

## ABSTRAKT

Táto bakalárska práca je zameraná na problematiku polychlorovaných bifenylov. Úvodom sú opísané základné fyzikálne a chemické vlastnosti, výroba a vplyv PCB na jednotlivé zložky životného prostredia. V ďalšej časti sa táto práca zaoberá analýzou súčasného stavu zaobchádzania s PCB a platnou legislatívou SR v oblasti nakladania s týmito látkami.

## ABSTRACT

The bachelor thesis is aimed at the problems of polychlorinated biphenyls. In the introduction there are written the basic physical and chemical properties, production and PCB influence onto the constituent elements of the environment. In the next part the thesis occupies the analyse of present state of PCB and valid legislation in SK in the field of working with this material.

## KLÍČOVÁ SLOVA

PCBs, PCB odpad, odstraňování PCBs, zneškodňování PCBs

## KEYWORDS

PCBs, PCB waste, PCBs removal, PCBs disposal

SIGETOVÁ, M. *PCBs jako významný nebezpečný chemický odpad*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 35 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Juraj Kizlink, CSc.

## PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som bakalársku prácu vypracovala samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citovala. Bakalárska práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho bakalárskej práce a dekana FCH VUT.

.....  
podpis studenta

Rada by som touto cestou poďakovala doc. Ing. Juraj Kizlink, CSc. za odborné vedenie, poskytnuté rady a informácie, ktoré mi umožnili vypracovanie tejto práce.

## OBSAH

1.	Skratky.....	7
2.	Úvod.....	8
3.	Charakteristika polychlórovaných bifenylov.....	9
3.1.	Charakteristika.....	9
3.2.	Výroba.....	9
3.3.	Využitie.....	10
4.	Vlastnosti.....	11
4.1.	Fyzikálne vlastnosti.....	11
4.2.	Chemické vlastnosti.....	11
4.3.	Toxicita.....	11
5.	Súčasný stav a platná legislatíva v SR.....	13
5.1.	Právne predpisy EÚ.....	13
5.2.	Právne predpisy SR.....	14
5.3.	Inventarizácia zariadení s obsahom PCB v SR.....	17
5.4.	Právne predpisy v ČR.....	19
6.	Metódy zneškodňovania PCB.....	21
6.1.	Tepelný proces zneškodňovania PCB.....	21
6.2.	Chemický proces zneškodňovania PCB.....	23
6.2.1.	Kondenzačné reakcie.....	23
6.2.1.1.	Sodíkový proces.....	24
6.2.1.2.	Dehalogenácia naftalenidom sodným.....	24
6.2.1.3.	Dehalogenácia ostatnými kovmi 1 a 2. skupiny.....	24
6.2.2.	Nukleofilné substitúcie.....	24
6.2.2.1.	APEG proces.....	24
6.2.2.2.	KPEG proces.....	24

6.2.3. Dehalogenácia hydroxidmi a alkoholátmi alkalických kovov.....	25
6.2.4. Oxidácia PCB.....	26
6.2.5. Superkritická oxidácia PCB.....	26
6.3. Elektrochemické metódy rozkladu PCB.....	28
6.3.1. Priama elektrochemická redukcia PCB.....	28
6.3.2. Nepriame odbúranie PCB pomocou činidiel elektrochemicky generovaných in situ.....	28
6.4. Biologický proces zneškodňovania PCB.....	28
6.4.1. Aeróbne odbúravanie.....	29
6.4.2. Anaeróbne odbúravanie.....	30
6.5. Dekontaminácia PCB nanočasticami.....	30
6.6. Moderné metódy zneškodňovania PCB.....	30
7. Záver.....	32
8. Literatúra.....	33
9. Prílohy.....	39

## 1 SKRATKY

ADR	Európska Dohoda o cestnej preprave nebezpečných vecí
AOPs	Pokročilé oxidačné procesy (Advanced Oxidative Processes)
BAT	Best available techniques
BNP	Bimetalické častice
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DRE	Destrukčná a odstraňovacia efektívnosť
EK	Európska komisia
FDA	The Food and Drug Administration
IUPAC	The International Union of Pure and Applied Chemistry
MŽP SR	Ministerstvo životného prostredia Slovenskej Republiky
MŽP ČR	Ministerstvo životného prostredia Českej Republiky
nZVI	Nanočastice elementárneho železa
PCB	Polychlórované bifenyly
PCDD/DF	Polychlorovaný dibenzodioxín/dibenzofurány
PCT	Polychlórované terfenyly
PEG	Polyethylénglykol
RID	Európska Dohoda o železničnej preprave nebezpečných vecí
RVHP	Rada vzájomnej hospodárskej pomoci
SAŽP	Slovenská agentúra životného prostredia
SCWO	Superkritická vodná oxidácia
TDU	Termálna resorpční jednotka (Test Drive Unlimited)
US EPA	United State environmental protection agency
VOCs	Prchavé organické látky (Volatile Organic Compounds)

## 2 ÚVOD

Polychlorované bifenyly (PCB) patria medzi syntetické organické chemické látky, ktoré sú známe ako chlórované uhl'ovodíky. Teoreticky existuje celkovo 209 možných podôb PCB ale len 130 z nich sa objavuje v komerčných výrobkoch. Komerčné PCB sú zmesou 50 alebo viac ich typov. Menšia časť PCB sa podobá dioxínom, a preto sa nazývajú dioxínovými PCB. Sú veľmi stabilné a odolné voči rozkladu. Tieto PCB boli zistené vo všetkých zložkách životného prostredia.

PCB má veľa užitočných chemických a fyzikálnych vlastností, čo viedlo k ich častému používaniu v rôznych priemyselných odvetviach. V minulosti sa vyrábalo niekoľko tisíc ton PCB ročne, ktoré sa exportovali do takmer všetkých krajín sveta. PCB sa bežne používali ako dielektrické (izolačné) kvapaliny v transformátoroch a kondenzátoroch, v teploprenosných a hydraulických systémoch a ako atramentový roztok v bezuhlíkovom kopírovacom papieri. Iné podoby používania PCB boli mazadlá, brúsne oleje, plastifikátory vo farbách, lepidlách, tesneniach, ako nehorľavé látky a v plastoch.

Časom sa zistilo, že má radu negatívnych účinkov na životné prostredie a ľudské zdravie, preto začali byť sťahované z predaja a nakoniec bola ich výroba zakázaná. Považujeme ich za globálne znečisťujúce látky a dnes patria medzi 12 látok, ktoré svetové spoločenstvo považuje za natoľko nebezpečné, že by mali byť z ekosystému eliminované.

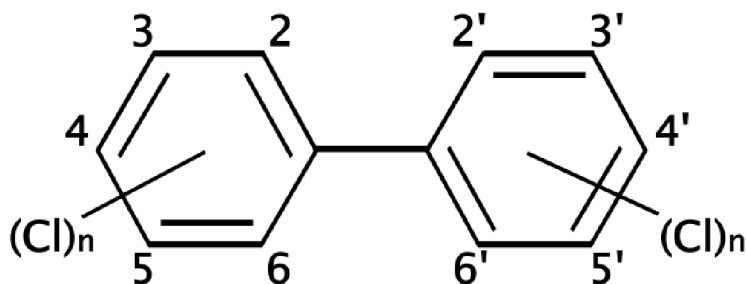
Podobne ako v iných priemyselných štátoch, aj na Slovensku a v Českej republike došlo ku kontaminácii životného prostredia v dôsledku dlhodobého a rozsiahleho používania PCB. Vďaka mimoriadnej stabilite odolávajú rade faktorov, ktoré spôsobujú rozklad iných látok, čiže napriek skončeniu produkcie, PCB pokračuje byť významnou nebezpečnou látkou v medzinárodnom rozmere.

V súčasnosti je najväčší problém správne zabezpečenie zneškodňovania odpadov s obsahom PCB. Túto problematiku určuje rada legislatívnych predpisov a dohovorov.

### 3 CHARAKTERISTIKA POLYCHLOROVANÝCH BIFENYLOV

#### 3.1 Charakteristika

Polychlorované bifenyly (PCB) sú substitučné deriváty bifenyly. Vznikajú substitúciou 1 až 10 atómov chlóru na bifenylové jadro a môžu tak vytvoriť až 209 zlúčenín, ktoré sa líšia fyzikálnymi a chemickými vlastnosťami aj toxicitou. Ide o izoméry, tzv. kongenéry, líšiace sa počtom a umiestnením atómu chlóru na aromatických jadrách. Priemyselne vyrobené zmesi PCB obsahujú prakticky asi 60 takýchto kongenérovcv PCB [4, 6, 11, 55, 65].



Obr. 1: Obecná štruktúra PCB

([http://cs.wikipedia.org/wiki/Soubor:Polychlorinated\\_biphenyl\\_structure.svg](http://cs.wikipedia.org/wiki/Soubor:Polychlorinated_biphenyl_structure.svg))

#### 3.2 Výroba

PCB bolo prvýkrát syntetizované v roku 1881 a komerčne sa začalo vyrábať v roku 1929. V praxi sú známe zmesi PCB hlavne ako výrobky firiem: Aroclor (Monsanto, USA), Clophen (Bayer, SRN), Phenoclor, Pyralen(Prodelec,F), Fenclor (Caffaro, I), Kanechlor (Kanegafuchi, JAP). V SR sa PCB vyrábali v závode Chemko š.p. Strážske (Delor, Delotherm a Hydeler), kde sa až do januára 1984 celkovo vyrobilo asi 21 500 ton, z čoho sa asi 10 000 ton exportovalo hlavne do krajín bývalej RVHP. Najväčšími odberateľmi technických zmesí na báze PCB v bývalom Československu boli podniky Barvy a laky Praha (Delor106/80 X), ZEZ Žamberk (Delor103) a ČKD Praha (Delor 103, Hydeler). Delotherm odoberali najmä rôzne stavebné organizácie [4, 12, 44].

Vzhľadom na ich dobré úžitkové vlastnosti ako je nehorľavosť, filmtvorba, vysoká permitivita, tepelná stabilita, hydrofóbnosť, plasticida a výhodná cena začala výroba PCB veľmi rýchlo stúpať. Medzi rokom 1929 a 1989 bola celková svetová výroba 1,5 milióna ton [5, 6]. Aj napriek tomu, že mali veľa výhodných priemyselných vlastností, sa nakoniec ukázalo, že sú problém pre životné prostredie a človeka. Ako mnoho iných chlórovaných uhlíkov, PCB reaguje s organickými zložkami pôdy, sedimentmi a biologickými tkanivami, ale aj s rozpustným organickým uhlíkom vo vodných systémoch. PCB sa zistilo v arktickom vzduchu, vo vode a v organizmoch [7]. Toto viedlo k zakázaniu ich výroby a používania.

Polychlorované bifenyly sa vyrábajú katalytickou chloráciou bifenyly. Ten sa dá získať zahrievaním benzénu alebo z pyrolýznych produktov. Chlóracia bifenyly sa robí za zvýšenej teploty a za prítomnosti chloridu železitého. Po skončení chlorácie sa vypudí prítomný chlorovodík vetraním, adičné zlúčeniny sa odstraňujú zahrievaním s jednoperceným hydroxidom sodným pri teplote 140 °C, a potom sa to destiluje za vákua. Pri výrobe vzniká

zmes chlórovaných zlúčenín, preto sa produkt čistí rafináciou, čím vznikajú produkty výborných technických vlastností [2, 5, 12].

### 3.3 Využitie

V súčasnosti sú prítomné vo všetkých zložkách životného prostredia, potravinách, živočíšnej a ľudskej populácii. Technické zmesi PCB sú olejovité, vysoko vrúce kvapaliny bielej až slabožltej farby (podľa kvality rafinácie). Individuálne kongenéry sú pri laboratórnej teplote kryštalické látky bielej farby. PCB sú olejovité kvapaliny alebo pevné látky slabožltého sfarbenia. U PCB látok nie je známa ich chuť ani zápach. Nie sú známe prírodné zdroje PCB. Niektoré komerčne vyrábané PCB zmesi sú známe pod názvom Aroclor. Významnými vlastnosťami, ktoré podmienili ich použitie, sú: nehorľavosť, stálosť, dobré mazacie vlastnosti, nízka vodivosť a iné.

PCB sa používa v troch aplikáciách:

*Uzavretá aplikácia:* PCB je úplne uzavreté v zariadení. Najvýznamnejšie príklady tejto aplikácie sú transformátory a kondenzátory [14, 15, 16].

*Čiastočne uzavretá aplikácia:* PCB olej neohrozuje priamo životné prostredie, ale môže ho ohroziť počas prevádzky ako napr. teplonosné systémy (duplikátory), hydraulické systémy a vákuové čerpadlá [14, 15, 16].

*Otvorená aplikácia:* Straty do životného prostredia sú neodvratné, napr. aditíva v gumách, farbách atramentoch, lubrikanty, vosky, spomaľovače horenia, lepidlo, povrchové nátery, izolačné materiály, pesticídy, farbivá, asfalty, kondenzáty z potrubia (ropovodu), plastifikátory, chladiace kvapaliny, mazacie oleje do transformátorov a iných elektrických zariadení, tesniace zmesi, adhezíva, plasty, gumy, insekticídy, laky a iné povrchové nátery, vrátane bezuhlíkového kopírovacieho papiera a iné [14, 15, 16].



## 4 VLASTNOSTI

Do zložiek životného prostredia sa PCB dostávajú predovšetkým odparovaním do ovzdušia. Rozklad PCB je veľmi pomalý (rezidenčný čas v ovzduší ja asi 3~21 dní, vo vode viac ako 5 dní a v pôde viac ako 40 dní). Tieto skutočnosti spôsobili, že v ostatných dvoch desaťročiach je týmto látkam venovaná mimoriadna pozornosť, pričom ich výroba, distribúcia i používanie bola zakázaná Stockholmským Dohovorom 2001 [17].

### 4.1 Fyzikálne vlastnosti

Podľa stupňa chlorácie sú polychlorované bifenyly bezfarebné, priehľadné alebo žltó sfarbené, olejovité až amorfné, netekavé kvapaliny o teplote varu 270 - 420 °C. Sú nehorľavé, prakticky nerozpustné vo vode ale naopak sú ľahko rozpustné v organických rozpúšťadlách a v tukoch a majú vysoký elektrický odpor. Polychlorované bifenyly sú značne odolné proti vzplanutiu, k horeniu dochádza až pri teplote nad 1000 °C. Relatívna molekulová hmotnosť PCB je v rozmedzí 223,1 - 498,5. Pokiaľ rastie stupeň chlorácie, tieto vlastnosti sa zvyrazňujú. Zmesi sú bezfarebné a ich viskozita stúpa s obsahom chlóru. Menej chlórované zmesi majú charakter oleja, viac chlórované zmesi sa podobajú živiciam.[1, 2, 3, 12, 21, 22, 65].

### 4.2 Chemické vlastnosti

Pri popise chemických vlastností PCB sa často stretávame s rôznymi pojmi, ako je chemické individuum, kongenér, izomér, homológ. Podľa návrhu BALLSCHMITERA bolo každému kongenérovi pridelené číslo od 1 do 209. Toto číslo tvorí systematické číslovanie IUPAC od monochlor- až po dekachlorbifenyly. Izoméry nazývame PCB, ktoré majú rovnaký počet atómov chlóru v molekule ale líšia sa ich polohou. Homológy sú PCB, ktoré majú rovnaký sumárny vzorec, existuje celkom 10 rôznych sumárnych vzorcov PCB [5]. Sú tepelne stáble, odolné voči oxidácii, kyselinám a zásadám, sú prakticky rezistentné voči hydrolýze a alkoholýze.. Napriek svojej vysokej chemickej stálosti podliehajú PCB pomalým chemickým zmenám aj v technických zariadeniach, a to za vzniku malého množstva dimérov, trimérov a niektorých kyslíkatých zlúčenín ako dibenzofuranov a difenyléterov.[1, 2, 3, 12, 21, 22].

### 4.3 Toxicita

PCB sa ťažko odbúravajú zo životného prostredia a môžu tu zotrvať dlhú dobu. PCB môžu byť transportované v životnom prostredí na dlhé vzdialenosti a ďaleko usadzované v oblastiach vzdialených od zdroja uvoľnenia. Vo vode sa PCB vyskytuje len v malých koncentráciách v rozpustnej forme, neskôr sa usádza v organických častiach a na dne sedimentov.

PCB sa silne viažu na pôdne častice. PCB sa akumulujú v telách vodných organizmoch. Malé úniky PCB z prevádzok do ovzdušia môžu byť zdrojom kontaminácie dermálnou cestou cez pokožku. Ďalšou cestou expozície je konzumácia kontaminovanej potravy najmä rýb, mäsa a mliečnych výrobkov, inhalácia kontaminovaného vzduchu v blízkosti oblastí skládok nebezpečného odpadu ako aj v pracovnom prostredí počas údržby zariadení s obsahom PCB a v neposlednom rade pri haváriách a požiaroch.

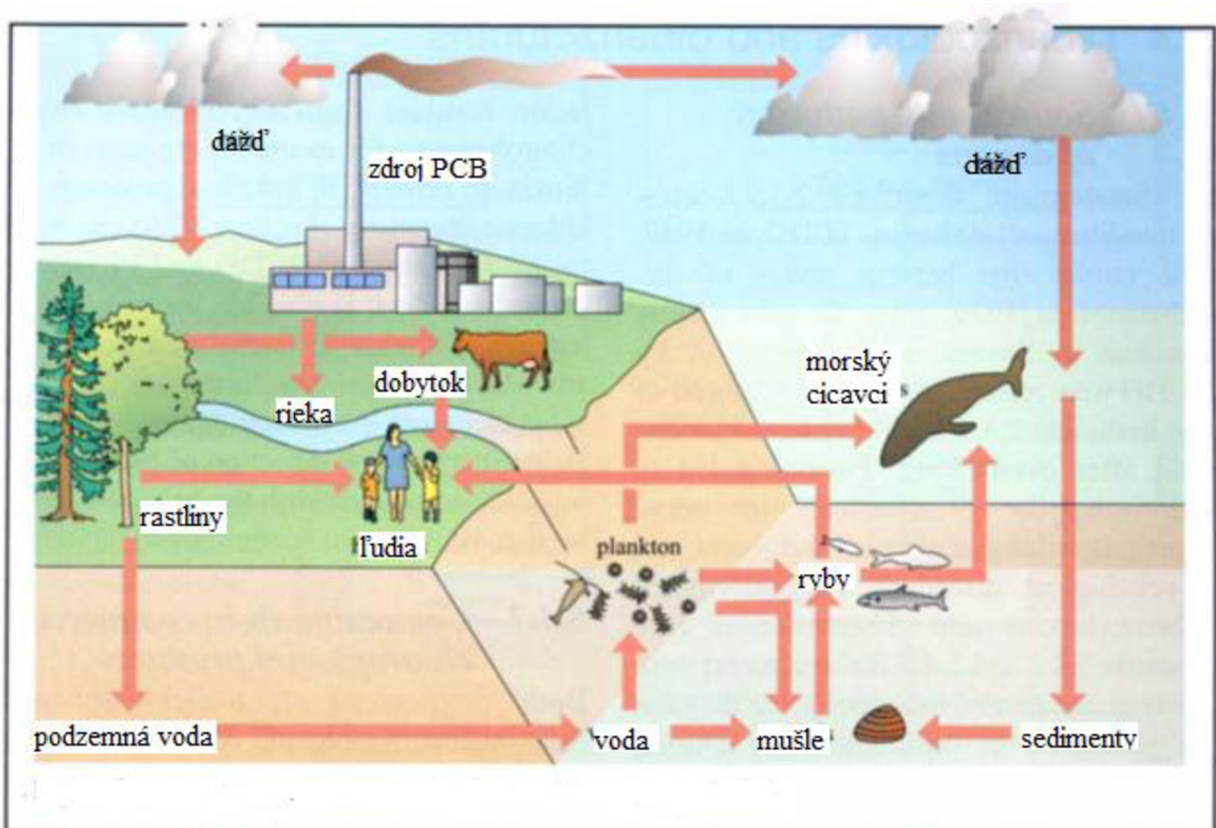
Vysoké koncentrácie PCB spôsobujú poškodenie kože ako napr. akné alebo vyrážky. Testy na

pracovníkoch potvrdili vznik poškodení prejavujúcich sa symptómami ako zmeny krvi a moču, ktoré predpovedajú poškodenie pečene. Výsledky veľkého množstva testov na ľuďoch vytavených účinkom PCB potvrdili poškodenie ich zdravia najmä u detí a matiek.

Krátkodobé testy orálnej expozície na experimentálnych zvieratách preukázali mierne poškodenie pečene a v niektorých prípadoch až smrť.

Dlhodobé testy (v priebehu niekoľkých týždňov až mesiacov) pri nízkej koncentrácii PCB orálnou cestou preukázali vznik rôznych porúch na zdraví človeka ako anémiu, vznik akné, poškodenie pečene, zubov a štítnej žľazy, poruchy imunitného systému, poruchy správania a poškodenie reprodukcie.

Testy na pracovníkoch preukázali vznik rakovín najmä rakoviny pečene a žlčového traktu. Testy orálnej expozície v priebehu dvoch rokov pri vysokej koncentrácii PCB na potkanoch potvrdili vznik rakoviny pečene. Tieto výsledky testov podporujú hypotézu, že PCBs a/alebo ich metabolity sú mutagénne a/alebo karcinogénne. US EPA klasifikuje PCB ako karcinogén pre zdravie človeka. US EPA stanovila limitnú hodnotu 0,000 5 mg/l PCB v pitnej vode. US EPA požaduje nahlásenie neúmyselného úniku PCB v množstve 1 libry (453 g) a viac do životného prostredia. FDA požaduje, aby množstvo látky v potrave (detská strava, vajcia, mlieko, mliečne výrobky, ryby, morské živočíchy, hydina) nepresiahlo hodnotu 0,2 - 3 ppm [12, 14, 15, 16, 55].



Obrázok 2: Cesty distribúcie PCB

## 5 SÚČASNÝ STAV A PLATNÁ LEGISLATÍVA V SR.

Podobne ako v iných priemyselných štátoch, aj v SR došlo ku kontaminácii v dôsledku dlhodobej a relatívne rozsiahlej priemyselnej aplikácii PCB látok (resp. ich zmesí), aj keď neboli ešte v tej dobe známe a neskoršie potom vyhodnotené dôsledky ich vstupu do ekosystémov. Preto sa musí zabezpečiť zneškodnenie približne 3 500 ton PCB odpadov a zariadení spolu so zásobami z výroby. Rovnako je potrebné riešiť aj vážnu kontamináciu výrobných lokalít a jej okolia. To sú dôvody, prečo sa SR zapojila do globálneho programu „Preukázanie vhodnosti a odstránenie bariér, ktoré bránia uplatneniu a efektívnej implementácii dostupných nespáľovacích technológií pre deštrukciu perzistentných organických látok“ [18, 19].

Slovenská agentúra životného prostredia, Centrum odpadového hospodárstva a Bazilejského dohovoru so sídlom v Bratislave je Ministerstvom životného prostredia SR poverenou organizáciou vedením a aktualizáciou zoznamu kontaminovaných zariadení v zmysle § 68 ods.2 písm. d) zákona č. 24/2004 Z.z., ktorým sa mení a dopĺňa zákon č. 223/2001 Z.z. o odpadoch v znení neskorších predpisov. Vytvorenie databázového informačného systému kontaminovaných zariadení s obsahom PCB ako nového aktívneho spôsobu inventarizácie kontaminovaných zariadení v SR, slúžiaceho pre podávanie správ o aktuálnom stave kontaminovaných zariadení v SR a o spôsobe nakladania s nimi je v súlade s požiadavkami EK, sekretariátu Štokholmského dohovoru a slúži na výmenu informácií medzi príslušnými zainteresovanými inštitúciami [15, 19, 20, 23, 25].

Medzi hlavné záväzky SR patrí zákaz výroby, dovozu a používania PCB, opatrenia na správne nakladanie s PCB, kapacitné dobudovanie inštitúcií zameraných na výskum a vývoj v oblasti PCB a POPs, monitoring a reporting, budovanie BAT technológií ako aj zvýšenie environmentálneho povedomia verejnosti v oblasti nakladania s PCB a POPs [19, 20, 41].

### 5.1 Právne predpisy EÚ

- Smernica Rady 96/59/ES zo 16. septembra 1996 o zneškodnení polychlórovaných bifenylov a polychlórovaných terfenylov (PCB/PCT) [15, 19, 20, 23, 25, 41]

Účel Smernice:

- nejednotnosť (a nedostatočnosť) legislatívy dotýkajúcej sa PCB v členských krajinách Európskej únie,
- potreba pravidelného prehľadného hodnotenia tejto problematiky s výhľadom na postupný úplný zákaz PCB,
- potrebu kontrolovaného zneškodňovania PCB,
- potrebu registrácie PCB a následne potrebu zneškodnenia niektorých typov zariadení s obsahom PCB do roku 2010,
- stanovenie referenčných metód merania obsahu PCB
- potrebu vytvorenia podmienok na vybudovanie prevádzok na zneškodňovanie a dekontamináciu PCB inými ako spaľovacími technológiami, ktoré spĺňajú požiadavky BAT technológií a požiadavky na skladovanie PCB,
- potrebu označovať zariadenia s obsahom PCB, resp. miesta ich výskytu,
- potrebu pokračovať v údržbe transformátorov s obsahom PCB a potrebu definovania podmienok na ich zneškodňovanie,

potrebu plánovania zneškodňovania alebo dekontaminácie PCB

- Rozhodnutie Komisie č. 2001/68/ES zo 16. januára 2001, ktorým sa ustanovujú dve metódy pre meranie PCB podľa článku 10 (a) smernice rady 96/59/ES o odstraňovaní polychlórovaných bifenylov a polychlórovaných terfenylov (PCB/PCT) [20]

## 5.2 Právne predpisy SR

Smernica Rady 96/59/ES zo 16. septembra 1996 o zneškodnení PCB bola transponovaná v rámci legislatívy SR do nasledujúcich zákonov a vyhlášok:

- Zákon č. 223/2001 Z. z. o odpadoch a o zmene a doplnení niektorých zákonov v znení neskorších predpisov
- Vyhláška MŽP SR č. 283/2001 Z. z. z 4.12.2003 o vykonaní niektorých ustanovení zákona v znení neskorších predpisov,
- Vyhláška MŽP SR č. 135/2004 Z. z. z 27.2.2004 o dekontaminácii zariadení s obsahom polychlórovaných bifenylov,
- Vyhláška MŽP SR č. 284/2001 Z. z. z 11.6.2001, ktorou sa ustanovuje Katalóg odpadov v znení neskorších predpisov
- Oznámenie MŽP SR č. 75/2002 Z. z. o vydaní výnosu z 12. februára 2002 č. 1/2002, ktorým sa ustanovujú jednotné metódy analytickej kontroly odpadov

**Zákon NR SR č. 223/2001 o odpadoch Z. z.** a o zmene a doplnení niektorých zákonov v znení neskorších predpisov (ďalej len Zákon o odpadoch) definuje pojem odpad ako hnuiteľnú vec, ktorej sa jej držiteľ zbavuje, chce sa jej zbaviť alebo je v súlade s týmto zákonom alebo osobitnými predpismi povinný sa jej zbaviť.

V zmysle platnej legislatívy v oblasti odpadového hospodárstva SR je na účely zákona č. 223/2001 Z.z. o odpadoch v znení neskorších predpisov (ďalej len zákon) kontaminované zariadenie definované ako zariadenie obsahujúce polychlórované bifenyly, polychlórované terfenyly, monomethyl-tetrachlórdifenylmethán, monomethyl-dichloro-difenylmethán, monomethyl-dibromo-difenylmethán alebo zmes obsahujúcu aspoň jednu z týchto látok v množstve väčšom ako 0,005 percenta hmotnosti (ďalej len "polychlórované bifenyly") alebo zariadenie, ktoré obsahovalo polychlórované bifenyly, najmä transformátory, kondenzátory, nádoby obsahujúce zvyšky náplne, a ktoré neboli dekontaminované (§2, odst. 20 zákona).[25]

**V zmysle vyhlášky MŽP SR č. 284/2001 Z. z., ktorou sa ustanovuje Katalóg odpadov** sa odpady zaraďujú podľa zoznamu odpadov do kategórií a druhov. Jednotlivé druhy odpadov sa zaraďujú do skupín a podskupín odpadov. Druhy odpadov sú označené šesťmiestnym číslom, v ktorom prvé dvojčíslenie označuje skupinu, druhé dvojčíslenie podskupinu v príslušnej skupine a tretie dvojčíslenie druh odpadu v príslušnej skupine a podskupine.

Odpady sa členia na tieto kategórie:

Ostatné odpady (označené písmenom O) tvoria skupinu, ktorá nepredstavuje veľké riziko pre životné prostredie. Do tejto kategórie možno zaradiť napr. komunálny odpad, stavebný odpad a iné. Preprava takýchto druhov odpadov sa vykonáva v súlade s platnou legislatívou v oblasti cestnej prepravy.

Nebezpečné odpady (označené písmenom N) sú také odpady, ktoré majú jednu alebo viac nebezpečných vlastností (príloha č. 4 Zákona o odpadoch). Na potreby evidencie odpadov sa ku každému druhu nebezpečného odpadu priradí aj kód skupiny odpadov alebo kód škodliviny podľa prílohy č. 3 Zákona o odpadoch (ypsilonový kód). Odpad, ktorý obsahuje jednu alebo viac škodlivín podľa prílohy č. 3 Zákona o odpadoch a spĺňa aspoň jedno

kritérium na posudzovanie nebezpečných vlastností odpadov podľa prílohy č. 4 Zákona o odpadoch, sa považuje za odpad, na nakladanie s ktorým sa vzťahuje osobitný predpis. Podľa vyhlášky MŽP SR č. 284/2001 Z. z., ktorou sa ustanovuje Katalóg odpadov v znení neskorších predpisov sa polychlórované bifenylly zaraďujú medzi nebezpečné odpady, konkrétne medzi nasledovné katalógové čísla:

<i>Kat. číslo odpadu</i>	<i>Názov druhu odpadu</i>	<i>Kategória odpadu</i>
13 01 01	Hydraulické oleje obsahujúce PCB	N
13 03 01	Izolačné oleje alebo oleje obsahujúce PCB	N
16 01 09	dielce obsahujúce PCB	N
16 02 09	transformátory a kondenzátory obsahujúce PCB	N
16 02 10	vyradené zariadenia obsahujúce alebo znečistené PCB, iné ako uvedené v 16 02 09	N
17 09 02	odpady zo stavieb a demolácií obsahujúce PCB (napr. tesniace materiály obsahujúce PCB, podlahové krytiny na báze živíc obsahujúce PCB, izolačné zasklenie obsahujúce PCB, kondenzátory obsahujúce PCB)	N

Legenda: N-nebezpečný odpad)

Podľa **Zákona o odpadoch (2001)** sa pod nakladaním s odpadmi rozumie akákoľvek činnosť, ktorej predmetom sú odpady, najmä zber odpadov, preprava odpadov, zhodnocovanie odpadov a zneškodňovanie odpadov vrátane starostlivosti o miesto zneškodňovania. Zhodnocovanie odpadov sú činnosti vedúce k využitiu fyzikálnych, chemických alebo biologických vlastností odpadov a ktoré je uvedené v prílohe č.2 zákona o odpadoch. Všetky činnosti zneškodňovania odpadov sú označené písmenom R a k nemu prislúchajúcim číslom (1 až 13). Zneškodňovanie odpadov je také nakladanie s nimi, ktoré nespôsobuje poškodzovanie životného prostredia alebo ohrozovanie zdravia ľudí a ktoré je uvedené v prílohe č.3 zákona o odpadoch. Všetky činnosti zneškodňovania odpadov sú označené písmenom D a k nemu prislúchajúcim číslom (1 až 15). Zber odpadov je zhromažďovanie, triedenie alebo zmiešavanie odpadov na účel ich prepravy. Zhromažďovanie odpadov je dočasné uloženie odpadov pred ďalším nakladaním s nimi. Triedenie odpadov je delenie odpadov podľa druhov alebo oddeľovanie zložiek odpadov, ktoré možno po oddelení zaradiť ako samostatné druhy odpadov. Skládkovanie odpadov je ukladanie odpadov na skládku odpadov. Skladovanie odpadov je zhromažďovanie odpadov pred niektorou z činností zhodnocovania odpadov alebo zneškodňovania odpadov; za skladovanie odpadov sa nepovažuje ich zhromažďovanie pred zberom odpadov na mieste ich vzniku.[29]

Preprava všetkých druhov nebezpečných odpadov môže byť realizovaná len v certifikovaných prepravných obaloch na dopravných prostriedkoch spĺňajúcich podmienky Dohody ADR (Európska dohoda o cestnej preprave nebezpečných vecí) a Dohody RID (Európska dohoda o železničnej preprave nebezpečných vecí).[60]

Dekontaminácia na účely tohto zákona je činnosť alebo súbor činností umožňujúca za bezpečných podmienok opätovné použitie, recykláciu alebo zneškodnenie zariadení, objektov, materiálov alebo kvapalín kontaminovaných polychlórovanými bifenyly vrátane činností, pri ktorých sú polychlórované bifenyly nahradené vhodnými kvapalinami neobsahujúcimi polychlórované bifenyly (§2, odst. 21,22 zákona).

Držiteľ polychlórovaných bifenylov je fyzická osoba alebo právnická osoba, ktorá vlastní polychlórované bifenyly, polychlórované bifenyly, ktoré sú odpadom (ďalej len "použité polychlórované bifenyly"), alebo kontaminované zariadenie alebo u ktorej sa polychlórované bifenyly, použité polychlórované bifenyly alebo kontaminované zariadenie nachádzajú (§2, odst. 23 zákona).[29]

Držiteľ PCB je v zmysle zákona povinný:

Vypracovať **Program odpadového hospodárstva**. Tento program obsahuje názov orgánu, ktorý program vydáva, základné údaje o území, pre ktoré sa program vydáva, základné údaje o pôvodcovi odpadu, držiteľovi polychlórovaných bifenylov a obci, ktorí program vypracúvajú, charakteristiku aktuálneho stavu odpadového hospodárstva, rozpočet odpadového hospodárstva, záväznú časť a smernú časť. Záväzná časť programu obsahuje cieľové smerovanie nakladania s polychlórovanými bifenyly a kontaminovanými zariadeniami v určenom čase (prúdy odpadov). Smerná časť programu obsahuje zámery na vybudovanie nových zariadení na zhodnocovanie odpadov, zneškodňovanie odpadov, ako aj zariadení na iné nakladanie s odpadmi a zariadení na dekontamináciu kontaminovaných zariadení.

- 1) Vypracovať **Program držiteľa polychlórovaných bifenylov**. Držiteľ polychlórovaných bifenylov, u ktorého sa nachádzajú polychlórované bifenyly alebo kontaminované zariadenia, je povinný vypracovať a dodržiavať program so zameraním na dekontamináciu kontaminovaných zariadení a nakladanie s použitými polychlórovanými bifenyly. Ak je držiteľ polychlórovaných bifenylov zároveň pôvodcom odpadu, ktorý je povinný vypracovať program odpadového hospodárstva, môže obidva programy zlúčiť a vypracovať jeden program so samostatnými časťami. Záväzná časť programu držiteľa polychlórovaných bifenylov okrem údajov uvedených v Programe odpadového hospodárstva obsahuje aj opatrenia na dekontamináciu alebo zneškodnenie kontaminovaných zariadení, termín, do ktorého sa dekontaminácia alebo zneškodnenie vykoná, a ak ide o zariadenia podľa § 40a ods. 11 zákona o odpadoch aj údaj o ich životnosti (transformátory s obsahom polychlórovaných bifenylov od 0,005 do 0,05 percenta hmotnosti možno dekontaminovať v súlade s podmienkami odseku 10 písm. b) až d); ak nedôjde k dekontaminácii, je držiteľ týchto transformátorov povinný zabezpečiť ich zneškodnenie po skončení ich životnosti ). Smerná časť programu držiteľa polychlórovaných bifenylov obsahuje údaje podobné ako Smerná časť programu odpadového hospodárstva.
- 2) Držiteľ kontaminovaného zariadenia obsahujúceho polychlórované bifenyly je povinný:
  - a) oznámiť ministerstvom poverenej organizácii držbu tohto zariadenia v lehote jedného mesiaca od jeho nadobudnutia a každú zmenu v množstve obsahu polychlórovaných bifenylov v lehote 10 dní od zistenia zmeny,
  - b) v oznámení uviesť najmä:
    1. svoje meno, priezvisko a adresu trvalého pobytu alebo obchodné meno, názov, sídlo alebo miesto podnikania,
    2. opis kontaminovaného zariadenia,

3. adresu miesta umiestnenia kontaminovaného zariadenia,
  4. množstvo polychlórovaných bifenylov, ktoré sa v kontaminovanom zariadení nachádza,
  5. dátum a spôsob nakladania s kontaminovaným zariadením alebo jeho premiestnenia, ktoré už bolo vykonané alebo sa má vykonať,
- c) označiť ustanoveným spôsobom vstup do priestoru, v ktorom je kontaminované zariadenie umiestnené.
- 3) Orgány štátnej správy odpadového hospodárstva udeľujú súhlas na akúkoľvek činnosť nakladania s nebezpečnými odpadmi obsahujúcimi PCB podľa §7 písmeno:
- m) dekontamináciu,
  - n) zneškodňovanie použitých polychlórovaných bifenylov alebo kontaminovaných zariadení, ak nie je súčasťou súhlasu podľa písmena a) - zariadenia na zneškodňovanie odpadov okrem spaľovní odpadov, b) - zariadenia na zhodnocovanie odpadov okrem spaľovní odpadov,
  - g) nakladanie s nebezpečnými odpadmi vrátane ich prepravy, ak držiteľ odpadu ročne nakladá v súhrne s väčším množstvom ako 100 kg alebo ak prepravca prepravuje ročne väčšie množstvo ako 100 kg nebezpečných odpadov.

Súhlas obsahuje:

- typ a počet kontaminovaných zariadení alebo druh, kategóriu a množstvo použitých polychlórovaných bifenylov, ktoré sa budú dekontaminovať,
- určenie miesta a spôsobu dekontaminácie,
- čas, na ktorý sa súhlas udeľuje, a spôsob ukončenia činnosti zariadenia, ktorým sa dekontaminácia vykonáva,
- ďalšie podmienky výkonu činnosti, na ktorú sa súhlas udeľuje [15, 19, 20, 21, 22, 41]

Podľa zákona o odpadoch môžu byť odpady obsahujúce PCB zneškodňované nasledujúcimi činnosťami:

- D8 Biologická úprava nešpecifikovaná v tejto prílohe, pri ktorej vznikajú zlúčeniny alebo zmesi, ktoré sú zneškodnené niektorou z činností D1 až D12.
- D9 Fyzikálno-chemická úprava nešpecifikovaná v tejto prílohe, pri ktorej vznikajú zlúčeniny alebo zmesi, ktoré sú zneškodnené niektorou z činností D1 až D12 (napr. odparovanie, sušenie, kalcinácia atď.).
- D10 Spaľovanie na pevnine
- D12 Trvalé uloženie (napr. umiestnenie kontajnerov v baniach atď.).
- D15 Skladovanie pred použitím niektorej z činností D1 až D14 (okrem dočasného uloženia pred zberom na mieste vzniku).

### 5.3 Inventarizácia zariadení s obsahom PCB v SR

Inventarizácia zariadení s obsahom PCB bola realizovaná ako projekt MŽP SR v spolupráci so všetkými rezortmi vlády SR. So žiadosťou o spoluprácu boli tiež oslovené vysoké školy a univerzity, výskumné ústavy a iné inštitúcie. Cieľom inventarizácie kontaminovaných zariadení s obsahom PCB (>0,005%=50 ppm PCB a objem>5 l) bola priebežná aktualizácia zoznamu kontaminovaných zariadení s obsahom PCB nachádzajúcich sa na území Slovenskej republiky a zabezpečenie kontrolovaného zneškodňovania PCB a dekontaminácie alebo zneškodňovania kontaminovaných zariadení s obsahom PCB do 31.12.2010 v zmysle zákona č. 24/2004 Z.z. ktorým sa mení a dopĺňa zákon č. 223/2001 Z.z. o odpadoch v znení

neskorších predpisov. Inventarizácia zariadení s obsahom PCB bola v SR vykonávaná v troch etapách :

tabuľka č.1. : V roku 2001 bola uzavretá I. etapa inventarizácie zariadení s obsahom PCB s nasledovnými výsledkami

Zariadenia s obsahom PCB	Počet (ks)	Váha(kg)	Zariadenia, kde obsah PCB nebol identifikovaný	Počet (ks)
Kondenzátory	14 194	86 752	----	9 547
Transformátory	82	69 899	----	68
Iné	9	82 901	----	13
Spolu	14 285	239 552	----	9 628

tabuľka č.2. : Pokračujúca inventarizácia (po r. 2001) - II. etapa doplnila a upresnila výsledky I. Etapy nasledovne

Zariadenia s obsahom PCB	Počet (ks)	Váha(kg)	Zariadenia, kde obsah PCB nebol identifikovaný	Počet (ks)
Kondenzátory	17 296	170 150	----	13 130
Transformátory	200	82 441	----	306
Iné	119	92 075	----	210
Spolu	17 615	344 666	----	13 646

Podľa aktualizovaných údajov SAŽP boli ku dňu 10. 2. 2006 v SR evidované nasledovné množstvá zariadení (s obsahom PCB).

tabuľka č.3. : Inventarizácia (ku dňu 10.2.2006)

Zariadenia s obsahom PCB	Počet (ks)	Poznámky
Kondenzátory	25 558	Funkčné
	6 547	Už zneškodnené
	722	Bez obsahu PCB
	785	Vyradené z prevádzky
	889	Predpoklad, že obsahujú PCB
Transformátory	252	Funkčné



	1	Už zneškodnené
	2	Bez obsahu PCB
	32	Vyradené z prevádzky
	4	Predpoklad, že obsahujú PCB
	4	Dekontaminované
Iné zariadenia	93	Funkčné
	1	Bez obsahu PCB

Zdroj tabuliek: ([http://www.shmu.sk/File/SLO01G31/2TR2\\_Invent.pdf](http://www.shmu.sk/File/SLO01G31/2TR2_Invent.pdf))

Vytvorením podporného technického nástroja, ktorý bude zároveň slúžiť aj požiadavkám orgánov štátnej správy, sa zabezpečí harmonizovaný systém kontroly manažmentu zariadení s obsahom PCB v Slovenskej republike a zabezpečí sa plnenie požiadaviek EK týkajúcich sa reportovacích povinností o stave inventarizácie kontaminovaných zariadení s obsahom PCB, kontroly nakladania s nimi a spracovania údajov v informačnom systéme[23, 24, 25, 26, 27, 28, 29].

## 5.1 Právne predpisy v ČR

Smernica Rady 96/59/ES zo 16. septembra 1996 o zneškodnení PCB bola transponovaná v rámci legislatívy ČR.

**Zákon č. 185/2001 Sb. o odpadoch**, v znení **zákona č. 34/2008 Sb** stanovuje povinnosti pre nakladanie s PCB, s odpadmi s PCB a zariadeniami obsahujúcimi PCB. Zákon nariaďuje vlastníkom, resp. prevádzkovateľom zariadení obsahujúcich PCB a podliehajúcich evidencii a zariadení, ktoré môžu obsahovať PCB a podliehajú evidencii povinnosť tieto zariadenia dekontaminovať alebo odstraňovať v súlade s platnou legislatívou v oblasti odpadového hospodárstva v čo najkratšej možnej dobe, najneskoršie však do 31.12.2010 dokiaľ dostatočne nepreukážu, že zariadenie neobsahuje PCB.

Zákon č. 185/2001 Sb. o odpadoch, v znení neskorších predpisov definuje pojem odpad ako hnuateľnú vec, ktorej sa jej držiteľ zbavuje, chce sa jej zbaviť alebo má v súlade s týmto zákonom povinnosť sa jej zbaviť a zároveň aj patrí do niektorej zo skupín odpadov uvedených v prílohe č.1 tohto zákona. Odpady sa zaraďujú podľa katalógu odpadov a delia sa na ostatné a nebezpečné odpady. Nebezpečné odpady obsahujúce PCB sú vzhľadom na Európsky zoznam odpadov totožné s katalógovými číslami platnými podľa slovenskej legislatívy.

Definície PCB, zariadení s a bez PCB sú stanovené v §26 – ide o zariadenie, napr. olejové transformátory, kondenzátory s kvapalným dielektrikom, rezistory, indukčné cievky a ďalšie elektrotechnické zariadenia plnené elektroizolačnou kvapalinou, hydraulické banské zariadenia, vákuové čerpadlá, priemyselné zariadenia s ohrevom teplonosnou kvapalinou

(duplikátory, obalovne cestných živíc a podobne) alebo časti týchto zariadení obsahujúcich viac ako 51 kvapalín.[61]

Zákon o odpadoch zároveň upravuje povinnosti, zodpovednosti a práva pri vnútroštátnej a medzinárodnej cestnej preprave nebezpečných odpadov ako aj odpadov obsahujúcich PCB.

**Vyhláška č. 384 MŽP/2001 Sb.** o nakladaní s polychlorovanými bifenyly, polychlorovanými terfenyly, monometyltetrachlordifenylmetanom, monometyldichlordifenylmetanom, monometyldibromdifenylmetanom a všetkými zmesami obsahujúcimi ktorúkoľvek z týchto látok v koncentrácii väčšej ako 50 mg/kg (o nakladaní s PCB) ustanovuje technické požiadavky pre nakladanie s polychlorovanými bifenyly, polychlorovanými terfenyly, monometyltetrachlordifenylmetanom, monometyldichlordifenylmetanom, monometyldibromdifenylmetanom a všetkými zmesami obsahujúcimi ktorúkoľvek z týchto látok v koncentrácii väčšej ako 50 mg/kg, spôsob vedenia evidencie a ohlasovania ustanovených údajov z evidencie príslušným orgánom štátnej správy v oblasti odpadového hospodárstva, metódy a postupy stanovenia celkovej koncentrácie PCB v látkach a zariadeniach obsahujúcich PCB, spôsobu preukazovania neexistencie PCB, spôsob označovania zariadení obsahujúcich PCB, spôsob dekontaminácie ako aj spôsob označovania dekontaminovaných zariadení [61, 62,63,64].

## 6 METÓDY ZNEŠKODŇOVANIA PCB LÁTOK

PCB sa od ostatných látok odlišujú predovšetkým svojou vysokou stabilitou a chemickou odolnosťou. Na ich zneškodňovanie sa v súčasnosti používajú tri základné spôsoby, a to tepelný spôsob zneškodňovania (spaľovanie), chemický spôsob zneškodňovania (dechlorácia) a biologický spôsob zneškodňovania (degradácia), resp. ich kombinácie, pričom biologický spôsob je v prírode často spojený i s fotochemickým spôsobom (rozklad svetlom) [4, 5, 30].

### 6.1 Tepelný proces zneškodňovania PCB

Tepelný spôsob patrí k najstarším a najrozšírenejším spôsobom zneškodňovania PCB. Je založený na chemických reakciách, v ktorých organická substancia rýchlo reaguje s kyslíkom, pričom sa produkuje tepelná a svetelná energia. Tieto reakcie majú povahu reťazových radikálových reakcií, ktoré sa sumárne nazývajú ako oxidácia uhlíka, za tvorby jeho oxidov a oxidácie vodíka na vodu [40]. Vykonáva sa v spaľovniach nebezpečného odpadu za použitia vysokých teplôt (1 200 °C – 1 400 °C). PCB sa obvykle dávkuje v zmesi s pomocným palivom (olej, mazut, atď.). V prvom stupni dochádza k rozkladu PCB už pri teplote asi 800 °C a v druhom k deštrukcii dioxínov, rozkladných produktov atď. pri teplote minimálne 1 200 °C, obvykle v rozsahu 1 250 °C – 1 450 °C pri zádržii spalín asi 6 s, čo má veľký vplyv aj na emisie. Unikajúci HCl sa zvyčajne absorbuje vo vápennom mlieku a takto získaný roztok CaCl<sub>2</sub> možno použiť v stavebníctve ako prísadu do mrazuvzdorných betónov. Celková účinnosť spaľovania je 99,99 %, čo je v súlade s normou Agentúry pre životné prostredie v USA (EPA), ktorá predpisuje minimálnu teplotu 1 150 °C, dostatok vzduchu a zádržii spalín minimálne 3 s. [2, 4, 5, 38].

V SR sa nachádza na zneškodňovanie nebezpečných odpadov s obsahom PCB spaľovňa spoločnosti Fekupral spol.s.r.o. v Prešove. Táto je určená na priame oxidačné dvojstupňové kontinuálne spaľovanie tuhého, pastovitého a tiež kvapalného odpadu. Spaľovňu tvorí kotolňa so zabudovaným ekologickým kotlom, ktorý pozostáva z rotačnej pece RSP 1 000 a dohrievacej komory s osadenými plynovými horákmi APH-M04,10. Vstupná časť rotačnej pece - hlava - je vybavená:

- horákom na zemný plyn APH-M 04 PZ,
- šnekovým dávkovačom pre kontinuálne dávkovanie odpadov rypnej konzistencie,
- dávkovačom kusového odpadu a odpadu vo vreciach.

Súčasťou zariadenia sú: homogenizačná miešačka odpadov, vynášací dopravník, technologický zásobník s váhou odpadov, plošinový výt'ah kontajnerov s popolom z podpeca, utilizačný kotol, tkaninové filtre a havarijný komín. Spaľovanie prebieha v dvoch spaľovacích stupňoch, prvý v rotačnej peci pri teplote nad 500 °C, druhý v dopaľovacej komore - pri teplote nad 1 200 °C s dobou zdržania spalín v dopaľovacej komore 2 až 3 sek. a obsahom kyslíka min. 6 %. Stabilizačným palivom v obidvoch stupňoch je zemný plyn. V reaktore sú spaliny z horenia v rotačnej peci dopaľované pri vysokých teplotách, tak aby bol dokončený termický rozklad odpadov. Spodná časť dopaľovacej komory slúži k odpopoľňovaniu rotačnej pece a k vylúčeniu popolčeka zo spalín.

Technológia čistenia spalín - systém NEUTREC je riešená na princípe selektívnej adsorpcie s mechanickým čistením spalín na tkaninovom filtri. Ako aktívna časť sorbentu je použité suché aditívum. Pre zvýšenie účinnosti zachytávania ťažkých kovov a látok typu PCDD/DF sa priamo mieša aktívny sorbent s aktívnym uhlím. Neoddeliteľnou súčasťou linky čistenia

spalín je súbor aparátov pre prípravu sorbenta. Rozhodujúcim aparátom linky čistenia spalín je reaktor pre rozprašovanie adsorbenta, v ktorom sa realizuje čistenie spalín od plynných škodlivín a ťažkých kovov. Rozhodujúcim aparátom zariadenia na separáciu dioxínov je adsorbér. V telese aparátu je umiestnená adsorpčná náplň - hneďouhoľný aktívny koks pripravovaný špeciálne pre separáciu dioxínov. Sorpčná technológia je navrhnutá v samostatnom adsorberi situovanom na konci linky čistenia spalín (za tkaninovým filtrom). Pri tomto systéme sa sorpčná kapacita sorbenta vo vysokej miere využije a množstvo vznikajúceho nebezpečného odpadu (s obsahom dioxínov) je malé. Vzniknutý odpad je možné pri definovaných teplotných podmienkach termicky rozložiť (spáliť v spaľovni, v ktorej vznikol) a jeho zneškodnenie je technicky a ekonomicky nenáročnejšie. Pri dodržaní prevádzkových predpisov je garantovaná výstupná koncentrácia PCDD/DF pod  $0,1 \text{ ng/Nm}^3$ . Spaľovňa svojim vybavením spaľovacej časti aj uzla čistenia spalín predstavuje stav techniky pre tento druh zariadení a spĺňa kritéria BAT[31].



Obrázok 3. Spaľovňa nebezpečných odpadov SPOVO –Ostrava

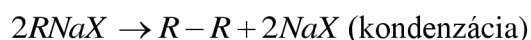
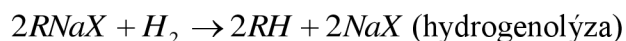
## 6.2 Chemický proces zneškodňovania PCB

Chemické spôsoby zneškodňovania PCB sú vhodné najmä pre menšie množstvá a všeobecne sú opísané v práci [4, 5, 32].

### 6.2.1 Kondenzačné reakcie

#### 6.2.1.1 Sodíkový proces

Všeobecne sa pre tento účel používajú rôzne chemické zmesi, ktoré reagujú s chlóróm na aromatickom jadre (Na, NaOH, KOH, atď.) vo vhodnom reakčnom prostredí (glykoly, polyethylénglykoly, dimethylformamid, atď.), pričom pracovné teploty sú v rozsahu 100 °C až 200 °C často i za tlaku pri dobrom premiešavaní zmesi použitím rôznych prísad [4, 5]. Sodíková kondenzácia bola už na začiatku osemdesiatych rokov dovedená do fázy komerčne využiteľnej technológie zneškodňovania PCB v kontaminovaných dielektrických kvapalinách firmou Sun-Ohio Inc. (PCBX proces). Postup je založený na reakcii PCB s disperziou sodíka (častice Na 1 až 10 mikrónov) v stechiometrickom prebytku vzhľadom k obsahu chlóru pri 100 °C až 125 °C. Po skončení reakcie je nezreagovaný sodík rozložený metanolom a potom sú pevné produkty (chlorid sodný a polybifenyly) oddelené filtráciou cez stĺpec bieliacej hlinky, alebo je hlinka pridaná a po premiešaní odstredená. Sodíková kondenzácia bola použitá aj v procesoch ďalších firiem. V tejto súvislosti stojí za zmienku, že reakcia PCB so sodíkom bola uskutočnená pod vodíkom za tlaku. Tým bolo dosiahnuté potlačenie tvorby polymérnych produktov vďaka dominujúcej hydrogenolyze organosodného intermediátu v porovnaní s kondenzačnou reakciou:



Zvýšenej reaktivity sodíka možno dosiahnuť aj ďalšími spôsobmi:

- depozíciou sodíka na alumíne [33]
- prídavkom inertného materiálu ako abraziva (obnovovaný povrch sodíku), napr. zirkónového piesku [34]
- použitím zliatiny Na-K [35] alebo NaCuPb [36, 37]
- aktiváciou sodíka alkoholmi.

V prípade a) až c) sa reakčné podmienky nijako nelíšia od bežne používaných pri sodíkovej kondenzácii, vrátane malého stechiometrického prebytku sodíka k chlóru. Použitie zliatiny Na-K umožňuje podľa autorov dechlorovať zmesi obsahujúce až 30 hm % PCB. Zliatina NaCuPb má mať vedľa porovnateľných aktivít výhodu aj v ľahkej a bezpečnej separácii.

Zaujímavým postupom je aktivácia sodíka prídavkom alkoholu, ktorá podobne ako vodík vedie k takmer výlučnému potlačeniu kondenzácie a tvorbe redukčného produktu bifenyly.

Prvý príklad môžeme nájsť v japonskom patente z r. 1974, kedy k aktivácii bol použitý isopropanol. Jediným produktom dehalogenácie uskutočnenej pri vysokom mol. pomere Na:Cl = 20:1 bol bifenyl, prídavok izopropanolu (10 hm% na PCB) navyše podstatne skrátil reakčnú dobu (na 1/3) [4, 5, 30, 38].

V r. 1996 spoločnosť Dekonta s.r.o. Bratislava nadviazala spoluprácu s firmou Enviro Technology Today s.r.o. Praha, s ktorou vytvorila v r. 1997 dcérsku firmu Enviro – Dekonta s.r.o. Bratislava, hlavným predmetom činnosti je zneškodňovanie odpadov s obsahom PCB

v prevádzke vlastného objektu na Záhorí. Spoločnosť vlastní technológiu chemického rozkladu PCB kovovým sodíkom, tzv. "sodíkový proces", vyvinutý v spolupráci s Československou akadémiou vied. Proces je vhodný pre odstránenie PCB v minerálnych olejoch, alifatických alebo aromatických uhľovodíkoch s bodom varu nad 30 °C. Proces ETT je riešený ako integrálna súčasť dvoch základných modelov - "Sodíkovej technológie" a "Termálnej desorpčnej jednotky", čo je doplňujúce zariadenie pre úpravu odpadov pred vstupom do spracovateľských modulov na kvapalné odpady. V module TDU dochádza k desorpcii všetkých prchavých látok v inertnej atmosfére, ktoré po kondenzácii sú spracované spolu s ostatnými kvapalnými odpadmi. Centrálnym modulom procesu ETT je zariadenie "Sodíkovej technológie", v ktorom dochádza k chemickej redukcii PCB disperziou kovového sodíka v kvapalnom prostredí. Postup umožňuje spracovať širokú škálu kvapalných odpadov, napr. transformátorové, kondenzátorové, hydraulické a teplonosné oleje obsahujúce PCB, dioxíny či iné halogénové uhľovodíky [43].

### **6.2.1.2 Dehalogenácia naftalenidom sodným**

Kondenzácia organických chloridov naftalenidom sodným je už dlhšiu dobu známou alternatívou k sodíkovej kondenzácii. Za použitia tetrahydrofuránu ako rozpúšťadla bola dosiahnutá úplná dehalogenácia komerčného PCB zmesi s priemerným obsahom štyroch atómov chlóru na molekulu bifenyly už pri teplote 0 °C a to pri použití iba 10 % molárneho prebytku naftalenidu vzťahujúce k obsahu chlóru. V alternatívnych postupoch bol tetrahydrofurán nahradený ďalšími étermi a pôvodne použitý rozklad nezreagovaného činidla po skončení reakcie vodou bezpečnejším rozkladom plynnou zmesou oxidu uhličitého a kyslíka. Súhrne možno povedať, že postupy využívajúce naftalenid sodný sú čo do účinnosti zrovnateľné s procesmi založenými na sodíku. V niektorých uvedených prípadoch však je táto účinnosť docielená vďaka nadmernej spotrebe dehalogenačného činidla [5, 30].

### **6.2.1.3 Dehalogenácia ostatnými kovmi 1. a 2. skupiny**

Z alkalických kovov je k rovnakému účelu možné použiť aj draslík. Jeho aplikácia má však úskalia v obtiažnejšej manipulácii s týmto kovom pri (pokiaľ možno súdiť z publikovaných údajov) porovnateľnej účinnosti so sodíkovým procesom.

Z kovov alkalických zemín bol nedávno k patentovej ochrane navrhnutý proces využívajúci vápnik, aktivovaný C1 až C3 alkanolmi. Z chémie organických zlúčenín vápnika je zrejme, že tvorí zlúčeniny typu RCaX analogické RNax uvedené v schéme. Ich tvorba je však silno závislá na rade faktorov, začínajúcich čistotou vápnika (napr. prítomnosť sodíka proces brzdí, zatiaľ čo horčík má pozitívny vplyv), reakčnými podmienkami, či typom rozpúšťadla (výhodnejšie sú polárne kvapaliny, napr. étery) [5, 30].

## **6.2.2 Nukleofilné substitúcie**

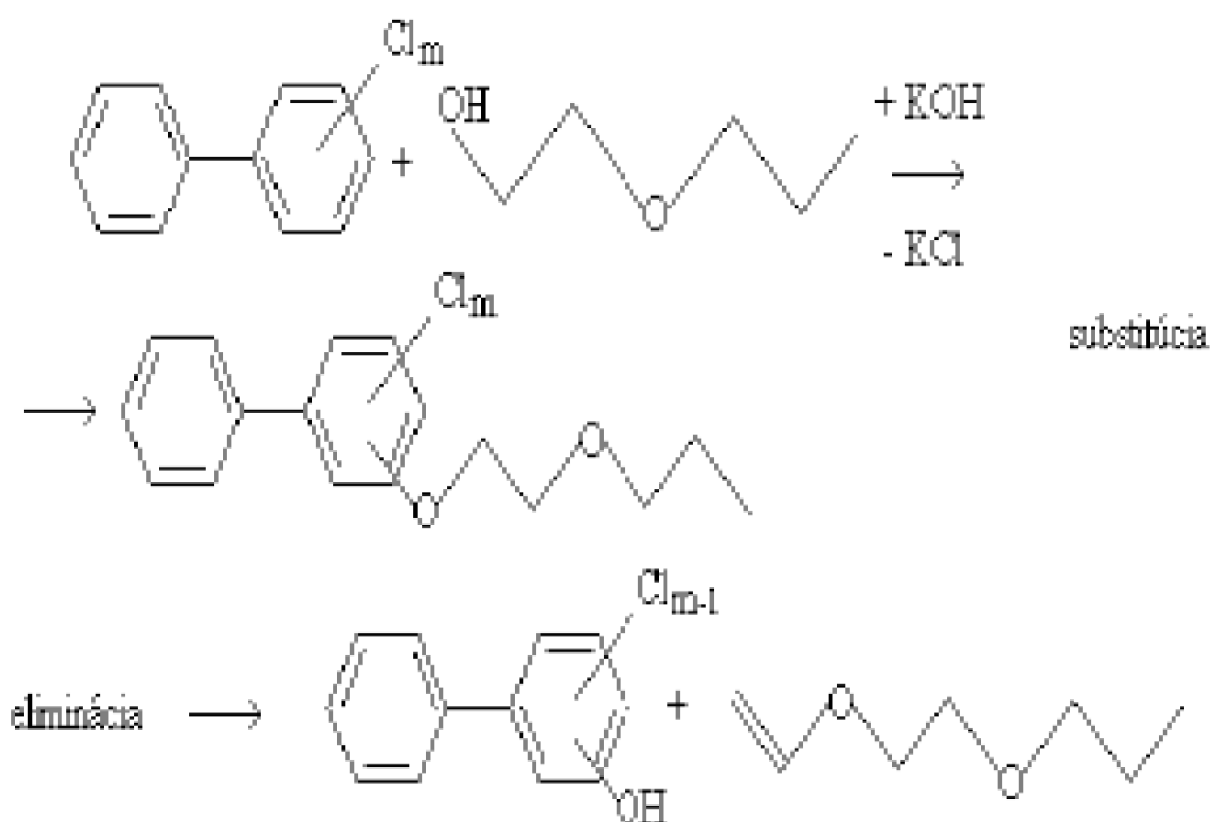
### **6.2.2.1 APEG proces**

Tento proces pozostáva z reakcii PCB so sodíkom dispergovaným v polyetylén glykole (PEG). Reakcia je exotermická, produkty sú polyhydroxylované bifenyly, fenoly, vodík a NaCl. Výhodou týchto postupov je skutočnosť, že produkty dehalogenácie poly(ethylén glykol)-bifenylétery resp. hydroxybifenyly prechádzajú do PEG, ktorý po ochladení oleja vytvorí druhú, ľahko separovateľnú fázu. Keďže dochádza iba k čiastočnej dehalogenácii PCB, možno tieto produkty úplne dehalogenovať kyslíkom, napr. zahrievaním oddelenej PEG fázy

na vzduchu pri 150 °C .Potrebné činidlo APEG je možné pripraviť aj reakciou NaOH s PEG. APEG proces vykazuje pre odstránenie PCB z nepolárnych organických kvapalín dostatočnú účinnosť [5, 30, 44, 67, 69].

### 6.2.2.2 KPEG proces

Pretože KOH je reaktívnejší ako NaOH, bol vyvinutý pracovníkmi firmy General Electric KPEG proces, ktorý pozostáva sa zahrievania PCB s KOH za prídavku PEG pri teplote do 150 °C. Ukázalo sa, že proces vedie k menej chlorovaným bifenylovi, až do úplnej eliminácii chlóru. Zlepšenie dehalogenácie možno dosiahnuť aj prísadou rozpúšťadiel, ako je DMF, DMSO, homológov trietylénglykol-monometyléru, alebo vyňatím vody a organických zlúčenín s nízkou teplotou varu. Táto metóda nie je vhodná v prípade nízkochlórovaných zmesí (Delor 103) pre ich malú reaktivitu s činidlom. Vhodnejšie sú pre vyššie chlórované PCB (Delor 106) [5, 30, 45, 46, 56].



Obrázok č.4: Dehalogenácia v procese KOH/PEG

Zdroj: <http://web.tuke.sk/hf-kch/Analyticka%20chemia/Chozo/chozo7.pdf>

### 6.2.3 Dehalogenácia hydroxidmi a alkoholátni alkalických kovov

Hydroxidy alkalických kovov a alkalických zemín vykazujú všeobecne nízku účinnosť pri dehalogenácii arylhalogenidov, zvlášť pokiaľ reakcia prebieha v nepolárnom prostredí. Zvýšená reaktivita vyššie halogenovaných bifenylov zrejme umožnila previesť dehalogenáciu aj pôsobením týchto zlúčenín. Jedna z metód dekontaminácie PCB-znečistených olejov je založená na reakcii alkalických hydroxidov (KOH, LiOH a NaOH) veľmi dôkladne

premiešaných (spoločným mletím) s aktívnym materiálom ako je infusiorová hlinka, aktivovaná alumina, mletý vápenec, piesky a pod. pri teplotách 22 až 77 °C. Po separácii sa adsorbent, obsahujúci povrchovo viazané hydroxylované bifenyly regeneruje pri teplotách nad 450 °C. Týmto postupom však bolo dosiahnuté iba veľmi neúplnej dekontaminácii a proces sa musí dokončiť inou metódou. Účinnosť hydroxidov možno zvýšiť prídavkom polárneho rozpúšťadla (DMF, DMSO) do kontaminovanej nepolárnej kvapaliny. Inou metódou je reakcia PCB so zmesou alkoholátov alkalických kovov (resp. alkalických zemín) s PEG, resp. PEG (2 až 25 hm.%) a C1 až C6-alkoholáty (0,5 až 15 hm.%) adsorbované na uhličitanoch alkalických kovov alebo zemín ako nosičoch. U oboch postupoch sa však prijateľnej miery dehalogenácie dosahuje za „drastických“ podmienok (teploty okolo 200 °C) [5, 30].

#### 6.2.4 Oxidácia PCB

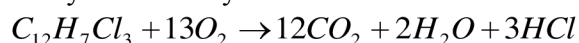
K deštrukcii PCB zmesi bol použitý rad oxidačných činidiel, z ktorých sa však doteraz žiadne nedočkalo použitia v širšom merítke. Oxidácia pôsobením  $\text{Na}_2\text{O}_2$  v kombinácii s PEG a alkalickým činidlom, ktorým môže byť  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a  $\text{NaHCO}_3$  bolo málo účinné),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  + terc. butoxid sodný, príp. KOH bola overená na dekontaminácii transformátorových olejov. Proces má údajne výhodu nielen v prípustnom vysokom znečistení oleja (až 20 000 ppm), ale aj v ľahkom oddelení produktov rozkladu, ktoré prechádzajú do PEG fázy [5, 30].

Veľmi účinným oxidantom je superoxidový anión vytvorený reakciou  $\text{H}_2\text{O}_2$  s  $\text{NaIO}_4$ . Dechlorácia prebieha radikálovo reťazovým mechanizmom, pričom prenos reťazca možno modifikovať prídavkom vhodných látok, napr. pyridínu.

Klasické oxidačné zmesi ako je  $\text{HNO}_3$  /  $\text{H}_2\text{SO}_4$  resp.  $\text{HClO}_4$  /  $\text{H}_2\text{O}_2$  dechlorovali PCB v transformátorovom oleji iba za použitia mikrovlnného žiarenia ako zdroja energie. Alkalické oxidačné tavenie PCB zmesi s  $\text{KNO}_3$  + KOH (1:1) pri 275 až 450 °C a len malom stechiometrickom prebytku vedie k 99,99 %-nej deštrukcii. Posledným príkladom, zďaleka však nie svojim možným významom je oxidácia PCB v kontaminovaných olejoch pôsobením kyslíka a vody za superkritických podmienok. Podľa niektorých údajov je tento postup pripravený na komerčné využitie, jeho účinnosť je 99,99 % [5, 30, 38].

#### 6.2.5 Superkritická oxidácia PCB

Superkritická vodná oxidácia (SCWO) je vysokoteplotná, tlaková technológia, ktorá používa rozpúšťacie vlastnosti superkritickej vody pri rozklade organických zlúčenín a toxických odpadov. Keďže organické látky sa rozpustia v superkritickej vode, kyslík a organické látky sú tým „prenesené“ do dokonalého kontaktu pri teplotách a hustotách, ktoré dovoľujú priebeh bežných oxidačných reakcií:

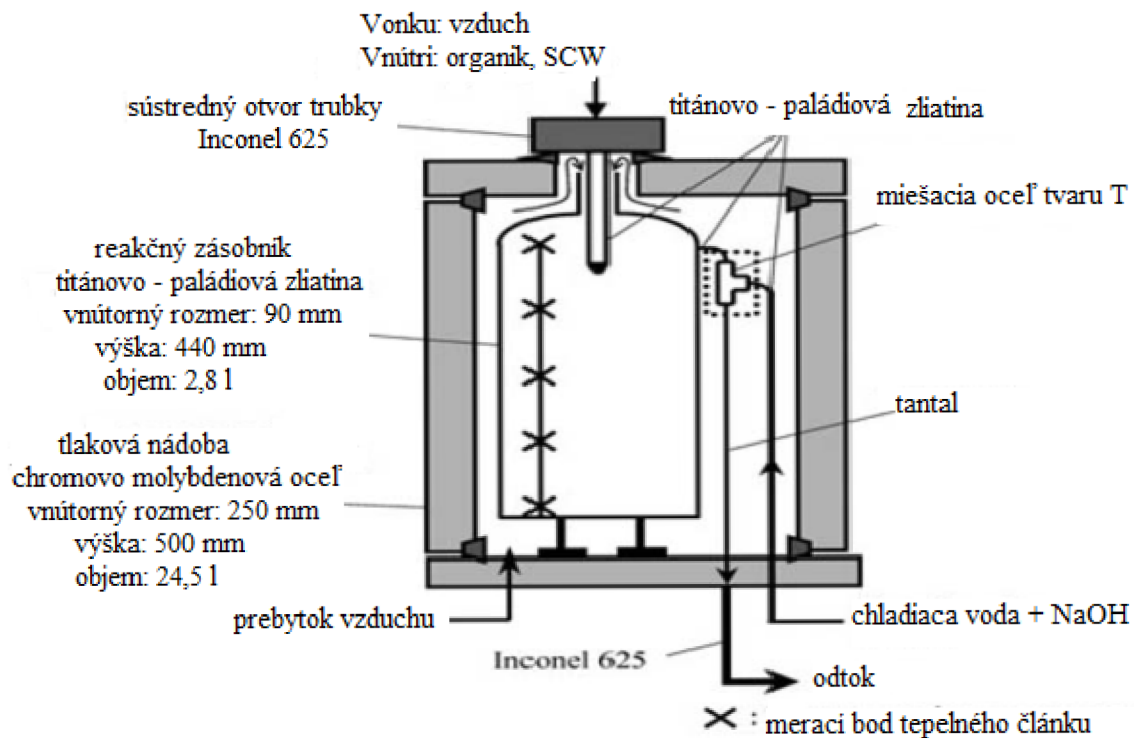


Keďže sa zistilo, že za použitia SCWO sú DREs vyššie ako 99 %, potvrdila sa vhodnosť pre spracovanie početných nebezpečných organických zlúčenín. Ukázalo sa, že DREs sú 99,999 8 % pre chlórované roztoky, PCB a pesticídy a väčšie ako 99,999 94 % pre dioxíny znečistené methylethylketónom.

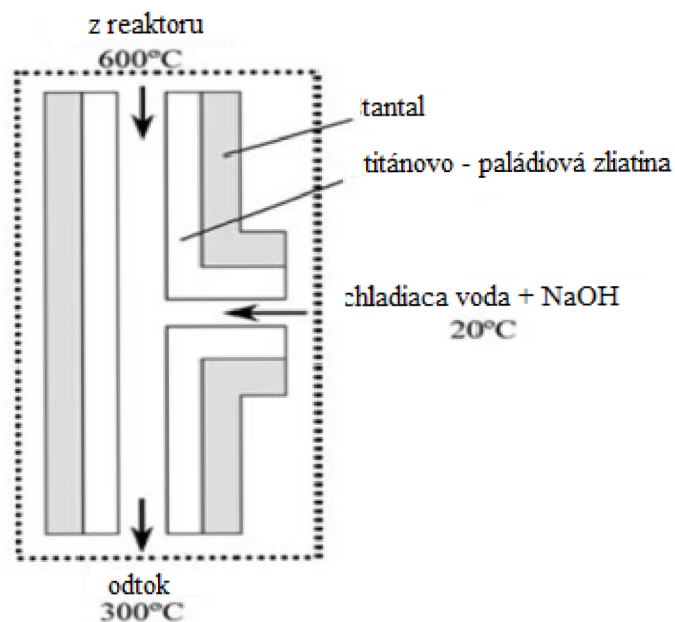
Superkritická oxidácia v skutočnom svete bola študovaná pre kontaminované minerálne oleje transformátora pri teplote 520 až 560 °C a tlaku 24 MPa. Proces dosiahol 99,6 % deštrukciu organických látok v komplexe uhl'ovodíkov a PCBs a bola dosiahnutá deštrukcia PCBs pod detekčným limitom chromatografických techník.



SCWO sa aplikovala pre širokú škálu materiálov, napr. vodné odpadové toky, kaly, znečistené pôdy. Je aplikovateľná na spracovanie širokého rozsahu znečistenín zahrňujúcich odpadové vody s prítomným akrylonitrilom, kyanidmi, pesticídmi, a.i.[39, 47, 48, 66, 69].



(a)



Obrázok č. 5: Kompozícia SCWO reaktoru pre zachádzanie s PCB (a) a pohľad z rezu zmiešavacej tuby (b).

## 6.3 Elektrochemické metódy rozkladu PCB

V nasledujúcej časti podávam podrobnejší obraz elektrochemickej možnosti odbúrania PCB

### 6.3.1 Priama elektrochemická redukcia PCB

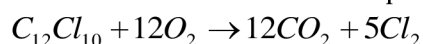
Peterson a Lemrich študovali priamu redukciu dvanástich polychlórovaných benzénov a tri možné izoméry monochlórbifenylov v prostredí technického metanolu na olovej katóde s grafitovou, popr. platinovou anódou v delenej nádobe s tetraetylamóniumbromidom (TEABr) ako základným elektrolytom s argentobromidovou referenčnou elektródou. V prípade chlór-bifenylov pri redukcii na potenciál  $-2,2$  V, kedy je redukovaný aj primárne vzniknutý bifenylyl, chemická účinnosť odbúrania je ešte väčšia ako 95 % a prúdový výťažok je udávaný asi 40 %. Za týchto podmienok, pri laboratórnej teplote, je výsledným produktom zmes rôzne hydrogenovaných bifenylov [30].

### 6.3.2 Nepriame odbúranie PCB pomocou činidiel elektrochemicky generovaných *in situ*

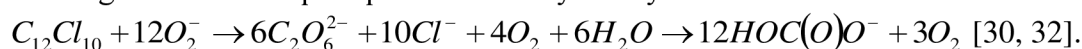
Postup, pri ktorom sa odbúranie uskutočňuje pri pozitívnejších potenciáloch ako pri potenciáloch priamej redukcie. Je väčšinou založený na elektrochemickej generácii aktívnych medziproduktov, ktoré potom spôsobujú vlastné prerušenie väzby C-Cl, alebo deštrukciu celej molekuly. Boli skúmané dva spôsoby:

- 1) dehalogenácia po prídavku tetrametylamóniumsuperoxidu,
- 2) dehalogenácia superoxidovými radikálmi generovanými elektrochemicky v DMF (0,1 M tetraetylamóniumchloristan), redukciiu kyslíka rozpusteného pod tlakom 101,325 kPa pri potenciáli  $-1$  V na zlatej katóde. Ukázalo sa, že odbúranie polyhaloaromatických zlúčenín sprostredkované superoxidovým radikálom prebieha v reálnom čase až po trisubstituované deriváty vrátane mono- a di-substituované deriváty je treba odstrániť priamou elektroredukciou pri potenciáloch  $-2,6$  V v prípade PCB a negatívnejších (pri polychlórovaných benzénoch) na materské uhľovodíky.

Celková reakcia odbúrania superoxidom je ekvivalentná elektrostimulovanému „spaľovaniu“.



Dehalogenáciu možno pre úplne chlórovaný bifenylyl zhrnúť do rovníc:



## 6.4 Biologický proces zneškodňovania PCB

Využitie biologických systémov pre odstraňovanie PCB z prírodného prostredia patrí ku sľubným, ekonomicky výhodným a šetrným metódam. Aj keď bola popísaná rada kmeňov, ktoré sú schopné odbúrať PCB, nebola dosiaľ navrhnutá univerzálne použiteľná biotechnológia, pomocou ktorej by boli PCB zo životného prostredia účinne odstraňované. Ďalším smerom výskumu je na základe znalosti metabolických dráh a génového vybavenia konštrukcia nových kmeňov s využitím molekulárne biologických metód a navrhnutie technológií, ktoré by umožnili ich využitie v uzavretom systéme. [57].

Biologický proces zneškodňovania PCB je vhodný predovšetkým pre menšie množstvá a vo veľkom zriedení (napr. kontaminovaná voda, pôda, atď.). Pri týchto metódach je potrebné brať do úvahy, že všetky organické zlúčeniny, teda aj PCB môžu byť vhodnou

mikrobiálnou kultúrou biologicky rozložené (tzv. principle of microbial infallibility). Pracuje sa s čistými kultúrami, hľadajú sa optimálne podmienky na rozklad, študuje sa metabolizmus a uplatňujú sa poznatky génového inžinierstva. Degradáčny proces je limitovaný:

druhom a koncentráciou a dostupnosťou kontaminantu

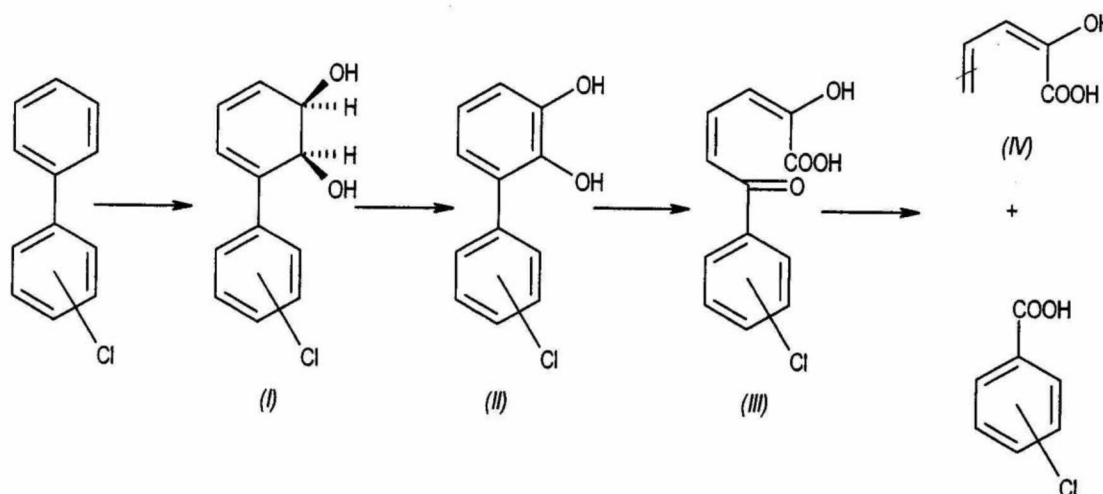
množstvom dostupného kyslíka, živín a vody

druhom a vlastnosťami použitého mikroorganizmu

Mechanizmus bakteriálnej degradácie sa v závislosti od podmienok rozdeľuje na aeróbnú a anaeróbnú degradáciu. [4, 5, 12, 30, 38, 68].

### 6.4.1 Aeróbné odbúravanie

Pri aeróbnej degradácii aeróbne baktérie atakujú priamo bifenylovú kosť a menejchlorované bifenyly za vzniku chlorbenzoových a 5-C chloralifatických zlúčenín. Ako účinné sa ukázali kmene rodov *Achromobacter*, *Acinetobacter*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Pseudomonas* a *Streptococcus*. Proces prebieha v štyroch krokoch, každý krok reakcie je katalyzovaný príslušným enzýmom, ktorý sa líši aj podľa druhu baktérie.



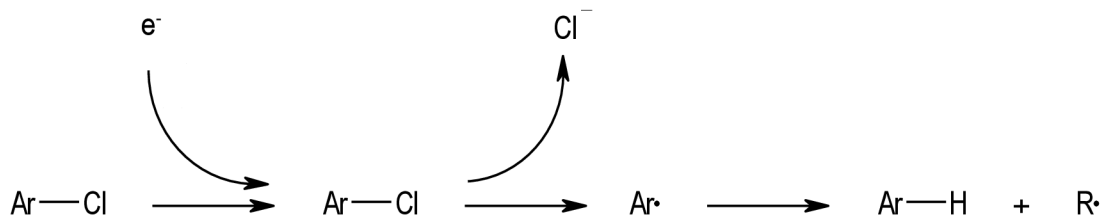
Obrázok č.6: Metabolická dráha odbúravania bifenyly a PCB

Výsledkom biotransformácie PCB sú predovšetkým benzoové kyseliny, ktoré môžu byť ďalej degradované inými bakteriálnymi kmeňmi, ktoré používajú bifenyly ako zdroj uhlíku a energie. Ku kmeňom schopným degradovať chlorbenzoové kyseliny patrí *Pseudomonas putida*, *Pseudomonas stutzeri* či *Pseudomonas aeruginosa*. Schopnosť aeróbných baktérií odbúravať PCB sa výrazne zvyšuje ak sú predtým kultivované na médiách obsahujúcich bifenyly ako jediný zdroj uhlíku, alebo keď je bifenyly pridávaný do média spoločne s PCB. Najčastejšie sa výskumy degradácie robia pri teplotách 18 až 25 °C, ale reakcie môžu prebiehať aj pri nižších teplotách, napr. 4 °C. [4, 5, 12, 30, 38, 49, 51].

Izolované *Rhodococcus* kmene (*R. erythropolis* a *R. ruber*) ukazujú podstatnú degradáciu PCB a naznačujú, že táto baktéria hrá dôležitú úlohu v aerobickom odbúravaní PCB v znečistených morských sedimentoch [49].

## 6.4.2 Anaeróbne odbúravanie

Ide o mechanizmus redukčnej dehalogenácie, kde sú atómy chlóru odstraňované z molekuly PCB za súčasného prijatia elektrónu, resp., že anaeróbne mikroorganizmy používajú chlór ako termálny akceptor elektrónov. Prednostne dochádza k dechlorácii v polohe meta a para.



Obrázok č. 7: Mechanizmus redukčnej dehalogenácie

Pri týchto reakciách vznikajú menejchlorované bifenyly, ktoré sú menej toxické a sú ľahšie degradovateľné pomocou aerobných baktérií. Anaeróbnou degradáciu je možné ovplyvniť rôznymi podmienkami, ako je napr. prítomnosť akceptorov elektrónov, teplotou a prítomnosťou živín. Najúčinnnejšie sa ukázali hlavne s kmeňmi *Comanomonas testosteroni*, *Rhodococcus rhodochrous*, *Pseudomonas putida*.

Zaočkované anaeróbne sedimenty so zmiešanou populáciou baktérií, získaných obohatením PCB, vyprodukovalo značný pokles PCB v sedimentoch, zatiaľ čo pri nezaočkovaných sedimentoch bola pozorovaná malá zmena. Najlepšie výsledky boli dosiahnuté pri teplotách okolo 25 °C, pri teplote 37 °C už k žiadnej dehalogenácii nedochádzalo [4, 5, 12, 30, 38, 52, 53, 54].

## 6.5 Dekontaminácia PCB nanočasticami

Najnovším trendom, ktorý sa začína uplatňovať aj v ČR, je využitie reaktívnych častíc kovového železa o veľkosti v rade nanometrov. Nanočastice železa vďaka veľkému mernému povrchu a veľkej povrchovej reaktivite poskytujú pri aplikácii in situ enormnú flexibilitu. Laboratórne aj terénne štúdie z posledných rokov preukázali, že nanočastice elementárneho železa (nZVI) je veľmi účinné pri odstraňovaní viacerých kontaminantov vyskytujúcich sa v podzemných vodách a taktiež sú veľmi účinné pri transformácii a znižovaní toxicity množstva znečisťujúcich látok vrátane PCB. Reakcia PCB s nZVI prebieha veľmi pomaly a pre výraznejšiu dechloráciu PCB je potrebných niekoľko dní. Dechlorácia vo vode je pomerne ľahšia než v zemine, pretože PCB sa vo vode prednostne adsorbuje na povrchu železa. V zemine sú PCB silno adsorbované na zemínu a ich difúzia z povrchu zeminy na povrch železa môže byť problematická. Keďže reakcia PCB s nZVI prebieha veľmi pomaly, aby sa dechlorácia urýchlila používajú sa rôzne modifikácie vo forme bimetalických nanočastíc (BNP) ako napríklad Fe/Pd a Fe/Ni. [58, 59].

## 6.6 Moderné metódy zneškodňovania PCB

Medzi modernejšie metódy patrí metóda plazmového výboja. Pri tomto spôsobe dochádza k deštrukcii látok v dôsledku elektrického výboja v prúde plazmovom stave. Pole plazmy môže dosahovať 5 000 až 15 000 °C. Vysokoteplotnú zónu možno využiť na disociáciu odpadu na atómové zložky vstrekaním odpadu do plazmy, alebo použitím plazmového výboja ako tepelného zdroja pre spaľovanie alebo pyrolýzu. National Research Council (USA, 1993) schválila túto metódu a ohodnotila ju ako „v zásade rovnakú ako spaľovanie.“ [30, 38, 39].

Možnosť rozkladu chlórových odpadov hydrogenáciou za použitia drahých kovov ako katalyzátorov sa overovalo mnoho rokov. Avšak, drahé kovové katalyzátory sú náchylné na katalytickú otravu, čo značne znižuje ich použiteľnosť v deštrukčných technológiách. CSIRO Technology of Coal and Energy Technology vyvinul technológiu pre regeneráciu PCB transformátorových kvapalín, použitím hydrogenačných katalyzátorov založených na sulfidoch kovov, ktoré sú veľmi účinné a odolné proti katalytickej otrave. Pri tomto deštrukčnom procese vzniká chlorovodík a ľahké uhľovodíky ako vedľajšie produkty [30, 38, 39].

Výskumníci ANL spoločnosti vyvinuli ultrazvukový detoxifikačný proces, ktorý môže byť použitý na detoxifikáciu pôdy a podzemnej vody na „zasiahnutých“ miestach. ANL patrí medzi prvé spoločnosti, ktoré sa systematicky zaoberajú ultrazvukovou detoxifikáciou kontaminovaných pôd a podzemných vôd. Poloprevádzkové zariadenie bolo postavené v laboratórnych podmienkach. Prvé poloprevádzkové pokusy potvrdili, že túto technológiu možno použiť na redukciu koncentrácie  $\text{CCl}_4$  vo vode (na menej ako 2 ppb) a v pôde (na menej ako 1 ppm) [30, 38, 39].

AOPs (advanced oxidative processes) využívajú  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , UV žiarenie, elektróny, železo alebo ďalšie oxidujúce zlúčeniny k degradácii PCB a VOCs (volatile organic compounds). AOPs využívajú tieto oxidačné činidlá na produkciu voľných radikálov, ktoré bezprostredne deštruujú organický materiál [30, 38, 39].

Slnčná energia môže byť taktiež použitá k degradácii syntetických i prírodných organických látok. Krátke vlnové dĺžky (295 – 400 nm) solárneho spektra sú značne zoslabené atmosférou, ale žiarenie aj tak môže generovať priamo alebo nepriamo fotolytické procesy, ktoré spôsobujú degradáciu pesticídov a PCB v znečistenej pôde a v povrchových vodách. Keďže uvedené vlnové dĺžky sú zoslabené oveľa viac ako viditeľné svetlo, závisí rýchlosť fotolýzy od zemepisnej šírky, ročného obdobia a iných meteorologických faktorov; preto v tropických oblastiach fotochemické procesy značne ovplyvňujú perzistenciu pesticídov a ich degradáciu. Solárna energia je používaná na degradáciu organických chemikálií buď priamo termickým rozkladom, alebo fotochemickou reakciou. Výhody tejto metódy spočívajú v úspore paliva, v dosiahnutí lepšej termickej degradácie kontaminantu, v redukcii objemu vznikajúcich odplynov, vrátane potlačenia vzniku produktov nedokonalého spaľovania. Za účelom efektívneho využitia solárnej energie je potrebné „skoncentrovať“ solárne žiarenie, aby sme dosiahli potrebnú teplotu na degradáciu kontaminantov. Solárna energia je odrážaná pomocou zrkadiel (heliostaty) a absorbovaná prijímačmi, pričom sa dosiahne teplota až do 2 026,85 °C. Nie je tu potrebné žiadne prídavné palivo a výhodnosť tohto postupu bola demonštrovaná pri degradácii organických látok, vrátane pesticídov. Hlavné fotochemické procesy, ktoré napomáhajú termickému rozkladu pri solárnej detoxifikácii využívajú fotokatalytickú oxidáciu použitím oxidu titaničitého ( $\text{TiO}_2$ ) ako katalyzátora [30, 38, 39].

## 7 ZÁVER

PCB charakterizujú predovšetkým štyri vlastnosti:

Dlhodobu sa nerozkladajú, pretrvávajú v prostredí aj desiatky rokov (perzistentné).

Sú toxické už v minimálnych koncentráciách, sú škodlivé pre zdravie ľudí a živočíchov (polutanty).

Sú bioakumulatívne - hromadia sa v tkanivách (tukových) väčšiny živých organizmov a následne v potravinovom reťazci (preto sa najvyššie koncentrácie vyskytujú na vrchole potravinového reťazca u ľudí, cicavcov).

Sú schopné prenosu na obrovské vzdialenosti.

Na riešenie degradácie a zneškodňovania širokého spektra PCB odpadov sa už niekoľko desaťročí vyvíjajú fyzikálno-chemické a biologické metódy, ktoré sa líšia jednak v postupoch a jednak v použitej aktívnej „deštrukčnej komponente“. Metódy možno rozdeliť na nedeštruktívne (v procese dochádza len k odštiepeniu atómov chlóru pri súčasnom zachovaní molekuly bifenyly (sodíkový proces, APEG, KPEG, reduktívna elektrochemická dechlorácia, dechlorácia na tuhých katalyzátoroch) a na deštrukčné metódy, u ktorých dochádza k otvoreniu aromatického kruhu vedúcemu k úplnej mineralizácii uhl'ovodíka (oxidatívne metódy, oxidatívne elektrochemické odbúranie, pokročilé oxidačné procesy).

Z doterajšieho stavu vedeckého výskumu vo svete vyplýva, že veľká pozornosť (na základe množstva citovaných prác) sa venuje „pokročilým oxidačným procesom“ a biodegradačným procesom PCB. Pritom sa hľadajú nové postupy ako zefektívniť deštrukčný proces (kombinácia procesov, využitie slnečného žiarenia, ap.) v kombinácii s biologickými procesmi. Cieľom hľadania týchto nových postupov je ochrana celého ekosystému, vrátane človeka, neustály monitoring týchto látok a následne zvolená vhodná metóda zneškodnenia.

## 8 LITERATÚRA

1. Informační studie INORGA - Ústav pro automatizaci řízení v průmyslu. INORGA, Praha 1992.
2. Rábl V., Čížek Z.: *Polychlorované bifenyly – výroba, složení, vlastnosti*, s. 9-19, 1992
3. Sebestianová Z.: *Využití drobných zemních savců jako bioindikátorů znečištění agrárních ekosystémů*. Brno, 2000. 105 s., Doktorská disertační práce Fakulta veterinární hygieny a ekologie Veterinární a farmaceutické univerzity
4. Kizlink J.: Možnosti spracovania a zneškodňovania polychlórovaných bifenylov (PCB). *CHEMagazín*, 9 (2) 24 – 25 (1999), ISSN 1210-7409
5. Kizlink J.: Spôsoby zneškodňovania nebezpečných chemických látok a odpadov. Skupina: Polychlórované bifenyly (PCB), *Bezpečná práca*, 26 (4) 173 – 177 (1995), ISSN 0322-8347
6. Manhart J.: Polychlorované bifenyly (PCB), odpady PCB, inventarizace PCB v ČR a povinnosti při nakládání s nimi, *CHEMagazín*, 2008, roč. 18, č. 4, s. 24-27, ISSN 1210-7409
7. Sekretariat of the Basel Convention: *Destruction and Decontamination Technologies for PCBs and other POPs Wastes under the Basel Convention (Volume A)* [online]. 2002, poslední revize 2007 [cit. 19. 4. 2010]. Dostupné z: <[http://www.enviro.gov.sk/servlets/page/868?c\\_id=5180&o\\_id=3744](http://www.enviro.gov.sk/servlets/page/868?c_id=5180&o_id=3744)>.
8. Sekretariat of the Basel Convention: *Destruction and Decontamination Technologies for PCBs and other POPs Wastes under the Basel Convention (Volume B)* [online]. 2002, poslední revize 2007 [cit. 19. 4. 2010]. Dostupné z: <[http://www.enviro.gov.sk/servlets/page/868?c\\_id=5180&o\\_id=3744](http://www.enviro.gov.sk/servlets/page/868?c_id=5180&o_id=3744)>.
9. Vávrová M., Šucman E., Zlámalová Gargošová H., Kořínek P.: Plant bioindicators as a tool for evaluation of agrarian ecosystems, *Fresenius Environmental Bulletin*, 2003, vol. 12, č. 2, s. 219-226. ISSN 1018-4619.
10. Zlámalová-Gargošová H., Vávrová M., Kořínek P.: Assessment of contamination of water included into feed rations, *Fresenius Environmental Bulletin*, 2002, vol. 11, č. 2, s. 108-113. ISSN 1018-4619

11. *Polychlorované bifenyly (PCB)* [online]. Posledná revíza 2005-2008 [cit. 19. 4. 2010]. Dostupné z: <[http://www.irz.cz/obsah/latky/polychlorovane\\_bifen](http://www.irz.cz/obsah/latky/polychlorovane_bifen)>.
12. Kredl F.: *Polychlorované bifenyly v biosfére, zejména ve vodách a některých vodních organizmech*, 1991
13. Pazlarová J, Káš J., Demnerová K.: *Biotechnologie životního prostředí*, Praha 2000. 142 s., ISBN 80-7080-376-2.
14. *Polychlorované bifenyly (PCB)*, [online]. Posledná revíza 2005 [cit. 10. 5. 2010]. Dostupné z: <[http://www.sazp.sk/slovak/struktura/COH/pchb/projekt\\_2004\\_01/informacne\\_listy/50.pdf](http://www.sazp.sk/slovak/struktura/COH/pchb/projekt_2004_01/informacne_listy/50.pdf)>
15. <http://enviroportal.sk>
16. *Kde sa PCB používali?*, [online]. Posledná revíza 2005 [cit. 10. 5. 2010]. Dostupné z: <http://www.sazp.sk/public/index/go.php?id=673&idl=673&idf=540&lang=sk>
17. *Remediačné postupy PCB*, [online]. Posledná revíza 2007 [cit. 10. 5. 2010]. Dostupné z: <http://www.enviro.gov.sk/servlets/files/8092>
18. *Polychlorované bifenyly*, [online]. Posledná revíza 2007 [cit. 10. 5. 2010]. Dostupné z: [http://www.enviro.gov.sk/servlets/page/868?c\\_id=5799&o\\_id=5645](http://www.enviro.gov.sk/servlets/page/868?c_id=5799&o_id=5645)
19. *Čo sú to PCB?* [online]. Posledná revíza 2004-2010 [cit. 10. 5. 2010]. Dostupné z: <http://enviroportal.sk/clanok.php?cl=4312>
20. *Inventarizácia kontaminovaných zariadení s obsahom PCB*, [online]. Posledná revíza 2005 [cit. 10. 5. 2010]. Dostupné z: <http://www.sazp.sk/public/index/go.php?id=673>
21. Hoffman D.J., Rattner B.A., Burton G.A., Jr., Cairns J., Jr.: *Handbook of Ecotoxicology*, 424-439, CRC Press, Inc., Boca Raton, 2001
22. Baird C.: *Environmental Chemistry*, W. H. Freeman and co., New York, 1999
23. [www.sazp.sk](http://www.sazp.sk)
24. *Program držiteľa PCB*, [online]. Posledná revíza 2010 [cit. 10. 5. 2010]. Dostupné z: [http://www.ekotox.sk/index.php?option=com\\_content&task=view&id=92&Itemid=229](http://www.ekotox.sk/index.php?option=com_content&task=view&id=92&Itemid=229)
25. [www.enviro.gov.sk](http://www.enviro.gov.sk)
26. Zákon č. 223/2001 Z. z. o odpadoch a o zmene a doplnení niektorých zákonov v znení neskorších predpisov



27. Vyhláška MŽP SR č. 283/2001 Z. z. z 4.12.2003 o vykonaní niektorých ustanovení zákona v znení neskorších predpisov,
28. Vyhláška MŽP SR č. 135/2004 Z. z. z 27.2.2004 o dekontaminácii zariadení s obsahom polychlórovaných bifenylov,
29. Vyhláška MŽP SR č. 284/2001 Z. z. z 11.6.2001, ktorou sa ustanovuje Katalóg odpadov v znení neskorších predpisov
30. Čík G.: *Remediálne postupy PCB*, Bratislava, 2004, Katedra environmentálneho inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU Bratislava
31. <http://www.fecupral.sk>
32. Hetflejš J.: Chemické metódy zneškodňovania PCB, *Chem.listy* 87,407-417 (1993)
33. Orlett M. J.: US pat. Prihl. 457,591; *Chem. Abstr.* 101, 113762 (1984).
34. Yacancette J. M., Belanger G. ( Hydro Quebec ): US 4, 639,309; *Chem. Abstr.* 106, 122928 ( 1987 ).
35. Hivolini GmbH; DE 3,410,239; *Chem. Abstr.* 104, 39261 (1986).
36. Globus A. R.: US 4,581,130; *Chem. Abstr.* 105, 48440 (1986).
37. Globus A. R.: US 4,601,817; *Chem. Abstr.* 105, 175732 (1986).
38. <http://www.ekotox.sk/>
39. Čík G.: *Technológie na znižovanie koncentrácie PCB*, Bratislava, 2004, Katedra environmentálneho inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU Bratislava
40. *Potenciálne technológie na deštrukciu PCB*, [online]. Posledná revize 2010 [cit. 10. 5. 2010].Dostupné z:  
[http://www.ekotox.sk/images/stories/PDF/skoleniaAkonferencie/PCB\\_seminar\\_Kosice\\_2009/kdercovakosice2009\\_technologie\\_nove.pdf](http://www.ekotox.sk/images/stories/PDF/skoleniaAkonferencie/PCB_seminar_Kosice_2009/kdercovakosice2009_technologie_nove.pdf)
41. *Program nespáľovacích technológií pre deštrukciu POPs*, [online]. Posledná revize 2010 [cit. 10. 5. 2010].Dostupné z:  
[http://www.ekotox.sk/images/stories/PDF/skoleniaAkonferencie/PCB\\_seminar\\_Kosice\\_2009/mam\\_leg\\_pops.pdf](http://www.ekotox.sk/images/stories/PDF/skoleniaAkonferencie/PCB_seminar_Kosice_2009/mam_leg_pops.pdf)
42. *PCB legislatíva*, [online]. Posledná revize 2010 [cit. 10. 5. 2010].Dostupné z:  
[http://www.ekotox.sk/images/stories/PDF/skoleniaAkonferencie/PCB\\_seminar\\_Kosice\\_2009/mam\\_leg\\_pops.pdf](http://www.ekotox.sk/images/stories/PDF/skoleniaAkonferencie/PCB_seminar_Kosice_2009/mam_leg_pops.pdf)
43. <http://www.dekonta.sk/>

44. Kornel A., Rogers Ch.: PCB destruction: A novel dehalogenated reagent, *Journal of Hazardous Materials*, november 1985, vol. 12, issue 2, pages 161-176. ISSN 0304-3894
45. Tiernan T.O., Wagel D.J., Vanness G.F.: Dechlorination of PCDD and PCDF sorbed on activated carbon using the KPEG reagent, *Chemosphere*, 19 (1 – 6) 573 – 578 (1989), ISSN 0045-6535
46. Tiernan T.O., Wagel D.J., Garrett J.H.: Laboratory and field tests to demonstrate the efficacy of KPEG reagent for detoxification of hazardous wastes containing polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD) and dibenzofurans (PCDF) and soils contaminated with such chemical wastes, *Chemosphere*, 18 (1 - 6) 835 – 842 (1989), ISSN 0045-6535
47. Kawasaki S.I., Oe T., Anjoh N.: Practical Supercritical Water Reactor for Destruction of High Concentration Polychlorinated Biphenyls (PCB) and Dioxin Waste Streams, *Process Safety and Environmental Protection*, 84 (4) 317 - 324 (2006), ISSN 0957-5820
48. Marulanda V., Bolaños G.: Supercritical water oxidation of a heavily PCB-contaminated mineral transformer oil: Laboratory-scale data and economic assessment, *The journal of supercritical fluids*, 2010, ISSN 0896-8446
49. *Sanace lokalit kontaminovaných PAU a PCB*, 2004 [cit. 19. 5. 2010], dostupný z: <<http://www.ekosystem.eu/vav/x/2.htm>>.
50. Kolar A.B., Hršak D., Fingler S.: PCB-degrading potential of aerobic bacteria enriched from marine sediments, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 60 (1) 16 – 24 (2007), ISSN 0964 8305
51. Fedi S., Carnevali M., Fava F.: Polychlorinated biphenyl degradation activities and hybridization analyses of fifteen aerobic strains isolated from a PCB-contaminated site, *Research in Mikrobiology*, 152 (6) 583 – 592 (2001), ISSN 0923-2508
52. Chen M., Hong C.S., Bush B.: Anaerobic biodegradation of polychlorinated biphenyls by bacteria from hudson river sediments, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 16 (2) 95 – 105 (1988), ISSN 0147-6513
53. Field J.A., Sierra.Alvarez R.: Microbial transformation and degradation of polychlorinated biphenyls, *Environmental pollution*, 155 (1) 1 – 12 (2008), ISSN 0269-7491

54. Wiegel J., Wu Q.: Microbial reductive dehalogenation of polychlorinated biphenyls, *FEMS Microbiology Ecology*, 32 (1) 1 – 15 (2000), ISSN 0168-6496
55. Ruiz P., Faroon O., Hansen H.: Prediction of the health effects of polychlorinated biphenyls (PCBs) and their metabolites using quantitative structure-activity relationship (QSAR), *Toxicology Let.*, 181 (1) 53 – 65 (2008), CAS, Vol. 149, 506938 (2008).
56. Ryoo K.S., Byun S.H., Choi J.H.: Destruction and removal of PCBs in waste transformer oil by a chemical dechlorination process, *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 28 (4) 520 – 528 (2008), CAS, Vol. 147, 78330(2007).
57. Totevova S., Prouza M., Brenner V., Demnerová K.: Bakteriální degradace PCB, *Chemické listy* 91 (10) 858 – 866 (1997)
58. Nováková T., Šváb M., Švábová M.: Využití nanočástic v dekontaminačních technologiích: současný stav, *Chemické listy* 103 (7) 524 – 532 (2009)
59. Frankovská J., Slaninka I., Kordík J.: *Atlas sanačných metod environmentálních zátaží*, Bratislava, 2010
60. *Európska dohoda o cestnej preprave nebezpečných vecí*, [online]. Posledná revize 2008 [cit. 30. 4. 2011]. Dostupné z: <http://www.adr.sk/index.php/dohoda>
61. Polychlorované bifenyly (PCB), odpady PCB v ČR a povinnosti při nakládání s nimi, *CHEMagazín* 18 (4) 24 – 27 (2008)
62. Zákon č. 185/2001 Sb. o odpadoch a o zmene niektorých ďalších zákonov, v znení neskorších predpisov
63. Zákon č. 34/2008 Sb. ktorým sa mení zákon č. 185/2001 Sb. o odpadoch a o zmene niektorých ďalších zákonov, v znení neskorších predpisov
64. Vyhláška č. 384 MŽP/2001 Sb. o nakladaní s polychlorovanými bifenyly, polychlorovanými terfenely, monometyltetrachlordifenylnmetánom, monometyldichlordifenylnmetánom, monometyldibromdifenylnmetánom a všetkými zmesami obsahujúcimi ktorúkoľvek z týchto látok v koncentrácii väčšej ako 50 mg/kg (o nakladaní s PCB)
65. Agency for Toxic Substances and Disease Registry; *Toxicological profile for polychlorinated biphenyls (update)*; U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, GA, 1996

66. National Research Council, *Alternativetechnologies for the Destruction of Chemical agents and Munitions*: National Academy of Science, Washington, D.C., 1993
67. Tundo P., Facchetti S., Tumiatti W., Fortunati U.: Chemical degradation of 2,3,7,8-TCDD by means of Polyethyleneglycols in the presence of weak bases and an oxidant, *Chemosphere*, 14 (5) 403 – 410 (1985)
68. Freeman H.: *Hazardous Waste Treatment and Disposal. Emerging bioprocesses*, Mc Graw Hill, New York, 1997
69. Mašek I., Miertuš S.: *Technologies and Processes for Sustainable Development and Pollution Reduction/Prevention*, Brno, 2002

## 9 PRÍLOHY

### Príloha č. 1

#### KATEGÓRIE ODPADU

1. Odpad z výroby alebo spotreby, ktorý nie je v ďalších bodoch bližšie špecifikovaný.
2. Výrobky, ktoré nezodpovedajú požadovanej akosti.
3. Výrobky po záručnej lehote.
4. Rozliate, stratené alebo inou nehodou znehodnotenú materiály vrátane materiálov, zariadení a pod., ktoré boli v dôsledku nehody znečistené.
5. Plánovanými činnosťami znečistené alebo znehodnotenú materiály (napr. odpad po čistiacich operáciách, obalové materiály, kontajnery).
6. Nepoužiteľné súčiastky (napr. vyradené batérie, vyčerpané katalyzátory).
7. Látky, ktoré stratili požadované vlastnosti (napr. znečistené kyseliny, znečistené rozpúšťadlá, vyčerpané temperovacie soli).
8. Odpad z priemyselných procesov (napr. strusky, destilačné zvyšky).
9. Odpad z procesov znižujúcich znečisťovanie (napr. kaly zo skrubrov, prach z vysávačov, použité filtre).
10. Odpad z obrábania a tvarovania (napr. triesky zo sústruženia, okuje z valcovania).
11. Odpad z ťažby a spracovania surovín (napr. banský odpad, kaly z ťažby ropy).
12. Znehodnotenú materiály (napr. oleje znečistené polychlorovanými bifenylnými).
13. Akékoľvek materiály, látky alebo výrobky, ktorých používanie zákon zakazuje.
14. Výrobky, pre ktoré už držiteľ nemá upotrebenie (napr. vyradené predmety z poľnohospodárstva, domácností, kancelárií, obchodov).
15. Znečistenú materiály, látky alebo výrobky, ktoré pochádzajú z nápravných činností týkajúcich sa pôdy.
16. Akékoľvek materiály, látky alebo výrobky, ktoré nie sú obsiahnuté vo vyššie uvedených bodoch.

## Príloha č. 2

### ZHODNOCOVANIE ODPADOV

- R1 Využitie najmä ako palivo alebo získavanie energie iným spôsobom
- R2 Spätne získavanie alebo regenerácia rozpúšťadiel.
- R3 Recyklácia alebo spätne získavanie organických látok, ktoré sa nepoužívajú ako rozpúšťadlá (vrátane kompostovania a iných biologických transformačných procesov).
- R4 Recyklácia alebo spätne získavanie kovov a kovových zlúčenín.
- R5 Recyklácia alebo spätne získavanie iných anorganických materiálov.
- R6 Regenerácia kyselín a zásad.
- R7 Spätne získavanie komponentov používaných pri odstraňovaní znečistenia.
- R8 Spätne získavanie komponentov z katalyzátorov.
- R9 Prečisťovanie oleja alebo jeho iné opätovné použitie.
- R10 Úprava pôdy na účel dosiahnutia prínosov pre poľnohospodárstvo alebo na zlepšenie životného prostredia.
- R11 Využitie odpadov vzniknutých pri činnostiach R1 až R10.
- R12 Úprava odpadov určených na spracovanie niektorou z činností R1 až R11.
- R13 Skladovanie odpadov pred použitím niektorej z činností R1 až R12 (okrem dočasného uloženia pred zberom na mieste vzniku).

## Príloha č. 3

### ZNEŠKODŇOVANIE ODPADOV

- D1 Uloženie do zeme alebo na povrchu zeme (napr. skládka odpadov).
- D2 Úprava pôdnymi procesmi (napr. biodegradácia kvapalných alebo kalových odpadov v pôde atď.).
- D3 Hĺbková injektáž (napr. injektáž čerpatelných odpadov do vrtov, soľných baní alebo prirodzených úložísk atď.).
- D4 Ukladanie do povrchových nádrží (napr. umiestnenie kvapalných alebo kalových odpadov do jám, rybníkov alebo lagún atď.).
- D5 Špeciálne vybudované skládky odpadov (napr. umiestnenie do samostatných buniek s povrchovou úpravou stien, ktoré sú zakryté a izolované jedna od druhej a od životného prostredia atď.).
- D6 Vypúšťanie a vhadzovanie do vodného recipienta okrem morí a oceánov.
- D7 Vypúšťanie a vhadzovanie do morí a oceánov vrátane uloženia na morské dno.
- D8 Biologická úprava nešpecifikovaná v tejto prílohe, pri ktorej vznikajú zlúčeniny alebo zmesi, ktoré sú zneškodnené niektorou z činností D1 až D12.
- D9 Fyzikálno-chemická úprava nešpecifikovaná v tejto prílohe, pri ktorej vznikajú zlúčeniny alebo zmesi, ktoré sú zneškodnené niektorou z činností D1 až D12 (napr. odparovanie, sušenie, kalcinácia atď.).
- D10 Spaľovanie na pevnine.
- D11 Spaľovanie na mori.
- D12 Trvalé uloženie (napr. umiestnenie kontajnerov v baniach atď.).
- D13 Zmiešavanie alebo miešanie pred použitím niektorej z činností D1 až D12.
- D14 Uloženie do ďalších obalov pred použitím niektorej z činností D1 až D12.
- D15 Skladovanie pred použitím niektorej z činností D1 až D14 (okrem dočasného uloženia pred zberom na mieste vzniku).

## Príloha č. 4

### NEBEZPEČNÉ VLASTNOSTI ODPADOV

Kód

H1 Výbušnosť: látky a prípravky, ktoré môžu vybuchnúť účinkom plameňa alebo ktoré sú viac citlivé na otrasy alebo trenie ako dinitrobenzén.

H2 Oxidovateľnosť: látky a prípravky, ktoré spôsobujú vysoko exotermické reakcie v kontakte s inými látkami, hlavne s horľavými látkami.

H3-A Vysoká horľavosť:

– kvapalné látky a prípravky, ktorých bod vzplanutia je nižší ako 21 °C (vrátane extrémne horľavých kvapalín), alebo

– látky a prípravky, ktoré sa môžu zohriať a v konečnom dôsledku vzplanúť pri styku so vzduchom pri teplote okolia bez akéhokoľvek pôsobenia energie, alebo

– tuhé látky a prípravky, ktoré môžu ľahko vzplanúť po krátkom styku zo zdrojom vznietenia a ktorých horenie alebo spaľovanie pokračuje po odstránení zdroja vznietenia, alebo

– plynné látky a prípravky, ktoré sú zápalné na vzduchu pri normálnom tlaku, alebo

– látky a prípravky, ktoré pri styku s vodou alebo vlhkým vzduchom uvoľňujú vysoko horľavé plyny v nebezpečných množstvách.

H3-B Horľavosť: kvapalné látky a prípravky, ktorých bod vzplanutia sa rovná alebo je vyšší ako 21 °C a rovná sa alebo je nižší ako 55 °C.

H4 Dráždivosť: neleptavé látky a prípravky, ktoré pri okamžitom, predĺženom alebo opakovanom styku s pokožkou alebo sliznicou môžu spôsobiť zápal.

H5 Škodlivosť: látky a prípravky, ktoré pri inhalácii, požití alebo penetrovaní cez pokožku môžu spôsobiť obmedzené zdravotné nebezpečie.

H6 Toxicita: látky a prípravky (vrátane veľmi jedovatých látok a prípravkov), ktoré pri inhalácii, požití alebo penetrovaní cez pokožku môžu spôsobiť vážne, akútne alebo chronické zdravotné nebezpečie a dokonca smrť.

H7 Rakovinitvornosť: látky a prípravky, ktoré pri inhalácii, požití alebo penetrovaní cez pokožku môžu vyvolať rakovinu alebo zvýšiť jej výskyt.

H8 Leptavosť: látky a prípravky, ktoré môžu poškodiť pri styku živé tkanivo.

H9 Infekčnosť: látky obsahujúce živé mikroorganizmy alebo ich toxíny, o ktorých je známe alebo sú podozrivé, že spôsobujú ochorenia ľudí alebo iných živých organizmov.

H10 Vývojová toxicita: látky a prípravky, ktoré pri inhalácii, požití alebo penetrovaní cez pokožku môžu vyvolať nededičné vrodené deformácie alebo zvýšiť ich výskyt.



H11 Mutagénnosť: látky a prípravky, ktoré po vdýchnutí, požití alebo prieniku pokožkou môžu spôsobiť genetické poškodenia alebo zvýšiť ich výskyt.

H12 Látky a prípravky, ktoré pri styku s vodou, vzduchom alebo kyselinou uvoľňujú toxické alebo veľmi toxické plyny.

H13 Látky a prípravky, ktoré akýmkoľvek spôsobom po odstránení spôsobujú uvoľnenie inej látky, napr. výluhu, ktorá má alebo môže mať niektorú z vyššie uvedených charakteristík.

H14 Ekotoxická: látky a prípravky, ktoré predstavujú alebo môžu predstavovať okamžité alebo oneskorené ohrozenie jednej alebo viacerých zložiek životného prostredia.