

Současný stav PCB v České republice

Zuzana Konečná

Bakalářská práce
2007

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí
akademický rok: 2006/2007

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Zuzana KONEČNÁ**
Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**
Téma práce: **Současný stav PCB v České republice**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární studii současného stavu zacházení a ukládání PCB v České republice. 2. Definujte pojmy PCB, jejich vlastnosti, zdravotní rizika, výrobu, využití, dále výskyt v prostředí – v ovzduší, půdě, vodě, potravinách, krmivech . 3. Pokuste se vyjmenovat problémy související s těmito látkami (např. vyloučení aplikací identifikovatelných PCB), možnosti dekontaminace znečištěných lokalit a také aspekty jako je legislativa, registrace PCB apod.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

Ing.Karel Véber, CSc., RNDr. František Kredl: Polychlorované bifenylly v biosféře, zejména ve vodách a některých vodních organismech. ISBN 80-200-0361-4
www.env.cz www.enviweb.cz www.recetox.muni.cz www.szpi.gov.cz

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Marie Dvořáčková, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

Datum zadání bakalářské práce:

5. února 2007

Termín odevzdání bakalářské práce:

11. června 2007

Ve Zlíně dne 1. února 2007


prof. Ing. Ignác Hoza, CSc.
děkan




doc. Ing. Jaromír Hoffmann, CSc.
ředitel ústavu

Souhlasím s tím, že s výsledky mé práce může být naloženo podle uvážení vedoucího bakalářské práce a vedoucího katedry. V případě publikace budu uvedena jako spoluautorka.

Prohlašuji, že jsem na celé bakalářské práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala.

.....

Konečná Zuzana

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce je zaměřena na problematiku polychlorovaných bifenyly v České republice. Jsou zde popsány jejich vlastnosti, výroba, využití, účinky a výskyt v životním prostředí. Je zde zmiňováno, nejen jakým způsobem se stanovují polychlorované bifenyly, ale také legislativa týkající se této problematiky, včetně limitů pro jednotlivé složky životního prostředí. Dále se tato práce zabývá současným stavem zacházení s těmito látkami, kde je popsána zejména jejich inventarizace a způsoby jejich odstraňování.

Klíčová slova: polychlorované bifenyly, PCB, dioxin, POPs

ABSTRACT

This Bachelor thesis is intended on the problems of Polychlorinated Biphenyls in the Czech Republic. There are described their characteristics, production, use, effects and distribution in the environment. It is mentioned not only in which way Polychlorinated Biphenyls are appointed, but also legislation concerning these problems, together with limits for particular elements of the environment. Then the thesis is dealing with contemporary condition of manipulating with these materials, where especially their inventories and methods of their removal are described.

Keywords: polychlorinated biphenyls, PCBs, dioxin, POPs

Ráda bych touto cestou poděkovala Ing. Marii Dvořáčkové, Ph.D. za odborné vedení, poskytnuté rady a informace, které mi umožnily vypracování této práce.

OBSAH

ÚVOD	9
1 PCB A JEJICH VLASTNOSTI	10
2 VÝROBA PCB	13
3 VYUŽITÍ PCB	15
4 ÚČINKY PCB	16
5 PCB V DATECH	17
5.1 VE SVĚTĚ.....	17
5.2 U NÁS.....	17
6 VÝSKYT PCB	19
6.1 VÝSKYT V OVZDUŠÍ.....	19
6.2 VÝSKYT VE VODĚ	20
6.2.1 Zdroje vstupů do hydrosféry	21
6.2.2 Výskyt v povrchové vodě.....	21
6.2.3 Výskyt v říčních a jezerních sedimentech a plaveninách.....	21
6.2.4 Výskyt ve vodních organismech	22
6.2.5 Výskyt v podzemní vodě.....	23
6.3 VÝSKYT V PŮDĚ	23
6.3.1 Hygienický stav půd postižených povodněmi v roce 2002	23
6.4 VÝSKYT V KALECH Z ČOV.....	24
6.5 VÝSKYT V POTRAVINÁCH A KRMIVECH	25
6.5.1 Charakteristika let 1984 – 1989	25
6.5.2 Charakteristika let 1990 – 1995	26
6.5.3 Charakteristika let 1996 – 2001	26
6.5.4 Charakteristika let 2001 a 2002.....	28
7 ANALÝZA PCB	29
8 LEGISLATIVA	30
8.1 NAKLÁDÁNÍ S PCB.....	30
8.2 STANOVENÍ PCB	30
8.3 EVIDENCE PCB	31
8.4 LEGISLATIVA A LIMITY PRO JEDNOTLIVÉ SLOŽKY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ A PRO ODPADY.....	31
8.4.1 Ovzduší	31
8.4.2 Půda.....	32
8.4.3 Voda	32
8.4.4 Potraviny	32
8.4.5 Krmiva.....	34
8.4.6 Odpady	34
8.4.7 Čistírenské kaly	35

9	SOUČASNÝ STAV ZACHÁZENÍ S PCB	36
9.1	EVIDENCE PCB	39
9.1.1	Provádění evidence	39
9.1.2	Výsledky inventarizace	40
9.2	PREVENCE VZNIKU SEKUNDÁRNÍCH ODPADŮ PŘI UŽÍVÁNÍ PCB.....	40
9.3	STARÉ ZÁTĚŽE.....	41
9.4	ODSTRAŇOVÁNÍ PCB	43
9.4.1	Souhrn technologií pro odstraňování PCB.....	43
9.4.2	Dekontaminace.....	44
9.4.3	Způsoby odstraňování PCB používané v ČR.....	45
	ZÁVĚR	48
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	50
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	52
	SEZNAM OBRÁZKŮ	53
	SEZNAM TABULEK	54

ÚVOD

Polychlorované bifenyly (PCB) patří mezi nebezpečné látky s nepříznivými účinky na životní prostředí a lidské zdraví.

PCB a výrobky, které je obsahovaly, byly široce používány v různých oborech lidských činností. Vyráběly se po dlouhou dobu a exportovaly se jako chemikálie nebo obsažené ve výrobcích téměř do všech zemí světa. Proto je považujeme za globální znečišťující látky.

Dodnes je celé území České republiky zatíženo těmito látkami, což je způsobeno jejich masivním používáním a tato skutečnost se projevuje v přítomnosti PCB ve složkách životního prostředí.

Ke kontaminaci životního prostředí a expozici lidské populace přispívá také nesprávná manipulace a likvidace těchto látek.

Nevyskytují se v biosféře v takovém množství jako např. anorganické polutanty typu oxidů dusíku a síry, ale jejich potenciální rizikové vlastnosti jsou velice významné. Proto jejich sledování v jednotlivých složkách životního prostředí je velmi důležité a nezbytné.

Dnes se již PCB nevyrábějí, nedovážejí a neuvádějí do oběhu. Emise pocházejí z používání výrobků a z odpadů s obsahem PCB.

Proto PCB patří mezi látky, které je nutno z životního prostředí odstraňovat. K tomuto odstranění slouží řada technologických metod.

K přesné bilanci výskytu PCB je vedena jejich evidence, která je pak hlavním předpokladem pro odstranění nebo dekontaminaci těchto látek.

Problematika PCB je upravena řadou legislativních předpisů, které zejména stanovují jakým způsobem se má nakládat s PCB. Mimo jiné také určují hygienické limity pro obsah PCB v různých matricích.

1 PCB A JEJICH VLASTNOSTI

Podle zákona o odpadech jsou polychlorované bifenyly definovány (v souladu se směrnicí č. 96/59/ES) jako polychlorované bifenyly, polychlorované terfenyly, monometyltetrachlordifenylmetan, monometyldichlordifenylmetan, monometyldibromdifenylmetan, veškeré směsi obsahující jednu nebo více z uvedených látek v celkové koncentraci vyšší než 50 mg.kg^{-1} . [7]

Jedná se o organické látky odvozené od bifenyly, v němž jsou dvě benzenová jádra spojená jednoduchou vazbou. Na bifenyly jsou některé atomy vodíku nahrazeny atomy chloru. Počet atomů chloru v molekule PCB může být v rozmezí 1-10. Podle tohoto počtu atomů chlóru v molekule a jejich různých poloh umístění na aromatických jádrech je teoreticky možné získat 209 kongenerů (izomerů) PCB. Avšak v průmyslově vyráběných směsích dokážeme pomocí moderních analytických metod stanovit asi 150 kongenerů. Jejich zastoupení udává charakter a použití daného výrobku na bázi PCB. [1, 7]

Jednotlivým kongenerům byla podle názvosloví IUPAC přiřazena pro snazší orientaci čísla (Tab.1).

Tab.1. Názvosloví, počet izomerů a obsah chloru v izomerních skupinách PCB [1, 7]

Strukturní vzorec	Název (-chlorbifenylyl)	Počet izomerů	Číslování dle IUPAC	% Cl	Počet izomerů identifikovaných v komerčních směsích
$C_{12}H_9Cl$	mono	3	1-3	18,79	3
$C_{12}H_8Cl_2$	di	12	4-15	31,77	12
$C_{12}H_7Cl_3$	tri	24	18-39	41,3	23
$C_{12}H_6Cl_4$	tetra	42	40-81	48,65	41
$C_{12}H_5Cl_5$	penta	46	82-127	54,3	39
$C_{12}H_4Cl_6$	hexa	42	128-169	58,93	31
$C_{12}H_3Cl_7$	hepta	24	170-193	62,77	18
$C_{12}H_2Cl_8$	okta	12	194-205	65,98	11
$C_{12}HCl_9$	nona	3	206-208	68,73	3
$C_{12}Cl_{10}$	deka	1	209	71,1	1

Polychlorované bifenyly patří do skupiny průmyslově vyráběných a dlouhodobě používaných organických látek. V prostředí se přirozeně nevyskytují. Řadí se mezi zdravotně a toxikologicky nebezpečné látky s nepříznivými účinky na živé organismy.

Podle stupně chlorace jsou polychlorované bifenyly bezbarvé nebo žlutě zbarvené, olejovité až voskovité látky. Jsou to polotěkavé až netěkavé kapaliny s teplotou varu 340-385°C. Jejich hustota závisí na stupni chlorace a s růstem obsahu chloru se hustota zvyšuje. Mají hustotu větší než voda a to přibližně 1440 kg·m⁻³. Společnou vlastností všech kongenerů je jejich nízká rozpustnost ve vodě, dobrá rozpustnost ve většině organických rozpouštědlech a v tucích. Rozpustnost ve vodě klesá s rostoucím stupněm chlorace. Například 2-chlorbifenylyl se při 20°C rozpouští v jednom litru vody 5,9 mg této látky, zatímco rozpustnost dekachlorbifenylylu za stejných podmínek je pouze 0,015 mg·l⁻¹. Rozpustnost PCB však může být výrazně ovlivňována přítomností povrchově aktivních látek, anorganických solí nebo huminovými kyselinami. [1]

PCB jsou látky s vynikajícími technickými vlastnostmi jako je fyzikální a chemická stabilita i za vysokých teplot (kolem 300°C), nehořlavost a vysoký elektrický odpor ($1 \cdot 10^{13} \omega \cdot \text{cm}$) a jsou nekorozivní. Odolávají kyselinám a alkáliím. Číslo kyselosti se pohybuje v rozmezí od 0,010 do 0,015 mg KOH·g⁻¹.

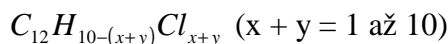
Technické směsi PCB mohou obsahovat různé příměsi, které mohou ovlivňovat jejich vlastnosti nebo účinky na živé organismy. Jedná se především o polychlorované dibenzofurany (PCDF) a dibenzodioxiny (PCDD), které jsou z toxikologického hlediska nebezpečnější než vlastní PCB. [1, 11, 14]

PCB patří do skupiny perzistentních organických polutantů (POPs) s velmi silným lipofilním charakterem, které způsobují významnou bioakumulaci. Hromadí se v tukových tkáních lidí a živočichů. Jsou velmi inertní jak biochemicky tak i vůči metabolickým přeměnám. Méně chlorované PCB (s menším počtem atomů chlóru než čtyři v molekule) jsou lépe odbouratelné biologicky – podléhají mikrobiálnímu rozkladu. [1]

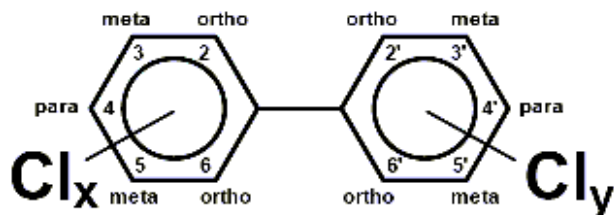
Jejich rychlost degradace také závisí na poloze chloru. PCB s atomy v para pozici jsou biodegradovány snáze. Zatímco výše chlorované deriváty jsou vůči odbourání rezistentní a v organismech se nemetabolizují. Tyto mohou být rozkládány pouze anaerobně. Zakoncentrovány v tukových tkáních se z organismu téměř nevylučují, a proto při delší expozici polychlorovanými bifenyly se v organismech stále více hromadí. V potravních

řetězcích přecházejí z jednoho organismu do druhého téměř bez nějaké změny a dostávají do vyšších článků potravních řetězců. [1, 7, 8]

Chemický vzorec:



Struktura polychlorovaných bifenylyů (Obr.1)



Obr. 1. Struktura PCB

R věty a S věty

R33 Nebezpečí kumulativních účinků.

R50/53 Vysoce toxický pro vodní organismy, může vyvolat dlouhodobé nepříznivé účinky ve vodním prostředí.

S2 Uchovávejte mimo dosah dětí.

S35 Tento materiál a jeho obal musí být zneškodněny bezpečným způsobem.

S60 Tento materiál a jeho obal musí být zneškodněny jako nebezpečný odpad.

S61 Zabraňte uvolnění do životního prostředí. [8 , 12]

Výstražné symboly nebezpečnosti (Obr. 2)

N



nebezpečný pro životní prostředí

Xi



dráždivý

Obr. 2. Výstražné symboly nebezpečnosti

2 VÝROBA PCB

Poprvé byly PCB vyráběny v roce 1929 v USA a následně v řadě států světa včetně České republiky. Dnes se již díky zjištěným nebezpečným vlastnostem PCB nevyrábí.

Polychlorované bifenyly se vyrábí přímou chlorací bifenyly. Bifenyl lze získat pyrolýzou benzenu, působením kovů na halogenbenzeny nebo zahříváním diazoniových solí s benzenem. Bifenyl je také obsažen i v černouhelném dehtu, produktech pyrolýzy ropy a v ropných frakcích. Je to látka velmi reaktivní, lze ji nitrovat, sulfonovat, halogenovat (chlorace, bromace). Významné jsou především chlorované deriváty bifenyly – polychlorované bifenyly. [1, 7]

Chlorace bifenyly se provádí při 150°C suchým chlorem v kontinuálním nebo vsádkovém zařízení za katalýzy chloridem železitým nebo železnými hoblinami. Při výrobě vzniká směs chlorovaných sloučenin, proto se produkt čistí rafinací. [1]

Po skončení chlorace se přítomný chlorovodík a zbytky katalyzátoru odstraní praním pomocí roztoku alkalického hydroxidu. Potom se provádí destilace za vakua. Při chloraci nevznikají PCB jako samostatné kongenery, ale vzniká směs obsahující množství dalších chlorovaných látek, jako jsou již zmíněné dibenzodioxiny a dibenzofurany.

V bývalém Československu byly PCB vyráběny v závodě Chemko Strážské na východním Slovensku. Celkově bylo v bývalém Československu vyrobeno přes 21 000 tun PCB, z toho necelá polovina byla vyvezena zejména do východní Evropy. Světová produkce PCB byla kolem 1,5 milionů tun. PCB se vyskytovaly pod různými obchodními názvy (Tab.2). [1, 6, 7, 10, 11, 13]

Tab. 2. Obchodní názvy a jejich výrobci [13]

OBCHODNÍ NÁZEV PROVOZNÍ KAPALINY	VÝROBCE
AROCLOR, ARUBREN, ASBESTOL, ASK, BICLOR, DIACLOR, DIAROL, DICONAL, DK, DUCANOL, DYKANOL, EEC, ELECTROPHENYL, ELEMEX, EURACEL, FENCHLOR, HYVOL, CHLOPHEN, CHLOREXTOL, CHLORINATED DIPHENYL, CHLORINOL, CHLOROBIPHENYL, INERTEEN, KANECLOR, NO-FLAMOL, PHENECOR, PYRANOL	USA
BLACOL, CLORPHEN, CLORESIL, CLOPHEN	SRN
PHENOCLOR, PYRALENE, PLASTIVAR, PYDRAUL	Francie
FLIX	Španělsko
KENECHLOR, LEROMOLL, , MAGVAR , MCS, MONTAR, NEPOLI, NOREN, SANTOTHERM, SANTOTHERN, SOLVOL, SOVOL, SOVTOL	Japonsko
CHLOROFEN, INCLOR, TARNOL, THERMINOL	Polsko
ARECLOR, FENCHLOR APIROLIO, DK, HEXOL, HIVAR, HYDELOR, HYDOL, HYDROL	Itálie
DELOR, DELORIT, DELOTHERM, HYDELOR	Československo
PYROCHLOR, PYROCLOR, SAFT-KUHL	Velká Británie
CROPHENE, DELOFET	NDR

3 VYUŽITÍ PCB

Výborné vlastnosti PCB vedly k jejich širokému uplatnění v mnoha technických oborech.

Jejich využití je možné rozdělit na použití v uzavřených a otevřených systémech.

V uzavřených systémech se PCB používaly jako chladící kapaliny v transformátorech, kondenzátorech a jiných elektrických zařízeních, kde se uplatňovaly jejich výborné izolační vlastnosti a stabilita. V menším množství se využívaly jako teplotnosná média, antikorozní hydraulické kapaliny, mazadla v uzavřených zařízeních.

Mezi otevřené systémy můžeme zařadit jejich použití jako plastifikátorů polymerů, přísada do barev, nátěrových hmot a tiskařských barev. Dále se využívaly jako rozpouštědla inkoustů, aditiva stavebních materiálů (cementů a omítek), materiály používané pro výrobu odlučovačů prachu, těsnící kapaliny, inhibitory hoření, samolepící pásy nebo balící papír. Byly obsaženy v lepidlech a tmelech. Také byly součástí prostředků na ochranu rostlin (lindanu, chlornanu, aldrinu, dieldrinu, toxofenu aj.).

Našly uplatnění také v nábytkářském průmyslu, při dekoracích interiérů a při povrchové úpravě textilu. [1, 6, 10, 13]

4 ÚČINKY PCB

Rizika spojená s přítomností PCB v prostředí byla v posledních desetiletích identifikována jako vysoce významná pro člověka a ekosystémy.

Toxicita všech kongenerů PCB není stejná. Většinu nežádoucích účinků způsobuje skupina 17 kongenerů.

PCB mění metabolismus jiných cizorodých látek i steroidů v organismu a snižují obranyschopnost organismu. Ukládají se v tukové tkáni, v játrech a mateřském mléce.

Významná je např. tuková tkáň savců, což je prvotní příčina jejich rizikovosti pro člověka.

Zvýšit toxicitu PCB mohou stopy dibenzofuranů a dibenzodioxinů.

Účinky PCB na člověka mohou mít podle Mezinárodní zdravotnické organizace (WHO) za následek onemocnění jater, poruchy krevního oběhu, únavu, prodloužení těhotenství a způsobení reprodukčních problémů. Závažnější chronické otravy byly prokázány u zvířat, z nichž nejvíce citlivé jsou ryby.

Akutní otrava polychlorovanými bifenyly je spíše výjimečná, dokazuje ji např. případ hromadné otravy JUSHO v Japonsku, kdy bylo postiženo asi 15 000 lidí. Otrava se projevila únavou, zvracením, kolikou a mírnou žloutenkou.

Častější případy onemocnění se vyskytovaly u pracovníků při výrobě PCB, které se projevily zejména kožními onemocněními, dále záněty spojivek, únavou nebo zvracením.

Polychlorované bifenyly mohou být spojeny i s rakovinou trávicího traktu včetně jater a rakovinou kůže. [1, 7, 10]

5 PCB V DATECH

5.1 Ve světě

1881 – poprvé syntetizovány polychlorované bifenyly

1929 – zahájena průmyslová výroba PCB firmou Monsanto Chemical Company v USA

1966 – PCB prokázány jako globální kontaminanty ekosystému

1968 – hromadná otrava asi 15 000 lidí kontaminovaným rýžovým olejem (tzv. YUSHO v Japonsku)

1978 – ve většině vyspělých průmyslových zemí omezeno používání PCB pouze na uzavřené systémy

1979 – asi 2000 lidí otráveno konzumací kontaminovaného rýžového oleje (tzv. Yu-Cheng otrava v Taiwanu)

1987 – v 24 zemích OECD zakázány nové aplikace PCB, řešení problémů náhrady PCB a způsobů jejich likvidace [1, 6]

5.2 U nás

1959 – zahájení výroby PCB v podniku Chemko Strážské

1981 – první požadavek na zastavení výroby v Chemku

– PCB začínají být sledovány v rámci veterinární služby

1984 – výroba PCB v Chemku Strážském definitivně zastavena (1.ledna)

– PCB zařazeny mezi podezřelé chemické karcinogeny podle směrnice ministerstva zdravotnictví (Hygienické předpisy svazek 56/1984)

1985 – ukončení výroby kondenzátorů v ZEZ Žamberk

– rozšíření kontroly PCB v mléce a výrobcích pro kojeneckou a dětskou výživu

1986 – ukončení výroby a distribuce nátěrových hmot obsahujících PCB v podniku Barvy a laky Praha

– únik topného oleje Delotherm v Rožmitálu pod Tremšínem (kontaminace spodních a povrchových vod v celé lokalitě: Skalice-Orlík)

1987 – zaznamenány první nálezy PCB v mléce a mase krav z JZD Liblice na Mělnicku

– celostátní kontrola finálních výrobků mlékárenského průmyslu – vydán příkaz ministerstva zemědělství a výživy k ochraně potravin a krmiv před PCB

1988 – celostátní inventarizace materiálů, zařízení, nespotřebovaných nátěrových hmot a odpadů obsahujících PCB

1989 – zastavení výroby ostatních produktů na bázi PCB

1990 – snížení maximálního přípustného limitu PCB pro mléko, mléčné výrobky, máslo, vepřové a hovězí maso

1996 – aktualizace hygienických předpisů [1, 6]

6 VÝSKYT PCB

Vzhledem k širokému použití polychlorovaných bifenyly a lokalizaci jejich výroby na východní Slovensko patří Česká republika a Slovensko mezi země s největší zátěží PCB v Evropě.

V minulosti se nevědělo o nebezpečných vlastnostech PCB, proto také nebyla zavedena důležitá ochranná opatření proti jejich pronikání do životního prostředí. Nebylo vyřešeno jejich ukládání, zneškodňování ani opatření proti únikům z výrobních technologií, tím se zvyšovala jejich přítomnost v prostředí a potravních řetězcích. I po ukončení výroby PCB se dostávají do prostředí např. z barev a omítek s obsahem PCB, spalováním průmyslových a komunálních odpadů, ze skládek odpadů obsahujícími PCB. Velké množství PCB se může uvolňovat při požárech a únicích z uzavřených systémů- transformátorů a kondenzátorů a také při likvidaci náplně nebo přechodu na náplně bez PCB. Tímto dochází k šíření PCB půdou, podzemními a povrchovými vodami i ovzduším. [1, 6]

6.1 Výskyt v ovzduší

Polychlorované bifenyly jsou schopny se z kontaminovaných půd, vod či jiných materiálů mírně odpařovat a znovu se sorbovat na půdu a vegetaci.

Hlavní zdroje kontaminace ovzduší polychlorovanými bifenyly představují následující děje:

- odpary PCB ze starších otevřených systémů (aplikované barvy, nátěry, ochrana dřeva, změkčovadla, teplotnosné kapaliny atd.)
- odpary z provozovaných, likvidovaných či skládkovaných transformátorů, kondenzátorů, hydraulických systémů a zařízení obsahujících vysoké objemy PCB (v ČSFR to bylo v roce 1990 okolo 10 500 tun)
- odpary PCB ze skládek a odpaliny ze spaloven komunálního odpadu
- odpary PCB z venkovního prostředí (z otevřených ploch), jako je například při použití odpadových olejů kontaminovaných PCB v dopravě
- odpary ze skládkovaných odpadů, které byly uskladněny jako suché deponie průmyslových odpadů [6]

Ministerstvo životního prostředí (MŽP) zajišťuje podle zákona o ovzduší provoz sítě stanic měřících znečištění ovzduší. Tuto činnost pro MŽP vykonává Český hydrometeorologický ústav (ČHMÚ).

Mimo měření prováděná ČHMÚ je MŽP rovněž zadavatelem grantů v programu Vědy a výzkumu (tzv. Projekty VaV), zkoumající kontaminace jednotlivých složek životního prostředí látkami typu POPs.

Od roku 1988 realizuje ČHMÚ Praha ve spolupráci s výzkumným centrem RECETOX – TOCOEN & Associates monitoring POPs na regionální pozadřové observatoři ČHMÚ v Košetcích.

V letech 1996 – 2002 byly měřeny koncentrace PCB ve volném ovzduší. Tyto koncentrace měly v uvedeném období klesající charakter.

Od roku 1985 jsou POPs měřeny v rámci projektu TOCOEN v mokré atmosférické depozici. Od roku 1988 je toto měření součástí pozadřového monitoringu na observatoři v Košetcích. Je analyzována každá srážková událost za uvedené období. [6]

6.2 Výskyt ve vodě

Polychlorované bifenylly patří k nejrozšířenějšímu znečištění hydrosféry. Mohou se vyskytovat v různých složkách vodního prostředí – ve vodě, planktonu, rybách, měkkýších, mořských savcích a ptácích, a také v produktech z nich vyráběných. Ve vodě se PCB sorbují na sedimenty, a to zejména na ty, které obsahují větší množství organické hmoty, tedy bahenní sedimenty. Odtud jsou řasami a planktonem akumulovány a přenášeny do potravních řetězců. Snadná sorpce na pevné materiály a velmi nízká rozpustnost ve vodě omezuje jejich pronikání do podzemních vod. [1]

ČHMÚ zabezpečuje monitoring jakosti vody ve státních monitorovacích sítích povrchových a podzemních vod. Sledování polychlorovaných bifenylů ve formě Deloru 103 a 106 bylo zahájeno v roce 1990. Od roku 2000 jsou PCB sledovány také v sedimentech a plaveninách. [1, 6]

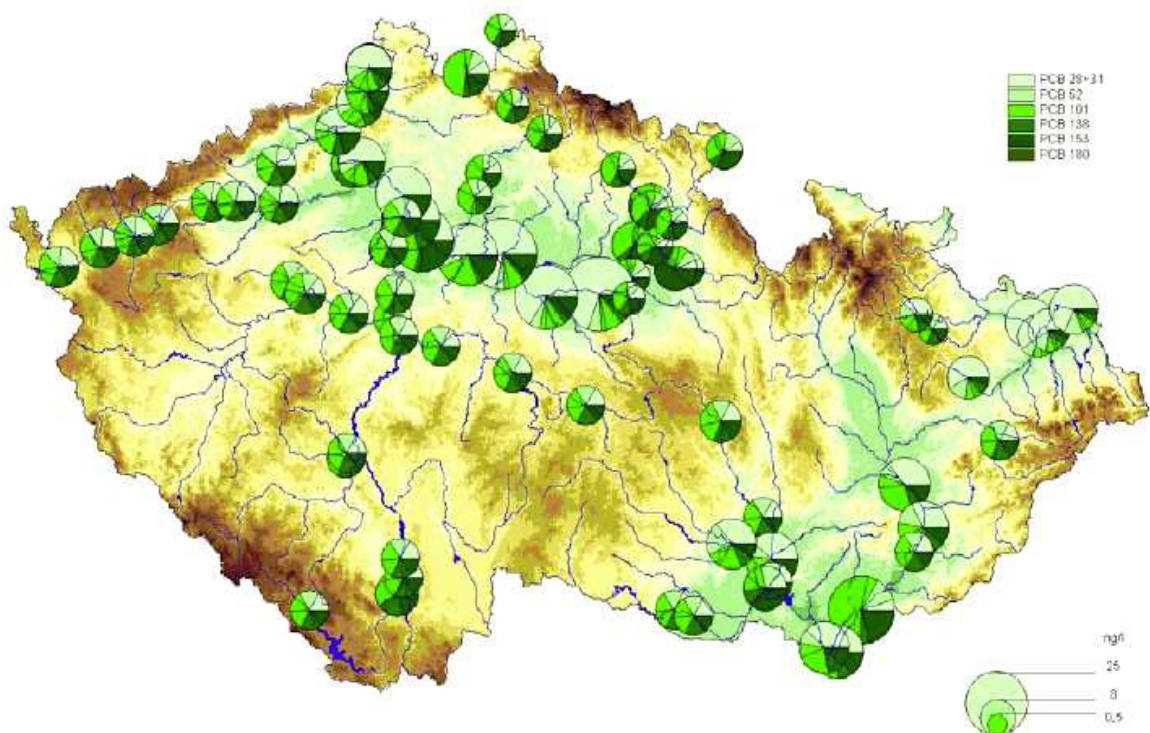
6.2.1 Zdroje vstupů do hydrosféry

Za primární zdroje PCB je nutno považovat legální a nelegální skládky, do nichž se dostaly odpady obsahující PCB, a také některé výpustě odpadních vod.

Za sekundární zdroje kontaminace je možno považovat kontaminované půdy, sedimenty, kaly z čistíren odpadních vod, ale také suchou i mokrou atmosférickou depozici. [6]

6.2.2 Výskyt v povrchové vodě

Hodnoty koncentrací PCB v povrchových vodách se většinou pohybují v řádu desetin až jednotek ng.l^{-1} a významně se neliší v jednotlivých povodích. Výskyt PCB v povrchových vodách podle databáze Státního sledování jakosti vod ČHMÚ je zobrazen na následujícím obrázku (Obr. 3). [6]



Obr. 3. Absolutní zastoupení průměrných ročních koncentrací PCB ve vodě s jejich poměrným zastoupením v roce 2001 [6]

6.2.3 Výskyt v říčních a jezerních sedimentech a plaveninách

Zjištěním pozitivních nálezů PCB v sedimentech šumavských jezer se potvrdilo, že ke kontaminaci hydrosféry polychlorovanými bifenyly může cestou atmosférické depozice docházet i v lokalitách, které jsou lidskou činností málo zasažené.

V rámci projektu Labe bylo v období 1991 – 92 analyzováno 84 vzorků sedimentů odebraných v Labi a jeho přítocích na obsah polychlorovaných bifenyly. Koncentrační nálezy PCB většinou nepřesáhly 200 ng.g^{-1} , řada lokalit však měla nálezy i výrazně vyšší. Maximální hodnota zhruba $16\,000 \text{ ng.g}^{-1}$ byla zjištěna v profilu Labe – Klavary.

Koncentrační nálezy PCB v sedimentech a plaveninách v pozdějších letech se pohybují většinou v řádu jednotek až stovek ng.g^{-1} . Na obrázku (Obr. 3) je znázorněn průběh koncentrace PCB v sedimentech v podélném profilu Labe. Je zřejmý nárůst v oblasti Pardubic (možný vliv Synthesie Pardubice). Po soutoku s Vltavou, která není PCB tolik zatížena, dochází v Labi k poklesu koncentrace PCB, ale vlivem dalších zdrojů (např. Papírny Štětí) koncentrace opět vzrůstá.

Dále se sledovala kontaminace sedimentů usazených po povodni v srpnu 2002.

Pozornost pak byla směřována na vliv chemického závodu Spolana Neratovice, který byl povodní významně zasažen a v jeho areálu se některé ze sledovaných látek v minulosti vyráběly nebo vznikaly jako vedlejší produkty. Spolana Neratovice leží jen několik kilometrů nad profilem Labe – Obříství.

Nalezené koncentrace byly nízké, v řadě případů pod mezí stanovitelnosti nebo se k ní blížily. Zjištěný stav zhruba odpovídal situaci před povodní v srpnu 2002. [6]

6.2.4 Výskyt ve vodních organismech

Zejména se sleduje obsah PCB v tkáních ryb. Rozsáhlé měření provedly laboratoře VÚRH Vodňany v letech 1988 – 1995. Cíleně byly sledovány např. lokality Orlík a Kamýk na Vltavě (sledování dopadu havárie v obalovně silniční drti v Rožmitálu pod Třemšínem v r.1986) a oblast Labe – Opatovice (v rámci Projektu Labe). Ve všech sledovaných lokalitách se prokázaly velmi rozdílné koncentrace PCB mezi jednotlivými druhy ryb v rozmezí od desítek až po tisíce ng.g^{-1} tkáně. Vyšší nálezy koncentrace PCB souvisely s vyšším obsahem tuku v daném vzorku rybí tkáně. Ve většině případů byly naměřené hodnoty pod hygienickým limitem 500 ng.g^{-1} , ale v tkáních několika jedinců (cejn velký, cejnek malý, sumec velký, parma obecná, štika obecná, bolen dravý a úhoř říční) byl tento limit překročen výrazně. [6]

6.2.5 Výskyt v podzemní vodě

Koncentrace PCB v podzemních vodách se sledují v rámci Státního sledování jakosti vod. Vzhledem k tomu, že PCB jsou ve vodě velmi málo rozpustné a naopak se velmi ochotně sorbují na pevné materiály, jejich pronikání do podzemních vod je omezené. V žádném z uvedených měření nebyly zjištěny nálezy nad mezí stanovitelnosti. [6]

6.3 Výskyt v půdě

V půdě probíhá pomalá biodegradace PCB, zejména výšechlorovaných PCB. Jejich transport z půdy do vyšších rostlin je téměř zanedbatelný. [1]

Zjišťování obsahu PCB v zemědělských půdách je prováděno od roku 1992.

Nejdříve se uváděla suma tří kongenerů PCB (138, 153, 180). V roce 1998 k nim přibýly další tři kongenery (28, 52, 101). [1, 6]

Tab. 3. Obsah PCB v souboru pozorovacích ploch na orné půdě v letech 1995-2002 [6]

	Σ PCB - ornice	Σ PCB - podorničí
Limitní hodnota dle Vyhlášky 13/1994 Sb.	10 ug.kg ⁻¹	10 ug.kg ⁻¹
Počet vzorků celkem	280	274
Počet nadlimitních vzorků	25	13
Procento nadlimitních vzorků	8,9 %	4,7 %

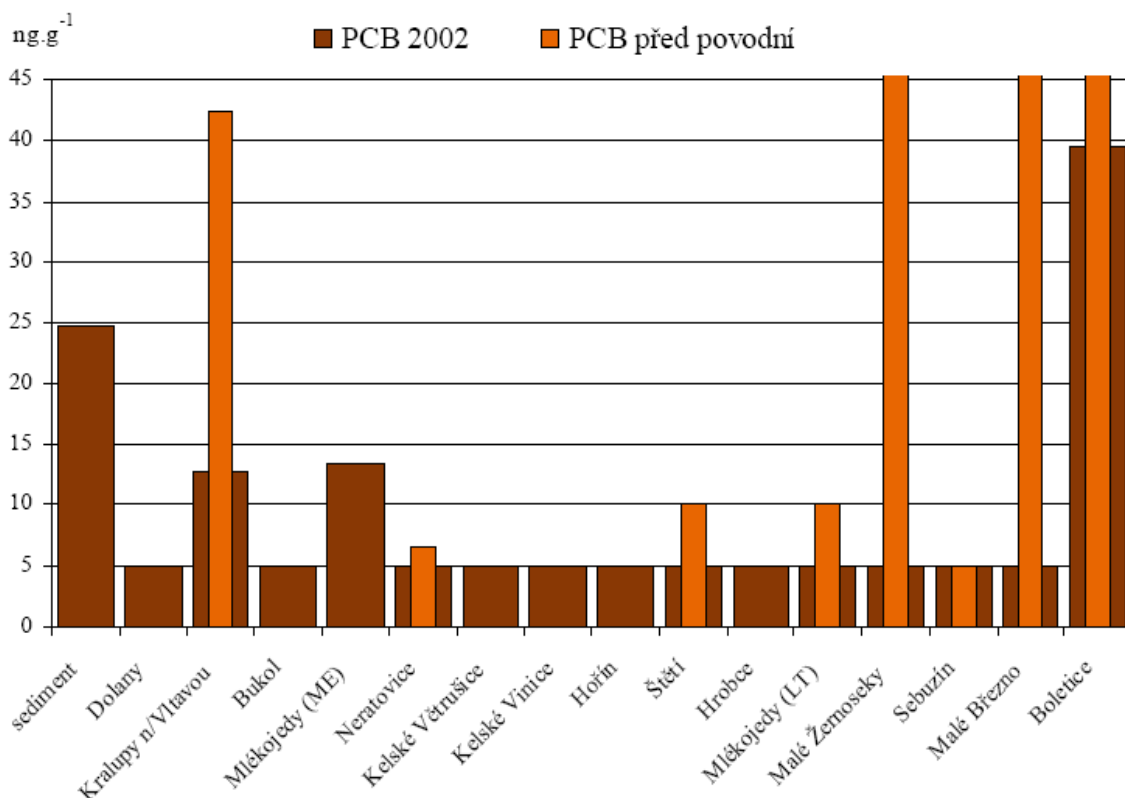
Od roku 1995 bylo stanovení PCB provedeno v 554 vzorcích, z nichž limitní hodnotu překračuje 8,9% vzorků ornice a 4,7% vzorků podorničí.

U některých ploch byl naměřen pokles nalezených koncentrací PCB, u jiných kolísání. Tyto průběhy mohly být ovlivněny kultivačními zásahy na zemědělské půdě.

Výrazný pokles obsahů PCB v půdě nelze očekávat z důvodu širokého poměru níže- a výšechlorovaných PCB. [6]

6.3.1 Hygienický stav půd postižených povodněmi v roce 2002

Byl naměřen postupný pokles koncentrací PCB v půdě. Zátěž sumou 6 kongenerů PCB po srpnových povodních byla tedy na sledovaných lokalitách bezvýznamná. Situace je znázorněna na následujícím obrázku (Obr. 4). [6]



Obr. 4. Koncentrace PCB na sledovaných lokalitách před a po povodních [6]

6.4 Výskyt v kalech z ČOV

Ve vyhlášce č. 382/2001 Sb. o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě je stanovena mezní hodnota koncentrace sumy 6 kongenerů PCB v kalech omezující jejich použití v zemědělství ($0,6 \text{ ug.PCB.g}^{-1}$).

Obsah PCB v čistírenských kalech byl v České republice sledován již počátkem 80. let, kdy právě v roce 1980 byly nálezy alarmující (průměr $1,027 \text{ ug.g}^{-1}$, maximum $2,6 \text{ ug.g}^{-1}$). V letech 1984 a 1986 byly nálezy nižší, maximální hodnoty však zůstávaly nad úrovní 1 ug.g^{-1} .

Limitní hodnotu překročily v roce 2001 tři vzorky, což je 8% z celkového množství analyzovaných vzorků.

V roce 2004 dva vzorky překročily limitní hodnotu, což je zhruba 6% z celkového množství odebraných vzorků. [6, 11]

6.5 Výskyt v potravinách a krmivech

Význam sledování obsahu PCB v krmivech vyplývá ze skutečnosti, že 90% dioxinů v člověku pochází z potravy. Snížení obsahu těchto látek v krmivech je tedy rozhodující pro celkové snížení zátěže populace. [6]

V Ústředním kontrolním a zkušebním ústavu zemědělském (ÚKZÚZ) byl proveden průzkum obsahu PCB v surovinách, které jsou z hlediska možné kontaminace nejčastěji sledovány (masokostní a rybí moučka).

Obsahy PCB v analyzovaných rybích moučkách byly o více než 50% vyšší než obsahy v masokostních moučkách. [12]

Byly nalezeny bodové výskyty zvýšených obsahů PCB v rostlinách, ale nebyly překročeny legislativní normy. Existuje vysoká závislost obsahů PCB v rostlinách na atmosférické depozici, popř. dalších vstupech do rostlin mimokořenovým příjmem. Přenos PCB z půd do rostlin se zde ukázal jako bezvýznamný. [6]

Zdrojem kontaminace polychlorovanými bifenyly jsou odpadní vody různých průmyslových výroby, splaveniny kontaminované půdy do vody po silných deštích, vyplavení různých látek s obsahem PCB ze skládek komunálního odpadu aj. [6]

Prakticky ve všech případech kontaminovaných chovů skotu a prasat bylo prokázáno, že zdrojem kontaminace byly nátěrové hmoty, izolační hmoty, hydraulické kapaliny a ostatní technické suroviny s obsahem PCB, které přišly do styku s krmivem nebo i přímo do kontaktu se zvířetem (barvy na krmných žlabech a hrazení). [6, 12, 14]

6.5.1 Charakteristika let 1984 – 1989

V roce 1984 byly v naší šunce exportované do USA zjištěny vysoké hladiny PCB, překračující limity USA. Tento případ nastartoval zvýšený zájem státního veterinárního dozoru na zjišťování kontaminace živočišných produktů a krmiv PCB. Průměrné hodnoty obsahu PCB v hovězím mase, mléce a rybách v tomto období vykazovaly značný stupeň kontaminace.

Toto období bylo charakteristické četnými průmyslovými haváriemi.

V roce 1986 byla navržena nejvyšší přípustná koncentrace PCB v rybách 1 ug.g^{-1} svaloviny. Sledování PCB je zde významné jak z hlediska chovu ryb, tak i z hlediska zdravotní nezávadnosti rybího masa.

Vysoké nálezy PCB v rybách byly nalezeny v tomto období po úniku Deloru 103 z obalovny živičných drtí v Rožmitálu pod Třemšínem do říčky Vlčavy a dále do řeky Skalice. Kontaminace se dostala až do Orlické přehrady. [6]

6.5.2 Charakteristika let 1990 – 1995

Při odstraňování primárních zdrojů kontaminace hospodářských zvířat PCB, vyřazením kontaminovaných krmiv a kontaminovaných zvířat z produkce surovin živočišného původu došlo postupně k poklesu nadlimitních nálezů a ke snížení průměrného obsahu PCB v surovinách a potravinách živočišného původu. Situace se výrazně zlepšila ve srovnání s obdobími před pěti nebo deseti lety.

Kontaminace krmiv, surovin a potravin živočišného původu přestávala být postupně problémem plošné kontaminace a nabývala charakter pouze lokálních (havarijních) situací většinou po nedůsledném odstranění materiálů s obsahem PCB.

Ve značné míře byla zjišťována kontaminace PCB u sladkovodních ryb a také v mase volně žijících druhů lovné zvěře (zvěřině). Situace byla řešena pouze ve formě informování veřejnosti o stavu kontaminace ryb v některých lokalitách a v případě zvěřiny byli nadlimitně kontaminovaní jedinci vyřazováni ze spotřeby člověka.

Výrazná kontaminace byla zjištěna také ve svalovině a orgánech dravých ptáků. Kumulace vysokého množství těchto látek v těle dravců souvisí s jejich postavením na vrcholu potravní pyramidy (predátoři).

Bylo prováděno vyšetřování vod používaných k napájení hospodářských zvířat. Neprokázalo se překročení limitu. [6]

6.5.3 Charakteristika let 1996 – 2001

Podstatné pro toto období bylo vydání celé řady zásadních zákonů a vyhlášek.

Období od roku 1996 lze charakterizovat pokračujícím poklesem počtu nadlimitních vzorků a snížením počtu havarijních případů masivní kontaminace. Stále však přetrvávaly výjimky zvýšených hodnot PCB v mase lovné zvěře a ryb. [6]

V roce 1997 byly některé oblasti zvláště na Moravě postiženy velkými záplavami. Na mnoha místech došlo i k vyplavení organochlorových látek ze skládek a různých deponií technických materiálů z průmyslových podniků do vodotečí a na zemědělsky obhospodařovanou půdu. Toto se např. projevilo v kontaminaci obilovin a krmných směsí a následně ve zjištění vysokého obsahu PCB na farmě prasat a býků v okrese Olomouc v roce 1999. [6]

Zvýšená státní kontrola nad zdravotní nezávadností krmiv a potravin vyplynula díky tzv. dioxinovému skandálu v Belgii roku 1999, kde došlo prostřednictvím kontaminovaného krmiva k postupu těchto látek do potravního řetězce. Proto bylo od roku 2000 zahájeno vyšetřování dioxinů v čerstvém másle, mase kaprů a v kafilerním tuku. [12]

Kontaminace samotnými dioxiny je ojedinělá a většinou je způsobena primární kontaminací PCB, které se částečně přeměňují na dioxiny.

Státní zemědělská a potravinářská inspekce (SZPI) dlouhodobě sleduje přítomnost PCB v mléku a mléčných výrobcích.

V rámci monitoringu SZPI bylo analyzováno 105 vzorků mléčných výrobků. Výsledky od roku 1989 jsou uvedeny na následujícím obrázku (Obr. 5). Z obrázku je zřejmá klesající tendence výskytu PCB. [12]



Obr. 5. Obsah PCB v mléčných výrobcích v letech 1989 až 1998 [12]

6.5.4 Charakteristika let 2001 a 2002

Nevyhovující vzorky byly v letech 2001 a 2002 zaznamenány pouze u potravin rostlinného původu, přesto hodnota vyjadřující procentický podíl nevyhovujících vzorků je ve srovnání s předchozími roky výrazně nižší.

U potravin živočišného původu nebyl v roce 2001 zaznamenán jediný nevyhovující vzorek a v roce 2002 byla zjištěna nejnižší hodnota vyjadřující procentický podíl nevyhovujících vzorků za sledované období od roku 1992 do roku 2002.

V roce 2001 byly zjištěné průměrné hodnoty PCB (vyjádřené jako suma kongenerů) v mléce a másle řádově 100 násobně nižší než je hygienický limit.

Pokud jde o rok 2002, byl procentický podíl pozitivních nálezů kongenerů PCB v másle, mléku a sýrech poměrně vysoký. Průměrné hodnoty vyjádřené jako suma kongenerů PCB se nacházely hodně pod hygienickým limitem. [6]

7 ANALÝZA PCB

Při stanovení obsahu PCB v libovolné matrici (oleje, voda, pevné vzorky sedimentů nebo zemin, atd.) je nutné mít na zřeteli, že pojem PCB je složitou směsí kongenerů (izomerů), nelze jej tedy považovat za chemické individuum. Proto stanovení celkové koncentrace PCB je značně složité. V reálných vzorcích kontaminovaných PCB můžeme prokázat až 150 kongenerů a součtem jejich koncentrací tak stanovit celkový obsah PCB v dané matrici. Tento způsob stanovení je však velmi obtížný, pracný a finančně náročný, proto jej lze provádět pouze ve velmi omezeném počtu špičkově vybavených laboratoří. [4]

Proto se přistoupilo k jednodušším a levnějším způsobům stanovení PCB, které jsou založeny na stanovení pouze několika vybraných kongenerů PCB.

Základem stanovení je výběr šesti kongenerů PCB (28, 52, 101, 138, 153 a 180), z nichž každý zastupuje určitou skupinu kongenerů podle míry jejich chlorace a většinou v ní bývá dominantní. Někdy je tento výčet kongenerů dále rozšiřován o další kongenery, např. PCB 118 nebo 194. Konečný výsledek se pak získá násobením empirickým faktorem 5. [4]

Výpočtem celkového obsahu PCB metodou A a B se zabývá norma ČSN EN 12766-2:

Metoda A stanovuje, že celkový obsah PCB je součet všech kongenerů, které se měřitelně podílejí na celkovém obsahu PCB.

Metoda B stanovuje, že celkový obsah se rovná pětinašobku sumy šesti kongenerů PCB: 28, 52, 101, 138, 153 a 180. [4]

V projektech vědy a výzkumu (VaV) výzkumného ústavu vodohospodářského (VÚV) T.G.M. byla navržena metoda stanovení celkového obsahu PCB na základě přesně definovaného a rozsáhlého výběru kongenerů (40 kongenerů PCB), který by tvořil významnou většinu z celkového obsahu PCB v reálných vzorcích.

Výsledky jsou stabilnější než u metody stanovení pětinašobku sumy šesti kongenerů a jsou nezávislé na matrici vzorku. [4]

8 LEGISLATIVA

Problematikou PCB se zabývá mnoho právních předpisů, týkající se nejen jednotlivých složek životního prostředí a odpadů ale i zemědělské problematiky a dalších oblastí.

8.1 Nakládání s PCB

Nakládáním s PCB se zabývá Zákon o odpadech č.185/2001 Sb. a na něj navazující Vyhláška MŽP č. 384/2001 Sb. o nakládání s PCB.

Zákon i vyhláška odrážejí legislativní pohled na problematiku PCB v Evropské unii, kde je tato problematika upravena Směrnicí Rady 96/59/ES z r.1996. [11]

Metodický pokyn pro shromažďování a skladování zařízení, kapalin a provozních náplní s obsahem PCB a pro dekontaminaci zařízení s obsahem PCB

- účelem metodického pokynu je upřesnění postupů nakládání se zařízeními obsahujícími PCB resp. s provozními náplněmi těchto zařízení, včetně zařízení a jejich provozních náplní, která se stala odpadem
- předmětem jsou veškerá zařízení obsahující kapaliny/provozní náplně s obsahem PCB (kapalinou/provozní náplní s obsahem PCB se rozumí kapalina obsahující jednu nebo více těchto látek v celkové koncentraci větší než 50 mg.kg^{-1})
- upřesňuje pravidla shromažďování a skladování jakýchkoli zařízení, kapalin a provozních náplní splňujících kritérium pro PCB a obsahu PCB
- nedílnou přílohou tohoto pokynu je Technologický předpis pro dekontaminaci zařízení (transformátorů) s obsahem PCB metodou několikanásobné výměny provozní kapaliny
- obsahuje také obecné zásady ochrany životního prostředí a ochrany zdraví při nakládání s PCB

8.2 Stanovení PCB

Stanovením celkové koncentrace PCB se zabývá Zákon č.185/2001 Sb. a Vyhláška MŽP č. 384/2001 Sb. o nakládání s PCB.

Ve vyhlášce jsou uvedeny analytické metody pro stanovení PCB, z nichž normy ČSN EN 12766-1 a ČSN EN 12766-2 přesně definují způsob stanovení celkové koncentrace PCB v ropných látkách a použitých olejích:

- ČSN EN 12766-1 „Ropné výrobky a použité oleje – Stanovení PCB a příbuzných produktů – Část 1: Separace a stanovení vybraných PCB kongenerů plynovou chromatografií (GC) použitím detektoru elektronového záchytu (ECD)“
- ČSN EN 12766-2 „Ropné výrobky a použité oleje – Stanovení PCB a příbuzných produktů – Část 2: Výpočet obsahu PCB“ [3, 11]

8.3 Evidence PCB

Zařízení s obsahem náplně větším než 5 litrů PCB (tedy kapaliny obsahující více než 50 mg.kg⁻¹) a PCB jsou evidovány podle zákona o odpadech, podrobnosti jsou uvedeny ve Vyhlášce MŽP č. 384/2001 Sb. o nakládání s PCB.

Evidence odpadů se provádí podle zákona o odpadech, podrobnosti jsou uvedeny ve Vyhlášce MŽP č. 383/ 2001 Sb. o podrobnostech nakládání s odpady.

Odpady jsou evidovány podle katalogových čísel uvedených ve Vyhlášce MŽP č. 503/2004 Sb., kterou se stanoví Katalog odpadů. [3]

8.4 Legislativa a limity pro jednotlivé složky životního prostředí a pro odpady

8.4.1 Ovzduší

Problematika týkající se ovzduší je uvedena v Zákoně č. 86/2002 Sb. o ochraně ovzduší.

Obecný emisní limit pro PCB je stanoven ve Vyhlášce MŽP č. 356/2002 Sb. následovně: Při eventuálním výskytu emisí nesmí být překročena celková hmotnostní koncentrace těchto znečišťujících látek 0,2 mg TEQ.m⁻³ po přepočtu na standardní stavové podmínky.

V Nařízení vlády č. 178/2001 Sb., kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví zaměstnanců při práci jsou uvedeny tyto hygienické limity pro koncentrace PCB v ovzduší pracovišť :

PEL: 0,5 mg.m⁻³, NPK – P: 1 mg.m⁻³. [6]

8.4.2 Půda

Vyhláška MŽP č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu stanovuje maximální přípustné hodnoty (MPH) pro PCB v zemědělských půdách: 0,01 mg.kg⁻¹ sušiny.

Pro zeminy jsou podle Metodického pokynu MŽP (Věstník MŽP 3/1996), kterým se stanovují kritéria znečištění zemin a podzemní vody, určeny limity pro PCB v mg.kg⁻¹ sušiny: A = 0,02, B = 2,5, C (obyt.) = 5, C (rekr.) = 10 a C (prům.) = 30 a C (všestr.) = 1. Stanovují se pro sumu sedmi kongenerů PCB (28, 52, 101, 118, 138, 153, 180). [6]

8.4.3 Voda

Limit pro přípustné znečištění povrchových vod je uveden v Nařízení vlády č. 61/2003 Sb. s hodnotou 0,012 ug.l⁻¹. Platí pro sumu šesti kongenerů PCB (28, 52, 101, 138, 153 a 180). Limity pro podzemní vodu podle Metodického pokynu MŽP (Věstník MŽP 3/1996) pro PCB v ug.l⁻¹: A = 0,01, B = 0,25, C = 1. Stanovují se pro sumu sedmi kongenerů PCB (28, 52, 101, 118, 138, 153, 180). [6]

8.4.4 Potraviny

Ve Vyhlášce č. 275/2004 Sb. je určen limit pro obsah PCB v balených vodách na 0,001 ug.l⁻¹. Stanovuje se pro sumu kongenerů PCB (28, 52, 101, 118, 138, 153, 180).

Problematiku chemických požadavků na zdravotní nezávadnost potravin upravuje vyhláška Ministerstva zdravotnictví č. 53/2002 Sb. Limity platné pro sumu sedmi kongenerů PCB (28, 52, 101, 118, 138, 153, 180) dle této vyhlášky jsou uvedeny v následující tabulce (Tab. 4). [6, 14]

Tab. 4. Hygienické limity pro PCB v potravinách (Vyhláška č. 275/2004 Sb.)

Potravina	NPM (mg.kg ⁻¹) (pozn. 5)	PM (mg.kg ⁻¹) (pozn. 6)	SM (mg.kg ⁻¹) (pozn. 7)
mléko a mléčné výrobky	0,1 (pozn.2,3)		0,05 (pozn.2,3)
maso hovězí a masné výrobky	0,2 (pozn.2,3)		0,15 (pozn.2,3)
maso vepřové a masné výrobky	0,2 (pozn.2,3)		
játra hovězí		0,7 (pozn.2,3)	

Potravina	NPM (mg.kg ⁻¹) (pozn. 5)	PM (mg.kg ⁻¹) (pozn. 6)	SM (mg.kg ⁻¹) (pozn. 7)
játra vepřová		0,5 (pozn.2,3)	
lůj hovězí	0,7 (pozn.2,3)		
sádlo vepřové	0,5 (pozn.2,3)		
drůbež		0,5 (pozn.2,3)	
drůbeží maso a drůbeží výrobky	0,2 (pozn.2,3)		
játra drůbeží		0,5 (pozn.2,3)	
vejce, vaječné výrobky	0,2 (pozn.2,3)		
ryby mořské (pozn.1)	1,0 (pozn.3)		
ryby mořské dravé (pozn.1)	3,0 (pozn.3)		
ryby sladkovodní dravé (pozn.1)	2,0 (pozn.3)		
rybí výrobky	2,0 (pozn.2,3)		
játra rybí (tresčí)	5,0 (pozn.2,3)		
zvěřina (pozn.1)	2,0 (pozn.3)		
zajíci (pozn.1)	1,0 (pozn.3)		
potraviny obecně A (pozn. 4)		0,5 (pozn.3)	
potraviny obecně B (pozn. 4)	2,0 (pozn.3)		

Poznámka :

1 - jedlý podíl

2 - vztaženo na tuk

3 - hodnoty představují sumu kongenerů 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180

4 - zařazení potravin, které nejsou speciálně vyjmenovány, do skupin A a B obsahuje příloha č. 2 Vyhlášky č. 53/2002 Sb.

5 - NPM - nejvyšší přípustné množství (při jeho překročení je potravina vyloučena z oběhu)

6 - PM - podmínky pro naložení s potravinou přesahující přípustné množství jsou specifikovány ve Vyhlášce č. 53/2002 Sb.

7 - SM - speciální množství, limit pro potraviny určené pro zvláštní výživu, při překročení limitu nelze potravinu pro tento účel použít

8.4.5 Krmiva

Limity PCB pro krmiva jsou stanoveny ve Vyhlášce Ministerstva zemědělství (MZe)

č. 451/2000 Sb., kterou se provádí Zákon MZe č. 91/1996 o krmivech. [6, 14]

8.4.6 Odpady

Problematikou odpadů se zabývají zejména tyto legislativní předpisy:

- Zákon č.185/2001 Sb. o odpadech

Uvádí seznam látek, které podle tohoto zákona činí odpad nebezpečným.

- Vyhláška MŽP č. 376/2001 Sb. o hodnocení vlastností odpadů

Uvádí, že pokud je obsah PCB v odpadu vyšší než 20 mg/kg sušiny, považuje se odpad za nebezpečný, má nebezpečnou vlastnost H 13 (schopnost uvolňovat nebezpečné látky do životního prostředí při nebo po jejich odstranění).

- Vyhláška MŽP č. 381/2001 Sb., kterou se stanoví katalog odpadů a další seznamy odpadů
- Vyhláška MŽP č. 383/2001 Sb. o podrobnostech nakládání s odpady

Vyhláška stanovuje možnosti skládkování nebo jiné likvidace. V odpadech se sleduje koncentrace PCB v sušině.

Pokud odpad obsahuje víc než 50 mg.kg⁻¹ PCB, nesmí se ukládat na žádné skládky.

Pokud odpad obsahuje víc než 20 mg.kg⁻¹ PCB, nesmí se ukládat na sládky skupiny S-ostatní odpad.

Pokud odpad obsahuje víc než 10 mg.kg⁻¹ PCB, nesmí se ukládat na sládky skupiny S-inertní odpad.

Pokud odpad obsahuje víc než 0,2 mg.kg⁻¹ PCB, nesmí se využívat v podzemních prostorech a na povrchu terénu

- Vyhláška MŽP č. 384/2001 Sb. o nakládání s PCB

Uvádí technické požadavky na nakládání s PCB o koncentraci větší než 50 mg.kg⁻¹ a technické požadavky na zařízení s PCB.

Dále vyhláška uvádí postup stanovení celkové koncentrace PCB, podmínky pro odběr vzorků, výpočet a stanovení koncentrace PCB. [6]

8.4.7 Čistírenské kaly

Jsou uvedeny ve Vyhlášce MŽP č.382/2001 Sb. o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě. Tato vyhláška hodnotí kvality kalů čistíren odpadních vod (ČOV).

Limitní koncentrace dle této vyhlášky je $0,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny, kde obsah PCB je chápán jako suma šesti kongenerů PCB (28, 52, 101, 138, 153 a 180). [6]

9 SOUČASNÝ STAV ZACHÁZENÍ S PCB

Vstupem do Evropské unie pro nás vyplynuly nové povinnosti. Tyto povinnosti vyplývající ze Směrnice rady 96/59ES a týkající se zneškodňování PCB byly přeneseny do zákona o odpadech č. 185/2001 Sb.

Mezi tyto povinnosti patří:

- vedení evidence zařízení s obsahem PCB, PCB a odpadů PCB
- na základě této evidence zařízení obsahující PCB dekontaminovat nebo odstranit a odpady PCB odstranit a to nejpozději do konce roku 2010
- vypracovat metodiku pro sběr a následné odstraňování zařízení s obsahem PCB, které nepodléhají inventarizaci [9]

Dále se nakládání s těmito látkami řídí podle Vyhlášky MŽP č. 384/2001 Sb. o nakládání s PCB.

Tato vyhláška specifikuje:

- způsob označování zařízení obsahujících PCB a podléhajících evidenci (Obr. 6)
- způsob označování dekontaminovaných zařízení (Obr. 7)
- evidenci zařízení a látek s obsahem PCB a způsob jejich ohlašování [2, 3, 11]

POZOR, ZAŘÍZENÍ OBSAHUJE PCB !	
Provozovatel zařízení (obchodní název):	IČ (pokud bylo přiděleno):
Druh zařízení:	Typ:
Výrobce:	Výrobní číslo:
Druh a název provozní kapaliny:	
Množství kapaliny (v litrech):	Koncentrace PCB (mg/kg):
Název laboratoře:	Číslo protokolu:
Označení zařízení:	

Obr. 6. Vzor štítku označujícího zařízení obsahující PCB (Příloha č. 4 Vyhlášky č. 384/2001 Sb.)

ZAŘÍZENÍ DEKONTAMINOVANÉ OD PCB	
Provozovatel zařízení (obchodní firma):	IČ (pokud bylo přiděleno):
Druh zařízení:	Typ:
Výrobce:	Výrobní číslo:
Druh a název náhradní provozní kapaliny:	
Datum provedení dekontaminace:	Množství kapaliny (v litrech):
Obchodní firma, která provedla dekontaminaci:	IČ (pokud bylo přiděleno):
Koncentrace PCB (mg/kg) v původní kapalině:	Koncentrace PCB (mg/kg) v náhradní kapalině:
Název laboratoře:	Název laboratoře:
Číslo protokolu:	Číslo protokolu:
Označení zařízení:	

Obr. 7. Vzor štítku označujícího zařízení dekontaminované od PCB (Příloha č. 4 Vyhlášky č. 384/2001 Sb.)

Hlavní povinnost odstranění PCB se vztahuje na odpady PCB a druhá povinnost (dekontaminovat nebo odstranit) na zařízení. Dekontaminovaná zařízení se mohou provozovat dále. Dekontaminací vzniká odpad PCB, který se musí odstranit. [6]

Základem pro tyto povinnosti je dokončení a vyhodnocení jejich inventarizace. Problém je ale ten, že inventarizace ještě stále není dokončena např. díky nepřesně stanovené povinnosti těm, kterým jsou určeny. Bezproblémová se jeví inventarizace zařízení s obsahem PCB u velkých energetických firem. Horší situace nastává u firem, které jsou nesolventní nebo v konkurzu, nebo také s těmi, které nevědí nebo nechtějí vědět, že nějaká

inventarizace PCB probíhá. Ti se snaží tyto povinnosti zanedbávat, nebo obcházet a orgánům státní správy tak ztěžují kontrolu a vymáhání jejich plnění. [2]

Ještě horší je situace v oblasti inventarizace PCB. Sem spadají zeminy, omítky, kontaminované provozy (tj. staré zátěže), splňují-li limitní koncentraci 50 mg.kg^{-1} definičních látek. Přestože je jejich evidenční povinnost daná zákonem jejich evidence prakticky neexistuje. Stejně tak tomu je u odpadů PCB. [3]

Za další problémy současného stavu odpadů s PCB jsou považovány např. nezajištěný separovaný sběr, možnost záměny s jinými olejovitými kapalinami, nevhodné skladovací prostory, chybějící zařízení na zpracování elektrotechnických zařízení. [6]

Proto byl vytvořen návrh Národního implementačního plánu nakládání s nebezpečnými odpady. Plán by měl obsahovat:

- inventuru zařízení obsahující PCB podléhající evidenci, způsob evidence včetně vzoru evidenčního listu
- logistiku (shromažďování, přepravu, laboratorní kontrolu)
- odhad adekvátnosti kapacit pro spalování, resp. regeneraci oleje
- plán nakládání se sekundárními odpady kontaminovanými PCB, které vzniknou při vyřazování a likvidaci zařízení [2, 11]

Pracovníci CeHO (Centrum pro hospodaření s odpady) VÚV T.G.M. zpracovali Realizační program pro dekontaminaci a odstranění zařízení s obsahem PCB, jehož cílem je plnění Nařízení vlády č.197/2003 Sb. o Plánu odpadového hospodářství ČR. Tímto cílem je odstranění odpadů PCB a zařízení s obsahem PCB nebo jejich dekontaminaci. [4, 8]

Realizační program popisuje současný stav inventarizace zařízení s obsahem provozní kapaliny s PCB, reálné možnosti odstraňování v České republice, legislativní problémy, které s nakládáním a odstraňováním odpadů PCB souvisejí. Obsahuje také návrh novel právních předpisů jako podkladů pro zlepšení kontroly plnění povinností při nakládání s PCB, včetně vypracování plánů dekontaminace a odstranění PCB. Důvod vypracování těchto plánů je ten, že v současných právních předpisech nejsou stanoveny žádné termíny pro postupné plnění tohoto cíle. Tím se myslí např. vypracování harmonogramu dekontaminací nebo odstraňování zařízení, odstraňování PCB a odpadů PCB tak, aby toto mohlo být splněno v průběhu období do konce roku 2010. [2, 3, 11]

9.1 Evidence PCB

Ve vztahu k PCB existují dva druhy evidencí.

Podle Vyhlášky č. 384/2001 Sb. jsou evidována zařízení, která obsahují PCB v množství větším než 5 litrů nebo skladovaná zařízení nebo látky s obsahem PCB o celkové koncentraci větší než 50 mg.kg^{-1} . Tato evidence je založena na stanovení koncentrace přítomných PCB. [4, 8]

Druhá evidence – odpadová je založena na údajích o jejich celkovém množství. Tato evidence probíhá podle vyhlášky č. 383/2001 Sb., kterou jsou evidovány jednotlivé odpady, tedy i odpady s PCB. Jejich evidence probíhá podle katalogových čísel dle vyhlášky č. 381/2001 Sb., kterou se stanoví Katalog odpadů. Údaj o celkovém množství odpadů však neinformuje o obsahu nebezpečné látky, ale udává hmotnost odpadů celkem. [4, 8]

Rozdílnost obou evidencí tak znemožňuje vytvoření skutečného obrazu o výskytu polychlorovaných bifenylů v České republice. [2]

Evidence podle Vyhlášky č. 384/2001 Sb. určené pro PCB, by měla zahrnovat veškeré PCB, tj. v provozních zařízeních, ve vyřazených zařízeních, v dalších odpadech (pokud obsah PCB v nich převyšuje hranici 50 mg.kg^{-1}) a také ve starých zátěžích (zeminy, horniny, konstrukční materiály). [2, 4]

Druhá evidence by zase měla zahrnovat i odpady, ve kterých jsou přítomny PCB pod koncentračním limitem 50 mg.kg^{-1} . [2, 4]

9.1.1 Provádění evidence

Centrum pro hospodaření s odpady VÚV T.G.M. bylo pověřeno odborem odpadů MŽP zajišťováním organizačních činností pro inventarizaci a evidenci PCB. [8]

Součástí těchto činností je také odborná příprava vzorkařů pro jejich certifikaci a vyhodnocování mezilaboratorních porovnávacích zkoušek. Dále provádí návrh evidenčních listů pro vedení evidence podle vyhlášky č. 384/2001 Sb. a další činnosti. [8]

CeHO spolu s odborem odpadů MŽP kontrolují a vyhodnocují tyto evidenční listy, které pak slouží pro potřeby MŽP případně ČIŽP (České inspekci životního prostředí). [4]

Informace o PCB jsou těmto orgánům průběžně zasílány, a to v listinné i elektronické podobě. Také jsou provozovány internetové stránky <http://ceho.vuv.cz>, kde pod odkazem PCB / PCT jsou evidenční pokyny a další informace pro všechny, kterých se evidence PCB týká. [8]

Problémy spojené s PCB jsou dále řešeny v projektech vědy a výzkumu (VaV). [4, 8]

9.1.2 Výsledky inventarizace

Sumární výsledky inventarizace PCB jsou za období 1. ledna 2002 – 26. července 2005 shrnuty v následující tabulce (Tab. 5). [6]

Tab. 5. Sumární výsledky inventarizace PCB za období 1.1.2002 – 26.7.2005. [6]

Listinná	Počet firem, které evidují zařízení s obsahem PCB	186
	Počet firem, které u svých zařízení prokázaly nepřítomnost PCB	201
	Celkem firem v inventarizaci	387
Elektronická	Počet firem, které evidují zařízení s obsahem PCB	40
	Počet firem, které u svých zařízení prokázaly nepřítomnost PCB	472
	Celkem firem v inventarizaci	512
Celkem	Počet firem, které evidují zařízení s obsahem PCB	226
	Počet firem, které u svých zařízení prokázaly nepřítomnost PCB	673
	Celkem firem v inventarizaci	899

Počet společností, které provedly evidenci PCB v uvedeném období bylo 226. Množství zařízení obsahujícího PCB bylo v tomto období 487, 30417 (hmotnost provozní náplně v tunách). Množství zařízení, u kterého dosud nebylo potvrzeno, zda jeho náplň obsahuje PCB bylo 3 487,41998 (hmotnost provozní náplně v tunách). [6]

9.2 Prevence vzniku sekundárních odpadů při užívání PCB

Polychlorované bifenyly se nachází kromě vyřazených uzavřených zařízení s náplní PCB také v různých druzích odpadů, které jsou polychlorovanými bifenyly kontaminovány.

Jedná se např. o kovový šrot, papír, plasty, zeminu a stavební odpad (beton, zdivo, dřevo, nátěry aj.). [6]

Způsob, jakým se zneškodňují závisí na druhu a složení odpadového materiálu a obsahu PCB. Základem je prevence vzniku sekundárních odpadů, které mohou vznikat kontaminací olejů, zemin a stavebních materiálů technickými kapalinami s obsahem PCB.

Touto prevencí se myslí, že je nepřijatelné doplňovat úniky náplní do uzavřených systémů. Dále že, zařízení musí být umístěna v uzavřených prostorách (pro zamezení přístupu nepovolaných osob), musí být viditelně označena a pravidelně kontrolována. O kontrolách musí být vedeny záznamy. Ti, kdo přichází do styku se zařízeními obsahujícími PCB, musí používat ochranné pomůcky (rukavice, brýle, respirátor). Sekundární odpady (zemina, sorpční prostředky jako vapex aj., technické tkaniny, pracovní oděvy a rukavice kontaminované PCB musí být shromažďovány jako nebezpečný odpad v uzavřených kovových kontejnerech. [6]

9.3 Staré zátěže

Když byly zjištěny nebezpečné vlastnosti PCB a rizika plynoucí z jejich používání, začalo se s jejich likvidací. Důsledkem používání PCB a následně jejich likvidací, která byla často nekontrolovaná a někdy také probíhala nelegálními způsoby, jsou staré zátěže a rozptýlení PCB v životním prostředí. [6]

O výskytu PCB v životním prostředí nejsou známy úplné informace, často jsou PCB objeveny náhodně v souvislosti s odběrem vzorků na určité lokalitě pro jiné účely. Problém se starými zátěžemi se nedotýká jen průmyslových podniků, ale také mnoha kontaminovaných míst, kde tento problém mohl být způsobený nelegálním skládkováním nebo vylitím kapalin s obsahem PCB.

Staré zátěže a skládky kontaminované polychlorovanými bifenoly spadají také pod požadavky dané Národním implementačním plánem.

Pro lokalizaci těchto zátěží, tj. vytvoření souhrnu lokalit ekologických zátěží s prokazatelnou přítomností PCB, s cílem vytvoření evidence pro komplexní odstranění PCB, byly prozkoumány stávající databáze a archivní materiály. Dále byly získávány informace osobním jednáním, korespondenčním dotazováním a terénním průzkumem. Pro evidenci PCB byly z databází zejména použity databáze Starých ekologických zátěží

(SEZ), Informační systém odpadového hospodářství (ISOH), Seznamy priorit MŽP ČR a České inspekce životního prostředí (ČIŽP ČR).

Nejkompletnější databází v souvislosti se starými zátěžemi je Systém evidence starých ekologických zátěží (SESEZ), která je od roku 2000 součástí Hydroekologického informačního systému VÚV T.G.M. Tato databáze obsahuje informace o lokalitách kontaminovaných polychlorovanými bifenoly, ve kterých probíhají asanační práce včetně průzkumných. Tuto databázi je možné využít jen okrajově, z důvodu, že seznam lokalit, u kterých byl zjištěn výskyt PCB není úplný, což potvrzují průzkumy na určitých lokalitách, kde byly v zeminách nalezeny vysoké koncentrace PCB a nebyly zahrnuty do seznamu kontaminovaných lokalit. Uvádí se, že vybrané lokality představují méně než 10 % skutečných lokalit starých ekologických zátěží s PCB. Proto probíhají další výzkumné práce a výsledkem je postupné rozšiřování tohoto seznamu kontaminovaných lokalit. Tyto seznamy lokalit jsou uvedeny v následující tabulce (Tab. 6). [6]

Tab. 6. Seznam lokalit kontaminovaných PCB [6]

Název lokality	Kraj	Konc. (mg.kg ⁻¹ suš.)	Stanovení PCB	Charakterizace
IDOS Příbram	Středočeský	fáze	kongenery	ekolog. zátěž
Pliva – Lachema Brno	Jihomoravský	20 635	?	ekolog. zátěž
Statek Mutěnice	Jihomoravský	16 000	delory	ekolog. zátěž
Sklad Mratín u Brandýsa	Středočeský	14 000	kongenery	odpady, zátěž
SME Ostrava Kunčice	Moravskoslezský	11 400	delory	ekolog. zátěž
Obalovna Milevsko	Jihočeský	6 470	6 kongenerů	nyšní odpady
EBC Lhenice	Jihočeský	4 090	delory	odpady
Colorlak Staré Město u Uherského Hradiště	Zlínský	3 500	delory	ekolog. zátěž
Spalovna Alisa Milovice	Středočeský	2 200	7 kongenerů	odpady
Spalovna Spovo Ostrava	Moravskoslezský	2 200	7 kongenerů	odpady
Vítkovice Dolní oblast	Moravskoslezský	1 900	?	ekolog. zátěž
Škoda Plzeň hlavní závod	Plzeňský	1 490	?	ekolog. zátěž
Kovošrot Česká Lípa	Liberecký	790	?	ekolog. zátěž
Obalovna Holostřevy	Plzeňský	769	delory	ekolog. zátěž
Škoda Auto Ml.Boleslav	Středočeský	647	?	ekolog. zátěž
ČKD Elektrotechnika – Polygon	Praha	638	delory	ekolog. zátěž

Název lokality	Kraj	Konc. (mg.kg ⁻¹ suš.)	Stanovení PCB	Charakte- rizace
Skládka Pustý Mlýn Habartice	Moravskoslezský	620	?	ekolog. zátěž
Obalovna Rožmitál	Středočeský	540	delory	ekolog. zátěž
Grygov u Olomouce	Olomoucký	156,5	delory	odpady
Obalovna Letkov	Plzeňský	135,7	delor 103	ekolog. zátěž
Skládka Habartice	Olomoucký	135	?	ekolog. zátěž
Carborundum Electrite Benátky	Středočeský	131	?	ekolog. zátěž
Šroubárny Kyjov	Jihomoravský	118	?	ekolog. zátěž
Skládka Kovošrot Otovice	Karlovarský	107	?	ekolog. zátěž
Barvy Tebas Praha 9	Praha	100	?	ekolog. zátěž
Rumpold Vodňany	Jihočeský	92,7	delory	odpady
Kovošrot Kolín	Středočeský	77,2	?	ekolog. zátěž
Skládka Lodín	Královéhradecký	75	6 kongenerů	odpady
Ostramo Ostrava	Moravskoslezský	71,53	?	ekolog. zátěž

Z těchto 29 lokalit byla na dvanácti z nich zjištěna koncentrace převyšující g.kg⁻¹ PCB v sušině. [6]

9.4 Odstraňování PCB

9.4.1 Souhrn technologií pro odstraňování PCB

Jedna jediná technologie na odstranění kontaminantu nestačí, proto se pro dosažení žádoucích parametrů kombinuje více technologických postupů. V procesu odstraňování PCB je možné použít následující technologie:

- termické procesy - spalování, zplyňování, pyrolýza, termická desorpce
- chemické procesy - sodíkový proces, dechlorace alkalickým prostředím, oxidoredukční procesy, ad.
- technologie využívající fyzikálně chemické a fyzikální procesy -fotochemická degradace, elektrochemická destrukce, extrakce parou, vodou a rozpouštědly

- biologické technologie - bioremediace, fytoremediace
- imobilizační technologie - stabilizace, solidifikace, skládkování
- technologie pro dekontaminaci zařízení

Tyto technologie nejsou určeny specificky jen pro odstraňování PCB, ale jsou použitelné pro odstraňování většiny halogenovaných kontaminantů. [5]

9.4.2 Dekontaminace

Podle zákona o odpadech je definován pojem dekontaminace jako postup, který umožní, aby zařízení, objekty, materiály nebo tekutiny kontaminované PCB mohly být za bezpečných podmínek znovu používány, recyklovány, nebo zneškodněny. [2]

Dekontaminují se zejména tyto média:

- organické kapaliny jako koncentráty PCB nebo znečištěné oleje
- zařízení určená po dekontaminaci k dalšímu provozování (transformátory)
- zařízení, jeho zbytky nebo jiné předměty, které po dekontaminaci budou jinak využity nebo zneškodněny
- kontaminované zeminy
- plynná média (odplyny z technologických procesů) [5]

Problém nastává při dekontaminaci objektů, zemin in situ a dalších podobných materiálů, kdy nelze použít jednotnou technologii jejich dekontaminace.

Jinak je to u dekontaminace zařízení metodou několikanásobné výměny provozní kapaliny (PCB se nahrazují vhodnými tekutinami neobsahujícími PCB). Je to metoda jednoduchá a ekonomicky přijatelná. Je vhodná nejen pro zařízení, která mohou být dále provozována, ale i pro vyřazovaná zařízení, která se stávají odpadem. [2]

Musí zahrnovat:

- vypuštění náplně s obsahem PCB
- zbavení vnitřku zařízení zbytků původního obsahu (promýváním vhodným rozpouštědlem)
- dekontaminaci vnějšího povrchu zařízení
- naplnění novou náplní [5]

Dekontaminační resp. sanační technologie můžeme třídit podle strategie, kterou používají:

- destrukce nebo změna kontaminantu (termické, chemické a biologické procesy)
- extrakce nebo separace kontaminantu (termická desorpce, praní, extrakce rozpouštědly, stripování, venting, adsorpce ad.)
- imobilizace kontaminantu (stabilizace, solidifikace, skládkování aj.) [5]

9.4.3 Způsoby odstraňování PCB používané v ČR

Nejběžnějším způsobem nakládání s evidovanými odpady, obsahujícími PCB, je v České republice skladování (80,4 %) a spalování (13,9 %). Vzhledem k tomu, že dosud neexistuje kapacita na přepracování těchto odpadů, je významným způsobem odpadového hospodářství vývoz. [2]

V zákoně o odpadech jsou stanoveny způsoby odstraňování PCB. Odstraňováním PCB se rozumějí způsoby, uvedené pod kódy D8, D9, D10, D12 a D15. Tyto způsoby jsou popsány v následující tabulce (Tab. 7). [2, 4]

Tab. 7. Způsoby odstraňování odpadů (Příloha č. 4 Zákona č. 185/2001 Sb.)

Kód	Způsob odstraňování odpadů
D1	Ukládání v úrovni nebo pod úrovní terénu (např. skládkování apod.)
D2	Úprava půdními procesy (např. biologický rozklad kapalných odpadů či kalů v půdě apod.)
D3	Hlubinná injektáž (např. injektáž čerpatelných kapalných odpadů do vrtů, solných komor nebo prostor přírodního původu apod.)
D4	Ukládání do povrchových nádrží (např. vypouštění kapalných odpadů nebo kalů do prohlubní, vodních nádrží, lagun apod.)
D5	Ukládání do speciálně technicky provedených skládek (např. ukládání do oddělených, utěsněných, zavřených prostor izolovaných navzájem i od okolního prostředí apod.)
D6	Vypouštění do vodních těles, kromě moří a oceánů
D7	Vypouštění do moří a oceánů včetně ukládání na mořské dno
D8	Biologická úprava, jejímž konečným produktem jsou sloučeniny nebo směsi, které se odstraňují některým z postupů uvedených pod označením D1 až D12
D9	Fyzikálně – chemická úprava, jejímž konečným produktem jsou sloučeniny nebo směsi, které se odstraňují některým z postupů uvedených pod označením D1 až D12 (např. odpařování, sušení, kalcinace)

Kód	Způsob odstraňování odpadů
D10	Spalování na pevnině
D11	Spalování na moři
D12	Konečné či trvalé uložení (např. ukládání v kontejnerech do dolů)
D13	Úprava složení nebo smíšení odpadů před jejich odstraněním některým z postupů uvedených pod označením D1 až D12
D14	Úprava jiných vlastností odpadů (kromě úpravy zahrnuté do D13) před jejich odstraněním některým z postupů uvedených pod označením D1 až D13
D15	Skladování odpadů před jejich odstraněním některým z postupů uvedených pod označením D1 až D14 (s výjimkou dočasného skladování na místě vzniku odpadu před shromáždění potřebného množství

Spalování

V České republice je využívána technologie vysokotepebného spalování.

Pro spalování materiálu s obsahem PCB je nutná druhá spalovací (dohořivací) komora a rychlé ochlazení spalin nutné ke snížení koncentrace vzniklých polychlorovaných dibenzodioxinů a dibenzofuranů. Rozkladu PCB lze dosáhnout dvousekundovým zdržením při teplotě 1200°C s přebytkem vzduchu a následném rychlém zchlazení spalin. [7]

Spalovna, která má v ČR povoleno spalovat odpady s PCB je spalovna SPOVO Ostrava.

Rozhodnutím MŽP ze dne 29.6.2000 byla spalovně udělena autorizace pro sběr, výkup a odstranění NO s obsahem PCB.

Ve spalovně jsou v současné době spalovány kondenzátory o objemu od 1 do 6 litrů náplně s obsahem PCB. Zneškodňují se tak, že se dopraví do pece bez úpravy (nedrtí se).

Spalovna není připravena na odstraňování transformátorů. [6]

Spalování PCB v cementárnách

Při nízkých koncentracích PCB se kontaminované oleje využívají jako palivo pro cementárny.

Hlavní výhodou je, že zde nevznikají žádné zbytky, které by se musely přepracovávat nebo ukládat, a to snižuje investiční a provozní náklady. [6]

Problém nastává v případě zemin ex situ, kalů, sedimentů, čistících a sorpčních prostředků obsahujících PCB, ale také v případě starých zátěží, pro které je nejvhodnějším způsobem

odstranění spalování ve spalovnách. Jde o nízkokoncentrované PCB. Pro ně není v ČR volná kapacita pro jejich odstranění (snad kromě potenciální volné kapacity v ostravské spalovně). Zbývá pro ně jen jediný způsob odstraňování a tím je skládkování. [8, 7]

Skládkování

Skládkování patří mezi imobilizační technologie. Je jedinou imobilizační technologií, která se ve velké míře používá v ČR. Trvalé skládkování se nepovažuje za perspektivní metodu zpracování odpadů s obsahem PCB, proto by mělo být až poslední možností, když jiné technologie nepřipadají v úvahu. [5]

Skládky lze používat pro nebezpečné odpady v pevném stavu, které jsou vhodným způsobem stabilizované. Ke stabilizaci se často používá tzv. nízkoteplotní solidifikace. Tímto způsobem se například ukládají popílky ze spaloven obsahující na svém povrchu vysoké koncentrace PCB. Spolehlivějším řešením je detoxifikace těchto popílků. [6]

Byla navržena možnost vtlačování kapalných odpadů do porézního horninového prostředí. V ČR se k tomuto účelu mohou využít vytěžené ropné vrty. Byly vedeny úvahy o využití těchto vrtů pro uložení olejů s obsahem PCB. Tuto možnost lze použít jen ve výjimečném případě. [6]

Další metody odstraňování PCB

Další metody odstraňování PCB jsou ve stádiu poloprovozních pokusů či výzkumu.

Mezi výzkumné technologie se řadí zejména procesy alkalické, a to sodíkové technologie, které byly již aplikovány v průmyslovém měřítku. Používají se na dechloraci odpadů kontaminovaných PCB. Neprodukují žádné toxické látky, jsou provozně i investičně nenáročné, ale nevýhodou je snadno zápalný kov, reagující se vzdušnou vlhkostí. [5]

Dalšími v pořadí jsou procesy termické a biodegradační, které však mají malou účinnost a musí se kombinovat s např. s fyzikálními a chemickými procesy.

Biodegradační metody jsou investičně i provozně málo nákladné, ale vyžadují dlouhé časové období nutné pro odbourání PCB. V současné době však není v ČR povolena žádná biotechnologie k odstraňování PCB. V průběhu posledních 7 let byly povoleny dvě technologie jako ověřovací studie, vázané na určitou lokalitu a s omezenou platností doby trvání. [6]

Nadějně jsou dále hydrogenační procesy, které zachovávají uhlovodíkovou surovinu. [6]

ZÁVĚR

Území České republiky je stále pod vlivem zvýšené zátěže polychlorovaných bifenyly. Tuto situaci podmiňují skutečnosti, že jsou PCB dodnes součástí mnoha technologických zařízení a materiálů, také že velká část PCB se nachází na skládkách a na mnoha lokalitách, kde je polychlorovanými bifenyly kontaminována zemina. Další skutečností je, že PCB byly v minulosti kumulovány v některých složkách životního prostředí a vlivem různých změn se dostávají do pohybu.

Toto jsou příčiny, proč zatížení biosféry ČR těmito látkami stále trvá a projevuje se řadou zvýšených koncentračních nálezů. Kromě tohoto zatížení existují i místa, kde mohou být nálezy PCB ještě vyšší díky v minulosti vzniklým havarijním situacím.

Jestliže nebudou environmentálně šetrným způsobem odstraněny všechny materiály obsahující polychlorované bifenyly nebo nebudou bezpečně uloženy, mohou se v budoucnu objevovat zvýšené nálezy kontaminace krmiv, potravin, sladkovodních ryb a lovné zvěře.

K dosažení tohoto cíle by měla přispět zejména inventarizace všech možných zdrojů těchto látek, tedy zařízení s obsahem PCB, odpadů PCB tak i starých zátěží.

Právě staré zátěže představují problém, neboť jejich evidence obsahuje jen malou část skutečných lokalit kontaminovaných PCB. Dalším problémem jsou skládky. V současné době se monitoring skládek, snad kromě monitoringu průsakových vod, omezuje pouze na sledování složení dovážených odpadů na skládky a složení vzniklých plynů. Monitoring skládek a starých zátěží je potřeba prakticky nově vytvořit dle cílů stanovených zákonem.

Probíhající inventarizace zařízení s obsahem PCB ještě není dokončena, protože platný zákon o odpadech neumožňuje její urychlení. Musí se hlavně dořešit sankční postupy vůči těm, kdo neplní povinnosti dané zákonem.

Proto byly navrženy úpravy pro zlepšení kontroly plnění povinností při nakládání s PCB a byl vypracován plán dekontaminace a odstranění PCB.

Polychlorované bifenyly se v ČR odstraňují spalováním a skládkováním, přičemž skládkování nepředstavuje trvalý způsob odstranění PCB a vytváří tak zátěž pro budoucí generace.

Pro odstranění kontaminovaných olejů případně drobných zařízení obsahujících PCB je optimální využívat spalování v jediné dosud oprávněné spalovně v Ostravě.

Vývoz materiálů kontaminovaných PCB za účelem odstranění by se neměl považovat za řešení.

Ostatní technologie pro odstraňování PCB se jeví jako perspektivní, ale prozatím jsou v procesu výzkumu a schvalování.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] VÉBER, K., KREDL, F. *Polychlorované bifenyly v biosféře, zejména ve vodách a některých vodních organismech*. 1.vyd. Praha: Academia, 1991. 72s.
ISBN 80-200-0361-4
- [2] BARCHÁNKOVÁ, J. *PCB z pohledu Zákona o odpadech* [online]. 2005,
[cit. 2006-11-21]. Dostupný z WWW:
<<http://www.e-voda.cz/voda/Voda-prosinec05.pdf>>
- [3] BARCHÁNKOVÁ, J., POLÁKOVÁ, K. *Stav inventarizace PCB v ČR k 31.1.2003* [online]. 2003, [cit. 2006-11-21]. Dostupný z WWW:
<[http://www.env.cz/AIS/web-pub.nsf/\\$pid/MZPJZFC1O34F/\\$FILE/PCB_2002.doc](http://www.env.cz/AIS/web-pub.nsf/$pid/MZPJZFC1O34F/$FILE/PCB_2002.doc)>
- [4] BARCHÁNKOVÁ, J., *Současný stav v problematice PCB* [online]. 2004,
[cit. 2006-11-21]. Dostupný z WWW:
<http://www.waste.cz/pdf/3-04/VUV_PCB.pdf>
- [5] BURHARD, J. *Technologie pro odstraňování PCB* [online]. 2004, [cit. 2007-02-20]. Dostupný z WWW:
<http://www.waste.cz/pdf/3-04/Priloha2_%20PCB_technologie_Bu.pdf>
- [6] HOLOUBEK, I. *Úvodní národní inventura persistentních organických polutantů v České republice*. Projekt GF/CEH/01/003 [online]. 2003, [cit. 2006-11-21].
Dostupný z WWW:
<http://www.recetox.muni.cz/projekty/Unido/narodni_inventura_pops.htm>
- [7] *Nebezpečné odpady 03/05* [online]. 2005, [cit. 2007-02-14]. Dostupný z WWW:
<<http://www.waste.cz/waste.php?clanek=03-04/PCBuvod.htm>>
- [8] *PCB/PCT*. Centrum pro hospodaření s odpady (CeHO) [online]. 2005,
[cit. 2007-03-02]. Dostupný z WWW: <<http://ceho.vuv.cz>>
- [9] *Plán odpadového hospodářství* [online]. 2003, [cit. 2007-02-14]. Dostupný z WWW: <<http://www.env.cz>>

- [10] *Polychlorinated Biphenyls (PCBs)* [online]. 2007, [cit. 2007-02-14]. Dostupný z WWW: < <http://www.epa.gov/pcb>>
- [11] PROCHÁZKA, O. *Z realizačního programu pro dekontaminaci a odstranění zařízení s obsahem PCB*. Odpadové fórum 3/2004, str.16-21 [online]. 2004, [cit. 2006-11-21]. Dostupný z WWW: < <http://www.odpadoveforum.cz>>
- [12] ŠINDELÁŘ, M. *Polychlorované bifenyly* [online]. 2002, [cit. 2006-11-23]. Dostupný z WWW: < <http://www.szpi.gov.cz>>
- [13] *Technical Guidelines for the Environmentally Sound Management of Wastes Consisting of, Containing or Contaminated with Polychlorinated Biphenyls (PCBs), Polychlorinated Terphenyls (PCTs) or Polybrominated Biphenyls (PBBs)* [online]. 2005, [cit. 2007-02-14]. Dostupný z WWW: < <http://www.basel.int/pub/techguid/tg-PCBs.pdf>>
- [14] *Výsledky státní zemědělské a potravinářské inspekce* [online]. 2006, [cit. 2006-11-21]. Dostupný z WWW: < <http://www.mze.cz/Index.aspx?ids=2149&ch=75&typ=1&val=37441>>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

- IUPAC Internation Union of Pure and Applied Chemistry (Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii)
- OECD Organization for Economic Cooperation Development (Organizace pro hospodářskou spolupráci a rozvoj)
- ÚKZÚZ Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský
- VÚRH Výzkumný ústav rybářský a hydrobiologický
- TEQ Toxicita vyjádřená ekvivalentním množstvím 2,3,7,8 TCDD (tetrachlordibenzodioxinu)
- PEL Přípustné expoziční limity jsou celosměnové časově vážené průměry koncentrací, jimž mohou být pracovníci vystaveni při osmihodinové pracovní době, aniž by došlo i při celoživotní pracovní expozici k poškození zdraví
- NPK-P Nejvyšší přípustné koncentrace látek v pracovním ovzduší, kterým nesmí být zaměstnanec v žádném časovém úseku vystaven.
- A Tyto kritéria odpovídají přibližně přirozeným obsahům sledovaných prvků (látek) v přírodě. Pokud kritéria A nejsou překročena, nejedná se o znečištění, ale o přirozené obsahy sledovaných látek. Výjimku tvoří oblasti, kde je dokumentován přirozený výskyt sledovaných látek ve vyšších koncentracích.
- B Jsou to uměle zavedená kritéria, která jsou pro sledované látky daná přibližně aritmetickým průměrem kritérií A a C. Překročení kritérií B se posuzuje jako znečištění, které může mít negativní vliv na zdraví člověka a složky životního prostředí.
- C Kritéria, při jejichž odvození byly zohledněny fyzikálně-chemické, toxikologické, ekotoxikologické popř. další (např. senzorické) vlastnosti látek. Kritéria C pro zeminu jsou uvedena pro jednotlivé typy plánovaného užití území (C-obyt.,C-rekr.,C-prům.). Pro vyhodnocení výsledků bylo v daném případě použito C-obyt (obytné využití území), tzn. využití území při kterém mohou být lidé vystaveni působení kontaminantů při bydlení. Při tomto využití se předpokládá, že člověk může strávit v daném místě 350 dní v roce po dobu 30 let.

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Struktura PCB.....	12
Obr. 2. Výstražné symboly nebezpečnosti.....	12
Obr. 3. Absolutní zastoupení průměrných ročních koncentrací PCB ve vodě s jejich poměrným zastoupením v roce 2001 [6].....	21
Obr. 4. Koncentrace PCB na sledovaných lokalitách před a po povodních [6].....	24
Obr. 5. Obsah PCB v mléčných výrobcích v letech 1989 až 1998 [12]	27
Obr. 6. Vzor štítku označujícího zařízení obsahující PCB (Příloha č. 4 Vyhlášky č. 384/2001 Sb.)	36
Obr. 7. Vzor štítku označujícího zařízení dekontaminované od PCB (Příloha č. 4 Vyhlášky č. 384/2001 Sb.)	37

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Názvosloví, počet izomerů a obsah chloru v izomerních skupinách PCB [1]	10
Tab. 2. Obchodní názvy PCB a jejich výrobci.....	14
Tab. 3. Obsah PCB v souboru pozorovacích ploch na orné půdě v letech 1995-2002	23
Tab. 4. Hygienické limity pro PCB v potravinách (Vyhláška č. 275/2004 Sb.).....	32
Tab. 5. Sumární výsledky inventarizace PCB za období 1.1.2002 – 26.7.2005. [6]	40
Tab. 6. Seznam lokalit kontaminovaných PCB [6].....	42
Tab. 7. Způsoby odstraňování odpadů (Příloha č. 4 Zákona č. 185/2001 Sb.).....	45