoce selektivními enzymy, a to v poloze *ortho* intradiol dioxygenasami, nebo *meta* pomocí extradiol dioxygenas.

Eukaryotické organismy, například některé druhy vláknitých hub, používají k oxidaci PAU cytochrom P-450 (cit.¹⁶). Vzniká arenoxid, který je následně hydrolyzován pomocí epoxid hydrolasy za vzniku *trans*-dihydrodiolu, nebo je neenzymaticky přeměněn na hydroxy derivát, který může podlehnout konjugaci s jinými látkami¹⁷.

Zvláštní skupinu tvoří tzv. houby bílé hniloby. Při degradaci PAU pomocí ligninolytických enzymů dochází k nespe-

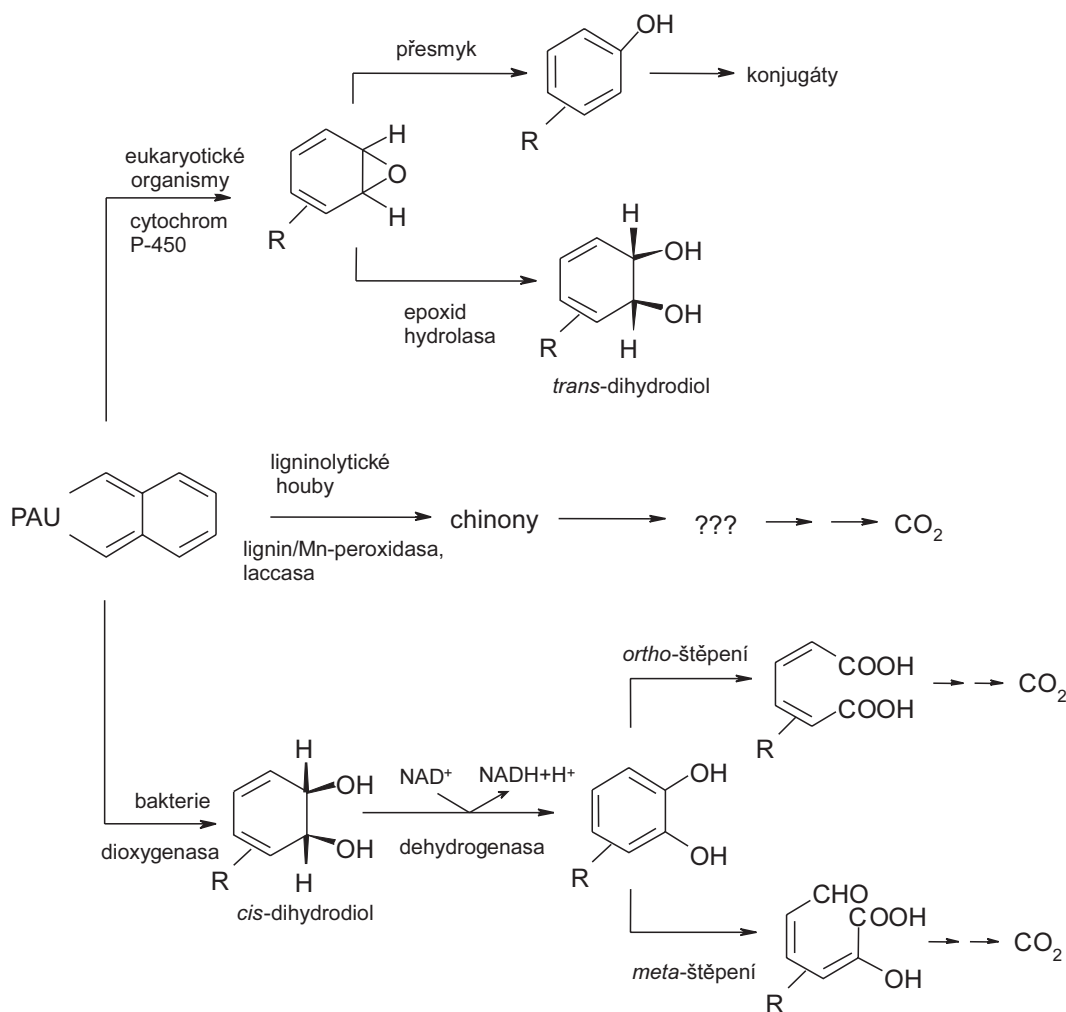
cifické radikálové jednoelektronové oxidaci za vzniku chinonů^{18,19}. Tyto enzymy existují tři, lignin peroxidasa, mangan peroxidasa, laccasa, a pomocí pokusů *in vitro* bylo prokázáno jejich schopnost degradovat PAU (cit.^{20,21}).

Nutno ovšem podotknout, že v případě některých bakterií byla zjištěna nízká aktivita monoxygenasy. PAU s vyšším ionizačním potenciálem než 7,55 eV, což je limitní hodnota pro lignin peroxidasu, byly ligninolytickými houbami degradovány rovněž pomocí cytochromu P-450 (cit.^{21,22}).

Ideálním případem je, když dochází k mineralizaci PAU, tedy k úplnému rozkladu na vodu a oxid uhličitý. Tento jev byl studován pomocí PAU značených uhlíkem ¹⁴C, a i když nalezené hodnoty CO₂ bývají malé, řádově jednotky procent^{23,24}, je nutno si uvědomit, že PAU současně slouží rovněž jako zdroj uhlíku, a mohou být využity pro stavbu biomasy. Na druhé straně je právě proto nutno objasnit mechanismus degradace, aby nedocházelo k nežádoucí kumulaci toxických metabolitů¹².

4. Bakteriální degradace PAU

Na obr. 2 je zobrazen postup odbourávání naftalenu bakteriemi. Jak bylo uvedeno, transformace je zahájena pomocí multienzymového komplexu naftalen dioxygenasy v poloze 1,2 za vzniku *cis*-1,2-dihydronaftalendiolu. Ten je dále dehydrogenován za vzniku 1,2-dihydroxynaftalenu. Aromatický kruh je poté rozštěpen extradiol dioxygenasou za vzniku 4-(*o*-hydroxyfenyl)-2-oxo-3-butenové kyseliny. Aldolasa odštěpuje pyruvát a vzniklý salicylaldehyd je oxidován na salicylovou kyselinu, která je některými bakteriemi kumulována. Salicylová kyselina může být oxidována pomocí monoxygenasy za vzniku *o*-katecholu, který podléhá *ortho*, nebo *meta* rozštěpení³.



Obr. 1. Obecné schéma degradace PAU

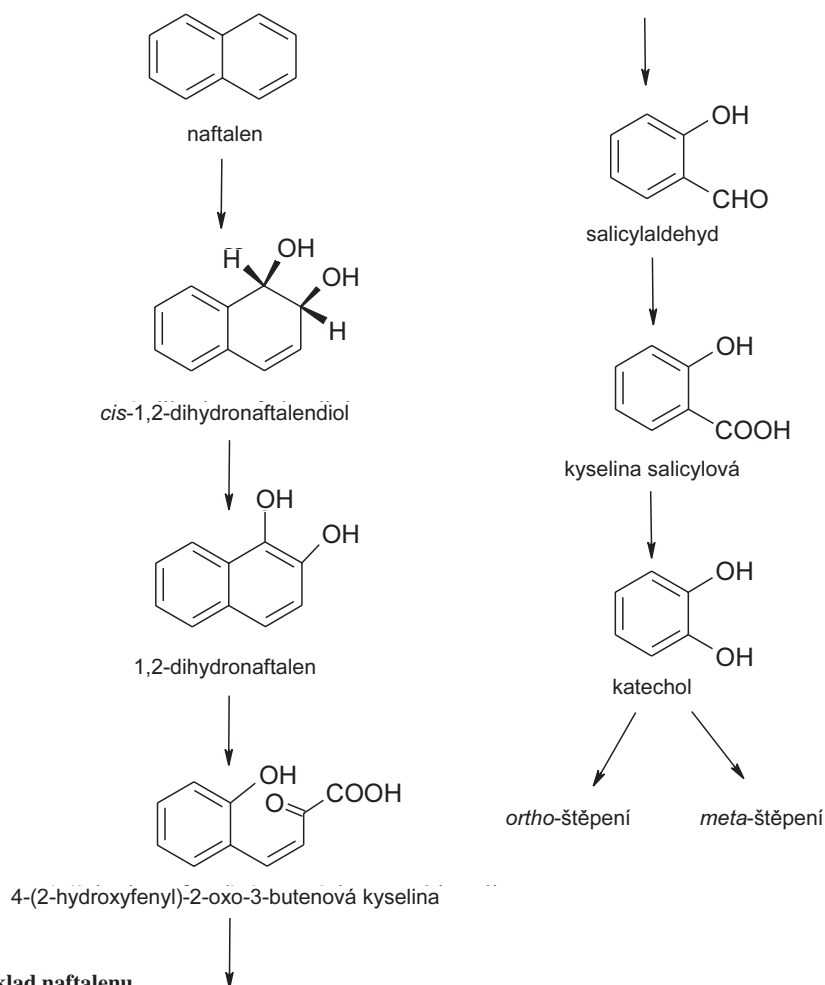
V případě anthracenu je situace obdobná. Dochází k oxidaci v poloze 1,2 za vzniku *cis*-dihydrodiolu, který je dále dehydrogenován a dochází k rozštěpení kruhu. Ze vzniklé 4-(2-hydroxynaft-3-yl)-2-oxo-3-butenové kyseliny se odštěpuje pyruvát a vzniká 2-hydroxy-3-naftalenkarboxylová kyselina. Po její dekarboxylaci vzniká 2,3-dihydroxynaftalen, z čehož vyplývá, že následná dráha nebude totožná s degradací naftalenu. Pravděpodobně probíhá opět *meta* štěpení a po odstranění dvouuhlíkaté kyseliny dochází k tvorbě kyseliny ftalové. Ta je následně dekarboxylována na kyselinu salicylovou a degradace pokračuje opět přes katechol^{1,3}.

Fenanthren může být transformován několika způsoby. Počáteční atak bývá jak v poloze 1,2, tak 3,4. Ačkoliv bylo prokázáno, že některé druhy bakterií používají obě cesty, rody *Pseudomonas* a *Nocardia* oxidují fenanthren v poloze 3,4, kde po rozstřížení kruhu vzniká 1-hydroxy-2-naftalenkarboxylová kyselina. Ta je po dekarboxylaci převedena na 1,2-dihydroxynaftalen, který se zapojuje do degradační cesty naftalenu²⁴. Bakterie rodu *Aeromonas*, *Alcaligenes* a *Micrococcus* rozkládají 1-hydroxy-2-naftalenkarboxylovou kyselinu alternativním způsobem, kde tato látka podléhá *ortho* štěpení za vzniku dikarboxylové kyseliny. Z ní vzniká přes 2-karboxybenzalde-

hyd následně *o*-ftalová kyselina a poté 3,4-dihydroxybenzoo-vá kyselina²⁵.

Byl objasněn rovněž mechanismus odbourávání fluorenu pomocí bakterií a byly zjištěny tři možné způsoby. Při jednom z nich dochází ke kumulaci 4-hydroxy-9-fluorenonu. V ostatních případech dochází k tvorbě 1-formyl-2-indanonu respektive 2-formyl-1-indanonu.

Degradační dráha fluoranthenu a pyrenu byla prostudována v případě kmenu *Mycobacterium* PYR-1. Počáteční krok rozkladu fluoranthenu je zahájen opět dioxygenasou, a to buď v poloze 7,8 nebo v poloze 1,2. V poloze 7,8 dochází k extradiolovému rozštěpení a vzniká 4-(2-acetnaftenon-1-yl)-2-hydroxy-2,4-butadienová kyselina. Dále se odštěpuje pyruvát a vzniklá kyselina je dekarboxylována za vzniku 1-acetnaftenonu. Jestliže se degradace zahájila v poloze 1,2 fluoranthenu, dochází rovněž k extradiolovému štěpení, a to za vzniku 3-(9-fluorenon-1-yl)-2-hydroxy-2-propenové kyseliny. Tato látka je v rovnováze podle pH prostředí s 3-(9-hydroxy-1-fluorenylidem)-2-oxopropanové kyseliny. Následuje odštěpení glyoxalátu a po dekarboxylaci vzniká buď 9-hydroxyfluoren, nebo 9-fluorenon, které podstupují podobnou degradační cestu jako fluoren²⁶.



Obr. 2. Bakteriální rozklad naftalenu

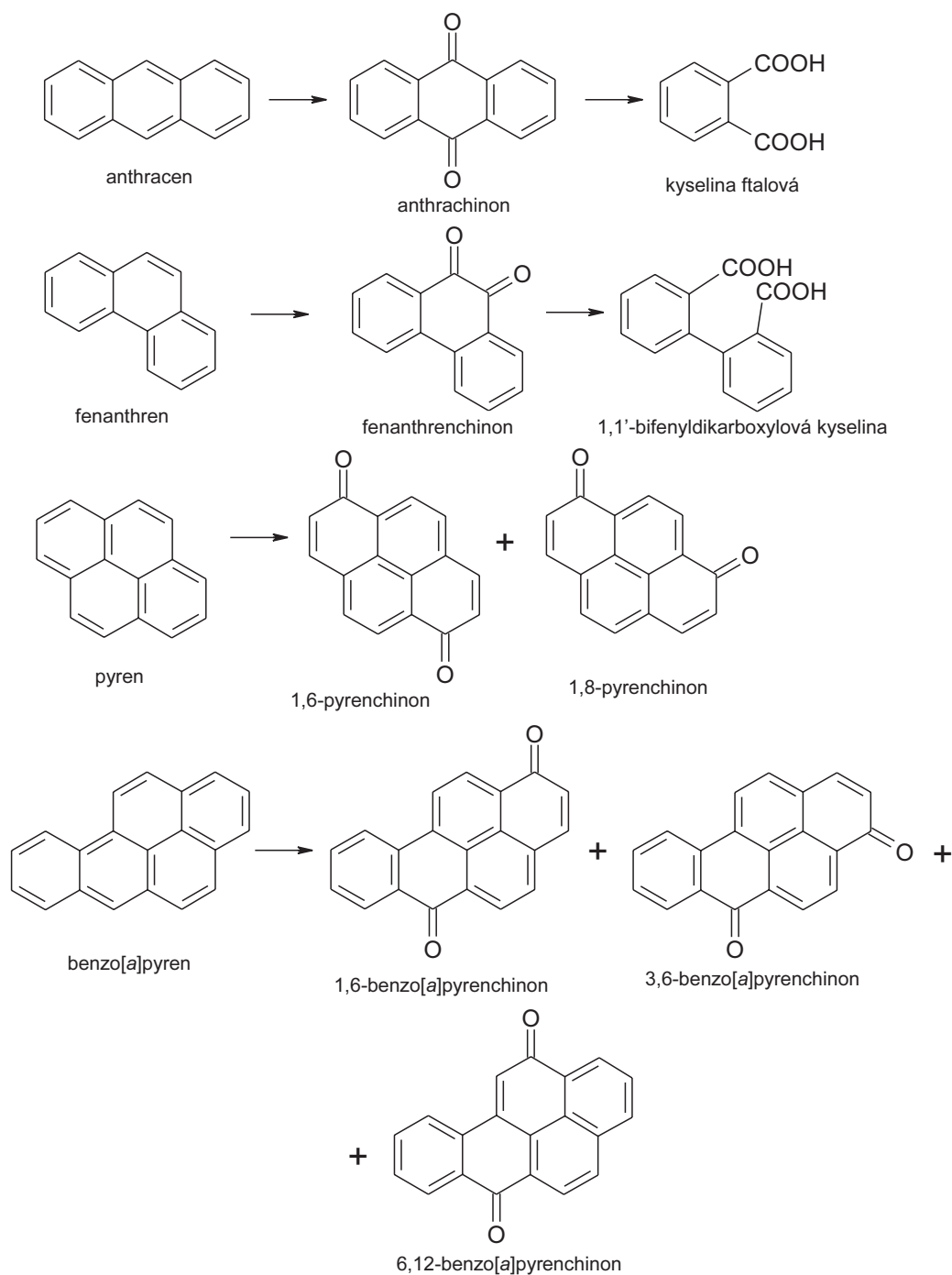
Pyren je bakteriemi obvykle hydroxylován v poloze 1,2 nebo 4,5. Derivát 1,2 je rozštěpen v poloze *meta* a po dekarboxylaci vzniká 4-hydroxyperinaftenon²⁷, který je finálním produktem a není dále metabolizován. Oproti tomu 4,5-dihydriol je rozštěpen intradioloxigenasou² za vzniku 4,5-fenanthrendikarboxylové kyseliny. Po částečné dekarboxylaci²⁷ dochází k hydroxylaci v poloze 3,4, následuje dehydrogenace a opět dekarboxylace za vzniku 3,4-dihydroxyfenanthrenu. Po oxidaci v poloze *meta* a odštěpení pyruvátu vzniká 1-hydroxy-2-naftalendikarboxylová kyselina, která je rovněž součástí metabolismu fenanthrenu, jak již bylo uvedeno.

V současnosti není mnoho dostupných informací týkajících se mechanismu degradace PAU s více než čtyřmi cykly. Většina prací se zabývala degradací benzo[*a*]pyrenu (BaP), a ačkoliv byla pomocí značených ¹⁴C PAU sledována úplná mineralizace, pouze v jednom případě autoři identifikovali produkty BaP po rozštěpení aromatického kruhu bakterií rodu *Mycobacterium*²⁸. Z výsledků vyplývá, že BaP byl atakován na třech místech. Došlo k hydroxylaci v poloze 7,8 a následovalo *meta* štěpení. V druhém případě se jednalo o polohu 9,10, rovněž s následným štěpením vně vicinálního diolu. Z obou vzniklých intermediátů *cis*-4-(7-hydroxypyren-8-yl)-2-oxo-3-butenové kyseliny a *cis*-4-(8-hydroxypyren-7-yl)-2-oxo-3-butenové kyseliny došlo k odštěpení pyruvátu. V třetím pří-

padě to byla pozice 4,5 a následoval intradiolový stříh za vzniku 4,5-chrysendikarboxylové kyseliny.

5. Houbová degradace PAU

Kromě uvedené skupiny ligninolytických hub byly studovány i některé druhy imperfektních vláknitých hub^{4,16}. Houby obecně používají k oxidaci PAU cytochrom P-450, stejně jako například savci. Rovněž v případě těchto organismů se jedná o sekundární děj, nikoli vedoucí k získání energie nebo zdroje uhlíku, nýbrž o děj detoxifikační. Tomu také odpovídá zjištěný fakt, že v žádném ze studovaných případů nedocházelo k rozštěpení aromatických kruhů. Dochází k oxidaci za vzniku reaktivního arenoxidu, ze kterého, stejně jako u savců, vznikají hydrolyzou *trans*-dioly. Ty byly zjištěny například v případě houby *Cunninghamella elegans*, a to pro naftalen (v poloze 1,2), fenanthren (1,2; 3,4 a 9,10), fluoranthen (2,3), benzo[*a*]anthracen (8,9; 10,11 a 3,4) a benzo[*a*]pyren (4,5; 9,10 a 7,8) (cit.⁵). V případě tohoto druhu houby a benzo[*a*]anthracenu byly detegovány i 8,9,10,11-tetraoly. Z reaktivního arenoxidu může vzniknout přesmykem rovněž hydroxy derivát. Ten potom bývá detoxifikován jako glukuronid, glukosid, sulfát atd.⁴ Bylo prokázáno, že z hydroxylovaných derivátů

Obr. 3. Produkty degradace některých PAU ligninolytickou houbou *Phanerochaete chrysosporium*

vznikají rovněž v některých případech i chinony, které jsou mutagenní²⁹. Ačkoliv nedochází k rozkladu PAU, vzniklé *trans*-dioly nevykazovaly mutagenní efekt, narušil od savčích produktů oxidace PAU pomocí cytochromu. Důvodem pro tento fakt je, že například *trans*-8,9-dihydrobenzo[*a*]anthracendiol vzniklý oxidací houbou *Cunninghamella elegans* má konfiguraci 8*S*,9*S*, zatímco stejný produkt oxidace buňkami ze savčích jater je 8*R*,9*R* enantiomer^{30,31}.

6. Metabolismus ligninolytických hub

I když ligninolytické houby z ekologického hlediska nepatří mezi půdní organismy, u četných druhů bylo zjištěno, že jsou schopny aktivně kolonizovat půdu, což zvyšuje biologickou dostupnost PAU³². U ligninolytických hub bylo prokázáno, že na degradaci PAU se podílejí ligninolytické enzymy, ačkoliv není zřejmé v jakém rozsahu³³. Při degradaci pomocí

těchto enzymů dochází k nespecifické radikálové oxidaci. Předpokládá se, že ligninolytické enzymy produkují kation-radikály, které difundují do prostředí a fungují jako mediátor mezi enzymem a substrátem³⁴. Bylo prokázáno, že ligninolytické houby jsou schopny rozkládat účinně PAU dokonce i se šesti kondenzovanými kruhy, a to v živných tekutých médiích a uměle kontaminovaných půdách. Rovněž bylo prokázáno, že jsou schopny i částečně mineralizovat PAU^{35,36}.

Na obr. 3 jsou uvedeny produkty degradace některých PAU houbou *Phanerochaete chrysosporium*, která je nejvíce studovaným druhem¹⁷. Ačkoliv vzhledem k oxidačnímu potenciálu by fenantren neměl být oxidován, byl 9,10-fenantrenchinon detegován. U této houby byly rovněž nalezeny typické produkty oxidace fenantrenu cytochromem P-450: *trans*-3,4- a *trans*-9,10-dihydrofenantrendioly; 3-, 4- a 9-fenantrol²¹. Následným produktem degradace je 1,1'-bifenylová kyselina. Rovněž u dalších PAU s vyšším ionizačním potenciálem byla zjištěna oxidace pomocí přítomných mediátorů^{37,38}. V případě pyrenu byl detegován produkt oxidace cytochromem P-450, a to *trans*-4,5-dihydropyrendiol u houby *Pleurotus ostreatus*²¹. Fluoren byl stejnou houbou, a rovněž mangan peroxidasou z *Phanerochaete chrysosporium* oxidován na 9-fluorenol a 9-fluorenon. Produktem degradace anthracenu je antrachinon, z něhož vzniká kyselina ftalová. Kromě zmíněných kyselin 1,1'-bifenylové a ftalové byl, coby štěpný produkt PAU, identifikován ještě anhydrid kyseliny 1,8-naftalendikarboxylové při *in vitro* degradaci acenaftenu a acenaftylenu pomocí laccasy³⁹.

Skutečnost, že ligninolytické houby jsou schopny mineralizovat PAU a přitom nebyly dosud objasněny téměř žádné štěpné produkty, se odráží i v tom, že je tato problematika v současnosti intenzivně studována.

7. Závěr

Využití biologických metod pro odstraňování polycyklických aromatických uhlovodíků z životního prostředí patří k perspektivním a ekologicky šetrným metodám. Bylo prokázáno, že mikroorganismy jsou schopné efektivně rozkládat tyto látky. Metabolické cesty rozkladu PAU bakteriemi jsou již v podstatě známé. Naopak u skupiny ligninolytických hub, které patří díky schopnosti kolonizovat půdu k nejslibnějším, doposud není zřejmé, kdy se který mechanismus degradace uplatní. Prozatím jsou známy pouze produkty detoxifikačních mechanismů, ačkoliv byla prokázána rovněž mineralizace PAU. Vzhledem k tomu, že se dosud známé produkty degradace významně liší v toxicitě a carcinogenitě, je identifikace dalších produktů jedním z důležitých směrů výzkumu v této oblasti.

Autoři děkují Fondu rozvoje vysokých škol za poskytnutí grantu 1873/2000 a Grantové agentuře České republiky za grant 526/99/0519.

LITERATURA

- Cerniglia C. E.: Adv. Appl. Microbiol. 30, 31 (1984).
- Cerniglia C. E.: Biodegradation 3, 351 (1992).
- Cerniglia C. E., Heitkamp M. A.: *Metabolism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment* (Varanasi U., ed.). CRC Press, Boca Raton 1989.
- Cerniglia C. E., Sutherland J. B., Crow S. A.: *Microbial Degradation of Natural Products* (Winkelman G., ed.), kap. VII. VCH Press, Weinheim 1992.
- Sutherland J. B.: J. Ind. Microbiol. 9, 53 (1992).
- Field J. A., de Jong E., Feijoo-Costa G., de Bont J. A. M.: Appl. Environ. Microbiol. 1992, 2219.
- Novotný C., Erbanová P., Cajthaml T., Rothschild N., Dosoretz C., Šašek V.: Appl. Microbiol. Biotechnol. 54, 850 (2000).
- Jehličková Z., Žilka L.: Chemmagazin 4, 17 (1994).
- Neff J. M.: *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment*. Applied Science Publishers, London 1979.
- Shettleworth K. L., Cerniglia C. E.: Appl. Biochem. Biotechnol. 54, 291 (1995).
- Weissenfels W. D., Klewer H. J., Langhoff J.: Appl. Microbiol. Biotechnol. 36, 689 (1992).
- Kastner M.: *Biotechnology* (2. vyd.), sv. 11b, kap. 9. Wiley-VCH, Weinheim 2000.
- Tockesteinová Z., Pacáková V., Štulík K.: Chem. Listy 86, 399 (1992).
- Gibson D. T., Koch J. R., Kalio R. E.: Biochemistry 7, 2653 (1968).
- Ratledge C.: *Biochemistry of Microbial Degradation*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1994.
- Sutherland J. B.: J. Ind. Microbiology 9, 53 (1992).
- Sutherland J. B., Selby A. L., Freeman J. P., Evans F. E., Cerniglia C. E.: Appl. Environ. Microbiol. 57, 3310 (1991).
- Higson F. K.: Rev. Environ. Contamin. Toxicol. 122, 111 (1991).
- Paszczynski A., Crawford R. L.: Biotechnol. Prog. 11, 368 (1995).
- Hammel K. E., Green B., Gai W. Z.: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 88, 10605 (1991).
- Bezael L., Hadar Y., Fu P. P., Freeman J. P., Cerniglia C. E.: Appl. Environ. Microbiol. 62, 2554 (1996).
- Bezael L., Hadar Y., Cerniglia C. E.: Appl. Environ. Microbiol. 63, 2495 (1997).
- Bezael L., Hadar Y., Cerniglia C. E.: Appl. Environ. Microbiol. 62, 292 (1996).
- Evans W. C., Fernley H. N., Griffiths E.: Biochem. J. 95, 819 (1965).
- Kiyohar H., Nagao K., Nomi R.: Agric. Biol. Chem. 40, 1075 (1976).
- Sutherland J. B., Selby A. L., Freeman J. P., Evans F. E., Cerniglia C. E.: Appl. Environ. Microbiol. 1991, 154 a 260.
- Heitkamp M. A., Cerniglia C. E.: Appl. Environ. Microbiol. 33, 1968 (1988).
- Schneider J., Groszer R., Jayasimhulu R., Xue W., Warschawsky D.: Appl. Environ. Microbiol. 62, 4 (1996).
- Wunder T., Kremer S., Sterner O., Anke H.: Appl. Microbiol. Biotechnol. 42, 636 (1994).
- Cerniglia C. E., Yang S. Y.: Appl. Environ. Microbiol. 47, 119 (1984).
- Yang S. K.: *Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Carcinogenesis: Structure-Activity Relationship* (Yang S. K., Silverman B. D., ed.), sv. I. CRC Press, Boca Raton 1988.
- Martens R., Zadrazil F.: Folia Microbiol. 43, 97 (1998).
- Schützendübel A., Majcherczyk A., Johannes C., Hütterman A.: Int. Biodeter. Biodegr. 43, 93 (1999).

34. Youn H. D., Hah Y. C., Kang S. O.: *FEMS Microbiol. Lett.* *132*, 183 (1995).
35. Sack U., Heinze T. M., Deek J., Cerniglia C. E., Martens R., Zadrazil F., Fritsche W.: *Appl. Environ. Microbiol.* *64*, 3919 (1997).
36. Wolter M., Zadrazil F., Martens R., Bahadir M.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* *48*, 398 (1997).
37. Collins P. J., Kottermann M. J., Field J. A., Dobson A. D. W.: *Appl. Environ. Microbiol.* *62*, 4563 (1996).
38. Johannes C., Majcherczyk A.: *Appl. Environ. Microbiol.* *66*, 524 (2000).
39. Majcherczyk A., Johannes C., Hüttermann A.: *J. Biotechnol.* *61*, 151 (1998).

T. Cajthaml^a, V. Pacáková^b, and V. Šašek^a (^a*Institute of Microbiology, Academy of Sciences of Czech Republic, Prague*, ^b*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Sciences, Charles University, Prague*): **Microbial Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons**

The review summarizes the current knowledge of different metabolic pathways of polycyclic aromatic hydrocarbons degraded by bacteria and fungi; several pathways for their bacterial degradation are elucidated. Attention is also paid to a special group of ligninolytic fungi which are very promising organisms for remediation of contaminated soils.

PROBLEMATIKA SPALOVÁNÍ PVC PŘI ENERGETICKÉM VYUŽITÍ ODPADŮ

JAROSLAV HYŽÍK

EIC AG – Ecological and Industrial Consulting, Poststrasse 3, CH-8954 Geroldswil – Zürich, e-mail: j.hyzik@eicag.ch, EIC spol. s r.o. – Ecological and Industrial Consulting, Modřínová 10, 182 00 Praha 8, e-mail: hyzik.eic@gts.cz

Došlo dne 18.V.2001

Klíčová slova: PVC, energetický potenciál, spalování, emisní limit, HCl, adsorpční proces, chloridy, těžké kovy, PCDD/F

Obsah

1. Úvod
2. Spalování PVC z hlediska volby technologie čištění spalin
3. Spalování PVC z hlediska vlivu na životní prostředí
 - 3.1. Chloridy
 - 3.2. Těžké kovy
 - 3.3. Látky typu PCDD/F (dioxiny a furany)
 - 3.3.1. Primární opatření
 - 3.3.2. Sekundární opatření
4. Soubor opatření při energetickém využívání PVC
5. Závěr

1. Úvod

Tak jako ostatní plasty se i PVC s neoddiskutovatelnou výhodou používá v mnoha průmyslových odvětvích. Logickým důsledkem tohoto počínání je hledání metod, které vedou k opětovnému používání či látkovému nebo energetickému využívání odpadního PVC. Je vhodné si uvědomit, že k cíli vede mnoho cest. Rozhodujícím kritériem pro volbu vhodné metody by měla být zásada, která je např. prosazována Pracovní unií švýcarského průmyslu zpracovávající PVC (PVCH – Arbeitsgemeinschaft der schweizerischen PVC – Industrie, Aarau), a sice „ekologický přínos za přijatelnou cenu“.

Látkové využití PVC lze praktikovat buď „roztavením“ s následným zpracováním na nové produkty, nebo případně „rozložením“ na původní chemické výchozí produkty (materiálová či surovinová recyklace).

Energetické využití PVC je zajímavé z důvodů jeho vysoké výhřevnosti a je výhodné nasadit je pro takové frakce PVC, u kterých je materiálová či surovinová recyklace již nevýhodná, resp. nesmyslná.

V Senátu PČR a v Poslanecké sněmovně PČR byl projednán nový zákon o odpadech. Účinnost tohoto nového – již téměř evropského – zákona má nastat od 1.1.2002. Podle §23

tohoto zákona se za energetické využití odpadů považuje také případ, kdy se odpad použije jako palivo nebo jako přídatné palivo v zařízeních na výrobu energie nebo v technologickém procesu za podmínek stanovených právními předpisy o ochraně ovzduší.

PVC bude možné energeticky využít v elektrárnách. Je však nutné podrobněji zkoumat vliv přírůstku koncentrace chloru ve spalinách na životnost konvektivních částí elektrárenských parních kotlů. V dalším textu nebude z důvodů nedostatku relevantních informací tato cesta dále sledována. Příspěvek se rovněž nebude zabývat energetickým využitím PVC v cementárnách, protože u cementárenských procesů je díky silně zásaditému prostředí spalin energetické využití relativně bezproblémové.

Předmětem následného posuzování energetického využití PVC je jeho spoluspalování v klasických spalovnách komunálního či průmyslového (nebezpečného) odpadu.

2. Spalování PVC z hlediska volby technologie čištění spalin

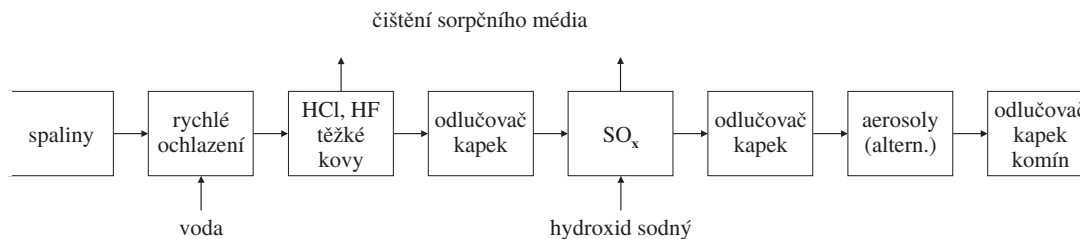
Při každém energetickém využití odpadů se docílí vítaného přínosu – úspory fosilních zdrojů energie. Energetické využití PVC je vhodnou alternativou, je však v klasických spalovnách odpadu silně vázáno na instalovanou technologii čištění spalin.

Se zpřísněním emisních limitů se vyvíjely přirozené i technologie či systémy čištění spalin. Je vhodné upozornit na skutečnost, že se rozhodným způsobem prosadily tzv. „mokrě“ systémy čištění spalin. Spaliny či kouřové plyny vzniklé při energetickém využívání odpadu (spalování) musí být po odevzdání své energie před odvodem do atmosféry zpracovány tak, aby emise v nich obsažené nebyly zatěžující pro životní prostředí. Před vstupem do vlastního procesu čištění jsou spaliny zpravidla nejprve částečně zbaveny tuhých látek. V následujícím prvním procesním kroku musí být docíleno další výrazné omezení emisí tuhých látek jakož i omezení anorganických škodlivin (HCl, HF, SO₂ + SO₃) a těžkých kovů. V dalších procesních krocích jsou omezeny emise oxidů dusíku (NO_x) a látek typu PCDD/F (dioxinů a furanů).

Při spalování komunálního odpadu (bez příměsí průmyslového odpadu nebo PVC) se může koncentrace HCl v surových spalinách či v surovém plynu (před vstupem do procesu čištění) pohybovat mezi cca 500(150)–1000 mg.m⁻³*. Při spoluspalování PVC dojde samozřejmě ke zvýšení koncentrace HCl v surovém plynu. Velmi záleží na tom, jaký systém čištění spalin je k technologickým blokům spalování a výroby energie zařazen.

Pro realizaci výše zmíněného prvního procesního kroku jsou na trhu nabízeny procesy tzv. adsorpčního (suchého), adsorpčně-adsorpčního (polosuchého či kvaziusuchého nebo také kvazimokrého) a absorpčního (mokrého) čištění spalin.

* Objem plynu je vztažen na normální podmínky, platí v celém textu



Obr. 1. Schéma možného řazení jednotlivých stupňů absorpčního čištění spalin

U těchto procesů je nutné znát reakční teploty, látkové výměny, obsah a způsob odlučování škodlivin, množství a druh zbytkových produktů, energetickou náročnost atd. Provedené procesní výpočty a zkušenosti s uvedenými způsoby čištění spalin předurčují volbu absorpčního (mokrého) čištění spalin¹ (obr. 1). Volba mokrého způsobu čištění spalin je zdůvodněna stechiometrickými poměry při odlučovacím procesu, vyšší schopností odlučovat škodlivé složky, menším množstvím zbytkových produktů, malým množstvím sorpčního média, jež lze před vyvedením ze zařízení téměř dokonale vyčistit, a případně aplikovat proces recyklace HCl. Vyčištěné sorpční médium lze kanalizačním systémem přivést do místní čistírny odpadních vod (ČOV). Používané technologie umožňují dosažení kvality vypouštěné vody podle kanalizačního řádu².

V případě přímého přívodu vyčištěného sorpčního média do lokálního vodoteče nejde podle dosud získaných zkušeností k nepřijatelné koncentraci chloridů. Z těchto důvodů bude upuštěno od úvah o zapojení adsorpčního (suchého), adsorpčně-absorpčního (kvazisuchého nebo také kvazimokrého) systému čištění spalin do technologického řetězce v souvislosti s přidáním spalování PVC. Tyto systémy čištění spalin jsou schopny dosáhnout i relativně nízkých výstupních emisí HCl, avšak přípustné koncentrace HCl v surovém plynu jsou v těchto případech podstatně nižší, než je tomu v případě mokrého systému čištění spalin. Tím je spouštění PVC ve spalovnách s instalovaným suchým nebo kvazisuchým systémem výrazně omezeno, ne-li vyloučeno.

V případech vyšších koncentrací HCl v surovém plynu (v průmyslových regionech, kde je výraznější složkou komunálního odpadu tzv. živnostenský odpad, který může způsobit větší vstupní koncentrace HCl) nemusí suchý nebo kvazisuchý systém čištění spalin trvale dosahovat emisních hodnot HCl na úrovni např. 10 mg.m⁻³.

Další nevýhodnou skutečností pro spouštění PVC je u suchých a kvazisuchých systémů při dávkování sorpčního prostředku nutný stechiometrický přebytek (cca 1,5–2,5 násobek), který je pak zodpovědný za generaci většího množství zbytkových materiálů. Tyto zbytkové materiály musí být kvalifikovány jako nebezpečný odpad.

V případě volby mokrého procesu³ čištění spalin u spaloven komunálního odpadu je vhodné dimenzovat absorpční aparát na vstupní koncentrace HCl ve výši 2000 (2500) mg.m⁻³. U spaloven průmyslového a nebezpečného odpadu je pak rozumné dimenzovat absorpční aparát na vstupní koncentrace HCl na úrovni kolem 6000 mg.m⁻³. U takových spaloven by tedy bylo možné podíl spalovaného PVC zvětšit. Nicméně tyto spalovny zpracovávají rovněž jiné vysokochlorované látky (ředitla, PCB). Pro každou pracovní směnu se stanoví dopředu tzv. spalovací program, který zohledňuje složení jednotlivých druhů odpadů, a zajišťuje dodržení přípustných koncentrací ve

spalinách vstupujících do systému čištění; nelze tedy hovořit pouze o spalování PVC, respektive o jeho spouštění.

V této souvislosti je nutné si uvědomit, že koncentrace HCl ve vyčištěných spalinách je v současné době vyžadována na max. úrovni 10 mg.Nm⁻³, a že požadavky právě na emise HCl byly v některých státech Evropy v posledních 25 letech 10x zpřísněny. Zatímco v sedmdesátých letech minulého století stačilo např. v SRN podle tehdy platného předpisu „Technische Anleitung Luft 74“ (TAL 74) omezení emisí HCl na 100 mg.m⁻³, vyžaduje poslední směrnice o spalování odpadů EU 2000/76 ze 4.12.2000 emisní hodnotu HCl 10 mg.m⁻³. Prakticky neustálým zpřísněním či zaváděním nových emisních limitů HCl byly samozřejmě dotčeny i další složky spalin (oxidy dusíku, oxidy síry, těžké kovy, dioxiny a furany). Z uvedeného příkladu lze snadno odvodit, že z relativně jednoduchých praček spalin se staly komplexní systémy čištění s náročnou technologií.

Tabulka I podává porovnání aktuálních emisních limitů podle směrnice EU a emisních limitů v ČR, SRN a ve Švýcarsku.

I když to přímo nesouvisí s tématem tohoto příspěvku, je zajímavé si všimnout, že na rozdíl od EU, ČR a SRN – Švýcarsko, které není členem EU, neomezuje emise dioxinů a fu-

Tabulka I

Porovnání emisních limitů podle platných směrnic EU, ČR, SRN a Švýcarska; hodnoty emisí jsou uvedeny v mg.m⁻³ (kromě a) a jsou vztaženy na suchý plyn

Parametr	Emisní limity			
	EU	ČR	SRN	Švýcarsko
Přepočtová koncentrace O ₂	11 %	11 %	11 %	11 %
Tuhé emise	10	30	10	10
Org. C	10	20	10	20
SO _x jako SO ₂	50	300	50	50
NO _x jako NO ₂	200	350	200	80
NH ₃	–	–	–	–
CO	50	100	50	50
HCl	10	30	10	20
HF	1	2	1	2
PCDD/PCDF ^a	0,1	0,1	0,1	–
Hg	0,05	0,2 ^c	0,05	0,05
Cd	0,05 ^b	–	0,05 ^b	0,05
Pb, Zn	–	5 ^d	1	–
Ostatní těžké kovy	0,5	2 ^e	0,5	0,5

^a [ngTEQ.m⁻³], TEQ značí přepočet na toxický ekvivalent

^b Cd, Tl, ^c Hg, Cd, Tl, ^d Pb, Cu, Mn, ^e As, Ni, Cr, Co

ranů; zato švýcarské nařízení „Luftreinhalteverordnung 92“ (LRV 92) výrazně omezuje emise oxidů dusíku (tabulka I). Tato strategie souvisí se zkušenostmi získanými při omezení emisí oxidů dusíku⁴ (ve Švýcarsku je v provozu 31 spaloven komunálního odpadu). Jak při nasazení nekatalytické (SNCR), tak katalytické (SCR) technologie k odlučování oxidů dusíků bylo zjištěno, že dochází k významné redukci emisí látek PCDD/F. Při použití technologie SNCR vykazuje aplikovaný redukční prostředek (např. vodný roztok amoniaku) inhibiční účinky, a může dojít k omezení emisí dioxinů a furanů až o 50 %. Při nasazení technologie SCR lze patřičně dimenzovaný katalyzátor umístit do oblasti vyčištěného plynu a využít jej ke katalyticko-oxidační destrukci látek typu PCDD/F až na emisní úroveň 0,1 ngTEQ.m⁻³. Z hlediska švýcarské filozofie ohledně strategie stanovování emisních limitů jsou emise dioxinů a furanů v úrovni nad 0,1 ngTEQ.m⁻³ méně významné než emise oxidů dusíku v úrovni 200 mg.m⁻³. Důvody této filozofie vycházejí podle předního švýcarského toxikologa prof. Schlattera např. ze skutečnosti, že při trvalém zvýšení imisního zatížení oxidu dusíku o 10 μg.m⁻³ dochází ke snížení vitální kapacity plic až o několik procent, zatímco emise dioxinů a furanů v úrovni nižší než 0,1 ngTEQ.m⁻³ jsou z hlediska vlivu na zdraví lidí bezvýznamné⁵. Jako bezvýznamný posuzuje vliv emisí látek typu PCDD/F v úrovni pod 0,1 ngTEQ.m⁻³ na zdraví lidí rovněž přední český toxikolog prof. J. Kotulán⁶.

3. Spalování PVC z hlediska vlivu na životní prostředí

3.1. Chloridy

Za předpokladu, že 45 % hmotnosti PVC představuje chlor, lze pro mokré procesy čištění spalin při spalování komunálního odpadu uvažovat o spoluspalování PVC v množství cca 20 kg PVC na 1t komunálního odpadu. V tomto případě je nutné počítat s výslednou koncentrací HCl v surovém plynu v hodnotě kolem 2500 mg.m⁻³ (1000 mg.m⁻³ z komunálního odpadu a 1500 mg.m⁻³ z PVC). Vznikne-li při spálení jedné tuny komunálního odpadu spolu s přidaným PVC cca 6000 m³ surového plynu a cca 300 kg vyčereného sorpčního či pracího média (vyčerené „prací vody“), bude teoreticky 50 g Cl⁻ v 1l vyčerené prací vody nebo 15 kg Cl⁻ v tuně spalovaného komunálního odpadu s přídavkem PVC. Jedná se o limitní hodnotu při spoluspalování PVC. Je nutné si uvědomit, že se koncentrace chloridů při spalování komunálního odpadu bez přidání PVC pohybuje od 10–20 g Cl⁻ v 1l vyčerené prací vody nebo 3–6 kg Cl⁻ v tuně spalovaného komunálního odpadu.

Co znamenají tato čísla? Při spálení 100 000 t komunálního odpadu za rok bez přidání PVC lze očekávat roční zátěž městské kanalizace cca 600 t Cl⁻. Při spoluspalování 2000 t PVC za rok lze očekávat roční zátěž cca 1500 t Cl⁻. Tato čísla se týkají spalovny, která vykazuje kapacitu 100 000 t komunálního odpadu za rok a nachází se ve městě se 100 000 obyvateli. Co znamená cca 600 t Cl⁻ nebo 1500 t Cl⁻ za rok pro město se 100 000 obyvateli ve srovnání s množstvím posypové soli použité během zimního období?

Z výše uvedených příkladů vyplývá, že pokud možno rovnoměrně dávkovaný cca 2 % podíl PVC se při jeho spoluspalování s komunálním odpadem jeví jako bezproblémový.

Vyšší podíl spalování PVC ve spalovnách komunálního odpadu je možný v případě instalovaného mokrého systému čištění spalin, nicméně je nutné akceptovat odpovídající množství chloridů v pracím médiu.

3.2. Těžké kovy

Dosud získané zkušenosti s provozem mokrych systémů čištění spalin, respektive s jejich odlučovacím potenciálem, opakovaně potvrdily, že těžké kovy všech skupin jsou odlučovány až na zlomky přípustných zákonných emisních limitů. Z tohoto důvodu jsou z hlediska negativního vlivu spoluspalování PVC na kvalitu vyčištěných spalin možné pouze neopodstatněné spekulace.

3.3. Látky typu PCDD/F (dioxiny a furany)

Často jsou vyjadřovány názory, že koncentrace HCl či chloridů ve spalinách ovlivňuje koncentraci látek PCDD/F ve spalinách. Aniž je nutné s tímto názorem polemizovat, je třeba si uvědomit, že v České republice bude předběžně od května 2003 platit emisní hodnota pro dioxiny a furany 0,1 ngTEQ.m⁻³.

K úspěšnému a efektivnímu omezení emisí látek PCDD/F při spalování odpadu, a tedy i při spoluspalování PVC, je nutná kombinace tzv. primárních a sekundárních opatření⁷. Již samotné nasazení primárních opatření vede sice k výraznému snížení emisí těchto látek, ne však až na úroveň zlomků nanogramu v kubickém metru spalin. Pouhým nasazením sekundárních opatření lze (podle druhu použité technologie) docílit redukci emisí PCDD/F až na 0,1 ngTEQ.m⁻³ (i méně), zařízení se však zpravidla musí navrhovat s patřičnými rezervami a vycházejí rozměrově velká, což má za následek neúměrné pořizovací a provozní náklady. V této souvislosti se nabízí poukázat na výše uvedenou zásadu „ekologický přínos za přijatelnou cenu“.

3.3.1. Primární opatření

Mezi primární opatření⁷ lze zahrnout:

- Spalovací a dopalovací prostory jsou dimenzovány jako dostatečně velké, aby došlo k dokonalému rozkladu chlorovaných aromatických uhlovodíků.
- Popílků mají setrvat v odlučovacích výsypkách při „kritických teplotách“ jen nezbytně nutnou dobu, čímž je minimalizována pravděpodobnost aktivace tzv. De-Novo-Syntézy („novotvorby“ dioxinů/furanů).
- Rychlé ochlazení spalin (pokud je technologicky možné). Odlučování tuhých emisí probíhá tedy při nízkých provozních teplotách, které rovněž limitují tvorbu dioxinů/furanů.
- Odlučovač tuhých emisí (např. elektrostatický odlučovač) má být dimenzován na vysoce efektivní odlučování úletového popílku.
- Vysoce účinný proces čištění spalin (několikastupňová absorpce), který zaručuje dosažení minimálních emisních hodnot (hluboko pod platné zákonné normy). Tím je rovněž podpořena minimální emise dioxinů/furanů do atmosféry.
- Nasazení automatického řízení spalovacího procesu. Automaticky řízený spalovací proces zvyšuje významným způsobem fond provozní doby, umožňuje stejnoměrnou produkci

páry, jakož i stejnoměrný teplotní profil ve spalovacím prostoru, čímž rovněž přispívá k redukci emisí dioxinů/furanů.

3.3.2. Sekundární opatření

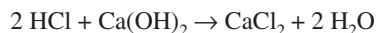
Technologické procesy vedoucí k sekundárnímu snížení⁷ emisí látek typu PCDD/F jsou komplexní, doposud technologicky ne zcela optimalizované a finančně náročné:

- Vhánění adsorpčního prostředku (aktivní uhlí, aktivní koks) do absorpčního okruhu pračky. Systém byl vyzkoušen na více zařízeních – např. u spalovny v holandském Duivenu.
- Nasazení reaktoru, jehož jednotlivé elementy (kazety) jsou naplněny aktivním uhlím a aktivním koksem. Systém je instalován např. ve spalovně RZR Herten (SRN).
- Nasazení textilního filtru s aplikovanou vrstvou směsi sorpčního prostředku (zpravidla směs hydroxidu vápenatého a aktivního koku). Systém je instalován např. ve spalovně komunálního odpadu v Brně.
- Nasazení katalyzátorového reaktoru. Systém je instalován např. ve spalovně Spittelauer Lände ve Vídni.

Výběr optimální technologie za účelem realizace sekundárních opatření nemůže být proveden náhodně či emotivně. Systematika výběru technologie překračuje jednoznačně rozsah tohoto pojednání.

4. Soubor opatření při energetickém využívání PVC

Při vhodně volených parametrech přehřáté páry (do cca 400 °C a 4 MPa) není třeba očekávat problémy s korozí na konvektivních plochách parního kotle. Podíl zhruba 2 % PVC při spoluspalování v případě instalace mokrého způsobu čištění spalin a v případě rovnoměrného dávkování PVC do spalovacího procesu výrazně neovlivňuje kvalitu a množství strusky, úletového popílku a vyčištěných spalin; nicméně koncentrace chloridů ve vyčištěném sorpčním médiu je cca 2× větší. Rovněž je nutné počítat s větší spotřebou neutralizačního prostředku při úpravě sorpčního média podle rovnice



Z výše uvedeného textu vyplývá soubor opatření, který je vhodné při energetickém využívání PVC ve spalovnách odpadu respektovat:

- Při spoluspalování s komunálním odpadem by měl být podíl PVC cca 2 %.
- Rovnoměrné dávkování PVC do spalovacího procesu.
- Instalace „mokrého“ systému čištění spalin.
- Instalace zařízení k omezení emisí PCDD/F (limitní hodnota 0,1 ngTEQ.m⁻³).
- Limitované parametry páry.
- V případě nemožnosti odvodu chloridů do místní ČOV či místního vodoteče zvážit instalaci odparky nebo zařízení k recyklaci HCl.

5. Závěr

Tento příspěvek vznikl na základě vlastních zkušeností autora získaných při navrhování, realizaci a provozu zařízení technologických řetězců čištění spalin se společnými zařízeními (příprava chemikálií, zpracování pracích vod a zbytkových materiálů) jako dovybavení k existujícím spalovnám komunálního odpadu např. Bern (uvedeno do provozu v r. 1984), Solothurn (1986), Oftringen (1993), Winterthur (1995), Dietikon (1997).

Rovněž při projektování spalovny komunálního odpadu v Liberci (závodu TVO – termického využití odpadu) se opakovaně potvrdila nezbytnost navrhovat zařízení k čištění spalin a sorpčního média s dostatečnou rezervou.

LITERATURA

1. Hyžík J.: Sborník konference *Odpady 93: Ekologické a ekonomické aspekty tepelného využití komunálních odpadů*, Praha, 23.–25.11.1993, str. 24.
2. Ecochem: Výsledky analýz odpadních vod z procesu čištění spalin závodu TVO Liberec, Ecochem, Liberec 2000.
3. Hyžík J.: nezveřejněné výsledky.
4. Stettler A.: *Emissionsbegrenzung bei Anlagen zum Verbrennen von Siedlungs- und Sonderabfällen*, Faktenblatt 247.0/Ste/JS667. Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Bern 1994.
5. Schlatter Ch.: (Institut für Toxikologie, Schwerzenbach, Švýcarsko) soukromé sdělení (1995, 1996).
6. Kotulán J.: *Riziková analýza potenciálního vlivu emisí PCDD/F ze spalovny komunálního odpadu v Liberci na obyvatelstvo*. Masarykova univerzita, Brno 2000.
7. Hyžík J.: *Odpady 1999* (10), 13.

J. Hyžík (*Ecological and Industrial Consulting, Geroldswil, Zürich-Prague*): **Problems of PVC Combustion in Energetic Utilization of Wastes**

The energetic utilization of PVC is advantageous for those PVC fractions where the material or raw material recycling is already inconvenient or of no sense. The energetic utilization of PVC is strongly dependent on the technology of cleaning of combustion products used in classic refuse incinerating plants. With tightening emission limits, wet methods of cleaning of combustion gases found use. From balance considerations it follows that coincineration of ca. 2 % of PVC evenly dosed with municipal waste causes no problems. A higher proportion of PVC in the refuse incinerating plants using a wet method of cleaning of combustion gases is always possible, but the corresponding chloride loading must be accepted.

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

APLIKACE FLUIDNÍCH EXTRAKCÍ PŘI IZOLACI KONTAMINANTŮ Z PŮDNÍCH VZORKŮ

KATEŘINA KUREČKOVÁ, KAREL VENTURA,
ALEŠ EISNER a MARTIN ADAM

*Katedra analytické chemie, Fakulta chemicko-technologická,
Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice,
e-mail: katerina.kureckova@upce.cz*

Došlo dne 25.IV.2001

Klíčová slova: extrakce nadkritickou tekutinou, zrychlená extrakce rozpouštědlem, nepolární extrahovatelné látky, estery kyseliny ftalové, polycyklické aromatické uhlovodíky, GC/MS

Úvod

Příprava vzorku k analýze představuje nejnáročnější část analýzy materiálů a je všeobecně hodnocena jako faktor, který přináší nejvíce chyb a spotřebovává nejvíce času. Ideální metoda extrakce tuhých vzorků by měla být rychlá, jednoduchá, levná, výtěžnost analytů kvantitativní a bez degradace. Získaný vzorek by měl být přímo použitelný k analýze příslušnou technikou bez dalšího zakoncentrování nebo frakcionace.

V posledních letech byly provedeny různé pokusy k nahrazení klasických extrakčních technik, jejichž cílem je snížit množství rozpouštědla, chránit zdraví personálu laboratoří, minimalizovat produkci odpadu a zredukovat únik poškozujících a fotochemicky aktivních chemikálií.

Tato práce je zaměřena na izolaci analytů z tuhých, především půdních, vzorků za použití extrakce nadkritickými tekutinami (SFE) a zrychlené extrakce rozpouštědlem (PFE). Pro posouzení účinnosti zmíněných technik byly zvoleny vzorky zemin znečištěné komplikovanou směsí přírodních uhlovodíků, estery kyseliny ftalové a polycyklickými aromatickými uhlovodíky.

Extrakce nadkritickými tekutinami (Supercritical Fluid Extraction) je preparační technika, která využívá specifických vlastností nadkritických tekutin. Z hlediska fyzikálně-chemických vlastností tvoří nadkritické tekutiny přechod mezi plynem a kapalinou a vykazují zajímavé vlastnosti, jako jsou zejména vysoká hustota a vysoká solvatační schopnost¹. Nízká viskozita bezprostředně souvisí s vysokými hodnotami difuzních koeficientů, které příznivě ovlivňují kinetiku extrakce. Z uvedeného vyplývá výhodnost použití nadkritických tekutin pro extrakci organických látek z tuhých matric, jakými jsou půdy, sedimenty, prachové částice, potraviny, apod.

Termodynamický popis chování nadkritických tekutin lze nalézt v literatuře²⁻⁴. Nejčastěji se jako rozpouštědlo pro SFE používá oxid uhličitý⁵. Mezi jeho hlavní výhody patří rela-

tivně snadné dosažení nadkritické teploty a tlaku (31,1 °C, 7,43 MPa), je netoxický a nehořlavý, snadno dostupný v přijatelné čistotě i ceně, málo reaktivní, jeho polarita a extrakční síla je srovnatelná s hexanem. Problém klesající extrakční účinnosti CO₂ s rostoucí polaritou analytů se řeší přidávkou vhodné polární látky – modifikátoru (methanol, acetonitril, apod.).

Zrychlená extrakce rozpouštědlem, popř. vysokotlaká fluidní extrakce (Pressurized Fluid Extraction, Accelerated Solvent Extraction, Fast Extraction, Pressurized Liquid Extraction, Pressurized Solvent Extraction, Enhanced Solvent Extraction, High-Pressure Solvent Extraction) je extrakční technika, která využívá zvýšené rozpouštěcí kapacity kapalných rozpouštědel při vyšších teplotách¹. Extrakce probíhá při teplotě nad atmosférickým bodem varu použitého rozpouštědla, které je díky vyššímu pracovnímu tlaku udržováno v kapalném stavu⁶. Při těchto podmínkách je zvýšena rychlost difuze a naopak viskozita a povrchové napětí rozpouštědel jsou sníženy⁷, což vysvětluje výrazné zrychlení extrakčního procesu. Rozpouštědla při PFE lze použít stejná jako při extrakci v Soxhletově extraktoru, navíc je díky zachování kapalného stavu možné použít i libovolné směsi rozpouštědel.

Tato metoda byla vyzkoušena na extrakci tuhých a polotuhých vzorků¹, ze kterých byly izolovány polotěkavé bazické, neutrální a kyselé sloučeniny, organofosforové a organochlorované pesticidy, chlorované herbicidy, polyaromatické uhlovodíky a polychlorované bifenylly z půd, jíílů, kalů a sedimentů⁶. Z dalších aplikací lze uvést např. izolaci aditiv z výbušnin⁸ a polymerů⁹, tuků z potravin nebo ropné znečištění půd⁷.

Použití uvedených technik znamená snížení extrakční doby řádově z hodin na desítky minut (SFE), resp. na minuty (PFE) při výtěžnostech srovnatelných s klasickými extrakčními metodami.

Ropné látky jsou směsi alifatických a aromatických uhlovodíků získané při zpracování ropy a v širším slova smyslu jsou směsí nepolárních (převažujících), ale i polárních látek. Pro potřeby hodnocení vzorků životního prostředí a analýzy jejich kontaminantů se místo pojmu ropné látky používá obecné označení nepolární extrahovatelné látky (zkráceně NEL).

Estery kyseliny ftalové patří mezi prioritně sledované organické polutanty. Vysoké body varu spolu s pomalou degradací způsobují jejich častý výskyt v životním prostředí¹⁰. Jsou to převážně kapaliny, málo rozpustné ve vodě a vysoce lipofilní, které jsou často surovinou (meziproduktem) v barvářském (náhrada PCB v některých nátěrových hmotách) a hlavně v plastikářském průmyslu, kde se používají jako změkčovadla (plastifikátory) zejména pro PVC, estery celulósy a syntetické elastomery. Další výskyt ftalátů je v insekticidních a repelentních přípravcích, v kosmetickém průmyslu (fixace parfémů, denaturace ethanolu) a v dielektrických tekutinách (kondenzátory). K zásadním únikům aerosolů změkčovadel ftalátového typu do ovzduší dochází hlavně při konečné tepelné úpravě výrobků. Je tedy nutné vypracovat rychlou a spolehlivou analytickou metodu stanovení ftalátů. Mezi nejběžnější estery kyseliny ftalové patří bis(2-ethylhexyl)-ftalát

(2-EHP), dibutyl-ftalát (DBP), dinonyl-ftalát (DNP) a benzylbutyl-ftalát (BBP).

Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH) a alifatické uhlovodíky¹¹ jsou polutanty přítomné ve všech složkách životního prostředí (atmosféra, půda, voda). Patří mezi jednu z problémových skupin sloučenin, jsou špatně rozpustné v jakýchkoli kapalných rozpouštědlech, obzvláště sloučeniny obsahující více kondenzovaných benzenových jader. V důsledku karcinogenního a mutagenního charakteru některých PAH je jejich stanovení ve vzorcích životního prostředí považováno za zájem. PAH se stanovují v městském prachu, sazích, sedimentech, popílku a ropném odpadním kalu.

Experimentální část

Přístroje a materiály

Pro SFE byl použit extraktor SE-1 (SEKO-K, s.r.o. Brno, Česká republika). Pro PFE byl použit prototyp zařízení FastEx 01, který byl ve spolupráci s Univerzitou Pardubice navržen a vyroben ve vývojových laboratořích Ústavu analytické chemie AV ČR v Brně.

Spektrální analýza extraktu ze vzorků obsahujících ropné znečištění byla provedena na FTIR spektrometru Equinox 55 (Bruker Analytische Messtechnik GmbH, SRN).

Analýza extraktů obsahujících estery kyseliny ftalové a polyaromatické uhlovodíky byla provedena na plynovém chromatografu GC 17A s hmotnostním detektorem QP 5050A (Shimadzu, Japonsko) s automatickým dávkovačem Combi Pal (CTC Analytics, Švýcarsko). Byla použita kapilární kolona DB 5 (30 m × 0,25 mm, 0,25 μm film, J & W Scientific, Folsom, USA) a jako nosný plyn helium (čistoty 5,0; Linde Technoplyn, a.s., Praha, Česká republika).

Činidla, vzorky a pracovní podmínky při analýze ropného znečištění

Pro extrakci vzorku v Soxhletově extraktoru, zrychlenou extrakci rozpouštědlem a záchyt analytu při extrakci nadkritickými tekutinami byl použit Ledon 113 (1,1,2-trichlorotrifluoroethan pro IR spektroskopii, Merck KGaA, Darmstadt, SRN). Extrakčním médiem pro SFE byl oxid uhličitý čistoty 4,5 (Σuhlovodíků <2 ppm, Linde Werk. Tech. Gase, SRN). Pro vypuzení extraktu při PFE a jako hnací plyn pneumatické pumpy u SFE byl použit dusík čistoty 4,0 (Linde Technoplyn a.s., Praha, Česká republika). Modifikátorem při SFE byl methanol pro HPLC (J. T. Baker, Deventer, Holandsko). Standardní látkou byla motorová nafta NM4 (Chemopetrol a.s., Litvínov, Česká republika).

Pro posouzení ropného znečištění byly odebrány dva vzorky zeminy z areálu sběrného naftového střediska (SNS).

Byly to: vzorek A – výron spalin na povrch
Základní matici vzorku tvoří písčité až šterkovité zemina s vysokým podílem dobře opracovaných valounů o průměru zrna řádově v rozmezí desetin až jednotek milimetru.
vzorek B – vzorek z hloubky 3 m pod povrchem
Podobný vzorku A, avšak základní matrice je tvořena jemnozrnnějším materiálem.

Extrakce v Soxhletově extraktoru o objemu 100 ml probíhaly po dobu 12 hodin při použití Ledonu 113 jako extrakčního činidla. Navážka byla 1 g vzorku A a B. Extrakty byly následně zakoncentrovány, převedeny do odměrné baňky na 25 ml a doplněny Ledonem 113.

Extrakce nadkritickými tekutinami probíhala čistým CO₂ při teplotě 100 °C a tlaku 40 MPa. Doba extrakce byla 30 min, z toho 5 min staticky a 25 min dynamicky, přičemž navážka vzorku byla 1 g do extrakční patry z nerezové oceli o objemu 5 ml. Při extrakcích byl použit křemenný restriktor o vnitřním průměru 25 μm a délce 20 cm. Záchyt analytu byl prováděn do cca 3 ml Ledonu 113.

PFE extrakce Ledonem 113 probíhaly při teplotě 100 °C a tlaku 10 MPa ve dvou statických 5 minutových periodách se záchytem extraktu do jediné sběrné nádoby. Navážka vzorku byla 1 g do extrakční patry z nerezové oceli o objemu 11 ml. Zbylý volný objem byl zaplněn skleněnými kuličkami o průměru 1 mm. Po ukončení extrakce byly zbytky extraktu ze systému vypuzeny stlačeným dusíkem (30 s) a výsledný extrakt byl Ledonem 113 doplněn na 16 ml.

FTIR analýza byla provedena v křemenné kyvetě s optickou dráhou 1 cm. Rozlišení bylo 4 cm⁻¹, počet scanů 24. Kvantifikace byla provedena metodou kalibrační přímky, která byla sestavena jako závislost plochy od 3100 do 2700 cm⁻¹ na koncentraci standardní sloučeniny v rozsahu 0 do 0,6 mg.ml⁻¹ v Ledonu 113.

Činidla, vzorky a pracovní podmínky pro stanovení esterů kyseliny ftalové

Pro experimenty byly použity dva druhy vzorků z blízkosti závodů zpracovávajících PVC. Jednalo se o zeminu (A – návětrná a B – závětrná strana) a o říční sediment (C – po proudu a D – proti proudu od zdroje). Vzorky byly před analýzou vysušeny v horkovzdušné sušárně při 50 °C po dobu 3 h pro zeminy a 24 h pro vzorky říčních sedimentů.

K extrakci byl použit *n*-hexan (pro organickou stopovou analýzu, Merck, Darmstadt, SRN). Pro zakoncentrování extraktů bylo použito helium čistoty 4,6 (Linde Technoplyn, a.s., Praha, Česká republika). Pro přípravu kalibračních roztoků byly použity diethyl-ftalát (DEP), dibutyl-ftalát (DBP), benzylbutyl-ftalát (BBP) a bis(2-ethylhexyl)-ftalát (2-EHP) (Merck, Darmstadt, SRN).

Extrakce v Soxhletově extraktoru o objemu 100 ml probíhaly po dobu 12 hodin při použití *n*-hexanu. Navážka byla 5 g vzorku. Extrakty byly následně zakoncentrovány na 4 ml a analyzovány metodou GC/MS.

Zrychlená extrakce rozpouštědlem probíhala při 120 °C a 15 MPa po dobu 10 + 5 min s navážkou vzorku 5 g do extrakční cely o objemu 11 ml a se záchytem extraktu do jediné sběrné nádoby. Extrakty byly následně v proudu helia zakoncentrovány na 4 ml.

Analýza extraktů byla prováděna technikou GC/MS s teplotním programem: počáteční teplota 200 °C, nárůst 40 °C/min do 330 °C a tato teplota byla 2 min udržována, teplota nástřiku 185 °C, teplota detektoru 230 °C. U všech zkoumaných látek byl sledován pouze ion *m/z* = 149, což bylo vyvozeno z jejich hmotnostních spekter (SIM metoda). Kvantifikace jednotlivých složek byla provedena metodou vnitřního standardu (benzylbutyl-ftalát).

Činidla, vzorky a pracovní podmínky pro stanovení polycyklických aromatických uhlovodíků

Jednalo se o 5 vzorků říčních sedimentů odebraných v různých lokalitách v povodí řeky Labe. Vzorky byly ve formě jemného práškového materiálu o velikosti zrn do 0,5 mm. Z tohoto důvodu nebyl vzorek dále před extrakcí upravován.

Extrakce dichlormethanem v Soxhletově extraktoru o objemu 100 ml probíhaly po dobu 24 hodin. Navážka byla 3 g vzorku. Extrakty byly následně zakoncentrovány na 4 ml a analyzovány metodou GC/MS.

Při PFE byl do čisté extrakční patrony o objemu 11 ml vyložené na dně křemennou vatou navážen cca 1 g vzorku sedimentu. Zbylý objem patrony byl vyplněn křemennou vatou a skleněnými kuličkami. Cela byla umístěna do vyhřívací píčky, vyhřátá na teplotu 120 °C a do cely přiváděné rozpouštědlo dichlormethan ji natlakovalo na 15 MPa. Před vlastní extrakcí bylo odpuštěno malé množství rozpouštědla (asi 1 ml), aby byl z cely odstraněn vzduch. Vlastní extrakční doba trvala 5 + 5 min se záchytem do jediné sběrné nádoby. Po extrakci byla cela propláchnuta malým množstvím rozpouštědla a zbytky rozpouštědla byly odstraněny dusíkem. Extrakty byly zakoncentrovány v proudu helia na objem 4 ml a analyzovány metodou GC/MS.

Získané zakoncentrované extrakty byly převedeny do 1,8 ml nádobek pro GC/MS analýzu a umístěny v zásobníku automatického dávkovače. Celá analýza metodou GC/MS byla prováděna v SIM modu, kdy byl pro zkoumané sloučeniny sledován ion $m/z = 202$, u vnitřního standardu byl sledován ion $m/z = 153$, což je možné vyvodit z jejich hmotnostních spekter. Množství sledovaných složek ve vzorku bylo určeno z velikosti ploch píků. Pro stanovení PAH byla teplota kolony na stálé hodnotě 230 °C a průtok mobilní fáze kolonou byl 0,6 ml.min⁻¹. Teplota nástřiku byla 220 °C a teplota detektoru 230 °C. Objem dávkovaného vzorku 1 µl byl redukován děličem toku v poměru 1:100. Byla provedena kalibrace metodou vnitřního standardu a množství PAH bylo vztaženo na navážku suchého vzorku. Jako vnitřní standard byl použit acenaften.

Výsledky a diskuse

Analýza ropného znečištění

Extrahované vzorky zeminy neobsahovaly téměř žádnou vlhkost – obsah sušiny byl ve všech případech vyšší než 98 % a nebylo tedy nutné přidávat vysoušedlo (např. bezvodý Na₂SO₄). Všechny extrakce proto byly prováděny s neupraveným vzorkem.

Vzorky zemin obsahující ropné látky byly extrahovány metodou extrakce tekutinami v nadkritickém stavu. Změnou pracovních podmínek extrakce, tj. tlaku, teploty a průtoku nadkritické tekutiny či použitím různých modifikátorů, lze proces extrakce optimalizovat pro daný typ znečištění a dosáhnout tak v krátkém čase efektivních výsledků. Byla provedena optimalizace těchto parametrů¹² a nejvyšší výtěžky byly dosahovány při výše uvedených podmínkách (viz experimentální část). Srovnání výsledků SFE při těchto podmínkách s ostatními extrakčními technikami je uvedeno v tab. I.

Tabulka I

Srovnání extrakce v Soxhletově extraktoru, SFE a PFE pro stanovení celkového ropného znečištění

Vzorek	Stanoveno [g/kg]		
	Soxhlet ^a	SFE ^b	PFE ^c
A	32,80±0,59	33,40±1,27	36,09±1,48
B	32,45±0,58	31,93±1,21	34,37±1,41

^a Doba extrakce 12 h, Ledon 113, navážka 1 g, $n = 5$, analýza FTIR spektrometrie, ^b CO₂ při 100 °C a 40 MPa, doba extrakce 30 min (5 min staticky, 25 min dynamicky), navážka 1 g vzorku, záchyt do Ledonu 113, $n = 10$, analýza FTIR spektrometrie, ^c 100 °C, 10 MPa, dva statické 5 min kroky, Ledon 113, navážka vzorku 1 g, $n = 10$, analýza FTIR spektrometrie

Byly provedeny i extrakce s použitím modifikátoru CH₃OH. Při použití modifikátoru bylo nutno zařadit v případě zmíněné analytické koncovky další krok, tj. odpaření rozpouštědla s modifikátorem za laboratorní teploty a následné přidání čistého rozpouštědla, protože přítomnost modifikátoru by do spektrální analýzy zanášelo pozitivní chybu vlivem přítomnosti skupin CH₃- a OH-. Vzhledem k tomu, že při odpařování rozpouštědla vždy hrozí únik lehkých frakcí ropného znečištění spolu s rozpouštědlem, je vhodnější při předpokládaném použití FTIR spektrometrie jako analytické koncovky modifikátor vůbec nepoužívat, a to i za cenu prodloužení doby extrakce nebo použití vyšších pracovních tlaků.

Před vlastní extrakcí vzorků zeminy technikou PFE byla provedena optimalizace jednotlivých extrakčních podmínek. Vzhledem k použité analytické koncovce a k možnosti srovnání výsledků s extrakcí v Soxhletově extraktoru, byl jako extrakční rozpouštědlo zvolen Ledon 113. Optimalizována byla teplota v rozsahu od 80 do 120 °C, přičemž nejvýhodnější byla shledána teplota 100 °C. Při vyšších teplotách již docházelo k výrazným ztrátám analytu vytěkáním. Postačujícím byl shledán tlak 10 MPa. Tento parametr nebyl pro malý vliv na výtěžnost extrakce optimalizován.

Posledním optimalizovaným parametrem byla doba extrakce. Dostačující byly dva 5 minutové kroky se záchytem do jediné sběrné nádoby.

Výsledky stanovení celkového ropného znečištění v analyzovaných vzorcích pomocí extrakce v Soxhletově přístroji, extrakce nadkritickou tekutinou a zrychlené extrakce rozpouštědlem jsou shrnuty v tabulce I.

Stanovení esterů kyseliny ftalové

Množství DEP a BBP ve všech analyzovaných vzorcích bylo vždy pod detekčními limity pro dané sloučeniny (0,03 ppm pro DEP a 0,02 ppm pro BBP), a to i při zvýšení navážky z 5 na 10 g vzorku, proto tyto sloučeniny nebylo možné kvantifikovat. Na základě tohoto zjištění byl BBP zvolen jako vnitřní standard a bylo provedeno stanovení 2-EHP a DBP ve vzorcích.

Při použití PFE byla provedena optimalizace extrakčních podmínek vzhledem k teplotě, době extrakce, počtu statických extrakčních kroků a množství vzorku. Optimalizované pod-

Tabulka II

Srovnání extrakce v Soxhletově extraktoru a PFE pro stanovení obsahu ftalátů ve vzorcích zeminy a říčního sedimentu

Vzorek	Obsah [mg/kg]			
	DBP		2-EHP	
	Soxhlet ^a	PFE ^b	Soxhlet ^a	PFE ^b
Zemina A	0,280±0,005	0,300±0,006	0,610±0,050	0,640±0,048
Zemina B	0,290±0,006	0,310±0,006	0,670±0,045	0,680±0,050
Sediment C	0,390±0,008	0,420±0,008	1,290±0,112	1,380±0,100
Sediment D	0,310±0,009	0,330±0,007	0,600±0,057	0,630±0,047

^a Doba extrakce 12 h, *n*-hexan, navážka 5 g, *n* = 5, GC/MS analýza, ^b 120 °C, 10 MPa, *n*-hexan, 10 + 5 min, navážka 5 g, *n* = 5, GC/MS analýza

Tabulka III

Srovnání extrakce v Soxhletově extraktoru a PFE pro stanovení obsahu polycyklických aromatických uhlovodíků ve vzorcích říčních sedimentů RS-M2

Vzorek sedimentu	Obsah [mg/kg]			
	fluoranthenu		pyrenu	
	Soxhlet ^a	PFE ^b	Soxhlet ^a	PFE ^b
3A	2,12±0,07	2,37±0,12	1,76±0,05	2,15±0,08
9A	2,46±0,06	1,94±0,09	2,00±0,05	1,96±0,12
14A	2,00±0,06	2,47±0,11	1,80±0,06	2,15±0,11
19A	1,88±0,08	2,11±0,10	1,74±0,04	1,91±0,08
33A	2,05±0,05	2,42±0,13	1,91±0,07	2,48±0,14

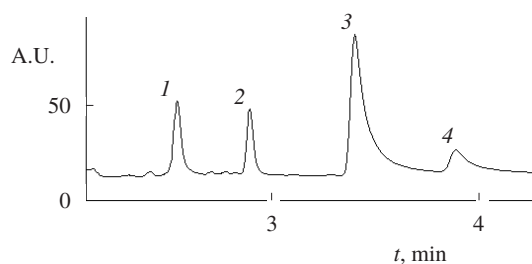
^a Doba extrakce 24 h, dichlormethan, navážka 3 g, *n* = 5, GC/MS analýza, ^b 120 °C, 15 MPa, dichlormethan, 5 + 5 min, navážka 1 g, *n* = 5, GC/MS analýza

mínky byly aplikovány na vzorky zeminy a říčního sedimentu, kdy každý vzorek byl pětkrát extrahován při teplotě 120 °C a tlaku 10 MPa do *n*-hexanu ve dvou statických periodách o délce 10 a 5 min se záchytem extraktu do jediné sběrné nádoby. Analýza extraktů byla provedena na GC/MS. Na obr. 1 je chromatografický záznam extraktu půdního vzorku. Množství jednotlivých ftalátů v extraktu bylo kvantifikováno metodou kalibrační přímky a vztaženo na navážku suchého vzorku. Výsledky stanovení obsahu bis(2-ethylhexyl)-ftalátu a dibutyl-ftalátu jsou uvedeny v tabulce II.

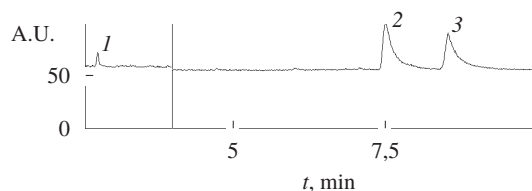
Stanovení polycyklických aromatických uhlovodíků

Účinnost obou metod byla srovnávána na dvou charakteristických látkách – fluoranthenu a pyrenu.

Byly optimalizovány následující parametry zrychlené extrakce rozpouštědlem: teplota, doba extrakce, množství vzorku. Podle předchozích zkušeností nebyl tlak optimalizován a ve všech případech byl 15 MPa. Stejně jako při extrakci v Soxhletově extraktoru byl použit dichlormethan.



Obr. 1. Ukázkový chromatogram GC/MS analýzy extraktu vzorku půdy kontaminovaného estery kyseliny ftalové; 1 – dibutyl-ftalát, 2 – neidentifikovaný pík, 3 – benzylbutyl-ftalát (vnitřní standard), 4 – bis(2-ethylhexyl)-ftalát, pracovní podmínky v experimentální části



Obr. 2. Ukázkový chromatogram GC/MS analýzy extraktu vzorku půdy kontaminovaného polycyklickými aromatickými uhlovodíky; 1 – acenaften (vnitřní standard), 2 – pyren, 3 – fluoranthen, pracovní podmínky v experimentální části

Velikost navážky vzorku sedimentu byla zvolena podle typu analytické koncovky, předpokládaného obsahu sledovaných PAH ve vzorku a podle detekčního limitu. Dostačující byl 1 g vzorku a velikost extrakční cely 11 ml.

Dále byla sledována extrakční účinnost při teplotě extrakce 100 °C a 120 °C. Při teplotě 120 °C se shodovaly výsledky PFE s hodnotami získanými extrakcí v Soxhletově extraktoru.

Podle již dříve provedených experimentů s jinými typy vzorků a na základě informací z odborné literatury a publikovaných studií o izolacích PAH byla doba extrakce zvolena 5 + 5 minut se záchytem extraktu do jediné sběrné nádoby.

Nalezené optimální podmínky byly aplikovány na vzorky říčního sedimentu. Získané extrakty byly po zakoncentrování analyzovány pomocí metody GC/MS při výše uvedených podmínkách. Na obr. 2 je uveden chromatografický záznam extraktu půdního vzorku. Výsledné množství PAH v jednotlivých vzorcích říčních sedimentů uvádí tabulka III. Z tabulky III vyplývá, že množství PAH ve vzorcích říčních sedimentů izolovaných metodou zrychlené extrakce rozpouštědlem s následnou analýzou GC/MS je srovnatelné a dokonce ve většině případů i vyšší než hodnoty získané extrakcí v Soxhletově přístroji.

Závěr

Na základě získaných zkušeností lze techniky extrakce nadkritickými tekutinami a zrychlenou extrakcí rozpouštědlem hodnotit jako perspektivní extrakční metody, které by v blízké budoucnosti mohly nahradit klasické extrakční postupy, a to zejména na pracovištích, kde jsou zpracovávány velké série tuhých vzorků, ale i tam, kde je kladen důraz na co nejrychlejší provedení extrakcí a snížení velkých množství ekologicky nevhodných rozpouštědel. Jako univerzálnější se

jeví zrychlená extrakce rozpouštědlem, která se neomezuje pouze na extrakci málo polárních sloučenin, její selektivita je však ve srovnání s extrakcí v nadkritickém CO₂ nižší. SFE je vhodnější pro izolaci nepolárních látek, pro izolaci látek polárních je nutné přidat vhodný modifikátor. Je to však metoda šetrná a při vhodné volbě podmínek i selektivní. Obě výše popsané techniky, které lze v řadě případů výhodně kombinovat, jsou moderní a rychlou alternativou ke klasickým extrakčním technikám a mohou tyto metody v mnoha případech nahradit. Jejich výhodami jsou rychlost a nízká spotřeba organických rozpouštědel.

V této práci byly ze vzorků zeminy a říčního sedimentu při nalezených optimálních podmínkách extrahovány estery kyseliny ftalové, polycyklické aromatické uhlovodíky a ropné látky, jejichž obsah byl stanoven metodou FTIR nebo GC/MS.

Práce byla realizována v rámci výzkumného záměru MŠM 253100002 a v rámci grantového projektu GA ČR č. 203/99/0044.

LITERATURA

1. Dean J. R.: *Extraction Methods for Environmental Analysis*. Wiley, Chichester 1998.
2. Clifford T.: *Fundamentals of Supercritical Fluids*. Oxford University Press, Oxford 1999.
3. Wenclawiak B.: *Analysis with Supercritical Fluids: Extraction and Chromatography*. Springer-Verlag, Berlin 1992.
4. Lee M. L., Markides K. E.: *Analytical Supercritical Fluid Chromatography and Extraction*. Chromatography Conferences Inc., Provo 1990.
5. Jinno K.: *Hyphenated Techniques in Supercritical Fluid Chromatography and Extraction*. Elsevier, Amsterdam 1992.
6. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 3545. U.S. EPA SW-846, Update III.: U.S. GPO, Washington DC 1995.
7. Richter B. E., Jones B. A., Ezzel J. L., Porter N. L., Avdalovic N., Pohl C.: *Anal. Chem.* 68, 1033 (1996).
8. Kurečková K., Eisner A.: *Chem. Listy* 94, 235 (2000).
9. Ventura K., Adam M.: *Chem. Listy* 95, 223 (2001).
10. Fischer J., Ventura K., Prokeš B., Jandera P.: *Chromatographia* 37, 47 (1993).
11. Janda V., Bartle K. D., Clifford A. A.: *J. Chromatogr.* 642, 283 (1993).
12. Ventura K., Adam M., Dostálek J.: *Fuel*, v tisku.

K. Kurečková, K. Ventura, A. Eisner, and M. Adam
(*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Pardubice*): **Use of Fluid Extraction for the Isolation of Contaminants from Soil Samples**

The use of supercritical fluid extraction and pressurized fluid extraction for the determination of total petroleum hydrocarbons (TPH), the phthalate content and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in soil and river sediment samples is described. Quantification of TPH was performed by FTIR spectrometry and that of phthalates and PAH by GC/MS. Using the above methods gave the same results as the Soxhlet extraction, in addition to time saving and a lower solvent consumption.

KATALYTICKÉ SPALOVÁNÍ SMĚSÍ ORGANICKÝCH EMISÍ

JIŘÍ MALECHA, LENKA MELENOVÁ
a SERGEJ SKOBLJA

Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, e-mail: Jiří.Malecha@vscht.cz, Lenka.Melenova@vscht.cz, Sergej.Skoblja@vscht.cz

Došlo dne 5.X.2000

Klíčová slova: ochrana ovzduší, katalytické spalování, těkavé organické látky

1. Úvod

Životní prostředí je neustále ohrožováno lidskou činností. Jedním z velkých zdrojů znečištění je uvolňování uhlovodíků do ovzduší při používání rozpouštědel. V současné době je snaha minimalizovat používání těchto látek, ale pro své velmi dobré vlastnosti se zatím nedají plně nahradit. Je tedy nutné přistoupit k následné likvidaci škodlivin ještě před vypouštěním do atmosféry.

Jednou z užívaných metod je katalytické spalování organických látek¹. Katalytického spalování se využívá především proto, že kromě účinné sanace, která vede k přeměně organické látky až na CO₂ a H₂O, vychází vstříc i ekonomickým problémům chemických výroby. Méně známé a minimálně studované jsou vzájemné vlivy složek směsí organických rozpouštědel, jež se dají metodou katalytického spalování eliminovat až na přijatelné a legislativou povolené emisní limity². K co nejbližšímu přiblížení se realitě byly ke studiu vzájemného ovlivňování složek směsí vybrány pro katalytické spalování podobné nebo identické látky obsažené v komerčně dostupných ředidlech.

2. Experimentální část

2.1. Použité látky

Pro analýzu a následné spalování byla použita komerčně běžně dostupná rozpouštědla: NITRO ředidlo označené 6000; syntetická ředidla s označením 6001, 6005 a 6006; epoxidové ředidlo 6300 a univerzální ředidlo 6500. Na základě provedené GC-MS analýzy používaných technických rozpouštědel byly dále zvoleny čisté organické látky: aceton, toluen, xylén, *n*-heptan a butyl-acetát, které se kromě samotného spalování použily i pro přípravu dvousložkových směsí. K testování byl také použit syntetický denaturovaný alkohol (ethanol + 5 hm.% methanolu) – dále v textu je uveden pouze jako alkohol. Připravené směsi: *n*-heptan + alkohol (objemově 2:1), *n*-heptan + toluen (obj. 1:1), toluen + butyl-acetát (obj. 1:1), toluen + aceton (obj. 7:3).

Pro testování byly vybrány dva typy katalyzátorů. První byl komerčně vyrobený katalyzátor na bázi platiny a paladia

na korundovém nosiči o průměru kuliček 4 mm – označen Pt/Pd (0,1:0,1 hm.%). Jako druhý se použil katalyzátor s aktivními složkami mědi a manganu ve formě oxidů – označen Cu/Mn. Tento katalyzátor byl připraven v naší laboratoři a má složení 3 hm.% Cu a 2 hm.% Mn na kuličkové alumině o průměru 4 mm.

2.2. Přístrojová technika

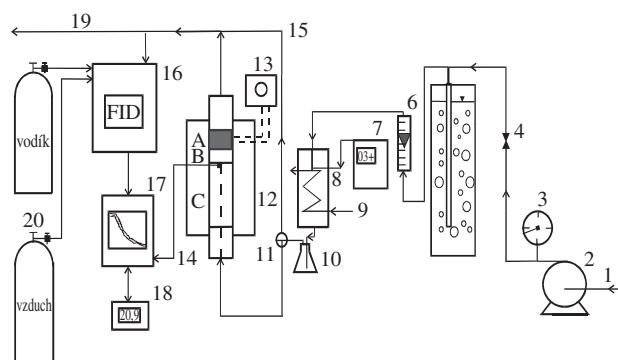
K testování byla sestavena aparatura, jež dovozovala zjišťovat aktivitu katalyzátoru při proměnné teplotě za konstantního průtoku vzduchu (400 l.hod⁻¹) a obsahu dávkované látky (čistá látka nebo směs) v rámci možného nastavení koncentrace 4 g.m⁻³. Při měření bylo vždy použito 9 g katalyzátoru, což odpovídá 15 ml. Prostorové zatížení katalyzátoru tedy bylo vypočítáno na 26 667 hod⁻¹ (cit.^{4,5}). Na začátku pokusu byla nastavena teplota v reaktoru na 100 °C a po ustálení koncentrace na výstupu se začalo měření zvyšováním teploty rychlostí 3 °C.min⁻¹. Vzestup teploty se zastavil po dosažení konverze nad 95 %, anebo teploty 700 °C, pak reaktor volně chladl.

Průběh pokusu byl zaznamenán na XY zapisovači, kde osa x byla teplota a osa y byla výstup z analyzátoru. Vyhodnocení se provedlo ze záznamu výpočtem stupně konverze jako poměru aktuální výšky signálu k signálu bez konverze (při teplotě 100 °C). Schéma aparatury je uvedeno na obr. 1.

Hrubý rozbor používaných komerčních ředidel byl proveden na plynovém chromatografu s hmotnostním detektorem (GC-MS technika). K analýze byl použit plynový chromatograf HP 6890 s elektronickou regulací průtoku (EPS) opatřený hmotnostním detektorem HP MSD 5973 (Hewlett Packard). Byla použita kapilární kolona s nepolárním filmem XTI-5.

Pro studium složení organických látek vznikajících během spalování testovaných vzorků na výstupu z reaktoru byly odebrány vzorky plynu. Odběr se prováděl při různých teplotách (v okolí 10, 50 a 95 % konverze) na aktivní uhlí v trubičkách. Z aktivního uhlí se pak provedla extrakce sirouhlíkem.

Analýzou bylo zjištěno, že ředidla se vyrábí z různých destilačních podílů a vzhledem k mnohdy širokému množství složek byly vybrány jen dominantní látky se zastoupením nad 5 hm.% (cit.⁶). Zjištěné složení je uvedeno v tabulce I.



Obr. 1. Schéma použité aparatury; 1 – vstup vzduchu, 2 – čerpadlo, 3 – manometr, 4 – redukční membránový ventil, 5 – manostat, 6 – průtokoměr vzduchu, 7 – HPP dávkovač, 8 – průtočný ohřívák, 9 – termostátovaná voda, 10 – vyrovnávací láhev, 11 – trojcestný kohout, 12 – reaktor, A vrstva katalyzátoru, B keramická vložka, C vrstva křemenné drti, 13 – regulátor teploty, 14 – termočlánek, 15 – obtok, 16 – plameno-ionizační detektor, 17 – zapisovač, 18 – digitální teploměr, 19 – výstup odpadního plynu, 20 – tlakové lahve vodíku a vzduchu

Tabulka I
Přibližné složení komerčních ředidel (uvedeny látky nad 5 hm.%)

Ředidlo	Složka	Retenční čas [min]	Zastoupení [%]
6000	toluen	2,72	76,9
	2-methylpropan-1-ol	1,88	7,9
	aceton	1,59	7,8
	ethyl-acetát	1,84	7,1
6001	toluen	2,71	33,2
	<i>n</i> -dekan	5,47	6,2
	<i>n</i> -nonan	4,07	5,9
6005	<i>m</i> - a <i>p</i> -xylen	3,77	41,1
	<i>o</i> -xylen	4,08	9,8
	toluen	2,71	31,4
6006	ethylbenzen	3,68	17,6
	destilační frakce benzínu C ₈ –C ₁₁ v rozmezí bodu varů 125–195 °C při norm. tlaku, největší zastoupení:		
6300	<i>n</i> -nonan	4,08	10,3
	<i>n</i> -dekan + trimethylbenzen	5,48	8,8
	<i>m</i> - a <i>p</i> -xylen	3,77	39,2
	<i>o</i> -xylen	4,08	10,2
6500	2-methylpropan-1-ol	1,87	17,5
	ethylbenzen	3,68	12,2
	2-methylbutyl-acetát	3,82	6,3
	toluen	2,99	24,0
6500	<i>m</i> - a <i>p</i> -xylen	4,30	17,8
	ethyl-acetát	1,84	16,9
	butan-1-ol	2,10	12,1
	ethylbenzen	4,19	6,8

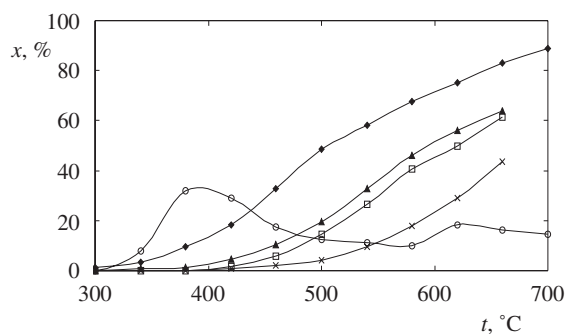
3. Výsledky a diskuse

Všechny testované látky byly spalovány v integrálním trubkovém reaktoru jednak bez katalyzátoru, jenak na Pt/Pd a Cu/Mn katalyzátoru o stejné sypné hmotnosti.

3.1. Spalování čistých látek

Ze spalování čistých látek v nepřítomnosti katalyzátoru vyplývá, že ani jedna látka nedosahuje v teplotním intervalu do 700 °C 90 % konverze. Nejlépe se spaloval aceton, který dosáhl 80 % konverze při 644 °C. Z proměřených látek se nejdříve začal přeměňovat *n*-heptan, ale v okolí teploty 350 °C docházelo ke krakování, tvorbě sazí a zápachu. Tvorba následných produktů vedla ještě ke snížení konverze než byla před krakováním. Průběh konverzních křivek bez přítomnosti katalyzátoru je znázorněn na obr. 2.

Spalování s Pt/Pd katalyzátorem bylo vzhledem k dosažení konverzí při nižších teplotách účelné pro všechny organické látky. Nejlépe se spaloval toluen a xylen, hůře naopak aceton a butyl-acetát. K 90 % konverzi docházelo u toluenu při 221 °C. Xylen naopak dosáhl nejdříve 100 % přeměny při 400 °C. Nejhůře se spaloval *n*-heptan, neboť během přeměny docházelo



Obr. 2. Závislost konverze (*x*) spalování čistých látek bez přítomnosti katalyzátoru na teplotě (*t*); O *n*-heptan, ◆ aceton, ▲ xylen, □ toluen, × butyl-acetát

Tabulka II
Aktivity katalyzátorů při spalování čistých látek

Katalyzátor	Konverze	Spalovaná látka				
		aceton	toluen	xylen	<i>n</i> -heptan	butyl-acetát
Pt/Pd	T ₁₀ [°C]	169	172	183	169	200
	T ₅₀ [°C]	278	189	202	237	253
	T ₉₀ [°C]	324	221	222	291	308
Cu/Mn	T ₁₀ [°C]	171	223	205	232	199
	T ₅₀ [°C]	240	291	279	301	257
	T ₉₀ [°C]	273	344	321	397	292

lo ke vzniku sazí a dehtu, jež se usazovaly ve všech spojích aparatury. Též vznikal dosti znatelný zápach. Po proměření této látky musela být aparatura rozebrána a vyčištěna.

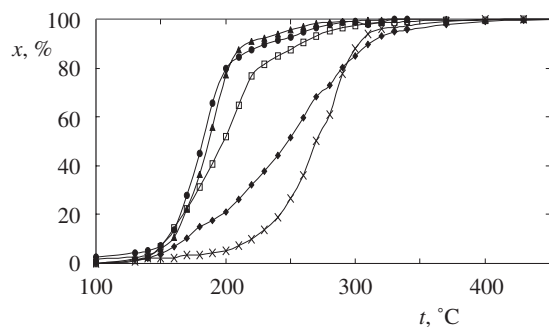
Oxidický katalyzátor z Cu/Mn se ukázal pro spalování kyslíkatých sloučenin lepší než Pt/Pd katalyzátor. Nejlépe se spaloval aceton a butyl-acetát. Aceton dosáhl i 100 % konverze při 370 °C. Nejhůře se naopak spaloval *n*-heptan. Při spalování *n*-heptanu na tomto katalyzátoru již nedocházelo k tak velkému vzniku sazí jako u předchozího spalování s Pt/Pd katalyzátorem, nebo i bez použití katalyzátoru. Aparatura po měření zůstala čistá.

Teploty při kterých bylo dosaženo 10, 50 a 90 % konverze během spalování čistých látek za použití Pt/Pd a Cu/Mn katalyzátorů udává tabulka II.

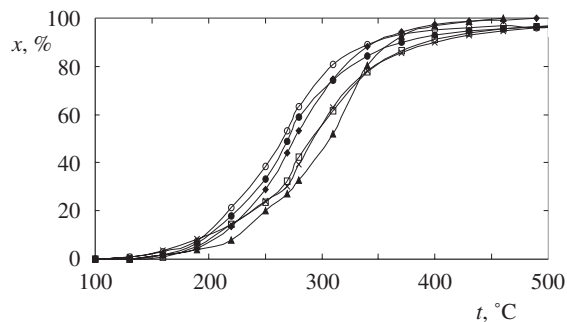
3.2. Spalování připravených směsí

Při testování připravených směsí bez použití katalyzátoru byla nejlépe spalována směs ethanolu a methanolu.

Při spalování směsí na Pt/Pd katalyzátoru se nejlépe chovaly ty, jež obsahovaly toluen. Úplného spálení (100 % konverze) dosáhla směs toluenu s butyl-acetátem při 330 °C. Tato směs v poslední fázi přeměny předčila i připravenou směs z toluenu a acetonu, která se z 90 % přeměnila téměř o 20 °C dříve. Všechny ostatní směsi dosáhly 100 % konverze do teploty 460 °C. Nejhůře se spaloval *n*-heptan s alkoholem, ale oproti spalování čistého *n*-heptanu se již tolik netvořily saze a dehet. Porovnat aktivitu Pt/Pd katalyzátoru při spalování jednotlivých připravených směsí lze z obr. 3.



Obr. 3. Závislost konverze spalování směsí na Pt/Pd katalyzátoru na teplotě: ● toluen + butyl-acetát, ▲ toluen + aceton, □ *n*-heptan + toluen, ◆ alkohol, × *n*-heptan + alkohol



Obr. 4. Závislost konverze spalování komerčních ředidel na Cu/Mn katalyzátoru na teplotě: ○ 6300, ● 6500, ◆ 6000, □ 6001, × 6006, ▲ 6005

Průběh spalování směsí na Cu/Mn katalyzátoru probíhal téměř u všech látek stejně. Nejlépe, s rozdílem 50 °C, se oproti ostatním směsím spalovala směs alkoholu.

3.3. Spalování technických rozpouštědel

Nekatalytické spalování technických rozpouštědel probíhalo lépe než u použitých čistých látek a připravených směsí, nejlépe bylo spalováno ředidlo 6005 a nejhůře 6006.

Velmi vhodné se ukázalo použití Pt/Pd katalyzátoru, s nímž všechna rozpouštědla dosáhla 90 % konverze do teploty 264 °C.

Při spalování ředidel na Cu/Mn katalyzátoru bylo nutné zvýšit teplotu zhruba o 50 °C, aby bylo dosaženo stejných konverzí jako u Pt/Pd katalyzátoru, který byl tedy pro použitá ředidla aktivnější. Průběh spalování všech ředidel byl na oxidickém katalyzátoru (obr. 4) méně strmý než na katalyzátoru ze vzácných kovů, což svědčí o jeho nižší aktivitě.

3.4. Vliv složení spalovaných látek na jejich přeměnu

Při spalování testovaných organických látek bylo zjištěno, že některé látky mohou pozitivně, ale i negativně ovlivnit destrukci jiných látek. Vzájemné ovlivnění spalovaných laboratorně připravených směsí a komerčních ředidel proti příslušné čisté látce, která byla prioritní složkou směsi, ukazuje tabulka III.

Tabulka III

Vzájemné ovlivňování spalovaných směsí či ředidel proti spalované čisté látce při 10, 50 a 90% konverzi

Čistá látka	Příměs nebo ředidlo	Výsledný efekt na konverzi ^a								
		bez kat.			Pt/Pd			Cu/Mn		
		T ₁₀	T ₅₀	T ₉₀	T ₁₀	T ₅₀	T ₉₀	T ₁₀	T ₅₀	T ₉₀
Toluen	aceton	+	-		+	0	+	+	+	-
	butyl-acetát	-	-		+	+	+	+	+	0
<i>n</i> -Heptan	toluen	-			+	+	+	+	0	0
	alkohol	-			-	-	+	+	+	-
Toluen	6000	+	+		+	0	+	+	+	0
	6001	+	+		+	+	+	+	0	-
	6005	+	+		0	0	+	-	-	-
	6500	+	+		+	0	-	+	+	-
Xylen	6005	+	+	+	+	+	+	-	-	-
	6300	+	+		+	+	-	+	+	-

^a + = zlepšení, - = zhoršení, 0 = neovlivněno, prázdné místo v tabulce = konverze nebyla dosažena

Na základě 90 % konverze spalování organických látek při použití určitého katalyzátoru byla vytvořena řada testovaných látek podle stoupající teploty spalování (klesající aktivita):

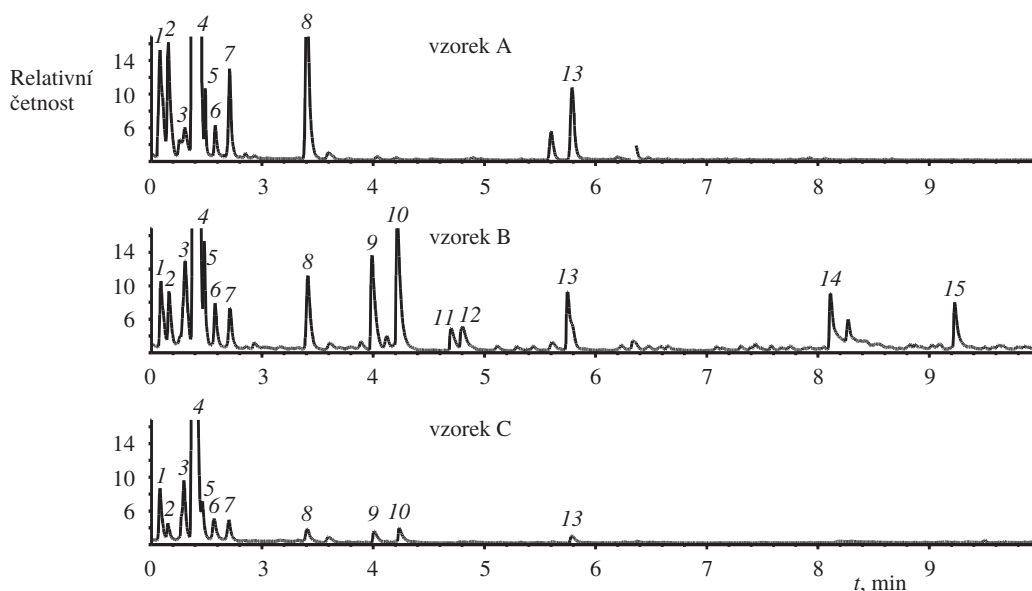
- Pt/Pd katalyzátor – 6005 (při 207 °C) > 6006 > 6001 > směs toluen + aceton > toluen > xylen > 6000 > směs toluen + butyl-acetát > 6300 > směs *n*-heptan + toluen > 6500 > *n*-heptan > směs *n*-heptan + alkohol > butyl-acetát > alkohol > aceton (při 324 °C),
- Cu/Mn katalyzátor – aceton (při 273 °C) > alkohol > butyl-acetát > xylen > 6300 ≡ směs toluen + butyl-acetát ≡ toluen > 6000 > směs toluen + aceton > 6005 > 6500 > 6001 > *n*-heptan > 6006 ≡ směs *n*-heptan + toluen > směs *n*-heptan + alkohol (při 430 °C).

Při měření bylo tedy zjištěno, že aceton, směs alkoholů a butyl-acetát dosáhly na Cu/Mn katalyzátoru 90 % konverze při nižších teplotách než na Pt/Pd katalyzátoru. Ostatní testované látky se lépe spalovaly na Pt/Pd katalyzátoru.

3.5. Složení reakční směsi v průběhu katalytického testu

Při interpretaci výsledků chromatografické analýzy byly sečteny plochy chromatografických pásů všech organických látek nalezených ve vzorku. Pro zjednodušení bylo předpokládáno, že všechny přítomné látky mají stejné odezvy v TIC modu. Celkové množství organických látek na výstupu lze odhadnout z hodnoty konverze pro danou teplotu. Protože v některých případech spalování vznikalo velké množství obtížně identifikovatelných meziproductů přítomných v nízkých koncentracích, bylo rozhodnuto zaměřit se hlavně na látky s obsahem větším než 1 hm.%. Některé nalezené organické látky nepatřily k meziproductům odbourávání a transformace, ale byly již přítomné v původním rozpouštědle (methylcyklohexan, heptan, benzen, ethylbenzen, cyklohexany atd.).

S rostoucí teplotou klesá celkové množství organických



Obr. 5. Záznam chromatografických analýz vzorků plynu ze spalování směsi *n*-heptanu s alkoholem na Cu/Mn katalyzátoru; vzorek A o celkové integrační ploše $9,15 \cdot 10^8$ (odběr při 230–260 °C, 10 litrů), vzorek B o integrační ploše $9,58 \cdot 10^8$ (odběr při 278–318 °C, 10 litrů), vzorek C o integrační ploše $4,01 \cdot 10^8$ (odběr při 560–62 °C, 20 litrů), rel. četnost je na obr. uvedena v hodnotách $\times 10^5$, Identifikované láky – 1: 2-methylhexan + cyklohexan + benzen; 2: 3-methylhexan; 3: 1-propoxypropan + hepten; 4: *n*-heptan; 5: hept-2-en; 6: hepten + oxosloučenina; 7: methylcyklohexan; 8: toluen; 9: 5-ethyl-2,5-dihydrofuran-2-on; 10: alkyltetrahydrofuran; 11: alkyloxiran; 12: alkyloxiran + alkohol; 13: tetrahydrofurfurylalkohol; 14: heptan-2,4-dion; 15: 5-ethyl-5-methyl-2,5-dihydrofuran-2-on

látek na výstupu z reaktoru, což se projevuje snížením plochy chromatografických pásů. V některých případech se s teplotou měnil poměr mezi příměsí a majoritní spalovanou látkou. Tento fakt prokazuje různou stabilitu odlišných typů látek vůči danému katalyzátoru.

Z hlediska tvorby produktů nedokonalého spalování byly nejhůřší výsledky naměřeny při spalování *n*-heptanu, zvláště na Cu/Mn katalyzátoru (obr. 5). V tomto případě byla pozorována tvorba značného množství, mnohdy těžko identifikovatelných kyslíkatých sloučenin (alkoholy, aldehydy, ketony, oxirany), které způsobovaly nepříjemný pach.

4. Závěr

Na základě pokusů bylo dokázáno rozdílné chování různých typů látek na klasickém Pt/Pd a oxidovém Cu/Mn katalyzátoru. Dále bylo zjištěno, že aromatické uhlovodíky a komerční ředidla se lépe spalují na kovovém katalyzátoru, kyslíkaté látky naopak na oxidovém katalyzátoru. Nejhorší se ze spalovaných látek choval *n*-heptan, kdy jeho spalováním vznikaly různé meziproducty, saze a dehtovité látky. Měřením byla prokázána možnost sledování vznikajících meziproductů, produktů dokonalého i nedokonalého spalování a jejich úbytek pomocí GC-MS techniky. Analýze předcházela adsorpce na aktivní uhlí s desorpcí rozpouštědlem. Pro studium plyných meziproductů by bylo vhodnější použít termickou desorpci v on-line provedení.

LITERATURA

1. Kuraš M.: *Odpady, jejich využití a zneškodňování*. VŠCHT, Praha 1994.

2. Jiráková K., Morávková L., Círová A., Říčanek M.: *Chem. Prum.* 5, 136 (1995).
3. Pokorná Š.: *Diplomová práce*. VŠCHT, Praha 1998.
4. Muchlenov I. P., Dobkinová J. I., Derjužkinová V. I., Sokoro V. J.: *Technologie katalyzátorů*. SNTL, Praha 1985.
5. Koubek J., Kraus M., Schneider P.: *Technická katalýza*, 1. díl. VŠCHT, Praha 1990.
6. Melenová L.: *Diplomová práce*. VŠCHT, Praha 2000.
7. Barresi A., Baldi G.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 33, 2964 (1994).
8. Rajesh H., Okzan U. S.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 1622 (1993).

J. Malecha, L. Melenová, and S. Skoblja (Department of Gas Manufacture, Coke Chemistry and Atmosphere Protection, Institute of Chemical Technology, Prague): **Catalytic Combustion of Organic Compound Mixtures**

The restriction of emission of volatile organic compounds from industry, production and consumption and solvents is often based on combustion processes. The total combustion of organic mixtures to CO₂ and H₂O at high temperatures increases the costs of the burning. The problem can be partly solved by the use of a suitable catalyst allowing perfect incineration at lower temperatures. The catalyst efficiency is different for various types of organic compounds and depends on the mechanism of reactions occurring on the catalyst surface. The combustions of compound mixtures and commercial thinners were measured and two types of platinum and oxide catalysts were tested. Monitoring of concentration of organic compounds was carried out by continuous recording with a FID detector and by GC-MS analysis of intermediate combustion products.

MOŽNOST ÚPRAVY ČISTÍRENSKÝCH KALŮ PŘED JEJICH ZPRACOVÁNÍM VYSOKOTEPLNÍMI PROCESY

JAN SPONAR a JAROMÍR HAVLICA

Ústav chemie materiálů, Chemická fakulta, Vysoké učení technické, Purkyňova 118, 612 00 Brno
e-mail: havlica@fch.vub.cz

Došlo dne 28.II.2000

Klíčová slova: rtuť, čistírenský kal, městské odpadní vody

Úvod

Hromadící se nevyužitelné nebo nesprávně zužitkované odpady na bázi kalu z čistíren odpadních vod (ČOV) představují hrozbu pro životní prostředí, a proto je potřebné hledat cesty jejich efektivního zneškodňování. Od poloviny 80. let jsou stále více využívána alternativní paliva na bázi odpadů, zejména použité oleje, plasty, destilační zbytky a nakonec i sušené kaly z ČOV. Odpadní suroviny pro přípravu paliva jsou testovány na obsah polychlorovaných bifenylů (PCB) a těžkých kovů, mísení je vedeno tak, aby se složení blížilo konvenčnímu palivu, nebo bylo příznivější. Vzhledem k výrobním kapacitám se nejčastěji objevují návrhy využít spalné teplo připravených odpadů v procesech silikátové technologie, a to ve výrobě cementu nebo keramiky. Na jedné straně může být tímto postupem vylepšena ekonomická bilance podniku, protože spálení 1 tuny kalu z ČOV v cementářské peci přinese úsporu 0,3 t uhlí nebo 0,2 t těžkého topného oleje, na druhé straně při procesu vznikají produkty na bázi aluminosilikátů, které se zabudovávají do slínku. Nadějně jsou poznatky ze Švýcarska, kde cementárna Untervaz je v provozu od roku 1958 (cit.¹). Ze zkušeností se spalováním čistírenských kalů vyplývá, že při normálním provozu se zachytí na elektroodlučovači cca 85 % rtuti. Příspěvek těžkých kovů I. třídy, tj. Cd, Tl a Hg je z 1 kg suchého kalu (4 mg.kg⁻¹ Cd, 15 mg.kg⁻¹ Tl a 6 mg.kg⁻¹ Hg) do odtahových plynů + 0,003 mg.Nm⁻³ Cd při 90 % vyvázání Cd na slínku a odprašky, 0,001 mg.Nm⁻³ Tl při stejném vyvázání a + 0,042 mg.Nm⁻³ Hg při předpokládaném 0 % vyvázání². Podle údajů uvedených v literatuře³ jsou hlavní složky kalu z čistíren odpadních vod: minerální zrna z hlíny a průmyslových zdrojů v rozměru částic od cca 0,002 do 2 mm, organické zbytky (včetně rostlin, živočichů, vlasů, plastů a pigmentů), anorganické sraženiny, amorfni degradovaná organická masa, vyhnílá biomasa a mikrobiální detrit (zlomky uhynulých bakterií). V anaerobně zpracovaných kalech (ve vyhnívací nádrži bez přístupu kyslíku) jsou kovy z 90 % vázány na hrubší částice kalů, obsahující aglomeráty organických a minerálních frakcí. Obsah Hg v kalech⁴ z Francie, Holandska a Dánska je od 0,67 do 10,5 mg.kg⁻¹, obsah Cd od 0,76 do 2,9 mg.kg⁻¹.

Na základě údajů z různých pramenů předpokládáme, že ve stabilizovaném kalu mohou být přítomny následující formy rtuti: HgO, HgS, HgCO₃, CH₃Hg⁺, (CH₃)₂Hg a Hg vázaná na

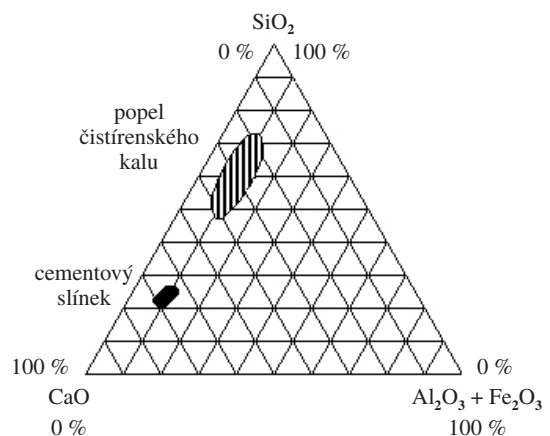
biologickou složku kalu. Obecné vlastnosti kalů lze nalézt v další literatuře^{5,6}.

Z technického hlediska je potřebné uvést, že při obsahu sušiny 35–50 % vzniká silně lepivá pasta, při obsahu sušiny nad 92 % se uvolňuje prach podobný uhelnému s výhřevností kolem 9 GJ.t⁻¹ a obsahem popelovin 50 %. Je třeba uvažovat o možnosti samovznícení, event. výbuchu a dalších technických potíží¹.

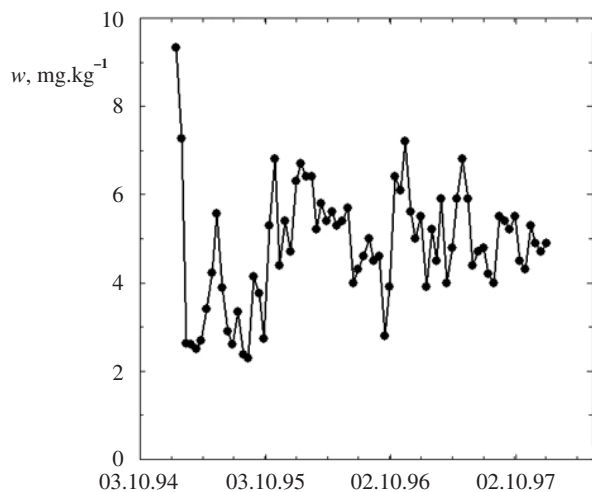
Minerální složení popele z kalů zobrazené v ternární soustavě CaO–SiO₂–R₂O₃ (cit.¹) je uvedeno na obr. 1. Objevily se práce, které vylepšují ekonomickou stránku výpalu dokonce i v případě syntézy energeticky méně náročného sulfátoaluminátového cementu. Na druhé straně však musí být předem pečlivě zhodnoceny ekologické dopady. Z tohoto pohledu je hlavní předností spalování kalů v cementářské peci skutečnost, že teplotní rozpětí umožní odstranění řady škodlivin z biosféry a rozklad toxických organických sloučenin. Mezi výhody spalování odpadů v cementářské peci, jak uvádí Rott⁷, patří vysoká teplota pevné fáze (až 1450 °C), vysoká teplota plynné fáze (až 2000 °C), dlouhá doba zdržení při teplotě nad 1200 °C (až 7 s), oxidační atmosféra, alkalické prostředí, protiproudý pohyb suroviny a plynů, intenzivní kontakt mezi pevnou a plynnou fází a skutečnost, že kapalná fáze váže toxické a stopové prvky.

V Japonsku byl na základě projektu likvidace odpadů postaven závod na výrobu ekocementu, kde se zpracovává komunální odpad, popel ze spalovny komunálních odpadů, suché kaly a vybrané průmyslové odpady společně se surovinami na výrobu cementu. V České republice bylo pokusně provedeno spalování vysušeného čistírenského kalu v Brně na provozu v Maloměřicích již v roce 1994 (cit.¹). Množství kalů bylo 2 a 4,5 t.h⁻¹ při denní výrobě 1250 t. Měření ukázala, že tok rtuti na výstupu byl celkem 6,6 g.h⁻¹, z toho do ovzduší 6,1 g.h⁻¹, což vyžaduje zlepšení řešení otázky spalování kalů z čistíren odpadních vod.

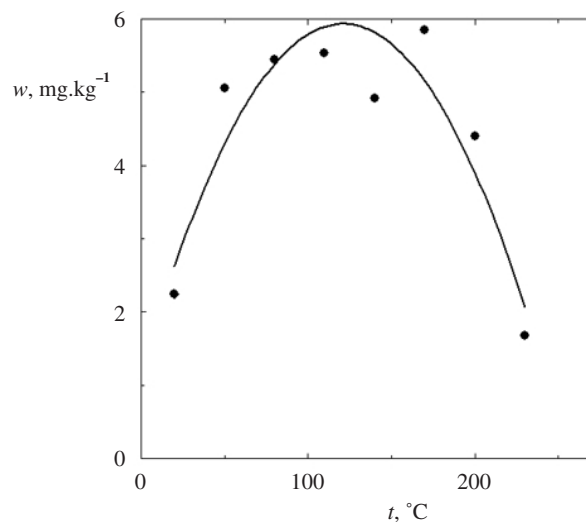
Ikdyž technologie spalování kalů je již v některých zemích používána, existují jisté obavy z tohoto způsobu zneškodňování kalů. Pro zavedení bezpečné technologie je třeba zmapovat režim spalování a přípravy kalů pro vysokoteplotní proces, znát obsahy nebezpečných těkavých složek, jejich chování při transportu, dávkování, stanovit teploty, při kterých dochází k jejich uvolňování, a na základě těchto informací předcházet úniku škodlivin do ovzduší. Cílem práce bylo hodnocení obsahu rtuti při tepelném zpracování kalů.



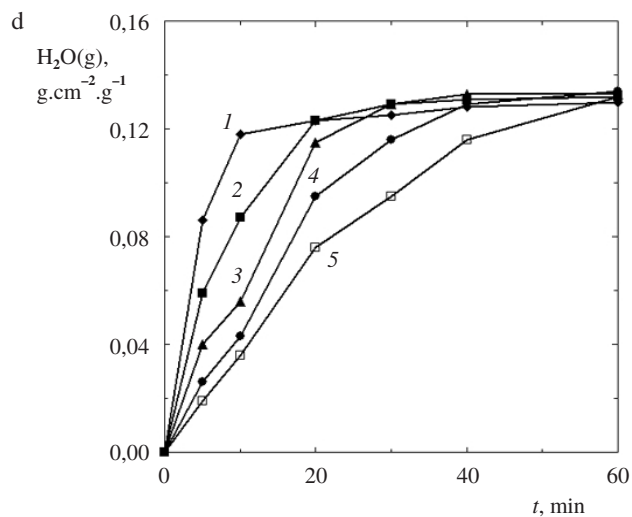
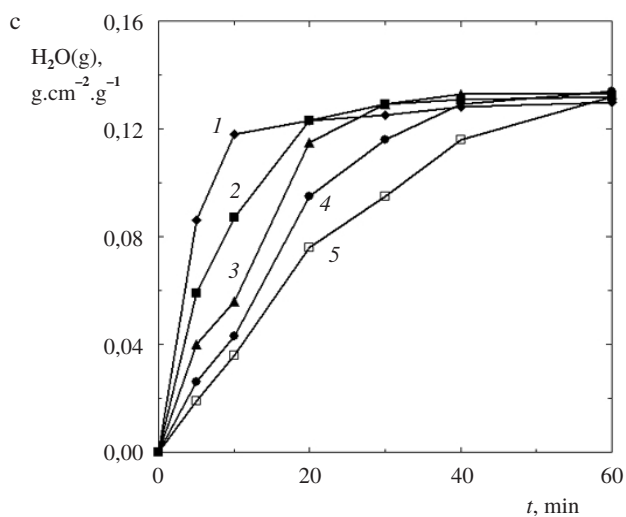
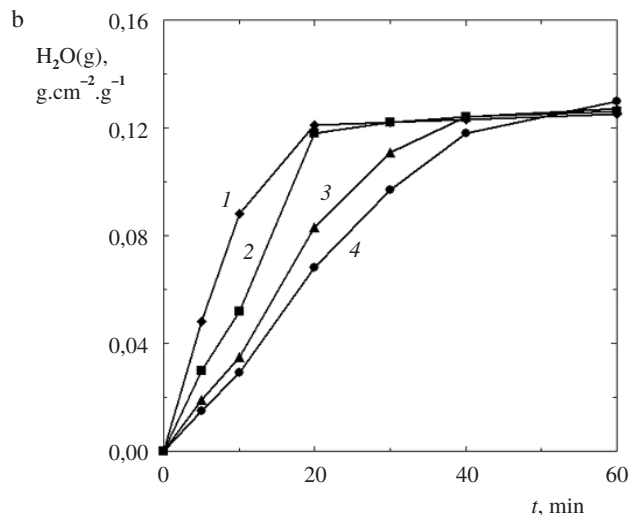
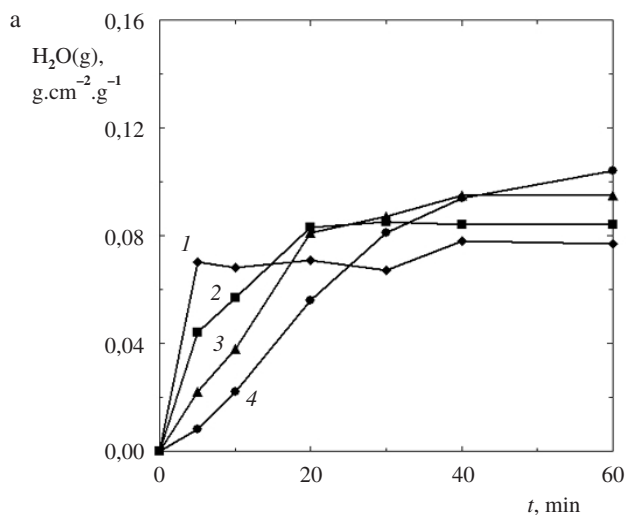
Obr. 1. Složení popele z kalů v ternární soustavě CaO–SiO₂–R₂O₃



Obr. 2. Koncentrace rtuť v kalu v 15 denních vzorcích v období 1.1.1995 až 31.12.1997



Obr. 3. Závislost koncentrace rtuť v kalu na teplotě ve vzorcích sušených 1 h



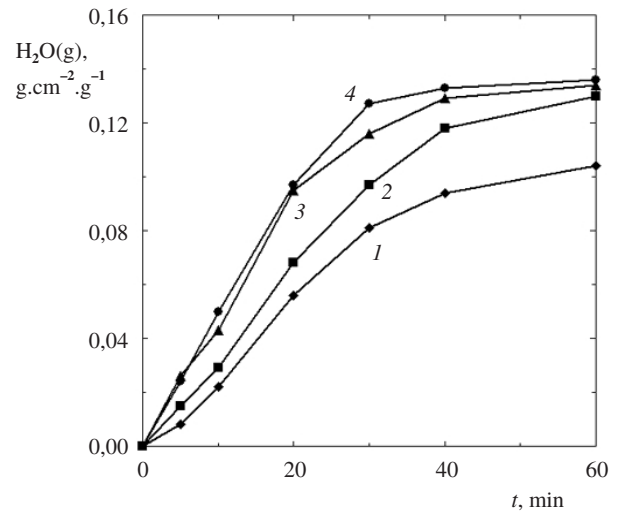
Obr. 4. Závislost množství odpařené vody na čase a tloušťce vrstvy kalu; 1 – tloušťka 2,3 mm, 2 – 3,8 mm, 3 – 6,2 mm, 4 – 8,7 mm, 5 – 13,3 mm, a – teplota 200 °C, b – 230 °C, c – 260 °C, d – 290 °C

Experimentální část

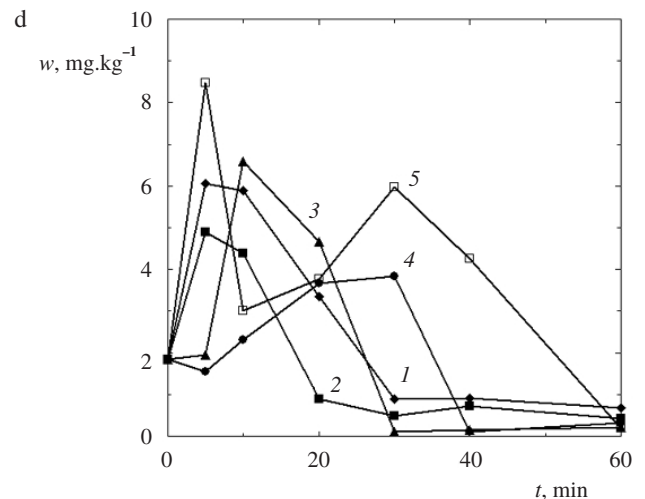
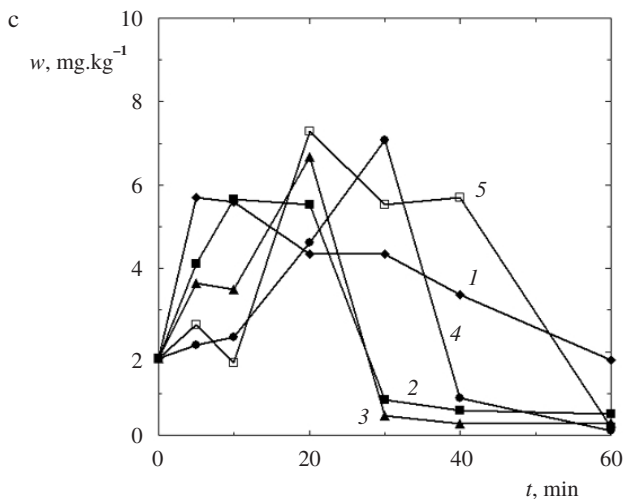
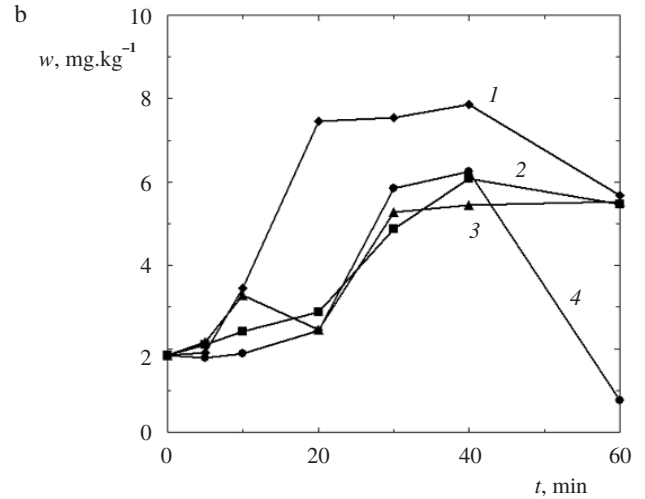
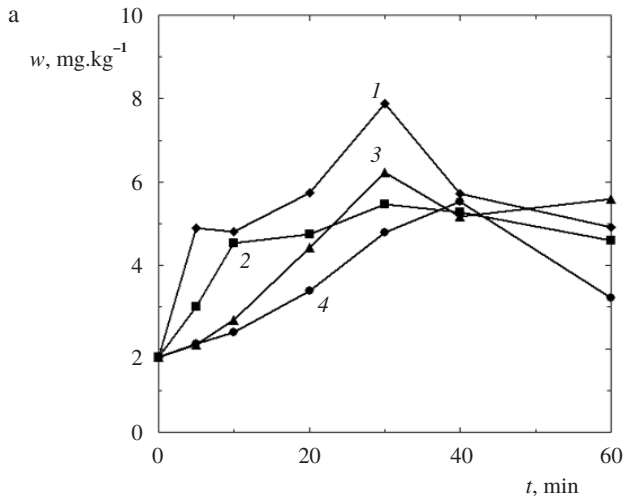
Byly studovány 2 vzorky kalu s průměrným obsahem rtuti $2,25 \text{ mg.kg}^{-1}$ a $1,84 \text{ mg.kg}^{-1}$ při 75 % vlhkosti. Obsah rtuti v kalu byl pravidelně sledován⁸ a je znázorněn na obr. 2.

Pokusná část byla zaměřena na zjištění podmínek rozkladu a uvolňování rtuti z kalů za různých teplot, jak uvádí obr. 3. V experimentech byla vyhodnocena rychlost sušení v závislosti na tloušťce vrstvy kalu a teplotě sušení.

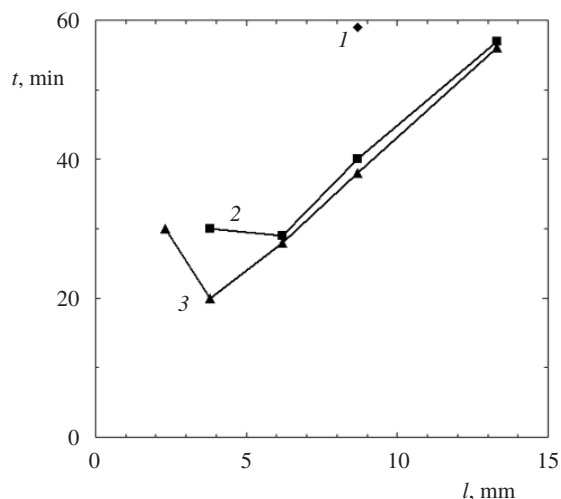
Vzorek kalu byl homogenizován v třecí misce a získaná pasta byla vnášena špachtlí do zvážených reakčních nádobek z eloxovaného hliníku o vnitřním průměru 28 mm a vnitřní hloubce 2,3; 3,8; 6,2; 8,7 a 13,3 mm. Povrch pasty byl uhlazen stěrkou a vzorek s nádobkou zvážen. Sušení probíhalo v peci s automatickou regulací při teplotách 200, 230, 260 a 290 °C. Doby sušení byly zvoleny 5, 10, 20, 30, 40 a 60 minut. Z naměřených dat sušení byla vypočtena průměrná rychlost sušení za celý interval a rychlost sušení pro jednotlivé intervaly vztažená na jednotku plochy a jednotku navážky kalu. Pro uvedené teploty byl v usušených kalech stanoven obsah rtuti bezplamenovou atomovou absorpcí na přístroji AMA.



Obr. 5. Závislost množství odpařené vody na čase pro vrstvu o tloušťce 8,7 mm; 1 – 200 °C, 2 – 230 °C, 3 – 260 °C, 4 – 290 °C



Obr. 6. Závislost koncentrace rtuti v kalu na čase a tloušťce vrstvy kalu; 1 – tloušťka 2,3 mm, 2 – 3,8 mm, 3 – 6,2 mm, 4 – 8,7 mm, 5 – 13,3 mm, a – 200 °C, b – 230 °C, c – 260 °C, d – 290 °C



Obr. 7. Závislost času nutného ke snížení koncentrace rtuti v kalu pod 1 mg.kg^{-1} na tloušťce vrstvy kalu; 1 – 230 °C, 2 – 260 °C, 3 – 290 °C

Pokus sušení byl doplněn dlouhodobým sušením 500 g kalu při teplotě 150 °C po dobu 6 hodin.

Výsledky a diskuse

Z grafického zpracování výsledků měření změn hmotnosti a složení kalu z ČOV Modřice podle očekávání vyplývá, že obsah rtuti klesá s rostoucí teplotou. Potvrdilo se, že rtuť lépe téká s vodní parou. Předpokládá se, že rozdíl tlaku vodní páry na buněčné stěně bakterií umožňuje porušení stěny a uvolnění vázané rtuti, mechanicky otvírá kanálky v sušeném kalu a zrychluje proces. Dá se konstatovat, že rozhodující je rychlost přeměny kapalné vody na vodní páru.

Únik rtuti je ovlivněn maticí vzorku, která je složena z jílových minerálů a biologického podílu. V rozmezí od 50 °C do 170 °C je obsah rtuti zpočátku $5,05$ později $5,85 \text{ mg.kg}^{-1}$ aktuálně vysušeného kalu, později klesá na $1,68 \text{ mg.kg}^{-1}$ (obr. 3).

Na obr. 4a–d jsou znázorněny závislosti naměřených hodnot množství odpařené vody na době sušení pro různé teploty a tloušťky sušené vrstvy.

Z derivace v čase $t = 0$

$$\left(\frac{\partial m}{\partial t} \right)_{t \rightarrow 0} = f(b)$$

kde m je hmotnost odpařené vody vztažená na objem kalu, t čas a b tloušťka vrstvy kalu, se dá usoudit, že s rostoucí tloušťkou vrstvy kalu klesá počáteční rychlost sušení vztažená na jednotku objemu (obr. 4a–d). Toto přičítáme zpoždění, ke kterému dochází při odpařování vody, než se prohřeje celý objem vzorku na teplotu nad 100 °C.

Ze závislosti na obr. 5, kde jsou zpracovány výsledky pro vrstvu kalu o tloušťce 8,7 mm, vyplývá, že sušením při 200 °C se dosáhne jen částečného odstranění vody ($0,100 \text{ g.cm}^{-2}.\text{g}^{-1}$) v porovnání s ostatními křivkami při teplotách 230 až 290 °C ($0,120$ – $0,135 \text{ g.cm}^{-2}.\text{g}^{-1}$).

Dlouhodobé sušení 500 g kalu při teplotě 150 °C po dobu 6 h ukázalo, že obsah rtuti ve výchozím kalu se nezměnil, a jeho nárůst z $1,54 \text{ mg.kg}^{-1}$ před sušením na $7,35 \text{ mg.kg}^{-1}$ po

vysušení odpovídá ztrátě hmotnosti vody při počátečním obsahu sušiny 24,51 %.

Hodnoty obsahu rtuti při dosažené vlhkosti v závislosti na době sušení, teplotě a vrstvě jsou znázorněny na obr. 6a–d.

V závislosti obsahu rtuti na době sušení při teplotách 200 a 230 °C nebylo dosaženo požadovaného snížení obsahu rtuti. Dochází zde pravděpodobně ke zvýšení podílu sušiny v důsledku snížení obsahu vody. Na druhé straně při teplotách 260 a 290 °C bylo dosaženo snížení pod hladinu 1 mg.kg^{-1} u jednoho vzorku dokonce již po 20 minutách, u většiny vzorků (obr. 7), po 40 minutách.

Ze získaných výsledků vyplývá, že dostatečné snížení množství rtuti v kalu je možné při podmínkách sušení při teplotě 260 a 290 °C, době sušení minimálně 20 min pro tloušťku vrstvy 2,3 až 6,2 mm. Za dodržení těchto podmínek klesá obsah rtuti pod hodnotu $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$, což by mělo být dostatečné snížení obsahu škodliviny pro další využívání kalů.

Závěr

Získané výsledky ukazují, že pro zpracování kalů v silikátových technologiích je nejvýhodnější příprava kalu v sušárně, kde dojde ke snížení obsahu rtuti, a následně se kal použije v technologickém procesu. Rozhodující pro využití kalů v cementárnách bude tedy zavedení sušícího cyklu před vlastním spalováním, kde dojde ke kontrolovanému odstranění podstatného podílu rtuti. Její záchyt, regenerace a další využití by mělo být konečným řešením tohoto nejnáročnějšího cyklu.

Děkujeme společnosti Brněnské vodovody a kanalizace, a.s. za umožnění měření a zpracování laboratorních vzorků kalů.

LITERATURA

- Schneiderová J.: soukromé sdělení (1996).
- Dušek O., Vrána J.: *Likvidace čistírenských kalů z ČOV Modřice*. DUIS, Brno a E-Consulting, Praha 1993.
- MacNicol R. D., Beckett P. H. T.: *Wat. Res.* 23, 199 (1989).
- Van Der Sloot H. A., Heasman L., Quevauviller P.: *Harmonization of Leaching/Extraction Tests*, str. 279. Elsevier, Amsterdam 1997.
- Pitter P.: *Hydrochemie*. VŠCHT, Praha 1999.
- Malý J., Hlavínek P.: *Čištění průmyslových odpadních vod*. NOEL 2000, Brno 1996.
- Rott J.: *World Cement* 1994 (5), 68.
- Kyzlink J.: soukromé sdělení (1998).

J. Sponar and J. Havlica (Department of Materials Chemistry, Faculty of Chemistry, Technical University, Brno): **The Possibility of Treatment of Sewage Sludge before High-Temperature Processes**

Drying of sewage sludge eliminates mercury emission when the sludge is used in cement kilns as fuel. Removal of mercury from the anaerobically digested sludge is possible in the temperature range from 200 to 290 °C. Experiments showed that mercury concentrations in 4-mm-layer samples decrease from 2 mg.kg^{-1} to below 0.5 mg.kg^{-1} in 30 min. At temperatures below 150 °C, mercury concentrations in the studied samples did not appreciably change.

RECENZE

Iversen L. L.:

The Science of Marijuana

Oxford University Press, Oxford 2000.

Stran 283; cena 19,95 GBP, ISBN 0-19-513123-1.

Vedle alkoholu a tabáku je výrobek z konopí označovaný jako marihuana (Acapulco gold, Aunt Mary, bhang, cannabis, dagga, dope, ganja, grass, hash, hashish, hemp, charas, joint, kef, kif, marihuana, Mary Jane, Mary-Ann, pot, reefer, sinsemilla, split, weed, česky pak gandža, haš, hašiš, hulení, marihuána, marijána, olejčec, pryskyřice, skank, tráva (jednotivé výrobky se mohou krajově lišit)), jenž je obvykle složen z listů a malých stonků (nejlépe z lepkavých listů z vrcholu samičí rostliny zbavené stonků a semen), THC pak genericky jako dronabinol, jako preparát pak např. Marinol[®]), jedna z nejužívanějších látek, kterou jen v USA a Evropě užívá více než 20 milionů lidí, která ovlivňuje jak vnímání okolního světa subjektem tak jeho vztahy k okolí, případně jako subjekt sociálního chování určitých skupin lidí či jednotlivců a má také řadu pozoruhodných biologických účinků. Objem, ve kterém se používá, odpovídá i rekordnímu sedmitunovému „úlovku“ slovenských kriminalistů před několika lety. V rozporu z dlouho tradovanými názory, že v konopí, které roste u nás, není „dostatečné“ množství aktivních látek (především THC – jehož vlastnosti byly prostudovány nositelem Hanušovy medaile R. Mechoulamem v 60. letech minulého století), bylo již v sedmdesátých letech minulého století prokázáno některými pražskými chemiky, zabývajícími se chemií přírodních látek, že tomu tak není, a že naše české konopí může být ceněným zdrojem biologicky aktivních látek (slovenské je pak mezi „labužníky“ ceněno ještě více). Marihuana je zařazována do skupiny „recreational drugs“, což můžeme chápat trochu i jako slovní hříčku (podle Encarta[®] World English Dictionary[®] 1999 Microsoft Corporation je „drug“: 1. substance podaná jako lék, přírodní či umělá látka podaná k léčení, prevenci anebo zjištění nemoci či k tišení bolesti, 2. nelegální substance, často návyková látka měnící chování či vnímání a je používána pro tento účinek). V této souvislosti pak může být termín vykládán dvěma způsoby, pozitivním a kriminálním.

Kniha L. L. Iversena se oproštuje od diskutovaných a v některých kulturních státech zrušených absolutních právních norem kriminalizujících pěstování a používání této drogy a pouští se do vědecké diskuse opodstatňující názor rostoucí skupiny lidí, že *Cannabis* a výrobky z něho mohou být mj. významnými nástroji v rukou povoláního lékaře (12. Merck index uvádí Δ -9-THC jako antiemetikum, pozn. rec.). Není pravděpodobně lepší prostředek na utišení potíží při chemoterapii rakoviny, při zeleném zákalu, některých případech epilepsie aj. Autor pracoval v souvislosti s výzkumem marihuany jako konzultant výboru Sněmovny lordů, je Fellow of the Royal Society of London a Foreign Associate of the US National Academy of Sciences. Jako autora více než 350 publikací a významného farmakologa, který se specializoval na studium vlivu látek na mozkovou činnost, jej lze těžko považovat za „propagátora návykových látek“, v knize prezentuje význam-

ný pokrok ve výzkumu specifických receptorů a přirozených cannabis-like faktorů v mozku. Zabývá se i metabolismem obsahových látek konopí a vysvětluje fakt, že požití marihuany může být prokázáno (např. imunologicky v moči) i několik týdnů po vykouření jedné cigarety. Vzhledem k tomu, že v USA a Evropě lze nalézt data, že 10 % účastníků dopravních nehod bylo pod vlivem THC, asi nebude daleká doba, kdy po autonehodě bude odebrána, kromě zkoušky dechové či krevní, i moč na průkaz metabolitů skupiny THC.

Autor citací zpráv Indian Hemp Commission, LaGuardia Blue Ribbon Committee a dalších dokumentů poskytuje pádné argumenty, odmítající na odborné, právní a kriminalistické bázi tvrzení, že marihuana je prostředek vyvolávající sklony ke kriminálnímu chování, že poškozuje mozek a že vede k návyku na „tvrdé“ drogy (ten poslední snad může pocházet z některých zdrojů v USA, kde se konopí kouří společně s krakem anebo kokainem (citují: „... the use of marijuana dose not lead to morphine or heroin or cocaine addiction and no effort is made to create a market for these narcotics by stimulating the practice of marijuana smoking)).

Jak uvádí Iversen je konopí demonizováno ve veřejných diskusích za situace, kdy dostupné vědecké informace jsou ignorovány, překrucovány či dokonce použity protivnou stranou všemi, kdo se ohánějí „vědou“ jako propagandistickou zbraní aniž o ní mnoho vědí.

Zabývá se současným stavem poznání možností lékařského použití výrobků z konopí a jeho rizik. Nevyhýbá se ani diskusi o kriminalizovaném „neužívání“ výrobků z konopí jako výše zmíněných rekreačních drog a svým názorem na možný vývoj společenského vnímání konopí v budoucnosti. Zabývá se srovnáním požívání alkoholu a marihuany, její toxicitou, následky jejího kouření, forenzními aspekty, regionálním vnímáním z různých koutů světa. Přináší i krátké úvahy o opiu, kokainu a tabáku. Kniha popisuje i negativní fyziologické vlastnosti konopí, které jsou do té míry odrazující, že je skutečně vidět, že odpůrci legalizace marihuany nechtou odbornou literaturu. Mezi nejvážnější negativní vlastnosti bych uvedl, že oslabuje imunitní systém, negativně působí na pohybové schopnosti, vede ke vzniku psychóz, má negativní vliv na paměť, s největší pravděpodobností má stejně negativní vliv na průběh těhotenství jako alkohol a oproti mýtům o „vdechování vůně zdravého kořeníčka“ má stejně nebezpečný vliv na vznik plicní rakoviny jako tabákové cigarety. Marihuana snižuje koncentraci pohlavních hormonů v krvi u obou pohlaví (což se zdá být v kontrastu s často uváděnými subjektivními vjemy popisovanými jako umocnění sexuálního prožitku či orgasmu samého po požití marihuany, pozn. rec.)

Kniha je napsána čtivě, s minimem „vědeckého či technického žargonu“ a jistě poslouží jako užitečné vzdělávací příručka pro ty, kteří budou na obou stranách pomyslné barikády chtít diskutovat o budoucnosti této léčivé či škodlivé rostliny.

Více než 150 literárních odkazů a kvalitní věcný rejstřík činí z této knihy opravdovou příručku jak pro chemika zabývajícího se přírodními látkami, ale i pro zákonodárce, kriminalistu a pravděpodobně i zvědavého konzumenta.

Jako každé dílo, obsahuje kniha drobné chyby, tak např.

na str. 51 odkazuje na 11-nor-carboxy-THC, který má být na obrázku 2.7 ale není. Také stereochemické aspekty studie SAR jsou nedobře definovány. Obrázek 2.1. a 2.7 uvádí Δ -9-THC bez uvedení stereochemické notace. Obrázek je však nakreslen s nepřesnou anelací cyklohexenového a pyranového kruhu (tj. jakoby v pozici 5 byla (správná) konfigurace *R* a neuvádí je-li anelace *cis* nebo *trans*, jak má být [*trans*, neboli *R,R*]). Text však naproti tomu diskutuje (+)- a (-)- Δ -9-THC. Nedůsledně je použita i (zastaralá) Δ notace, viz termíny Δ -9-THC, Δ^9 -THC a delta-9-THC. Je vidět, že výlučně na chemii se autor neoustředil.

Zajímavý je závěrečný citát z časopisu Lancet (Nov. 11, 1995), „...konopí se stalo politickým míčem, se kterým si vlády stále pinkají, nicméně stejně jako míče se odrážejí, i konopí se stále vrací, dříve nebo později budou muset politici zastavit svůj tanec kolem horké kaše a postavit se čelem k faktu, že konopí není samo o sobě pro společnost nebezpečím, ale že jeho kriminalizace by takové nebezpečí mohla přinést.

Pavel Drašar

Kleeman A., Engel J., Kutscher B., Reichert D.:

Pharmaceutical Substances, Syntheses, Patents, Application

Thieme Verlag, Stuttgart 2001, 2 díly.
Stran 2700; cena 998 DEM, ISBN 3-13-558404-6 a 1-58890-031-2 (USA)

Ke knize bude vydán CD-ROM (PC-compatible, ISBN 3-13-115134-X, 1498 DEM, přičemž titul obsahující knihu a CD ISBN 3-13-115272-9 bude stát 2196 DEM).

Čtvrté, revidované a rozšířené vydání úspěšného titulu přináší přehled o více než 2200 farmaceuticky významných sloučeninách, včetně 96 novinek. Tento projekt, který byl vyvinut společně s pracovníky FIZ Chemie GmbH, je projektován tak, aby posloužil jako „kompletní“ příručka zahrnující každou farmaceuticky významnou sloučeninu. Tím se stává prvním záchytným bodem literárních zdrojů pro specialistu v chemii léčiv, ale i pro kohokoliv, kdo má co společného s farmaceutickou chemií a syntézou. Je potěšitelné, že mezi základními pilíři, na nichž je dílo postaveno je citováno dílo Buděšinského a Protivy – *Synthetická léčiva*.

Sloučeniny jsou organizovány slovníkovým způsobem, podle abecedy, podle svých názvů (International Nonproprietary Name – INN), přičemž je možno dílo prohledávat podle jednoho z dalších rejstříků: obchodní názvy (Trade Names), meziprodukty (Intermediates), enzymy (Enzymes), mikroorganismy (Microorganisms), rostlinné a živočišné tkáně (Plants and Animal Tissues), skupiny sloučenin, podle chemického třídění (Substances Classes).

CD-ROM pak umožňuje prohledávání podle polí, prohledávání celého textu či rejstříků (full text and index searching). Obslužný program zahrnuje prohlížečský mód (browse function) podle abecedy (INN). Předpokládá se, že každoročně do databáze přibude 50 až 100 nových sloučenin.

Popis každé látky zahrnuje: chemickou strukturu, grafické znázornění syntézy, včetně intermediátů, názvy, uvádějící chemický název, standardní název INN, triviální název a synonyma, registrační číslo CAS, kódy ATC, lékařskou aplikač-

ní oblast a terapeutickou kategorii, formulace, toxikologická data, číslo patentu, původce, vlastník a expiraci, obchodní informace. Bibliografické informace uvádějí kódy CASSI včetně odkazů na běžné literární zdroje.

Na předsádce vazby jsou uvedeny zkratky v díle použité.

Doporučená konfigurace PC (stand alone): 486 a vyšší, MS Windows 95 a vyšší, 4 MB RAM, CD-ROM drive, 2.3 MB na hard-disku, MS kompatibilní myš, VGA s 256 barvami, zvuková karta (option).

Předpokládá se, že na podzim 2001 bude k dispozici síťová verze (Network version on-line). Pro zkušební demo-verzi kontaktujte thomas.krimmer@thieme.de.

Kvalitní přehledná sazba, velmi dobře provedené strukturální chemické vzorce a uspořádání, které „padne do ruky“, jsou atributy, kterými se vyznačují všechna díla nakladatelství Thieme, která jsem měl v poslední době v ruce. Jde o knihu, která přes svoji vyšší cenu by neměla chybět v žádné knihovně, která má co do činění s chemickou syntézou či farmaceutickou chemií. Poskytne mimořádně užitečné informace jak organickému chemikovi, farmakologovi, tak i farmaceutům a lékařům.

Pavel Drašar

Larson G.:

Silicon-Based Blocking Agents

Geltest, Tullytown 1999. Stran 27, ISBN neuvedeno, příručka je distribuována zdarma (Geltest Inc., 612 W Leigh Dr., Tullytown PA 19007-6308 USA, www.geltest.com)

Nevelká příručka přináší přehledně uspořádaný materiál, který se týká chránění a deblokace alkoholů, fenolů, diolů, aminů, karboxylových kyselin a thiolů za použití činidel na bázi organokřemičitých sloučenin, včetně derivatizace materiálů pro plynovou chromatografii. V přehledné podobě pojednává o použití nejdůležitějších činidel. Uvádí možnosti použití webových stránek firmy pro vyhledávání dostupných chemikálií.

Pavel Drašar

Larson G.:

Silicon-Based Reducing Agents

Geltest, Tullytown 2000. Stran 24, ISBN neuvedeno, příručka je distribuována zdarma (Geltest Inc., 612 W Leigh Dr., Tullytown PA 19007-6308 USA, www.geltest.com)

Nevelká příručka přináší přehledně uspořádaný materiál, který se týká redukce aldehydů, ketonů, acetalů, ketalů, esterů, laktónů, thioesterů, enaminů, iminů, kyselin, amidů, halidů, olefinů za použití činidel na bázi organokřemičitých sloučenin, včetně derivatizace materiálů pro plynovou chromatografii. V přehledné podobě pojednává o použití nejdůležitějších činidel. Uvádí možnosti použití webových stránek firmy pro vyhledávání dostupných chemikálií.

Pavel Drašar

M i n d l J. :

Základy elektroorganické chemie

Academia, Praha 2000. Stran 259; cena 280,- Kč.

Posuzovaná monografie není sice první učebnicí organické elektrochemie českého autora, je však první v českém jazyce. To je - vzhledem k dlouhodobé tradici elektrochemie v českých zemích - výrazný pozitivní rys. Učebnice má přiměřený rozsah. Vlastnímu textu předchází úvod ke studiu elektroorganických reakcí, kde jsou vyloženy základní pojmy a představy, pak následuje část popisující vlivy nabitých elektrody na organické sloučeniny, další je obsáhlý oddíl věnovaný tzv. elektrickým charakteristikám organických látek (tak jej nazývá autor, který poněkud i jinde vybočuje z užívaného názvosloví: spíše jde o elektrochemické charakteristiky a v textu spíše o voltametrické závislosti, nikoli voltampetrické). Následuje oddíl o metodách výzkumu elektroorga-

nických reakcí (voltametrie, polarografie a coulometrie). Na přiměřeném počtu stránek vysvětluje autor využití elektrochemické katalýzy a v dalších oddílech pojednává o elektrochemicky generovaných reagentech a o konstrukci preparativních elektrolyzérů. Všechna svrchu uvedená témata jsou podána asi na 109 stranách. Elektrochemická oxidace je popsána v dalším oddílu na 45 stranách. V přibližně stejném rozsahu jsou představeny i redukční preparativní procesy. V oddílu 10 jsou probrány nepreparativní elektroorganické procesy (kupř. získávání a uchovávání elektrické energie, inhibice koroze, lepení kovů, elektrochemická protonová pumpa atd.). Závěrem jsou ve zvláštním 11. oddílu podány praktické příklady (recepty) preparativních elektrosyntéz. Literatura má celkem 681 položek. Velmi užitečný je i abecední rejstřík.

Knihu lze studentům nebo zájemcům vřele doporučit.

Jiří Volke

OPRAVA

V článku **F. Liška: Pomocné prostředky při výuce organické chemie I** (Chem. Listy 95, 234 (2001)) má být správně na straně 235, levý sloupec, 2. odstavec: **stearic (C₁₈), arachidic (C₂₀), behenic (C₂₂)**.

Redakce

OBSAH

ÚVODNÍK 385

REFERÁTY

Přehled metod stanovení neiontových tenzidů v povrchových a odpadních vodách 387

J. Jandová a P. Schejbal

Způsoby odstraňování oxidu dusného z odpadních plynů průmyslových a spalovacích procesů 392

B. Bernauer, M. Markvart, L. Obalová a P. Fott

Stabilizace/solidifikace odpadů obsahujících těžké kovy 400

Z. Kafka a P. Čudová

Mikrobiální degradace polycyklických aromatických uhlovodíků 404

T. Cajthaml, V. Pacáková a V. Šašek

Problematika spalování PVC při energetickém využití odpadů 411

J. Hyžík

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

Aplikace fluidních extrakcí při izolaci kontaminantů z půdních vzorků 415

K. Kurečková, K. Ventura, A. Eisner a M. Adam

Katalytické spalování směsí organických emisí 420

J. Malecha, L. Melenová a S. Skoblja

Možnost úpravy čistírenských kalů před jejich zpracováním vysokoteplotními procesy 424

J. Sponar a J. Havlica

RECENZE 428

CONTENTS

EDITORIAL 385

REVIEW ARTICLES

Review on Methods of Determination of Nonionic Surfactants in Surface and Waste Waters 387

J. Jandová and P. Schejbal

Methods of Removal of Nitrous Oxide from Waste Gases of Industrial and Combustion Processes 392

B. Bernauer, M. Markvart, L. Obalová, and P. Fott

Stabilization/Solidification of Wastes Containing Heavy Metals 400

Z. Kafka and P. Čudová

Microbial Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons 404

T. Cajthaml, V. Pacáková, and V. Šašek

Problems of PVC Combustion in Energetic Utilization of Wastes 411

J. Hyžík

LABORATORY EQUIPMENT AND METHODS

Use of Fluid Extraction for the Isolation of Contaminants from Soil Samples 415

K. Kurečková, K. Ventura, A. Eisner, and M. Adam

Catalytic Combustion of Organic Compound Mixtures 420

J. Malecha, L. Melenová, and S. Skoblja

The Possibility of Treatment of Sewage Sludge before High-Temperature Processes 424

J. Sponar and J. Havlica

BOOK REVIEWS 428

**BULLETIN ČESKÝCH CHEMICKÝCH
SPOLEČNOSTÍ****BULLETIN OF THE CZECH CHEMICAL
SOCIETIES**

Chemický průmysl ČR 200	432	Chemical Industry in Czech Republic	432
Bibliografické citace dle ČSN ISO 690	433	Bibliographic Definitions ČSN ISO 690	433
Ze života chemických společností	438	From the Chemical Societies	438
Členská oznámení a služby	438	Member Services and Announcements	438
Z vědeckých, odborných a zahraničních společností	440	From the Learned, Professional and Foreign Societies	440
Evropský koutek	442	European Column	442
Osobní zprávy	443	Personal News	443
Střípky a klípky o světových chemících	449	Biographical Sketches of World Chemists	449
Technické zajímavosti a služby	450	Technical Information, Tips and Services	450
Zákony, které ovlivní život chemiků	453	Laws that Could Influence Life of Chemists	453
Knihy, literatura, informace a web	453	Books, Literature, Informations and Web	453
Poezie	460	Poetry	460
Zajímavosti ze světa vědy a techniky	461	News from Science and Technology	461
Aprílový klub	461	Club of Jokes	461
Odborná setkání	462	Meetings and Conferences	462
Akce v ČR a v zahraničí	463	Meetings Calendar	463
Zprávy z redakce	465	News from Editorial Office	465
Bulletin představuje	465	Bulletin Presents	465
Volná místa	466	Jobs	466
Výročí a jubilea	466	Anniversaries and Jubilees	466

CHEMICKÉ LISTY • ročník/volume 95 (2001), čís./no. 7 • **LISTY CHEMICKÉ**, roč./vol. 125, **ČASOPIS PRO PRŮMYSL CHEMICKÝ**, roč./vol. 111 • **ČASOPIS ASOCIACE ČESKÝCH CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ** • Bulletin roč./vol. 32 • Vydává Česká společnost chemická ve spolupráci s Vysokou školou chemicko-technologickou v Praze, s Českou společností průmyslové chemie a Ústavem organické chemie a biochemie AV ČR, za finanční podpory Ministerstva životního prostředí, Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy (projekt LP 0001), Nadace Český literární fond a kolektivních členů ČSCH • *Published by the Czech Chemical Society* • **VEDOUcí REDAKTOR/EDITOR-IN-CHIEF**: B. Kratochvíl • **REDAKTORŮI/EDITORS**: J. Barek, Z. Bělohav, P. Drašar, J. Gut, J. Hetflejš, P. Chuchvalec, J. Podešva, P. Rauch, J. Volke, M. Bláhová (Bulletin), M. Ferles (Bulletin), B. Valter (Bulletin), I. Valterová (Bulletin), R. Liboska (webové stránky), P. Zámotný (webové stránky) • **ZAHRAŇIČNÍ A OBLASTNÍ REDAKTOŘI/FOREIGN AND REGIONAL EDITORS**: F. Švec (USA), L. Opletal (Hradec Králové), J. Soušek (Olomouc), J. Šibor (Brno) • **VÝKONNÁ REDAKTORKA/EDITORIAL ASSISTANT**: C. Jirátová • **REDAKČNÍ RADA/ADVISORY BOARD**: E. Borsig, M. Černá, L. Červený, E. Dibuszová, M. Drdák, J. Hanika, J. Churáček, Č. Jech, I. Kadlecová, J. Káš, J. Koubek, T. Míšek, J. Pacák, V. Pačes, O. Paleta, I. Stibor, V. Šimánek, R. Zahradník • **ADRESA PRO ZASÍLÁNÍ PŘÍSPĚVKŮ, INZERCI, INFORMACE O PŘEDPLATNÉM, OBJEDNÁVKY A PRODEJ JEDNOTLIVÝCH ČÍSEL/MANUSCRIPTS IN CZECH, SLOVAK OR ENGLISH CAN BE SENT TO**: Chemické listy, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel./phone +420(2) 2108 2370, fax +420(2) 2222 0184, e-mail: jiratova@csvts.cz, IČO 444715 • **SOUHRNÝ NA INTERNETU/PREPUBLISHED ABSTRACTS ON URL**: http://staff.vschtcz.cz/chem_listy/index.html • **TISK**: PORS 052, Školní náměstí 11, 537 33 Chrudim; SAZBA: SF SOFT, Jinonická 329, 158 00 Praha 5 • **Copyright © 2001 Chemické listy/Česká společnost chemická** • Cena výtisku 100 Kč, roční předplatné 2001 (12 čísel) 1034 Kč. Předplatné ve Slovenské republice 2310 Kč. Pro členy ČSCH je sleva 50 %, pro studenty 70 % • **DISTRIBUTION ABROAD**: KUBON & SAGNER, POB 34 01 08, D-80328 Munich, FRG; Annual subscription for 2001 (12 issues) DEM 440 • Podávání novinových zásilek povoleno ČP s.p. OZ VČ, č.j. PP/I 5333/95 • *This journal has been registered with the Copyright Clearance Center, 2322 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923, USA, where the consent and conditions can be obtained for copying the articles for personal or internal use.* • Pokyny pro autory najdete v čísle 7/97 na straně 492, nebo budou zaslány na požádání, zkratky odb. časopisů viz 10/97 str. 911 • *Instructions for authors will be sent on request.* • Chemické listy obsahující Bulletin jsou zasílány zdarma všem individuálním a kolektivním členům ČSCH a ČSPCH v ČR i zahraničí, do všech relevantních knihoven v ČR a významným představitelům české chemie a chemického průmyslu. V rámci dohod o spolupráci i členům dalších odborných společností. SAZBA BULLETINU: B. Valter, SEKRETARIÁT ČSCH: Novotného lávka 5, tel., fax +420(2) 2222 0184, e-mail: mblahova@csvts.cz