

# CHEMIK

ORGAN STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO  
ORAZ POLSKIEJ IZBY PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

ROK LIV

SIERPIEŃ 2001

Nr 8

## KOLEGIUM REDAKCYJNE

Mgr inż. **Anna CZUMAK - BIENIECKA**  
(p.o. redaktora naczelnego – sekretarz  
redakcji), dr hab. inż. **Marian GROBELNY**,  
mgr inż. **Jerzy PAPROCKI**, dr **Danuta RÓŻYCKA**

## RADA PROGRAMOWA

mgr inż. **Konstanty CHMIELEWSKI**, mgr inż. **Mieczysław FICEK**, mgr inż. **Grzegorz GAWOR**,  
mgr inż. **Krzysztof KACZOROWSKI**, mgr inż. **Jerzy KROPIWNICKI**, prof. dr hab. inż. **Edwin  
MAKAREWICZ**, mgr inż. **Jerzy PAPROCKI**,  
prof. dr hab. inż. **Iwo POLLO**, dr inż. **Józef SAS**,  
prof. dr hab. inż. **Józef SZARAWARA**, dr inż. **Ryszard  
ŚCIGAŁA**, prof. dr hab. inż. **Jerzy WASILEWSKI**,  
prof. dr hab. inż. **Stefan ZIELIŃSKI** (przewodniczący)

czasopismo naukowo-techniczne –  
publikujemy aktykuły problemowe,  
naukowo-badawcze i przeglądowe,  
recenzowane przez specjalistów w  
poszczególnych dziedzinach.

jest notowany przez Ośrodek Badań  
Prasoznawczych Uniwersytetu  
Jagiellońskiego w rankingu polskich  
czasopism naukowo-technicznych  
z liczbą punktów 14. Jest także  
referowany przez **Chemical  
Abstract (USA)**, **Chemical  
Engineering and Biotechnology  
Abstract (CEABA - Wielka Brytania)** i  
**Referativnyj Zhurnal Khimiji**  
(Rosja)

Egzemplarze archiwalne „CHEMIKA”  
oraz pojedyncze egzemplarze wydawane  
na bieżąco można nabywać bezpośrednio  
w redakcji.

Ogłoszenia przyjmuje redakcja czasopisma w Gliwicach  
przy ul. Górnych Wałów 25, tel./fax (032) 231-61-35.

Za treść ogłoszeń redakcja nie odpowiada.

## ARDES REDAKCJI

44-100 Gliwice, skr. poczt. 46a,  
ul. Górnych Wałów 25,  
tel./fax (032) 231-61-35

## Treść

str.

**IRENA MAZUR – Szczegółowe wymagania prawa  
w zakresie gospodarki odpadami wynikające  
z konieczności dostosowania do prawodawstwa  
Unii Europejskiej.** . . . . . 203

**CZESŁAWA ROSIK-DULEWSKA,  
SYLWIA OLESZEK-KUDŁAK – Przegląd metod  
analitycznych stosowanych w oznaczaniu PCDDs,  
PCDFs i PCBs w próbkach osadów ściekowych.** . . . . . 210

KONFERENCJE, WYSTAWY, SPOTKANIA

**IX Ogólnopolskie Mikrosymposium Tematyczne  
„Adsorpcja i Kataliza w Ochronie Środowiska”.**  
Poznań, 1 czerwca 2001 r. – *Zenon Sarbak*. . . . . 217

**Seminarium Robocze „Najlepsze Dostępne Techniki  
w przemyśle nawozów sztucznych”.** Ciechocinek,  
7 – 8 czerwca 2001 r. – *Andrzej Biskupski* . . . . . 217

**COMBAT w Polsce. Nowe metodologie szkoleń  
w przemyśle** – *Jacek Kijeński, Agnieszka Latos* . . . . . 218

**INTERKAMA 2001.** Düsseldorf, Niemcy,  
24 – 28 września 2001 r. . . . . 219

LABORATORIUM PRZEMYSŁOWE . . . . . 220

NOWINY TECHNOLOGICZNE . . . . . 221

PRZEMYSŁ CHEMICZNY ZA GRANICĄ. . . . . 223

INTERESUJĄCE PUBLIKACJE. . . . . III okł.

ZE ŚWIATA NAUKI I TECHNIKI . . . . . II okł.

**Prezentacje**

Grupa ANWIL. . . . . IV okł.

**W Chemiku 8/2001 –  
prezentacja służb ratownictwa chemicznego i systemu  
pomocy w transporcie materiałów niebezpiecznych – SPOT.**

Wydawanie czasopisma jest dofinansowane  
przez Komitet Badań Naukowych

ZW



CHEMPRESS

Druk ukończono w sierpniu 2001.

Cena 1 egz. poza prenumeratą 15,00 zł (0% VAT). Nakład śr. 700 egz.

## Szanowni Państwo, Drodzy Czytelnicy,

Zasada zrównoważonego rozwoju coraz powszechniej stosowana w działalności organizacji gospodarczych w Polsce, znajduje także swój wyraz w nowym ustawodawstwie dotyczącym ochrony środowiska. Od niedawna obowiązują w Polsce trzy nowe ustawy – Prawo Ochrony Środowiska, Ustawa o Odpadach i Ustawa o Dostępie do Informacji o Środowisku i jego Ochronie – mające bezpośredni wpływ na funkcjonowanie polskich firm chemicznych.

O najważniejszych, z punktu widzenia funkcjonowania przemysłu chemicznego aspektach Prawa Ochrony Środowiska pisaliśmy w *Chemiku* 6/2001.

W niniejszym numerze, w publikacji Pani *Ireny Mazur* z Ministerstwa Środowiska znajdziecie Państwo omówienie Ustawy o Odpadach, w tym zasad gospodarowania odpadami, wymagań dotyczących składowania i spalania odpadów. Ważnym uzupełnieniem artykułu jest wykaz aktów prawnych Unii Europejskiej w zakresie gospodarki odpadami, których transpozycji dokonano w nowej Ustawie o Odpadach.

W kolejnym artykule, Panie *Czesława Rosik-Dulewska* i *Sylwia Oleszek-Kudlak* z Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska PAN w Zabrze obszernie prezentują metody analityczne stosowane do oznaczania dioksyn w próbkach osadów ściekowych. Analizy takie są bardzo złożone, czasochłonne i kosztowne; naukowcy dążą więc nie tylko do usprawnienia istniejących metod oznaczania dioksyn, ale również do podniesienia poziomu wykrywalności dioksyn.

Zachęcamy też Państwa do lektury wywiadu na temat oczekiwań dotyczących kwalifikacji specjalistów w zakresie oprzyrządowania i kontroli, jakiego udzielił Pan *Hasso Drahten* – generalny sekretarz NAMUR – przed największymi na świecie targami automatyzacji produkcji i procesów biznesowych – INTERKAMA 2001 w Düsseldorfie.

W stałych działach szeroko informujemy m. in. o kontrowersjach dotyczących bromowanych opóźniaczy palenia oraz zaskakującym rozwiązaniu zagadki obecności metanu w atmosferze Tytana.

Zapraszamy do lektury.

Redakcja

### STRESZCZENIA

**Mazur I.: SZCZEGÓLWE WYMAGANIA PRAWA W ZAKRESIE GOSPODARKI ODPADAMI WYNIKAJĄCE Z KONIECZNOŚCI DOSTOSOWANIA DO PRAWODAWSTWA UNII EUROPEJSKIEJ**

*Chemik* 2001, 54, nr 8, s. 203

Ustawa o Odpadach jest jednym z ogniw nowego prawa ekologicznego w Polsce. W artykule przedstawiono podstawowe definicje zawarte w nowej ustawie oraz określone w niej zasady gospodarowania odpadami, a także wymagania dotyczące składowania i spalania odpadów. Zamieszczono wykaz aktów prawnych Unii Europejskiej w zakresie gospodarki odpadami, których transpozycji dokonuje nowa Ustawa o Odpadach.

**Rosik-Dulewska Cz., Oleszek-Kudlak S.: PRZEGLĄD METOD ANALITYCZNYCH STOSOWANYCH W OZNACZANIU PCDDs, PCDFs I PCBs W PRÓBKACH OSADÓW ŚCIEKOWYCH**

*Chemik* 2001, 54, nr 8, s. 210

Oznaczanie dioksyn w próbkach środowiskowych, biologicznych oraz pochodzenia przemysłowego należy do specyficznych technik analitycznych – złożonych, czasochłonnych i kosztownych. Wysiłek badaczy skierowany jest na opracowanie szybkich i dokładnych metod oznaczania PCDDs/PCDFs/PCBs, z równoczesną dbałością o zwiększenie poziomu ich wykrywalności. W artykule opisano sposób określania toksyczności badanych próbek i przygotowanie ich do analizy, a także metody oznaczeń końcowych.

### CONTENTS

**Mazur I.: DETAILED REQUIREMENTS OF LAW IN THE SCOPE OF WASTE MANAGEMENT RESULTING FROM THE NECESSITY OF ADAPTATION TO THE EU LEGISLATION**

*Chemik* 2001, 54, no. 8, p. 203

The Waste Act is one of the links of the new ecological law in Poland. In the paper, primary definitions included in the new act and defined in it basic principles of waste management are presented, as well as requirements concerning their landfilling and incineration. Finally, a list of EU law acts concerning disposal of wastes, whose transposition is being done by the new Waste Act, is given.

**Rosik-Dulewska Cz., Oleszek-Kudlak S.: AN OVERVIEW OF ANALYTICAL METHODS USED IN THE DETERMINATION OF PCDDs, PCDFs AND PCBs IN SLUDGES SAMPLES**

*Chemik* 2001, 54, no. 8, p. 210

The determination of dioxines in environmental, biological and of industrial origin samples belong to particular analytical techniques – being complex, time-consuming and expensive. The effort of researches is focused on the development of fast and accurate methods for the determination of PCDDs/PCDFs/PCBs, while simultaneously taking care of increasing their detectability level. In the paper, a procedure to determine toxicity of the samples tested and their preparation for analysis, as well as methods for the final determination are described.

## Prenumerata 2001

Wpłaty na prenumeratę prosimy kierować na konto:

**ZW CHEMPRESS – SITPChem  
PKO BP SA O/Gliwice  
12-10202401-105630691**

Cena prenumeraty na II półrocze  
wynosi 75,00 PLN (0% VAT) za 1 egzemplarz

Efektym dążenia do uporządkowania prawa w zakresie ochrony środowiska i dostosowania polskiego prawodawstwa w tej dziedzinie do przepisów obowiązujących w krajach Unii Europejskiej są wprowadzone ostatnio w Polsce ustawy: Prawo Ochrony Środowiska, Ustawa o Odpadach i Ustawa o Dostępie do Informacji o Środowisku i Jego Ochronie. Wszystkie wymienione ustawy bezpośrednio wpływają na funkcjonowanie polskiego przemysłu chemicznego.

W cyklu artykułów w tegorocznych wydaniach Chemika pragniemy zaprezentować wspomniane, nowe przepisy prawne.

Itak, w Chemiku 6/2001 (s. 139) w artykule Pana *Tomasza Podgajniaka* przedstawione były wymagania dyrektywy 96/62/WE w sprawie zintegrowanego zapobiegania i ograniczania (kontroli) zanieczyszczeń, która jest – jak pisze Autor – kwintesencją unijnego podejścia do zagadnień ochrony środowiska, a jednocześnie została zawarta w nowej ustawie Prawo Ochrony Środowiska.

W niniejszym wydaniu, poniżej publikujemy artykuł Pani *Ireny Mazur* o Ustawie o Odpadach – jako jednym z ogniw nowego prawa ekologicznego.

W Chemiku 10/2001 przedstawimy pracę Pana prof. *Wojciecha Radeckiego* na temat Ustawy o Dostępie do Informacji o Środowisku i Jego Ochronie oraz o Ocenach Oddziaływania na Środowisko.

Dwie ostatnie wymienione publikacje pochodzą z dorobku Konferencji „Trendy Ekorozwoju w Przemśle Chemicznym” (Krynica, 16 – 18 maja br.). Dziękujemy Organizatorom Konferencji i Autorom za zgodę na upowszechnienie tych ciekawych materiałów na łamach Chemika.

Redakcja

## Szczegółowe wymagania prawa w zakresie gospodarki odpadami wynikające z konieczności dostosowania do prawodawstwa Unii Europejskiej \*)

*Irena MAZUR*

Obecnie obowiązująca ustawa z dnia 27 czerwca 1997 r. o odpadach (Dz. U. Nr 96, poz. 592 i Nr 88, poz. 554, z 1998 r. Nr 106, poz. 668, z 1999 r. Nr 101, poz. 1178 oraz z 2000 r. Nr 12, poz. 136, Nr 22, poz. 272, Nr 89, poz. 931 i Nr 109, poz. 1157) była przygotowywana w celu transpozycji prawa Unii Europejskiej do polskiego systemu prawnego. Szczegółowa analiza prawodawstwa wspólnotowego w zakresie gospodarki odpadami wykazała, że obowiązująca ustawa nie dokonała pełnej transpozycji tak podstawowych aktów prawnych, jak: dyrektywa ramowa o odpadach, czy też dyrektywa o odpadach niebezpiecznych, nie wspominając już o szczegółowych dyrektywach dotyczących PCB, olejów przepalonych, odpadów z produkcji dwutlenku tytanu itd. Powstał więc projekt nowej ustawy o odpadach, który został skierowany do Parlamentu w pierwszej dekadzie lutego 2000 r.

Nowa ustawa o odpadach jest jednym z ogniw nowego prawa ekologicznego, natomiast zagadnienia odnoszące się do wszystkich elementów środowiska zostały zawarte w ustawie – Prawo ochrony środowiska. Do takich zagadnień należą m. in. wymagania stawiane

technologiom z punktu widzenia ochrony środowiska, czy też opłaty za korzystanie ze środowiska. Ze względu na specyficzny charakter odpadów opakowaniowych stały się one przedmiotem odrębnej ustawy o opakowaniach i odpadach opakowaniowych, zaś nowe mechanizmy ekonomiczne w gospodarce odpadami zostały określone w ustawie o obowiązkach przedsiębiorców w zakresie gospodarowania niektórymi odpadami oraz o opłacie produktowej i opłacie depozytowej. Ustawa o odpadach i ustawa – Prawo ochrony środowiska mają zostać wprowadzone w życie za pomocą ustawy o wprowadzeniu ustawy – Prawo ochrony środowiska, o odpadach oraz o zmianie niektórych ustaw.

Ostatecznie nowa ustawa o odpadach dokonuje transpozycji około 30 aktów prawnych dotyczących gospodarki odpadami. Wymagania zawarte w niektórych z tych aktów, a odnoszące się do produktów (np. dyrektywy dotyczące baterii i akumulatorów) lub też emisji do powietrza (np. dyrektywy dotyczące spalania

*Mgr Irena MAZUR pracuje Biurze Orzecznictwa Administracyjnego w Ministerstwie Środowiska*

\*) Materiał był prezentowany podczas Konferencji „Trendy Ekorozwoju w Przemśle Chemicznym” w Krynicy 16–18 maja br.

odpadów), zostały zawarte w ustawie – Prawo ochrony środowiska.

Prawo Unii Europejskiej dotyczące postępowania z odpadami można podzielić na następujące grupy:

- A. Wymagania ogólne w stosunku do odpadów, w tym odpadów niebezpiecznych.
- B. Spalanie odpadów.
- C. Składowanie odpadów.
- D. Wymagania szczegółowe w stosunku do poszczególnych grup odpadów, takich jak:
  - ◆ oleje pracownicze,
  - ◆ PCB,
  - ◆ baterie i akumulatory,
  - ◆ odpady z przemysłu dwutlenku tytanu,
  - ◆ komunalne osady ściekowe,
  - ◆ odpady opakowaniowe.
- E. Ewidencja, sprawozdawczość i przekazywanie informacji.
- F. Międzynarodowy obrót odpadami.

W projekcie nowej ustawy o odpadach uwzględnione zostały zapisy dyrektyw, decyzji i rozporządzeń UE podane w załączniku.

Z zakresu przedmiotowego projektu ustawy o odpadach wyłączono odpady objęte innymi regulacjami, jak: odpady promieniotwórcze, ścieki, zanieczyszczenia gazowe – wyłączenia te są zgodne z dyrektywą ramową. Szczegółowe zasady gospodarowania opakowaniami i odpadami opakowaniowymi będą objęte odrębną regulacją ustawową. Należy jednak zaznaczyć, że w sprawach gospodarowania odpadami opakowaniowymi nieuregulowanymi w ustawie „opakowaniowej” będą miały zastosowanie zasady wynikające z ustawy o odpadach.

### Definicje

Podstawowe definicje zawarte w nowej ustawie o odpadach stanowią przeniesienie do prawa polskiego definicji zawartych w odpowiednich przepisach (dyrektywach) Unii Europejskiej. Dotyczy to w szczególności definicji takich jak: odpady, odpady niebezpieczne, odpady komunalne, odzysk odpadów, unieszkodliwianie odpadów, posiadacz odpadów i in. (z dyrektywy ramowej i 91/689).

Projekt ustawy posługuje się również definicjami wynikającymi z dyrektyw szczegółowych, np. oleje odpadowe, odpady obojętne.

Część definicji została zmodyfikowana poprzez dostosowanie pojęć stosowanych w UE do terminologii stosowanej w Polsce. Ustawa posługuje się terminem „unieszkodliwianie” jako odpowiednikiem terminu *disposal*, który tłumaczy się równolegle jako „usuwanie” bądź „unieszkodliwianie”. Zdecydowano się na przyjęcie terminu „unieszkodliwianie”, gdyż lepiej oddaje on sens tego pojęcia, a ponadto stanowi kontynuację terminologii używanej dotychczas, związanej z procesami w zakresie przekształcania odpadów.

Niektóre definicje zostały doprecyzowane poprzez uzupełnienie o pewne elementy, w ten sposób, aby nie budziły wątpliwości przy ich stosowaniu, np. wytwórca odpadów (definicja pochodząca z dyrektywy ramowej została uzupełniona o elementy wskazujące, kto

jest wytwórcą odpadów powstających w wyniku świadczenia usług). Niezbędne stało się wprowadzenie nowych definicji, np. „pozbywanie się”, „stosowanie komunalnych osadów ściekowych”. Wprowadzenie tych terminów stało się koniecznością, gdyż ich potoczne rozumienie mogłoby prowadzić do błędnej interpretacji zapisów ustawy.

W odróżnieniu od dotychczasowej definicji odpadów niebezpiecznych wprowadzono określenie tych odpadów poprzez wymienienie ich cen. Uporządkowaniu sposobów postępowania z odpadami służyć ma katalog odpadów uwzględniający źródła ich powstawania z wyodrębnieniem listy odpadów niebezpiecznych. Ustawa zawiera upoważnienie dla ministra właściwego do spraw środowiska do wydania rozporządzenia wykonawczego w tej sprawie oraz określenia metodyki badań odpadów niebezpiecznych.

Wprowadzono m. in. nowe pojęcie – posiadacza odpadów przez co rozumie się każdego, kto faktycznie włada odpadami (wytwórcę odpadów, inną osobę fizyczną, osobę prawną lub jednostkę organizacyjną); domniemywa się, że właściciel powierzchni ziemi jest posiadaczem odpadów znajdujących się na tej nieruchomości. Do posiadacza odpadów kierowana jest większość obowiązków w tej ustawie. Dotyczy to również osób fizycznych, co stanowi istotną różnicę w stosunku do obecnie obowiązującej ustawy, która swoje wymagania kierowała do przedsiębiorców i jednostek organizacyjnych. Równie ważna jest druga część definicji, stwierdzająca, że domniemywa się, że właściciel powierzchni ziemi jest posiadaczem odpadów znajdujących się na tej nieruchomości. Powinno to przyczynić się do likwidacji problemu tzw. dzikich wysypisk.

### Zasady gospodarowania odpadami

Nowa ustawa określa podstawowe zasady gospodarowania odpadami, eksponując priorytetowy obowiązek zapobiegania powstawaniu odpadów poprzez stosowanie odpowiednich form usług lub surowców i minerałów i to zarówno na etapie planowania, projektowania, jak i przy wytwarzaniu produktów, podczas i po zakończeniu użytkowania tych produktów.

Określona została również hierarchia ciągu działań gospodarowania odpadami, których powstania nie udało się uniknąć. Obejmuje ona w kolejności odzysk odpadów, a następnie takie ich unieszkodliwianie, aby składowane były wyłącznie te odpady, których unieszkodliwienie w inny sposób było niemożliwe. W celu wyeliminowania wątpliwości, co do możliwości pozbywania się odpadów poprzez porzucenie lub jakiegokolwiek inne sprzeczne z prawem działanie, został wprowadzony zakaz takiego postępowania. Powyższemu zakazowi towarzyszy obowiązek pozbywania się odpadów na rzecz podmiotów, które uzyskały pozwolenie właściwego organu na prowadzenie działań w zakresie gospodarki odpadami. W projekcie ustawy sformułowano tzw. zasadę bliskości, która stanowi, że odpady, których nie udało się odzyskać lub unieszkodliwić w miejscu ich powstania, powinny być przekazywane do najbliższego położonego miejsca, w którym mogą być odzyskane lub unieszkodliwione.

Obok powszechnie już znanych i akceptowanych takich zasad, jak „zanieczyszczający płaci”, zasady bliskości, zasady zapobiegania, w art. 5 projektu ustawy została wprowadzona zasada „rozszerzonej odpowiedzialności producenta”, która oznacza, że producent jest odpowiedzialny nie tylko za odpady powstające w toku jego produkcji, ale również za odpady powstające z produkowanych przez niego wyrobów. Oznacza to w praktyce, że powinien on w ten sposób projektować i wytwarzać swoje produkty, aby po zużyciu nadawały się one do recyklingu lub innych form odzysku. Zasada ta została rozwinięta w ustawie o obowiązkach przedsiębiorców w zakresie gospodarowania niektórymi odpadami oraz o opłacie produktowej i opłacie depozytowej.

Zasada ta jest stosowana coraz szerzej w prawodawstwie wspólnotowym i została wprowadzona m. in. w opublikowanej ostatnio dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady 2000/53/WE z dnia 18 września 2000 r. w sprawie samochodów wycofanych z eksploatacji (OJ L 269 21.10.2000 p. 34).

Zapisy ustawy dotyczące terminowego przekształcania i składowania odpadów wynikają z wymagań ustanowionych w dyrektywach tzw. spalarniowych i składowiskowej.

#### **Składowanie i spalanie odpadów**

Sprecyzowano wymagania w stosunku do spalarni odpadów oraz dodatkowe wymagania w stosunku do posiadacza, który zarządza spalarnią odpadów. W celu uregulowania zasad eksploatacji różnych typów spalarni (spalarni odpadów niebezpiecznych, spalarni odpadów komunalnych oraz spalarni odpadów innych niż niebezpieczne i komunalne), zaistniała konieczność wprowadzenia delegacji dla ministra właściwego do spraw gospodarki, do wydania rozporządzenia, które ureguluje warunki prowadzenia procesu termicznego przekształcania odpadów w spalarniach odpadów. Ustawa dopuszcza również możliwość termicznego przekształcania odpadów poza spalarniami, z tym, że obiekty i urządzenia, w których jest przeprowadzany ten proces, muszą spełniać warunki przewidziane dla odpowiednich typów spalarni odpadów.

Składowiska odpadów są obiektami budowlanymi, do których lokalizacji, budowy i eksploatacji mają zastosowanie przepisy ustaw o zagospodarowaniu przestępnym i Prawo budowlane. Wyznaczenie miejsca składowania odpadów, podobnie jak dotychczas, wymaga decyzji o warunkach zabudowy i zagospodarowania terenu. Nowością jest to, że organ wydający tę decyzję może uzależnić jej wydanie od przedstawienia przez inwestora ekspertyzy, co do możliwości odzysku odpadów lub innego niż składowanie ich unieszkodliwiania. Ponadto wprowadzono zapis stanowiący, że pozwolenie na użytkowanie składowiska odpadów może być wydane dopiero po zatwierdzeniu instrukcji eksploatacyjnej składowiska odpadów. W celu zapewnienia prawidłowego funkcjonowania i eksploatacji składowiska odpadów, w tym przyjmowania na składowisko odpadów określonych rodzajów odpadów, ustanowiono obowiązek zatwierdzania instrukcji eksploatacyjnej składowiska odpadów w drodze decyzji. Od-

miennie niż dotychczas została rozwiązana kwestia składowania niektórych typów odpadów poprzez wprowadzenie zakazu ich składowania.

Zmniejszeniu ilości lub objętości odpadów kierowanych na składowisko ma służyć obowiązek poddawania ich procesom przekształcania fizycznego, chemicznego lub biologicznego w stosunku do odpadów, które takim procesom mogą podlegać. Obok dotychczasowego podziału składowisk odpadów na składowiska odpadów niebezpiecznych i innych niż niebezpieczne, wprowadzono składowiska odpadów obojętnych, na których mogą być składowane wyłącznie odpady obojętne. Podobnie jak w przypadku posiadacza odpadów, który zarządza spalarnią odpadów, zostały również wprowadzone dodatkowe obowiązki dla posiadacza odpadów, który zarządza składowiskiem odpadów. Ustawa wprowadza zasadę, że składowiska odpadów podlegają monitorowaniu przed, podczas i po zakończeniu eksploatacji. Szczegóły dotyczące monitorowania określi rozporządzenie.

Projekt ustawy wprowadza wymóg posiadania odpowiednich kwalifikacji przez zarządzającego spalarnią odpadów niebezpiecznych, zarządzającego składowiskiem odpadów niebezpiecznych lub innych posiadaczy, którzy przyjmują odpady niebezpieczne do termicznego przekształcania lub do składowania. Posiadacz zarządzający spalarnią lub składowaniem odpadów niebezpiecznych zobowiązany jest do posiadania wymaganych kwalifikacji lub do zatrudnienia osoby posiadającej takie kwalifikacje. W celu realizacji zapisów dyrektywy dotyczących kwalifikacji osób zarządzających zakładami unieszkodliwiania odpadów (składowiskami i spalarniami), ustanowiono delegację dla ministra właściwego do spraw środowiska do wydania rozporządzenia, w którym zostaną określone wymagane kwalifikacje do zarządzania takimi zakładami, sposób stwierdzenia ich kwalifikacji, zakres wiadomości podlegających sprawdzeniu itp.

Projekt ustawy posługuje się terminem „magazynowanie odpadów” zamiast terminu „gromadzenie odpadów”, którym posługiwały się dotychczasowe przepisy. Przesłanki magazynowania nie uległy istotnym zmianom. Dopuszczone zostało magazynowanie przed składowaniem, ponieważ taki rodzaj magazynowania przewidują przepisy Unii Europejskiej. Doprecyzowano również maksymalne terminy magazynowania odpadów przed ich odzyskiem lub przed unieszkodliwianiem. Zrezygnowano z dotychczas wymaganej odrębnej decyzji dotyczącej miejsca i sposobu magazynowania odpadów – stanowi to element innych decyzji wydawanych posiadaczom odpadów.

Aby uniknąć sytuacji występującej w poprzedniej ustawie, gdy podmiot musiał zwracać się po odpowiednie decyzje do kilku różnych organów, starano się wdrożyć zasadę, że na prowadzenie działalności w zakresie gospodarki odpadami będzie wydawana jedna decyzja administracyjna.

Wprowadzona została zasada dotycząca ustalania właściwości miejscowej organów wydających pozwolenia na wytwarzanie odpadów. Właściwość ta została ustalona według miejsca wytwarzania odpadów.

Jednocześnie ustawa o odpadach odwołuje się do

zapisów ustawy – Prawo ochrony środowiska w zakresie pozwoleń zintegrowanych (które stanowią nowość w polskim prawie ekologicznym, a wynikają z transpozycji dyrektywy o zintegrowanym zapobieganiu i kontroli zanieczyszczeń) oraz pozwoleń na wytwarzanie odpadów. W swej istocie bowiem pozwolenia te odnoszą się do wszystkich elementów środowiska, a zatem zgodnie z przyjętymi założeniami są one określone w ustawie – Prawo ochrony środowiska.

Odrębnie została potraktowana grupa wytwórców odpadów powstających w wyniku świadczenia określonych rodzajów usług (w zakresie budowy, rozbiórki, remontu obiektów, czyszczenia zbiorników lub urządzeń oraz sprzątanania, konserwacji i napraw). Ponieważ przy świadczeniu tych usług trudno jest z dużym wyprzedzeniem przewidzieć ilość odpadów, które mogą powstać w wyniku świadczenia tych usług, przyjęto więc zasadę, iż wytwórca tych odpadów obowiązany jest uzyskiwać nie pozwolenie na wytwarzanie tych odpadów, lecz uzgodnić sposób postępowania z nimi. Uzgodnienie to może nastąpić zarówno przed wykonaniem usługi jak i w trakcie jej wykonywania.

W związku ze zmianą definicji wytwórcy dodano przepis, że osoby fizyczne nieprowadzące działalności gospodarczej nie muszą uzyskiwać pozwoleń i uzgodnień na wytwarzanie odpadów.

#### **Gospodarowanie odpadami**

Wytwórca odpadów może zlecić wykonanie obowiązku gospodarowania odpadami innemu posiadaczowi, z tym, że przekazanie odpadów takiemu posiadaczowi, który legitymuje się odpowiednim pozwoleniem na gospodarowanie tymi odpadami, oznacza przekazanie również odpowiedzialności za te odpady.

Zgodnie z dyrektywą ramową wszystkie podmioty, które dokonują odzysku lub unieszkodliwiania odpadów zobowiązane są do uzyskania pozwoleń na prowadzenie takich działań. Zasada ta znalazła odzwierciedlenie w projekcie ustawy o odpadach. Oznacza to wprowadzenie obowiązku uzyskiwania pozwolenia w zakresie odzysku lub unieszkodliwiania wszystkich odpadów (poza komunalnymi), a nie tylko odpadów niebezpiecznych. Nie oznacza to pozostawienia działań w zakresie zbierania, transportu, odzysku lub unieszkodliwiania odpadów komunalnych poza kontrolą. Na podstawie ustawy o utrzymaniu czystości i porządku w gminach na prowadzenie działalności w wyżej wymienionym zakresie wymagane jest zezwolenie organu gminy.

Odrębne pozwolenia nie musi uzyskiwać wytwórca odpadów, który we własnym zakresie odzyskuje lub unieszkodliwia własne odpady. Dyrektywa ramowa przewiduje również możliwość zwolnienia z obowiązku uzyskiwania pozwoleń w przypadku, gdy przepisy prawa krajowego określają sposoby odzysku lub unieszkodliwiania odpadów. Projekt ustawy o odpadach zawiera fakultatywną delegację, dla ministra właściwego do spraw gospodarki do określenia rodzajów odpadów, których odzysk lub unieszkodliwianie nie wymaga pozwolenia oraz sposobów prowadzenia ich odzysku lub unieszkodliwiania.

Projekt ustawy dopuszcza przekazywanie niektórych rodzajów odpadów (ich listę ma określić minister właściwy do spraw środowiska) do wykorzystania osobom fizycznym nieprowadzącym działalności gospodarczej. Osoba fizyczna prowadząca działania związane z wykorzystaniem wyżej wymienionych odpadów zwolniona jest z obowiązku uzyskiwania pozwolenia na ich wykorzystywanie. Zapis ten pozwoli na przekazywanie niektórych odpadów, takich jak np. trociny, wysłodki, ziemia z wykopów, osobom fizycznym, dla których są to cenne materiały i które są w stanie je wykorzystać w sposób bezpieczny dla środowiska.

Aby zapewnić unieszkodliwienie odpadów niebezpiecznych w sposób zgodny z wymogami ochrony środowiska, został wprowadzony obowiązek uprzedniego sprawdzenia funkcjonowania instalacji i urządzeń oraz spełnienia wymogów prawa budowlanego.

Wprowadzono zasadę, że pozwolenia w zakresie gospodarki odpadami wydawane są na czas oznaczony nie dłuższy niż 10 lat. Jest to okres dostatecznie długi dla przedsiębiorcy, by mógł długofalowo planować gospodarkę odpadami, z drugiej strony organy wydające decyzje będą mogły je w pewnych odstępach czasu aktualizować, biorąc pod uwagę bieżące uwarunkowania ochrony środowiska i postęp techniczny. W projekcie ustawy wskazane zostały również przypadki, w jakich organ może odmówić wydania pozwolenia na wytwarzanie, zbieranie, transport, odzysk lub unieszkodliwienie odpadów.

Zaostrzono przepisy dotyczące wstrzymania działalności, w przypadku gdy podmiot gospodarujący odpadami działa sprzecznie z warunkami pozwolenia lub z przepisami ustawy – organ po zignorowaniu wezwania do zaniechania naruszeń ma obowiązek bezzwłocznie wstrzymać działalność posiadacza odpadów.

Osobno wprowadzono obowiązek uzyskiwania pozwoleń na zbieranie i transport odpadów, za wyjątkiem odpadów komunalnych – wydawane przez starostę właściwego ze względu na miejsce odzysku lub unieszkodliwiania odpadów. Wytwórca lub posiadacz odpadów dokonujący odzysku lub unieszkodliwiania odpadów, który zbiera lub transportuje własne odpady nie musi uzyskiwać odrębnego pozwolenia na zbieranie lub transport, natomiast ta działalność powinna być uwzględniona w pozwoleniu na wytwarzanie, odzysk lub unieszkodliwienie odpadów. Regulacja ta zmierza do tego, by posiadacz odpadów na działania związane z wytwarzaniem odpadów lub odzyskaniem bądź unieszkodliwianiem danego rodzaju odpadów nie musiał uzyskiwać wielu decyzji administracyjnych – tylko jedną.

Jeżeli posiadacz odpadów nie podejmuje żadnych działań w celu pozbycia się odpadów lub jeżeli podejmuje działania niezgodne z przepisami, niezależnie od sankcji karnych (możliwość wstrzymania działalności obejmuje tylko te przypadki, gdy posiadacz odpadów legitymuje się pozwoleniem) organ gminy został wyposażony w instrument umożliwiający przywrócenie środowiska do właściwego stanu. Wójt, burmistrz lub prezydent miasta ma możliwość nakazania posiadaczowi pozbycia się odpadów. Wydanie takiej decyzji wskazującej jednocześnie sposób pozbycia się odpadów u-

możliwa, w razie niezastosowania się posiadacza, wszczęcie egzekucji administracyjnej, z wykonaniem zastępczym włącznie.

### **Ewidencja i plany gospodarki odpadami**

Wymagania dotyczące zabezpieczeń finansowych nie uległy zasadniczym zmianom, z tym, że możliwość ta została rozciągnięta w stosunku do wszystkich działań wymagających pozwolenia lub uzgodnienia. Pod rządami dotychczasowych przepisów instytucja zabezpieczenia roszczeń mogących powstać wskutek wykonywania działalności związanej z zagospodarowaniem odpadów była stosowana dosyć ostrożnie i nie wydaje się, by po wprowadzeniu możliwości szerszego jej stosowania była nadużywana, a jednocześnie w jednostkowych przypadkach leży to niewątpliwie w interesie ochrony środowiska.

Zapisy dotyczące ewidencji uległy pewnym zmianom w celu dostosowania ewidencji do wymagań sprawozdawczości UE, a także do nowych obowiązków posiadaczy odpadów (możliwość przekazywania odpowiedzialności). Jednocześnie doprecyzowano te zapisy, których stosowanie dotychczas budziło wątpliwości. Odrębnie zostały wprowadzone wzory dokumentów na potrzeby ewidencji komunalnych osadów ściekowych (zgodnie z wymaganiami dyrektywy osadowej). Szczególnie ze względu na wymagania dotyczące sprawozdawczości do UE został wprowadzony obowiązek sporządzania i przekazywania zbiorczego zestawienia danych. Ponieważ Polska będzie ponosiła negatywne konsekwencje nieterminowego przekazywania sprawozdań do UE, w tym również finansowe, wprowadzono opłatę, która ma dyscyplinować podmioty do terminowego przekazywania zbiorczych zestawień danych.

Uregulowano również zasady stosowania komunalnych osadów ściekowych. W stosunku do dotychczasowej regulacji, zasady te zostały doprecyzowane w ustawie, tak aby ich wykorzystanie było zgodne z wymaganiami ochrony środowiska i zdrowia ludzi. Szczegółowe wymagania zostaną uregulowane w rozporządzeniu. Jest to o tyle istotne, że ten sposób wykorzystania nie wymaga uzyskiwania pozwolenia.

Nowością jest wprowadzenie obowiązku opracowania planów gospodarki odpadami, które mają stanowić część programów ochrony środowiska i zrównoważonego rozwoju. Zasady i organy właściwe w tych sprawach określi ustawa o ochronie środowiska. W wielu przypadkach wdrożenie postanowień dyrektyw UE ma być osiągnięte właśnie poprzez plany gospodarki odpadami, np. uzyskanie poziomów odzysku odpadów ulegających biodegradacji, selektywna zbiórka odpadów niebezpiecznych pochodzących z gospodarstw domowych.

Specyficzne wymagania dotyczące zasad gospodarowania odpadami, jakie pojawiają się w poszczególnych dyrektywach Unii Europejskiej, a odnoszące się tylko do pojedynczych rodzajów odpadów, spowodowały konieczność wprowadzenia do ustawy rozdziału, w którym znalazły się regulacje dla następujących rodzajów odpadów: PCB, olejów odpadowych, odpadów pochodzących z procesów wytwarzania dwutlenku ty-

tanu oraz z procesów przetwarzania tych odpadów, baterii i akumulatorów, wynikające z dyrektyw: PCB, olejowej, tytanowych i w sprawie baterii.

W ustawie o odpadach znalazły się jedynie zapisy dotyczące odpadów, natomiast pełna transpozycja wyżej wymienionych dyrektyw wymaga również odpowiednich zapisów, odnoszących się do produktów zawierających PCB, olejów, baterii i akumulatorów oraz dotyczących produkcji dwutlenku tytanu, które znajdują się w ustawie Prawo ochrony środowiska.

W zakresie międzynarodowego obrotu odpadami nie wprowadzono większych zmian w stosunku do obowiązującej ustawy o odpadach. Jedyny wyjątek stanowi import odpadów niebezpiecznych. Został mianowicie złagodzony dotychczasowy bezwzględny zakaz przywozu z zagranicy odpadów niebezpiecznych. W nowej ustawie o odpadach dopuszcza się przywóz odpadów niebezpiecznych, określonych w stosownym rozporządzeniu ministra właściwego do spraw środowiska, za zezwoleniem Głównego Inspektora Ochrony Środowiska, o ile spełnione są łącznie wymagania, które obowiązują również obecnie przy wydawaniu zezwoleń na import odpadów innych niż niebezpieczne. W przypadku bowiem niektórych rodzajów produkcji korzystniejsze – z punktu widzenia ochrony środowiska – jest stosowanie odpadów niż surowców pierwotnych. Dotyczy to w szczególności pozyskiwania metali. Technologie ich otrzymywania z rud są wysoce odpadowe.

Z chwilą przystąpienia Polski do Unii Europejskiej zaczną w zakresie międzynarodowego obrotu odpadami obowiązywać przepisy Rozporządzenia Rady 259/93/EEC z dnia 1 lutego 1993 r. w sprawie nadzoru i kontroli przesyłania odpadów (znowelizowane decyzją Komisji 94/721/EC, decyzją Komisji 96/660/EC, rozporządzeniem Rady 97/120/EC, decyzją Komisji 98/368/EC oraz rozporządzeniem Komisji 98/2408/EC – tekst pierwotny: OJ L 030 06.02.93 p.1) oraz Rozporządzenia Rady 1420/1999/EC z dnia 29 kwietnia 1999 r. ustanawiające wspólne zasady i procedury stosowane do przesyłania niektórych rodzajów odpadów do pewnych krajów niebędących członkami OECD (OJ L 166 01.07.99 p. 6), które będą obowiązywały Polskę jako państwo członkowskie „wprost”, tzn. bez potrzeby odrębnego wprowadzania tych regulacji do systemu prawa krajowego.

Obecnie na mocy art. 90 ust. 3 ustawy z dnia 31 stycznia 1980 r. o ochronie i kształtowaniu środowiska (Dz. U. z 1994 r. Nr 49, poz. 196 z późn. zm.) minister właściwy do spraw środowiska, sejmiki województw oraz rady powiatów i gmin są zobowiązane do opracowania programów zrównoważonego rozwoju ochrony środowiska, wynikających z polityki ekologicznej państwa, natomiast art. 19 ustawy o odpadach zobowiązuje gminę do realizacji zadań związanych z racjonalnym gospodarowaniem odpadami komunalnymi według przyjętego przez radę gminy programu ochrony środowiska w gminie. Żadna z tych ustaw nie charakteryzuje jednak dokładniej tych programów, i ich elementów dotyczących gospodarki odpadami.

W prawodawstwie Unii Europejskiej plany gospo-

darki odpadami odgrywają bardzo ważną rolę. W nowej ustawie o odpadach został im poświęcony odrębny rozdział. Stanowi to istotne novum w polskim prawie ekologicznym.

Plany gospodarki odpadami mają zatem zawierać „fotografię” stanu aktualnego oraz prognozowane zmiany w gospodarce odpadami, wytyczać cele do osiągnięcia w zakresie gospodarki odpadami, jak również wskazywać na niezbędne działania potrzebne w tym zakresie, zarówno inwestycyjne, jak i edukacyjne, informacyjne czy też kontrolne. Nie oznacza to, że wszystkie te działania mają być podejmowane przez same samorządy. W większości przypadków stwierdzenie potrzeby takich działań będzie wystarczającym impulsem dla przedsiębiorców do ich podjęcia – plany będą bowiem podawane do publicznej wiadomości. Rolą samorządów będzie stwarzanie warunków do ich realizacji, np. poprzez odpowiednie zmiany w planach zagospodarowania przestrzennego, czy też korzystanie z instrumentów zawartych w ustawie o odpadach – np. dofinansowania tylko tych przedsięwzięć w zakresie unieszkodliwiania odpadów ze środków funduszy ochrony środowiska i gospodarki odpadami, a więc środków publicznych, które są ujęte w planie gospodarki odpadami (art. 16 projektu ustawy o odpadach), czy też nieudzielanie zezwoleń na przedsięwzięcia, które byłyby niezgodne z planami gospodarki odpadami (np. art. 18, 22 i 29 projektu ustawy o odpadach). Rolą administracji centralnej będzie odpowiednia korekta istniejących lub stwarzanie nowych mechanizmów ekonomicznych, które wspomagałyby rozwój systemu gospodarki odpadami. Ustawa przewiduje również możliwość określenia przez Radę Ministrów zasad i sposobu finansowania przedsięwzięć priorytetowych o charakterze ponadwojewódzkim. Plany te powinny więc zapewnić racjonalne wykorzystywanie środków finansowych przy możliwie wysokim stopniu zachowania wymagań ochrony środowiska. Dzięki tworzeniu systemu gospodarki odpadami powinny także przyczynić się do utworzenia nowych miejsc pracy.

Plany gospodarki odpadami opracowane na szczeblu wojewódzkim, powiatowym i gminnym będą częścią programów ochrony środowiska, określonych w ustawie – Prawo ochrony środowiska.

Zgodnie z projektem ustawy o wprowadzeniu ustawy – Prawo ochrony środowiska, o odpadach oraz o zmianie niektórych ustaw, dotychczas opracowane programy zrównoważonego rozwoju oraz ochrony środowiska stają się programami ochrony środowiska. Natomiast nowe programy ochrony środowiska mają zostać uchwalone: wojewódzkie – do dnia 30 czerwca 2003 r., powiatowe – do dnia 31 grudnia 2003 r., a gminne – do 30 czerwca 2004 r. Projekt tej ustawy przewiduje również, że krajowy plan gospodarki odpadami ma zostać przyjęty najpóźniej do dnia 31 października 2002 r.

Jako element wspomagający planowanie gospodarki odpadami ustawa o odpadach przewiduje prowadzenie centralnej i wojewódzkich baz danych dotyczących gospodarki odpadami.

## Wykaz aktów prawnych Unii Europejskiej w zakresie gospodarki odpadami, których transpozycji dokonuje nowa ustawa o odpadach

### A. Wymagania ogólne

- ◆ Dyrektywa Rady 75/442/EWG z dnia 15 lipca 1975 r. w sprawie odpadów (tzw. dyrektywa ramowa) znowelizowana dyrektywą Rady 91/156/EWG, dyrektywą Rady 91/692/EWG oraz decyzją Komisji 96/350/WE (tekst pierwotny: OJ L 194 25.07.1975 p. 39).
- ◆ Dyrektywa Rady 91/689/EWG z dnia 12 grudnia 1991 r. w sprawie odpadów niebezpiecznych znowelizowane dyrektywą Rady 94/31/WE (tekst pierwotny: OJ L 377 31.12.1991 p. 20).
- ◆ Decyzja Komisji 94/3/WE z dnia 20 grudnia 1993 r. ustanawiająca listę odpadów zgodnie z art. 1 pkt – a dyrektywy Rady 75/442/EWG w sprawie odpadów (OJ L 005 07.01.1994 p. 15).
- ◆ Decyzja Rady 94/904/WE z dnia 22 grudnia 1994 r. ustanawiająca listę odpadów niebezpiecznych zgodnie z art. 1 ust. 4 dyrektywy Rady 91/689/EWG w sprawie odpadów niebezpiecznych (OJ L 356 31.12.1994 p. 14).
- ◆ Decyzja Komisji 2000/532/WE z dnia 3 maja 2000 r. zastępująca decyzję Komisji 94/3/WE ustanawiającą listę odpadów zgodnie z art. 1 pkt – a dyrektywy Rady 75/442/EWG w sprawie odpadów oraz decyzję Rady 94/904/WE ustanawiającą listę odpadów niebezpiecznych zgodnie z art. 1 ust. 4 dyrektywy Rady 91/689/EWG w sprawie odpadów niebezpiecznych znowelizowana decyzjami Komisji 2001/118/WE i 2001/119/WE (tekst pierwotny: OJ L 226 06.09.2000 p. 3). Z dniem 1 stycznia 2002 r. zastąpi ona decyzję Komisji 94/3/WE oraz decyzję Rady 94/904/WE i połączy Europejski Katalog Odpadów z listą odpadów niebezpiecznych w jeden dokument.

### B. Spalanie odpadów

- ◆ Dyrektywa Rady 89/369/EWG z dnia 8 czerwca 1989 r. w sprawie zapobiegania zanieczyszczeniu powietrza przez nowe zakłady spalania odpadów komunalnych (OJ L 163 14.06.1989 p. 32).
- ◆ Dyrektywa Rady 89/429/EWG z dnia 21 czerwca 1989 r. w sprawie zmniejszania zanieczyszczenia powietrza przez istniejące zakłady spalania odpadów komunalnych (OJ L 203 15.07.1989 p. 50).
- ◆ Dyrektywa Rady 94/67/WE z dnia 16 grudnia 1994 r. w sprawie spalania odpadów niebezpiecznych (OJ L 365 31.12.1994 p. 34).
- ◆ Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2000/76/WE z dnia 4 grudnia 2000 r. w sprawie spalania odpadów (OJ L 332 28.12.2000 p. 91). Z dniem 28 grudnia 2005 r. zastąpi ona dyrektywy: 89/369/EWG, 89/429/EWG i 94/67/WE.

### C. Składowanie odpadów

- ◆ Dyrektywa Rady 1999/31/WE z dnia 26 kwietnia 1999 r. w sprawie składowania odpadów (OJ L 182 16.07.1999 p. 1).



### D. Międzynarodowy obrót odpadami

- ◆ Konwencja Bazylejska o kontroli transgranicznego przemieszczania i usuwania (unieszkodliwiania) odpadów niebezpiecznych.
- ◆ Decyzja Rady 97/640/WE z dnia 22 września 1997 r. o uznaniu w imieniu Wspólnoty poprawki do konwencji o kontroli transgranicznego przemieszczania i usuwania (unieszkodliwiania) odpadów niebezpiecznych, jak postanowiono w decyzji III/1 Konferencji Państw – Stron Konwencji (OJ L 272 04.10.1997 p. 45).
- ◆ Rozporządzenie Rady 259/93/EWG z dnia 1 lutego 1993 r. w sprawie nadzoru i kontroli przesyłania odpadów wewnątrz, do i ze Wspólnoty Europejskiej, znowelizowane rozporządzeniem Rady 97/120/WE oraz decyzją Komisji 99/816/WE (tekst pierwotny: OJ L 030 06.02.1993 p. 1).
- ◆ Decyzja Komisji 94/774/WE z dnia 24 listopada 1994 r. w sprawie ogólnie obowiązujących dokumentów przewozowych stosowanie do rozporządzenia Rady 259/93/EWG z dnia 1 lutego 1993 r. w sprawie nadzoru i kontroli przesyłania odpadów wewnątrz, do i z Wspólnoty Europejskiej (OJ L 310 03.12.1994 p. 70).
- ◆ Rozporządzenie Rady 1420/1999/WE z dnia 29 kwietnia 1999 r. ustanawiające wspólne zasady i procedury stosowane do przesyłania niektórych rodzajów odpadów do niektórych krajów niebędących członkami OECD znowelizowane rozporządzeniem Komisji 1208/2000 (tekst pierwotny: OJ L 166 01.07.1999 p. 6).
- ◆ Rozporządzenie Komisji 1547/1999/WE z dnia 12 lipca 1999 r. określające procedury kontrolne według rozporządzenia Rady 259/93/EWG stosowane do przesyłania niektórych rodzajów odpadów do niektórych krajów, do których nie ma zastosowania Decyzja OECD C(92)39 final znowelizowane rozporządzeniem Komisji 334/2000, rozporządzeniem Komisji 354/2000, rozporządzeniem Komisji 1208/2000 oraz rozporządzeniem Komisji 1552/2000 (tekst pierwotny: OJ L 185 17.07.1999 p. 1).
- ◆ Rezolucja Rady z dnia 21 grudnia 1988 r. w sprawie transgranicznego przemieszczania odpadów niebezpiecznych do państw trzecich (OJ C 009 12.01.1989 p. 1).

### E. Sprawozdawczość

- ◆ Dyrektywa Rady 91/692/EWG z dnia 23 grudnia 1991 r. w sprawie raportów na temat unormowań i usprawnień we wprowadzaniu postanowień dyrektyw dotyczących środowiska (OJ L 377 31.12.1991 p. 48).
- ◆ Decyzja Komisji 94/741/WE z dnia 24 października 1994 r. w sprawie kwestionariuszy dla raportów państw członkowskich dotyczących implementacji określonych dyrektyw w zakresie gospodarki odpadami (OJ L 296 17.11.1994 p. 42).
- ◆ Decyzja Komisji 96/302/WE z dnia 17 kwietnia 1996 r. dotycząca formy, w jakiej należy dostarczać informacje, zgodnie z art. 8 ust. 3 dyrektywy Rady

91/689/EWG w sprawie odpadów niebezpiecznych (OJ L 116 11.05.1996 p. 26).

- ◆ Decyzja Komisji 97/622/WE z dnia 27 maja 1997 r. w sprawie kwestionariuszy dla raportów państw członkowskich dotyczących implementacji określonych dyrektyw w zakresie gospodarki odpadami (OJ L 256 19.09.1997 p. 13).
- ◆ Decyzja Komisji 98/184/WE z 25 lutego 1998 r. w sprawie kwestionariusza dla raportów państw członkowskich dotyczących implementacji dyrektywy Rady 94/67/WE w sprawie spalania odpadów niebezpiecznych (OJ L 067 07.03.1998 p. 48).
- ◆ Decyzja Rady 1999/412/WE z dnia 3 czerwca 1999 r. w sprawie kwestionariusza dla obowiązku raportowania krajów członkowskich zgodnie z art. 41 ust. 2 rozporządzenia Rady 259/93/EWG (OJ L 156 23.06.1999 p. 37).

### F. Wymagania szczegółowe

#### Oleje przepracowane

- ◆ Dyrektywa Rady 75/439/EWG z dnia 16 czerwca 1975 r. w sprawie usuwania olejów odpadowych znowelizowana dyrektywą Rady 87/101/EWG oraz dyrektywą Rady 91/692/EWG (tekst pierwotny OJ L 194 25.07.1975 p. 23).

#### PCB

- ◆ Dyrektywa Rady 96/59/WE z dnia 16 września 1996 r. w sprawie nieszkodliwiania (usuwania) polichlorowanych bifenyli i polichlorowanych tryfenyli (PCB/PCT) (OJ L 243 24.09.1996 p. 31).

#### Baterie i akumulatory

- ◆ Dyrektywa Rady 91/157/EWG z dnia 18 marca 1991 r. w sprawie baterii i akumulatorów zawierających szkodliwe substancje znowelizowana dyrektywą Komisji 98/101/WE (tekst pierwotny: OJ L 078 26.03.1991 p. 38).
- ◆ Dyrektywa Komisji 93/86/EWG z dnia 4 października 1993 r. dostosowująca do postępu technicznego dyrektywę Rady 91/157/EWG w sprawie baterii i akumulatorów zawierających szkodliwe substancje (OJ L 264 23.10.1993 p. 51).

#### Odpady z przemysłu dwutlenku tytanu

- ◆ Dyrektywa Rady 78/176/EWG z dnia 20 lutego 1978 r. w sprawie odpadów z przemysłu dwutlenku tytanu znowelizowana dyrektywą Rady 82/883/EWG, dyrektywą Rady 83/29/EWG oraz dyrektywą Rady 91/692/EWG (tekst pierwotny: OJ L 054 25.02.1978 p. 19).
- ◆ Dyrektywa Rady 92/112/EWG z dnia 15 grudnia 1992 r. w sprawie procedur harmonizacji programów redukcji i eliminacji zanieczyszczeń spowodowanych odpadami z przemysłu dwutlenku tytanu (OJ L 409 31.12.1992 p. 11).

#### Komunalne osady ściekowe

- ◆ Dyrektywa Rady 86/278/EWG z dnia 12 czerwca 1986 r. w sprawie ochrony środowiska, a szczególnie gleb, przy stosowaniu osadów ściekowych w rolnictwie znowelizowana dyrektywą Rady 91/692/EWG (tekst pierwotny: OJ L 181 04.07.1986 p. 6).

# Przegląd analitycznych metod stosowanych w oznaczaniu PCDDs, PCDFs i PCBs w próbkach osadów ściekowych

Czesława ROSIK-DULEWSKA, Sylwia OLESZEK-KUDLAK

## 1. Wstęp

Dioksyny to grupa chloroorganicznych, aromatycznych związków chemicznych, o dużej stabilności termicznej oraz odporności chemicznej na utlenianie i procesy degradacji biologicznej. Pełna nazwa tych związków to polichlorowane dibenzoparadioksyny (PCDDs). Ze względu na podobne właściwości toksyczne oraz występowanie w przyrodzie, do grupy dioksyn zalicza się również polichlorowane dibenzofurany (PCDFs) i polichlorowane bifenyle koplarnarne (PCBs) [10, 23].

Występowanie dioksyn w osadach ściekowych wiąże się z rodzajem ścieków dopływających do oczyszczalni. Główne źródła PCDDs/PCDFs to opady atmosferyczne, ścieki przemysłu tekstylnego, skórzanego, metalowego i papierniczego. Związki PCDDs i PCDFs wykryto również w mydle płynnym oraz w kwasach i żywicach talowych wytwarzanych w przemyśle drzewnym. Detergenty te podejrzewa się o powodowanie obecności dioksyn w komunalnych osadach ściekowych. Ponieważ związki typu dioksyny są słabo rozpuszczalne w wodzie i łatwo absorbują się na cząstkach stałych, więc w procesie oczyszczania ścieków zostają z nich niemal całkowicie usunięte i skoncentrowane w osadach [21, 22, 35].

Oznaczanie dioksyn w próbkach środowiskowych, biologicznych oraz pochodzenia przemysłowego należy do specyficznych technik analitycznych. Ponieważ analizy są bardzo złożone, czasochłonne i kosztowne, wiele wysiłku kieruje się na opracowywanie szybkich i dokładnych metod oznaczania PCDDs/PCDFs/PCBs, przy jednoczesnym podniesieniu poziomu ich wykrywalności [15]. Jednakże do chwili obecnej w Polsce nie opracowano znormalizowanych metod wykrywania i oznaczania tego rodzaju związków ani w próbkach ciekłych (woda, ścieki) ani stałych (gleba, osady ściekowe i inne).

Aktualnie dostępne i powszechnie stosowane są normy amerykańskie EPA-1613 i EPA-8280, opracowane pod koniec lat 80. przez Environmental Protection Agency (EPA). Normy te przyjęły się na świecie jako standardy analityczne z zakresu przygotowania próbek do analiz i metodologii przeprowadzenia analiz chemicznych do oznaczeń jakościowych i ilościowych PCDDs/PCDFs [15, 35].

Prof. dr hab. inż. Czesława ROSIK-DULEWSKA i mgr inż. Sylwia OLESZEK-KUDLAK pracują w Instytucie Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk w Zabrze

## 2. Określenie toksyczności badanych próbek

Poziom toksyczności próbki, wyrażony jako TEQ<sup>\*</sup>, ocenia się za pomocą tzw. współczynnika równoważnego toksyczności TEF. Jest to parametr normowany, którego wartość określa względną toksyczność każdego kongeneru PCDDs/PCDFs/PCBs w odniesieniu do najbardziej toksycznego 2,3,7,8-TCDD (2,3,7,8-tetrachlorodibenzodioxyna), dla którego przyjęto współczynnik równy 1 (tab. 1).

Tablica 1

Wartości współczynnika równoważnego toksyczności TEF<sup>\*</sup> dla PCDDs, PCDFs i PCBs koplarnarnych: nie-orto, mono-orto i di-orto (według WHO 1998) [38]

Kongenery PCDDs	TEF	Kongenery PCDFs	TEF
2,3,7,8-TCDD	1	2,3,7,8-TCDF	0,1
1,2,3,7,8-P <sub>5</sub> CDD	1	2,3,4,7,8-P <sub>5</sub> CDF	0,5
1,2,3,4,7,8-H <sub>6</sub> CDD	0,1	1,2,3,7,8-P <sub>5</sub> CDF	0,05
1,2,3,6,7,8-H <sub>6</sub> CDD	0,1	1,2,3,4,7,8-H <sub>6</sub> CDF	0,1
1,2,3,7,8,9-H <sub>6</sub> CDD	0,1	1,2,3,6,7,8-H <sub>6</sub> CDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-H <sub>6</sub> CDD	0,01	1,2,3,7,8,9-H <sub>6</sub> CDF	0,1
OCDD	0,0001	2,3,4,6,7,8-H <sub>6</sub> CDF	0,1
		1,2,3,4,6,7,8-H <sub>6</sub> CDF	0,01
		1,2,3,4,7,8,9-H <sub>6</sub> CDF	0,01
		OCDF	0,0001
<b>Kongenery nie-orto PCBs</b>			
3,3',4,4'-T <sub>2</sub> CB (PCB#77)			0,0001
3,4,4',5'-T <sub>2</sub> CB (PCB#81)			0,00001
3,3',4,4',5-P <sub>3</sub> CB (PCB#126)			0,1
3,3',4,4',5-H <sub>3</sub> CB (PCB#169)			0,01
<b>Kongenery mono-orto PCBs</b>			
2,3,4,3',4'-P <sub>3</sub> CB (PCB#105)			0,0001
2,3,4,5,4'-P <sub>3</sub> CB (PCB#114)			0,0005
2,4,5,3',4'-P <sub>3</sub> CB (PCB#118)			0,0001
3,4,5,2',4'-P <sub>3</sub> CB (PCB#123)			0,0001
2,3,4,5,3',4'-H <sub>3</sub> CB (PCB#156)			0,0005
2,3,4,3',4',5'-H <sub>3</sub> CB (PCB#157)			0,0005
2,4,6,3',4',5'-H <sub>3</sub> CB (PCB#167)			0,00001
2,3,4,5,3',4',5'-H <sub>3</sub> CB (PCB#189)			0,0001
<b>Kongenery di-orto PCBs</b>			
2,3,4,5,2,3',4'-H <sub>2</sub> CB (PCB#170)			0,0001
2,3,4,5,2',4',5'-H <sub>2</sub> CB (PCB#180)			0,00001

Aby określić potencjalną toksyczność badanych próbek pod względem zawartości dioksyn, standardowo wymagane jest oznaczanie 17 najbardziej toksycznych kongenerów PCDDs/PCDFs. Spośród 210 kongenerów PCDDs i PCDFs należą do nich te, które posiadają atomy chloru w pozycjach oznaczonych jako 2,3,7,8. Natomiast spośród 209 kongenerów PCBs,

\* TEQ (Toxic Equivalency) – oblicza się z wzoru, na podstawie wyników chemicznych analiz zawartości masowej wszystkich 17 kongenerów PCDDs/PCDFs oraz – jeśli jest to potrzebne – dodatkowo 12 kongenerów PCBs [10].

właściwości toksyczne podobne do dioksyn, wykazują kongenery nie-orto, mono-orto i di-orto podstawione atomami chloru w cząsteczce, w odniesieniu do wiązania międzypierścieniowego. Według rozporządzenia WHO z 1998 roku, należy oznaczać wszystkie dioksynopodobne kongenery PCBs [12]. Niekiedy jednak oznaczane są tylko trzy koplanarne kongenery PCBs: PCB#77, PCB#126, PCB#169 [15, 24, 38].

### 3. Przygotowanie próbki do analizy

Osady należą do szczególnej grupy próbek środowiskowych, ze względu na specyficzny rodzaj zanieczyszczeń występujących w matrycy. Oznaczanie stężenia dioksyn w tego rodzaju próbkach, prowadzi się w oparciu o wysoki stopień zagęszczenia substancji oznaczanej z jednoczesnym usunięciem dużej liczby związków przeszkadzających, które występują niejednokrotnie na poziomie  $10^6$  razy większym niż analit i utrudniają identyfikację oraz oznaczenia ilościowe. Szczególnie niepożądana jest obecność siarki elementarnej, która jest rozpuszczalna w większości stosowanych w procesie ekstrakcji rozpuszczalników organicznych. Nawet śladowa zawartość siarki w ekstrakcie finalnym może wywoływać znaczne obniżenie poziomu wykrywalności. W celu obliczenia poziomu odzysku dioksyn w wieloetapowym procesie wzbogacania próbek do analiz instrumentalnych, wprowadza się wzorce wewnętrzne, wzorce odzysku oraz tzw. wzorzec strzykawkowy, które są analogami kongenerów PCDDs i PCDFs, znacznymi stabilnymi izotopami węgla  $^{13}\text{C}$ . Niekiedy dodatkowo wprowadza się substancje wzorcowe dioksyn znaczone izotopem chloru  $^{37}\text{Cl}$  [10, 11, 15, 32].

#### 3.1. Pobór i transport próbek osadu

Wielkość pobieranych próbek stałych, takich jak gleba czy osad ściekowy, wynosi 100 – 1000 g. Ponieważ związki PCDDs/PCDFs występują w próbkach środowiskowych na poziomie pikogramowym, należy odpowiednio zabezpieczyć próbki przed utratą śladowych ilości substancji badanej. Należy także uwzględnić właściwości analizowanej substancji (lotność, wrażliwość na światło, nietrwałość termiczną i chemiczną), które trzeba brać pod uwagę przy opracowywaniu sposobu pobierania próbek. Ważne jest przygotowanie odpowiedniego sprzętu, opakowań i zapewnienie odpowiednich warunków przechowywania próbek.

PCDDs/Fs należą do związków fotolabilnych (szybko rozkładają się przez uwolnienie atomów chloru z cząsteczki), dlatego też w razie przechowywania próbek i podczas czynności związanych z oczyszczaniem ich do analiz instrumentalnych należy je zabezpieczyć przed dostępem światła (preferuje się przechowywanie próbek w naczyniach ze szkła borokrzemowego lub bursztynowego, uszczelnionego PEFE lub owiniętego folią aluminiową). Próbki te powinny być przechowywane w temperaturze poniżej  $0^\circ\text{C}$  [15, 30, 32].

#### 3.2. Metody suszenia próbek osadu

Próbki osadu należy poddać suszeniu w celu usunięcia wody, która może przeszkadzać podczas dalszej

analizy. Prowadzenie ekstrakcji próbek wilgotnych bez usunięcia wody powoduje uzyskanie bardzo niskiego odzysku analitu (na poziomie poniżej 1%). Prawidłowo wysuszona próbka stała daje odzysk na poziomie 99% i wyższym [8, 15]. Wilgotne próbki osadu należy suszyć w temperaturze nie wyższej jak  $40^\circ\text{C}$ , z powodu możliwości utraty części analitu. Wilgotne próbki mogą być poddawane suszeniu w procesie ekstrakcji w aparacie Soxhleta, a większe ilości wody podczas tej ekstrakcji można oddzielać stosując nasadkę Dean-Starka [10, 15].

Inne metody suszenia próbek, proponowane przez niektórych autorów (Galer, Grochowalski):

- suszenie chemiczne (wiązaną wodę z bezwodnym siarczanem magnezu ( $\text{MgSO}_4$ ) lub sodu ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Masę związku należy dobrać eksperymentalnie tak, aby po wymieszaniu otrzymać jednorodny i suchy preparat. Jeżeli próbka zawiera wodę w ilości ponad 30% to należy ją uprzednio odfiltrować w zestawie próżniowym na sączku z włókien szklanych [8, 10];
- suszenie metodą adsorpcji wody (mieszanie próbki z bezwodnym tlenkiem glinu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) lub krzemu ( $\text{SiO}_2$ );
- suszenie w temperaturze obniżonej (liofilizacja) lub podwyższonej, z cyrkulacją powietrza [8].

Wysuszone próbki osadów są czasami poddawane działaniu wodnego roztworu kwasu chlorowodorowego, w celu rozpuszczenia obecnych w nich węglanów, siarczanów i tlenków metali, mających właściwości sorpcyjne [8, 15, 32]. Jest to istotne ze względu na znaczną poprawę odzysku PCDDs i PCDFs.

#### 3.3. Wyizolowanie analitu z matrycy wybranymi metodami ekstrakcyjnymi

Przygotowanie próbek do analiz instrumentalnych jest najbardziej pracochłonną i tym samym najkosztowniejszą czynnością analityczną. Polega ona na wyizolowaniu analitu z matrycy, najczęściej poprzez stosowanie różnorodnych technik ekstrakcyjnych [1, 3, 4, 6 + 12, 15, 17, 18, 20, 23 + 27, 29, 31 + 34, 40].

W przypadku złożonej matrycy osadu do najczęściej stosowanych metod ekstrakcji należą:

♦ **Wytrząsanie z rozpuszczalnikiem** (ręczne lub automatyczne) – proces prowadzi się wielostopniowo w odpowiednim naczyniu.

**Zalety:** łatwość realizacji i możliwość automatyzacji.  
**Wady:** konieczność używania znacznych ilości rozpuszczalników (np. chlorek metylenu, heksan), stosunkowo mały współczynnik wzbogacania przy różnej jakościowo i ilościowo ekstrakcji poszczególnych związków. Wiąże się z tym konieczność odparowania rozpuszczalnika, w trakcie czego można utracić część analizowanych związków lotnych. Metoda ta znajduje zastosowanie m. in. w wydzieleniu PCBs z próbek osadów [8, 28, 33].

♦ **Sonifikacja** – operację prowadzi się w łaźni ultradźwiękowej. Zasada procesu jest podobna jak w przypadku wytrząsania [8, 25, 28, 33].

♦ **Ekstrakcja w aparacie Soxhleta** – jest tradycyjną metodą ekstrakcji ciała stałego cieczą, która znajduje

powszechnie zastosowanie zwłaszcza w laboratoriach związanych z analityką środowiska [29]. Technika ta jest mniej pracochłonna niż ekstrakcja cieczy przez wytrząsanie, lecz wadą metody jest czasochłonność (12–48 h) i duże ilości zużywanych toksycznych i drogiej rozpuszczalników organicznych (np. toluen, ksylen). Stosowana generalnie w ekstrakcji PCDDs i PCDFs z próbek gleb, osadów itp. [6, 8, 10, 15, 17, 18, 20, 23, 25, 26, 28, 39, 33, 34].

♦ **Ekstrakcja płynem w stanie nadkrytycznym – SFE** (*Supercritical Fluid Extraction*) – szybka i prosta metoda dająca próbkę dobrze przygotowaną do analizy chromatograficznej. Stosowana w ekstrakcji próbek stałych (m. in. w analizie gleb i osadów) [8, 25, 28, 29].

SFE służy do ekstrakcji WWA, PCBs, chlorowanych dibenzodioksyn i dibenzofuranów z matryc stałych (osadów) oraz roztworów wodnych z adsorpcją analitów na żelu krzemionkowym, florisilu lub TENAXIE [24]. Prowadzenie ekstrakcji metodą SFE może być utrudnione, gdy matryca charakteryzuje się dużą heterogenicznością powierzchni lub dużą polarnością. W celu polepszenia odzysku z takich matryc zakwasza się je albo stosuje polarne modyfikatory dodawane do płynu ekstrakcyjnego w stanie nadkrytycznym, takie jak metanol, etanol lub inne związki organiczne [7, 8, 19, 29].

Płyny stosowane w SFE mają szereg zalet: są względnie obojętne, nietoksyczne i niedrogie, a ponadto mają stosunkowo niskie temperatury krytyczne, co umożliwia ekstrakcje substancji termicznie labilnych [28, 29, 33].

**Zalety metody SFE:** niewielkie ilości zużywanych rozpuszczalników, krótki czas ekstrakcji, duża selektywność, łatwość automatyzacji, niewielka ilość próbki potrzebna do ekstrakcji (mg), możliwość połączeń pośrednich (*off-line*) i bezpośrednich (*on-line*) z większością metod chromatograficznych (SFE–GC, SFE–SFC, SFE–HPLC) [8, 29].

♦ **Ekstrakcja wspomagana promieniowaniem mikrofalowym – MAE** (*Microwave Assisted Extraction*) – przebiega z wykorzystaniem zjawiska absorpcji energii przez molekule związków chemicznych. Proces prowadzi się w bombach teflonowych, kwarcowych lub wykonanych z materiałów kompozytowych. Jako rozpuszczalniki najczęściej stosuje się dichlorometan lub mieszaninę aceton/heksan. Proces MAE umożliwia szybką ekstrakcję analitów z matrycy. Znalazł on zastosowanie do ekstrakcji PCBs, WWA i pestycydów chlorowcoorganicznych z gleb i osadów. Zaletą techniki MAE jest krótki czas ekstrakcji (do kilku minut), oszczędne zużycie stosowanego rozpuszczalnika i efektywny odzysk analitów z matrycy [6, 8, 28].

♦ **Ekstrakcja rozpuszczalnikiem pod zwiększonym ciśnieniem i w podwyższonej temperaturze – ASE** (*Accelerated Solvent Extraction*) – proces przebiega w naczyniu ekstrakcyjnym wykonanym najczęściej ze stali kwasoodpornej, wyposażonym w spiek zabezpieczający przed przemieszczaniem się zanieczyszczeń stałych. Po ekstrakcji analit wypłukuje się nową porcją rozpuszczalnika, który następnie odzyskuje się przez przepuszczanie sprężonego azotu. Analitów nie trzeba oddzielać od matrycy (jak ma to miejsce w MAE).

**Zalety techniki ASE to:** duży wybór i niewielkie ilości stosowanych rozpuszczalników (np. heksan, dichlorometan, aceton, metanol), krótki czas ekstrakcji (do 15 minut) oraz możliwość ekstrakcji substancji lotnych, jak i nielotnych z próbek stałych [8, 17, 18, 28].

♦ **Ekstrakcja do fazy stałej – SPE** (*Solid Phase Extraction*) jest to najczęściej wykorzystywana technika w analityce śladowej [3, 4, 23, 27, 29, 31, 37, 40]. W literaturze [3, 27, 40] podano cały szereg adsorbentów używanych w SPE. Obecnie najczęściej stosowane są porowate materiały krzemionkowe, których powierzchnia pokryta jest hydrofobowymi ligandami o zróżnicowanej długości ( $C_{12}$ ,  $C_8$ ,  $C_{18}$ ). W syntezach tych sorbentów stosuje się bardzo szerokie spektrum związków modyfikujących, procedur modyfikacji oraz krzemionek, co prowadzi do szerokiej różnorodności materiałów dla SPE [29]. W metodzie SPE wykorzystuje się kolumnienki SPE lub krążki EMPORE SPE. Dyski ekstrakcyjne typu EMPORE składają się z ziaren wypełnienia  $C_{18}$  lub  $C_8$  sprasowanych z włóknem teflonowym. Sorbent tworzy około 90% masy dysku, a włókno – pozostałe 10% [40].

Autorzy prac [3, 31, 40] zwracają uwagę na nowy produkt firmy J. T. Baker, tj. kolumnienki Speedisk®, które mogą mieć zastosowanie do prowadzenia sorpcji selektywnej. Są to kolumnienki polipropylenowe z mikroziarnistym złożem na bazie żelu krzemionkowego lub kolumnienki polimerowe, które zawierają złożo na bazie polimeru. Speedisk® znajdują powszechne zastosowanie w analizie roztworów wodnych oraz ścieków [31].

Konieczność oznaczania coraz to mniejszych stężeń analitów w próbkach o skomplikowanej matrycy, pociąga za sobą konieczność łączenia urządzeń do SPE (zarówno w układzie *on-line* jak i *off-line*) z takimi urządzeniami, jak: GC–MS, SFC–MS, LC–MS (zależnie od polarności analitów). Dobrym rozwiązaniem może być także zastosowanie techniki desorpcji laserowej, w układzie *on-line* ze spektrometrem mas wyposażonym w transformację *Fouriera* LD–FTMS (*Laser Desorption – Fourier Transform Mass Spectrometry*).

**Zalety metody SPE to:** możliwość automatyzacji, szybkość, wysoka wydajność i ekonomika procesu [27].

♦ **PFE** (*Pressurized Fluid Extraction*) – proces jest prowadzony pod zwiększonym ciśnieniem. Znajduje zastosowanie w ekstrakcji PCDD/F z próbek gleby. Zaletą tej metody w porównaniu z ekstrakcją prowadzoną w aparacie *Soxhleta* jest skrócenie czasu procesu z 16 godzin do 59 minut [20].

### 3.4. Wzbogacanie ekstraktu (zateżnienie)

Wzbogacanie ekstraktu jest operacją niezbędną ze względu na określoną i stałą granicę wykrywalności urządzeń analitycznych. Proces ten umożliwia, przed analizą finalną, zateżnienie próbki do bardzo małej objętości (rzędu kilku mikrolitrów). Wzbogacanie próbki uzyskuje się przez odparowanie i/lub wymianę rozpuszczalnika. Powszechnie stosowane metody odparowania rozpuszczalnika prowadzone są w:

- wyparce próżniowej (możliwość utraty lotnych analitów przez kondensację par lub ich adsorpcję na ściankach urządzenia),
- aparacie Kuderny-Danisha (większy odzysk analitu w porównaniu z odparowaniem w wyparce próżniowej),
- w strumieniu gazu (azotu lub powietrza); zaletą jest niski koszt i prostota wyposażenia, wadą zaś trudność odparowania rozpuszczalników o wysokich temperaturach wrzenia.

Aby zminimalizować straty analitu, nie należy odparowywać prób do suchej masy [8, 32].

### 3.5. Oczyszczanie ekstraktów – frakcjonowanie

Podstawowym warunkiem właściwej identyfikacji analitu w analizie śladowej jest odpowiednie przygotowanie próbki do analizy; celem tej operacji jest usunięcie wszelkich zanieczyszczeń utrudniających oznaczenie, jak i otrzymanie wysokiego poziomu odzysku analitu. W odniesieniu do kongenerów PCDDs, PCDFs i koplanarnych PCBs, których stężenie w oznaczanych próbkach wynosi zwykle poniżej 1 pg/g, zapewnienie odzysku 75 – 100% – jakkolwiek bardzo trudne – jest warunkiem koniecznym do ich oznaczenia.

Próbkę można oczyścić od zanieczyszczeń stosując wieloetapowe rozdzielanie ekstraktu. Każdy, kolejny etap powoduje jednak straty analitu, co może doprowadzić do zmniejszenia jego stężenia poniżej progu wykrywalności.

Frakcjonowanie ekstraktu można przeprowadzić wieloma metodami. Do powszechnie stosowanych metod należą:

■ **Chromatografia kolumnowa** z użyciem wypełnienia w postaci: żelu krzemionkowego, tlenku glinu, florisilu lub węgla aktywnego:

- ♦ żel krzemionkowy – służy do oczyszczania lub frakcjonowania związków niepolarnych. Desorpcja analitów odbywa się za pomocą heksanu lub mieszaniny heksan/dichlorometan. Żel krzemionkowy bywa czasem modyfikowany stężonym kwasem siarkowym [8, 24];
- ♦ tlenek glinu (zasadowo-kwaśny) – pozwala na sprawne oddzielenie PCDDs, PCDFs i koplanarnych PCBs od innych chloroorganicznych związków aromatycznych, utrudniających analizę, jak: polichlorowane fenoksyfenole, polichlorowane naftaleny [15];
- ♦ florisil – stanowi mieszaninę tlenku magnezu – MgO (15,5 ± 0,5%), dwutlenku krzemu – SiO<sub>2</sub> (84,0 ± 0,5%) i siarczanu sodu – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 – 1,0%). Desorpcja analitów odbywa się za pomocą heksanu, mieszaniny heksan/benzen, lekkiej frakcji ropy naftowej z małą zawartością eteru dietylowego i mieszaniny dichlorometan/heksan.

Ww. sorbenty mają charakter silnie polarny; dzięki temu zatrzymują polarne lipidy podczas elucji mało polarnymi rozpuszczalnikami. Metoda chromatografii kolumnowej z użyciem wymienionych sorbentów nadaje się przede wszystkim do oczyszczania związków o niskiej polarności, jak: WWA, PCBs, OCP [8, 15];

- ♦ węgiel aktywny jest specjalnym sorbentem do separacji najbardziej toksycznych kongenerów PCBs i związków PCDDs, PCDFs. Może być stosowany samodzielnie lub w połączeniu z innymi sorbentami. Elucję prowadzi się stopniowo, za pomocą różnych rozpuszczalników i ich mieszanin: PCBs podstawione w pozycji *ortho* są eluowane rozpuszczalnikami alifatycznymi (heksan/dichlorometan), a PCBs planarne – rozpuszczalnikami aromatycznymi (toluen, benzen/octan etylu) [8, 14].

Stosowane są kolumny węglowe mikro (do próbek popiołów o masie ok. 5 g i wód o małej zawartości związków organicznych i kolumny makro (do oczyszczania próbek biologicznych, gleby i osadów o masie do 20 g). Objętość rozpuszczalników do wymywania zanieczyszczeń z kolumny węglowej makro oraz do wymywania analitu po jej odwróceniu musi być każdorazowo dokładnie ustalona na podstawie wzorców znaczących izotopowo C<sup>13</sup> – PCDDs/PCDFs/PCBs [14, 15].

Poziomy odzysku dla wymienionych kolumn przy oczyszczaniu próbek do oznaczania dioksyn, zestawiono w literaturze [10, 15].

■ **Chromatografia żelowa (GPC)** – technika ta zapewnia usunięcie związków wielkocząsteczkowych, które wcześniej nie uległy utlenieniu i sulfonowaniu kwasem siarkowym oraz estrów, które nie uległy hydrolizie pod wpływem NaOH. Kolumnę żelową wymywa się mieszaniną rozpuszczalników i odbiera odpowiednią frakcję zawierającą dioksyny i chlorowane bifenyle koplanarne [8, 15]. Rozdział prowadzi się na kolumnach wypełnionych kopolimerem polistyren-winylobenzen (Bio-Beads S-X3, Bio-Beads S-X8), Sephadex LH-20 i in. Metodę tę można także wykorzystać do oczyszczania ekstraktu z siarki elementarnej, lipidów i innych związków makromolekularnych. Stosowane eluenty to: cykloheksan, octan etylu oraz mieszaniny: cykloheksan/dichlorometan, toluen/octan etylu, tetrahydrofuran, dimetyloformamid. Technika GPC nie zapewnia separacji grup związków o tym samym zakresie mas molekularnych, dlatego konieczne jest dodatkowe frakcjonowanie próbki. Metoda ta pozwala natomiast na dobre oddzielenie PCDDs i PCDFs od zanieczyszczeń [15].

■ **Wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC)** – jest bardzo dobrą metodą oczyszczania ekstraktu przed analizą GC-ECD lub GC-MS [37]. Technika HPLC, choć umożliwia bardzo sprawne usuwanie zanieczyszczeń z ekstraktu próbki, nie zapewnia jednak powtarzalnych warunków rozdziału. Dlatego też istnieje kłopot w odebraniu właściwej frakcji zawierającej dioksyny wolne od zanieczyszczeń. Kolumny HPLC mają bardzo małą pojemność sorpcyjną. Ze względu na niski poziom wykrywalności typowych detektorów do HPLC, nie ma tu możliwości obserwacji sygnału pochodzącego od dioksyn. Wybór odpowiedniej frakcji prowadzi się z wykorzystaniem mieszaniny wzorcowej i kolektora frakcji. Przy zastosowaniu HPLC do przygotowania próbek do analizy dioksyn, poziom odzysku analitu waha się w granicach 10 – 110% dla 2,3,7,8-TCDD i 5 – 90% dla OCDD. Dlatego metoda ta nie nadaje się do powszechnego stosowania w przygo-

towywaniu próbek do oznaczania dioksyn [15]. Technika HPLC znajduje również zastosowanie w analizie kongenerów PCBs z kolumnami: grafitową Hypercarb lub modyfikowaną kolumną krzemionkową – Cosmosil 5-PYE [23, 40].

■ **Ekstrakcja do fazy stałej (SPE)** – jest techniką umożliwiającą równoległą obróbkę kilku próbek. Niekorzystnymi zjawiskami są: możliwość modyfikacji składu próbki i niecałkowity odzysk analitów. W porównaniu z metodą HPLC, kolumny z wypełnieniem charakteryzują się mniejszą pojemnością sorpcyjną i mniejszą sprawnością rozdzielczą [8].

■ **Dodatek stężonego kwasu siarkowego** – kwas siarkowy może reagować z takimi związkami jak chlorowcoorganiczne pestycydy, które często są oznaczane razem z PCBs z jednego ekstraktu. Proces prowadzi się w łaźni ultradźwiękowej przez około 10 minut.

■ **Technika SPM (SemiPermeable Membranes)** – metoda ta pozwala na jednoczesną ekstrakcję i oddzielenie analitu od matrycy lipidowej przy użyciu membran półprzepuszczalnych, wykonanych z folii polietylenowej w postaci rękawów zamkniętych z jednej strony. Metoda SPM wykorzystuje zdolność dializy oznaczanej substancji organicznej (o masie molowej 200 – 1000) do rozpuszczalnika odbierającego, podczas gdy lipidy i inne cząsteczki zanieczyszczeń o masie molowej większej jak 1000 pozostają wewnątrz rękawa membrany. Technika SPM pozwala na wydzielanie dioksyn i PCBs z próbek uciążliwych w przygotowaniu klasycznymi metodami ekstrakcji (np. ekstrakty osadów dennych). Technika SPM umożliwia skuteczne usuwanie zanieczyszczeń przy użyciu niewielkich tylko ilości rozpuszczalnika (heksan lub cyklopentan) [15]. Stosowanie membran półprzepuszczalnych, a także kolumny węglowej lub zawierającej tlenek glinu, może być źródłem utraty sporej ilości analitu, chociaż eliminują one z próbki większość zanieczyszczeń.

W pracach [1, 34] opisano automatyczne systemy do analizy dioksyn w próbkach środowiskowych. Ułatwiają one przygotowanie próbek do analizy dioksyn oraz skracają czas tej operacji. Metody te nie są jednak jeszcze powszechnie stosowane.

#### 4. Metody oznaczeń końcowych

Do analiz próbek odpadów (w tym osadów), ścieków (komunalnych i przemysłowych) doskonale nadają się chromatografy gazowe z detektorami będącymi kwadrupolowymi spektrometrami masowymi lub pułapkami jonowymi. Do analiz śladowej ilości PCDDs/Fs i PCBs znakomite są systemy podwójnej fragmentacji cząstki typu MS/MS. Pod względem rozwiązań konstrukcyjnych system GC-MS/MS jest nowszą wersją detektora opartego na zasadzie tzw. pułapki jonowej z możliwością rejestracji jonów powstałych wskutek wtórnej kolizji z atomami helu. Urządzenia GC-MS/MS w optymalnych warunkach pracy mogą mieć podobną selektywność i podobny poziom wykrywalności jak wysokorozdzielcze systemy magnetyczne GC-MS. Metoda MS/MS zapewnia bardzo dużą selektywność analizy, a tym samym bardzo wysoki poziom

wykrywalności badanego związku. W analizie PCDDs i PCDFs poziom ten wynosi nawet 100 fg w pojedynczym nastrzyku (1 femtogram =  $10^{-15}$  g). Ze względu na różną budowę rdzenia cząsteczek PCDD i PCDF, ich analiza musi być prowadzona osobno [9, 13, 16].

Generalnie, analizy metodą chromatografii gazowej wykonuje się przy użyciu dwóch kolumn kapilarnych o różnej polarności [39]. Do rozdziału 14 kongenerów 2,3,7,8-PCDDs/PCDFs Grochowalski [10, 15] poleca kolumny z umiarkowanie polarną fazą stacjonarną typu: DB-5MS, HP-5MS, RTX-5MS. Do rozdziału pozostałych trzech kongenerów (2,3,7,8-TCDF, 1,2,3,7,8-P<sub>5</sub>CDF, 2,3,4,7,8-P<sub>5</sub>CDF) poleca kolumnę z polarną fazą stacjonarną typu DB-17. Inne kolumny z polarnymi fazami stacjonarnymi, jak: DB-Dioxin, DB-225, SP-2331 itp. zapewniają doskonały rozdział kongenerów PCDFs (do 35), a tym samym jakościowe i ilościowe oznaczenie 2,3,7,8-TCDD (tab. 2) [5, 34, 37].

Tablica 2

Zdolność kolumn chromatograficznych do całkowitego rozdziału kongenerów 2,3,7,8-PCDDs/PCDFs [5, 15]

	DB-1	DB-5	DB-5MS	DB-17	DB-17MS	SP-2331	DB DIOXIN
<b>PCDDs</b>							
2378 TCDD	++	+	++	-	-	+	+
12378 PeCDD	++	++	++	+	+	++	-
123478 HxCDD	++	++	++	++	++	++	-
123678 HxCDD	++	++	++	++	++	++	++
123789 HxCDD		+	++	++	++	++	++
1234678 HpCDD	++	++	++	++	++	++	++
OCDD	++	++	++	++	++	++	++
<b>PCDFs</b>							
2378 TCDF	-	-	+	++	+	+	++
12378 PeCDF	++	+	+	+	-	-	+
23478 PeCDF	-	-	-	++	++	++	-
123478 HxCDF	+		++	++	++	-	++
123678 HxCDF	++	++	++	+	+	++	+
234678 HxCDF	+	+	++	++	++	++	++
123789 HxCDF	-	+	++	++	++	++	++
1234678 HpCDF	++	++	++	++	++	++	++
1234789 HpCDF	++	++	++	++	++	++	++
OCDF	++	++	++	++	++	++	++

- + rozdział niepełny, powodujący niepewność oznaczenia zawartości kongeneru,
- ++ całkowity rozdział pików do podstawy; warunek oznaczenia kongeneru,
- brak rozdziału od innych kongenerów, nie ma możliwości identyfikacji i oznaczenia.

Inne fazy stosowane w kolumnach kapilarnych to:

- ◆ niepolarne lub słabo polarne fazy: OV 1, SE 30, SE 52, SE 54, PS 255, DB-1, DB-5, OV 1701, które pozwalają na rozdział homologów PCDD i PCDF, lecz nie pozwalają na optymalny rozdział izomerów,
- ◆ polarne fazy: 10C, SP 2330, SP 2331, SP 2340, CP SIL 88,
- ◆ wysoko polarne fazy stacjonarne: cyjanokrzemowe SILAR 10 C i SP 2330 pozwalają uzyskać lepsze rezultaty w rozdziale izomerów.

11. Grochowalski A.: Problemy badania dioksyn w próbkach żywności. Maszynopis udostępniony przez autora. 1998 – 2000.
12. Grochowalski A., Chrzęszcz R.: Problemy oznaczania dioksyn w próbkach geologicznych. Szkoła Gospodarki Odpadami, Rytyro 2000, 45 – 50.
13. Grochowalski A., Chrzęszcz R.: Zastosowanie technik GC-MS/MS w oznaczaniu PCDDs, PCDFs i PCBs. XXII Symp. Naukowe nt.: Chromatograficzne metody badania związków organicznych, Katowice – Szczyrk 1998, 22.
14. Grochowalski A., Chrzęszcz R.: Zastosowanie kolumny węglowej do oczyszczania próbek w analizie PCDDs, PCDFs i koplarnych PCBs., XXII Symp. Naukowe nt. Chromatograficzne metody badania związków organicznych, Katowice – Szczyrk 1998, 158 – 159.
15. Grochowalski A.: Badania nad oznaczaniem polichlorowanych dibenzodioksyn, dibenzofuranów i bifenyli., Monografia 272, Seria Inż. i Technol. Chemiczna, Kraków 2000.
16. Guarini A., Fiorani T. et al.: Applications of Tandem Mass Spectrometry to Environmental Analysis: Ultratrace Determination of PCDD/PCDF, PCB, PAH, DDT and Related Compounds. *Organohal. Comp.* 1999, **40**, 119 – 120.
17. Henkelmann B., Wottgen T. et al.: Accelerated Solvent Extraction (ASE) of Different Matrices in the Analysis of PCDD and PCDF: Method Development and comparison to Soxhlet Extraction. *Organohal. Comp.* 1999, **40**, 133 – 135.
18. In Cheol Ryu, Jung hoon Uom et al.: Comparison of the extraction efficiency of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans from soils using ASE & Soxhlet. *Organohal. Comp.* 2000, **45**, 78 – 79.
19. Kannan N., Bruhn R. et al.: Multidimensional Gaschromatographic Techniques in the advancement of Polychlorinated biphenyl (PCB) determination. *Organohal. Comp.* 1996, **27**, 372 – 374.
20. Knoth W.: Comparison of Pressurized Fluid (PFE) and Soxhlet Extraction of PCDD/F from Soil Samples. *Organohal. Comp.* 1999, **40**, 173 – 175.
21. Knyplowie M., E.: Dioksyny w różnych strategiach postępowania z odpadami. Materiały z seminarium nt. Proekologiczna gospodarka odpadami w gminie, Oświęcim 1997.
22. Knyplowie M., E.: Dioksyny mniej straszne? Regionalne Centrum Edukacji Ekologicznej, Bielsko-Biała 1997.
23. Lulek J.: Polichlorowane bifenyle-analytyka i problemy. Materiały z sympozjum nt. Związki organiczne w środowisku i metody ich oznaczania. Jachranka 1995, 52 – 67.
24. MacPherson K. A., Kolic Terry M. et al.: Method for Congener-Specific Determination of Dioxin-like PCBs in Biota and Soil/Sediments. *Organohal. Comp.* 1999, **40**, 193 – 196.
25. Manila M., Koistinen J. et al.: Comparison of SFE with Soxhlet and sonication for the determination of PCDD/PCDF in soil samples. *Organohal. Comp.* 1999, **40**, 197 – 200.
26. Mclachlan M. S., Sewart A. P. et al.: Peristance of PCDD/Fs in a Sludge-Amended Soil. *EST* 1996, **30**, No 8, 2567 – 2571.
27. Namieśnik J.: Bezrozpuszczalniskowe metody przygotowania próbek do analizy. *Chemia i Inż. Ekologiczna* 1999, **6**, nr 4, 301 – 309.
28. Namieśnik J., Kot A.: Nowe techniki pobierania i przygotowania próbek stałych (gleb) i ciekłych (wód) do analizy chromatograficznej. Materiały z sympozjum nt. Związki organiczne w środowisku i metody ich oznaczania. Jachranka 1997, 35.
29. Naurocki J.: Wybrane metody zateżania mikrozanieczyszczeń organicznych. Materiały z sympozjum nt. Związki organiczne w środowisku i metody ich oznaczania. Jachranka 1994, 95 – 121.
30. Noga Z., Warzocha I.: Pobieranie próbek ścieków i osadów ściekowych w aspekcie zasad prowadzenia kontroli i wymogów systemu jakości. Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska, Rzeszów.
31. Pujadas E., Diaz-Ferreo J. et al.: Application of the New C<sub>18</sub> SPEEDISKS™ to the Analysis of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Water and Effluent Samples. *Organohal. Comp.* 1999, **40**, 91 – 94.
32. Rappe Ch., Buser H. R. et al.: Environmental Carcinogens, Method of Analysis and Exposure Measurement. Polychlorinated dioxins and dibenzofurans. International Agency for Research on Cancer. Lyon IARC Scientific Publications 1991, **11**, 107 – 140.
33. Rosińska A., Sułkowski W.: Porównanie metod ekstrakcji polichlorowanych bifenyli (PCB) z próbek środowiskowych. XXII Symp. Naukowe nt. Chromatograficzne metody badania związków organicznych, Katowice – Szczyrk 1998, 178.
34. Shin S. K., Chung Y. H. et al.: PCDDs, PCDFs, Co-PCBs and PCB Congener Analysis in Environmental Samples Using the Automated Sample Cleanup System. *Organohal. Comp.* 1999, **40**, 255 – 259.
35. Sokołowski M.: Dioksyny – ocena zagrożenia środowiska naturalnego oraz metody ich wykrywania. Państwowy Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa 1994.
36. Suchy M.: Gospodarka osadami ściekowymi. Państwowy Instytut Ochrony Środowiska, Wojewódzki Instytut Ochrony Środowiska w Rzeszowie, Regionalne Centrum Szkolenia Administracji, Rzeszów 1997.
37. Tirler W., Donega M.: GC-MS Analysis of PCDD/F on two capillary columns of different polarity in the same GC-MS system. *Organohal. Comp.* 1999, **40**, 281 – 284.
38. UNEP. Dioxin and Furans Inventories. National and Regional Emissions of PCDD/PCDF. Geneva 1999.
39. Wayne Brubaker W., Schantz Michele M. et al.: Quantitation of non-ortho polychlorinated Biphenyls in Standard References Materials. *Organohal. Comp.* 1999, **40**, 69 – 72.
40. Wjata W., Witkowski S.: Błędy metodyczne w przygotowaniu próbek środowiskowych metodą ekstrakcji ciecż-ciało stałe (SPE). Materiały z sympozjum nt. Związki organiczne w środowisku i metody ich oznaczania, Jachranka 1995, 86 – 97.

Po pozytywnym wyniku  
audytu certyfikującego  
prowadzonego przez  
niemiecką firmę RW TÜV,  
w czerwcu br.

**Firma Chemiczna Dwory SA**  
uzyskała  
**Certyfikat ISO 14001**

Władzom Spółki i Pracownikom  
składamy gratulacje  
Redakcja

# KONFERENCJE, WYSTAWY, SPOTKANIA

## IX Ogólnopolskie Mikrosymposium Tematyczne „Adsorpcja i Kataliza w Ochronie Środowiska” (Poznań, 1 czerwca 2001 r.)

IX Ogólnopolskie Mikrosymposium Tematyczne „Adsorpcja i Kataliza w Ochronie Środowiska” odbyło się na Wydziale Chemii UAM 1 czerwca 2001 r. W obradach wzięło udział 78 osób z ośrodków akademickich Poznania, Wrocławia, Warszawy, Szczecina, Krakowa, Opola, Kielc, Lublina, Zabrza, Gliwic i Torunia.

W czasie Mikrosymposium wygłoszono 4 wykłady plenarne, 6 wykładów sekcyjnych, 14 komunikatów i zaprezentowano 29 plakatów. Obrady odbywały się w dwóch sekcjach: adsorpcji oraz katalizy.

Prof. W. Kotowski (Politechnika Opolska) omówił zagadnienia związane z zastosowaniem metanolu jako paliwa w pojazdach oraz jego wytwarzaniem z odpadów biologicznych. Natomiast prof. J. Wrzyszc (PAN Wrocław) przedstawił problemy dotyczące katalitycznego oczyszczania spalin z silników wysokoprężnych. Prof. A. Świątkowski (WAT Warszawa) skupił się na zastosowaniu węgla aktywnych w ochronie środowiska. Prof. R. Fiedorow (UAM Poznań) przedstawił zagadnienia związane z charakterystyką katalizatorów metalicznych na podstawie pomiarów chemisorpcyjnych. W plenarnej części Mikrosymposium prof. R. Kaleńczuk (Politechnika Szczecińska) przedstawił komunikat dotyczący badania materiałów porowatych z zastosowaniem do analizy danych metod DFT (Density Functional Theory) i ROA (Rate of Adsorption) uzyskanych z aparatu ASAP. Prof. M. Żyła (AGH Kraków) wygłosił referat dotyczący powierzchni i porowatości sorbentów mineralnych i węglowych. Natomiast prof. P. Staszczuk (UMCS Lublin) przedstawił możliwości zastosowania analizy termicznej do oceny właściwości adsorpcyjnych adsorbentów. Dr Charmus (UMCS Lublin) scharakteryzował procesy adsorpcji jonów metali ciężkich na tlenkowych składnikach gleby.

W sekcji katalizy prof. Z. Karpiński (IChF PAN War-

szawa) omówił hydroodchlorowanie freonu, a dr M. Gliński (Politechnika Warszawska) przedstawił przyjazne środowisku zastosowanie wymiany wodoru w syntezie węglowodorów. Dr W. Tytus omówił zastosowanie techniki XPS w badaniu katalizatorów stosowanych w selektywnej redukcji tlenków azotu.

Komunikaty i postery dotyczyły różnorodnych zagadnień związanych z zastosowaniem adsorbentów i katalizatorów w usuwaniu zanieczyszczeń chemicznych środowiska, np. usuwaniu związków chlorowcopochodnych, usuwaniu tlenków azotu i siarki, sorpcji jonów metali ciężkich, utlenianiu związków organicznych.

Dużo uwagi poświęcono właściwościom adsorpcyjnym i katalitycznym różnych syntetycznych i naturalnych materiałów oraz ich strukturze, powierzchni i porowatości.

Organizatorem Mikrosymposium był niżej podpisany, a sekretariatem i sprawami technicznymi kierowała Pani Helena Jagodzińska. Przewodniczącymi sesji byli: niżej podpisany oraz dr Anna Basińska, dr Jan Miciukiewicz, prof. dr hab. Piotr Staszczuk. Prezentowane prace wydane zostaną po recenzjach w czasopiśmie Chemia i Inżynieria Ekologiczna.

Mikrosymposium zostało zorganizowane dzięki pomocy niżej wymienionych sponsorów: Sigma Aldrich – Poznań, Zakład Produkcyjno-Handlowy – Czerwionka, SKWAT – Choroszcz, SYL&ANT – Poniżowice k. Gliwic.

Mikrosymposium zostało wysoko ocenione przez uczestników, którzy podkreślili właściwy dobór wykładów, ich wysoki poziom merytoryczny i wyrazili chęć uczestnictwa w następnych spotkaniach.

prof. dr hab. Zenon SARBAK

## Seminarium robocze Najlepsze Dostępne Techniki w przemyśle nawozów sztucznych (Ciechocinek, 7 – 8 czerwca 2001 r.)

W dniach 7 – 8 czerwca 2001 r. w Ciechocinku odbyło się seminarium robocze na temat „Najlepsze dostępne techniki w przemyśle nawozów sztucznych”. Organizatorami seminarium byli: Przedsiębiorstwo Usług Specjalistycznych i Projektowych „Chemeko” Sp. z o. o. (sekretariat programu „Odpowiedzialność i Troska”),

Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej oraz Instytut Ochrony Środowiska.

Oprócz organizatorów w seminarium wzięli udział: – przedstawiciele Polskiej Izby Przemysłu Chemicznego – Związek Pracodawców,



- przedstawiciele większych wytwórców nawozów (ANWIL, ZA „Puławy”, ZA „Tarnów”, ZA „Kędzierzyn”, KiZPS „Siarkopol”, GZNF „Fosfory”, ZCh „Police”, ZCh „Luboń”, SzZNF „Superfosfat”),
- przedstawiciele instytutów naukowych (Instytut Nawozów Sztucznych, Instytut Ochrony Roślin, Instytut Chemii Nieorganicznej, Instytut Przemysłu Organicznego, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Ochrony Środowiska Politechniki Szczecińskiej),
- przedstawiciele biur projektowych (PROZAP, BIPROZAT, PROSYNCHEM, PROAT),
- przedstawiciele innych zakładów (Nieorganika Sp. z o. o., Sulzer Chemitech Polska Sp. z o. o., Luboń Managment Sp. z o. o., Synteza SA, ZPU GOSCHEM Sp. z o. o., Automation Sp. jawna, Transfer Nowoczesnych Technologii Sp. z o. o.).

W czasie seminarium omówiono i przedyskutowano najlepsze dostępne techniki (BAT) w rozumieniu Dyrektywy IPPC dla procesów produkcji: amoniaku, kwasu azotowego, kwasu siarkowego, kwasu fosforowego, mocznika, nawozów saletrzanych i nawozów typu NPK. Omówienie każdego z wymienionych procesów produkcyjnych składało się z dwóch części: najlepsze dostępne techniki a aktualny stan badań rozwojowych oraz najlepsze dostępne techniki a rozwiązania technologiczne w wybranych instalacjach krajowych.

Stan badań rozwojowych w odniesieniu do najlepszych dostępnych technik omówili przedstawiciele Instytutu Nawozów Sztucznych (dr J. Cwalina, mgr S. Mordecki, mgr K. Kozłowski, doc. F. Kotuła), Instytutu Ochrony Roślin (dr P. Grzesiak) oraz Instytutu Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej (prof. S. Zieliński, prof. H. Górecki, dr A. Biskupski, dr J. Hoffmann).

Stan wybranych instalacji krajowych w odniesieniu do najlepszych dostępnych technik omówili przedstawiciele Zakładów Azotowych „Kędzierzyn” (mgr L. Grochowski), ANWILU (mgr I. Szczepański, mgr J. Mendelowski, mgr M. Stasiński), Zakładów Azotowych „Tarnów” (mgr S. Piwowarski), Zakładów Azotowych „Puławy” (mgr J. Ratajek, inż. S. Jedliczko), GZNF „Fosfory” (mgr J. Wyganowski), ZCh „Luboń” (P. Banasiak, P. Zagzda).

Seminarium niewątpliwie należy zaliczyć do imprez potrzebnych i udanych. Świadczy o tym obecność przedstawicieli praktycznie wszystkich firm zainteresowanych tą tematyką oraz, mimo krótkiego czasu na jego zorganizowanie, wysoki poziom przygotowanych referatów i żywa dyskusja. Organizatorzy przewidują zorganizowanie kolejnego seminarium poświęconego zbliżonej tematyce (być może poszerzonej), którego celem będzie sprecyzowanie stanowiska części krajowego przemysłu chemicznego i jego zaplecza badawczo-projektowego w sprawie negocjacji z UE na temat najlepszych dostępnych technik w przemyśle chemicznym.

dr inż. Andrzej BISKUPSKI

## Combat w Polsce

### Nowa metodologia szkoleń w przemyśle

Szybki rozwój technologii w naszych czasach powoduje ciągły wzrost wymagań w zakresie kwalifikacji personelu. Jak skutecznie szkolić pracowników? W jaki sposób podnosić ich kwalifikacje, tak aby zdołali oni sprostać nieustannie zmieniającym się wymaganiom technologicznym i jakościowym? Oto pytania, które coraz częściej zadaje sobie kierownictwo wielu firm.

Odpowiedzi postanowiła dostarczyć Komisja Europejska. Pod jej patronatem, w ramach międzynarodowego programu Leonardo da Vinci, od trzech lat rozwijany jest projekt Combat.

Co kryje się pod skrótem COMBAT? Nazwa projektu utworzona od początkowych liter metodologii COMpetence BAsed Training in the European Process Industry czyli Szkolenie w oparciu o Kompetencje w Europejskim Przemśle Procesowym, oznacza innowacyjną metodę szkoleniową stworzoną przez Centrum Technologii w Limburgu (Holandia). To, co odróżnia tę metodologię od wielu innych technik szkoleniowych streścić można w następującym stwierdzeniu: „Szkolenie jest efektywne tylko wtedy, gdy odpowiada aktualnym potrzebom szkoleniowym”. Co za tym idzie, pierwszy krok, jaki podjąć należy przed przygotowaniem szkolenia, to analiza aktualnych potrzeb szkoleniowych na konkretnym stanowisku pracy w obszarze, który określić można jako sprawiający problemy danemu przedsiębiorstwu.

Rezultaty analizy pozwalają na stworzenie szkolenia, w którym nie będziemy tracić czasu na rozwijanie umiejętności już posiadanych przez pracownika, a całą naszą energię poświęcimy na wyuczanie tych, które do tej pory nie zostały przez niego nabyte. Za każdym razem stworzone szkolenie to tzw. szkolenie na miarę, indywidualne, bo dopasowane tylko do jednego stanowiska lub grupy podobnych stanowisk w obrębie danego przedsiębiorstwa. W ramach metodologii otrzymujemy więc nie gotowe, ogólne szkolenie, ale sposób na odkrycie realnych, aktualnych potrzeb szkoleniowych naszych pracowników i możliwość stworzenia efektywnego szkolenia na stanowisku pracy.

Pierwsza edycja projektu – Combat I – objęła 11 partnerów z 8 krajów członkowskich UE. W ciągu dwóch lat przeprowadzono 6 badań pilotażowych. W ubiegłym roku Unia Europejska, usatysfakcjonowana rezultatami przeprowadzonych badań pilotażowych, postanowiła kontynuować projekt, rozszerzając współpracę o nowe kraje partnerskie, również spoza UE. I tak Polska, obok Hiszpanii i Słowacji, została zaproszona do współpracy w ramach projektu.

Pod czujnym okiem partnerów z Centrum Technologii w Limburgu, Laboratorium Procesów Technologicznych Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej zrealizowało badania pilotażowe w dwóch polskich przedsiębiorstwach: Ciechanowskiej Fabryce Maszyn (CFM) i Grodzkich Zakładach Farmaceutycznych „POLFA”.

dokończenie na III str. okł. ■■■

# INTERKAMA 2001

(Düsseldorf / Niemcy, 24 – 28 września 2001 r.)

Są to największe w świecie targi poświęcone automatyzacji produkcji i procesów biznesowych, a równocześnie impreza o charakterze międzynarodowym zarówno z punktu widzenia wystawcy, jak i zwiedzającego. Istnieje też kooperacja z innymi podobnymi imprezami w ramach „World-FIMA”.

W związku z tą imprezą, wywiadu na temat przyszłości w dziedzinie oprzyrządowania i kontroli udzielił dr Hasso Drahten, członek komitetu doradczego INTERKAMA 2001, generalny sekretarz NAMUR (Association of Process Control Technology in the Chemical and Pharmaceutical Industry) (Stowarzyszenie Technologii Kontroli Procesu w Przemśle Chemicznym i Farmaceutycznym).

## 1. Czy w europejskim przemyśle procesowym rzeczywistość brakuje specjalistów w zakresie oprzyrządowania i kontroli?

Strukturalne zmiany jakie miały miejsce na początku lat 90. oraz budowa nowych instalacji produkcyjnych w Azji spowodowała zmniejszenie zapotrzebowania na inżynierów w Europie. W rezultacie spadła liczba studentów na uczelniach wyższych. Doprowadziło to do sytuacji, że zapotrzebowanie na inżynierów jest obecnie większe od liczby absolwentów kończących studia. Jesteśmy jednak przekonani, że ten niedobór nie stanie się problemem na dłuższą metę, ponieważ ilość inżynierów już rośnie.

## 2. Czy może Pan scharakteryzować „starego zawodowca” na tle „nowego” – jego wiedzę, fachowość i pracę rutynową?

„Stara profesja” – pomiary i kontrola – skupiała się na procesie produkcyjnym z wszelkimi jego różnicowaniami – od technologii, budowy i utrzymania do optymalizacji. Obejmowało to czujniki i serwomotory w terenie, a także systemy kontroli procesu w sterowni.

„Nowa procesja” – inżynier kontroli procesu – obejmuje starą profesję, jak również nowe technologie takie jak IT i e-biznes. Inżynier kontroli procesu jest odpowiedzialny nie tylko za całkowity koszt posiadania własnego sprzętu, ale także za korzyści wynikające z automatyzacji procesu. Dlatego automatyzację produkcji i procesów biznesowych należy traktować jako jedną całość.

## 3. Czy dzięki zaawansowanym systemom kontroli przemysł potrzebuje mniej specjalistów?

Zdecydowanie nie, ale zmieniły się zadania. Oczywiście, dzisiaj dostępne są lepsze systemy kontroli, ale np. komunikacja między systemem kontroli procesu a automatyzacją biznesu wymaga specjalistów. Pionowe i poziome przepływy informacji muszą być zarządzane, a do tego celu potrzeba profesjonalistów.

## 4. Czy pojawi się więcej automatyków pracujących w charakterze „wolnych strzelców”?

Nie sądzę. Zarządzanie informacją wymaga wiedzy in-

sajdera. Wiedza IT dotyczy nie tylko interfejsów i protokołów różnych systemów, ale również znajomości danych. Niezbędne jest gromadzenie danych, ich kompresja, a zagregowaną wiedzę trzeba przesyłać do systemu przedsiębiorstwa. To może być prowadzone tylko przez specjalistów wewnątrzzakładowych.

## 5. Zarząd – technolodzy: kto może podjąć właściwą decyzję i dokonać opcjonalnego wyboru jeśli idzie o wdrażanie nowych systemów kontroli?

Ekonomiczną decyzję co to tego, czy nowa inwestycja jest konieczna czy nie, podejmuje zarząd. Natomiast decyzję techniczną dotyczącą systemu kontroli jaki miałby być zastosowany, podejmują zawsze technolodzy.

## 6. Czy dyrektorzy zawsze potrzebują jakiegoś konsultanta jako „trzeciej strony”?

Nie, dla podjęcia właściwej decyzji kierownik potrzebuje eksperta wewnątrzzakładowego. Rozwiązywanie problemów technicznych nie należy do kierownika i nie powinien on polegać na konsultantach z zewnątrz. Potrzebuje on eksperta, na którym może polegać, ponieważ taki ekspert ma na uwadze nie tylko potrzeby inwestycyjne, ale także wymagania całego cyklu życia, łącznie z utrzymaniem i naprawami.

## 7. Czy kierownicy mają kwalifikacje do podejmowania optymalnego wyboru dla swojej organizacji czy firmy?

Tak, jest tak w krajach o wysokiej edukacji. Kierownicy działają w trybie „odpowiedzialnej troski” w dziedzinie bezpieczeństwa środowiskowego, ekonomiki i jakości.

## 8. Znamy dobrze „gigantów” w kontroli i oprzyrządowaniu: Czy jest jeszcze miejsce dla średnich i małych krajowych firm produkcyjnych?

Oczywiście! Istnieje wiele wyrobów specjalistycznych i specjalnych potrzeb, w wytwarzaniu których „olbrzym” nie jest zainteresowany. Ponadto innowacyjne opracowania pochodzą nie tylko od „olbrzymów”. Małe, elastyczne firmy miewają często doskonałe pomysły i są szybsze z dotarciem na rynek aniżeli duża firma. (MG)

Inf. prasowa INTERKAMA 2001

### Informacje:

#### INTERKAMA 2001 Press Office

Cornelia Daniels/Sonja Zimmermann

Tel.: +49 (0)211/4560-997/-999

Fax: +49 (0)211/4560-8548

E-mail: DanielsC@messe-duesseldorf.de

Gudrun Hackenberg

Tel.: +49 (0)201/86066-11

E-mail: interkama@exit-2000.de

# LABORATORIUM PRZEMYSŁOWE

## Nowy komputerowy program kalibracji elektrody szklanej

Kontakt: Peter Gans  
fax: +44-113-2336565, UK

Sporządzono nowy program komputerowy GLEE (glass electrode evaluation) do kalibrowania elektrody szklanej przy użyciu miareczkowania w układzie mocny kwas – mocna zasada. Program umożliwi dokonanie oceny zanieczyszczenia zasady, pseudo-Nernstiańskiego potencjału standardowego i nachylenia elektrody oraz, opcjonalnie, stężenia zasady i  $pK_a$ . Program biegnie w systemach operacyjnych Windows 3.1x, 9x i NT. (MG)

Talanta 2000, 51, nr 1, 33

## Równoczesne oznaczenie manganu i cynku w mieszaninach

Kontakt: Hassan Sedaira  
fax: +20-88-342708, Egipcja

Opisano nowy bezpośredni spektrofotometryczny sposób oznaczania manganu przy użyciu 5,8-dihydroksy-1,4-naftochinonu (naftazaryna, NAZA). Maksimum absorpcji, absorpcyjność molowa i czułość Sandella kompleksu 1:2 (M:L) wynoszą odpowiednio 695 nm,  $1,88 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  i  $2,92 \text{ ng cm}^{-2}$ . Optymalny zakres oznaczania wynosi od 0,20 do  $6,8 \mu\text{g ml}^{-1}$ . Opisano szybką metodę równoczesnego oznaczania Mn i Zn przy użyciu widm pochodnych w zakresie od ok. 0,3 do  $6 \mu\text{g ml}^{-1}$ . (MG)

Talanta 2000, 51, nr 1, 39

## Regeneracja elektrod odniesienia typu Ag/AgCl

Zaproponowano doświadczalną metodę kondycjonowania względnie regeneracji elektrod chlorkowych. Pozwala ona na uzyskanie całkowitego spadku potencjału na poziomie 15,12 mV w ciągu 28 dni (0,24% dziennie). Opracowano i omówiono zależność potencjału odniesienia od temperatury. Przedstawiono również szereg czynników, które mogą wpływać niekorzystnie na działanie tych elektrod. (MG)

Revista de Chimie 2001, 52, nr 1 – 2, 34

## Polarograficzne oznaczenie azotanów w roślinach

Kontakt: S. Rath  
fax: +55-19-7883023, Brazylia

Metoda polega na redukcji azotanów do tlenku azotu, który reaguje w roztworze z kobaltem (II) i jonami tiocyjanianowymi za elektroaktywny kompleks, który redukuje się na rtęciowej elektrodzie kroplowej przy  $-0,5\text{V}$  (vs. SCE). Tlenek azotu generuje się poza komorą polarograficzną dodatkiem siarczianu żelazowo-amonowego i molibdenianu amonu w kwasie chlorowodorowym do uprzednio rozartych na proszek matryc roślinnych. Wykres kalibracji jest liniowy w zakresie  $2-12 \times 10^{-6}$  mol azotanów. Odzysk azotanów w matrycach jarzynowych (brokuły, sałata, kapusta włoska, szpinak, rzodkiewka, burak ćwikłowy, rzepa i brukiew wodna) wahał się od 85,4 do 107,4%, a zawartość azotanów od 751 do  $10806 \text{ mg kg}^{-1}$  w świeżej jarzynie. (MG)

Talanta 2000, 51, nr 1, 49

## Oznaczenie fosforu w minerałach tytanowych

Kontakt: K. Ramadoss  
fax: +91-80-3211511

Opracowana metoda polega na potencjometrycznym miareczkowaniu przy użyciu jonoselektywnej elektrody ołowiowej. Próbkę rozkładano przez stapianie z  $\text{K}_2\text{CO}_3$  i lugowanie wodą, a następnie neutralizowanie za pomocą  $\text{HClO}_4$  i gotowanie. Otrzymany roztwór miareczkowano nadchloranem ołowiu(II). Dolna granica oznaczania wynosi 0,02%. Odzysk fosforu z próbek syntetycznych wynosił 98 – 106%, a precyzja 2,0%. (MG)

Talanta 2000, 51, nr 1, 57

## Metoda oznaczania metali śladowych w roztworach wodnych

Kontakt: Eduardo Carasek  
fax: +55-48-3319711, Brazylia

Opisano prostą i szybką metodę ekstrakcji ksylenem metali o stężeniach metali sub  $\mu\text{g l}^{-1}$  przy użyciu dietylotiofosforanu (DDTP) amonu jako czynnika kompleksującego,

a następnie ich oznaczenie metodą płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej. Metodę wypróbowano na wodzie morskiej, do której dodano złoto w stężeniu  $3,0 \mu\text{g l}^{-1}$ . Średni odzysk wynosił 95%, a granica wykrywalności w wodzie dejonizowanej  $2,9 \mu\text{g l}^{-1}$ . Wysokie współczynniki wzbogacenia można było uzyskać dzięki małej objętości końcowej ( $\mu\text{l}$ ) rozpuszczalnika organicznego. (MG)

Talanta 2000, 51, nr 1, 173

## Spektrofotometryczne oznaczenie fenoli w wodach za pomocą analizy wstrzykowej (FIA)

Rozgałęziony przewód rurowy w FIA wykonano przy użyciu trójkanałowej pompy perystaltycznej, pompy nurkowej, pętli reakcyjnych i spektrometrycznego układu przepływowego. Komputer kontroluje działanie solenoidalnych zaworów oraz rejestruje i przetwarza dane doświadczalne. Metoda polega na reakcji między fenolem i 4-aminoantypiryną w obecności nadsiarczianu potasu. Absorbancję barwnego związku uzyskanego w tej reakcji mierzy się przy długości fali 520 nm. Zoptymalizowano parametry ruchowe, takie jak objętość wstrzykiwanej próbki, szybkość przepływu oraz średnica komórki przepływu. Krzywa kalibracji jest liniowa w zakresie od 5 do 80 ppm fenolu. Granica wykrywalności wynosi 5 ppm, względne odchylenie standardowe 1,72%, a wydajność metody 35 oznaczeń w ciągu godziny. (MG)

Revista de Chimie 2001, 52, nr 1 – 2, 41

## Kompleksowe aniony Cr(III) w analizie leków

Opisano niektóre nowe grawimetryczne, oksydometryczne i spektrofotometryczne metody oznaczania amitryptyliny w postaci związku o składzie:  $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{amina})_2]$ . Otrzymane wyniki poddano ocenie statystycznej. (MG)

Revista de Chimie 2001, 52, nr 1 – 2, 23

## NOWINY TECHNOLOGICZNE

### Produkty nieorganiczne

#### Elektrolizer do odzyskiwania chloru z kwasu chlorowodorowego

Kwas chlorowodorowy, będący ubocznym produktem procesu wytwarzania monomeru chlorku winylu i wielu innych procesów, można konwertować na chlor i wodę w elektrochemicznej metodzie opracowanej przez Bayer AG (Leverkusen) i de Nora S. p. A. (Mediolan). Odzyskiwany w ten sposób chlor ma czystość 99,9%.

Elektrolizer zawiera depolaryzowaną tlenem katodę (ODC) i konwencjonalną anodę (obie ze stopu tytanu i palladu), oddzielone membraną jonowymienną. Wodny roztwór 20-procentowego kwasu chlorowodorowego jest doprowadzany do anody, na której jony chlorowe utleniają się do gazowego  $\text{Cl}_2$ . Protony ( $\text{H}^+$ ) przechodzą przez membranę i łączą się z tlenem ( $\text{O}_2$ ) (redukowanym na katodzie) z utworzeniem wody.

W instalacji pokazowej Bayera o wydajności 10 tys. t/r chloru zużycie energii wynosiło  $\sim 1080$  kWh/t  $\text{Cl}_2$  przy gęstości prądu  $4 \text{ kA/m}^2$ , w porównaniu do  $\sim 2650$  kWh/t  $\text{Cl}_2$  przy  $5 \text{ kA/m}^2$  dla procesu wytwarzania chloru i kaustyku w elektrolizerze membranowym.

Obecnie przeprowadza się rekonstrukcję instalacji, aby wprowadzić ulepszone katody depolaryzowane tlenem, z wykorzystaniem katalizatora rodowego. Ekonomia procesu zależy od ceny energii elektrycznej i tlenu, a także stopnia wykorzystania wodoru. Bayer i de Nora opracowują także katody ODC do produkcji chloru i kaustyku. (DR)

*Chem. Eng. 2001, 108, nr 2, 19*

#### Mangan jako katalizator epoksydacji

Nowe badania wykonane w Texas A & M University wykazały, że w obecności wodorowęglanu jako buforu proste sole manganu(II), jak np.  $\text{MnSO}_4$ , katalizują epoksydację alkenów [*J. Am. Chem. Soc.* 2001, **123**, 2933]. Reakcję tę odkryli chemicy: Benjamin S. Lane i Kevin Burgess. Epoksydację prowadzi się w temperaturze pokojowej przez rozpuszczenie alkenu i soli manganu w dimetyloformamidzie lub alkoholu *tert*-butylowym i powolne dodawanie 30-procentowego roztworu  $\text{H}_2\text{O}_2$  oraz buforu wodorowęglanowego o stężeniu  $0,2 \text{ mol/L}$ . Proces ma kilka zalet: przebiega w temperaturze pokojowej w rozpuszczalnikach nadających się do stosowania w większej skali; wykorzystuje tanie i łatwo dostępne reagenty; nie wymaga drogich ligandów organicznych ani szkodliwych dla środowiska cieczy halogenowych.

Reakcje epoksydowania przy użyciu manganu i nadtlenu wodoru były już wcześniej znane, badacze z Texas A & M uważają się jednak za pierwszych, któ-

rzy rozpoznali specjalne właściwości soli manganowych w mieszaninach z wodorowęglanem i nadtlakiem wodoru. Przypuszcza się, że powstają tu jony  $\text{HCO}_4^-$ , które łączą się z manganem(II) z wytworzeniem aktywnego półproduktu. (DR)

*Chem. Eng. News 2001, 79, nr 13, 31*

#### Efektywny katalizator syntezy amoniaku

Konwencjonalny proces wysokociśnieniowej syntezy amoniaku z azotu i wodoru zużywa olbrzymie ilości energii, dlatego wciąż poszukuje się katalizatora działającego pod niższym ciśnieniem. Martin Muhler i współpracownicy z Laboratorium Chemii Przemysłowej w Ruhr University (Bochum, Niemcy) opracowali nowy układ katalityczny, bardziej efektywny od katalizatorów stosowanych obecnie w przemysłowej produkcji amoniaku [*Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, **40**, 1061]. Składa się on z aktywowanego barem rutenu osadzonego na nośniku z tlenku magnezu (Ba-Ru/MgO). Przy dwukrotnie mniejszym ciśnieniu daje on wydajność  $\text{NH}_3$  podobną jak powszechnie stosowany katalizator żelazowy. Katalizator Ba-Ru/MgO odznacza się dużą trwałością, tak że mógłby on zastąpić znany już katalizator rutenowy aktywowany cezem i barem i osadzony na złożu grafitowym, które z czasem ulega niszczeniu.

Autorzy utrzymują, że katalizator Ba-Ru/MgO reprezentuje „katalizator syntezy amoniaku następnej generacji”. (DR)

*Chem. Eng. News 2001, 79, nr 12, 36*

#### Uniwersalne nanoporowate „gąbki”

University of Queensland (Brisbane w Australii) oferuje licencję na nanoporowate cząstki lub „gąbki” o wielkości  $100 - 200 \mu\text{m}$ , które mają pory w zakresie od kilku do kilkudziesięciu nanometrów. Przewiduje się dla nich zastosowanie w katalizie i filtracji.

Cząstki dzielą się na dwie podstawowe klasy: otrzymywane z mezoporowatych glinokrzemianów, o bardzo jednorodnej wielkości porów i otrzymywane z gliniek, np. bentonitów lub laponitu, które mają szerszy rozkład wielkości porów. Obydwa typy wytwarza się przez mieszanie prekursora z polimerowym surfaktantem [np. poli(tlenkiem etylenu)] i kwasem chlorowodorowym lub siarkowym, aby ułatwić sieciowanie i tworzenie się micel. W przypadku glinokrzemianów reakcję prowadzi się w temp.  $100^\circ\text{C}$  przez 6 godzin, natomiast glinki przerabiane są w temperaturze pokojowej. Dalej polimer usuwa się przez ogrzewanie lub ekstrakcję rozpuszczalnikową, z pozostawieniem nanogąbek.

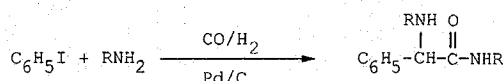
W próbach ze ściekami z przetwórstwa żywności,

a także z przemysłu farb i włókiennictwa, wypełniona gąbkami kolumna usuwała 99,9% barwnych zanieczyszczeń organicznych na jedno przejście. Szacuje się, że materiał powinien kosztować o 50% więcej niż węgiel aktywny, ale nanocząstki można wielokrotnie regenerować przez ogrzewanie, podczas gdy węgiel ulega systematycznemu utlenianiu.

## Produkty organiczne

### Podwójne karbonylowanie z wytworzeniem $\alpha$ -aminoamidów

Chemicy z Uniwersytetu w Ottawie opracowali nowy i łatwy do wykonania, jednoreaktorowy sposób wytwarzania  $\alpha$ -aminoamidów z odpowiednich halogenków arylowych [Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 779]. Wykorzystuje się w nim reakcję podwójnego karbonylowania z następną kondensacją aminy i uwodornianiem:



Jodobenzen reaguje z pierwszorzędową aminą, monotelkiem węgla, wodorem i palladem osadzonym na węglu aktywnym, w obecności trietyloaminy i sita molekularnego 4 Å. W przypadku cykloheksyloaminy otrzymano  $\alpha$ -cykloheksylo-aminoamid z wydajnością 87%. W nieobecności trietyloaminy powstaje znaczna ilość produktu pojedynczego karbonylowania. W metodzie można też stosować inne jodoareny, np. p-metoksyjodobenzen. (DR)

Chem. Eng. News 2001, 79, nr 8, 54

### Tańszy sposób otrzymywania butadienu o wysokiej czystości

W ramach zintegrowanej technologii firmy: UOP LLC (Des Plaines, Ill.) i BASF AG (Leverkusen) opracowały sposób odzyskiwania butadienu-1,3 (BD-1,3) w gatunku polimerowym z surowych strumieni węglowodorów  $\text{C}_4$ , pozwalający na zmniejszenie nakładów inwestycyjnych o ~12%, a także kosztów ruchomych. Można w nim odzyskiwać co najmniej 99% BD-1,3, a nie 95 – 97% jak w metodzie konwencjonalnej.

Normalnie, BD-1,3 oddziela się od acetylenów i innych ciężkich komponentów  $\text{C}_4$  w dwustopniowej destylacji ekstrakcyjnej. Mniejsze koszty nowej metody wynikają z wyeliminowania drugiego stadium destylacji ekstrakcyjnej. Stało się to możliwe dzięki kombinacji selektywnego procesu uwodorniania UOP-KLP

Wymieniony ośrodek badawczy oferuje również katalizatory na podstawie tlenku glinu, których koszty produkcji mogą być o 20% większe niż aktualnie stosowanych katalizatorów przemysłowych, ale za to mają one powierzchnię właściwą 500 m<sup>2</sup>/g zamiast ~200 m<sup>2</sup>/g jak obecne. (DR)

Chem. Eng. 2001, 108, nr 2, 23

(który konwertuje winyloacetylen do BD-1,3) z technologią destylacji ekstrakcyjnej BASF.

Acetyleny uwodorniane są w temp. 40 – 60°C na katalizatorze miedziowym pod takim ciśnieniem, aby utrzymać mieszaninę reakcyjną w fazie ciekłej. Następnie oddestylowuje się z niej plyn procesowy, pozostawiając niewielką ilość winylocykloheksenu oraz węglowodorów  $\text{C}_8$  i innych. Plyn procesowy kieruje się do kolumny ekstrakcyjnej, gdzie buteny i butany odbiera się u szczytu kolumny, a BD-1,3 ekstrahuje się N-metylopirolidonem. Rozpuszczalnik oddziela się w następnym etapie, po czym na drodze standardowej destylacji otrzymuje się BD-1,3 o czystości powyżej 99,5%. (DR)

Chem. Eng. 2001, 108, nr 2, 17

### Nowości surowcowe i innowacje procesowe Bayera na wystawie European Coatings Show 2001 w Norymberdze

Nowości prezentowane przez Bayera dotyczyły głównie ochrony przed korozją w budownictwie, lakiernictwa przemysłowego, łącznie z lakierami dla samochodów, surowcami do wyrobu klejów, pigmentami organicznymi o ulepszonych właściwościach reologicznych dla układów typu *high-solid*, a także nowego sposobu utwardzania radiacyjnego, z użyciem akrylanów uretanowych z wolnymi grupami NCO. Na przykładzie lakierowanych obudów z tworzyw sztucznych pokazano, jak dalece przyszłe komputery i różne podręczne urządzenia o wysokiej jakości mogą odbiegać od standardu.

Nowe surowce oraz efektywna współpraca z producentami lakierów i samochodów doprowadziły do dużego postępu w zakresie seryjnego lakierowania samochodów. Dzięki temu bliskie realizacji stało się wspólne lakierowanie metalowej karoserii i nadbudowanych do niej elementów z tworzywa sztucznego z napełniaczem, lakierem gruntowym i nawierzchniowym oraz końcowym utwardzaniem dyspersyjnym w temperaturach poniżej 100°C. (MG)

Bayer inf. (2001-0533)

## Ochrona środowiska

### Obiecujący środek gaśniczy zamiast Halonu 1301

Jodek trifluorometylu ( $\text{CF}_3\text{I}$ ) jest dobrym zamiennikiem Halonu 1301 ( $\text{CF}_3\text{Br}$ ), popularnego środka gaśniczego, którego produkcja do tego celu zakończyła się przed kilku laty ze względu na jego wysoki potencjał niszczenia ozonu (ODP) i globalnego ocieplenia (GWP).

Problem polega jednak na tym, że jak dotąd nie znaleziono zadowalającego sposobu jego wytwarzania.

F-Tech, Inc. (Tokio) sądzi, że rozwiązaniem problemu jest ciągły, jednostopniowy proces syntezy  $\text{CF}_3\text{I}$  bezpośrednio z trifluorometanu (HFC23). Przebiega on w fazie gazowej w temp. 500 – 525°C pod ciśnieniem ~100 kPa w obecności katalizatora z soli metalu alka-

licznego osadzonej na węglu aktywnym, w złożu nieruchomym. Zaletą nowego procesu – oprócz prostoty – są też niskie koszty surowców, wysoki stopień konwersji (62 – 73%) i dość duża selektywność (54 – 62%). Tymczasem w procesie konwencjonalnym stosuje się Halon 1301 oraz drogą i silnie toksyczną sól kwasu trifluorooctowego i jod. Ponadto, zachodzi przy tym konieczność zagospodarowania ubocznego produktu, ja-

kim jest  $ZnBrCl$ .

$CF_3I$  wykazał w czasie prób równoważne Halonowi 1301 działanie gaśnicze. Jest on droższy, ale firma odmówiła podania konkretnych liczb. Na razie F-Tech rozprowadza próbki produktu z instalacji pilotowej i zamierza pod koniec 2002 roku rozpocząć produkcję przemysłową w skali 30 – 50 ton rocznie. (DR)

*Chem. Eng. 2001, 108, nr 3, 17*

## PRZEMYSŁ CHEMICZNY ZA GRANICĄ

### Bromowane opóźniacze palenia – kontrowersji ciąg dalszy

Opóźniacze palenia stanowią ważne składniki współczesnych wyrobów konsumenckich – od tapicerki meblowej do telewizorów i płytek podłogowych. Zwiększają one bezpieczeństwo i chronią życie ludzkie. Nadal jednak trwa – głównie w Europie – dyskusja nt. toksyczności i bioakumulacji bromopochodnych, które stanowią jeden z największych segmentów rynku opóźniaczy palenia i popularnych dodatków do tworzyw sztucznych.

W czerwcu 2000 r. UE zaproponowała dwie dyrektywy w tej sprawie. Jedna z nich, dyrektywa WEEE (Waste Electrical and Electronic Equipment) domaga się osobnego zagospodarowania tworzyw sztucznych zawierających halogenowane związki organiczne, aby zapobiec uwalnianiu dioksyny podczas spalania. Druga, propozycja ROS (Restriction of Substances) przewiduje wycofanie do 2004 roku trzech typów polibromowanych difenylesterów (PBDEs) z wyrobów elektrycznych i elektronicznych.

Zdaniem krytyków, przedsięwzięcia takie będą nie tylko podważały bezpieczeństwo produktu, lecz także utrudniały recykling i kwestionowały związki docelowe, które nie stwarzają zagrożeń środowiskowych ani zdrowotnych. EFRA (European Flame Retardants Association, Bruksela) przewiduje, że sceptycyzm wobec związków bromowanych przeniesie się prawdopodobnie również na inne rodzaje opóźniaczy palenia, czego przemysł nie powinien lekceważyć.

Opinie UE wpłyną też przypuszczalnie na sytuację światową. Ruch „zielonych” rozszerza się poza Europę. Producenci zaczynają sobie uświadamiać, że nawet bez legislacji, wcześniej czy później opinia publiczna zażąda produktów bardziej przyjaznych środowisku i dlatego starają się oferować wyroby nadające się do stosowania nie tylko w Europie, lecz także w Azji i USA. Przykładem mogą tu być popularne od lat w Europie melaminowe opóźniacze palenia holenderskiej firmy DSM NV, których sprzedaż w Ameryce Północnej podwoiła się w ub. roku. We wrześniu 2000 r. wprowadzono tam czwarty produkt melaminowy, Melapur 200.

Firmy, zajmujące się tradycyjnie bromowanymi związkami organicznymi nadal rozszerzają swój asortyment o produkty bezhalogenowe, głównie związki boru i fosforu. Great Lakes Chemical Corp. (Lafayette,

Ind.) przejęła niedawno opóźniacze palenia Reoflam na podstawie estrów fosforanowych od FMC Corp. (Chicago). Albemarle Corp. uruchomiła w Orangeburg SC wytwórnię nowego opóźniacza fosforowego, NcendX P-30, o docelowej zdolności produkcyjnej 1,1 mln kg/r (początkowo ~5 mln kg/r). Firma podjęła też współpracę z Borax Corp. (Kalifornia) w zakresie opracowywania halogenowych i bezhalogenowych opóźniaczy palenia, a także dostawy boranów cynku na rynki azjatyckie.

Firma 3M St. Paul (Minn.) opracowała opóźniacz palenia na podstawie perfluorobutanosulfonianu potasu (PBSK) dla przezroczystego poliwęglanu. Działa on efektywnie już przy zawartości 0,08% (zamiast 8 – 10% jak związki bromowane).

#### Różnorodność związków bromu

Rozpatrywane są jednak tylko niektóre bromowane opóźniacze palenia i firmy nadal rozszerzają swój asortyment produktów bromowych. Dead Sea Bromine Group (Izrael) uruchomiła instalację do produkcji wielu milionów kg rocznie poli(pentabromobenzyl)akrylanu dla poliamidów i termoplastycznych poliestrów oraz utworzyła spółki jv ds. produkcji opóźniaczy palenia w Japonii i Chinach.

Albemarle uruchomiła w Magnolia (Ark.) wytwórnię 50 tys. t/r tetrabromobisfenolu A i podobna instalacja ma ruszyć w przyszłym roku w Jordani w ramach spółki jv z Jordan Bromine Company Ltd (Amman). W czerwcu Albemarle przejęła działalność w zakresie opóźniaczy palenia Pyro-Check od Ferro Corp. (Cleveland, Ohio) i będzie produkować we Francji bromowany polistyren.

W 1998 roku globalna wartość sprzedaży wszystkich typów opóźniaczy palenia wyniosła 2,2 mld USD. Udział poszczególnych grup przedstawiał się następująco: bromopochodne 39%, związki fosforu 24%, produkty nieorganiczne 27%, chloropochodne 6%, melamina 4%.

#### Rozprzestrzenianie się PBDEs

Niezależnie od zmieniającej się sytuacji rynkowej naukowcy kontynuują badania nad oceną opóźniaczy palenia. I tak, w lutym chemicy z Uniwersytetu Wisconsin-Madison podali, że w 1996 r. zawartość PBDEs w łososiu z Jeziora Michigan wynosiła średnio 80 ppb. Wszystkie przebadane łosisie (21 sztuk) zawierały też chemikalia na poziomie ~6 razy większym niż podany w 1999 roku dla łososia z Morza Bałtyckiego. Ryby

z Jeziora Michigan zawierają też chlorowane bifenyle (PCBs), przy czym stężenie PBDEs stanowi tylko 6% poziomu PCBs. W marcu rozpoczęto badania mające na celu określenie źródła pochodzenia PBDEs i sprawdzenie czy stężenia te rosną.

Wcześniejsze badania w Skandynawii, Europie, Kanadzie i Japonii wykazały obecność PBDEs w osadach, mięsie, tłuszczu wielorybim, powietrzu biurowym i w krwi – zwłaszcza u pracowników instalacji do recyklingu wyrobów elektronicznych. Według najnowszych danych szwedzkich, w okresie 1972 – 1997 nastąpił 50-krotny wzrost PBDEs w mleku karmiących kobiet.

Ocena ryzyka PBDEs przez UE ma być zakończona w roku bieżącym. Według BESF (Bromine Science and Environmental Forum, Bruksela) wstępne wnioski sugerują, że długołańcuchowe PBDEs, eter oktabromodifenylowy i dekabromofenyl nie wymagają podejmowania działań w kierunku zmniejszenia ryzyka. Szerokie rozpowszechnienie pentabromodifenylu w środowisku morskim skłoniło ustawodawstwo UE do wycofania go do roku 2003. Proponowana dyrektywa ROS będzie jednak zakazywała wyrobów zawierających wszystkie trzy PBDEs już od przyszłego roku.

#### Tkaniny a pożary

Consumer Product Safety Commission (Waszyngton, USA) opracowuje normę palności dla tkanin stosowanych do mebli wypoczynkowych. W nawiązaniu do raportu opublikowanego wiosną ub. roku nt. ryzyka zdrowotnego stwarzanego przez ekspozycję na opóźniacze palenia, stosowane w tkaninach tapicerskich, National Research Council of The National Academies (Waszyngton) dała „zielone światło” ośmiu opóźniaczom palenia, a dla ośmiu innych zalecono dalsze badania.

Za bezpieczne uznano: heksabromocyklodekan, tlenek dekabromodifenylu, wodorotlenek glinu, wodorotlenek magnezu, boran cynku, polifosforany amonu, kwas fosfonowy i chlorek tetrakis hydroksymetylofosfoniowy. Do dalszych badań skierowano: tri- i pentatlenek antymonu, antymoniany sodu, molibdeniany wapnia i cynku, organiczne fosfoniany i cykliczne estry fosfonianowe, tris(monochloropropyl)fosforany, tris(1,3-dichloropropyl-2)fosfonian, plastyfikatory z fosforanów aromatycznych i chlorowane parafiny. (DR)

*Chem. Eng. 2001, 108, nr 3, 51 – 53*

#### Zaniechanie produkcji biorozszczepialnego tworzywa sztucznego BAK®

Nastąpiło to z początkiem bieżącego roku, ponieważ firma Bayer nie widzi dostatecznie dużego rynku na ten produkt, ani możliwości znaczącego wzrostu zapotrzebowania w dalszej perspektywie. Biologicznie rozszczepialne tworzywa sztuczne nie pasują do strategicznego rozwoju koncernu i dlatego planuje się odsprzedanie produktu wraz z technologią jego wytwarzania i patentami.

Istotnym powodem niezadowolającej reakcji rynku jest aktualne rozporządzenie o odpadach biologicznych, które ogranicza sprzedaż syntetycznych biodegradowalnych polimerów w porównaniu z polimerami wytwarzanymi z surowców odnawialnych. Ponadto

u potencjalnych użytkowników wywołuje ono wrażenie, że biologicznie rozkładalne materiały muszą być w zasadzie robione z surowców odnawialnych. Zamyka to więc BAK-owi drogę do lukratywnych zastosowań masowych, takich jak opakowania, które umożliwiłyby podjęcie rentownej produkcji tego tworzywa.

Już w 1998 roku domagano się w Bundesracie nowelizacji dopiero co uchwalonego rozporządzenia, tak aby obie klasy tworzyw traktować jednakowo. Bayer nie widzi jednak obecnie gotowości do zmiany istniejącej uchwały ani na płaszczyźnie federalnej, ani krajowej. Przedsiębiorstwu brakuje więc, szczególnie na tle niezbędnych decyzji inwestycyjnych, ekonomicznej podstawy dla kontynuowania tego kosztownego zamierzenia inwestycyjnego. (MG)

*Bayer inf. (2001-0511)*

#### Nowe szanse Bayera na rynkach wzrostu

Firma Bayer, przejmując amerykańskiego dostawcę surowców chemicznych Sybron Chemical Inc., rozszerzyła jesienią 2000 r. portfel produktów, głównie dzięki przejściu od firmy Ruco Polymer (filii Sybrona), asortymentu poliestrowych chemikaliów specjalnych. Są one stosowane m. in. w lakierach proszkowych, elastomerach poliuretanowych, klejach i lakierach ciekłych.

Obroty firmy Ruco w 2000 roku, uzyskane z produkcji stałych poliestrów (Rucote®), polioli poliestrowych (Rucoflex®), lateksów poliuretanowych (Rucotane®), żywic (Rutones®) i utwardzaczy izocyjanianowych, wyniosły 96 mln USD. W stosunku do roku poprzedniego oznacza to wzrost o 9 mln USD, przede wszystkim dzięki zwiększeniu produkcji półproduktów do lakierów proszkowych i poliuretanowych.

W zakresie stałych żywic poliestrowych do wytwarzania lakierów proszkowych firma Ruco zajmuje w obszarze ekonomicznym krajów NAFTA jedno z wiodących miejsc ze stałą tendencją wzrostu. Wzrost ten jest podyktowany głównie koniecznością zmniejszenia emisji lotnych związków organicznych. Na przyszłość oczekuje się dalszych przyrostów, które zależą nie tylko od otwierających się obecnie możliwości nowych zastosowań w dziedzinie pierwszego lakierowania samochodów. Poza tym, ulepszone surowce i formułacje doprowadziły do obniżenia temperatury zapłonu, dzięki czemu pozwalają na lakierowanie takich wrażliwych termicznie podłoży, jak np. drewno czy tworzywo sztuczne.

Także w innych, rozrastających się obecnie dziedzinach zastosowań, jak elastomery, pokrycia warstwowe oraz substancje klejące i uszlachetniające, Ruco zajmuje pod względem ekonomicznym dobrą pozycję, a najbardziej nowoczesne urządzenia laboratoryjne pozwalają na szybkie i elastyczne opracowywanie produktów wysokiej jakości. Przedsiębiorstwo spełnia tym samym wszystkie wymagania odnośnie do dalszego rozwoju w tych dziedzinach.

Ruco Polymer posiada dwa zakłady produkcyjne w USA: w Hicksville, NY i Columbus, GA i zatrudnia ok. 150 osób. Nazwa firmowa Ruco jest skrótem nawiązującym do początków tego przedsiębiorstwa w 1929 r. pod nazwą Rubber Corporation of America. (MG)

*Bayer inf. (2001-0545)*

## Nanonauka

Dokonano przeglądu w obszarze badawczym zwanym nanotechnologią, obejmującym zastosowania komputerowe, samorzutnie zorganizowane układy chemiczne i krótko – zderzenie z biologią. Dokonano również porównania z mikrotechnologiami (obróbka mikroskrawaniem). Podano kilka przykładów z uwzględnieniem osiągnięć zespołu autora w tej dziedzinie i dziedzinach podobnych, jak np. porowata struktura krzemu, nanorurki węglowe z pojedynczymi ścianami w kształcie litery Y oraz opracowanie pellistora w kierunku „sztucznego nosa”. (MG)

Magy. Kem. *Lapja* 2001, 56, nr 5, 169

## Stymulanty kiełkowania

Przedstawiono zastosowanie stymulantów kiełkowania, wymierzone przeciwko pasożytniczym chwastom należącym do gatunku *Striga* i *Orobanche*, które powodują duże szkody w rejonach tropikalnych i subtropikalnych. Zastosowanie tych stymulantów stanowi obiecujący przykład ochrony roślin oparty na badaniach ekologicznych. W artykule podano krótką relację o odkryciu, syntezie chemicznej oraz zaawansowanych badaniach w kierunku ich zastosowania w rolnictwie. (MG)

Magy. Kem. *Lapja* 2001, 56, nr 5, 174

## Pilsum – „nowa” nazwa na liście synonimów telluru

Nowy pierwiastek został opisany najpierw w 1784/1785 r. przez Müllera, który swojemu „problematycznemu metalowi” nie nadał jednak nazwy. W 1796 r. Kirwan nazwał go sylwanitem, nawiązując do jego transylwańskiej lokalizacji. W 1798 r. Klaproth zmienił nazwę na tellurium (za łacińskim imieniem bogini Ziemi, *Tellus*). Przed nim (na początku lat 90. XVIII stulecia) ten nowy metal odkrył niezależnie Paul Kitaibel w próbkach rudy z Deutschpilsen (obecnie Nagyörzsöny, Węgry). Ostatnie badania manuskryptu *Kitaibela* ujawniły, że on również nadał temu pierwiastkowi nazwę – pilsum. (MG)

Magy. Kem. *Lapja* 2001, 56, nr 5, 179

## Wewnątrzcząsteczkowe przekazywanie informacji chiralnej

Wzbudzenie molekularnej asymetrii znajduje się w centrum badania syntezy chemicznej. Kluczowym elementem w tej materii jest przenoszenie chiralności z już istniejącego fragmentu chiralnego molekuly (lub stanu przejściowego) w jego sektorach prochiralnych. Zjawisko to badano przez odpowiednie opracowanie konformacji chiralnych w kompleksach karbonylotrifenylofosfiny z [(alkoksykarbonylo)metylo]-kobaltem. Pomiar chirooptyczne, NMR i rentgenowskie, jak i badania kwantowochemiczne wykazują, że przenoszenie informacji chiralnej następuje według inherentnie chiralnego mechanizmu zegarowego. Wyniki teoretyczne pozwalają na inżynierię nowych eksperymentów pre-

paratywnych nacełowanych na poszerzenie obserwowanych prawidłowości. Wyniki wstępnych doświadczeń z analogicznymi kompleksami benzylokobaltowymi są zgodne z tymi oczekiwaniami. (MG)

Magy. Kem. *Lapja* 2001, 56, nr 6, 215

## Nowe wyniki dotyczące kinetyki reakcji w chemii atmosfery i spalania

Najnowsze badania w chemii atmosfery doprowadziły do ustalenia najbardziej wrażliwych części atmosfery, a badania nad spalaniem przyczyniły się do opracowania przyjaznych środowisku technologii. Chlorofluorokarbony i halony okazały się niebezpieczne i obecnie ocenia się ryzyko ze strony ich surogatów. Dobry surogat musi szybko reagować z rodnikiem OH, przy czym sam związek, jak i wszystkie jego produkty rozkładu muszą być nieszkodliwe. Do substancji, które kontrolują równowagę podczerwieni na Ziemi, należą aerozole siarczanowe. Badane są kinetyczne ścieżki prowadzące od organicznych związków siarki, emitowanych przez rośliny morskie, do aerozoli.

Aktywnym polem jest mechanizm spalania paliw, takich jak wodór i węglowodory oraz dodatki do paliw jak etery, aldehydy i ketony. Opracowanie palników o małej emisji NO<sub>x</sub> wymaga badania kinetyki wysokotemperaturowych reakcji związków azotu. (MG)

Magy. Kem. *Lapja* 2000, 55, nr 8 – 9, 323

## ► dokończenie ze str. 218

Rezultaty? Podobnie jak we wcześniejszych badaniach pilotażowych, efektywność i łatwa adaptowalność metodologii Combat została potwierdzona również i u nas. Kierownictwo i pracownicy przedsiębiorstw, w których przeprowadzono badania pilotażowe, wyrażają zadowolenie, a często nawet zdziwienie tak pozytywnymi rezultatami osiąganymi w wyniku zastosowania metodologii. Nie dziwi również fakt, iż pracownicy, co nieczęsto się zdarza, reagują pozytywnie na metodologię i jej narzędzia, czują się zaangażowani i stwierdzają, że szkolenie skupiło się na ich indywidualnych potrzebach szkoleniowych związanych ze stanowiskiem pracy. Warto dodać, że również Laboratorium Procesów Technologicznych oceniło pozytywnie metodologię Combat i postanowiło wdrożyć ją do swej działalności, zarówno edukacyjnej jak i praktycznej w ramach współpracy z zainteresowanymi przedsiębiorstwami.

Wszystkich którzy chcą zapoznać się bliżej z metodologią Combat, zapraszamy do odwiedzenia internetowej strony projektu – <http://combatmultiplier.pitt.nl> lub prosimy o kontakt bezpośrednio z Laboratorium Procesów Technologicznych Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej – tel. (022) 621 01 38, fax. (022) 625 53 17, e-mail: [wiswa@ch.pw.edu.pl](mailto:wiswa@ch.pw.edu.pl)

Jacek KLJEŃSKI, Agnieszka LATOS



## Uranowy zegar gwiazdy odmierza wiek wszechświata

Pierwsze spektralne obserwacje  $^{238}\text{U}$  odległej gwiazdy pozwoliło zespołowi astronomów z Europejskiego Obserwatorium Południowego w Chile dokonać najbardziej bezpośredniej i pewnej oceny minimalnego wieku wszechświata. Na podstawie względnej zawartości  $^{232}\text{Th}$  i  $^{238}\text{U}$  w starodawnej gwiazdzie na skraju naszej galaktyki, zespół z Obserwatorium Paryskiego datuje wiek tej gwiazdy na  $1,2 \pm 3$  miliardów lat. Oznacza to, że wszechświat musi sobie liczyć co najmniej tyle samo lat. Obecne szacunki mieszczą się w zakresie od 9 do 16 mld lat. Europejscy badacze znajdują się w środku zakresu głównych spektrograficznych badań wieku gwiazd ubogich w żelazo. Znaleźli oni jedną gwiazdę nazwaną CS3 1082-001, która posiada szczególnie ostre, niezanieczyszczone linie spektralne, powstające z przemiany zarówno jonów toru, jak i uranu. Widmo zawiera wykrytą po raz pierwszy przemianę gwiazdową dla zjonizowanego uranu i 11 nowych linii przejścia dla toru. Przy okresie półtrwania 4,5 mld lat,  $^{238}\text{U}$  jest w zasadzie lepszym radioaktywnym zegarem dla datowania wieku wszechświata aniżeli stosowany dotychczas  $^{232}\text{Th}$ , którego okres półtrwania wynosi 14 miliardów lat. Posiadanie informacji na temat obu pierwiastków z tej samej gwiazdy pozwala na zmniejszenie niepewności oznaczenia wieku. Laboratoryjne i teoretyczne prace powinny dopomóc w dalszym uściśleniu dokładności oceny. (MG)

Chem. Eng. News 2001, 79, nr 7, 34

## Pomiar sił wiązania chemicznego

Naukowcy z Instytutu Fizyki Uniwersytetu w Bazylei opracowali metodę badania kleju, który wiąże molekuly. Przy użyciu mikroskopii sił atomowych (AFM) przeprowadzili eksperymenty, w których siły związane z pojedynczym wiązaniem chemicznym są wyczuwane końcówką wspornikową mikroskopu. Metoda, która mierzy słabe siły na poziomie nanoniutonów (nN), jest dostatecznie czuła, aby odróżnić atomy pierwiastka, które tkwią z jednorodnych środowiskach.

Eksperymenty wykazały zdolność skaningowych narzędzi badawczych do bezpośredniego pomiaru w skali atomowej sił, które wpływają na reaktywność chemiczną i umożliwiają wgląd w procesy tworzenia się wiązania kowalentnego.

Stosując przyrząd i próbkę schłodzoną do temperatury kilku stopni powyżej zera absolutnego naukowcy rejestrują atomowo rozszczerzone obrazy AFM powierzchni kryształu krzemu, a następnie monitorują subtelne ruchy końcówki mikroskopu w chwili, gdy pojedynczy atom krzemu u wierzchołka końcówki zbliża się dostatecznie do próbki, aby zapoczątkować tworzenie się wiązań chemicznych z wybranymi atomami krzemu.

Na drodze kombinacji eksperymentów kontrolnych,

które odróżniają siły wiązania chemicznego krótkiego zasięgu od dalekosiężnych sił elektrostatycznych i van der Waalsa z opracowaną niedawno techniką analizy danych, fizycy stwierdzają, że siła wiązania osiąga maksymalną wartość ok. 2 nN, co doskonale zgadza się z przewidywaniami teoretycznymi. (MG)

Chem. Eng. News 2001, 79, nr 14, 12

## Symbioza grzyba z sosną

Grzyb *Laccaria bicolor* likwiduje zamieszkałe w glebie insekty skoczogony i przekazuje zawarty w nich azot wschodniej białej sośnie. W zamian, sosna zaopatruje grzyb w potrzebne mu węglowodany. Taka wymiana azotu na węgiel dokonywana za pośrednictwem trzeciej strony, została odkryta przez botaników z Uniwersytetu Guelph, Ontario. Grzyb żyje w korzeniach drzewa, gdzie otrzymuje węgiel. Wykonując swoją robotę grzyb paraliżuje zdobyczcę, a następnie pochłania ją i trawi. Badając skoczogony znaczone promieniotwórczym azotem badacze stwierdzili, że azot zawarty w owadzie kończy swą wędrówkę w liściach sosny. Ponadto okazało się, że grzyb zdobywa i przenosi azot do drzewa zarówno z żywych, jak i martwych insektów z jednakową wydajnością. Wyniki pokazały, że obieg azotu odznacza się dużo większą elastycznością i wydajnością aniżeli dotychczas sądzono. Jeżeli okaże się, że zjawisko to ma charakter ogólny, to trzeba będzie zrewidować obecne poglądy na temat przepływu składników odżywczych w leśnym ekosystemie. (MG)

Chem. Eng. News 2001, 79, nr 15, 31

## Rozwiązanie zagadki obecności metanu w atmosferze Tytana

Obecność tego gazu w atmosferze Tytana, największego księżyca Saturna, była dotychczas trudna do wyjaśnienia, ponieważ według przyjętych modeli powinien on już dawno ulec fotochemicznemu rozkładowi. Badanie termodynamicznej stabilności hydratu metanu, który, jak zakładano, dysocjuje na metan i lód pod ciśnieniem 1 do 2 gigapaskali (GPa), świadczy o tym, że hydrat ten podlega odwracalnym przemianom fazowym i pozostaje stabilny aż do 10 GPa, co jest ważnym odkryciem dla zrozumienia hydratów gazowych i ewolucji Tytana. Naukowcy z Uniwersytetu w Edynburgu (Szkocja) przeprowadzili badania dyfrakcji neutronowej deuterowanego hydratu metanu i otrzymane wyniki porównali z wynikami uzyskanymi z synchrotronową rentgenowską dyfrakcją hydratu metanu ilustrującą przemiany fazowe. Indukowana ciśnieniem dysocjacja hydratu metanu w pierwotnym rdzeniu Tytana prowadziłaby to strat metanu do atmosfery, gdzie uległby on rozkładowi. Wyniki sugerują, że hydrat metanu na Tytanie mógł pozostać stabilny przez jakiś czas, tworząc w końcu bliską powierzchni warstwę, która w sposób ciągły uzupełnia atmosferyczny metan tego księżyca. (MG)

Chem. Eng. News 2001, 79, nr 15, 31