

**MINISTERSTVO ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA SLOVENSKEJ
REPUBLIKY
Námestie Ľudovíta Štúra č. 1, 812 35 Bratislava**

TECHNOLÓGIE NA ZNIŽOVANIE KONCENTRÁCIE PCB

Záverečná správa k projektu na základe zmluvy č. 161/2003/6.2

**Riešiteľská organizácia:
Katedra environmentálneho inžinierstva
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie
STU Bratislava
Radlinského 9
812 37 Bratislava**

Zodpovedný riešiteľ: Doc. Ing. Gabriel Čík, CSc.

Máj, 2004

Obsah

1. Úvod
2. Technológie na znižovanie koncentrácií PCB na základe fyzikálno-chemických postupov
3. Perspektívne a súčasné deštrukčné technológie PCB
4. Prehľad aktuálnych technológií na zneškodňovanie PCB
5. Biodegradácia a bioremediácia polychlórovaných bifenylov (PCB)
6. Závery a návrhy na ďalší postup

1. Úvod

Deštrukcia a zneškodňovanie PCB závisí od mnohých faktorov, z ktorých najpodstatnejším je použitá technológia, resp. spojenie viacerých technologických postupov do jedného spracovateľského cyklu.

Spaľovanie PCB odpadov, ktoré dominovalo v minulosti je na ústupe predovšetkým z dôvodu vysokých investičných nákladov, ale aj z dôsledku toho, že spaľovanie nerieši zneškodňovanie PCB komplexne (nemožno ho použiť na všetky „druhy“ PCB odpadov). Preto sa vyvíjajú nové tzv. nespáľovacie technológie, ktoré sú určené jednak na znižovanie koncentrácie, ale aj na „úplné“ zneškodnenie PCB nachádzajúcich sa v rôznych odpadoch. V súvislosti s tým je však potrebné najprv odpovedať na nasledovné otázky:

- Čo sú to nespáľovacie technológie?
- Ktoré podstatné kritériá treba brať do úvahy pri výbere vhodnej nespáľovacej technológie?
- Ktoré technológie sú komerčne prístupné?
- Ktoré technológie spĺňajú základné požiadavky pre zabezpečenie stanovených kritérií.

Nespáľovacie technológie možno použiť na zneškodňovanie POPs, ktoré sú nahromadené ako nepoužívané „zásoby“ a/alebo prítomné v rôznych kontaminovaných materiáloch a možno ich kombinovať s inými „čistými“ technológiami na deštrukciu POPs, nachádzajúcimi sa v pôdach a sedimentoch. Dajú sa použiť v systémoch, ktoré v podstate možno považovať za uzavreté. To znamená, že u nich nedochádza k nekontrolovateľnému uvoľňovaniu POPs a iných látok do prostredia a všetky rezídua z deštrukčného procesu (plyny, kvapaliny i tuhé zvyšky) možno odlúčiť, analyzovať a ak je potrebné dodatočne spracovať pred vypustením do vonkajšieho prostredia. To tiež znamená, že technológia musí zabrániť opakovanému úniku znečistenín, ktorý je naopak charakteristický pre spaľovne a „otvorené“ deštrukčné procesy.

Nespáľovacie technológie môžu dosiahnuť deštrukčné výťažky (DE), ktoré sa blížia 100 %. To znamená, že tieto nielen efektívne eliminujú plyny a emisie POPs do ovzdušia, ale tiež účinne eliminujú produkty z prebiehajúcich procesov, ako sú vznikajúce sekundárne kvapalné a tuhé odpady. Celková deštrukčná výťažnosť (DE) však nie je takmer nikdy u prevádzkovateľov uvádzaná alebo vypočítaná pre spaľovne, cementárenské pece a iné spaľovacie technológie, keďže tieto technológie nezaručujú dosiahnutie vysokých hodnôt DE. Väčšina zodpovedných inštitúcií namiesto toho vyžadujú stanoviť len parameter, ktorý sa nazýva „deštrukčná a odstraňujúca výťažnosť“ (destruction and removal efficiency, DRE). Tento parameter berie do úvahy len komínové plyny (emisie do ovzdušia) ale nezohľadňuje ďalšie toxické kontaminanty, ktoré sú do prostredia uvoľňované ako kvapalné a tuhé rezídua (napr. odpadový popol a odpadová voda). Moderné spaľovne však dosahujú vysoké DRE napr. použitím filtrov, pračiek a iných technologických „čistiacich“ zariadení komínových plynov, ktoré sú schopné okrem zachytenia polutantov spracovať ich a pretransformovať na prijateľné kvapalné a tuhé rezídua.

Spaľovacie technológie sú založené 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.

Nespáľovacie technológie sú založené na deštrukcii nebezpečných organických odpadov, ktoré využívajú chemické alebo elektrochemické oxidanty (iné ako kyslík alebo

vzduch), ako primárne „prostriedky“ na zmenu chemických, fyzikálnych a biologických vlastností, alebo zloženia nebezpečného odpadu. Zvýšenie teploty môže byť využité na zvyšovanie deštrukčnej rýchlosti. Nespáľovacie technológie by mali spĺňať nasledovné kritériá:

1. Zabezpečiť aby nedochádzalo k vzniku dioxínov, furánov a iných vedľajších produktov POPs.
2. „Zabrániť“ emisiám dioxínov/furánov a iných vedľajších produktov POPs.
3. Technológie nesmú produkovať odpady s charakteristickými vlastnosťami POPs.
4. Musia zabezpečiť, aby nevznikli ďalšie náklady vyplývajúce z nutnosti použiť doplnujúce nedeštrukčné metódy (napr. skládkovanie, recyklácia, hĺbková injeckcia atď).
5. Efektívna deštrukčná výťažnosť by mala dosahovať 100 % (pritom sa berú do úvahy všetky vstupy a všetky výstupy).
6. Úplná „kontrola“ všetkých procesných tokov, za účelom stanovenia zloženia a ak je potrebné aj pre uskutočnenie dodatočného spracovania.

Táto správa je venovaná rozboru vývoja deštrukčných technológií POPs (s dôrazom na deštrukciu PCB) a ich komerčnému využitiu. V kap. 2 je podaný historický vývoj technológií na zneškodňovanie PCB i znižovanie ich koncentrácií v rôznych „druhoch“ odpadov. Kap. 3 je venovaná rozboru perspektívnych deštrukčných nespáľovacích technológií. V kap.4 sú diskutované nespáľovacie technológie z pohľadu súčasného i perspektívneho komerčného využitia. Kap. 5 sa komplexne venuje možnému využitiu bioremediačných technológií na znižovanie koncentrácií PCB v pôdach a kvapalných médiách.

V záverečnej kapitole (kap. 7) sú uvedené závery a odporúčania pre ďalší postup pri výbere vhodnej nespáľovacej technológie pre PCB odpady a návrh aktivít vyplývajúcich z pripravovanej novelizácie legislatívy EU a RE.

2. TECHNOLOGIE NA ZNIŽOVANIE KONCENTRÁCIÍ PCB NA

ZÁKLADY FYZIKÁLNO-CHEMICKÝCH POSTUPOV

Obsah

1. Úvod
2. Typy detoxifikačných procesov
3. Fyzikálno-chemické metódy
 - 3.1 Tepelná separácia PCB
 - 3.2 Extrakcia PCB
4. Chemické metódy
 - 4.1 Redukcia PCB
 - 4.2 Dehalogenácia PCB hydroxidov a alkoholátov kovov
 - 4.3 Oxidácia PCB
 - 4.4 Vysokoteplotné procesy
5. Záver

1. Úvod

Polychlóvané bifenyly (PCB) a sprievodné látky (polychlóvané dibenzofurány (PCDF) a dibenzo-p-dioxíny (PCDD)) sú rozšírené kontaminanty životného prostredia. Podobne ako v iných priemyselných štátoch, aj v SR došlo k tejto kontaminácii v dôsledku dlhodobej a relatívne rozsiahlej priemyselnej aplikácii týchto látok (resp. ich zmesí), aj keď neboli ešte v tej dobe známe a neskoršie potom vyhodnotené dôsledky ich vstupu do ekosystémov.

Vyššie zmienená kontaminácia životného prostredia týmito produktmi vytvorila novú významnú skupinu tuhých PCB materiálov (zamorené pôdy, piesky, sedimenty, prípadne priemyselné odpady), ktorých dekontaminácia či zneškodnenie vyvolávajú problémy vďaka perzistencii PCB proti väčšine deštruktívnych procesov, bežne prebiehajúcich v ekosystéme. To možno doložiť obmedzenými možnosťami fotolytickej^{1,2} a mikrobiálnej (zvlášť aeróbna) degradácie³, väčšinou v prípade vyššie chlórovaných PCB kongenéroov.

Ako typický príklad lokalít s výskytom zamorených pôd môžu slúžiť obal'ovne cestných materiálov⁴, u ktorých podľa niektorých analýz stupeň znečistenia dosahuje až niekoľko tisíc mg PCB na kg kontaminovaného materiálu. Vedľa zneškodňovania PCB kvapalín sa tak stal aktuálny výskum dekontaminácie pevných PCB materiálov.

2. Typy detoxifikačných procesov

Z hľadiska ďalšej diskusie je vhodné navrhnuté spôsoby dekontaminácie pevných materiálov s obsahom PCB rozdeliť na fyzikálno-chemické (kap.3) a chemické metódy (kap.4). Toto delenie má opodstatnenie nielen vo vzťahu k použitému princípu, ale aj vzhľadom k rozdielnemu osudu PCB. Tie sú v prvom prípade odstránené z materiálov v nezmenenej forme a musia byť následne zneškodnené, zatiaľ čo v druhom prípade sú priamo premenené na menej toxické, či netoxické produkty.

Podľa poslednej kategorizácie⁵ sú materiály obsahujúce PCB, bez ohľadu na koncentráciu týchto kontaminantov, považované za nebezpečné odpady. Vzhľadom k tomu, že iba v prípade PCB koncentracii nižších ako 100mg/kg sušiny sa povoľuje uloženie na skládky⁶, je väčšinou dekontaminácia (detoxifikácia) jedinou cestou umožňujúcou bezpečné zneškodnenie týchto odpadov.

Aj keď v predchádzajúcom odstavci boli termíny dekontaminácie a detoxifikácie použité vo vhodnom zmysle, v ďalšom texte bude detoxifikácia označovať iba ten postup, u ktorého je známe, že súčasne s PCB je táto schopná odstrániť aj sprievodné, vysoko toxické⁷ PCDD a PCDF.

3. Fyzikálno-chemické metódy

3.1 Tepelná separácia PCB

Tepelná separácia prchavých organických látok je jednou z technologicky overených ciest remediácie nimi zamorených pôd a sedimentov⁸. V posledných rokoch bol tento postup overovaný aj pre dekontamináciu materiálov obsahujúcich vyššievrúce PCB. Výsledky týchto pokusov prevedených vo väčšom merítku preukázali technickú uskutočniteľnosť a v rade prípadov aj dostatočnú účinnosť procesu. Ako prvý príklad možno uviesť⁹ prevádzkové skúšky, pri ktorých bol pri dekontaminácii troch pôd s obsahom PCB v rozmedzí 0,25 až 40 g/kg použitý kontinuálny tepelný separátor o výkone 18 až 32 kg/h. Pri vyšších hodnotách PCB bolo dosiahnuté pri prevádzkových teplotách okolo 450°C až 92% nú dekontamináciu.

Všeobecne desorpčný proces^{10,11} pozostáva z týchto krokov:

- nepriame zahriatie kontaminovaného materiálu v prúde inertného plynu na desorpčnú teplotu
- chemické odstránenie desorbovaných polutantov z nosného plynu
- spätné využitie takto vyčisteného plynu
- vypúšťanie dekontaminovaného materiálu z desorbéru.

Iný spôsob vhodný zvlášť pre dekontamináciu kalov je založený¹² na desorpcii PCB turbulentným prúdom plynu pri teplote 450 až 1350°C prechádzajúcim vrstvou mechanicky premiešavaného materiálu vo valcovom reaktore s kužeľovým otočným roštom s dobou zdržania 0,5 až 2 s. Vychádzajúci plyn, ktorého teplota nad zónou reaktora naplnenou pevným materiálom je už len 150 až 250°C sa zbaví v cyklóne prachových častíc a potom sa v ňom obsiahnuté polutanty (PCB a ďalšie vnesené organické látky) spália vo zvlášť k tomuto účelu skonštruovanom plynovom horáku, zaisťujúcim dokonalé spálenie PCB aj topného média (transversný smer plameňa k prúdu PCB, distribúcia paliva atď.).

Obdobný princíp bol využitý¹³ aj pre dekontamináciu fluidizovaných kalov s vyšším obsahom vody, kde horúci plyn zahrieva a súčasne udržuje vo vznose vrstvu tuhého materiálu. Odplyn sa zbaví PCB a vody kondenzáciou, s kondenzátom sa oddelí fáza PCB a zneškodní (napr. vysokoteplotným spálením), voda obsahujúca stopy PCB sa vyčistí (napr. adsorpciou PCB na aktívnom uhlí) a vypustí. Týmto spôsobom sa podarilo v jednom stupni dekontaminovať kal (obsah vody 20%) obsahujúci 140 mg PCB/kg na materiál s obsahom PCB nižším než 1mg/kg. Neskôr bola táto technológia doplnená kontinuálnym zneškodňovaním PCB v odplynoch elektrochemickou oxidáciou s následným vypraním vzniknutého chlorovodíku v skruboch a dočistením odplynov priechodom kolónou s aktívnym uhlím¹⁴, pri účinnosti dekontaminácie zhodnej s predchádzajúcim prípadom.

Z ďalších tzv. nízkoteplotných procesov tepelnej remediácie (za vysokoteplotné sú obvykle považované postupy s pracovnými teplotami nad 500°C, pozri napr. cit.⁸) bol k odstráneniu PCB využitý tzv. X^XTRAX proces¹⁵. Kontaminovaná zemina je premiešavaná a zahrievaná v nepriamo vyhrievanej rotačnej peci na teplotu nepresahujúcu 480°C (obvykle na 400 až 450°C), odvádzané pary potom prechádzajú vodnou práčkou, premývajúca voda je vedená do separátora fáz, kde sa oddelí organická vrstva a premytý plyn je kondenzovaný vo výmenníku tepla. Zariadenie s kapacitou 250 ton za deň bolo testované pre dekontamináciu niekoľkých vzoriek pôd (ílovité, pieskové, ílovitého náplavu) obsahujúcich od 1480 do 5000 mg PCB/kg. Vo všetkých prípadoch bolo dosiahnutá viac ako 99% na účinnosť, aj keď konečný obsah PCB nepoklesol pod US EPA prijatý štandard 2 mg PCB/kg, pri ktorom je možné dekontaminovaný materiál vrátiť na pôvodné miesto.

Posledným z desorpčných procesov odskúšaných pre tento účel vo väčšom merítke je tzv. ATP proces (Anaerobic Thermal Process) firmy Soil Tech¹⁶. Skúšky boli prevedené v rámci programu SITE US EPA zameraného na podrobné posúdenie spoľahlivosti a kvality nových inováčných technológií remediácie. Zariadenie pre tento proces je mobilný a má kapacitu 10 až 15 t/h tuhých materiálov (pri 20%nej vlhkosti a do 25% organických látok). Desorpcia prebieha v nepriamo vyhrievanej rotačnej peci rozdelennej na štyri vnútorné tepelné zóny:

- predhrievacia (ca 200 až 300°C)
- retortná (600°C)
- spaľovacia (650 až 760°C)
- chladiaca

Prvé dve zóny sú bezkyslíkaté a sú oddelené vzájomne a od spaľovacej komory pieskovými uzávermi, ktoré zabráňujú spätnému toku plyných splodín. V predhrievacej zóne dochádza k odpareniu vody a prchavých organických látok, v retortnej zóne potom vyššia teplota umožní odparenie menej prchavých organických látok a zároveň krakovanie uhlíkov za tvorby uhlíka a nízkomolekulárnych plyných splodín. V spaľovacej komore potom dôjde ku spáleniu zuhoľnateľných zvyškov na tuhom materiále. Plyny z predhrievacej a retortnej zóny sa chladia, pričom vzniká kondenzát obsahujúci vodu a organické látky. Neskondenzované plyny sa vedú do spaľovacej komory a tam spália. Spaliny sa potom po dočistení (cyklón, rukávový filter, aktívne uhlie) vypúšťajú do ovzdušia, kondenzát sa vedie do zberných nádob a odovzdá k likvidácii (napr. vysokoteplotným spálením). Prevádzkové skúšky prevedené s celkom 224 t pôd a sedimentov o priemernom obsahu PCB 9761 mg/kg viedli k týmto výsledkom:

- a) obsah PCB vo vzorkách po tomto tepelnom spracovaní klesol v priemere na 2 mg/kg
- b) únik PCB v odplynoch bol 0,12 mg PCB na kg PCB vneseného do systému
- c) väčšina odstránených PCB bola nájdená v kondenzáte
- d) okrem jednej vzorky obsahujúcej 0,1 ng oktachlorovaného dibenzo-p-dioxínu, neboli PCDD nájdené v odplynoch
- e) na druhej strane tetrachlorované dibenzofurány boli nájdené ako vo východiskových

(88ng/g), tak aj dekontaminovaných vzorkách (5 ng/g) a odplynoch (0,07 ng/Nm³), f) zariadenie pracovalo bez prevádzkových potiaží. Súhrne možno povedať, že desorpcia je jednou z technicky schodných ciest dekontaminácie pevných materiálov obsahujúcich PCB. V prípade väčšieho plošného rozsahu zamorenia sa dá uvažovať o dekontaminácii na mieste, za použitia mobilných zariadení. Zrejme nevýhodou je nevyhnutné vyťaženie kontaminovanej zeminy, ich úprava pred vlastným tepelným spracovaním (napr. sušenie pri vyššom obsahu vody, dezintegrácia väčších kusov a na druhej strane oddelenie príliš malých častíc), energetická náročnosť procesov aj následné externé zneškodňovanie odparených polutantov. Tepelné spracovanie zasahuje nešetrne do štruktúry kontaminovaných pôd tým, že z nej odstráni všetky organické zložky.

3.2 Extrakcia PCB

Extrakcia je vedľa tepelného a biologického spracovania ďalším z prakticky využívaných postupov remediácie materiálov znečistených organickými aj anorganickými polutantmi (zhrnutie metód remediácie pôd pozri cit.¹⁷). Už na začiatku osemdesiatych rokov bola extrakcia nižšími alkoholmi navrhnutá k odstráneniu PCB z minerálnych olejov¹⁸ a následne aj pre dekontamináciu pôd¹⁹. Vhodným extrakčným činidlom bol izopropanol. Pritom bolo zhruba 75%né zníženie obsahu PCB (pri znečistení ca 700 mg PCB/kg) dosiahnuté až opakovanou extrakciou.

Vyššia účinnosť bola dosiahnutá po predúprave kontaminovaného materiálu, hlavne odstránenia vody (odstredení a sušením). Po troj- až štvornásobnej extrakcii vlhkého sedimentu s pôvodným obsahom 57% vody a 26 085 mg Aroclor 1242/kg vzorky (alebo 788 mg Aroclor 1260/kg) metanolom, isopropanolom resp. acetónom bola účinnosť odstránenia PCB 99,94; 99,78 resp. 99,97%. Postup je komplikovaný nielen relatívne vysokými objemami rozpúšťadiel (objemove 4 až 7:1 na jeden extrakčný stupeň), z ktorých sa kontaminant získava ich odparením, ale aj nutnosťou zbaviť dekontaminovaný materiál zbytkov extrakčného činidla napr. preháňaním vodnou parou²⁰.

Extrakčnú schopnosť organického rozpúšťadla nemiešateľného s vodou je možné zvýšiť prídavkom povrchovo aktívnych látok, podstatne znižujúcich vysoké povrchové napätie vody. Tá inak obaluje kontaminant a zabraňuje jeho solubilizácii²¹. Vhodnými látkami tohto typu sú neionogénne surfaktanty v množstve asi 1%. K zabráneniu napučania kontaminovaných pôd sa extrakcia prevádza pri pH 2 vsádzkovo vo vibračnom reaktore. Potom sa tuhá látka oddelí odstredení, rozpúšťadlo sa od kontaminantu oddestiluje a znovu použije (jeho objem je jeden- až štvornásobok objemu čisteného materiálu na jeden extrakčný stupeň, doporučené sú uhľovodíky o hustote pod 0,8 a b. v. nižším ako voda, najlepšie alifatické a cyklické nasýtené uhľovodíky, čo uľahčuje separáciu kvapaliny od tuhej látky). Z uvedených príkladov vyplýva, že približne 95%ná účinnosť sa dosahuje obvykle až po päťnásobnej extrakcii.

Nie príliš účinný postup predstavuje tzv. extrakcia v tuhej fáze²², navrhnutý všeobecne pre odstránenie hydrofóbných aromatických kontaminantov z pôd alebo sedimentov. Postup spočíva v zmiešaní kontaminovaného materiálu s časticami porézneho polyméru (napr. polystyrénovej peny), poprípade za prídavku malého množstva organického rozpúšťadla. Vzhľadom k väčšej afinite uvedených kontaminantov (vrátane PCB) k organickému polyméru než pôvodnému materiálu, dochádza k rozdeleniu kontaminantov medzi obidve fázy. Polymér sa zo zmesi potom oddelí na základe jeho odlišných fyzikálnych vlastností (špec. hmotností, veľkosti častíc apod.) a zlikviduje.

Posledný z navrhnutých extrakčných postupov využívajúci organické rozpúšťadlá je tzv. CF systém²³ pracujúci s kvapalnou zmesou propán-bután (30:70 obj.). Pre odstránenie PCB

z kontaminovaných sedimentov je uvádzaná účinnosť cez 90%. Proces je bezrizikový ako vzhľadom k obsluhu, tak aj okoliu. Spôsob bol odskúšaný na dvoch typoch sedimentov s rôznym obsahom PCB (580 mg PCB/kg a 10 000 mg PCB/kg), pričom bola nájdená aj priaznivá relácia nákladov (iba trojnásobné zvýšenie nákladov v druhom prípade cez takmer dvadsaťnásobné zvýšenie koncentrácie PCB). Viac ako 99,95%ná účinnosť bola dosiahnutá inými autormi extrakciou PCB a PCDD kvapalným propánom²⁴.

Uspokojivú účinnosť vykazuje extrakcia pôd zmesou dvoch vzájomne nemiešateľných rozpúšťadiel²⁵. Pri štúdiu extrakčnej schopnosti dvojfázového systému voda-nemiešateľné organické rozpúšťadlo sa ako optimálny ukázal objemový pomer dekontaminovaný materiál:voda:organické rozpúšťadlo = 1:3:3 a ako rozpúšťadlá sa osvedčil acetón, hexán a hlavne petrolej. V tomto prípade bolo po trojnásobnej extrakcii vzorky pôdy obsahujúcej 600 mg PCB/kg dosiahnuté²⁶ zníženie na 25 mg PCB/kg, t.j. o cca 94 percent.

Perspektívnym extraktantom je voda s prídavkom povrchovo aktívnych látok. Tak napr. viac ako 90%né zníženie PCB vo vzorkách pôdy bolo dosiahnuté pri premývaní stĺpca zeminu vodou obsahujúcou 2% Hyanic NP 90 a 2% Adole 799 (cit.²⁷). Aj keď v jednej zo správ EPA bol navrhnutý prevádzkový systém²⁸ pre túto extrakciu vhodný pre poľné pokusy, ďalšie informácie neboli od tej doby zverejnené.

Vodný roztok zmesi dvoch surfaktantov (0,75% ADSE 799 a 0,75% Plurafaca RA-40) bol použitý k odstráneniu PCB zo zlievárenských pieskov²⁹ a to ako vsádzkovo, tak aj kontinuálne (premývaním v kolónach). Aj v prípade účinnejšieho vsádzkového procesu prebehla dekontaminácia veľmi neúplne (max. na 50%). Pre extrakciu toxických látok zo zemín a tuhých odpadov vodou³⁰ resp. vodnými roztokmi surfaktantov³¹ bolo navrhnuté vysokotlakové premiešavanie spojené s regeneráciou extrakčného činidla a jeho spätným použitím. Aj keď doposiaľ táto technika nebola využitá pre odpady kontaminované PCB, zvlášť v druhom prípade je jej aplikácia iste možná.

Otázkou zostáva výber vhodného surfaktantu. Napriek pokusom o teoretický model³², výberu povrchovo aktívnej látky na základe fyzikálnej charakterizácie pôdy (obsah nerastných látok, určenie kontaktného uhlu polutantu) na jednej a vlastnosti surfaktantu na druhej strane (v tomto prípade na základe medzifázových energií surfaktantu a polutantu a voľných energií medzi polutantom, surfaktantom a tuhým materiálom), zostáva konečné rozhodnutie závislé na experimentálnom overení.

Súhrn extrakčných metód by nebol úplný bez zmienky o **superkritickej** extrakcii PCB oxidom uhličitým. Tá sa stala predmetom štúdia hlavne v posledných rokoch. Ich aplikovateľnosť bola preukázaná ako na modelových vzorkách kontaminovaných pôd^{33,34}, tak aj reálnych vzorkách zo skládok³⁴ či rôznych sedimentov³⁵. Laboratórne štúdiá dokázali, že účinnosť extrakcie je závislá³⁵ na teplote viac než na použitom tlaku (v rozmedzí 50 až 200°C a 35 až 65 MPa), možno ju ďalej zvyšovať³⁴ prídavkom nižších alkoholov (metanolu resp. etanolu) a optimalizáciou procesu³⁶. Špecifický charakter jednotlivých kontaminovaných vzoriek daný rozdielnou adhéziou PCB k tuhému materiálu (pozri diskusiu nižšie) však veľmi sťažuje všeobecnejšie závery³⁷ z nájdených závislostí účinnosti na procesných premenných³⁸ (rozmeroch extrakčnej kolóny, prietoku CO₂, ap.).

Posúdenie uskutočniteľnosti extrakcie za použitia reálnych vzoriek pôd obsahujúcich 34 až 15 000 mg PCB/kg pri teplotách 24 až 60°C, tlakoch CO₂ 9 až 55 MPa a s hmotnosťami 50 až 5 000 g potvrdilo³⁹ relatívne vysokú účinnosť

procesu (v optimálnom prípade okolo 95%). Ešte priaznivejšie hodnoty (99,95 až 99,99%) boli publikované pre tento postup inými autormi²⁴.

Na záver je účelné krátko uviesť dva postupy, ktoré síce neboli priamo aplikované na PCB, ale vzhľadom k podobným fyzikálno-chemickým vlastnostiam odstraňovaných látok túto možnosť ponúkajú. Prvou z nich je remediácia kontaminovaných pôd biodegradabilnými mikroemulziami⁴⁰, úspešne použitej pri odstránení polyaromatických uhľovodíkov. Druhou je "extrakcia" vodnou parou⁴¹, poloprevádzkovo odskúšaná pre dekontamináciu pôd zamorených radom organických látok, vrátane chlórovaných benzénov a fenolov a doporučená aj pre odstránenie PCB (prchavosť PCB dokladá úspešné použitie destilácie s vodnou parou pre dekontamináciu olejov⁴²).

Z vyššie uvedeného je zrejmé, že v prípade PCB bola extrakcia vždy použitá *ex-situ*, na vyťaženom materiále, aj keď existujú dostatočné skúsenosti s odstraňovaním radu organických aj anorganických polutantov premývaním kontaminovanej pôdy na mieste. Z technického hľadiska je najlepšie zvládnutá extrakcia vodou či vodnými roztokmi surfaktantov, ktorých účinnosť bola zvýšená použitím vysokotlakových premývacích zariadení či vibračných pračiek, ako už bolo uvedené vyššie. Aj pre druhý stupeň procesu, t.j. oddelenie extraktantu obsahujúceho rozpustené a suspendované polutanty od čisteného materiálu existujú vhodné postupy a zariadenia (napr. hydrocyklóny, vibračné separátory a separátory s fluidným lôžkom, flotácia).

Potiaľ podľa niektorých autorov¹⁷ predstavuje čistenie oddeleného premývacieho roztoku, jeho produktom je relatívne veľké množstvo kalu obsahujúceho predovšetkým pôdne látky. Vzhľadom k prítomným adsorbovaným polutantom je tento kal nebezpečným odpadom a vyžaduje príslušné zneškodnenie. Tvorba kalu, navyše mnohokrát ťažko separovateľného, všeobecne obmedzuje aplikovateľnosť extrakcie⁴³ na čisté piesočnaté pôdy s obsahom ílovitých a humínových látok do 10 až 15 hm.%. Nevýhodou je aj skutočnosť, že sa obvykle nedosiahne úplného vyčistenia kontaminovaného materiálu jednou čistiacou operáciou. Napriek tomu je však extrakcia bezosporu využiteľnou metódou pre dekontamináciu tuhých materiálov obsahujúcich PCB. Vzhľadom k silnej závislosti podmienok zaručujúcich účinnosť procesu na type kontaminovaného materiálu a s tým spojenému riziku v predpovedi, je nutné výber postupu, aj vhodných podmienok oprieť o experimentálne overenie pre daný materiál.

4. Chemické metódy

4.1 Redukcia PCB

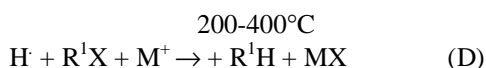
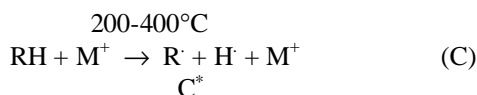
Pre dekontamináciu pôd boli navrhnuté dva spôsoby využívajúce vznik nascentného vodíka pri reakcii zinku s látkami s charakterom protón donorov^{44,45}. V jednom z nich sa zvlhčená pôda kontaminovaná PCB zmieša s práškovým zinkom a vodou a premiestni na skládku, kde dôjde už po 2 týždňoch k čiastočnému rozkladu PCB. Ten by mal byť takmer kvantitatívny v priebehu niekoľkých rokov (tento predpoklad však nie je experimentálne overený). Bez ohľadu na túto skutočnosť, už zloženie reakčnej zmesi (25 g pôdy obsahujúcej 1 000 ppm Arochloru 1260*, 25 g Zn prášku a 25 g vody) určuje nevýhodnosť tohoto postupu.

V druhom prípade⁴⁵ sa nascentný vodík tvorí reakciou práškového zinku s kyselinou octovou (rovnica (A)). Prídavkom Ni katalyzátora (v patente bližšie nešpecifikovaného) zaisťuje reakciu vodíka s dehalogenovaným substrátom (rovnica (B)).



Reakcia sa prevádza pri zvýšenej teplote (okolo 85°C). Dehalogenácia vzorky pôdy kontaminovanej hexachlórbenzénom dokladá podstatne vyššiu účinnosť tohoto dehalogenačného činidla v porovnaní s predchádzajúcim prípadom. Tak pri navážke 200 g pôdy obsahujúcej 150 mg C₆Cl₆/kg, 5 g zinku, 170 mg Ni katalyzátora, 120 ml 17,45 M-CH₃COOH a 300 ml vody bolo po 490 min pri 85°C dosiahnutá 99,13 % ná dekontaminácia. Ďalšie spracovanie dekontaminovanej pôdy s reziduálnou kyslosťou a zbytkami Zn a Ni resp. podmienky ich bezpečného uloženia nie sú známe.

Zaujímavým postupom reduktívnej dehalogenácie chlorovaných uhlíkovodíkov, vrátane PCB kvapalín a kontaminovaných kvapalín a tuhých odpadov je ich rozklad^{46,47} v prítomnosti zlúčenín alkalických kovov, donorov vodíka a zdrojov katalyticky aktívneho uhlíka pri teplotách 200 až 400°C. Stupeň kontaminácie môže dosiahnuť až 100 000 mg PCB/kg materiálu. Ako zdroj vodíka možno použiť akékoľvek organické rozpúšťadlo s bodom varu vyšším ako 200°C (doporučené sú ďalej karboxylové kyseliny, amíny, alkoholy atď.) Zdrojom uhlíka (C*) katalyzujúceho rozklad donorov vodíka (RH) alkáliami (M⁺) v zmysle rovnice (C) je výhodne cukor, napr. sacharóza. Zdrojom vodíka (RH v rovnici (C)) potom akékoľvek organické rozpúšťadlo vriace nad 200°C (napr. alkoholy, amíny). Dehalogenácia prebieha pri teplotách 200 až 400°C (bežne 280 až 350°C) v zmysle rovnice (D).



Účinnosť metódy dokladá dekontaminácia vzorky pôdy (100g) obsahujúcej 2200 mg/kg Aroclor 1260, 1000 mg/kg Aroclor 1242, po 1000 mg/kg lindanu, dieldrinu, pentachlórfenolu a 500 mg/kg 2-etylnaftalénu, kedy po 15 minútach zahrievania reakčnej zmesi (5g Na₂CO₃, nešpecifikované rozpúšťadlo, 1g cukru) na 290 až 340°C vzorka obsahovala menej ako 1 ppm každého z polutantov. Pritom 2-etylnaftalén bol zhydrogenovaný na nešpecifikovaný cyklický uhlíkovodík, ktorý počas reakcie vydestiloval.

Súhrnne možno povedať, že na rozdiel od predchádzajúcich redukčných metód si tento spôsob pravdepodobne zaslúži podrobnejšie overenie, väčšinou aj s ohľadom na riziko spojené s navrhovanou predúpravou vzorky (odstránenie vody sušením, pričom môže vzhľadom k prchavosti PCB s vodnou parou⁴⁸ dôjsť k ich čiastočnému úniku).

4.2. Dehalogenácia PCB hydroxidmi a alkoholátmi alkalických kovov

Využitie hydroxidov resp. alkoholátov alkalických kovov k dekontaminácii tuhých PCB odpadov bolo podnietené ich úspešnou aplikáciou pri regenerácii transformátorových olejov. Niektoré z týchto činidiel sú účinné aj za veľmi miernych podmienok. Tak bolo napr. zistené⁴⁹, že KOH v zmesi s dimetylsulfoxidom (DMSO) v objemovom pomere 1:1,4 dehalogenuje pri okolitej teplote pôdu kontaminovanú PCB (125 mg/kg, typ PCB neuvedený) po 19 dňoch na 97,4%. Nepriaznivý bol v tomto prípade veľký objem činidla (1:1 k dekontaminovanému materiálu) aj použitie DMSO.

Podobné dehalogenačné účinky vykazuje⁵⁰ aj KOH v zmesi s polyetylén glykolom (PEG). Podrobnejšie štúdium dekontaminácie piesku obsahujúceho rôzne typy PCB kvapalín upozornilo na niektoré významné obmedzenia tejto reakcie. Tak napr. zatiaľ čo dehalogenácia Aroclor 1260* (3000 mg/kg), tj. hexachlorované PCB kvapaliny (obsahujúce ako najnižšie chlórované bifenyly tetrachlórované kongenéry) prebieha s niekoľkými variantmi činidla (KOH/PEG 300, KOH/PEGM 350, KOH resp. NaOH/MeOCH₂CH₂OCH₂CH₂OH), do vysokých konverzií (cez 90%) behom niekoľko dní pri okolitej teplote, nižšie chlórované PCB reagujú už menej ľahko (Aroclor 1254 (5 000 mg/kg) po 6 dňoch na 80%, Aroclor 1242 (3 000 mg/kg) po 14 dňoch na 27%), neúpie, alebo nereagujú vôbec (Aroclor 1016 (3 000 mg/kg)). Podľa autorov nie je rezistencia nízkochlórovaných PCB proti tomuto dehalogenačnému činidlu z hľadiska prípadnej aplikácie kritická, lebo práve tieto kongenéry sú ľahko odbúrateľné biodegradáciou (pozri napr. cit.⁵²⁻⁵⁵).

Dehalogenácia je významne spomalená až zastavená vlhkosťou materiálu, pokiaľ presahuje niekoľko desiatich percenta. Sušenie kontaminovaného materiálu je tak nevyhnutným krokom predchádzajúcim zmiešaniu materiálu s dehalogenačným činidlom. Ako optimálna bola navrhnutá zmes KOH + PEGM 350 v hm. pomere 1:1, aplikovaná pri koncentráciách PCB do 5 000 mg/kg v celkovom množstve 10 hm. percent vztiahnuté ku hmotnosti materiálu. Postup bol overený aj na reálnych vzorkách pôd. Výsledky potvrdili, že v prípade vysoko chlórovaných zmesí (Aroclor 1260 + Aroclor 1254) pri obsahu vlhkosti pod 2% možno v relatívne krátkej dobe (9 dní pri normálnej teplote) dosiahnuť viac než 90% nú dekontamináciu. V zmesi Aroclor 1260 + Aroclor 1242 už reaguje iba vyššiechlorovaný Aroclor 1260. Rozdiely v reaktivite rôzne chlórovaných PCB kongenérov nie sú vyšetrené ani pri aplikácii KPEG činidla za zvýšených teplôt do 150°C (cit.^{56,57}). Pravdepodobne nižšie koncentrácie KPEG činidla boli použité za stredne vysokých teplôt, a to ako pri vývoji technológie⁵⁷⁻⁶¹, tak aj pri ich odskúšaní v teréne⁶²⁻⁶⁴. Dekontaminácia jedno- až dvojtónových vsádzok pri 150 až 250°C prebehla na 99,84% (tj. úroveň 1-13 mg/kg), pričom žiadny z ostatných kongenérov nebol v dekontaminovanom materiáli prítomný v koncentrácii presahujúci 2 mg/kg. V tomto prípade išlo o odstránenie reaktívnych vyššiechlorovaných PCB, dehalogenácia radu chlorbenzénov⁶⁵ modelujúcich obdobnú reakciu PCB pri teplotách 200 až 250°C prebieha aj s nízkochlórovanými členmi (chlór- a dichlórbenzén) prakticky kvantitatívne.

Preto že zámena KOH za NaOH znižuje reaktivitu systému a to ako pre dehalogenáciu kontaminovaných minerálnych olejov⁶⁶, tak aj pôd za miernych podmienok⁶⁷, alternatívny dehalogenačný proces⁶⁸ využíva činidlo pripraveného z NaOH a PEG pre dekontamináciu pôd pri teplotách okolo 315°C. Reaktorom je v tomto prípade rotačná pec s axiálnym vzostupom teploty zaisťujúcim na výstupe (620°C) odparenie zostatkových nezreagovaných polutantov, ktoré sa v ďalšom stupni skondenzujú. Podobne boli systémom NaOH-PEG dekontaminované vedľa pôd aj sedimenty a kaly^{69,70}. Činidlo bolo pripravené v tomto prípade *in situ* a použité v nižších množstvách v porovnaní s predchádzajúcimi príkladmi (napr. na 2 kg zeminy kontaminovanej 1740 mg PCB/kg (typ neudany) bolo použité 100 mg NaOH a 20 g PEG 350), pri reakčných teplotách 220 až 350°C.

Vysokú účinnosť, podporenú US EPA testmi, pre detoxifikáciu pôd kontaminovaných PCB a PCDD vykazuje tzv. APEG-PLUS proces^{71,72} (činidlom je alkalický roztok KOH, PEG a DMSO), ktorého aplikáciou v prevádzkovom merítku bolo dosiahnuté zníženie obidvoch typov vyššie uvedených polutantov pod 1 ppb.

Vývoj aplikácie procesov založených na bázi katalyzovanej dekontaminácie PCB odpadov, zariadenie a systém kontroly emisií polutantov boli spolu s ekonomickou rozvahou zhrnuté v článku⁴³.

KPEG dehalogenácia bola použitá aj pre asanáciu PCB kvapalín rozliatych pri manipulácii. Pri málo poréznych povrchoch ide o preferované riešenie⁷³. Použitie PEG o rôznej mólovej hmotnosti, a tým aj viskozite, umožňuje pripraviť činidlo vhodnej konzistencie, ktoré efektívne pokryje škvrnu rozliatej kvapaliny, pričom nedôjde k ďalšiemu rozšíreniu kontaminácie. Skúsenosti s týmito aplikáciami možno nájsť v nedávnych, všeobecnejšie pojatých štúdiách.

Záverom možno povedať, že aplikovateľnosť dekontaminačných postupov založených na dehalogenácii PCB alkoxidmi alkalických kovov bola pre rôzne varianty dostatočne prevádzkovo overená. Ich účinnosť, technická schodnosť aj stupeň technologického vývoja ich v niektorých štúdiách^{48,74}, hodnotiacich všeobecnejšie navrhnuté metódy pre dekontamináciu tuhých odpadov, stavia na predné miesto. O ich ekonomickej výhodnosti však panujú rozdielne názory (pozri napr. cit.^{48,52} a odkazy tam). Nespornou prednosťou metódy je skutočnosť, že ide o detoxifikačný proces, lebo v jeho priebehu nielen nedochádza⁶⁶ k tvorbe PCDD resp. PCDF, ale tieto látky sú naopak glykolátmi alkalických kovov pri zvýšených teplotách účinne štiepené⁷⁵ (obsah PCDD a PCDF bol po dehalogenácii výrazne pod limitom US EPA).

Za zmienku v tejto súvislosti stojí produkt dehalogenácie (silne alkalická zmes obsahujúca parciálne chlórované (oxylalkylén)bifenylétery a chlórované fenoly). Vzhľadom k rozdielnym názorom na jeho toxické vlastnosti má uplatnenie týchto metód väčšiu šancu pri dekontaminácii kalov a priemyselných odpadov viac než pri detoxifikácii znečistených pôd. Ako v prípade fyzikálno-chemických metód aj tu sa zneškodnenie PCB uskutočňuje s vyťaženým materiálom, vďaka mobilným zariadeniam aj na mieste pôvodu^{62,63,75}.

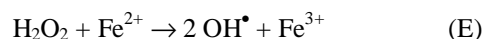
4.3 O x i d á c i a P C B

Aj keď rozklad organických polutantov ich oxidáciou ozónom alebo peroxidom vodíka za ožarovania UV svetlom je bežnou metódou čistenia pitnej vody aj odpadových vôd, a to aj v prípade ich znečistenia chlórovanými arómami (chlórphenol a izoméne dichlórphenoly⁷⁶, o-dichlórbenzén^{76,77}, 1,3-dichlórbenzén⁷⁷ a heptachlorované bifenylly⁷⁸, 1,4,5-trichlórbenzén⁷⁸, vodné roztoky halogenovaných uhlíkovodíkov všeobecne⁷⁹), pre PCB odpady bol využitý doteraz iba v dvoch prípadoch.

V prvom bola ozonizácia za použitia ultrazvukovej dispergácie ozónu a miešania zmesi ultrazvukom v reaktore navrhnutá⁸⁰ pre regeneráciu transformátorových olejov, v druhom potom boli hexánové extrakty kontaminovaných pôd obsahujúcich PCB a ďalšie halogénové arómaly detoxifikované oxidačným ozónom či peroxidom vodíka za ožarovania UV svetlom⁸¹ (v neprítomnosti oxidačných činidiel beží fotolýza vo vodných roztokoch neúplne⁷⁷, na rozdiel od alkalického isopropanolu, v ktorom pri 254 nm bol Aroclor 1254 (1000 mg/kg) dechlórovaný prakticky kvantitatívne za vzniku bifenylu už po 30 min ožarovania⁸²).

Aplikačne veľmi obmedzený význam má, hoci kvantitatívny, deštrukcia dekachlórbifenyly a ďalších kongenéroov s viac než dvoma atómami chlóru na aromatickom jadre superoxidovým iónom za podmienok cyklickej voltametrie⁸³.

Alternatívne k fotolytickému štiepeniu H₂O₂ (pozri vyššie) je jeho rozklad v prítomnosti iónov prechodných kovov, väčšinou Fe²⁺. Obidva procesy vedú ku zvýšenej tvorbe hydroxylových radikálov, ktoré sú vysoko účinným oxidantom (oxidačný potenciál hydroxylového radikálu ho radí hneď na druhé miesto za fluór) pre väčšinu organických substrátov⁸⁴. Pre zmieneny systém, tzv. Fentonovo činidlo, je vznik OH• Znázorneny schématicky rovnicou (E).



V posledných rokoch bola aplikácii Fentonovho činidla pre oxidáciu chlórovaných aromatických uhlíkovdovkov venovaná zvýšená pozornosť, doložená štúdiom oxidácie vodných roztokov chlórphenolov⁸⁵, chlórbenzenu⁸⁶, di- a tri-chlóbenzenu⁸⁷, 2-chlórbifenyly⁸⁸ a Aroclor 1242 (cit. ⁸⁸) aj niektorých modelových odpadov, ako napr. pentachlórfenolu adsorbovaného na kremičitanovom piesku s reálnou vzorkou pôdy⁸⁹.

Doposiaľ iba v jednom prípade bolo Fentonovo činidlo použité⁸⁴ k dekontaminácii pevných odpadov s PCB (SiO₂ so 150 mg/kg Aroclor 1260 ako model). Laboratórne pokusy preukázali degradovateľnosť použitého polutantu (70%ná konverzia dosiahnutá za 3h pri pH 3) a zároveň zložitejší priebeh jeho transformácie, poskytujúci vedľa očakávaných produktov mineralizácie (vody, CO₂ a Cl⁻ iónov) tiež organické medziprodukty (pravdepodobne hydroxylované chlórphenyly). Hodnotiť perspektívy tejto metódy by bolo na základe spomínanej úvodnej štúdie predčasné. Pri dosiahnutí vysokej účinnosti by výhodou bola tvorba neškodných produktov. Na druhej strane reakcia prebieha v úzkom rozmedzí pH v kyslej oblasti a je veľmi citlivá na prítomnosť inhibítorov a " zhášačov " hydroxylových radikálov (fosfátov, karbonátov).

Dlhým technologickým vývojom prešla posledná z oxidačných techník pre deštrukciu PCB a sprievodných látok, tzv. SWCO (MODAR) proces. Ide o oxidáciu organických odpadov vzduchom alebo kyslíkom v prostredí **superkritickej vody** (tj. pri teplotách nad 374°C a tlakoch prevyšujúcich 22,1 MPa). V súčasnej dobe je k dispozícii prevádzkové zariadenie o výkone 190 l kvapalnej organickej látky za deň, schopné spracovať aj vodnú suspenziu pôd, sedimentov a ďalších odpadov. Vzhľadom k tomu, že vývoj procesu aj výsledky získané základným výskumom tejto metódy boli nedávno veľmi podrobne zhrnuté v súbornom referáte⁹⁰, budú ďalej uvedené iba účinnosti dosiahnuté pri deštrukcii v tomto článku diskutovaných polutantov: pre PCB typu Aroclor a chlórované dibenzo-p-dioxíny bola vyššia než 99,995% resp. 99,9999% na prevádzkovom zariadení a pre 4,4-dichlórbifenyly vyššia než 99,993% vo vsádzkovom laboratórnom reaktore. Vedľa toho bola vysoká účinnosť procesu potvrdená pre približne ďalších 90 organických polutantov.

4.4 Vysokoteplotné procesy

V zmysle uvedenej klasifikácie procesov z hľadiska ich tepelného režimu možno doposiaľ diskutované postupy zaradiť medzi nízokoteplotné procesy.

Príkladom vysokoteplotnej detoxifikácie nebezpečných tuhých odpadov je podobne ako u kvapalných odpadov incinerácia polutantov. V prípade tuhých odpadov však vlastnému spáleniu obvykle predchádza odparenie polutantu, ktoré, podľa zvolenej teploty a spôsobu zahrievania odpadu (priamym ohrevom horákom resp. vnútorným ohrevom) je sprevádzané

aj čiastočným oxidačným či pyrolytickým rozkladom organických komponentov spracovaného odpadu.

Vzhľadom k malej závislosti procesu na type tuhého odpadu je tento postup používaný vo veľkom merítku a v rade zemí je schválený ako všeobecne použiteľná technika pre zneškodňovanie nebezpečných odpadov. Z radu komerčných zariadení možno uviesť⁹¹ jednotku, postavenou firmou Hochtief Essen vo Vestfálsku, s ročnou kapacitou 35 000 ton odpadu, uvedenú do prevádzky v r. 1992. Niektoré aspekty ako napr. predúprava kontaminovaných pôd⁹² a vhodnosť vysokoteplotného spracovania ako remediačného postupu⁹³ boli nedávno podrobené detailnejšej analýze. Pri dodržaní podmienok⁹⁴ zabráňujúcich tvorbe PCDD a PCDF (teploty nad 1 000°C v spaľovacej komore) možno vysokoteplotné spracovanie použiť aj pre detoxifikáciu tuhých odpadov obsahujúcich PCB. Nádejné pre fluidizovateľné čiastočne spáliteľné odpady obsahujúce PCB sa javí⁹⁵ ich tepelne chemické spracovanie za podmienok fluidného spaľovania s prídavkom bázičných látok (CaO, CaCO₃ a pod.).

5. Záver

V tejto časti správy boli zhrnuté doterajšie postupy zneškodňovania pevných materiálov kontaminovaných PCB. (Iba okrajovo boli uvedené biodegradačné procesy). Možno povedať, že vedľa vysokoteplotného spracovania týchto materiálov, akceptovaného ako univerzálneho deštrukčného procesu, bolo do štádia komerčného využitia dovedené niekoľko ďalších postupov. Z nich možno uviesť desorpčné a extrakčné metódy a väčšinou tepelné chemické spracovanie (nízkoteplotné aj vysokoteplotné).

Vzhľadom k variabilite zneškodňovaných tuhých materiálov (kontaminované zeminy s rôznym obsahom organických látok, sedimenty, priemyslové a stavebné odpady a pod.) a inherentným obmedzením spomenutých postupov je ich efektívne využitie vždy podmienené experimentálnym overením ich účinnosti v zamýšľaných aplikáciách.

Cez možné výhody zneškodňovania odpadov na mieste jeho vzniku postupmi využívajúcimi mobilné zariadenia, je prevažné množstvo PCB odpadov spracované v centrách zneškodňovania nebezpečných odpadov. Tie sú vedľa vysoko teplotného spracovania novo vybavované ďalšími postupmi (extrakciou, biodegradáciou). Zneškodňovanie PCB odpadov s ďalšími zvlášť nebezpečnými odpadmi v týchto centrách je zrejme príčinou klesajúceho významu chemických detoxifikačných metód (napr. nízkoteplotná deštrukcia PCB v pevných materiáloch alkáliami) predovšetkým zamýšľaných k uplatneniu u pôvodcu odpadu.

L I T E R A T Ú R A

1. Larson P.: Water Res. 18, 1389 (1984)
2. Alperin E. S., Fox R. D., Groen A., Miller R. A.: Proc. Annu. Meet.-Air Waste Manage, Assoc. 1992, 85th (Vol.8) Paper 92/926.06; Chem. Abstr. 120, 85691 (1994).
3. Haluška L., Baláž Š., Dercová K.: Chem. Listy 87, 697 (1993).
4. Nondek L.: Planeta (3), 46 (1993).
5. Opatrenie FVŽP o kategorizácii a katalógu odpadov. Sv. 69/1991 Sb.20. cit.7, príloha 3 (str. 3064).
6. www.epa.gov
7. Buchta M., Doležal B.: Chem. Listy 85, 158 (1991).
8. Just S. R., Stockwell K.J.: Hazardous Waste Management III (tedder D.W., Pohland F.G., ed.), kap.13, Am. Chem. Soc., Washington DC 1993.
9. Fox R. D., Alperin E. S., Huls H. H.: Environ. Prog. 10, 40 (1991).
10. Hoch R. (SDTX Technol. Inc.): Kan. pat. 2,046,096; Chem. Abstr. 117, 1907842 (1992).
11. Hoch R. (SDTX Technol. Inc.): US 5, 096, 600; Chem. Abstr. 117, 96779 (1992).
12. Meenan W. C., Sullivan G. D. (American Toxic Disposal Partners): US 4,463,691 (F23G7/00) a US 4, 402, 274 (F23G7/00).
13. Meenan W. C., Sullivan G. D. (American Toxic Disposal Partners): US 4,699,721 (F23G7/00) a US 4,778,806 (F23G7/00).
14. Meenan W. C., Sullivan G. D. (Recycling Sciences Int.): US 5,273,629 (C25B1/00).
15. Swanstrom C., Palmer C.: Second Forum on Innovative Hazardous Waste Treatment Technologies: Domestic and International, 1990-citované podľa ref.²².
16. Stefens K., Scola L., dePercin P., Johnson M., Berberich G., Heuel B.: Contaminated Soil 93 (Arendt F., Annokkée G. J., Bosman R., van den Brink W. J., ed), Sv. I, str. 835, Kluwer Acad. Publishers, Dordrecht 1993.
17. Rulkens W. H., Grotenhuis J. T. C., Soczó E. R.: Contaminated Soil 93 (Arendt F., Annokkée G. J., Bosman R., van den Brink W. J., Eds.), Sv. II, str. 1007, Kluwer Acad. Publishers, Dordrecht 1993.
18. Cook G. T., Holshousen S. K., Coleman R. M., Horless C. E., Whinnerep W. N. (US Dept. Energy): US 4, 387, 018; Chem. Abstr. 99, 73642 (1983).
19. Kitchens J. F., Jones W. E., Angach G. L., Schubert D. C.: Detoxification Hazard Waste [Symp.] 1981 (publ. 1982), 215.
20. Steiner W.: U. S. 4, 081, 384 a 4, 869, 825 (oba B01D11/04).
21. Darian S. T., Weinberg S. P.: U. S. 5, 055, 196 (B01D11/02).
22. Shannon M. J. R., Ensley B. D. (Envirogen Inc.): U. S. 5, 242, 598; Chem. Abstr. 120, 61652 (1994).
23. Hergenroeder R.: proc. Annu. Meet.- Air Waste Manage. Assoc. 1991, 84th (Vol.11), Paper 91/22,4.
24. Markiewicz J., McGovern W.: Hazard. Mater. Control 5, 48 (1992).
25. Makarewicz M. A.: Proc. UCC-ND/GAT Environ Prot. Semin. 1982 (Publ. 1983), Conf-820418, 301; Chem. Abstr. 99, 181006 (1983).
26. Houcher C. W., Saunders M. B., Coogin J. M.: US pat. Prihl. 672, 230; Chem. Abstr. 105, 48438 (1986).

27. Ellis W. D., Payne R., Tafuri A. N., freszone F. Z.: Hazard. Matter. Spills. Conf., Prep. Behav., Control. Cleanup Spills Waste Sites 1984, 116; Chem. Abstr. 102, 66850 (1985).
28. Sholz R., Milanowski J.: Epa 1983, EPA-600/2-83-100; Chem. Abstr. 100, 214996 (1984).
29. Baek N. H., Lin C. Y., Duffy J. J.: Proc. Natl. Conf. Hazard. Wastes Hazard. Mater. 7th, 1990, 317; Chem. Abstr. 117, 257434 (1992).
30. Taylor M. L., Dasani M.: EPA 1991, EPA/540/5-91/006 A; Chem. Abstr. 118, 86873 (1993).
31. Clarke A. N., Mutch R. D. Jr., Wilson D. J., Omu K. H.: Water Sci. Technol. 26, 127 (1992).
32. Purcell L. M., Lawrence A. P. (hughes Aircraft Co.: PCT Int. Appl. WO 93 04, 356; Chem. Abstr. 118, 197443 (1993).
33. Sielschott W., Frischkorn G., Schwager M.: Chem.-Ing. Tech. 65, 434 (1993).
34. Sielschott W.: Ber. Forschungszent. Juelich 1992, Juel-2624; Chem. Abstr. 117, 157004 (1992).
35. Langenfeld J. J., Hawthorne S. B., Miller D. J., Pawliskyn J.: Anal. Chem. 65, 338 (1993).
36. Lin M. H., Kapila S., Yanders A. F., Clevenger T. E., Elseewi A. A.: Chemosphere 23, 1085 (1992).
37. Furton K. G., Jolly E., Lin Q.: J. Chromatogr. Sci. 31, 201 (1993).
38. Furton K. G., Jolly E., Lin Q.: Natl. Meet.-Am. Chem. Soc., Div. Environ. Chem.33, 307 (1993); Chem. Abstr. 119, 39894 (1993).
39. Moody T. E., Krukonis V. J., McIverney M., Jedrzejewski P., Taylor L. T.: Natl. Meet.-Am. Chem. Soc., Div. Environ. Chem. 33, 343 (1993).
40. Clemens W. D., Haegel F. H., Schwunger M. J., Stickdom K., Subklew G., Webb L.: Contaminated Soil 93 (Arendt F., Annokée G. J., Bosman R., van den Brink W. J., ed.), Sv. II, str. 1315, Kluwer Acad. Publishers, Dordrecht 1993.
41. Hudel K., Forge F., Klein R., Schroder, Tränkel J., Dohmann M.: Contaminated Soil 93 (Arendt F., Annokée G. J., Bosman R., van den Brink W. J., ed.) Sv.II, str. 1315, Kluwer Acad. Publishers, Dordrecht 1993.
42. Mareš E., Souček J., List J.: CS 273 746; Chem. Abstr. 118, 83256 (1993).
43. Chan D. B., Yef S. L.: proc. Annu. Meet.-Air Waste Manage. Assoc. 1992, 85th (Vol. 17) 92/34.06; Chem. Abstr. 120, 115749 (1994).
44. Cutshall E. R., Felling G., Scott S. D., Tittle G. S. (Reynolds Metals Co.): US 5, 197, 823; Chem. Abstr. 119, 33737 (1993).
45. Saba A. K., Anitova S., Marlton N. J. (Weston Inc.): US 5, 051, 030 (A62D3/00).
46. Rogers J., Kornel A., Sparks H. L.: US 5,064,526; Chem. Abstr. 116, 90687 (1992).
47. Kornel A., Rogers C. J., Sparks H. L.: EP 0397 310 (A62D3/00).
48. Carpenter B. H.: EPA 1986, EPA/600/2-87/093; Chem. Abstr. 107, 182790 (1987).
49. Peterson R. L. (Galson Research Corp.): US 4,447,541; Chem. Abstr. 101, 19125 (1984) a US 4,574,013 (B08B3/08).
50. Brunelle D. J., Singleton D. A.: Chemosphere 14, 173 (1985).
51. Hutzinger O., Safe S., Zitko V.: The Chemistry of PCBs, kap. 2 a kap. 11, oddiel G. CRC Press, Ohio 1974.
52. Furukawa K., Tonomura K., Kamibayashi A.: Appl. Environ. Microbiol. 35, 223 (1978).
53. Sylvestre M.: Eau Que. 15, 394 (1982).
54. Furukawa K., Tonomura K., Kamibayashi A.: Rep. Ferment Res. Inst. 1981, 21.
55. Clark R. R., Chian E. S. K., Griffin R. A.: Appl. Environ. Microbiol. 35, 223 (1978).
56. Friesová A., Šabata S., Řeřicha R., Heftlejš J.: Chem. Prum. 43/68, 104 (1993).
57. Šabata S., Friesová A., Řeřicha R., Heftlejš J.: Chemosphere 27, 1201 (1993).
58. Rogers C. J.: EPA 1983; EPA-600/9-83-003; Chem. Abstr. 100, 126677 (1984).

59. Kornel A., Rogers C. J., Sparks H.: EP 397,310; Chem. Abstr. 114, 68522 (1991).
60. Taylor M. L., Wentz J. A., Dosani M. A., Gallagher W., Greber J. S.: EPA 1989; EPA/600/2/89/036; Chem. Abstr. 113, 137956 (1990).
61. Taylor M. L., Wentz J. A., Dosani M. A., Gallagher W., Greber J. S.: EPA 1990; EPA/600/2/90/005; Chem. Abstr. 114, 149494 (1991).
62. Kornel A., Rogers C. J., Sparks H. L.: EPA 1989; EPA 600/9/89/072; Chem. Abstr. 113, 102795 (1990).
63. Wentz J. A., Taylor M. L., Gallagher W., Chan D. B., Rogers C. J.: Proc.-A&WMA Annu. Meet. 12989, 82nd (Vol. 6) 89ú98,4; Chem. Abstr. 114, 128384 (1991).
64. Wentz J. A., Taylor M. L.: Proc. Natl. Conf. Hazard. Wastes Hazard. Mater. 7th, 1990, 392; Chem. Abstr. 117, 219178 (1992).
65. King A. E., Hoch R.: Proc. Annu. Meet.- Air Waste Manage. Assoc. 1991, 84th (Vol.1), Paper 91/22.14; Chem. Abstr. 116, 180380 (1992).
66. Brunelle D. J., Mendirotta A. K., Singleton D. A.: Environ. Sci. Technol. 19, 740 (1985).
67. Brunelle D. J., Singleton D. A.: Chemosphere 14, 173 (1985).
68. Taciuk W.: Kan. pat. 2,054,122 (A62D3/00).
69. Wiewerding M.: PCT WO90/12853 (Cl.C10G17/00).
70. Wiewerding M.: US 4,931,167 (Cl.C10G17/00).
71. Peterson R. L., News S. L.: Proc. Natl. Conf. Hazard. Wastes Hazard. Mater. 7th, 1990, 207; Chem. Abstr. 117, 257445 (1992).
72. Peterson R. L., New S. L.: Organohalogen Compd. 3, 401 (1990).
73. Miller N., Rucker T. J. (Chemical Processors Inc.): PCT Int. Appl. WO 92 02,278; Chem. Abstr. 117, 96778 (1992).
74. Wilson D. L.: EPA 1987, EPA/600/2-87/093; Chem. Abstr. 109, 11183 (1988).
75. DesRosiers P. E.: Chemosphere 18, 343 (1989).
76. Moza P. N.: Bull. Environ. Contam. Toxicol. 41, 678 (1988). 93. Pinto D., Rickabaugh J.: Hazard. Ind. Wastes 23, 368 (1991).
77. Stackel B., Gabel B., Cetinkaya M., Van Dueszeln J., Kozicki R., Lahl M., Podbielski A., Thiemann W.: QWF, Gas-Wasserfacht: Wasser/Abwasser 123, 190 (1982).
78. Galbraith M., Shu M. H., Davies S., Masten S.: Hazard. Ind. Wastes 24, 411 (1992).
79. Zeff J. D., DelRey M., Leitis E. (Ultrox Ind.): US 4,792,407 (C02F1/32).
80. Sartori H. E.: US 5,130,032; Chem. Abstr. 118, 131355 (1993).
81. Effelsberg H., Reizig K. (Krupp Industrietechnik GmbH): DE 4, 216, 776; Chem. Abstr. 120, 116033 (1994).
82. Howari J., Demeter A., Sampson R.: Environ. Sci. Technol. 26, 2022 (1992).
83. Sugimoto H., Matsumoto S., Sawyer D. T.: J. Am. Chem. Soc. 109, 8081 (1987).
84. Sato C., Leung S. W., Bell H. Burkett W. A., Watts R. J.: Hazardous Waste Management (Tedder D. W., Pohland F. C., ed.), sv.III, kap. 16. Am. Chem. Soc., Washington DC 1993.
85. Barbeni M., Minero C., Pelizzetti E., Borgarello E., Serpone N.: Chemosphere 16, 2225 (1987).
86. Sedlak D. L., Andren A. W.: Environ. Sci. Technol. 25, 744 (1991).
87. Lepore G., Langford C. H.: Water Pollut. Res. J. Canada 24, 537 (1989).
88. Sedlak D. L., Andren A. W.: Environ. Sci. Technol. 25, 1419 (1991).
89. Watts R. J., Rauch P. A., Leung S. W., Udell M. D.: Hazard. Waste Hazard. Mater. 7333 (1990).
90. Tester J. W., Holgate H., Armellini F. J., Webley P. A., Killilea W. R., Hong G. T., Barner H. E.: Hazardous Waste Treatment (Tedder D. W., Pohland F. G., ed.), Sv.III, kap. 3. Am. Chem. Soc., Washington DC 1993.

91. Kimmel H.: Contaminated Soil '93 (Arendt F., Annokée G. J., Bosman R., van den Brink W. J., ed.), Sv.II, str. 11790. Kluwer Acad. Publishers, Dordrecht 1993.
92. Mindler A. B.: Innovate Hazard. Waste Treat. Technol. Ser.I (Therm Processes), 147 (1990).
93. Young D. T., Dasch J. C., Ives J. A.: Proc. Annu. Meet.-Air Waste Manage. Assoc. 1992, 85th (Vol. 8B), Paper No 92/31.02; Chem. Abstr. 120, 85697 (1994).
94. Nesvadba J.: Ochrana ovzdušia 3, 103 (1989).
95. Heflejš J., Kašťaňek F., Novotný P., Šabata S.: CS 278 743.

3. Perspektívne a súčasné deštrukčné technológie PCB

Obsah

1. Úvod
2. Vlastnosti PCB
3. Zdroje PCB
4. POPs a PCB z hľadiska environmentálnych priorít
5. Redukčno/deštrukčné technológie pre PCB
6. Remediačné technológie
7. Zhodnotenie deštrukčných technológií
8. Historický vývoj technológií
 - 8.1. Skládkový „vekový“ systém a hĺbková injektáž
 - 8.2. Vysokoteplotné spaľovanie
 - 8.3. Cementárenské pece
9. Perspektívne a inovačné technológie
 - 9.1. Super kritická oxidácia
 - 9.2. Elektrochemická oxidácia
 - 9.3. Solvátovaná elektrónová technológia
 - 9.4. Chemická redukcia
 - 9.5. Dehalogenačné procesy
 - 9.5.1. Bázicky katalyzovaný rozklad (Base Catalyzed Decomposition, BCD)
 - 9.5.2. Glykolátová dehalogenácia (APEG Plus)
 - 9.6. Pyrolýza v roztavenom stave
 - 9.7. Oxidácia v roztavenom stave
 - 9.8. Plazmový výboj
 - 9.9. Katalytická hydrogenácia
 - 9.10. Ultrazvuková technológia
 - 9.11. Pokročilé oxidačné procesy
 - 9.12. Rozpúšťadlová extrakcia-chemická dehalogenácia-rádiolytická degradácia
 - 9.13. Solárna detoxifikácia-fotochemická degradácia
 - 9.14. Integrované technológie termickej desorpcie
 - 9.14.1. Termická desorpcia-katalyzovaná dehalogenácia
 - 9.14.2. Termická desorpcia-pyrolýza
 - 9.14.3. Termická desorpcia-vratný systém
 - 9.14.4. Vitifikácia
 - 9.15. Biologické technológie
 - 9.15.1. Biologický kal
 - 9.15.2. Zosilnená bioremediácia
10. Doporučenia a záver
11. Literatúra

1. Úvod

Perzistentné organické polutanty (POPs) sú vysoko stabilné organické látky, používané ako pesticídy alebo ako medziprodukty v priemysle, alebo neúmyselne vznikajú ako vedľajšie produkty priemyselných procesov (hlavne pri spaľovaní) a/alebo inou ľudskou činnosťou.

Kritériá na zaradenie látky ako POPs sa neustále zdokonaľujú [1] na základe lepšieho pochopenia ich životného osudu a potreby zabránenia a odstránenia ich účinkov na ľudské zdravie a životné prostredie: *lipofilita*, *životnosť* (rezistentné fotolytiká, chemická a biologická degradácia) a *toxická*. POPs sú semi-prchavé látky, môžu byť transportované okolo planéty cez atmosféru a sú rozpustné v tukoch (nahromaďujú sa v tukových tkanivách živého organizmu, čo je charakterizované ako bio-magnifikačný proces).

Z historického hľadiska sa na deštrukciu POPs a PCB najprv výlučne začali používať spaľovacie technológie, ktoré môžu „zlyhať“ v strete s prísnyimi environmentálnymi kritériami, nadobúdajúcimi na význame v poslednom desaťročí. Skutočne, spaľovacie technológie boli uvádzané ako hlavné „zdroje“, z ktorých sú rôzne POPs a ďalšie nebezpečné látky uvoľnené do životného prostredia.

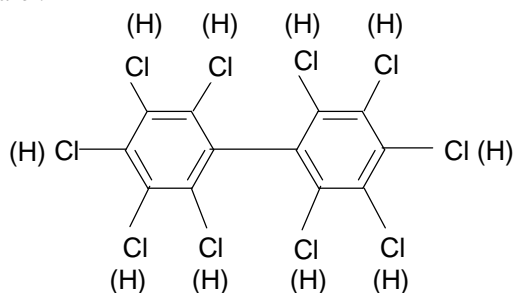
Hrozba POPs pre zhoršenie životného prostredia a zdravia populácie v globálnom ponímaní je tak vážna, že si vyžaduje prijať nutné a účinné opatrenia. Niektoré aktivity boli preto prijaté v rámci UN organizácií (UNEP, UNIDO, ICS-UNIDO, atď) už v rokoch 1998-2000. Rôzne aspekty o POPs a PCB v rámci UNEP programu o chemikáliách zahŕňujú nasledovné aktivity: **inventarizácia svetových „zásob“ PCB určené na deštrukciu [2], vydanie smerníc pre identifikáciu PCB a materiálov obsahujúcich PCB [3], inventarizácia informačných zdrojov na perzistentné organické látky [4], prieskum aktuálnych, dostupných nespáľovacích PCB rozkladných technológií [5].**

V tejto časti štúdie je podaný prehľad známych technológií na spracovanie PCB, prezentovanie ich predností a nedostatkov a niektorých technických, environmentálnych, sociálnych a ekonomických kritérií pre vybratie najvhodnejšej deštrukčnej metódy(technológie).

2. Vlastnosti PCB [6]

Chemická štruktúra: Chemická štruktúra PCB poskytuje 209 izomérov, známe pod názvom kongenéry.

PCBs sú buď olejové kvapaliny, alebo tuhé látky. Sú bezfarebné, alebo svetložltej farby. Nemajú charakteristickú vôňu ani chuť. Nie sú známe prírodné zdroje PCB. Niektoré komerčné PCB zmesi sú identifikovateľné podľa ich priemyselných obchodných názvov, ako sú napr. Aroclor a Askarel.



Chemická štruktúra PCB

PCB nehoria ľahko a sú dobrým elektroizolujúcim materiálom. Používali sa vo veľkej miere ako chladivá a mazadlá v transformátoroch, kondenzátoroch a iných elektrických zariadeniach.

PCB sa môžu uvoľňovať do životného prostredia z „nebezpečných odpadných“ miest ktoré obsahujú PCB, z ilegálnych alebo nesprávne udržiavaných skládok PCB, alebo vytekať z elektrických transformátorov. PCB môžu byť prenášané na dlhú vzdialenosť atmosférou a zostávajú vo vzduchu približne 10 dní. Vo vode môže zostať malé množstvo PCB rozpustené, ale väčšinou sa „priliepajú“ k organickým časticiam a sedimentom. V rybách a morských cicavcoch môžu akumuláciou dosiahnuť úrovne tisíckrát vyššej ako sú koncentrácie vo vode.

Pokusy so zvieratami ukázali, že PCB zmesi vyvolávajú zdraviu škodlivé účinky, ako sú poškodenie pečene, dráždenie kože, reprodukčné a vývojové účinky a rakovinu. Ľudia, vystavení PCB na vzduchu po dlhý čas, pociťujú neustále dráždenie nosa, pľúc a kožné dráždenie, ako sú akné a vyrážky. Nie je známe, či PCB môžu zapríčiniť vrodené vady alebo reprodukčné problémy. Niektoré štúdiá ukázali, že novorodenci, ktorých matky konzumovali ryby kontaminované PCB, mali po narodení problémy s nervovým systémom. Avšak nie je potvrdené, či tieto problémy boli jednoznačne spôsobené PCB, alebo inými chemikáliami.

Dnes sú známe testy na zisťovanie PCB v krvi, telesnom tuku i v materskom mlieku. Krvné testy sú ľahko uskutočniteľné, spoľahlivé a predstavujú najlepšiu metódu na detekciu súčasných expozícií pre veľký počet PCB. Avšak, pretože veľa ľudí v priemyselnej krajine majú niektoré PCB už vo svojich telách konštantne prítomné, tieto testy môžu iba ukázať, či niekto bol vystavený vyššej expozícii, než je „normálna“ hladina PCB. Tieto meracie techniky nemôžu teda určovať presné množstvo alebo typ PCB, alebo ako dlho trvala expozícia. Navyše, na základe nich nemožno ani predpovedať, či sa objavia nejaké ďalšie, zdraviu škodlivé účinky.

Za účelom lepšieho stanovenia emisných limitov bol pre polychlórované dibenzodioxíny/dibenzofurány (PCDD/F), definovaný tzv. **Toxic Equivalence Factor** (toxický ekvivalentný faktor, **TEF**) pre každú zo zlúčenín patriacej do skupiny POPs a zavedený limit bol vyjadrený ako tzv. **toxický ekvivalent (TEQ)**, kde toxické ekvivalentné množstvo je dané súčinom koncentrácie a TEF. Európsky limit pre PCDD/F koncentráciu v dymovom plyne zo spaľovni odpadov je 0,1 TEF ng/Nm³. TEF bol definovaný tiež pre PCB.

TEF môže byť ponímaný ako miera odhadu toxicity zlúčeniny vzhľadom k toxicite TCDD, ktorá bola určená na základe presného vyhodnotenia, po zohľadnení všetkých prístupných údajov [7]. Toxický potenciál zlúčeniny získaný v jednoduchom *in vivo* alebo *in vitro* pokuse je vyjadrený ako relatívna hodnota (REP). TEF, v kombinácii s ďalšími chemickými údajmi môže byť použitý na výpočet toxického ekvivalentu (TEQ) v rôznych médiách, zahŕňujúce živočíšne tkanivá, pôdu, sediment a vodu. TEQ koncentrácie vo vzorkách obsahujúcich PCDDs, PCDFs a PCBs sa vypočítajú podľa nasledujúcej rovnice:

$$\text{TEQ} = (\sum[\text{PCDD}_i \times \text{TEF}_i]_n) + (\sum[\text{PCDF}_i \times \text{TEF}_i]_n) + (\sum[\text{PCB}_i \times \text{TEF}_i]_n)$$

Za rozhodujúce treba považovať fakt, že TEF je rovnako použiteľný pre posudzovanie ľudského rizika i rizika pre život v „divočine“. Zlúčeniny musia:

- ukázať štruktúrally vzťah k PCDDs a PCDF
- spájať sa s Ah receptorom
- spôsobiť podobné „dioxín-špecifické“ biochemické a toxické účinky
- byť prezistentné a akumulovať sa v potravinovom reťazci.

Tab.1 [7] udáva TEF hodnoty PCB a PCDD/F. Hoci porovnanie TEF musí byť považované iba ako približné a neúplné, je zrejmé, že PCB zhruba dosahujú hodnoty toxicít o 2 až 3 rády nižšie, ako sú toxicity PCDD/F.

Pri deštrukcii PCB je preto nevyhnutné pri kontrole toxicity v environmentálnych médiách stanovovať, či v produktoch vznikajúcich zmenou týchto zlúčenín, sa nenachádzajú PCDD/Fs v koncentráciách o 2 až 3 rády nižšie ako sú koncentrácie PCB.

Rozkladná účinnosť (destruction efficiency, DE): Celková deštrukcia nebezpečnej zlúčeniny je vypočítaná na základe celkovej hmotnosti zúčastňujúcej sa v tomto procese, mínus suma hmotnosti zlúčeniny nájdená vo všetkých produktoch, vedľajších produktoch a environmentálnych zložkách (pri vypúšťaní), delená hmotnosťou zlúčeniny na vstupe. (DE je udávaná v percentách).

Rozkladná a odlučovacia účinnosť (destruction and removal efficiency, DRE): Rozkladná a odlučovacia účinnosť je definovaná ako účinnosť rozkladu a odlúčenia z hlavného prúdu, obvyčajne dymového plynu. Je vypočítaná podobne ako DE, ale keďže sa vzťahuje iba na jeden prúd, môže byť použitá iba na hodnotenie jedného „čistiaceho zariadenia“, čo nepostačuje na zhodnotenie účinnosti celého procesu.

Takéto hodnotenie zahŕňa iba znečisteniny, ktoré sú prítomné v komínových plynoch (vzdušné emisie), ale ignoruje toxické kontaminanty uvoľnené ako tuhé a kvapalné zvyšky (napr. výpustový popol a odpadová voda).

3. Zdroje PCB

Zdrojmi PCB je výhradne priemyselná výroba, hlavne pre dielektrické kvapaliny do elektrických transformátorov a kondenzátorov, ale tiež pre použitie v menej uhlíkatých kopírovacích papieroch a farbách. Ďalšie použitie PCB zahŕňa nasledovné výrobky: vosky, teplo-výmenné kvapaliny, rezné mazadlá, retardéry horenia, špeciálne mazadlá, farby, vákuový pumpový olej, pogumované produkty a určité plasty. Tab.2 demonštruje používanie PCB v USA v rokoch 1929-1975 a Tab.3 ukazuje obchodné názvy PCB, používané v rôznych krajinách.

4. POPs a PCB z hľadiska environmentálnych priorít

Odstránenie perzistentných organických látok (POPs) z globálneho životného prostredia vyžaduje eliminovanie ich zdrojov, bez ohľadu na to, či takéto zdroje sú špeciálne zariadenia, procesy alebo materiály. To vyžaduje deštrukciu nahromadených „zásob“ POPs, spôsobujúcich environmentálne znečistenie. „Zásoby“ POPs sú celkovo odhadované na viac ako milión ton PCB [6,8] a viac ako 100 000 ton zastaraných pesticídov v krajinách, ktoré nie sú členmi OECD [9].

Technológie používané pre „zneškodnenie zásob“ perzistentných organických látok (POPs) musia spĺňať nasledovné základné kritériá:

- **Deštrukčná efektivita takmer 100 percent:** 100 percentá rozkladná účinnosť musí po deštrukcii zabezpečiť mimoriadne nízke koncentrácie chemikálií, blížiac sa k nule, vo všetkých rezistentných zvyškoch, alebo v uvoľňujúcom sa prúde plynu, pri použití najcitlivejšej meracej techniky používanej vo svete. Z praktického hľadiska to možno považovať za utópiu. Preto akú koncentráciu treba dosiahnuť, je posudzované na základe absencie POPs v prostredí v koncentráciách, ktoré by ohrozili ľudské zdravie a životné

prostredie. Veľmi nákladné, kompletne analýzy všetkých tokov, zvyškov a možných únikov musí byť uskutočnené s dostatočnou frekvenciou, aby sa táto požiadavka dosiahla už počas nábehu, odstavenia i ďalších prevádzkových operácií.

- Za účelom ľahšieho dosiahnutia uvedených cieľov, prednosť je daná technológiám, ktoré zabezpečujú **obmedzenie vzniku všetkých rezíduí a unikajúcich prúdov** a ak je potrebné, aj znovuspracovanie. Toto zabezpečuje, že žiadne chemikálie alebo ďalšie škodlivé látky, ako sú sekundárne vznikajúce perzistentné organické látky alebo iné nebezpečné zlúčeniny, nie sú uvoľňované do životného prostredia. Technológie, ktoré môžu spôsobovať nekontrolovateľné uvoľňovanie (napr. poistný ventil vo vysokotlakých nádobách) alebo environmentálne šírenie POPs, dokonca pri sotva detegovateľnej koncentrácii (napr. spaľovacie procesy s vysokou plynnou hmotnosťou prúdu), mali by byť dostatočne kontrolované a ak je to možné, odstavené.

Posúdiť, ktorá technológia spĺňa tieto kritériá pri oboch týchto testoch a prevádzkových operáciách vychádza z viacerých aspektov. Predovšetkým ide o:

- vedecké a inžinierske expertízy;
- citlivosť zariadení a ich vybavenie pre odobratie vzoriek a analýzu materiálov, ktoré majú byť deštruované v rozkladnom procese, alebo sú produktom tohto procesu;
- prísne operačné smernice a postupy;
- celková regulačná štruktúra s nakladaním PCB, zahrňujúca požiadavky na uplatnenie zákonov a monitoringu.

Možno konštatovať, že napriek medzinárodnému úsiliu na rozšírenie technológií deštrukcie PCB (pozri napr.[2] a [4]), k najviac používaným technológiám patria spaľovacie procesy, ktoré však nedostatočne zabezpečujú navrhnuté kritériá.

Ak termín *deštrukcia* je spájaný s ďalšími výrazmi ako *toxická* alebo *environmentálne riziko*, s ohľadom na špecifické chemické zlúčeniny uvoľňované do prostredia (nie z hľadiska hmotnosti), javí sa potrebné dôkladne preštudovať aj prebiehajúce *chemické procesy*, ktoré by pomohli oveľa širšie špecifikovať pohľad na riešenie problému.

5. Redukčno/deštrukčné technológie pre PCB

V roku 1976 Kongres USA vydal súpis toxických látok (Toxic Substances Control Act, TSCA), určený pre EPA, za účelom kontroly, výroby, spracovania, distribúcie, použitia, nakladania a označovania PCB. Pred viac ako 20 rokmi však vedomosti o účinkoch POPs a PCB na zdravie a o environmentálnych účinkoch boli pochopiteľne menej známe oproti dnešku; vhodné technologické riešenia sa obmedzovali hlavne na nakladanie s odpadmi a na spaľovanie, kým inovačné, chemické spracovacie technológie boli menej preskúmané. V tab. 4 je uvedený zoznam použitých metód, ktoré boli odsúhlasené U.S. EPA pred niekoľkými rokmi a pre zneškodňovanie rôznych typov odpadov PCB. Každá z odskúšaných metód na zneškodňovanie PCB je opísaná nižšie.

V skutočnosti k citeľnému technologickému progresu došlo až v poslednom desaťročí, použitím rôznych chemických transformačných technológií. Niektoré z nich boli aj oficiálne vyskúšané a odsúhlasené vládnymi organizáciami.

Treba podotknúť, že tieto technologické procesy môžu byť použité pri zohľadnení všetkých špecifických okolností, pričom treba brať do úvahy kontinuálny únik zo zdroja, vhodnosť, použiteľnosť, silné environmentálne uvedomenie a potrebné vedecké znalosti.

6. Remediačné technológie

Viac ako 100 národných vlád súhlasí v globálnom merítku s programom akcií, ktorý si kladie za cieľ výhládove vylúčiť POPs a predovšetkým PCB z používania. Odhaduje sa, že 31% celosvetovej produkcie PCB (370 000 ton) už bolo uvoľnené do životného prostredia. Viac ako 60% zostáva stále v skladoch, alebo je určené na použitie a iba 4% bolo zneškodnených [8].

Z uvedených čísel vyplýva, že výber vhodnej deštrukčnej technológie je ovplyvnený enormným množstvom PCB, stále uložených v skladoch. Rozkladné metódy zahŕňajú vysokoteplotné spaľovanie a rôzne chemické metódy. Najlepšia technológia na zneškodnenie PCB ešte určite čaká na riešenie, a preto ju nemožno jednoznačne unifikovať. V skutočnosti je to fyzikálny stav odpadu, ktorý určuje aplikovateľnosť určitej technológie a nie špecifickosť zlučiny alebo zmesi, ktorá vyžaduje remediáciu. [10].

Vo viacerých prípadoch „separačný“ krok, ktorý treba uskutočniť pred alebo nasleduje po transformačnom procese, môže byť viac obtiažny než sám špecifický proces deštrukcie.

7. Zhodnotenie deštrukčných technológií

Hodnotiace kritériá predstavujú systém potrebných, užitočných a niekedy povinných skúšok; napriek tomu niektoré kritériá sa môžu stať klamlivé, neaplikovateľné alebo zastaralé. Ako príklad možno pre vhodné posúdenie uviesť nasledovné body [9]:

- a) schopnosť spracovávať širokú paletu odpadov s premenlivými zložkami, s minimálnou požiadavkou na predúpravu alebo charakterizáciu;
- b) sekundárne objemové toky odpadov musia byť podstatne menšie než sú pôvodné odpadové objemové toky, pričom tieto nesmú obsahovať žiadne toxické reakčné vedľajšie produkty;
- c) kompletná mineralizácia organických kontaminantov;
- d) bezplynná, sekundárna odpadná zmes;
- e) cena;
- f) riziko.

Univerzálnosť obsiahnutá v bode a) je potrebná vtedy, keď sú spracovávané „zmiešané odpady“ [9]. Keď uvažujeme o remediačných technológiách, treba počítať s určitou rôznorodosťou kontaminantov; naopak v prípade zneškodňovania PCB zásob rozkladné technológie predstavujú oveľa efektívnejší proces. Hoci tento rozdiel sa javí iba ako teoretický, odráža potrebu použiť adekvátny technologický postup na základe dostupných vedeckých poznatkov. PCB sa nesyntetizujú v prírode, ale boli široko produkované ako **priemyselné výrobky**. Produkcia a používanie boli zakázané, ale v dôsledku vlastností (stabilita, vodivosť) to neznamená, že technológie doteraz používané pre nakladanie s odpadmi (skládkovanie, spaľovanie) možno použiť aj pre PCB.

Pri spracovaní odpadov určitého druhu je cieľom vytvoriť podmienky pre neškodnú redukciu ich objemu, alebo zabránenie neželateľnej segregácie odpadovej hmoty. Pri zneškodňovaní PCB je potrebné transformovať chemikálie tak, aby sme vylúčili akúkoľvek možnosť vyvolania toxického efektu.

Kritérium b) vnútorne vylučuje spaľovanie, s výnimkou, keď sa namiesto vzduchu používa čistý kyslík. Toxicita v prípade PCB rastie aj vzhľadom na obmedzenosť oxidačného procesu. Navyše toxicita v životnom prostredí sa šíri „plynným prúdom“, keďže tento obsahuje kvapalné aj tuhé častice.

Cena a tiež riziko sú pochopiteľne základné-prioritné kritériá; cenu by bolo lepšie vyjadriť v kapitálových a prevádzkových nákladoch, vrátane energetickej spotreby, pracovnej sily, manažmentu, licenčného poplatku, atď. Hodnotenie rizika zahŕňa náklady flexibility, priebežné kontroly, potrebný manažment, demontážne aktivity.

Nakoniec aspekt, ako je technologický rozsah/kapacita, by mali byť tiež zohľadnené pri navrhovanej inovačnej technológii.

8. Historický vývoj technológií

V minulosti, POPs a ďalšie materiály ktoré bolo obtiažne zneškodniť, sa väčšinou „kontrolovali“ skládkovaním, „pochovávaním“ v hlbinných skládkach a/alebo spaľovaním (napr. v určených spaľovniach, v priemyselných kotloch alebo v cementárenských peciach). V niektorých štátoch sa stále používa injektáž do hlbinných šácht. Spomedzi týchto spôsobov iba spaľovací systém preukazuje dostatočnú mieru rozkladu.

8.1 Skládkový „vekový“ systém a hlbinná injektáž

Skládková prikrývka je jedna z najviac používaných metód z oblasti remediačných technológií. Používa sa na prekrytie odpadových materiálov proti kontaktu s okolitým prostredím a na efektívne „riadenie“ ekologického rizika na danom mieste. Projekt skládkového pokrytia je špecifický a závisí na plánovaných „funkciách systému“. Najkritickejšími komponentmi skládkového „veka“ sú barierová a drenážna vrstva. Skládkové „veko“ môže tvoriť jedna vrstva pôdy, alebo ho môže tvoriť viac vrstiev.

Všeobecne platí, že „jednoduchšie“ systémy sú požadované v suchších klimatických podmienkach a viac komplexné systémy sú potrebné vo vlhkejších podnebiach; zloženie systému tiež závisí na type odpadu (skupenstvo, nebezpečné odpady). Ako materiál používaný na stavbu skládkového veka môže byť použitá pôda s nízkou alebo vysokou permeabilitou. Nízka priepustnosť materiálu zabezpečuje odvodnenie a zabraňuje jeho prechodu do odpadu. Materiály s vysokou priepustnosťou akumulujú vodu, ktorá potom prechádza do „veka“.

Skládkové veko môže byť prechodné alebo stále. Dočasné prekrytia môžu byť vytvorené pred trvalým „uzáverom“, za účelom minimalizovať vylúhovateľnosť, pokiaľ sa nepoužije účinnejšie opatrenie. Tieto vrstvy sa obyčajne používajú na minimalizáciu infiltrácie, keď spodná odpadová masa sedimentuje. Tým sa dosiahne, že spodné „základy“ sú pre vrchné prekryvové vrstvy stabilnejšie a cena udržiavania skládky sa znižuje. Skládkové veká sa môžu tiež použiť v prípade, keď ide o príliš veľké hmotnosti odpadu, nevhodné na iné technológie. Ukladanie na skládky nie je vhodné pre kvapalné pesticídy, alebo vysoko mobilný odpad. Anorganické pesticídy alebo kvapalný pesticídny odpad, ktorý obsahuje cca 5 percent organického materiálu, môže byť solidifikovaný, alebo stabilizovaný už pred uložením na skládku [11].

Pre perzistentné látky „pochovanie“ na skládkach neznamená rozkladnú technológiou. Je to iba metóda určená na ich „kontrolu“. Navyše je to relatívne neefektívna kontrolná metóda. Zložky z takto uložených odpadov môžu unikať do okolitého prostredia hlavne presakovaním do podzemnej vody. PCB unikajú zo skládok tiež prchaním do okolitého vzduchu [12] a je známe, že vyparovanie je rýchlejšie pri zvýšenej vlhkosti pôd, sedimentov a rovnako pri zvýšenej relatívnej vlhkosti vzduchu [13].

Injektáž nebezpečných chemikálií do hlbinných šácht nie je široko používanou technológiou. V skutočnosti FAO (1996) označila hlbokú injektáž ako „nevhodnú kvôli environmentálnemu riziku a nedostatočnej kontrole“ [14]. Málo je zatiaľ známe o dlhodobom správaní sa chemikálií, ktoré sú injektované do hlbkej šachty – potenciálne reakcie medzi nebezpečným odpadom a podzemnými horninami, pieskom, vodou, nálevmi, olejom, plynom, atď., alebo také reakcie, ktoré by mohli ovplyvniť migráciu a toxicitu. Ak nebezpečné materiály opustia šachtu a vstúpia do poréznej vrstvy, nie je už možné sledovať ich pohyb. Ich približné miesto pohybu sa stane známe iba keď sa objavia ako kontaminanty podzemnej vody.

8.2 Vysokoteplotné spaľovanie

Je to jedna z najviac aplikovaných remediačných technológií pre spracovanie látok z rôznych znečisťovacích zdrojov ako sú pesticídy, PCB i výbušniny. Je to vysoko teplotné (870°C do 1200°C) deštruktívne *ex-situ* spracovanie odpadu alebo znečistenej pôdy; odpad a/alebo znečistená pôda sú vedené do spaľovne, pod kontrolovanými podmienkami; pri vysokých teplotách za prítomnosti kyslíka prchajú a znečisteniny sa spaľujú za vzniku neškodných látok. Napriek rôznym zariadeniam, najvhodnejšie sú spaľovne s otáčavými pecami, spaľovacími komorami vybavenými prídavnými horákmi, chladiacou vežou a systémom na kontrolu(úpravu) vzduchu. Účinnosť odľučovania je väčšia ako 99,99 %. Pre PCB a dioxíny možno vo vysokoteplotných spaľovniach dosiahnuť účinnosť až 99,9999% [15].

Moderné spaľovne všeobecne umožňujú rozklad pesticídov, PCB a podobných chemikálií. Avšak nedávne testy ukázali, že účinnosti dosahované pri spaľovaní môžu byť aj nižšie ako možno dosiahnuť nespáľovacími technológiami. Navyac, niektoré spaľovne spaľujúce POPs (pesticídy a PCB) a ďalší odpad produkujú a „rozširujú“ nedeštruované a sekundárne vznikajúce POPs (dioxíny a furány) do okolitého prostredia, a tým znečisťujú vzduch, pôdu, vegetáciu, život v prírode a ľudskú populáciu [16].

U.S. EPA odsúhlasila možnosť použitia vysoko účinného spaľovania, keď dochádza k zneškodňovaniu PCB s koncentráciou nad 50 ppm. Spaľovne, ktoré sa používajú na deštrukciu PCB kvapalín musia spĺňať nasledovné technické požiadavky: dvojsekundový čas zotrvania pri 1200 °C a 3 % prebytku kyslíka, eventuálne 1,5 sekundový čas zotrvania pri 1600 °C a 2 % prebytku kyslíka v zmesi plynov. **Rozkladná a odľučovacia účinnosť (DRE) pre nekvapalné PCB musia dosahovať 99,9999 % (menej ako 1 ppm).**

8.3 Cementárenské pece

Hlavný proces používaný pri výrobe cementárenského slinku môže byť klasifikovaný buď ako „mokry“ alebo „suchý“, závisiaci od metódy používanej na dávkovanie surovín.

Pri mokrom procese je dávkovaný materiál kašovitý a je priamo pridávaný do pece. V suchých procesoch sa pecné plyny používajú na vysušenie surového materiálu po mletí.

Pri veľmi vysokej teplote cementárrenskej pece a pri dlhom zotrvačnom čase, možno dosiahnuť vysokú rozkladnú účinnosť. Vysoko alkalické prostredie v cementárrenskej peci je zvlášť ideálne na rozloženie chlórovaného organického odpadu. Chlórované kvapaliny obsahujúce chlór a síru sú neutralizované vo forme chloridov a sulfátov. Množstvá anorganických a minerálnych zložiek pridávané do spracovávaného „chlórneho odpadu“ sú však limitované. Nevznikajú tu žiadne nekvapalné, tuhé zbytky, ktoré by vyžadovali odvoz, keďže všetky sa „viažu“ na použitý substrát v samotnom procese.

Najvhodnejší odpad pre zneškodňovanie v cementárrenských peciach je ten, ktorý poskytuje ďalšiu energiu (náhradné palivo), alebo materiál nahradzujúci časť dávkovaného materiálu ako suroviny (napr. substrát obsahujúci vápnik, kremík, síru, alumina alebo železo). Kvapalný alebo nízko-populový odpad horí v cementárrenských peciach relatívne ľahko. Materiál je dávkovaný v suchej alebo kašovitej forme (zvlášť pri mokrom procese), alebo ako palivový doplnok do horiacej zóny pece. V tejto zóne teplota (1450 °C) zabezpečuje vysokú účinnosť rozkladu.

Pri typických protiprúdových konfiguráciách, znečistená pôda a tuhý odpad nemôže byť dávkovaný do „horiaceho konca“ pece, lebo by mohli unikáť v podobe slinku bez požadovanej deštrukcie; navyše nemôžu byť dávkované ani do „chladného konca“ pece, lebo odpad môže prchať a nemusel by byť dostatočne zneškodnený. Existujú dve možnosti na voľbu dávkovania odpadu. Prvá sa zakladá na dávkovaní tuhého materiálu v strede pece cez špeciálne prispôbenú násypku; teplota pece v bode dávkovania je približne 1100 °C a zvyšuje sa ako materiál prechádza ďalej pecou. To predstavuje hlavnú modifikáciu rotačnej pece. Vyžaduje sa tu monitoring a overovanie komplexnosti rozkladu tuhých chlórovaných zlúčenín ako sú PCB s požadovanou účinnosťou [17].

Druhá možnosť zahŕňa predúpravu tuhého odpadu (napr. termická desorpcia). Po takejto úprave materiál môže byť použitý ako surovinová náhrada a kondenzát môže byť inkorporovaný do kvapalného dávkovacieho prúdu.

Keď je proces správne riadený, rozklad chlórovaných zlúčenín v cementárrenských peciach môže byť väčší ako 99,00 %, bez škodlivého účinku na kvalitu komínových plynov [18]. Príspevok odpadných materiálov do komínových plynov je relatívne malý, daný tým, že odpad sa používa iba ako malý doplnok do energetickej bilancie alebo bilancie surovinového prúdu.

Mnoho starších typov cementárrenských pecí nie je vhodných na deštrukciu POPs. Vhodnosť na použitie si vyžaduje vypracovať expertný posudok, ktorý musí jednoznačne konštatovať, že pec môže byť používaná na deštrukciu PCB, pričom pre dávkovanie pesticídov je nutné používať špeciálne zariadenie. Takéto zariadenie je však pomerne drahé a môže byť prevádzkované iba pod odbornou kontrolou.

9. Perspektívne a inovačné technológie

Skutočnosť, že spaľovne, cementárrenske pece a iné spaľovacie zariadenia negatívne ovplyvňujú životné prostredie a zdravie ľudí, vyvolalo silný odpor verejnosti ku spaľovaniu odpadov. Tento fakt ako aj zvyšovanie infraštruktúrnych potrieb, zvlášť tých, ktoré sú spojené s manažmentom atmosferických emisií a iných rezíduí, podmienilo vývoj iných deštrukčných technológií.

V používaní iných technológií na deštrukciu „neovládateľných“ odpadov ako je spaľovanie, má najväčšie skúsenosti Austrália. To spôsobilo, že táto krajina má aj najlepšie rozpracované metódy hodnotenia jednotlivých technológií.

9.1 Superkritická oxidácia

Technici ProChemTech zistili, že proces superkritickej oxidácie sa javí ako najlepší spôsob spracovania organicky kontaminovanej odpadovej vody. Superkritická vodná oxidácia (SCWO) je vysokoteplotná, tlaková technológia, ktorá využíva rozpúšťacie vlastnosti superkritickej vody pri rozklade organických zlúčenín a toxických odpadov. Pri superkritických podmienkach, s prísadou vhodného oxidantu (ktorý môže byť aj kyslíkový alebo vodíkový peroxid alebo kombinácia oboch, alebo nitrát alebo nejaký iný oxidant) uhlík je konvertovaný na oxid uhličitý; vodík na vodu; atómy chlóru z chlórovaných organických zlúčenín na chloridové ióny; nitro zlúčeniny na nitráty; síra na sulfáty; fosfor na fosfáty [10].

Jedinečné vlastnosti superkritickej vody sú teda kľúčom úspešnej operácie procesu. Plyny vrátane kyslíka a organických substancií sú kompletne rozpustné v superkritickej vode, kým anorganické soli sú pri daných podmienkach procesu rozpustné menej. 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.

Procesné zvyšky sa skladajú z vody, plynu a tuhých častíc (ak odpad obsahuje anorganické soli a organické halogénované látky, síru a fosfor). Odpadové plyny neobsahujú žiadne oxidy dusíka alebo kyslé plyny ako je chlorovodík alebo oxid siričitý. V procese však obyčajne nevznikajú žiadne tuhé častice a menej ako 10 ppm oxidu uhoľnatého [10].

Keďže donedávna tento proces neexistoval v podobe použiteľnej technológie, ProChemTech sa rozhodla navrhnuť a skonštruovať prototyp superkritickej oxidačnej jednotky. Projektované parametre sú „nastavené“ na tlak 200-270 atmosfér pri teplotách medzi 370 a 480°C a s kapacitou procesu do 24 kg/h odpadovej vody obsahujúcej 15-25% zmiešaných organických znečistenín.

Prototypová jednotka bola inštalovaná a spustená v júli 1993. Zistilo sa, že pri 100 hodín trvajúcej prevádzke dochádza k úplnej deštrukcii polutantov, deštrukčné produkty tvoria oxid uhličitý, voda a obmedzené množstvo minerálnych kyselín, vznikajúcich z halogénovaných rozpúšťadiel. Bolo preto konštatované, že tieto zariadenia musia byť konštruované z protikorózných materiálov. Tiež sa zistilo, že zrážanie solí môže zapríčiniť upchávacie problémy v systéme [19,20].

DREs sú vyššie ako 99 %, čo potvrdilo vhodnosť pre spracovanie početných nebezpečných organických zlúčenín za použitia SCWO. Napríklad testy ukázali, že DREs sú 99,999 % alebo vyššie pre chlórované roztoky, PCB a pesticídy a väčšie ako 99,99994% pre dioxíny znečistené MEK (metyl-etyl-ketónom) [20].

Austrálska Environmentálna Agentúra (1997) zistila, že konečné produkty z procesu ako sú popol a soľanka vyžadujú kontrolu toxicity. Agentúra tiež konštatovala, že technológia je limitovaná na spracovanie odpadu ako je kvapalina alebo má čiastočky menšie ako 200 µm, čo sa dá aplikovať pre odpady, kde sa nachádza menej ako 20 % organických látok [21]. SWCO sa aplikovala pre širokú škálu materiálov, napr. vodné odpadové toky, kaly, znečistené pôdy, priemyselné organické chemikálie, plasty, syntetiká, farby a spájadlá, poľnohospodárske chemikálie, výbušniny, ropu a uhlíkaté produkty, gumu a výrobky z plastov. Je aplikovateľná na spracovanie širokého rozsahu znečistenín, zahrňujúcich

odpadové vody s prítomným akrylonitrilom, kyanidmi, pesticídmi, PCB, halogénované alifatické a aromatické látky, aromatické uhľovodíky, MEK a organické nitro-látky [10].

Vzhľadom na potrebu vysokých tlakov/relatívne vysokých teplôt, ktoré sú potrebné na dosiahnutie superkritického stavu, riešil sa tento problém „hlbokým“ reaktorom. Demonštračná jednotka zložená zo železného valcového reaktora s priemerom 25 cm dosahujúca hĺbku cca 1600 m a je umiestnený v št. Colorado.

9.2 Elektrochemická oxidácia

Táto technológia (Dounreay Electrochemical Silver (II) Process) bol pôvodne vyvinutý pre dosiahnutie vysokej účinnosti konverzie širokého diapazónu rádioaktívnych organických odpadov, na environmentálne prijateľné odpadové hladiny. Aplikáciou tejto metódy na deštrukciu chemických bojových látok sa zistilo, že táto zneškodňuje organofosforečné nervové látky na nedetegovateľné hladiny v priebehu jednej hodiny a organochlóvané látky v priebehu dvoch hodín [10].

Elektrochemický článok je použitý na generáciu oxidačných „častíc“ na anóde v kyslom roztoku (obyčajne v kyseline dusičnej). Oxidovadlá a kyselina pri ataku hocakej organické zlúčeniny, konvertujú túto väčšinou na oxid uhličitý, vodu a anorganické ióny už pri nízkej teplote < 80 °C a atmosferickom tlaku. Organický obsah, ktorý môže byť rozpustná alebo nerozpustná organická kvapalina alebo tuhá látka, sa môže meniť od 5 a 100 percent bez toho, aby táto ovplyvňovala proces. Rovnako obsah vody v odpade sa môže meniť v širokom rozsahu. Látky, ktoré boli zneškodnené v tomto procese zahŕňajú alifatické a aromatické uhľovodíky, fenoly, organické fosforické látky a chlórivé alifatické.

9.3 Solvatovaná elektrónová technológia

SoLVTM proces neutralizuje halogénové zlúčeniny (tie obsahujú chlór, fluór, bróm alebo jód) vystavením ich k voľným elektrónom v solvatomom roztoku. Solvatomé elektróny sú známe ako veľmi účinné redukčné činidlá. Commodore SOLVTM proces predstavuje prvé významné, komerčné použitie solvatomých elektrónov pre remediačné účely. Vo všeobecnosti, SOLVTM proces pracuje nasledovne:

Základný kov, obyčajne sodík, ale niekedy aj vápnik alebo lítium je pridaný do kvapalného bezvodého amoniaku, pričom sa okamžite začína rozpúšťať. Roztok nadobúda jasno-modrú farbu, ako sú uvoľňované elektróny. Halogénované zlúčeniny, ktoré majú vysokú afinitu k voľným elektrónom, sa miešajú so solvatomým roztokom a sú okamžite neutralizované. Pri deštrukcii PCB, ióny chlóru reagujú s iónmi sodíka a vzniká chlorid sodný, pričom sa netvorí žiadne toxické činidlo. Zaujímavé je, že spracovaná pôda (za predpokladu neprítomnosti žiadnej ďalšej znečisteniny ako sú ťažké kovy) nie je iba „vyčistená“, ale tiež obohatená dusíkom z amoniakového kúpeľa.

Aplikáciou „solvatomanej elektrónovej technológie“ na spracovanie odpadu vyvinula Commodore Applied Technologies Inc. špeciálne činidlo, známe ako Agent 313 [10]. Technológia s použitím tohto činidla bola demonštrovaná na deštrukcii širokého spektra halogénovaných organických látok, zahrňujúcich PCB, dioxíny, pesticídy, chlorofluorokarbóny (CFCs) a chemické bojové látky (napr. GD, HD, VX a Lewisite) [10]. PCB, ktoré boli spracované použitím SET a ich „zostatkové produkty“ sú uvedené v tab.5 [22].

Dekontaminované pôdy sú vhodné na vrátenie na pôvodné miesto, obohatené o dusík vo forme zvyškového amoniaku. Navrhovateľ technológie udáva hodnotu rozkladnej

účinnosti 100 percent pre organochlórové pesticídy ako sú DDT, Dieldrin, 2,4-D a 2,4,5-T [10].

Je potrebné poznamenať, že nie sú k dispozícii žiadne údaje, ktoré by chemicky charakterizovali všetky plynné, kvapalné a tuhé zvyšky z tohto procesu, t.j. nie je známa žiadna informácia, ktorá by popisovala koncentrácie zvyškových dioxínov a ďalších POPs, ktoré môžu potencionálne vznikajúť v tomto procese.

9.4 Chemická redukcia

ECO LOGIC Process je založený na redukcii organických látok v plynnom stave vodíkom, pri teplotách vyšších ako 850 °C. Organické látky sú redukované na metán, chlorovodík a menšie množstvá nízkomolekulových uhľovodíkov (benzén a etylén). Chlorovodíková kyselina je neutralizovaná prídavkom sódy po počiatočnom ochladení vznikajúceho plynu. Prvé chemické reakcie prebiehajúce v ECO LOGIC procese sú redukčné a zahŕňajú štiepenie uhľovodíkovej štruktúry a hydrogenáciu uhlíka za tvorby metánu. Reakciou vody (vodná para) s metánom vzniká oxid uhoľnatý, pričom v menšej miere môže vznikajúť aj oxid uhličitý. Para používaná v procesnom reaktore slúži aj na zabezpečenie tepelného transféru.

Tento proces nie je obmedzený; to znamená, že na metán možno kvantitatívne konvertovať PCB, PAHs, chlorfenoly, dioxíny, chlórbenzény, pesticídy, herbicídy i insekticídy. Približne 40% vyprodukovaného metánu môže byť potom ďalej prevedené na vodík v parnom reformigu. To znamená, že proces môže byť uskutočnený bez externého dodávania vodíka. Vysoko koncentrované odpady produkujú nadbytočný metán. Pretože reakcia prebieha v redukčnej atmosfére zbavená kyslíka, možnosť tvorby dioxínov a furánov je obmedzená. Udržanie viac ako 50 percent vodíka (na suchý základ) môže zabrániť tvorbe PAHs [10].

Komerčne bola účinnosť deštrukcie testovaná v Kanade; redukčný proces v plynnej fáze dosahoval vysoké rozkladné účinky a DREs pre oleje PCB a chlórbenzény. Dioxíny, ktoré boli prítomné v PCB oleji ako znečisteniny, boli zneškodnené na 99,999 až 99,9999 percent [9].

Zvyšky generované týmto procesom zahŕňajú produktový plyn z reaktora, skrubrovú vodu a kal zo spracovaného plynu a malé množstvá škvary z reaktora. Produktový plyn je buď katalyticky reformovaný na vodík, alebo zhorí ako palivo v jednom z príslušných systémov - boiler, katalytický reformér a odpovedajúci ekonomizér [10]. Počas prebiehajúcich operácií, 30 až 50 percent produktového plynu zhorí ako palivo v boileri, alebo v ďalšej doplnkovej jednotke [23]. Ak produktový plyn, alebo okolitý vzduch, ktorý sa používa v spaľovacom procese obsahuje chlorovodík alebo iné chlóravé „častice“, môžu sa tvoriť dioxíny počas ich spaľovania. Za účelom dodržania základných technických kritérií pre rozklad POPs, obidva, aj produkované plyny aj spaľovací vzduch, musia byť predupravené, aby sa znížili koncentrácie chlórneho donoru a tak zabránilo tvorbe dioxínov.

9.5 Dehalogenačné procesy

Chemická dehalogenácia (alebo dechlorácia) je chemický proces používaný na odstránenie halogénov (obyčajne chlóru) z chemickej znečisteniny pomocou vodíka alebo redukujúceho radikálu obsahujúceho vodíkový donor. Príkladmi priamej chemickej dehalogenácie sú alkalický polyetylénový glykolátový (alkaline polyethylene glycolate,

APEG) proces a alkalicko-katalyzovaný rozklad (base-catalyzed decomposition, BCD); tieto nezahŕňajú desorpciu alebo extrakčné procesy, ktoré nasledujú po chemickom spracovaní kondenzátu, alebo extrakčného média. Podobný dechloračný proces je aj redukcia v plynnom stave (Eco-Logic Process), v ktorom na rozdiel od uvedených vyššie sa používa iná chemikália ako redukčné činidlo.

Ďalším vývojom BCD procesu sa ako zásada začalo používať alkalické polyetylénové glykolové (APEG) činidlo (napr. draselný polyetylénglykol). APEG činidlo dehalogenuje znečisteninu za tvorby glykolového éteru a/alebo hydroxylovanej zlúčeniny a soli alkalického kovu [24].

APEG-PLUS proces používa ako redukčné činidlo hydroxid draselný v zmesi polyetylénglykolu a dimetylsulfoxidu. V prípade bázičky katalyzovanej dechlorácie, kľúčovú úlohu zohráva vodíkový donor, ktorý musí mať oxidačný potenciál dosť nízky, aby sa zabezpečila tvorba nukleofilného vodíka v prítomnosti bázy Na^+ pri nízkej teplote. Na druhej strane, v Eco-Logic procese vystupuje ako redukčné činidlo plynný vodík pri vysokej teplote.

Chemické dehalogenačné technológie (BCD a APEG) sú aplikovateľné pre halogenované aromatické zlúčeniny, zahrňujúce PCB, PCDDs, PCDFs, chlorobenzény, chlórované fenoly, organochlórové pesticídy, halogénované herbicídy a určité halogenované alifatické látky (napr. etylénový dibromid, chlorid uhličitý, chloroform a dichlórmetán). Ak sú prítomné ďalšie prchavé, semiprchavé organické látky alebo kovové znečisteniny, chemická dehalogenácia môže byť použitá v súčinnosti s ďalšími technológiami, ako je nízkoteplotná termická desorpcia, rozpúšťacia extrakcia alebo biodegradácia.

Ďalej budú technológie BCD a APEG-PLUS prezentované podľa kritérií definovaných pre technologické hodnotenie. V oboch prípadoch, ale špeciálne v BCD procese, nedostatok dostatočného množstva analytických údajov, spôsobujú doteraz ťažkosti pri stanovení technologickej výhodnosti.

BCD/APEG proces bol úspešne demonštrovaný v oblasti Wide Beach Superfund (USA) už v roku 1991, kde bolo približne 42 000 ton nahromadenej pôdy znečistenej s PCB, hlavne Arochlor 1254, s koncentraciami od 10 do 5000 mg/kg, ktorá bola postupne spracovaná. Plynné emisie, podiel ktorých bol veľmi malý oproti spaľovacím systémom [10] boli spracované v cyklónoch, pomocou tkaninových filtrov a adsorpciou na aktívnom uhlí.

9.5.1. Bázičky katalyzovaný rozklad (Base Catalyzed Decomposition, BCD)

Tento proces bol vyvinutý v EPA's Risk Reduction Engineering Laboratory, v spolupráci s National Facilities Engineering Service Center (NFESC) na úpravu kvapalín, pôdy, kalov a sedimentov, znečistených s chlórovanými organickými látkami, špeciálne PCB, dioxínmi a furánmi.

V BCD procese sa znečistená pôda vyberie a preoseje, aby sa odstránili rôzne úlomky a veľké častice, potom „rozdrví“ a zmieša so sódou (jedna časť sódy na 10 častí pôdy). Táto zmes sa zahrieva na 200-400 °C v rotačnom reaktore. Teplom sa halogénové zlúčeniny oddelia od pôdy vyparovaním. Prchavé znečisteniny sa zachytávajú, kondenzujú a po jednom spracovávajú (oddelia). Pôda sa po vybratí z reaktora vráti na pôvodné miesto. Znečistené plyny sa skondenzujú do kvapalnej formy a prevedú do kvapalinového reaktora [20].

Dehalogenačná reakcia prebieha po pridaní chemikálií vrátane hydroxidu sodného(alkália) a kondenzovaných plynov po zahriatí v reaktore na požadovanú teplotu. Výsledná kvapalná zmes môže byť spálená, alebo spracovaná ďalšími technológiami a recyklovaná. BCD proces eliminuje potrebu odstraňovať reaktanty z upravenej pôdy, ako je to napr. u glykolového dehalogenačného procesu [26].

Bázicky katalyzovaný rozkladný proces bol pôvodne vyvinutý pre remediáciu PCB-kontaminovaných pôd, ale bolo ukázané, že je tiež aplikovateľný na pôdy znečistené aj ďalšími chlórovanými, alebo nechlórovanými organickými látkami. Technológia sa vyznačuje nasledovnými stupňami (charakteristickými znakmi):

- Pridávanie sódy na podporu nižšej desorpčnej teploty a čiastočného rozkladu chlórovaných organických látok.
- Vytvorenie prúdu pár v inertnej atmosfére nad horúcou pôdou. Inertný plyn potláča tvorbu oxidatívnych produktov spaľovania, ako sú dioxíny a eliminuje možnosť horenia v rotačnom reaktore.
- Zvláštny kontrolný systém prostredníctvom mokrého elektrostatického filtra (WESP) v systéme eliminuje riziko vzniku požiaru a/alebo výbuchu.

Jednotlivé časti BCD technológie sú ľahko prenosné a bezrizikovo prevádzkované. Proces je založený na sústave prenosných zariadení, ktoré možno ľahko zmontovať, čo však oproti spaľovacej metóde nepredstavuje zvýšené náklady. Ďalšie výhody BCD procesu spočívajú v použití menej drahých činidiel a ich malé množstvá (1 až 5 hm.% na jednu vsádzku), ktoré preto netreba recyklovať pre znovupoužitie.

Doteraz systém pracoval s operačnými rýchlosťami viac ako dve tony za hodinu(Guam).

BCD technológia ľahko dosiahne celkové PCB koncentrácie pod 2 ppm v spracovávanej

pôde. Pri 99,999 percentnom zneškodnení PCB boli koncentrácie organických látok

v odchádzajúcich odplynoch veľmi malé. Priemerná koncentrácia dioxínov a furánov bola

32 nanogramov na kubický meter. Po zaradení APCS (aj WEPS) klesli priemerné

dioxínové a furánové koncentrácie na 3,6 nanogramov na kubický meter.

Výkon kontrolného systému znečistenia vzduchu (APCS) závisí na druhu organických látok, ktoré sú zneškodňované. Látky s vysokým bodom varu, ako PCB, sú odstraňované väčšinou kondenzáciou a zachytené buď pomocou WESP alebo vysoko účinného hmlového eliminátora. Semiprchavé, vo vode rozpustné organické látky sú zachytené vo vode prostredníctvom solubilizácie. Vo vode nerozpustné, prchavé organické látky a zvyšky po rozklade PCB zachytáva uhlie na konci „kontrolného“ systému vzduchu.

Celkovú ekonomiku systému ovplyvňuje množstvo uvoľnených organických látok do rotačného reaktora. Keďže sóda deštruuje PCB len čiastočne, sú všetky kondenzovateľné organické zvyšky kontaminované s PCB. Preto sa tieto musia zneškodňovať v sekundárnom procese, obyčajne spálením.

Medzi faktory, ktoré môžu limitovať a prekážať vyššej efektívnosti dehalogenácie možno zaradiť vysoký obsah ílov alebo vody, kyslosť, alebo vysoký obsah organického podielu v pôde. Prakticky aj tvorba solí v spracovanej pôde môže obmedzovať halogénované

látky na ich deštrukciu. Navyše v procese uvoľňované prchavé látky sa musia zachytávať a tiež spracovávať, vrátane vznikajúcich sekundárnych plynov.

Súhrnné údaje vyžadujú poznatky o znečistenej pôde, sedimente a kalovú charakterizáciu. Miestne pôdne podmienky často limitujú výber spracovateľského procesu. Preto by sa mali robiť rôzne testy, ktoré by pomohli stanoviť parametre ako obsah vody, alkalických kovov a humusovej kapacity v pôdach; prítomnosť rozdielnych fáz; celkový obsah halogénovaných organických látok, ktoré by mohli ovplyvniť čas spracovania a cenu; distribúciu veľkosti pôdnych častíc; pôdnu homogenitu a izotropiu; špecifickú hmotnosť; hustotu častíc; pôdnu priepustnosť; pôdnu vlhkosť; pH odpadu; atď. Charakteristiky limitujúce účinnosť procesu, ako sú pH alebo obsah vlhkosti, sa môže niekedy nastaviť. V niektorých prípadoch, spracovávacia technológia môže byť nepoužiteľná pre nevyhovujúcu pôdu (napr. nevyhovujúca distribúcia častíc), alebo ďalšie pôdne charakteristiky.

Cena jednotkovej operácie je odhadovaná na 270 US dolárov na tonu spracovaného materiálu, pričom nezahŕňa hĺbenie, spätné uloženie, odvoz zvyškov alebo náklady na analytické analýzy. Čas spracovania je krátky, energetické požiadavky sú priemerné a prevádzkové náklady sú relatívne nízke.

Medzi podstatné faktory ovplyvňujúce proces zneškodňovania v rotačnom reaktore patria teplota a čas zotrvania. Napríklad, PCB znečistená pôda vyžaduje teplotu 360°C a čas zotrvania okolo pol hodiny. Avšak tieto čísla sú len približné, lebo typ pôdy znečistenej s PCB patrí tiež k ovplyvňujúcim faktorom.

BCD sa môže používať na spracovanie znečistených pôd, kalov a odfiltrovaných „spečenín“ obsahujúcich nebezpečné organické látky, ako sú dioxíny, furány, PCB a určité chlóróvé pesticídy.

Koncentrácie PCB, ktoré možno spracovať touto technológiou sa pohybuje na hranici **45000 ppm**, pričom sa ich koncentrácia zníži na **konečných menej ako 2 ppm**. Technológia je mobilná, takže nebezpečné odpady nemusia byť transportované. Individuálne miestne podmienky musia byť však zohľadnené pri stanovení efektívnosti procesu [25-29].

ADI Service a BCD Licence v Austrálii vyvinuli modifikáciu „BCD reakcie“ (nazývaná

ako ADOX reakcia), v ktorej tzv. „urýchľovač“ nahradzuje patentovaný katalyzátor v BCD

technológii. V ADOX reakcii charakter reakcie sa dramaticky mení, takže organické

chlórované látky sa rozkladajú úplne až na uhlík. Reakcia, ktorá tu prebieha je veľmi

rychlá, môže byť aplikovaná pre oveľa vyššie koncentrácie chlórovaných látok ako je to

u bežného BCD procesu, pričom sa nevyžaduje sekundárne pridávanie oleja [30]. Doteraz

však nie sú známe žiadne údaje o zložení odchádzajúcich rezíduí z procesu (nedeštruované

chemikálie, dioxíny alebo ďalšie POPs), ktoré by sa mohli tvoriť v priebehu tohto procesu.

ADI Thermal Desorption Process produkuje premenlivé množstvo prachu (obvyčajne menej ako 5 % z pôvodného obsahu pôdnych živín) a kondenzátov; oboje obsahujú dioxíny. Ak sú tieto „akumulované“ vo vnútri systému, musí sa zabezpečiť ich efektívny rozklad v rámci celého procesu [30]. V rámci nedávnych skúšok na Novom Zélande, boli tuhé zvyšky vracané späť do systému. To zabezpečilo redukciu dioxínov z počiatočnej koncentrácie 1280 ppb TEQ na hodnotu pod 0,1 ppb TEQ.

Alkalicky katalyzovaný rozklad je „prenosný proces“, ktorý detoxifikuje znečistenú pôdu na mieste, s „rýchlosťou“ 0,9 tony za hodinu. Systém pracuje tak, že vyhlbená pôda je najprv dávkovaná a zmiešavaná s alkalickou chemikáliou, sódou, ktorá účinkuje ako katalyzátor. Potom je pôda prenášaná do reaktora, kde po zahriatí dochádza k premene rizikových látok na neškodné zlúčeniny. Spracovaná pôda sa potom ochladí a môže sa uložiť na pôvodné miesto.

BCD proces ponúka mnoho výhod oproti ďalším existujúcim chemickým dechlóračným metódam, predovšetkým pre **podstatné zníženie ceny**. Prevádzkové náklady celého BCD systému tvoria iba jednu štvrtinu operačných nákladov spaľovania, ktoré sa v súčasnosti najviac používa na deštrukciu látok.

Pokiaľ BCD technológia sa obyčajne považovala za bezpečnú, požiar v závode v Melboure (1995), vniesol určité pochybnosti. Dnes je už známe, že požiar vznikol v dôsledku viacerých faktorov. Dusíková vrstva bola až nad reaktorom, takže horúci olej sa vstrekoval do reaktora bez potrebnej dusíkovej ochrannej atmosféry, čím vznikol oheň v zásobovacej nádrži. Bod vzplanutia horúceho oleja sa znížil o väčšiu hodnotu, ako sa očakávalo [31].

Keďže BCD proces v podstate odstraňuje chlór z odpadovej zlúčeniny, môžu v technologickom procese narastať koncentrácie chlórovaných „častíc“ (napr. vyššie kongenéry sú nahradzované nižšími kongenérmi) [10]. Tento proces je zvlášť sledovaný pri spracovaní dioxínov a furánov, keďže nižšie kongenéry sú oveľa viac toxické ako vyššie kongenéry. Je preto dôležité, aby proces bol náležite monitorovaný až do skončenia reakcie.

Pre kontaminované pôdy, sa pohybujú náklady v rozsahu od 250 do 400 dolárov na tonu (austrálske doláre). Náklady pre kontaminované PCB oleje sú cca 1000 dolárov za tonu [10].

9.5.2 Glykolátová dehalogenácia (APEG Plus) [32-37]

Glykolátová dehalogenácia používa chemické činidlo, nazývané APEG. APEG sa skladá z dvoch častí: z hydroxidu alkalického kovu („A“ v APEG) a polyetylén glykolu (PEG). Hydroxid sodný a hydroxid draselný (KPEG) sú dva najbežnejšie hydroxidy alkalických kovov. Variáciou pomeru hydroxid draselný alebo sodný/tetraetylén glykol sa získa tzv. ATEG, ktorý je viacej účinný na halogénované alifatické látky.

APEG proces sa skladá zo miešania a ohrievania znečistených pôd s APEG činidlom.

Počas ohrievania, hydroxid reaguje s halogénom zo znečisteniny za tvorby glykoléteri a/alebo hydroxylovej zlúčeniny a soli alkalického kovu, čo sú vo vode rozpustné vedľajšie produkty. Tento postup chemicky mení toxické materiály na netoxické.

Glykolátový dehalogenačný proces sa skladá z piatich krokov: prípravy, vlastnej reakcie, separácie, prania a odvodnenia. V prípravnom kroku je pôda odoberaná, zbavovaná

väčších častíc a preosievaná. Potom v reakčnom kroku je znečistená pôda zmiešavaná s APEG činidlom, homogenizovaná v reakčnej nádobe (reaktore) a zohrievaná štyri hodiny. Pary sú odvádzané do vody a plynné kontaminanty sú oddeľované pomocou kondenzácie. Získanú vodu možno použiť v ďalších krokoch a plynné kontaminanty sú oddeľované na aktívnom uhlí.

Pôdna-APEG zmes po spracovaní v reaktore prechádza do separátora, kde sa APEG činidlo oddelí od oleja a recykluje na následné použitie. Spracovaná pôda obsahuje látky, ktoré sú menej toxické ako boli pôvodné kontaminanty. Tieto nové chemické produkty sú netoxické soli a menej toxické, čiastočne dehalogenované organické látky. Teda APEG činidlo dehalogenuje polutanty za tvorby glykoléteri a/alebo hydroxylovaných látok a solí alkalického kovu, čo sú vodorozpustné vedľajšie produkty.

Pôda prechádza zo separačného kroku do práčky, kde sa pridáva voda z predchádzajúcich technologických krokov. Nakoniec sa zvyšky z APEG činidla extrahujú z pôdy a sú recyklované. Pôda je potom podrobená odvodňovaciemu procesu. Predtým ako je voda vypustená do kanalizačného systému sa ešte zbavuje kontaminantov.

APEG proces sa úspešne použil na zníženie koncentrácie kontaminantov z pôvodných 45 000 ppm na 2 ppm. Túto technológiu označila EPA ako vhodnú metódu na znižovanie koncentrácie toxických látok.

APEG technológia používa štandardné zariadenia. Reakčná nádoba musí zabezpečiť zmiešanie a ohrev pôdy a činidla.

Ďalší vývoj umožnil zdokonaľiť APEG technológiu. Tieto zdokonalenia spočívajú v náhrade PEG vodou pri zvlhčovaní pôdy, v skrátaní reakčných časov a v znížení spotreby energie, čo značne vylepšuje ekonomiku procesu. Podrobnejšie informácie však nie sú zatiaľ známe.

Tab.6 sumarizuje výsledky, získané pri niektorých technologických aplikáciách.

APEG technológiu možno z hľadiska „produkovaného odpadu“ označiť ako **BDAT** technológiu (the best demonstrated available technology), ale nie vo všetkých prípadoch dosahuje požadovaných nízkych hladín znečistenia. Možnosti na dosiahnutie takých nízkych hladín závisia od špecifického zloženia odpadov, alebo odpadovej matrice.

Technológiu možno použiť v troch oblastiach: na úpravu pôdy, na čistenie vody a na vzdušné emisie. Upravená pôda vyžaduje dokonalú analýzu, aby sa dala opätovne použiť. To predovšetkým vyžaduje presné nastavenie pH. Chémia tohto procesu je špecifická pre halogénované organické látky. Voda získaná po spracovaní obsahuje iba stopové množstvá kontaminujúcich látok a činidiel. Prehávne emisie do ovzdušia sa môžu uvoľňovať ako dôsledok zahrievania a zmiešavania materiálov v priebehu procesu. Tieto sú obyčajne zachytávané kondenzáciou a/alebo na aktívnom uhlí.

Nasledovné faktory môžu limitovať použiteľnosť a efektívnosť tohto procesu:

Technológia je všeobecne uskutočňovaná ako vsádzkový proces a nie je efektívna pre veľké objemy odpadu:

- médiá s obsahom vody viac ako 20 % vyžadujú zvýšený obsah činidla
- koncentrácie chlórovaných organických látok väčšie než 5 % vyžadujú zvýšené objemy reagentu
- regenerácia a znovupoužitie činidiel môžu byť obtiažne.

APEG používaná na dehaloganáciu alifatických látok a ich zmesí vyžaduje dlhšie reakčné časy a vyššie teploty ako aromatické zlúčeniny. Na tieto látky je účinnejší KTEG reagent.

Preto pred samotným použitím APEG technológie vo veľkom merítku sa doporučuje urobiť „spracovateľské testy“, aby sa stanovili optimálne prevádzkové podmienky ako je množstvo reagentu, teplota a čas spracovania. Tieto testy sú nutné aj na stanovenie obsahu vody, alkalických kovov, humusu v pôde a celkový obsah organických halogenidov, ktoré môžu ovplyvniť čas spracovania a náklady.

Upravená pôda môže obsahovať zvyškové činidlo a vedľajšie produkty spracovania, takže je potrebné odstrániť ich ešte pred konečným uložením pôdy. Pritom musia byť dodržané špecifické požiadavky. Spracovanie určitých chlórovaných alifatických látok vysokých koncentrácií môže vyvolať tvorbu látok, ktoré sú potenciálne výbušné a/alebo predstavujú určité riziko požiaru. Výpary z prehriatych olejov v pôde, ktoré obyčajne tvoria maticu PCB, môžu tiež spôsobovať problémy, ako je oheň, vznik škodlivých výparov.

APEG jednotky sú transportované príviesom. Preto je potrebné zabezpečiť dostatočné prístupové cesty až na miesto určenia. Z energických požiadaviek treba zabezpečiť vyhriatie reaktora na požadovanú teplotu a na odstránenie vody odparením.

APEG/KPEG proces je všeobecne považovaný za samostatnú technológiu vhodnú zvlášť **na aplikácie v menšom merítku, hoci sa môže použiť i v kombinácii s inými technológiami.** Je určená predovšetkým na deštrukciu halogénovaných aromatických kontaminantov a pesticídov. APEG technológia predstavuje jednu z niekoľko vhodných technológií na likvidáciu PCB, ktoré majú oproti spaľovaniu viaceré prednosti.

Koncentrácie PCB z hodnoty 45 000 ppm boli takto zredukované na hodnotu menšiu ako je 2 ppm. Polychlórované dibenzo-p-dioxíny (PCDDs) a polychlórované dibenzofurány (PCDFs) boli spracované na nedetekovateľné hladiny (ppt). Proces úspešne zneškodnil PCDDs a PCDFs, ktoré boli obsiahnuté v oleji pentachlórfenolu.

Účinná efektívnosť APEG bola demonštrovaná na nasledovných skupinách látok:

- PCB (sedimenty, oleje, pôda a kal)
- Halogénované pesticídy (oleje a pôda)
- Dioxíny/furány (sedimenty, oleje, pôda a kal)

Preukázaná efektívnosť technológie pre určité miesta ešte však neznamená, že táto bude efektívna pre všetky vytypované miesta.

9.6 Pyrolýza v roztavenom kove

Catalytic extraction process (CEP) je inovačnou a patentovanou technológiou, v ktorej roztavený kov plní úlohu aj rozpúšťadla aj katalyzátora a bol vyvinutý firmou Molten Metal Technology, Inc. (MMT Walham, USA). Proces používa roztavené železo a iné kovy na konverziu rizikových odpadov na „užitočné“ materiály; tiež stabilizuje a redukuje nízkoaktívne rádioaktívne odpady.

V CEP, rôzne priemyselné odpady sú dávkované do hermeticky uzatvorených kúpeľov s roztaveným kovom (najbežnejšie železom) a zohriate na vysokú teplotu (2400 až 3000 F). Katalytické vlastnosti kovu pri vysokej teplote rozložia chemické látky prítomné v odpade na primárne prvky. Tieto prvky sú „extrahované“ ako plyny, keramika a zliatiny pridaním selektívnych chemikálií a materiálov, ako sú kyslík a alumina.

Postup: Odpad a vyselektované spolureaktanty sú prenesené do nádob s prítomným kovem. Zloženie tuhej, kvapalnej a plynnej zložky sa vo vystupujúcom prúde mení v závislosti na prevádzkových podmienkach. Najbežnejšie z procesu vystupuje:

- 1) kovový produkt, ktorý môže byť recyklovaný
- 2) usadenina, ktorá obsahuje oxidované kovy
- 3) plyny skladajúce sa z prchavých produktov a produktov oxidácie a rozkladu
- 4) častice a kovy v odplyne.

Sú tu tiež kvapalné odpady, ak sa použije mokrá práčka na kontrolovanie vzdušných emisií [9].

MMT opisujú tento proces ako recyklačnú technológiu, ktorá umožňuje recyklovať organiku, organokovy, v podobe komerčných materiálov.

Špecificky sa CEP použila na spracovanie chlórtoleúnu, PVC, prebytkových kovov a zvyškov z výroby etyléndichloridu a vinylchloridu. Touto technológiou sa dosiahla väčšia DRE ako 99,9999 % [38]. Produktami CEP technológie sú:

1. Plyny, primárne obsahujúce vodík, oxid uhoľnatý, do 1 % etylénu a menšie množstvo ľahších uhľovodíkov;
2. Keramická kalová fáza zložená z kremeňa, oxidu hlinitého a chloridu vápenatého, ktorý je odlučovaný z povrchu vane;
3. Kovové vedľajšie produkty.

Dioxíny a furány neboli detekovateľné v produktových plynch (0,1 ng TEQ/Nm³ ako štandard)[39]. Podľa MMT, vznikajúce plyny môžu byť použité v syntéze organických chemikálií ako je metanol; keramické materiály môžu byť použité alebo uložené na skládkach; kovové vedľajšie produkty, ktoré vznikajú ako ferozliatiny, môžu byť taktiež opäť použité.

National Research Council (USA) proces hodnotí nasledovne [39]:

„Kovová“ pec neeliminuje potrebu spaľovania; produkované plyny by mali byť oxidované v separátnej jednotke. Tieto plyny môžu byť tiež veľmi kontaminované, obsahujúce sadze z „kovovej“ pyrolýzy a pravdepodobne aj kalové častice. Čistenie plynu sa vyžaduje pred jeho vypustením do ovzdušia. Proces je potrebné starostlivo kontrolovať, aby nedošlo k nožnej explózií.

Investičné náklady sa odhadujú na 15 až 30 mil. US dolárov v závislosti od objemu a zloženia odpadu [40].

9.7 Oxidácia roztavenou soľou

Proces roztavenej soli sa používal v menšej miere už od roku 1950 [9]. V procese, lôžko tvorené zásaditou roztavenou soľou, obyčajne uhličitanom sodným oxiduje organické materiály pri teplote 900 až 1000°C. Chlór, síra, fosfor alebo popolovité látky dávkované na vstupe do systému sú „prevedené“ na anorganické soli a zachytávané v soľnom lôžku. Tento proces nemožno použiť na pôdy a ďalšie materiály s vysokým obsahom inertného materiálu [20].

V poloprevádzkových podmienkach sa pri degradácii kvapalného 1,2,4-trichlórbenzenu (58,6 hmotnosných percent chlóru) v roztavenej zmesi uhličitan sodný/chlorid sodný dosiahla účinnosť 99,999970 a 99,999932 percent, pri teplotách lôžka 900 °C a 1000 °C. S chlórdanom sa v prevádzkových podmienkach dosiahla DRE 99,99983 percent, keď sa vzorky odoberali pred tkaninovým filtrom a >99,999988 percent, keď sa odoberali za tkaninovým filtrom [10]. Rozkladná účinnosť chlórdanu nebola stanovená. V skutočnosti,

použitie oboch ukazovateľov efektívnosti - „rozkladnej účinnosti“ a DRE na určenie výkonu tejto technológie samostatne nie je postačujúce, t.j. rozkladná účinnosť sa môže zistiť iba ak sú všetky zvyšky vznikajúce v procese analyzované na prítomnosť nerozložených chemikálií, ktoré sa majú degradovať. Tiež je potrebné uviesť, že neboli publikované žiadne údaje, ktoré by (ne)potvrdili prítomnosť dioxínov a iných POPs vo vznikajúcich zvyškoch, ktoré môžu potenciálne vznikáť v priebehu procesu.

Ako ďalšie potenciálne riziko možno uviesť explóziu v dôsledku prehriatia pár, ak sú deštruované kvapalné odpady. Plynné emisie môžu vyžadovať filtráciu, v dôsledku strhávania veľmi jemných častíc solí a navyše celkové množstvo vznikajúcej soli vyžaduje odvoz, keďže toto môže byť niekoľko krát väčšie, ako je hmotnosť deštruovaného odpadu [10].

V závislosti od obsahu chlóru ako aj na kapacite zariadenia sa cena (v austrálskych dolároch) spracovania organochlórových odpadov mení od 1200 do 2000 dolárov za tonu. Zvyšky z procesu nie sú použiteľné a musia byť uložené v zabezpečenej skládke. Pre rýchlosti dávkovania 1000 kg/h, je cena 1150 dolárov za tonu. Uvedené ceny nezahŕňajú ceny „odchádzajúcich tokov“, vznikajúcich zvyškov a odpadov, prepravné sadzby a dopravné ceny, ceny analytických skúšok a ceny stavebných úprav [20].

9.8 Plazmový výboj

Pri tomto spôsobe dochádza k deštrukcii látok v dôsledku elektrického výboja v prúde plazmovom stave. Pole plazmy môže dosahovať 5000 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 [10].

National Research Council (USA,1993) schválila túto metódu a ohodnotila ju ako „, v zásade rovnakú ako spaľovanie...“ [20].

Boli vyvinuté rôzne plazmové reaktory pre termickú deštrukciu nebezpečného odpadu. Agentúra Environment Australia vybrala tri dostupné plazmové systémy ako vhodné technológie pre rozklad nebezpečných odpadov.

Sú to:

PACT (Plasma Arc Centrifugal Treatment)

PLASCON (In-Flight Plasma Arc System)

STARTECH (Plasma-electric waste converter)

PACT: Plasma Arc Centrifugal Treatment (PACT) proces vyvinutý spoločnosťou Retech používa teplo generované plazmou na roztavenie a vitrifikáciu tuhého materiálu, vrátane kontaminovaných pôd. Organické komponenty sú odparené a rozložené teplom z plazmy a sú ionizované vzduchom použitým ako plazmový plyn pred vstupom do odplynovacieho systému. Tuhé zvyšky sú vitrifikované do monolitnej nelúhovateľnej hmoty. Plyny prechádzajú cez sekundárnu spaľovaciu komoru a potom cez sériu zariadení upravujúcich vzduch [20].

Touto technológiou možno spracovať kvapalné i tuhé organické látky, je vhodná na deštrukciu ťažko rozložiteľných zlúčenín a odpadov kontaminovaných kovmi. DREs pre organické látky sú väčšie ako 99,99 %. Avšak v procese sa môžu tvoriť „prchavé“ kovy a produkty neúplného spálenia (PIC), ktoré sa musia odstraňovať pomocou vhodných skrubrov [10]. Žiadne údaje nie sú k dispozícii na posúdenie obsahu nedeštruovaných chemikálií v tomto procese. Preto neboli hodnotené ani deštrukčné účinnosti tohto procesu. Podobne nie sú k dispozícii žiadne údaje, ktoré by potvrdzovali alebo nepotvrdzovali

prítomnosť dioxínov a iných POPs, ktoré sa môžu tvoriť v procese deštrukcie organických látok.

Systém môže byť ľahko riadený pri pyrolytických podmienkach redukčnou atmosférou, a tým sa možno vyhnúť, alebo minimalizovať riziko vzniku dioxínov v primárnej komore, pričom objem produkovaných plynov dosahuje oproti klasickému spaľovaniu iba 2 obj. %. Dioxíny však môžu vznikať pri sekundárnom spaľovaní. Keďže celkový objem vznikajúcich emisií je menší ako je tomu pri klasickom spaľovaní, je prostredie pri tomto spôsobe zaťažované emisiami v menšej miere. Pôdy a iné materiály upravované touto technológiou sú všeobecne konvertované na popol a tento potom možno vrátiť na pôvodné miesto [10].

PACT systém má relatívne vysoké investičné náklady ako aj vysoké prevádzkové náklady (4000 až 8000 dolárov za tonu) [10].

PLASCON: V systéme PLASCON, kvapalný alebo plynný odpadový prúd je spolu s argónom vstrekaný priamo do plazmového výboja. Organické látky obsiahnuté v odpade disociujú na elementárne ióny a atómy, ktoré potom rekombinujú v chladnej časti reakčnej zóny. Konečné produkty sa skladajú z plynov a vodorozpustných anorganických solí [10].

PLASCON technológia nie je vhodná na spracovanie širokého diapazónu odpadov (napr. kontaminovaných pôd, kondenzátorov, atď). Avšak v spojení s vhodnými predúpravami (napr. termickou desorpciou) je aplikovateľná širšie. V prevádzkových podmienkach sa dosiahli DREs hodnoty v rozpätí 99,9999 až 99,999999 percent. Podobne ako pri iných plazmových technológiách ani tu nie sú známe potrebné údaje o koncentráciách nerozložených chemikálií a zložení plyných emisií, takže nie je možné presne zhodnotiť

deštrukčné účinnosti. Avšak dioxíny boli pri tejto technológii stanovené v odpadových vodách zo skrúbra a v komínových plynách, pričom ich koncentrácia bola rádovo ppt [10].

PLASCON systém bol prevádzkovaný v Nufarme (Austrália), deštrukcia herbicídov v Livertone (Victória, Austrália, od roku 1992). Pre spracovanie je možné použiť odpad s organochlórovanými zlúčeninami v menších dávkach [10].

Prevádzkové náklady vrátane práce závisia na druhu práce, ktorú treba vykonať a na lokalizácii. Podľa skúseností sú náklady (v austrálskych dolároch) odhadované pod 3000 dolárov/tonu, ale najbežnejšie od 1500 do 2000/ tonu [10].

9.9. Katalytická hydrogenácia

Možnosť rozkladu chlórových odpadov hydrogenáciou za použitia drahých kovov ako katalyzátorov sa overovalo mnoho rokov [10]. 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 [41]. Proces je

tiež vhodný na deštrukciu širokého diapazónu chlórovaných uhľovodíkov, za tvorby chlorovodíka a ľahkých uhľovodíkov ako vedľajších produktov.

Nedávne pokusy demonštrovali, že touto technológiou možno deštruovať POPs relatívne vysokých koncentrácií, nachádzajúcich sa v rôznych uhľovodíkových rozpúšťadlách ako znečisteniny, s účinnosťou pod detekčným limitom (Tab. 7). Autori tvrdia, že rozdiely v deštrukčných účinnostiach sú spôsobené nedokonalosťou analytických metód a nie samotným procesom [42].

Väčšina unikajúcich plynov je recyklovaná, hoci odpadové plyny sú vedené do spaľovacej komory. Autori tiež tvrdia, že v procese neboli detegované žiadne dioxíny alebo furány, ktoré by opúšťali katalytický reaktor a obsah PCB bol menší ako 15 ng/m^3 .

9.10 Ultrazvuková technológia

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 CCl_4 vo vode (na menej ako 2 ppb) a v pôde (na menej ako 1 ppm). Okrem deštrukcie organických látok, možno tento proces použiť potenciálne aj na odstraňovanie rádioaktívnych zlúčenín z pôdy a tieto látky (kovy)

možno recyklovať. Predbežne sa odhaduje, že náklady na použitie tejto metódy v prípade dekontaminácie pôdy a kalov znečistených s PCB budú oproti spaľovaniu nižšie [43].

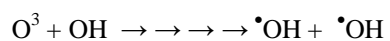
9.11 Pokročilé oxidačné procesy [44]

Pokročilé oxidačné procesy (advanced oxidative processes, AOPs) využívajú O_2 , H_2O_2 , TiO_2 , UV žiarenie, elektróny, železo alebo ďalšie oxidujúce zlúčeniny k degradácii PCB a prchavých organických látok (volatile organic compounds, VOCs). AOPs využívajú tieto oxidačné činidlá na produkciu voľných radikálov, ktoré bezprostredne deštruujú organický materiál. Nasledovný súbor reakcií (schéma 1) ilustruje niekoľko reakcií, ktoré môžu viesť ku generácii voľných radikálov ($\cdot OH$).

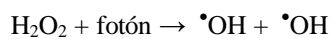
Tvorba voľného radikálu ($\cdot OH$)

pokročilým oxidačným procesom

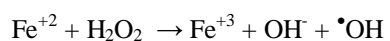
Ozonizácia



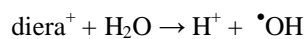
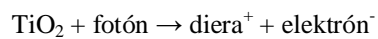
UV Peroxidácia



Fentonove činidlo



TiO₂ fotokatalýza



Elektrochemická peroxidácia

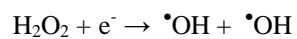
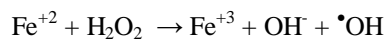


Schéma 1: Generovanie voľných radikálov

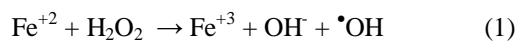
Elektrochemická peroxidácia (ECP) je „pokročilý“ oxidačný proces, ktorý vyvinuli výskumníci spoločnosti SUNY (Oswego), ktorý využíva elektrický prúd, oceľové

elektrody a peroxid na degradáciu PCB a VOCs. Dominuje tu mechanizmus známy pre Fentonove činidlo, ktorý je zosilnený elektrickým prúdom. Fentonove činidlo vytvára voľné radikály, ktoré sa môžu zúčastňovať v reakcii a ktoré bezprostredne oxidujú dosiahnuteľnú organickú látku. Systém následne prebiehajúcich reakcií je uvedený v schéme 2.

ECP môžu efektívne a ekonomicky degradovať nízke koncentrácie PCB v pôde, sedimentoch a kaloch. ECP znížili čas potrebný na spracovanie odpadu z hodín až na minúty pri deštrukcii PCB v sedimentoch a vo vode. Výskumníci Oswego urobili sériu ECP experimentov na sedimentoch znečistených s približne 65 ppm PCB (Massene, USA). Výskumníci ERC v poloprevádzkových experimentoch dokázali degradovať viac ako 95 % PCB v kvapalinách a 68 % PCB v kaloch z čistiarne. Tieto experimenty boli nastavené na 200 litrov. Výsledky potvrdili 85 % redukciu PCB.

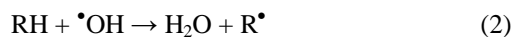
Ďalšie aplikácie elektrochemickej peroxidácie zahŕňajú povrchovú dekontamináciu PCB, odfarbovanie, rozklad benzénu, toluénu a xylénu v podzemnej vode pri súčasnom odstraňovaní kovu a deštrukcii organického materiálu, spracovávanie pár a spracovanie odpadových vôd.

Fentonove činidlo vytvára voľné radikály ($\bullet\text{OH}$)



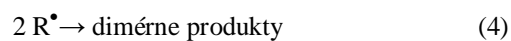
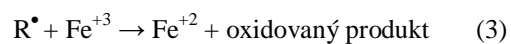
Voľné-produkované radikály sa môžu zúčastniť v reakciách, ktoré bezprostredne

oxidujú dostupný organický materiál



Organické radikály ($\text{R}\cdot$) môžu tiež byť oxidované, dimerizované alebo redukované

v rôznych možných reakčných cestách, alebo procesoch



Rov. 3 povoľuje regeneráciu Fe^{+2} z Fe^{+3} , čím sa zahajujú propagačné redoxné

reťazové reakcie

RH = organická znečistenina

Schéma 2: Elektrochemická peroxidačná reakcia

9.12. Rozpúšťadlová extrakcia – chemická dehalogenácia – rádiolytická degradácia

Táto *ex-situ* fyzikálno-chemická redukcia znižuje objem polutantu, ktorý je určený na deštrukciu. Technológia využíva chemickú extrakciu kontaminantu z pôdy za vzniku roztoku, z ktorého možno potom opäť získa rozpúšťadlo. Tento postup poskytuje relatívne „čistú“ pôdu alebo sediment, ktoré možno vrátiť na pôvodné miesto. V niektorých prípadoch možno pred extrakciou použiť fyzikálnu „separáciu“ pôdy, preosiatím a rozdelením na jednotlivé frakcie, čo môže vylepšiť kinetiku extrakčného procesu. Takáto predúprava je veľmi užitočná pri znižovaní obsahu organických látok a ťažkých kovov.

Rozpúšťadlová extrakčná technológia môže byť aplikovaná na pôdy znečistené s prchavými a semi-prchavými organickými látkami a ďalšími vyššie-vrúcimi organickými látkami, ako sú polychlóvané bifenyly (PCB), dioxíny a pentachlórfenol (PCP). Nedávno vydané US EPA smernice, povoľujú pôdnu extrakciu s neškodlivými rozpúšťadlami na odstraňovanie PCB [45].

Roztokové extrakčné techniky sú cenovo efektívne metódy na spracovanie PCB a ďalších chlórových zlúčenín, ale limitujúci je fakt, že znečisteniny ktoré sú prenášané do ďalšej fázy, musia byť zneškodnené sekundárnou metódou. Rozdielne postupy boli vyvinuté zlúčením rozpúšťacej extrakcie s ďalšími technikami, ako je chemická dehalogenácia s imobilizovanými činidlami (CDP) a ožarovanie s gama lúčmi. Nedávne štúdie ukázali, že PCB koncentrácia v transformátorovom oleji sa dá redukovať z 700 ppm až na nedegovateľné koncentrácie, pri 5 min. dehalogenácii. Výsledky pri rádiolytickej degradácii ukázali že koncentrácie PCB klesajú s dávkou gama-lúčov; takmer 60 Mrad bolo potrebné na degradáciu PCB z 300 ppm na 1 ppm v pôde [46].

9.13. Solárna detoxifikácia - fotochemická degradácia

Slnecná energia môže byť taktiež použitá k degradácii syntetických i prírodných organických látok. Krátke vlnové dĺžky (295 – 400nm) 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 [47].

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 (PICs, product of incomplete combustion).

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 2 300 K. Nie je tu potrebné žiadne prídavné palivo a výhodnosť tohto postupu bola demonštrovaná pri degradácii organických látok, vrátane pesticídov (100

násobne vyššia účinnosť (DRE) oproti klasickým termickým metódam). Vysoké DREs možno dosiahnuť pri teplote 750 °C, čo je nižšia teplota ako vyžaduje termické spaľovanie.

Hlavné fotochemické procesy, ktoré napomáhajú termickému rozkladu pri solárnej detoxifikácii využívajú fotokatalytickú oxidáciu použitím oxidu titaničitého (TiO₂) ako katalyzátora. Ultrafialové žiarenie je používané na podporu oxidačných reakcií vo fotokatalytických reakciách iniciovaných TiO₂ za prítomnosti kyslíka. Reaktivita singletového kyslíka sa využíva v procesoch senzibilizovaných rôznymi farbivami, čo umožňuje aj použitie viditeľného svetla. Reaktívne formy kyslíka sú takto hlavné reagenty pri deštrukcii kontaminantov.

Oxidatívna degradácia pesticídov, vrátane Lindanu v znečistenej vode bola týmto spôsobom testovaná za použitia priameho slnečného svetla v „solárnej peci“. Singletový kyslík sa ukázal ako veľmi účinný na niektoré pesticídy, ale reagoval pomaly alebo vôbec s ďalšími testovanými látkami. Všetky pesticídy boli degradovateľné s [•]OH radikálmi, generovanými vhodnými reagentmi (ako je napr. metylénová modrá). Každý systém má odlišnú funkčnosť, čo treba tiež vziať do úvahy.

9.14 Integrované technológie termickej desorpcie

Táto časť popisuje technológie, ktoré sa skladajú z termickej desorpcie ako predupravovacej metódy v integrácii so sekundárnymi deštrukčnými technológiami.

9.14.1. Termická desorpcia – katalyzovaná dehalogenácia

Tento systém sa skladá z termickej desorpcie v prepojení na BCD (Base Catalyzed Dechlorination). Systém využíva nepriamo vyhrievaný termický desorbér na oddelenie organických látok od kontaminovaného média [48]. Systém je projektovaný na teploty materiálu do 510 °C, čo dovoľuje efektívne spracovanie pôd a kalu, znečistených nízko- a vysokovrúcimi látkami. Systém je použiteľný pre uhľovodíky, pesticídy, herbicídy, PCB, uhľové vedľajšie produkty, látky používané na úpravu dreva, dioxíny a furány. Plyny, ktoré sa produkujú počas procesu, sú spracovávané v parnom systéme, ktorý pozostáva z olejového venturiho zariadenia, olejového skrúbra, vodného skrúbra, kondenzačnej jednotky a z absorbéra s aktívnym uhlím.

Znečisteniny a vlhkosť prchajúce zo znečisteného materiálu, sú kondenzované a „obnovované“ v práčkach/kondenzačných zariadeniach. Kondenzovaná zmes je separovaná a organická znečistenina je zhromažďovaná na recyklovanie použitím BCD procesu. Separovaná voda môže byť spracovaná kvapalnou uhlíkovou adsorpciou a pieskovou filtráciou. Väčšina zo spracovanej vody môže byť recyklovaná späť do procesu pre použitie v práčkach (skrúbroch) a v chladiacich dopravných pásoch.

9.14.2. Termická desorpcia – pyrolýza

PCS (Product Control Soméus) Technológia je založená na termickej desorpcii, kombinovaná so zábleskovou pyrolýznou technikou, za ktorou je zaradené spaľovanie.

Hlavné operačné jednotky systému sú: nepriamo vyhrievaný rotačný reaktor; nepriamo ochladzovaný chladič na tuhé materiály; venturiho práčka; komora pyrolýzneho spaľovania; úprava vody; doplnujúce zariadenia a automatické operačné riadenie s priebežným monitorovaním.

Rotačný reaktor je hlavná zložka systému. Odpad je čiastočne odparovaný v redukčnom prostredí pod vákuom (0 až 50 Pa). Reaktor je valcovitý, v horizontálnej polohe a rotuje okolo svojej osi. Prevádzková teplota v reaktore dosahuje 450 až 800°C. Odpad môže byť vsádzkovaný priamo, alebo po vysušení v desorbéri. Ak je potrebné, odpad je homogenizovaný na čiastočky, s veľkosťou menšou ako 5 mm. Odpad je rozdelený na tuhú a plynnú fázu, ak obsahuje ťažké kovy vo forme vodo-nerozpustných látok, vysoko-vrúce organické látky v pevnej fáze a prchavé organické látky, alebo prchavé ťažké kovy a halogény v parnej fáze.

Po pyrolýze, parná fáza je spálená a rýchlo ochladená; plynný prúd je čistený v mokrom skrubri pred vypustením do ovzdušia. Hoci dioxínové a furánové plyny nie sú obvyčajne tvorené v redukčnom prostredí, môžu tieto vznikajúť v následnom spaľovacom kroku. Preto sa po spaľovaní musia plyny spracovať v práčke.

Aplikácia procesu umožňuje konverziu odpadov ako je tuhý nebezpečný odpad, PCB, znečistená pôda, ortuťou znečistená pôda, nemocničný odpad, komunálny tuhý odpad, kaly a uhlie, transformovať na energiu. Okrem toho technológia umožňuje spracovávať široký rozsah chlórových uhlíkov, organochlórových pesticídov, všetky organické a/alebo anorganické materiály v kombinácii s organickými látkami, halogény a ťažké kovy. Táto technológia nie je vhodná pre spracovanie kvapalín (voda, zápalné kvapaliny a rozpúšťadlá), výbušnín a/alebo materiálov, ktoré majú vysokú oxidačnú schopnosť a pre látky, ktoré nemožno rozložiť pri 600°C.

9.14.3. Termická desorpcia – retortný systém

Túto technológiu možno použiť na spracovanie kontaminovanej pôdy, ktorá obsahuje prchavé organické látky (VOCs) alebo niektoré semi-VOCs. Proces bol predstavený ako vhodný na spracovanie pesticídov v kontaminovaných pôdach.

System je zložený z nepriamo vyhrievaného úseku, ktorý sa používa na odstraňovanie prchavých materiálov, pričom zostávajúcu pôdu možno po spracovaní spätne uložiť na pôvodné miesto. Retorta pracuje v nepretržitej prevádzke na základe podtlaku a pri neutrálnych podmienkach (t.j. ani oxidatívnych ani redukčných) čo spôsobuje nepatrný vstup vzduchu do systému. Retortný priestor je nepriamo vyhrievaný. Spaľovacia komora obklopuje retortu a zložky sú najprv vyhriate na operačnú teplotu s prítomným inertným plynom. Keď masa dosiahne potrebnú teplotu, nasleduje dávkovanie. Monitoruje sa teplota lôžka, aby sa zabezpečili potrebné prevádzkové podmienky pri potrebnej rýchlosti dávkovania alebo spaľovacej rýchlosti; teploty sú nastavované v rozsahu 400 - 700°C a závisia na požadovanom čase zotrvania, type znečisteniny a vlastnostiach pôdy. Typicky pri spracovaní pôd znečistených organochlórovými pesticídmi, retortné zariadenie pracuje pri teplotách 450 až 500°C [49].

Vo vnútri retorty znečisteniny vyprchajú, rozložia sa a odseparujú v podobe unikajúcich plynov. Unikajúce plyny sú potom hnané ventilátorom cez „teplo-plynný“ filtračný systém, ktorý odstraňuje tuhé častice a plyn odchádza do spaľovacieho zariadenia, kde sa spaľujú

organické podiely. Spaľovacie zariadenie pracuje pri 1100 °C s časom zotrvania 2 sekundy. Zvyšné plyny sú potom ochladené, aby sa zabránilo vzniku dioxínov a furánov.

Retortný proces možno použiť na spracovanie tuhých odpadov a kalu; najprv sa použili aj na spracovanie kvapalín (napr. pesticídov). Spracovanie nízko-prchavých látok ako sú PCB nie je týmto spôsobom možné uskutočniť na požadovanej úrovni.

9.14.4. Vitifikácia

Pri tomto spôsobe je pôda spracovaná pri vysokej teplote, čo spôsobí roztavenie a tvorbu „skla“ po následnom ochladení. Táto technológia môže byť použitá buď *in-situ* alebo *ex-situ*; spočíva na vsunutí grafitových elektród do znečistenej pôdy, pričom vygenerované teplo (teplota je vyššia ako 1700 °C) roztaví pôdu „do bloku“. Je aplikovateľná pre spracovanie organických látok (pesticídy i PCB), anorganických látok a rádionuklidov. Organické kontaminanty táto metóda deštruuje, kým anorganické látky sú „prenášané“ do keramickej matrice. Metóda Plasma Arc Centrifugal Treatment (PACT), ktorá bola spomínaná vyššie, je kombináciou metódy Plasma Arc a Vitrifikačných metód [49].

9.15 Biologické technológie

Biologické technológie sú zvyčajne vykonávané s autochtónnymi mikroorganizmami, keďže tieto zabezpečujú vyššie účinnosti v dôsledku lepšej životnosti na rôznych geografických lokalitách (neautochtónne inokulanty). Avšak niektoré štúdiá ukázali, že použitie autochtónnych mikroorganizmov pre bioremediáciu a ako hostiteľov pre populáciu geneticky vygenerovaných organizmov, neposkytuje žiadne výhody v dynamike

procesu. Výskum ukázal, že miesto určené na remediáciu musí byť „upravené“, aby sa preukázala výhoda neautochtónnych mikroorganizmov, alebo známe inokulanty musia byť schopné degradovať špecifické miesta lepšie ako prírodný rod [50].

9.15.1. Biologický kal

Toto je vhodná technika pre miesta, kde sa požaduje väčšia kontrola procesu, kompletnejšia a rýchlejšia degradácia. Znečistené pôdy sú miešané s vodou, za tvorby kaše, ktorá umožňuje lepší kontakt medzi mikroorganizmami a kontaminantmi. Následne je kaša zavedená do bioreaktora, kde za kontrolovaných podmienok prebehne miešanie a sýtenie vzduchom; na zosilnenie účinku môže byť použitá inokulácia (naočkovanie). Po optimalizácii podmienok (teplota, koncentrácia nutrientu a vlastné prevzdušňovanie) sú procesy tvorby kalu oveľa rýchlejšie, než iné biologické procesy. Vyprodukovaný kal je možné priamo použiť, podobne ako kompostované pôdy [51].

Čas potrebný na čistenie je menší ako dvanásť mesiacov. Bioreaktory na báze „kalovej fázy“ je možné použiť na remediáciu pôd a kalov, kontaminovaných výbušninami, ropnými uhl'ovodíkmi, petrochemikáliami, rozpúšťadlami, pesticídmi a inými organickými látkami. Metóda biokalu je vhodná pre použitie *in situ* pre heterogénne pôdy a pôdy s nízkou permeabilitou.

9.15.2 Zosilnená bioremediácia

Zosilnená bioremediácia, tiež nazývaná biostimulácia alebo „biorozmnožovanie“ je proces, slúžiaci na zvýšenie bioremediačnej rýchlosti znečistenej pôdy prídavkom živín a kyslíka. Aktivita mikroflóry a fauny môže byť stimulovaná cirkuláciou alkalických vodných roztokov cez kontaminované pôdy a/alebo prídavkom autochtónnych/očkovacích mikroorganizmov, vypestovanými mikrobiologickými druhmi alebo naočkovaním s baktériami schopnými degradovať polutanty, takže sa zosilňuje efekt biologickej degradácie organických kontaminantov [51]. Hoci to môže prebiehať v anaeróbných podmienkach, výhodnejšie je, keď kyslík nie je limitovaný, aby sa zabránilo tvorbe perzistentných vedľajších produktov ako je vinylchlorid, ktorý vzniká v anaeróbných podmienkach degradáciou trichlóretylénu.

Táto technika môže byť použitá *in situ* k úprave pôdy kontaminovanej rôznymi polutantmi ako sú ropné uhľovodíky, rozpúšťadlá, pesticídy, prostriedky ochrany dreva a/alebo nitrotoluény.

10. Doporučenia a závery

V dôsledku zákazu používania PCB, boli expozície týmito látkami značne minimalizované. Jediné únikové miesto týchto látok v budúcnosti bude pravdepodobne spojené s ich premiestňovaním alebo servisom starých zásob, transportovaním na bezpečné skládky a deštrukčné „miesta“ a udržiavanie PCB na týchto miestach.

Pri stanovovaní remediačných úloh treba brať do úvahy rozdiely v technológiách, ktoré možno rozdeliť na separačné a/alebo koncentrujúce polutanty (napr. rozpúšťadlové extrakcie, termická desorpcia) a na tie, ktoré zneškodňujú kontaminanty (napr. pyrolýza,

oxidácia, redukcia a biodegradácia). Od týchto treba tiež oddeliť technológie, ktoré len imobilizujú kontaminanty (napr. skládkovací uzavierací systém, stabilizácia, vitrifikácia).

Použitelnosť a vhodnosť použitia rôznych technológií závisí na umiestnení remediačného systému a na tom, či odpad umožňuje jeho transport do spracovateľského zariadenia (závodu).

Pri výbere najvodnejšej technológie je potrebné uvažovať aj s niekoľkými merateľnými i nemerateľnými kritériami. Medzi „nemerateľné“, alebo relatívne kritériá patrí: akceptovateľnosť verejnosťou; riziko a vplyv na životné prostredie, ktoré závisia od špecifických geografických podmienok kontaminovaného miesta. Merateľné kritériá môžu zahŕňať aplikovateľnosť metódy (v súlade so stavom vývoja), celkovú cenu, minimálne dosiahnuteľné koncentrácie, potrebný čas na „čistenie“, spoľahlivosť, obsluhu a údržbu, sekundárna cena po spracovaní a možnosť opätovného použitia pôdy. Sociálne, environmentálne, technické a ekonomické kritériá tvoria preto celý komplex, ktorý treba vziať do úvahy pri návrhu každej technológie.

11. Literatúra

1. „Persistent Organic Pollutants: Criteria and procedure for adding new substances to the global POPs treaty „WWF paper presented for delegates“ Consideration at POPs INC3. Available at www.worldwildlife.org/toxics.
2. UNEP Inventory of World-wide PCB Destruction Capacity-December 1998.
3. UNEP Guidelines for the Identification of PCBs and Materials Containing PCBs-August 1999.
4. UNEP Inventory of Information Sources on Chemicals PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS-November 1999.
5. UNEP Survey of Currently Available Non-Incineration PCB Destruction Technologies-August 2000.

6. Agency for Toxic Substances and Disease registry.1996. Technological profile for polychlorinated biphenyls (update), Atlanta, GA; U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
7. a). Ahlborg et al.- Toxic equivalency faktor for dioxin-like PCBs (1994) Chemosphere 28 (6) 1049-1079. b). U.S. EPA Estimating exposure to dioxin-like compounds (1994). c). PCB Risk assessment review guidance document - January 12,2000 – Versar Inc. – Interim Draft. D). The Inventory of Sources of Dioxin in the United States – EPA/600/P-98/002a-April 1998-External Review Draft.
8. S. Tanabe, PCB problems in the future: foresight from current knowledge, Environmental Pollution, 50,5-28, 1998.
9. Schwinkendorf, W., McFee, J., Devarakonda, M., Nenninger, L., Fadullon, F., Donaldson, T., and Dickerson, K., 1995. Alternatives to Incineration: Technical Area Status Report. Prepared for the Mixed Waste Integrated Program, U.S. Department of Energy, Office of Technology Development, Washington, D.C., April 1995.
10. Environment Australia, Appropriate Technologies for the Treatment of Scheduled Wastes, Review Report Number 4-November 1997. Available at www.environment.gov.au.
11. USEPA, 1999. Pesticide use and disposal, Technical Information Packages.
12. Bracewell, J., Hepburn, A., and Thomson, C., Levels and distribution of polychlorinated biphenyls on the Scottish land mass, Chemosphere 1993, 27:1657-1667.
13. Chiarenzelli, J., Scudato, R., Bush, B., Carpenter, D., and Bushart, S. Do large-scale remedial and dredging events have the potential to release significant amounts of semivolatile compounds to the atmosphere?, Environ. Health Persp. 1998, 106:47-79.
14. United Nations Food and Agriculture Organization, 1996.
15. OHM Remediation Service, 1995. Trial Burn Report for Baird&McGuire Superfund Site. Contract No. DACW45-92-C-0047 Holbrook, Massachuttes.
16. Costner, P., 1998. Technical Criteria for The Destruction of Stockpiled Persistent Organic Pollutants, Third Meeting of the Intersessional Group Intergovernmental Forum on Chemical Safety, Yokohama, Japan.
17. Hansen E., 1992. Burning Solid Waste in Cement Kilns. Proceedings Kilburn'92, Brisbane.
18. Benestad C., Incineration of hazardous Waste in Cement Kilns. Waste Management and Research, 7, 351, 1989.
19. Thomason T. B., Hong, G.T., K.C.&Modell, M., 1990. The MODAR supercritical osidation process.“ In: Freeman, H.M. (ed). Innovative Hazardous Waste Treatment Technology Series. Volume 1: Thermal Processes. Technomic Publishing Inc.
20. National Research Council, 1993. Alternative technologies for the Destruction of Chemical agents and Munitions. Washington, D.C.: National Academy of Sciences.
21. US Congress, 1991, cited in Environment Australia, 1997.
22. U.S. Environmental Protection Agency, 1997.
23. ELI Eco Logic, International, Inc., 1995. Permit Application: PCB Tretment Using the ECO LOGIC Process at General Canada, Inc., Davenport Facility. Toronto, Canada, 15 December 1995.
24. U.S. Army Environmental Center, 1997. Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide, 3rd Edition, Report No. SFIM-AEC-ET-CR-97053, October 1997.
25. EPA, 1996. A Citizen'Guide to Chemical Dehalogenation, EPA/542-F-96-004.
26. EPA, 1997. Office of Research and Development (ORD). Document: Dehalogenation (Base Catalyzed decomposition, BCD).

27. S. Terres, W. Niederhut and W. Gallegher. "Base-Catalyzed Decomposition Proven on Guam". Pollution Engineering, April 1997.
28. Environmental Australia, 1997. Appropriate Technologies for the Treatment of Scheduled wastes. Review Report number 4.
29. EPA, 1992. Chemical Dehalogenation Treatability Studies under CERCLA: An overview. Office of Emergency and Remedial Response Hazardous Site Control Division, EPA/540/R-92/013b.
30. U.S. EPA Risk Reduction Engineers Laboratory, 1993. Draft Applications Analysis Report for the SoilTech Anaerobic Thermal Processor at the Wide Beach Development and Waukegan Harbor Superfund Sites, Cincinnati, Ohio, May 1993.
31. New Zealand Ministry for the Environment, 1997.
32. P. Tundo, S. Faccetti, W. Tumiatti and U. Fortumati. 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.
33. EPA, 1997. Office of Research and Development (ORD). Document: Dehalogenation (Glycolate).
34. EPA, 1990. Chemical Dehalogenation Treatment: APEG Treatment, Engineering Bulletin, EPA, OERR and ORD, Washington, DC, EPA/540/2-90/015.
35. EPA, 1996. A Citizen's Guide to Chemical Dehalogenation, EPA/542-F-96-004.
36. EPA, 1995. Thermal desorption/Dehalogenation at the Wide Beach Development Superfund site Brant, New York. Cost and Performance report.
37. EPA, 1992. Chemical Dehalogenation Treatability Studies under CERCLA: An overview. Office of Emergency and Remedial Response Hazardous Site Control Division, EPA/540/R-92/013b.
38. Mather, R., Steckler, D., Kimmel, S., and Tanner, A., 1995. Integrated Recycling of Industrial Waste Using Catalytic Extraction Processing at a Chemical Manufacturing Site. Presented at the Spring National Meeting of the American Institute of Chemical Engineers, Houston, Texas, March 23, 1995.
39. Chanenchuk, C., Protopapas, A., and Alexopoulos, G., 1994. Catalytic extraction process applications to chlorinated waste streams. Presented at the I&EC Special Symposium, American Chemical Society, Atlanta, Georgia, September 19-21, 1994.
40. Molten Metal Technology, 1996. News release: "EPA Grants Molten Technology Best Demonstrated Available Technology Status for All Wastes Previously Requiring Incineration," Waltham, Massachusetts, March 12, 1996.
41. Musoke, G., Roberts D., and cooje, M. 1982. Bull. Environ. Contam. Toxicol, 28:467.
42. Duffy, G., and Fookes, C., 1997. Development of a catalytic process for the regeneration of transformer oils and the destruction of chlorinated hydrocarbons. Presented at the I&EC Special Symposium, American Chemical Society, Pittsburg, Pennsylvania, September 15-17, 1997.
43. Argonne National Laboratory, Industrial Technology Development Center, IL 60439.
44. Environmental Research Center, SUNY College, Oswego, NY 13126.
45. USEPA, 1998. New Protocol on Persistent Organic Pollutants Negotiated under the UN Economic Commission for Europe, Convention on Long-Range Transboundary air Pollution.
46. Nam, P. et al, 1999. Assessment of Radiolysis and Chemical Dehalogenation for decontamination of PCBs and PCDDs in soil, 19th International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs, Dioxin 99, Venice, Italy.
47. Plimmer, J., 1998. Pesticides: Environmental Impacts, Pesticide Formulation, UNIDO, New Age International Publishers, Vienna.

48. Sheih, Y., 1994. Therm-O-Detox- A Thermal Separation System. Proceedings 13th International Incineration Conference, Houston, Texas.
49. CMPS&F – Environment Australia, 1997. Appropriate Technologies for the Treatment of Scheduled Wastes – Pretreatment Technologies, Review Report Num. 4. <http://www.environment.gov.au/epg/swm/swtt/contents.html>
50. Blumenroth, P. and Wagner-Dobler, I., 1998. Survival of Inoculants in Polluted Sediments: Effect of Strain origin and Carbon Competition, Microbial Ecology 35, 279.
51. Freeman, H., 1997. Hazardous Waste Treatment and Disposal. Emerging bioprocesses. Mc Graw Hill, 9.47.

Tabuľka 1: Ekvivalentné faktory toxicity (TEF) pre dioxíny a PCB

Kongenéry PCB	TEF
3,4,3',4'-TeCB (UPAC 77)	0.0005
2,3,4,3',4'-PeCB (UPAC 105)	0.0001
2,3,4,5,4'-PeCB (UPAC 114)	0.0005
2,4,5,3',4'-PeCB (UPAC 118)	0.0001
2,3,4,5,3',4'-PeCB (UPAC 123)	0.0001
3,4,5,3',4'-PeCB (UPAC 126)	0.1
2,3,4,5,3',4',-HxCB (UPAC 156)	0.0005

2,3,4,3',4',5'-HxCB (UPAC 157)	0.0005
2,4,5,3',4',5'-HxCB (UPAC 167)	0.00001
3,4,5,3',4',5'-HxCB (UPAC 169)	0.01
2,3,4,5,2',3',4'-HpCB (UPAC 170)	0.0001
2,3,4,5,2',4',5'-HpCB (UPAC 180)	0.00001
PCDD/F	
Mono-, Di-, Tri-, CDD	0
2,3,7,8 - TCDD	1
Iné TCDD	0
2,3,7,8 - PeCDD	0.5
Iné PeCDD	0
2,3,7,8 - HxCDD	0.1
Iné HxCDD	0
2,3,7,8 - HpCDD	0.01
Iné HpCDD	0
OCDD	0.001
Mono-, Di-, Tri-, CDF	0
2,3,7,8 - TCDF	0.1
Iné TCDF	0
1,2,3,7,8, - PeCDF	0.05

2,3,4,7,8 - PeCDF	0.5
Iné PCDF	0
2,3,7,8 - HxCDF	0.1
Iné HxCDF	0
2,3,7,8 - HpCDF	0.01
Iné HpCDF	0
OCDF	0.001

Tabuľka 2: Priemyselné použitie PCB (EPA, 1994)

PCB	Percent
Kondenzátory	50.3
Transformátory	26.7
Zmäkčovadlá	9.2
Hydraulické kvapaliny a mazadlá	6.4
Bezuhlíkaté kopírovacie papiere	3.6
Teplonosné médiá	1.6
Ropné aditíva	0.1
Rôzne priemyselné použitie	2.2

Tabuľka 3: Obchodné názvy PCB

Aroclor	Chlorinol	Fenclor	Nonflamable Liquid
Arochlor B	Chlorphen	Hyvol	Phenoclor
ALC	Clophen	Inclor	Pydraul
Apirolio	Clorinol	Inerteen	Pyralene
Asbestol	Diaclor	Keneclor	Pyranol
ASK	DK	Keneclor/Kanechlor	Pyroclor
Askarel	Dykanol	Magvar	Saf-T-Kuhl
Capacitor 21	EEC-18	MCS 1489	Santhoterm
Adkarel	Elemex	No-Flamor	Santovac 1 a 2
Chlorextol	Eucarel	Nepolin	Sovol a Softol

Tabuľka 4: Vhodné metódy na zneškodňovanie PCB

Typ PCB	Metódy
Kvapalné PCB > 500 ppm 50 – 500 ppm	Spaľovanie PCB alebo skládkovanie
Nekvapalné PCB > 50 ppm	Spaľovanie PCB alebo skládkovanie
Bágrované materiály a komunálny odpad spracovaný ako kal > 50 ppm	Spaľovanie PCB alebo skládkovanie
PCB transformátorov Ø 500 ppm 50 – 500 ppm	Spaľovanie PCB alebo skládkovanie Drenáž a zneškodnenie ako tuhý odpad
Iné PCB kontaminované elektrické zariadenia (okrem kondenzátorov) obsahujúcich 50-500 ppm	Drenáž a zneškodnenie ako tuhý odpad
PCB – kondenzátory Ø 500 ppm	Spaľovanie PCB

50 – 500 ppm	Spaľovanie PCB alebo skládkovanie
Hydraulické stroje kontaminované PCB	Drenáž a zneškodnenie ako tuhý odpad
Iné PCB produkty Ø 500 ppm 50 – 500 ppm	Spaľovanie PCB alebo skládkovanie Drenáž a skládkovanie ako tuhý odpad
Všetky iné PCB > 50 ppm	Spaľovanie PCB

Tabuľka 5: Technológia solvatovaných elektrónov

Číslo vzorky	Spracovaný materiál	Produkty	Podmienky zneškodnenia
1.	Koncentrované PCB	Bifenyl, Hydroxid vápenatý, Chlorid vápenatý	Zneškodnenie ako soli
2.	PCB v pôdach	Bifenyl, Hydroxid vápenatý, Chlorid vápenatý, vyčistená pôda	Vrátenie pôdy na pôvodné miesto
3.	PCB na povrchoch	Bifenyl, Hydroxid vápenatý, Chlorid vápenatý	Zobieranie solí a ich skládkovanie
4.	PCB/olejové zmesi	Bifenyl, Hydroxid vápenatý, Chlorid vápenatý, Olej	Znovapoužitie oleja. Skládkovanie solí

Tabuľka 6: Odkúšané účinnosti APEG (cit. 32 a 33)

Miesto	Kontaminant/forma odpadu	Koncentrácia pred spracovaním	Koncentrácia po spracovaní	Spracovaný objem
Signo Trading NY	Dioxín/kvapalina	135 ppb	< 1 ppb	15 galónov
Montana Pole Butte, MT	Dioxín/furánový olej	147-83923 ppb	< 1 ppb	10000 galónov
Western Processing kent, WA	Dioxín/kvapalina a kal	120 ppb	< 0.3 ppb	7550 galónov
Wide Beach Erie Country, NY	PCB(Araclor 1254)/pôda	120 ppb	< 2 ppm	1 tona
Guam, USA	PCB/pôda	2500 ppm do	< 1 ppm	22 ton pôdy

Bengart and Memel Buffalo, NY Economics Products Omaha, NE Crown Plating, MO	PCB/pôda	45860 ppm		34 ton drveného mat. 52 55-galových bubnov
	TCDD/2,4-D, 2,4,5-T/kvapalina	52 bubnov s 108 ppm	< 27 ppm	
	Organické pesticídy/herbicídy (Silvex)	1.3 ppm 17800 ppm 2800 ppm	ND 334 ppm 55 ppm	20 galónov
		Silvex 10000 ppm, Dioxín 24.18	Silvex 32 ppm Dioxín 0.068 ppb	-

Tabuľka 7: Katalytická hydrogénácia – Deštrukčné výťažnosti dosiahnuté s organo-chlórovanými látkami [42]

Zlúčenina	Poč. koncentrácia (mg.kg ⁻¹)	Koneč. Koncentrácia (mg.kg ⁻¹)	Deštrukčná výťažnosť, %
PCB	40000	< 0.027	>99.99993
DDT	40000	<0.004	>99.99999
PCP	30000	<0.003	>99.99999
HCB	1340	<0.005	>99.9996
1,2,3,4-TCDD	46	<0.000004	>99.99999

4. Prehľad aktuálnych nespáľovacích technológií na zneškodňovanie PCB

Obsah

1. Úvod
2. Prehľad technológií na zneškodňovanie PCB
 - 2.1 Stručný prehľad postupov
 - 2.2 Odpady obsahujúce PCB
 - 2.2.1 Transformátory
 - 2.2.2 Kondenzátory
 - 2.2.3 Transformátorové oleje
 - 2.2.4 Odpadové oleje
 - 2.3 Metódy dekontaminácie pôd
3. Analýza dostupných remediačných technológií
4. Ďalšie technológie používané na zneškodňovanie PCB
5. Technológie používané na dekontamináciu transformátorov
6. Procesy dekontaminácie PCB olejov
 - 6.1 Dechlorácia vodíkom
 - 6.2 Plazmová technológia
 - 6.3 Iné procesy
7. Procesy dekontaminácie kondenzátorov
8. Prehľad známych spoločností a technológií na zneškodňovanie PCB
9. Záver
10. Literatúra

1. Úvod

PCB sú látky, ktoré sú perzistentné, bioakumulatívne a predstavujú riziko škodlivých účinkov na ľudské zdravie a životné prostredie. Môžu sa prenášať na veľké vzdialenosti a boli zistené aj v najodľahlejších oblastiach zemegule, vrátane miest veľmi vzdialených od lokality ich produkcie alebo použitia. Kým produkcia PCB evidentne skončila, možný alebo okamžitý únik PCB do životného prostredia stále trvá, keďže značné množstvá existujúcich PCB sa nestále používajú, alebo sú uložené v skladoch. Možná, dlhá doba ich používania a perzistencia predstavuje hrozbu pre ďalšie desaťročia. Preto rada UNEP zaradila PCB medzi dvanásť najškodlivejších organických polutantov (POPs), ktoré treba postupne zneškodniť.

Táto časť správy sa opiera o výsledky štúdie, ktoré dala spracovať UNEP Chemikals v rámci medzinárodného programu (Inter-Organization Programme for Sound Management of Chemicals – IOMC) a je v nej uvedený a diskutovaný prehľad momentálne dostupných nespáľovacích technológií na zneškodňovanie PCB, ktoré možno považovať za alternatívy k spaľovacím technológiám. Prehľad identifikuje viac ako 20 predajcov, ktorí prehlasujú, že sú schopní spracúvať a likvidovať PCB oleje, transformátory alebo kondenzátory, používajúc chemické alebo fyzikálne procesy.

2. Prehľad technológií na zneškodňovanie PCB

UNEP prednedávnom vydala materiál nazvaný *Inventory of Worldwide PCB Destruction Capacity* (1998). Tento „Inventár“ sa pokúša prezentovať najkompletnejší zoznam zariadení na celom svete, ktoré možno použiť na spracovanie PCB kontaminovaných materiálov. Identifikuje asi 50 takýchto zariadení v asi 50 krajinách v Európe, Amerike, Ázii (vrátane Austrálie) a Afriky; veľa z nich sú spaľovacie.

Rozhodnutie pre výber konkrétnej technológie závisí od množstva faktorov a môže skutočne viesť i k použitiu spaľovania. Cieľom tohto materiálu je vysvetliť detailnejšie aké praktické metódy, iné než spaľovanie, sú k dispozícii pre nezávadné spracovanie širokej palety „produktov“, ktoré sú kontaminované PCB.

K nim sa radia:

- elektrické transformátory,
- kondenzátory,
- transformátorové oleje, a
- odpadové oleje.

Materiály ako sú kontaminované pôdy, stavebné materiály, odpadové odevy, iná sutina atď. môžu byť dekontaminované spracovaním rozpúšťadlom a vzniknutý roztok môže byť spracovaný niektorými technológiami popísanými v predchádzajúcej kapitole tejto správy. Táto časť sa preto nezaobrá technológiami na znižovanie koncentrácie PCB, ktoré dominujú pri spracovaní kontaminovaných pôd. Je to preto, lebo technológie na dekontamináciu pôd sú často iné, ako tie, ktoré sa používajú na zneškodňovanie transformátorov, kondenzátorov, olejov atď. Navyše keďže aj pôdy môžu byť rôzneho druhu, musí byť tento fakt pri výbere technológie zohratý do úvahy.

Informácie prezentované v tejto časti boli získané z podkladov spoločností, ktoré deklarujú, že vyvinuli nespáľovacie technológie na zneškodňovanie PCB.

Likvidácia PCB je oblasť, na ktorú bol orientovaný vedecký výskum už dlhú dobu a ešte stále je predmetom ďalšieho skúmania. Tento materiál podáva obraz dnešnej situácie, s prihliadnutím na dekontamináciu PCB. Priemyselné krajiny, čiastočne OECD krajiny, založili svoje programy eliminácie PCB na fakte, že môžu využiť veľký počet už existujúcich vysokoteplotných spaľovacích zariadení. Táto situácia znamená, že sa spomalil vývoj alternatívnych, nespáľovacích dekontaminačných technológií, čo zapríčinilo, že takéto alternatívy zaberajú len malé miesto v pomeroch zlikvidovaných tonážach v rozvinutých krajinách. Ďalší dôsledok toho je, že rozvojové krajiny, ktoré nemajú spaľovacie zariadenia a ktoré nie sú schopné takéto zariadenia vybudovať kvôli vysokým nákladom a z dôvodu odporu komunity k budovaniu nových zariadení, čelia problémom v zavádzaní nových technológií. Napriek tomu dnes už existuje mnoho PCB eliminačných technológií, ktoré sa používajú na zneškodňovanie značného počtu PCB a PCB obsahujúcich materiálov, konkrétne transformátorov, kondenzátorov a olejov. Tieto technológie majú svoje výhody v tom, že sa dajú použiť pre menšie kapacity ako spaľovanie a v prípade vhodného použitia sú schopné „vyhovieť regulačným opatreniam“ environmentálneho manažmentu krajín, v ktorých sú licencované.

Vyžadované informácie o vhodnosti technológií možno zhrnúť do nasledovných bodov:

- efektivita zneškodňovania PCB (priemyselná úroveň);
- základný princíp technológie;
- použiteľnosť;

- detaily procesu;
- kapacity existujúcich zariadení;
- náklady;
- environmentálne hodnotenie (produkcia plyných, kvapalných alebo tuhých odpadov);
- momentálna dostupnosť technológie.

Všeobecne sa uvažuje, že tieto technológie by predovšetkým mali byť použiteľné na menšie množstvá PCB odpadov. Mnoho krajín s akútnymi problémami s PCB nemajú veľké množstvá odpadov a v dôsledku toho kompaktná alebo mobilná deštrukčná jednotka by bola vhodnejšia na riešenie PCB dekontaminačných problémov.

V Európe a v Amerike je spaľovanie stále dominantnou metódou používanou na zneškodňovanie PCB. Postavenie spaľovacieho zariadenia nie je však dostupné pre regióny sveta, kde objem PCB odpadov určený na zneškodňovanie môže byť sprevádzaný ekonomickými stratami.

V tomto kontexte je užitočné najprv určiť v akých aplikáciách boli PCB, určené na zneškodnenie, používané. Podľa tohto kritéria možno uvažovať o troch kategóriách:

- uzavreté aplikácie;
- čiastočne uzavreté aplikácie, a
- otvorené aplikácie.

Táto klasifikácia je vhodná preto, lebo predurčuje pravdepodobnosť, s akou môže byť PCB do prostredia uvoľnený(úmyselne alebo neúmyselne), čo v konečnom dôsledku zapríčiní jeho kontamináciu.

Ako vyplýva z názvu, uzavreté použitie PCB je také, pri ktorom sú PCB uzavreté a nemôžu uniknúť počas bežného chodu zariadenia do prostredia. Ako hlavné príklady možno uviesť transformátory a kondenzátory, ktoré predstavujú „zaliate“ kusy. Okrem havárií (oheň, mechanické poškodenie, a pod.) PCB zostáva „v bezpečnom prostredí“ – prinajmenšom do konca doby životnosti zariadenia.

Pri čiastočne uzavretých aplikáciách je PCB-obsahujúci olej využitý ako kvapalina, ktorá je v pohybe počas prevádzky (teplonosná kvapalina, hydraulická kvapalina). Tento pohyb a prítomnosť prasklín môže byť príčinou, že tieto súčasti zariadenia môžu uvoľniť malé množstvá kvapaliny počas ich normálneho chodu.

Pri otvorených aplikáciách, sú PCB v podstate „včlenené“ do zariadení v malých množstvách. Takéto produkty môžu byť mazadlá, adhezíva, farby, tuše, a pod. PCB sa prevádzkou „rozptýlia“ do prostredia pri každej aplikácii a je takmer nemožné ich zneškodniť. Riešenie tohto problému preto predovšetkým spočíva v zákaze zakomponovania PCB do takýchto produktov.

V tejto časti správy sú uvedené technológie, ktoré môžu byť použité na zneškodňovanie PCB zaradených do prvých dvoch kategórií. V podstate ide o nasledovné materiály:

- transformátory,
- kondenzátory,
- transformátorové oleje, a
- odpadové oleje.

Ďalej sú tu uvedené technológie, umožňujúce tieto materiály nielen dekontaminovať, ale aj v istých prípadoch recyklovať.

2.1 Stručný prehľad postupov

Veľká väčšina PCB odpadov, ktoré sú v dnešnej dobe zneškodňované, sú „spopolňované“. Dôvod toho je, že vysokoteplotné spaľovanie je technológia, ktorá je dobre známa a dostupná v mnohých priemyselných krajinách. Väčšina takýchto závodov sa nachádza v Európe a USA. Nie všetky boli vybudované za účelom likvidácie PCB a halogénovaných zlúčenín, lebo niektoré boli vybudované iba pre vnútropodnikové odpady výrobcov chemických produktov. Niektoré priemyselné krajiny nepovoľujú takéto „spopolňovače“, najmä Japonsko a Austrália (tieto krajiny hľadajú z nevyhnutnosti alternatívne deštruktívne technológie pre PCB a PCB obsahujúce materiály).

Ďalšia technológia, ktorá je podobná spaľovaniu je reprezentovaná cementárskymi pecami, používanými zväčša na zneškodnenie hlavne kvapalných PCB odpadov. Kvapaliny obsahujúce PCB sú dávkované s palivom do cementárskej pece, čo umožňuje čiastočne nahrádzať bežné palivo kvapalným odpadom. Tieto majú často vysokú energetickú hodnotu, a tak sú vítané prevádzkovateľmi cementárskych pecí, lebo predstavujú lacnejší zdroj energie pre proces. Podmienky za ktorých možno použiť cementárske pece na spaľovanie chlórovaných odpadov sú zvyčajne veľmi prísne kontrolované, aby sa neprekročili normou stanovené hodnoty dioxínov a furánov, ktoré môžu byť prítomné v spalinách. Schopnosť týchto pecí spracovávať PCB alebo iné chlórované zmesi je závislá na množstve a stupni chlórovanosti materiálu, keďže vysokochlórované materiály predstavujú značné komplikácie.

2.2 Odpady obsahujúce PCB

V ďalšej časti sú popísané charakteristiky zariadení, materiálov a produktov, ktoré možno dekontaminovať uvažovanými (nespaľovacími) technológiami.

2.2.1 Transformátory

Transformátory sú dôležité prvky procesov pre „generáciu a prenos“ elektriny. Umožňujú zmenu napätí, pri ktorých sa elektrina dopravuje a používa. Elektrárne produkujú elektrinu pri vysokých napätiach a je ekonomickejšie ju transportovať na veľké vzdialenosti pri väčších napätiach. Bližšie k miestu použitia sa napätie zníži z tisícov voltov na stovky. Tieto zmeny sa dosahujú použitím transformátorov. Transformátory sa preto často nachádzajú na vidieku a v mestách, najmä v krajinách kde náklady určujú, že takéto zariadenia sú umiestnené nad zemou, namiesto zakopávania do priekop, hoci treba dodať, že transformátor môže byť veľký ako veľká miestnosť alebo menší než zápalková škatuľka.

Transformátor je zvyčajne uzavretá „schránka“, obsahujúca dve medené vinutia zdieľajúce magnetické jadro. Relatívny počet medených vodičov v každom vinutí určuje pomer zvýšenia alebo zníženia napätia. Transformátory sú pripojené dvomi kontaktmi k vonkajším vodičom s keramikovou izolačnou ochranou. Vonkajšia schránka je z ocele alebo železa, vnútorné aktívne časti sú z plochých kovových plátov slúžiacich ako magnet, obklopené vinutím. Tieto vinutia sú z medeného drôtu zabaleného do náteru alebo papiera. Okrem týchto častí, transformátor obsahuje drevené podpery držiace aktívne časti na určenom mieste. Zvyšný voľný priestor je vyplnený olejom, ktorý sa po dlhé roky vyrábala na báze PCB. Dnes sa v nových zariadeniach využívajú len PCB-neobsahujúce náhrady. Úplná dekontaminácia transformátorov predstavuje problémy, ktoré sú spôsobené hlavne konštrukciou týchto zariadení. Hoci kovové povrchy ako napr. schránky sa ľahko dajú dekontaminovať rozpúšťadlom, vznikajú tu dva hlavné problémy:

1. Medené drôty sú pokryté náterom. Tento absorbuje PCB počas svojej prevádzkovej doby a musí byť preto extrahovaný. Tento proces trvá dlhšie než „čistenie“ vonkajších kovových častí, čo si vyžaduje predĺžiť celkový čas, potrebný na dekontamináciu celého zariadenia.
2. Vážnejší problém vychádza z drevených podpier a prípadne prítomného papiera. Keďže tieto sú veľmi porézne materiály, ťažšie tu prebieha extrakcia rozpúšťadlom. Ak sa nedekontaminujú na akceptovateľnú hladinu, musia sa tieto časti spáliť.

Existujú dve možnosti vysporiadania sa s problémami transformátorovej dekontaminácie:

1. Jednotka môže byť vyradená z prevádzky, alebo olej môže byť nahradený PCB-neobsahujúcou náhradou, kým je ešte transformátor činný (úplná dekontaminácia vedie k zničeniu transformátora s obnovením väčšiny kovových dielov).
2. Druhý prípad sa nazýva „retrofilling.“ Ten zahŕňa vypustenie oleja keď je transformátor v činnosti a spracovanie tohto oleja v uzavretom obvode, špeciálne postavenom na zneškodnenie obsiahnutého PCB. Existuje viacero technológií retrofillingu. Nevýhodou retrofillingu je, že PCB je prítomný nielen v oleji ale aj v transformátorovej poréznej drevenej časti. PCB difunduje z dreva len pomaly. Difúzny proces za čas retrofillingu nie je ukončený a preto obsah PCB v oleji retrofillovaného transformátora neskôr opäť pomaly vzrastie.

Technológie určené na dekontamináciu transformátorov musia preto brať do úvahy obidva tieto problémy.

2.2.2 Kondenzátory

Podobne ako transformátor, kondenzátor predstavuje tiež zatavený „kontajner“, obsahujúci aktívne jadro. V prípade kondenzátora, je jadro zostavené zo súvislých kovových dosiek (hliník) a oddelených izolačným filmom (z polypropylénu alebo papiera), impregnovaným s PCB. Voľný priestor kondenzátora je vyplnený PCB olejom.

Táto zostava sa relatívne ťažko dekontaminuje. Všeobecne sú kondenzátory zneškodňované spaľovaním ihneď po vypustení PCB oleja, lebo nie je možné ľahko odstrániť PCB zadržované vo vnútri alobalového zvitku.

Napriek tomu existujú niektoré technológie na spracovávanie kondenzátorov a na dekontamináciu a obnovu materiálov na recykláciu. V prípade kondenzátorov znovupoužiteľné materiály sú vonkajšia schránka a hliníková fólia tvoriaca vinutie. Hlavný problém pri recyklácii fólie spočíva v zaistení dokonalej separácie hliníka a papiera/polymérnych plátov. Tieto izolačné materiály „zadržávajú“ absorbované PCB, a teda akákoľvek metóda dekontaminácie hliníka rozpúšťadlovou extrakciou musí riešiť aj tento problém.

2.2.3 Transformátorové oleje

PCB-kontaminované oleje môžu byť spracované dvomi základnými spôsobmi:

1. odstránenie atómov chlóru z molekuly PCB s možnosťou znovupoužitie oleja (“dechlorácia”);
2. zneškodnenie PCB oleja oxidáciou (spaľovanie).

Dechlorácia je všeobecne uskutočnená chemickou reakciou s redukčným činidlom, ktoré odstraňuje atómy chlóru a získava sa olej, ktorý môže byť prispôbený na opätovné použitie. Druhý prípad je technika používaná len spoločnosťami, ktoré prednostne odstraňujú PCB oleje z transformátorov spojené so spaľovaním transformátora.

2.2.4 Odpadové oleje

Táto kategória výrobkov predstavuje skupinu rozličných priemyselných odpadových olejov, ktoré sú najprv zhromažďované a uskladňované.

Z dekontaminačného hľadiska je rozdiel medzi transformátorovými a odpadovými olejmi. Prvé sú zložené z dobre známych uhľovodíkov a chlórovaných uhľovodíkov a môžu byť preto dekontaminované chemickými metódami popísanými nižšie. Odpadové oleje na druhej strane môžu byť spracované len po dôkladnej analýze ich zloženia. V procese sa musia podrobiť filtrácii kvôli odstráneniu cudzích častíc a dôkladne zbaviť vody pred vlastnou dekontamináciou, čo zvyšuje náklady.

2.3 Metódy dekontaminácie pôd

Metódy dekontaminácie závisia na type pôdy:

1. Bio-remediácia pôd používa vybrané baktérie na rozklad chlórovaných (a iných) uhľovodíkov v pôde. Bakteriálna kultúra je všeobecne pridávaná do pôdy *in situ*. Degradácia reakcia je pomalá a môže trvať v prípade priaznivých podmienok aj niekoľko týždňov.

2. Spaľovanie je drahý, ale efektívny spôsob zneškodňovania organických kontaminantov prítomných v pôde. Problémy existujú v prípade pôd obsahujúcich vysoký podiel ílu, lebo tento sa musí najprv dobre rozdispergovať, čo trvá dlhšiu dobu.

3. Nakoniec, PCB môžu byť „extrahované ventingom“ (pretláčanie vzduchu na odstránenie pár), alebo vypieraním rozpúšťadlami. V prípade ventingu, odchádzajúce pary kondenzujú, najčastejšie na aktívnom uhlí. Kým tieto procesy vedú k čistej pôde, PCB sa len „presúvajú“ na iné médium: uhlie alebo rozpúšťadlo. Tieto „produkty“ musia byť preto neskôr spracovávané za účelom zneškodnenia PCB.

3. Analýza dostupných remediačných technológií

Dnes dostupné technológie využívajú hlavne fyzikálno-chemické a chemické metódy dekontaminácie a likvidácie (okrem spaľovania) PCB odpadu. Napriek tomu treba poznamenať, že niektoré PCB-likvidujúce technológie ktoré sú uvedené v tejto analýze, začleňujú alebo vyžadujú spaľovací krok na dokonalé zneškodnenie PCB, extrahovaných z elektrických zariadení. Sú na to dva dôvody:

1. Niektoré spaľovne majú zaradený „vstupný“ krok spracovania elektrických zariadení, ktorý zahŕňa rozpúšťadlovú extrakciu PCB (z transformátorov alebo kondenzátorov), spojený s obnovou kovov pre recykláciu. Ťažko dekontaminovateľné komponenty sú následne spálené.

2. Ak sú oleje spracované extrakciou PCB rozpúšťadlom, PCB sú zakonzentrované destiláciou, čím sa dosiahne obohatený produkt o PCB. Hoci existujú technológie na chemické zneškodňovanie týchto obohatených produktov, vhodne vybavené spoločnosti ich môžu spaľovať.

Nasledujúce tabuľky uvádzajú spoločnosti, ktoré takéto procesy prevádzkujú.

Tabuľka 1: PCB deštruktívne technológie pre oleje

Názov spoločnosti	Technika	Recyklácia olejov
1 ABB	nepoužiteľná	-
2 AMEC	GeoMelt Vitrification (oleje musia byť naadsorbované na nosiči)	nie
3 Aprochim	zahusťovanie + konverzia na HCL	áno
4 Bilger	Sodík	áno
5 Cintec	nepoužiteľná	-
6 Cleanaway	spaľovanie	nie
7 Eco Logic	hydrogenácia	nie
8 ELF Atochem	Špeciálny prípad: spaľovanie na HCL	nie
9 Fluidex	sodík	áno
10 Grosvenor Power	dechlorácia	áno
11 Manitoba Hydro	sodík	áno
12 S D Myers	dechlorácia	áno
13 Ontario Power	sodík	áno
14 Orion	nepoužiteľná	-
15 Papusha Rocket	vysokoteplotná termochemická	nie
16 Petrochimteknologii	Plasma	nie
17 Powertech	sodík	áno
18 Sanexen (DCR)	sodík	áno
19 Safety-Kleen	sodík	ako palivo

20 Shanks	spaľovanie	nie
21 Shinko Pantec	sodík	áno
22 TASSCO	sodík	áno
23 Tredi	spaľovanie	nie

Tabuľka 2: PCB Deštrukčné Technológie pre TRANSFORMÁTORY

Názov spoločnosti	Technika	Recyklácia transformátorov	Obnova
1 ABB	vymývanie (aj retrofilling)	áno	áno
2 AMEC GeoMelt	zosklenie	nie	nie
3 Aprochim	vymývanie a spaľovanie na HCL	nie	áno
4 Bilger	reakcia sodíkom po zomletí	nie	nie
5 Cintec	vymývanie	nie	áno
6 Cleanaway	vymývanie plus spaľovanie	nie	áno
7 Eco Logic	vysokoteplotná hydrogenácia	nie	áno
8 ELF Atochem	nepoužiteľná	-	-
9 Fluidex	retrofilling	áno	nie
10 Grosvenor Power	retrofilling	áno	nie
11 Manitoba Hydro	retrofilling	áno	nie
12 S D Myers	vypieranie, aj retrofilling	nie	áno
13 Ontario Power	vymývanie	nie	áno
14 Orion	vymývanie + spaľovanie	nie	áno
15 Papusha Rocket	nepoužiteľná	-	-
16 Petrochimteknologii	Plazmová deštrukcia	nie	áno
17 Powertech	nepoužiteľná	-	-
18 Sanexen (Decontaksolv)	vypieranie	nie	áno
19 Safety-Kleen	vymývanie	nie	áno
20 Shanks	čiastočné spaľovanie s obnovu kovu	nie	áno
21 Shinko Pantec	rozpúšťanie	nie	áno
	retrofilling	áno	nie
22 TASSCO	retrofilling	áno	nie
23 Tredi	Vymývanie a spaľovanie, aj retrofilling	áno	nie

Tabuľka 3: PCB Deštrukčné Technológie pre kondenzátory

Názov spoločnosti Technika

1 ABB	rozoberanie, dekontaminácia
2 AMEC Geomelt	zsklovenie po rozobratí
3 Aprochim	rozoberanie so spracovaním schránky a jadra na obnovu hliníka
4 Bilger	mletie na malé kúsky, sodíková dechlorácia
5 Cintec	rozoberanie so spracovaním schránky a jadra na obnovu hliníka
6 Cleanaway	trhanie, spaľovanie
7 Eco Logic	vysokoteplotné spracovanie s H ₂
8 ELF Atochem	nepoužiteľná
9 Fluidex	nepoužiteľná
10 Grosvenor Power	nepoužiteľná
11 Manitoba Hydro	nepoužiteľná
12 S D Myers	rozoberanie so spracovaním schránky a jadra na obnovu hliníka
13 Ontario Power	rozoberanie so spracovaním schránky a jadra na obnovu hliníka
14 Orion	rozoberanie: schránky dekontaminovať, jadrá spáliť
15 Papusha Rocket	nepoužiteľná
16 Petrochimteknologii	nepoužiteľná
17 Powertech	nepoužiteľná
18 Sanexen	nepoužiteľná
19 Safety-Kleen	rozoberanie, vypieranie
20 Shanks	rozoberanie nasledované pražením s obnovou kovu
21 Shinko Pantec	rozoberanie s dekontamináciou vypieraním
22 TASSCO	nepoužiteľná
23 Tredi	spaľovanie

4. Ďalšie používané technológie na zneškodňovanie PCB

Po celom svete sú na zneškodňovanie materiálov kontaminovaných s PCB používané aj určité priemyselné zariadenia, hlavne pre odpadové oleje. Najbežnejším príkladom sú cementárske pece. Palivá používané do cementárskych pecí môžu byť prakticky miešané s odpadnými olejmi kontaminovanými PCB, v závislosti na obsahu chlóru v PCB. Výhodou je, že odpadný materiál prispieva kalorickou hodnotou k palivu a je zároveň aj zneškodnený. Nevýhodou tohto postupu je skutočnosť, že v spaľovacom procese vznikajú súčasne dioxíny a furány, ktoré musia byť dodatočne eliminované prídavnými technologickými zariadeniami.

Z ďalších možností treba uviesť nasledovné priemyselné zariadenia na likvidáciu PCB:

1. Likvidácia PCB v taveninách z recyklačných kotlov na mazut. Taveniny sú známe ako materiál s dostatočnou dechloračnou schopnosťou, čo sa dá využiť aj na dechloráciu PCB po ich pridaní do taveniny.

2. Nástrek kontaminovaných odpadových olejov do vysokých pecí. Tu sú „vytvorené“ výhodné oxidačné a spaľovacie podmienky pre zneškodnenie PCB a navyš prítomné oxidy v peci môžu reagovať s vedľajšími produktmi, napríklad kyselinou chlorovodíkovou a neutralizovať ich.

Ak sú tieto metódy aplikované v rámci pravidiel odpadového hospodárstva, môžu reprezentovať akceptovateľný spôsob zneškodňovania PCB.

5. Technológie používané na dekontamináciu transformátorov

V súčasnosti používané technológie na dekontamináciu transformátorov môžu byť rozdelené do dvoch kategórií podľa nasledovných technologických operácií:

1. Vyliatie PCB oleja z transformátora, dekontaminácia tohto oleja a znovu „nastreknutie“ dekontaminovaného produktu do transformátora na opätovné použitie. Toto predstavuje proces **retrofillingu**.

Spoločnosti ponúkajúce túto technológiu sú:

- o ABB
- o Bilger
- o Grosvenor Power
- o S D Myers
- o Fluidex
- o Manitoba Hydro
- o Shinko Pantec
- o TASSCO
- o Tredi.

2. Extrakcia PCB oleja (rozpušťačové vypieranie transformátora) s následným demontovaním a ďalšou dekontamináciou komponentov za účelom recyklácie kovových komponentov.

Takéto technológie ponúkajú:

- o ABB
- o Aprochim
- o Cintec
- o S D Myers
- o Ontario Power
- o Sanexen
- o Petrochimteknologii
- o Safety-Kleen
- o Shinko Pantec

Nasledovné spoločnosti sú v podstate prevádzkovateľmi vysokoteplotných spaľovní a môžu „obnovovať“ transformátory „vypieraním“ (vypieracie rozpúšťačlá sú potom oddestilované, kým zvyšky sa spaľujú):

- o Cleanaway
- o Tredi
- o Orion
- o Shanks

Na dekontamináciu transformátorov možno použiť aj dve ďalšie technológie:

3. **Eco Logic** prevádzkuje originálny proces, v ktorom sú transformátory po predspracovaní vystavené pôsobeniu vodíka pri zvýšenej teplote. Transformátory sa však dokonale „nedekontaminujú“.

3. AMEC GeoMelt „spracováva“ transformátory „stužovacom“ technológiou, ktorá vedie k inertnému, neextrahovateľnému tuhému produktu, ktorý sa môže skládkovať.

Pri hodnotení vyššie uvedených technológií je dôležité poznať rozsah „úplného“ spracovania, čiže povedať, že tieto neprodukujú malé množstvá ťažko zneškodniteľných zvyškov. Niektoré spoločnosti spomenuté vyššie používajú na dekontamináciu „vymývanie“, a teda musia používať aj spaľovanie týchto zvyškov. To znamená, že navrhovaná technológia je použiteľná len v krajinách, kde je prístup ku spaľovacím zariadeniam.

Ako je možné vidieť, uvedené technológie pokrývajú široký rozsah stupňov spracovania a obnovy transformátorových súčiastok. Dekontaminácia sa nikdy úplne neaplikuje na všetky súčiastky, a to znamená, že zostávajúce zvyšky musia byť spálené. V najlepšom prípade sú to len porézne časti, pokiaľ sa aplikuje rozpúšťadlová technika.

6. Procesy dekontaminácie PCB olejov

6.1 Dechlorácia sodíkom

Najbežnejšia technológia na zneškodňovanie PCB olejov je založená na použití kovového sodíka na dechloráciu PCB, čím sa získa olej, ktorý môže byť znovu použitý v transformátore. Výhodou tejto technológie oproti spaľovaniu teda je, že umožňuje opätovné použitie oleja, čo znižuje celkové náklady.

Sodík je reaktívny kov, ktorý sa ľahko oxiduje a prudko reaguje s vodou za vzniku plyného vodíka, čo vytvára nebezpečie požiaru. Má silnú afinitu k určitým prvkom, aj k chlóru. Táto jeho vlastnosť sa využíva v dekontaminačnej technológii: sodík reaguje s arómami chlóru prítomného v molekulách PCB za vzniku chloridu sodného.

Pridanie kovového sodíka do PCB oleja vedie k reakcii, ktorej rozsah je závislý na veľkosti povrchu kov-olej. Rýchlosť reakcie medzi tuhým kovom a olejom závisí na veľkosti tohto povrchu, čiže čím jemnejšie sú kovové čiastočky, tým rýchlejšia bude reakcia. Sodíkové disperzie, ktoré sa na tento účel dnes používajú, sú extrémne jemné a podobajú sa emulziám. Táto disperzia sa používa pri teplote, ktorá je vyššia než je teplota topenia sodíka (98°C). V kvapalnom skupenstve sa kovový povrch nepretržite obnovuje. Týmto spôsobom sa dá regulovať účinnosť reakcie a tým dosiahnuť zníženie nákladov dekontaminačného procesu. V priebehu procesu sa môže objaviť aj vedľajšia reakcia - počas dechloráčného kroku môžu medziproduktové chlórované molekuly polymerizovať a viesť tak k tvorbe tuhého polyméru obsahujúceho chlór. Tento produkt sa ďalej nedechloruje a vychádza z reakcie ako tuhá látka. „Čisté“ procesy preto musia zabrániť tvorbe polyméru (je tomu tak v jednej alebo dvoch známych technológiách), alebo sa musia použiť separačné kroky na odstránenie tohto vedľajšieho produktu.

Dnes je už známych niekoľko variant sodíkovej technológie, ale úplné technické detaily nie sú dostupné.

Spoločnosti, ktoré prevádzkujú dekontamináciu oleja založenú na použití sodíka sú:

- o Bilger
- o Fluidex
- o Manitoba Hydro
- o Ontario Power
- o Powertech
- o Safety-Kleen

- o Sanexen
- o Shinko Pantec
- o TASSCO

6.2 Plazmová technológia

Plazmová technológia môže byť použitá na premenu mnohých komplexných organických zlúčenín na jednoduchšie, neškodné molekuly ako oxid uhličitý, voda a kyselina chlorovodíková. Princíp deštrukcie je založený na zavedení materiálu(odpadu) do vysokoenergetického elektrického výboja. Extrémne vysoké teploty potrebné na deštrukciu sa dosahujú v plazmovom výboji. Pri takýchto teplotách, sú chemické látky rýchlo disociované. Náklady na spracovanie touto technológiou sú relatívne vysoké, a preto nie je veľmi rozšírená. Plazmovú technológiu využíva Petrochimtechnologii.

Príbuzná technológia využíva kombinovanú plazmo-chemickú metódu, v ktorej "atomizácia" pri vysokej teplote je nasledovaná oxidáciou, za vzniku neškodných produktov. Túto technológiu využíva Papusha Rocket Technology.

6.3 Iné procesy

1. **S D Myers** využíva dechloráciu založenú na nepublikovanom reagente.
2. **Grosvenor Power**, vo svojom retrofillingovom procese, prepúšťa olej cez katalyzátor na nosiči, ktorý ho dechloruje.
3. Technológia firmy **Eco Logic** (spomenutá vyššie pre transformátory) môže byť využitá aj pre oleje.
4. Vitifikácia PCB olejov po naadsorbovaní na tuhý nosič je využívaná **AMEC GeoMelt**.

Informácie poskytnuté spoločnosťami sú častokrát nekompletné, hlavne čo sa týka prípustných počiatočných koncentrácií PCB. Sodíková technológia využíva množstvo reagentu, ktoré je úmerné počiatočnému obsahu PCB v oleji. Okrem toho čas reakcie je tiež závislý na tejto počiatočnej koncentrácii PCB. To znamená, že náklady na dekontamináciu môžu byť vyjadrené len z hľadiska kontaminačnej úrovne oleja.

7. Procesy dekontaminácie kondenzátorov

Kondenzátory sa podobajú na transformátory v tom, že sa skladajú z aktívneho jadra fixovaného v kovovej skrini. Napriek tomu aktívne jadro netvorí medené vinutie, ale pozostáva z prekladaných rolí jemnej hliníkovej fólie, oddelenej tenkými filmami papiera a/alebo plastu. Súčasná metóda spracovávania kondenzátorov sa rozdeľujú podľa množstva recyklovaného produktu. Všetky technológie sú založené na vylíatí všetkého kvapalného PCB pred jeho spracovaním.

Možnosti spracovania:

1. Neobnovovanie súčastí; kondenzátory sa spaľujú.
2. Schránka kondenzátora sa odstráni, s následnou dekontamináciou vypieraním; toto je

priamy dekontaminačný proces pokiaľ je súčiastka neporézna. Jadro sa spaľuje.

3. Jadro sa spracuje po vybratí zo schránky. Tento dekontaminačný krok zvyčajne vyžaduje „trhanie“ jadra a spracovanie rozpúšťadlom. Toto umožňuje znížiť hladinu zvyškového PCB na hodnoty umožňujúci dekontaminovaný „produkt“ skládkovať.

4. Technológia umožňujúca najvyšší stupeň recyklovania podobne ako v bode 3 s tým, že hliník sa opätovne použije; jediné komponenty, ktoré sa likvidujú sú papier/plastové útržky. Tieto sa môžu skládkovať.

Dosahovaný stupeň dekontaminácie kondenzátora je v rôznych spoločnostiach (aplikovaných technológiách) rôzna. Všeobecne možno konštatovať, že len malá časť kondenzátorov sa dekontaminuje nespáľovacími technikami (prevažná väčšina sa spaľuje pri vysokých teplotách).

Nižšie uvedené spoločnosti spracovávajú kondenzátory, ale len prvé štyri ponúkajú technológie umožňujúce dekontamináciu jadra s obnovou hliníka:

- o Aprochim
- o Cintec
- o Ontario Power
- o S D Myers
- o ABB
- o Cleanaway
- o Orion
- o Shanks
- o Shinko Pantec.

Záver

Vyššie uvedené poznámky neposkytujú dostatok podkladov na výber vhodnej technológie, ale aj tak ukazujú trendy, ktoré technológie sa stále viac presadzujú z hľadiska spoľahlivosti, účinnosti i z hľadiska nákladov.

Možno konštatovať:

1. Spaľovanie je stále najdostupnejšia a najpoužívanejšia technológia na zneškodňovanie PCB.

2. V krajinách, kde spaľovanie je kvôli nákladom nedostupná technológia, začínajú sa presadzovať alternatívne technológie. Takéto technológie majú výhodu nielen v nižších nákladoch, ale aj v možnosti ekonomicky spracovávať oveľa menšie objemy odpadového materiálu.

3. Aj keď dekontaminácia oleja sa dá dosiahnuť technológiami umožňujúcimi úplné zneškodnenie PCB, v prípade transformátorov a kondenzátorov môže predstavovať problémy kvôli prítomnosti malých množstiev poréznych organických materiálov, ktorých spracovanie zvyšuje celkové náklady.

8. Prehľad známych spoločností a technológií na zneškodňovanie PCB (ceny sú z r. 2000)

1. ABB Service (Nemecko)

Názov: ABB Service GmbH

Technológia: Dekontaminácia elektrických zariadení vymývaním, s recykláciou tuhých častí

Použitie: transformátory, kondenzátory, a retrofilling

Dostupnosť: Jedna fixná jednotka Nemecko, 3 mobilné jednotky

Kapacity: n/a

Náklady: Veľmi rôzne, v závislosti na produkte, ale medzi 0.80 a 2.50 euro/kg

Popis: a) Transformátory sú vyprázdnené a spracovávané horúcim rozpúšťadlom.

Po vysušení sa zariadenie rozoberie. Vonkajšie schránky sa dajú roztaviť, komponenty sa ďalej čistia na recykláciu. Medené vinutia sa čiastočne dekontaminujú. Keramické diely sa použijú do cestných konštrukcií.

b) Extrahované PCB sa zakoncentrujú, rozpúšťadlo recykluje. Koncentrát sa posieľa chemickým spoločnostiam na konverziu na HCl. Vysokokontaminované drevo a papier sa tepelne spracováva.

c) Celková obnova transformátorov je asi 98%, so zvyškovou kontamináciou PCB asi 2 ppm

d) Kondenzátory sa spracovávajú tou istou rozoberacou technikou

Komentár: Nerieši otázku zneškodňovania PCB, použitie obmedzené len na elektrické zariadenia a oleje. Málo informácií.

2. AMEC GeoMelt (Austrália, Spojené Kráľovstvo, USA)

Názov: AMEC GeoMelt – Worldwide

Technológia: Vitifikácia kontaminovaných materiálov

Použitie: PCB-kontaminovaná pôda, odpad, oleje, pôdy a zariadenie

Dostupnosť: Jedna v Austrálii

Jedna v Japonsku

Dve v USA

Kapacity: Každá jednotka 30 až 150 t/deň

Náklady: Transformátorové oleje: US\$ 5-10/ gallon

Odpad. oleje: US\$ 5-10/ gallon

Kontaminované pôdy US\$ 500 / tonu

Popis: Cyklický proces vitrifikuje kontaminované pôdy a odpady použitím elektrického prúdu medzi elektródami. Aj keď hlavná reakcia je vitrifikácia, je nevyhnutné mať prítomný materiál, ako hlina, ktorý pôsobí ako vitrifikačné médium.

Odpady, trosky a oleje a zariadenie ako kondenzátory môžu byť pridané do pôdy na spracovanie.

Várky môžu byť spracované aj na dne (in situ) alebo nad dnom v žiaruvzdorných nádobách.

Organické materiály, ako PCB oleje sú zneškodňované termickou pyrolýzou a dechloračnými reakciami.

Jednotka je vybavená spracovaním odpadových plynov, zachytávačmi, tepel. oxidátormi a aktívnym uhlím. US EPA povolila technológiu na použitie v USA na PCB.

Komentár: Drahé, ináč rýchle. Chýbajú informácie o účinnosti. Remediacia pôdy je výhodou.

3. Aprochim (Brazília, Francúzsko, Španielsko)

Názov: Aprochim

Technológia: Dekontaminácia zariadení a olejov použitím rozpúšťadiel

Použitie: transformátory, kondenzátory, elektrické oleje, odpad. oleje, retrofilling

Dostupnosť: Tri jednotky: Francúzsko, Španielsko a Brazília

Kapacity: 15,000 t/rok, 2,000 t/rok, a 2,000 t/rok

Náklady: Transformátorové oleje: 0.229 až 0.840 euro/kg*

Odpad. oleje: 0.145 to 0.640 euro/kg

Transformátory: 0.950 to 1.60 euro/kg

Kondenzátory: 0.160 to 1.40 euro/kg

Popis: a) Transformátory a kondenzátory sú opláchnuté a rozobraté, schránky sa oddelia od jadier. Podobné časti sa spracúvajú v oddelených komorách s rozpúšťadlovou parou. Čas spracovania závisí od povahy súčiastky (prístup rozpúšťadla).

b) Očistené kovové súčiastky sa recyklujú ako kovošrot.

c) Oleje sú spracovávané rozpúšťadlom na extrakciu PCB. Produkty sú opätovne použiteľné oleje a tiež PCB ako koncentrát.

d) Rozpúšťadlo získané z oboch zariadení a olejovej dekontaminácie sa stále destiluje na opätovné použitie a PCB koncentrát konvertovaný na HCl v ATOCHEM chemickej továrni tiež vo Francúzsku.

e) Technológia sa tiež používa na dekontamináciu pôd, betónu, štrku ,atď. Dostupná aj ako mobilná jednotka.

Komentár: Nedostatočne riešená otázka úplnej likvidácie PCB, ináč relatívne lacné.

4. Bilger (Francúzsko, Nemecko, Holandsko, Spojené Kráľovstvo)

Názov: Bilger Umweltconsulting GmbH

Technológia: Sodík na deštrukciu PCB v transformátorových olejoch

Použitie: elektrické a odpadové oleje; aj transformátory a kondenzátory

Dostupnosť: Plne funkčné komerčné továrne vo Francii, UK, Holandsku a Nemecku plus jedna polofunkčná továreň v Nemecku.

Kapacity: Medzi 3,000 a 50,000 t/rok, záleží na továrni

Náklady: Závisia od viacerých faktorov; všeobecne nižšie ako náklady na spaľovanie, okrem prípadu čistého PCB.

Popis: Kontaminované oleje sa spracúvajú veľmi jemnými kovovými sodíkovými časticami (medzi 1 a 10 μ v priemere). Chlórované organické molekuly reagujú za vzniku nechlórovaných organ. produktov plus chloridu sodného.

Technológia môže byť použitá pre transformátory a kondenzátory ak sa pred tým rozomelú na malé kúsky, mletím v tekutom dusíku.

Sodíková disperzia použitá v technológii je komerčne dostupná.

Komentár: Málo informácií. Použitie len na elektrické zariadenia a oleje, chýba remediácia.

5. Cintec (Kanada)

Názov: Cintec

Technológia: Vypieranie umožňujúce recykláciu kovových častí

Použitie: Transformátory a kondenzátory

Dostupnosť: Tri jednotky v Kanade

Kapacity: 2,000 t/rok

Náklady: Transformátory: Can\$ 1.50 /lb

Kondenzátory: Can\$ 4.00 /lb

Popis: a) Po drenáži sa transformátor vypiera prednostne pred rozoberaním.

Jadro sa potom oddelí od schránky a umiestni do dekontaminačnej jednotky, ktorá pracuje pri zníženom tlaku. Časti sa vystavia cyklickému spracovávaniu kvapalným prípadne plynným rozpúšťadlom.

Vyčistené časti sa potom oddelia ako kovy a môžu byť znovu spracované ako kovy pre druhú fúziu (napr. medené cievky), alebo sa obnovia na opätovné použitie (kovové armatúry, skrutky, ferro-magnetické jadrá, schránky, atď.).

b) Kondenzátory sa najprv vypustia a rozoberú, hliník/papierová cievka sa oddelí od schránky. Tieto sa neskôr dekontaminujú spolu so schránkami. Jadrá sú vyčistené tým istým recyklujúcim vypieraním.

Rozpúšťadlo je recyklované a koncentrované PCB odoslané na spaľovanie.

c) Porézne materiály (drevo, lepenka) nemôžu byť dekontaminované uspokojivo a sú spálené. Cintec tiež disponuje malou mobilnou spaľovňou.

d) Transformátory a kondenzátory s viac než 10,000 ppm PCB /kg, môžu byť spracované na zníženie týchto hladín pod 50 mg /kg v poréznom materiále, a 0.010 mg/ 100 cm² na kovových povrchoch.

Komentár: Nie je možnosť remediácie pôdy, závislosť na spaľovniach je nevýhodou.

6. Cleanaway (Spojené Kráľovstvo)

Názov: Cleanaway

Technológia: Vymývanie transformátorov s obnovou kovov; vysokoteplotné spaľovanie zvyškov, olejov a tiež nasekaných kondenzátorov.

Použitie: transformátory, kondenzátory, oleje a všetky PCB kontaminované materiály.

Dostupnosť: Jedna spaľovňa v UK

Kapacity: najviac 5,000 t/rok

Náklady: Transform. oleje: US\$ 800 /t

Odpad. oleje: US\$ 500 /t

Transformátory: US\$ 1,000 /t

Kondenzátory: US\$ 1,600 /t

Popis: Kontaminované transformátory sú vymývané a hodnotné kovové frakcie obnovené. PCB zvyšky sú odoslané na vysokoteplotné spaľovanie (vyše 1200°C).

Kondenzátory sú rozsekané pred vysokotepl. spaľovaním.

Organické zvyšky z transformátorov sú spálené spolu so sekundárne kontaminovanými materiálmi.

Komentár: Lacné ale spaľovanie nemá perspektívu, nie je tu možnosť remediácie pôdy.

7. Eco Logic (Austrália, Kanada, Japonsko)

Názov: Eco Logic

Technológia: Vysokoteplotná redukcia organických zlúčenín na metán a HCl za prítomnosti vodíka pri 850-875°C.

Použitie: oleje, odpad. oleje, transformátory, kondenzátory, a retrofilling

Dostupnosť: Plne funkčná komerčná továreň v Austrálii

Prenosné demonštračné jednotky v Kanade a Japonsku

Kapacity: Plne funkčná (Austrália): 840 t/rok

Prenosné demonštračné jednotky: 2 až 50 t/rok

Náklady: Neznáme; v mnohých prípadoch lacnejšie než spaľovanie

Popis: a) Dekontaminačná technológia Eco Logic je vysokoteplotný ale nespáľovací proces, ktorý zahŕňa chemickú redukciu organických látok vodíkom v plynnej fáze pri teplotách 850°C a viac. Organické zlúčeniny sú zredukované na metán, chlorovodík a malé množstvá benzénu a etylénu. HCl sa neutralizuje pri chladení plynov. Para sa v procese využíva na prenos tepla a to napomáha vzniku CO a CO₂.

b) Proces sa skladá z niekoľkých krokov. V prvom reaktore rozličné produkty na spracovanie sa prevedú do vhodnej formy pre proces. Reakcia v plynnej fáze sa uskutočňuje v hlavnom

reaktore. Tretí krok je prečisťovanie produkovaných plynov, štvrtý sa týka kompresie týchto plynov a skladovania.

c) V prípade tuhých kontaminovaných odpadov ako elektrické zariadenie, tieto musia byť najprv otvorené alebo prederavené kvôli prístupu.

Potom sa spracúvajú v prvom reaktore na desorpciu kontaminantov. Ďalej prejdú do hlavného reaktora. Kontaminované kvapaliny sa môžu priamo nastrekovať do hlavného reaktora na konverziu.

d) Proces Eco Logic sa používal najmä na spracovávanie elektrických zariadení a pesticídov. Proces je pružný a funguje na všetky organické zlúčeniny prítomné v odpade, takže môže byť aplikovaný na komplexne nebezpečné organické materiály. Testujú sa adaptácie na tuhé látky ako sú pôdy atď.

Podrobný popis: Eco Logic vyvinula, patentovala a uskutočnila všestrannú, robustnú technológiu na spracovanie nebezpečných odpadov v rôznych skupenstvách. Medzinárodne akceptovaný a testovaný Gas-Phase Chemical Reduction (GPCR™) Proces má skúsenosť v spracovaní PCB, pesticídov, hexachlórovaných odpadov, chemických zbraní a iných POP. Proces je alternatívou k spaľovaniu a umožňuje chemickú redukciu v plynnej fáze organických zlúčenín použitím vodíka pri teplotách okolo 850°C a atmosférickom tlaku. Vhodné odpadové materiály zahŕňujú kvapaliny, koncentrované oleje a tuhé materiály.

GPCR™ proces je patentovaná, overená technológia, ktorá je používaná v komerčnom rozsahu na spracovanie odpadov kontaminovaných PCB, pesticídmi a rôznymi inými POP. Proces Eco Logic sa skladá z troch základných súčastí: prvotný systém (kde sa kontaminanty prevedú do vhodnej formy na deštrukciu v reaktore), reaktor (ktorý redukuje kontaminaty, teraz v plynnej fáze, použitím vodíka), a plyny-zneškodňovací a kompresný systém. Prvotné jednotky sa menia v závislosti od povahy odpadu. Napríklad kompaktné tuhé látky ako elektrické zariadenia, sudový materiál, PPE, atď..., sa umiestnia do TRBP (termálny redukčný vsádzkový procesor), ktorý desorbuje kontaminanty z tuhého materiálu a potom ich privádza do reaktora na likvidáciu. Kvapaliny sa predhrejú pred vstupom do reaktora alebo sa rozprášia priamo do TRBP na odparenie. Aj TRBP aj kvapalinový injekčný systém sú plne komercializované a boli použité na spracovanie viac ako 3000 ton PCB- a iných organicky-kontaminovaných materiálov na celom svete.

Chemizmus procesu

GPCR™ Proces umožňuje redukciu organických látok vodíkom pri teplotách 850°C alebo vyšších. Organické zlúčeniny sa redukujú na metán, chlór vodík (ak je odpad chlórovaný) a malé množstvá nízkomolekulových uhľovodíkov (benzén a etylén). Kyselina chlór vodíková je neutralizovaná hydroxidom sodným počas prvého chladenia procesového plynu za vzniku mierne slanej vody. Primárne produkty z GPCR sú plyn bohatý na metán, ktorý sa môže použiť ako palivo, a slaná voda.

GPCR™ reakcie, ktoré prebiehajú v procese sú redukčné a umožňujú rozklad uhľovodíkovej štruktúry a hydrogenáciu vzniknutého uhlíka na metán. Nežiadúca reakcia vodnej pary s metánom za vzniku oxidu uhoľnatého a uhličitého sa tiež vyskytuje v procese pri nižšej vydatnosti. Para sa v reaktore používa na prenos tepla.

Pretože reakcie GPCR™, ktoré tvoria jadro procesu sú nešpecifické, podobné výsledky sa dosahujú pre všetky organické zlúčeniny. To znamená, že proces sa môže aplikovať na všetky organické kontaminanty, vrátane dioxínov, furánov a iných komplexných nebezpečných

GPCR™ Proces sa skladá z centrálneho reaktora na priamu likvidáciu kvapalných a plyných organických odpadov a pripojeným viacúrovňovým zneškodňovacím systémom na odstránenie anorganických kontaminantov a ľahkých uhlíkov z reaktorového plynu. V závislosti na druhu odpadu, používajú sa rôzne prípravné a plniace mechanizmy na zavádzanie kontaminantov do reaktora.

Príprava odpadu a plnenie

Kompaktný tuhý materiál

Veľké kompaktné tuhé materiály ako sudy, elektrické zariadenia a procesové odpady sa spracovávajú v Termálnom Redukčnom Vsádzkovom Procesore (TRBP). TRBP pozostáva z komory typu pece, kde organické kontaminanty, olej a akékoľvek rozpúšťadlá obsiahnuté v kompaktných materiáloch vyprchajú. Organické pary sa potom pustia do GPCR™ reaktora spolu s horúcim recirkulačným vodíkovým plynom na úplnú redukciu. Várky pôdy sa tiež môžu spracovávať v TRBP.

Vodové Odpady a koncentrované olejové odpady

Skúsenosť ukázala, že sa dosahuje lepšia deštrukcia ak sa kvapalné a olejové odpady predohrejú. To sa dosahuje použitím predohrevnej nádoby. Kontaminovaná para z predohrevu sa potom zavádza do reaktora o pomere určenom riadiacim systémom. Horúca kontaminovaná kvapalina odchádza z dna odparovača pri riadenom prietoku a vstupuje do reaktora cez atomizačné trysky. Iná metóda predohrevu kvapalných odpadov je ich rozprášenie do TRBP, čo taktiež spôsobuje odparenie kontaminantov. Toto sa veľmi efektívne využíva v Eco Logic GPCR™ továrni v Austrálii.

Pôda a Sedimenty

Prvé zariadenie vyvinuté firmou [Torftech Inc.](#) (TORBED Reactor System - reaktorový systém s pevným lôžkom) sa používa na separáciu kontaminantov z pôdy alebo sedimentu. TORBED system ohrieva pôdu na 600°C, čo desorbuje organické kontaminanty; tie sa potom privádzajú do kontinuálne do GPCR™ reaktora na úplnú deštrukciu zlúčenín. Spracovaný materiál odchádza z TORBED systému ako čistý, suchý, silikátový materiál. Pilotné aj komerčné vyvíjanie TORBED™/GPCR™ systému na spracovanie pôdy stále prebieha. Malé množstvá zamorenej pôdy sa môžu spracovávať v TRBP.

Spracovanie odpadov

Rozpad organických kontaminantov na znovu použiteľné alebo uložitelné „produkty“ prebieha v GPCR™ reaktorovej nádobe. Zmes plynov z TRBP vstupuje do reaktora, zohrieva sa vnútornými elektrickými ohrievačmi a potom vystupuje cez „vírové“ potrubie. V momente, keď dosiahne dno reaktora (skôr než vystúpi z reaktora), plynná zmes dosiahne teplotu okolo 850°C. Optimálne reakcie prebiehajú na dne vírovej rúry postupne a trvajú menej než sekundu. Plyn z reaktora sa čistí od kyselín, vody, tepla, jemných častíc, aromatických zlúčenín a oxidu uhličitého. Ochladený a vyčistený plyn je zmesou vodíka, metánu, oxidu uhľnatého a iných ľahkých uhlíkov. Časť plynu sa znovu zohreje a recirkuluje späť do reaktora alebo cez TRBP ako hnací plyn. Zvyšný produktový plyn sa odstraňuje zo systému, skomprimuje sa a uloží. Uložený prod.

plyn sa priebežne analyzuje a potom sa používa ako palivo na ohrev TRBP, zapálenie boileru, alebo sa spaľuje v horákoch.

Výstupný výťažok

Výstup zo systému obsahuje čistú vodu, vyčistené tuhé látky a produktový plyn. Výstupy sa ukladajú a analyzujú pred skládkovaním alebo opätovným použitím.

Všetká voda vzniknutá procesmi v továrni sa podrobuje filtráciu na uhlí. Upravená voda sa uloží a chemicky sa testuje na odpadovo-špecifické kontaminanty. Po potvrdení nezávadnosti vody sa vypúšťa do kanálov alebo sa znovu použije v systéme.

Všetok materiál spracovaný v TRBP podlieha chemickému testovaniu na overenie adekvátneho odstránenia kontaminantov. Po konštatovaní úplnej dekontaminácie sa materiál vyvezie na recykláciu.

Granulované tuhé látky vzniknuté počas operácií obsahujú spracovanú pôdu a podiel z práčky plynu. Spracovaná pôda je inertný kremičitý, bezorganický materiál, ktorý sa môže vrátiť na pôvodné miesto alebo sa vyvezie a inak sa použije. Podiel z práčky plynu sa vracia do TRBP na elimináciu zamorenia uhlíkovodíkmi.

Produktový plyn vzniká z rozpadových produktov reakcie. Po vypraní sa tento plyn skladá hlavne z vodíka a metánu, skomprimuje sa, uloží sa do nádrže a chemicky sa testuje, predtým než sa použije ako palivo do rôznych súčastí systému.

Použitie vodíka a bezpečnosť

Reakcie bežia v uzavretom systéme pri normálnych tlakoch (okolo 0.4 pri atmosférického tlaku) v bezkyslíkovom prostredí. Vodík je výbušný len v kombinácii s kyslíkom alebo vzduchom a po vystavení iskry. Eco Logic robí nespočetné merania na zaistenie bezpečnosti práce s vodíkom.

Technológia GPCR používa vodík podľa prísnych štandardov vyžadovaných od regulačných úradov daných krajín.

8. *ELF Atochem (Francúzsko)*

Názov: ELF Atochem

Technológia: Termálna konverzia PCB na HCl

Použitie: elektrické a odpadné oleje, a tiež iné chlórované zvyšky

Dostupnosť: továreň v južnom Francúzsku, pri St. Auban

Kapacita: 5,000 t/rok

Náklady: n/a

Popis: Vysokoteplotná pec je vybavená zhašiacim stĺpcom a štyrmi absorpčnými jednotkami na HCl. Vedľajšie plynné produkty sú čistené. Tento proces je charakteristický vysokou účinnosťou a nulovou produkciou odpadných tekutín.

Továreň pracuje v úzkej spolupráci s dekontaminačným procesom pre tuhé látky firmy Aprochim, tiež vo Francúzsku, a konvertuje na HCl koncentráty PCB prevzaté od Aprochimu.

Komentár: Málo informácií. Nevýhodou je absencia remediácie pôdy.

9. *Fluidex (Austrália, Južná Afrika)*

Názov: Fluidex Engineering (Pty) Ltd

Technológia: Chemická dechlorácia sodíkom

Použitie: elektrické oleje, tiež retrofilling

Dostupnosť: dve jednotky v Austrálii; jedna v Južnej Afrike

Kapacity: 550 litrov/hod

Náklady: Transform. oleje: približne US\$ 0.15 / liter (pri 100 ppm obsahu PCB)

Popis: a) Olej sa najprv vypustí z transformátorov a kondenzátorov, a potom sa spracováva sodíkovou disperziou na zneškodnenie PCB, tvoriac základnú soľ. Vedľajšie produkty reakcie sa oddelia a olej je recyklovaný.

Proces môže spracovať obsahy PCB až do 1000 ppm.

b) Treba poznamenať, že technológia je asociovaná s čistiacim olejovým systémom umožňujúcim vyčistiť transformátorový olej aj od častíc, ktoré sa nevyhnutne hromadia v transformátore kvôli prítomnosti celulózového materiálu v transformátore. Tento olej sa potom môže znovu použiť ako transform. olej.

Komentár: Veľmi lacné, nevýhodou je aplikácia len na oleje. Málo informácií.

10. Grosvenor Power (Spojené Kráľovstvo)

Názov: Grosvenor Power Services Ltd.

Technológia: "Polygon": katalytická dechlorácia PCB kontaminovaných olejov

Použitie: Elektrické oleje, vrátane retrofillingu

Dostupnosť: Dve jednotky v UK, jedna z nich je mobilná

Kapacity: Celkovo: 6,600 t/rok

Náklady: Transform. oleje: v rozsahu £500 do £1,000/t závisí od zloženia

Popis: Olej sa prepúšťa cez patentované katalytické lôžko, ktoré odstraňuje chlór, vystupuje neškodný olej pripravený na opätovné použitie.

Žiadne plynné alebo kvapalné odpady nevznikajú, ale katalyzátor sa musí vymieňať a likvidovať po ukončení doby životnosti.

Process je vhodný najmä na spracovávanie menších množstiev olejov v krajinách bez prístupu k spaľovacím zariadeniam.

Nie je potrebné žiadne pomocné zariadenie, len prístup k elektrickým dodávkam na obsluhu púmp a ohrevu.

Komentár: Veľmi lacné, použitie len na oleje.

11. Manitoba Hydro (Kanada, USA)

Názov: Manitoba Hydro

Technológia: Reakcia s kovovým sodíkom

Použitie: oleje, aj retrofilling

Dostupnosť: Päť jednotiek v USA

Kapacity: 12,600 t/rok

Náklady: Transform. oleje: \$ 4/gallon* (nešpecifikovaný PCB obsah)

Popis: Proces využíva kovový sodík na chemické zneškodnenie PCBs na bežnú soľ a bezpečné vedľajšie produkty. Olej je zohriaty pred umiestnením do reaktora. Po reakcii sa produkt dá do odstredivky na oddelenie odpad. materiálov. Proces vytvára 45 mg chlorido/hydroxido sodného roztoku na liter spracovaného oleja; produkt sa používa v priemysle ako leptací roztok.

Je nevyhnutná filtrácia na oddelenie stuhnutého polyméru, ktorý sa vytvára. Tento sa skládkuje.

Proces je najvhodnejší na kvapaliny s nízkym tlakom pár, s menším obsahom vody než 5%. Žiadne plynné odpady nevznikajú. Spracovaný olej sa opätovne používa v elektrických zariadeniach.

Komentár: Vyššie náklady, použitie len na elektrické zariadenia a oleje- nie je možnosť remediácií pôdy.

12. S D Myers (Brazília, USA)

Názov: S D Myers International

Technológia: Dekontaminácia elektrických zariadení

Použitie: Transformátory a kondenzátory

Dostupnosť: Dve jednotky v USA

Jedna v Brazílii

Kapacity: 400 až 11,000 t/rok

Náklady: na vyžiadanie

Popis: Transformátory a kondenzátory sú vyprázdnené a rozmontované. Komponenty sa čistia rozpúšťadlom, ktoré sa potom destiluje na opätovné použitie. Časti sa čistia na úroveň pod 10 µg PCB/100 cm² a predávajú sa. PCB koncentráty sa posielajú preč na likvidáciu. Okolo 95% transformátorov sa recykluje; kondenzátorov je oveľa menej a to okolo 25%.

13. S D Myers (2) (Kanada, Saudská Arábia, Spojené Kráľovstvo, USA)

Názov: Ten istý

Technológia: dechlorácia

Použitie: Minerálne oleje, a retrofilling

Dostupnosť: Dve jednotky v USA

Jedna v Kanade

Jedna v Spojenom Kráľovstve

Jedna jednotka v Saudskej Arábii

Kapacity: 7,000 až 12,000 t/rok

Náklady: na vyžiadanie

Popis: Process dechloruje oleje a tiež umožňuje odstránenie degradačných vedľajších produktov ako sú kyseliny a usadeniny.

Môže sa aplikovať na zapojené transformátory všetkých veľkostí, znižujúc ich úroveň PCB na menej ako 50 ppm.

Horná hranica spracovávania je 10,000 ppm PCB; voľná voda a rozpúšťadlá sa nesmú nachádzať.

Spoločnosť tiež prevádzkuje dva ďalšie dechlorčné procesy nazvané PCBX a PCBBD:

PCBX spracováva kontaminované oleje do 10,000 ppm obsahu PCB a znižuje ho na menej než 50 ppm; hlavne sa využíva na retrofilling.

PCBD spracováva oleje v relatívne lacnom stacionárnom dechlorátore, a znižuje úroveň PCB z asi 800 ppm na menej než 2 ppm.

PCBX technológia sa prevádzkuje v 2 jednotkách v USA. PCBBD technológia sa prevádzkuje v 2 jednotkách v Austrálii a jednej v Južnej Afrike.

Komentár: Absencia remediácie pôdy, chýba možnosť úplnej likvidácie PCB- potreba spaľovní alebo iných technológií. Chýbajú informácie o nákladoch.

14. Ontario Power (Kanada)

Názov: Ontario Power

Technológia: a) Nízkoteploplotný mobilný chemický likvidačný proces

b) Nízkoteploplotná rozpúšťadlová extrakčný PCB dekontaminačný proces

Použitie: a) electrické a odpad. oleje

b) transformátory a kondenzátory

Dostupnosť: a) Dve nákladné autá

b) Jedna fixná jednotka

Kapacity: a) 1,000 l/h na každý kamión pre nízke úrovne PCB: pod 7,000 ppm

Okolo 30 kg/h takmer čistého PCB sa dá spracovať

b) 200 t/rok tuhého materiálu

Náklady: Veľmi závisia od podmienok ale v každom prípade nižšie ako spaľovanie, pre obe technológie

Popis: a) Proces využíva kovový sodík na chemickú likvidáciu PCB v olejoch, vedie k bežnej soli a neškodným vedľ. produktom.

Reagentom je jemná disperzia sodíka v mineralnom oleji. Kontaminovaný olej je zohriaty, prv než sa dá do reaktora. Po reakcii sa produkt odstreďuje na separovanie odpad. materiálov. Proces vytvára 45 mg chlorido/hydroxido- sodného roztoku na liter spracovaného oleja; produkt sa používa v priemysle ako leptací roztok. Je nevyhnutná filtrácia na oddelenie stuhnutého polyméru ktorý sa vytára. Tento sa skládkuje.

b) Proces je najvhodnejší na kvapaliny s nízkym tlakom pár s menším obsahom vody než 5%. Žiadne plynné odpady nevznikajú. Spracovaný olej sa opätovne používa v elektrických zariadeniach.

c) Výkonnosť procesu sa študovala do detailov, ktoré ukazali zvyškové úrovne PCB po spracovaní. Toto je hlavne kvôli záujmu krajín, kde sú limity zvyškových PCB veľmi prísne. V Kanade, kde bola technológia vyvinutá, nasledovné zvyškové úrovne sa dajú ľahko dosiahnuť:

- v tuhých látkach: 50 ppm/kg

- na povrchoch: 10µg/100 cm²

Japonský štandard 0.5 ppm/kg pre tuhé skupenstvo sa tiež dá dosiahnuť ale trvanie procesu sa predĺži. **NB:** predpisová povrchová kontaminačná úroveň v Japonsku pre PCB je 0.1µg PCB/100 cm².

Komentár: Chýba remediácia, ináč veľmi účinná a kompaktná technológia. Málo informácií o nákladoch.

15. Orion BV (Holandsko)

Názov: Orion BV

Technológia: Rozpúšťadlové spracovanie s recykláciou kovov a obnova olejov

Použitie: Transformátory, kondenzátory a oleje

Dostupnosť: Jedna jednotka v Holandsku

Kapacity: 20,000 t/rok

Náklady: Transform. oleje: 1,250 euros /t* (US\$ 1.11 /kg)

Odpad. oleje: 1,500 euros /t (US\$ 1.34 /kg)

Transformátory: 1,500 euros /t (US\$ 1.34 /kg)

Kondenzátory: 1,900 euros /t (US\$ 1.69 /kg)

Popis: a) Proces je založený na vymývaní, v spojeným so spaľovaním. Po vypustení sa transformátor vyplachuje rozpúšťadlom a potom sa rozoberie. Kovové časti (ocel, meď a hliník) sa čistia rozpúšťadlom a potom sa znovu používajú. Okolo 5% transformátorov (porézne komponenty ako drevo a lepenka) sa spaľuje.

b) Kondenzátory sa rozrežú a vypustia. Kovy a izolačné materiály sú vyčistené ale fóliovo/polymérny produkt sa spaľuje. Okolo 50% kondenzátorov sa obnoví na ďalšie použitie (ako kov).

c) Olej sa spracováva rozpúšťadlom na extrakciu PCB.

Rozpúšťadlo sa oddestiluje na získanie čistého rozpúšťadla na opätovné použitie a na PCB koncentrát.

d) Orion proces umožňuje okolo 95% úplej recyklácie kontaminovaných materiálov. Zvyšné produkty, vrátane PCB, sa zneškodnia.

Komentár: Málo informácií, absencia remediácie pôdy. Ináč dosť lacné.

16. Papusha Rocket Technology (Ruská Federácia)

Názov: Russian Space Agency

Technológia: Vysokoteplotná chemická likvidácia

Použitie: PCB a odpad. oleje; všetky organické polutanty

Dostupnosť: Jedna jednotka v Rusku

Kapacita: 1 t/hod

Náklady: Približne US\$ 1,500 /t (nezávisle od koncentrácie PCB)

Popis: Proces založený na tepelnom aj chemickom spracovávaní. Produkt sa zohreje veľmi rýchlo na asi 3000°C, toto "atomizuje" organické molekuly. Následne sa prúd plynu ochladí v prítomnosti kyslíka za vzniku jednoduchých dvojatómových molekúl (HCl, CO₂, atď.), ktoré sa ľahko neutralizujú.

Process, založený na technológii raketových motorov sa dá považovať za bežné spaľovanie a plazmovo-chemickú detoxikáciu. Môže spracúvať aj kvapalné aj práškové látky. Deštrukcia beží na 99.9995%.

1t/h jednotka, má rozmer okolo 4.5m x 1.8m x 1.5m.

Komentár: Rýchle ale drahé a relatívne málo účinné (u BCD je účinnosť vyššia).

17. Petrochimtekhologii (Ruská Federácia)

Názov: Petrochimtekhologii

Technológia: Vypieranie elektrického zariadenia, nasledované plazmovo-chemickou deštrukciou PCB

Použitie: elektrické zariadenia a oleje, tiež odpadné oleje

Dostupnosť: Jedna jednotka v Rusku, jedna väčšia v Číne ale spracováva iné polutanty

Kapacity: Jeden modul môže spracovať 50-60 kg/hod

Náklady: Náklady sú predpokladané v Ruských podmienkach, US\$ 580/t pre PCB obsahujúce materiály.

V prípade elektrických zariadení, náklady spracovania transformátora sú US\$ 175/tonu extrahovaného PCB.

Popis: Toto je dvojkrokový proces, kde elektrické zariadenie sa najprv dekontaminuje použitím rozpúšťadla na odstránenie PCB; rozpúšťadlo sa používa v kvapalnej aj plynnej fáze. Kovové súčasti sa obnovujú na opätovné použitie.

Originalita procesu spočíva v druhom kroku, ktorým je chemicko-plazmová jednotka umožňujúca likvidáciu PCB a tiež podobných polutantov. Tento krok má dva stupne:

- 1) Zahrievanie polutantov za vzniku plynnej fázy (pri najvyššej možnej teplote bez rozkladu).
- 2) Zavedenie plyného produktu do hlavného plazmového reaktora (veľmi malý čas zotrvania, veľmi vysoké teploty).

Tento proces umožňuje využívať malú plazmovú komoru, minimalizujú problémy s koróziou a údržbou; vzniká len para, CO₂ a HCl.

Komentár: Veľmi drahé, absencia remediácie pôdy.

18. Powertech (Kanada, Japonsko)

Názov: Powertech Labs Inc.

Technológia: Odstránenie chlóru z PCB disperziou kovového sodíka

Použitie: elektrické a odpadné oleje; tiež kondenzátory

Dostupnosť: Jedna jednotka v Kanade; 1 pilotná továreň v Japonsku

Kapacita: 700 t/rok v Kanade

Náklady: Transform. oleje: Can\$ 0.90 /kg (nešpecifikovaný obsah PCB)

Odpad. oleje: Can\$ 0.60 /kg

Popis: Olej sa spracováva sodíkovou disperziou na zneškodnenie PCB za vzniku chloridu sodného. Sodíková disperzia je komerčne dostupná. Proces beží pri nízkych teplotách a nevznikajú pritom plynné odpady. Olej sa recykluje.

Technológia sa tiež môže použiť na tuhé substráty.

Komentár: Veľmi lacná a perspektívna metóda, chýbajú však konkrétne údaje a skúsenosti.

19. Safety-Kleen (USA)

Názov: Safety-Kleen

Technológia: Vypieranie zariadenia, a odstránenie chlóru z PCB kovovým sodíkom (PPM proces)

Použitie: transformátory a iné elektrické zariadenia, a tiež oleje

Dostupnosť: Tri jednotky v USA

Kapacita: 16,000 t/rok pre elektrické zariadenia;

40,000 t/rok pre oleje

Náklady: Transformátory: US\$ 0.75 /lb (US\$ 1.65/kg)

Kondenzátory: US\$ 1.50 /lb (US\$ 3.3/kg)

Oleje: US\$ 1.00 /gallon

Odpad. oleje: závisí od oleja, okolo US\$ 2.00/gallon

Popis: Po vypustení transformátory a iné elektrické zariadenia sa dekontaminujú použitím rozpúšťadla a potom sa rozoberú. Jadrá a cievky sa spracúvajú tak isto. Rozpúšťadlo sa recykluje a opätovne používa.

Viac ako 90% celkovej hmotnosti elektrického zariadenia sa obnoví ako kov, zvyšok sa posieľa na skládky alebo na spaľovanie.

PCB koncentráty sa potom dechlórujú kovovým sodíkom, to vedie k tvorbe sodnej soli a polyfenolu.

Proces vedie k neregulovanému oleju, ktorý sa používa ako palivo.

Proces je najvhodnejší pre oleje pod 1500 ppm

obsahu PCB. Maximálna schválená úroveň je 12,200 ppm.

Komentár: Použitie len na oleje, spaľovanie produktov nie je vhodné riešenie.

20. Sanexen (Canada)

Názov: Sanexen

Technológia: Dekontaminácia elektrických komponentov rozpúšťadlovou extrakciou;

nazvaná DEONTAKSOLV \Leftrightarrow proces Olejovej dechlorácie (DCR)

Použitie: transformátory, kondenzátory, atď., a kovošrot.

Elektrické oleje, a retrofilling

Dostupnosť: Dve jednotky v Kanade

Kapacity: Pre oleje, všeobecne asi 1,000 l/ min, ale možnosť dosiahnutia maxima 5,000 l / min.

Pre transformátory, 2,000 t /rok pre každú jednotku

Náklady: Transformátory: Can\$ 1.50 až \$2.50 /kg

Transform. oleje: Can\$ 0.50 až \$1.50 /kg závisí na koncentrácii PCB a prímiesiach

Popis: a) Process môže spracovávať kontaminované elektrické zariadenia ako transformátory, prerušovače a elektromagnety umožňujú obnovu kovového obsahu.

b) Technológia používa rozpúšťadlo v uzavretom okruhu na extrakciu PCB z komponentov. Účinnosť dekontaminácie závisí na fázových zmenách, ktoré sa na rozpúšťadlo aplikujú počas procesu. Toto umožňuje hĺbkovú penetráciu rozpúšťadla do škár na komponentoch.

Rozpúšťadlo obsahujúce PCB sa potom spracováva DCR procesom.

c) Proces čistenia transformátorov sa už v používa od roku 1985 a umožňuje vysoké úrovne obnovy kovových súčastí.

d) Oleje sú spracované reagentom na báze sodíka a môžu byť znovu použité v transformátoroch. Proces, ktorý existuje ako mobilná jednotka, spracováva oleje s obsahom PCB pod 5000 ppm.

Nad túto koncentráciu, sa proces stáva menej ekonomickým.

e) Uvedené ceny nezahrňujú náklady na spaľovanie zvyšných poréznych materiálov, ako drevo a papier.

Komentár: Len dekontaminácia, chýbajú podrobnosti o likvidácii.

21. Shanks (Spojené Kráľovstvo)

Názov: Shanks Chemical Services

Technológia: Tepelné spracovanie určitých častí zariadenia prednostne pred obnovou kovov; spaľovanie všetkých ostatných materiálov

Použitie: Transformátory; oleje a kondenzátory sa likvidujú vo vysokoteplotných spaľovniach

Dostupnosť: Jedna spaľovňa v Spojenom Kráľovstve

Kapacity: Celková kapacita všetkých spálených materiálov: 30,000 t/rok

Náklady: Transform. oleje: GB£ 600 /t (okolo \$ 0.95 /kg)

Transformátory: GB£ 650 /t (okolo \$ 1.03 /kg)

Kondenzátory: GB£ 550 /t (okolo \$ 0.87 /kg)

Odpad. oleje: GB£ 400 /t (okolo \$ 0.63 /kg)

Popis: Technológia zahŕňa prednostné spracovanie elektrických zariadení

pred spaľovaním. Toto prednostné spracovanie (praženie) umožňuje dekontamináciu určitých častí transformátora (vinutia) a kondenzátora (jadrá), a obnovu kovov na opätovné použitie. Zvyšné časti sa spália, tak ako aj olej z elektrického zariadenia.

Technológia sa klasifikuje ako recyklácia v prípade transformátorov.

Komentár: Technológia je síce lacná, ale spaľovanie nemá perspektívu do budúcnosti. Navyše je určená len pre elektrické zariadenia.

22. Shinko Pantec (Japonsko)

Názov: Shinko Pantec Co. Ltd

Technológia: Rozpúšťadlová dekontaminácia transformátorov a kondenzátorov

Chemická reakcia dechlorácie olejov sodíkovou disperziou

Použitie: electrické zariadenia a odpadné oleje

Dostupnosť: Jedna továreň v Japonsku

Kapacity: 1 tona čistého PCB/rok

Náklady: Závisí od koncentrácií a prímiesí v oleji

Popis: a) Transformátory a kondenzátory sa spracovávajú rozpúšťadlom, rozoberú sa, a potom sa znova čistia rozpúšťadlom. Proces musí byť efektívnejší ako podobné procesy prevádzkované mimo Japonska, z dôvodu prísnej Japonskej legislatívy.

b) Oleje sa spracovávajú v reaktor so špeciálne vyrobenou sodíkovou disperziou, plus iniciátor, na dosiahnutie vysokého stupňa reakcie.

V prípade vysokých koncentrácií PCB sa pridáva "moderátor" na zabránenie tvorby polymerizačných produktov obsahujúcich chlór, vytvorených z chlórovaných druhov.

c) Tieto dve technológie sa aplikovali na dosiahnutie prísnych Japonských noriem pre dekontamináciu PCB. Tieto prísnejšie normy znamenajú, že technológie vyvinuté mimo Japonska musia byť prispôbené, aby rešpektovali tieto normy. Štandardy zahŕňujú nielen zvyškové úrovne PCB v tuhých látkach, ale aj zvyškové úrovne PCB na povrchu kovových súčiastkach transformátora, ktoré boli dekontaminované (úroveň 0.1µg PCB/100 cm² kovového povrchu je navrhnutá v Japonsku).

d) Japonské smernice sú tiež prísne pre odpadné toky vytvorené sodíkovými procesmi a technológia Shinko Pantec zahrňuje bio-spracujúcu jednotku, pre odpadné kvapaliny na zneškodňovanie týchto odpadov.

e) Proces Shinko Pantec je v pozornosti krajín, ako je Japonsko, ktoré nepoužívajú spaľovacie zariadenia na zneškodňovanie chlórovaných nebezpečných odpadov. PCB koncentráty získané z transformátorovej a kondenzátorovej dekontaminácie musia byť v týchto prípadoch zneškodnené chemickými metódami, ktoré technológia Shinko Pantec umožňuje.

Komentár: Technológia vyzerá vhodne ale nie sú k nej informácie o metódach likvidácie PCB.

23. TASSCO (Kanada)

Názov: TASSCO

Technológia: Odstránenie chlóru z PCB kovovým sodíkom v mobilných jednotkách

Použitie: elektrické oleje, retrofilling

Dostupnosť: Jedna jednotka v Kanade

Kapacity: n/a

Náklady: Transform. oleje: náklady závisia na špecifikáciách spracovaného oleja a želanaj úrovni zvyškového PCB.

Popis: PCB sú dechlórované za vzniku sodnej soli s výtlačkom čistého oleja so zvyškovým obsahom pod 2 ppm PCB. Sodíkový reagent si pripravuje TASSCO a dodáva sa klientom ako disperzia.

Mobilná jednotka môže byť aplikovaná aj na transform. oleje v sudoch aj na retrofilling transformátorov. V druhom prípade sa transformátorové oleje testujú po 90 dňoch na zistenie nových úrovni PCB. V retrofillingu je bežné, že PCB difunduje z poréznych materiálov vo vnútri transformátora (najmä drevo), čo vedie k malému zvýšeniu obsahu PCB v oleji. Ak je výsledkom obsah prevyšujúci 50 ppm, retrofillingová procedúra sa opakuje.

Hraničná hodnota počiatočného obsahu PCB pre spracovávanie transformátorov je 15,000 ppm.

Komentár: Javí sa ako dobrá technológia, ale je tu istý nedostatok informácií a navyše tu nie je možnosť remediácie pôdy.

24. Tredi (Kanada, Francúzsko)

Názov: Tredi

Technológia: Dekontaminácia zariadení za použitia nehorľavého rozpúšťadla, s obnovou kovov; tiež dekontaminácia zariadení s opätovným použitím.

Technológia sa využíva v spojení s vysokoteplotnou spaľovňou.

Použitie: Transformátory a možno kondenzátory

Dostupnosť: Dve jednotky vo Francúzsku, jedna v Kanade, jedna na Taiwane a ďalšie sa plánujú. Dekontaminačná jednotka pozostáva z viacerých reaktorov rôznych veľkostí.

Kapacity: Kapacity Francúzskych tovární: 12,000 t/rok a 2,000 t/rok

Náklady: Neznáme

Popis: a) Transformátory sú vyprázdnené od PCB odsávaním a jadrové prvky sú oddelené od schránok. Transformátory sa potom prevrátia dnom nahor a spracovávajú sa rozpúšťadlom (napr. perchlóretylén) v autoklávach. Doba spracovania sa mení podľa charakteru súčiastky, vinutia potrebujú oveľa dlhší čas než tuhé kovy.

Proces obsahuje periódy striedania teplôt a tlakov. Rozpúšťadlo sa regeneruje destiláciou a znovu sa použije.

b) Čisté kovy sa recyklujú. Koncentrát PCB v rozpúšťadle sa spaľuje pri vysokej teplote. Plynný HCl sa získava zo systému na čistenie plynov.

Komentár: Táto technológia len neúplne rieši problém likvidácie PCB a navyše nie sú dostupné informácie o nákladoch.

25. BCD International (Austrália/Nový Zéland, Mexiko, Japonsko, Španielsko, Rakúsko, Česká Republika, USA a Guam)

Sociálny a Environmentálny Dopad

Procesy firmy BCD na spracovanie tuhých látok aj kvapalín boli odsúhlasené obomi regulátormi, verejnosťou a Greenpeace v nasledujúcich krajinách, kde boli inštalované: Austrália/Nový Zéland, Mexiko, Japonsko, Španielsko, Rakúsko, Česká Republika, USA a Guam.

V Spojených štátoch, Občiansky akčný výbor z okresu Warren, Severná Carolina, po ôsmich rokoch zvažovania rôznych procesov na spracovanie nebezpečných odpadov kvôli vyčisteniu Warrenskej skládky PCB, si zvolili proces BCD pre tento typ remediácie v ich štáte. V roku 1999 štát Severná Carolina rozhodol, že len BCD môže byť použité na ošetrovanie kontaminácie halogenovaných materiálov v štáte Severná Carolina a ďalej, takéto odpady by nemali byť vyvážené zo štátu Severná Carolina.

Riziká zamorenia počas spracovania

Riziká zamorenia sú minimálne, lebo spracovávaný materiál sa naloží do reaktora, systému spracovania kvapalín alebo tuhých látok, a teda za akýkoľvek čas len malé množstvo akútne nebezpečného materiálu, napr. PCB, sa nachádza v spracovávacom systéme. Doba pobytu v sprac. systéme je veľmi krátka, lebo likvidačné účinnosti sú veľmi vysoké. Monitorovacie zariadenia a prídavné zariadenia na čistenie kvapalín a plynov ešte minimalizujú riziká zamorenia.

Úroveň emisií po spracovaní

PCB obsahujúce pôdy a oleje sa v USA rutinne spracovávajú na menej ako 2ppm PCB, v Japonsku je to menej ako 2ppm PCB. Pôdy a sedimenty sa môžu vrátiť na miesto odkiaľ boli odobraté. Oleje sa môžu bezpečne zneškodniť.

Ďalšie aspekty

Všetky továrne v každej časti sveta zamestnávajú personál skúsený v environmentálnej remediácii skládok nebezpečného odpadu používajúc procesy BCD. Prevádzkové parametre týchto zariadení sa menia podľa zákonov krajiny, v ktorej sú prevádzkované. Všetky environmentálne kritériá sa držia nariadení lokálnych, regionálnych a federálnych vlád v krajinách, kde sa BCD procesy aplikujú. Prevádzka BCD zariadení nie je pracovne náročná. Na typický, veľkokapacitný kvapaliny-spracujúci systém s 2500 galónovou kapacitou sa zamestnávajú traja operátori pre monitoring spracovania a údržbu. Pre veľkokapacitné

spracovanie tuhých látok je treba taký istý personál. Napriek tomu pri spracovaní tuhých látok, treba aj pracovníkov na obsluhu nákladných aut a bagrov. Ďalej je tam ešte analytický a bezpečnostný personál pri oboch typoch spracovaní.

Výhody

- **Bezpečnosť:** Proces je environmentálne bezpečný. Spaľovne, ak nie sú správne používané, môžu vypúšťať jedovaté nekompletné produkty spaľovania do ovzdušia, ktoré predstavujú reálne ohrozenie verejného zdravia. Taktiež, odpady sa musia transportovať do spaľovní, čo ešte zvyšuje riziko zamorenia únikmi, výtokmi, a emisiami jedov. Pri použití BCD procesov nevznikajú žiadne jedovaté medziprodukty pri použití BCD procesov.
- **Efektívnosť:** Proces je veľmi efektívny. Dosahuje sa úplné zneškodnenie (99.9999%) chlorovaných alebo nechlorovaných materiálov.
- **Rýchla likvidácia:** Likvidácia sa dosahuje do 15 až 90 minút, v závislosti na spracovávanom materiále a jeho zložení.
- **Flexibilita:** BCD proces je mobilná technológia a likvidácia nežiadúcich chemikálií sa dá dosiahnuť zariadením, ktoré sa môže presúvať zo skládky na skládku. Mobilný systém BCD, ktorý sa používa na skládkach znižuje potrebu transportu nebezpečných materiálov verejnými komunikáciami a obývanými oblasťami a tým aj riziko pre verejnosť. Toto eliminuje balenie a prepravu nebezpečných materiálov a tým náklady spojené s týmito činnosťami.

Proces sa tiež môže použiť na fixnom alebo stacionárnom zariadení ak je to potrebné.

Overená technológia: V roku 1993 BCD proces vyvinutý v USA bol licencovaný dvom spoločnostiam v Austrálii. V roku 1994 Austrálske Environmentálne Úrady schválili použitie tohoto chemického procesu na likvidáciu toxických a nebezpečných chemikálií v krajine. Odvtedy bol proces BCD licencovaný na použitie v Španielsku, Japonsku, Novom Zélande a Mexiku. Taktiež, v roku 1997 použila U.S. Navy proces BCD na spracovanie 10000 ton PCB-kontaminovanej pôdy v Guame.

- **Multifunkčnosť:** Táto technológia umožňuje likvidáciu toxických chemikálií, ako PCB, chlórované dioxíny, insekticídy a pesticídy v pôde, usadeninách, kaloch a kvapalinách. Technológia BCD bola nezávisle ocenená dvomi rôznymi poradenskými firmami zároveň s niekoľkými ďalšími technológiami - Eco Logic, Rotary Kiln, Plasmox, a Fluid Bed – na spracovanie rôznych kontaminovaných materiálov vrátane kameňov, piesku, pôdy, čistého PCP, nemocničného odpadu, kalov, oleja, dreva a kvapalín. Technológie boli ocenené pre ich schopnosť likvidácie pentachlórofenolu, dioxínov, a iných organochlórovaných odpadov. BCD technológia sa umiestnila na prvom, či druhom mieste ako preferovaná technológia vo všetkých kategóriách.

Dopady

Technické a environmentálne dopady technológie

BCD procesy sú jedinečné v tom, že sú jediné mobilne-stacionárne chemické procesy pracujúce pri miernych teplotách pri nízkych tlakoch a môžu zlikvidovať toxické a nebezpečné materiály v koncentrácii až do 100% na skládke, nákladovo-efektívnym a environmentálne prijateľným spôsobom. Celkové náklady sa predpokladajú o 50% menšie ako sú náklady na spaľovanie týchto nebezpečných materiálov, vrátane PCB. Mobilnými BCD továrňami/systémami sa ďalší ekonomický dopad realizuje elimináciou nákladov na prepravu.

Sociálne a environmentálne dopady

Verejnosť sa naďalej bráni používaniu spaľovania hlavne na likvidáciu halogenovaných materiálov. Únik toxických emisií zo spracovávacích procesov, ako napr. spaľovanie, má negatívne sociálne a environmentálne dopady. Dioxíny uvoľnené zo spaľovania chlórovaných materiálov majú negatívny dopad na zdravie verejnosti a zvyšujú riziko výskytu rakoviny. Procesy BCD tieto problémy a záležitosti vylučujú.

Odhad nákladov

Všetky náklady sú približné a vyjadrené v US dolároch (v r. 2001).

Náklady na technológiu

Licenčné poplatky sa rôznia v závislosti od druhu licencie, pokrytého územia a rozsahu plánovaných aplikácií technológie.

Poplatky za používanie sa pohybujú medzi 5% až 10% celkových príjmov/obratu.

Kapitálne náklady

Náklady na 2500 galónový kvapalinový BCD reaktorový systém sa pohybuje od \$800,000 do \$1,400,000, v závislosti od návrhu a konfigurácie systému na mobilné alebo stabilné použitie.

Prevádzkové náklady

Proces BCD je lacný vďaka nízkej prevádzkovej teplote a nízkej cene potrebných chemikálií. Celkové prevádzkové náklady zahŕňajú faktory práce, sociálne aspekty, náklady na chemikálie a energiu a iné ďalšie prvky. Bližšie navrhované prevádzkové náklady sa môžu vyžadovať pre špecifické situácie. Predpokladajúc spracovanie 5 ton materiálu denne po dobu sto dní a cenu továrne \$875,000, boli navrhnuté nasledujúce prevádzkové náklady:

Koncentrácia:	10%	50%	100%
Kapitálne náklady	\$350 za tonu	\$350 za tonu	\$350 za tonu
Prevádzkové náklady	\$728 za tonu	\$1,192 za tonu	\$1,772 za tonu

Popis BCD

BCD Group, Inc. začala licencovať svoje procesy súkromným environmentálnym spoločnostiam v roku 1993. Aplikácie technológie BCD siahajú od spracovania kvapalných po tuhé látky kontaminované širokým spektrom kontaminátov počínajúc čistými PCB kvapalinami Askarel a Aroclor a končiac izolačnými tekutinami s obsahom PCB ako možno nájsť v transformátoroch, kondenzátoroch a iných zdrojoch. Iné polutanty komerčne spracovávané BCD procesmi zahŕňajú Lindane, organochlórové pesticídy, PCP, a samozrejme aj chlórufurány a dioxíny, ktoré sa nachádzajú v drevných odpadoch a pôdach. Do budúca sa uvažuje o využití technológie BCD na demilitarizáciu chemických zbraní a energetických zariadení.

Typ technológie

V typickej aplikácii BCD na spracovanie čistého alebo vysoko koncentrovaného kvapalného PCB (Askarel alebo Aroclor), PCB materiál sa vsádzkuje do vyhriateho reaktora obsahujúceho ropný olej, hydroxid sodný a vhodný BCD katalyzátor. Všetko prebieha v dusíkovej atmosfére, aby sa zabránilo sekundárnej tvorbe dioxínov. Reakcia je okamžitá, rýchla, schopná spracovať odpad na konečnú koncentráciu zvyškov PCB < 0.2-PPM.

Na spracovanie PCB kontaminovanej pôdy alebo usadenín sa materiál zmiešava v BCD procese s tuhým katalyzátorom a nakladá sa do vyhriatej Nepriamej Tepelnej Desorpčnej jednotky (Indirect Thermal Desorption (ITD) unit) vo vsádzkovom alebo kontinuálnom cykle. V závislosti od koncentrácie PCB v materiále, málo alebo žiadne PCB sa zhromaždí vo výslednom ITD kondenzáte. Ak je koncentrácia PCB v materiále vysoká a rozklad PCB nie je kompletný, tak sa výsledný kondenzát ďalej spracováva v kvapalinovom BCD reaktore. Pri spracovaní pôdy sa bežne dosahujú zvyškové koncentrácie PCB < 2-PPM.

BCD procesy sú triedou reakcií, kde sa halogén odstráni z „terčovej“ zlúčeniny za vzniku halogenidov alkalických solí, ako NaCl. Pôvodná molekula PCB sa premení na uhlíkový materiál. Tento produkt neobsahuje organochlórové zlúčeniny. Ostatné produkty reakcie zahŕňajú vodu a malé množstvá krakovaných uhľovodíkov. Spracovaný olej je znovu použiteľný. Výsledná soľ/voda sa môže odfiltrovať na uhlí a recyklovať, či likvidovať. Katalyzátory sú veľmi lacné a používajú sa v malých množstvách, od 0.1% do 5% v závislosti od hmotnosti reaktantov.

Tieto BCD reakcie sú radikálového a/alebo iónové charakteru, s katalytickou hydrogenáciou.

Kvapaliny – Vysoká koncentrácia

Kvapalina obsahujúca 1% až 100% PCB vstupuje do vsádzkového reaktora obsahujúceho uhľovodíkový olej, hydroxid sodný a katalyzátor. Produkty sú uhľíkový zvyšok, recyklovaný uhľovodíkový olej a slaná voda.

Kvapaliny - Nízka koncentrácia

Kvapalina obsahujúca menej ako 1% PCB vstupuje do kontinuálneho alebo vsádzkového reaktora. Produkty sú uhľíkový zvyšok, vyčistený olej a slaná voda.

Tuhé látky

Tuhé látky obsahujúce PCB a činidlo sa púšťajú cez vsádzkový alebo kontinuálny „tuhý“ reaktor používajúci tepelnú desorpciu. Produkty sú vyčistená tuhá látka a desorbované PCB, ktoré sa spracujú v kvapalinovom reaktore do úplného rozkladu.

Predspracovanie PCB

Pôdy/Tuhé látky/Usadeniny

Na spracovanie týchto materiálov sa používa osievanie, na odstránenie kameňov a podobných veľkých nečistôt, >2 cm (úlomkov). Iné anorganické a organické látky obsiahnuté v materiále sa môžu tiež naložiť aj s ostatným odpadom ak majú vyhovujúce rozmery. To sa dosiahne sekaním nadrozmerných materiálov. Pri usadeninách je prednostné odvodnenie.

Kvapaliny

Kvapalinový reaktor sa tiež môže použiť na spracovanie niektorých tuhých látok, ako papier, drevo a iné organické látky. Jediným predspracovaním je redukcia veľkosti častíc pre efektívne spracovanie.

Schopnosti procesu

Tuhé látky

Termálna Desorpčná jednotka je konštruovaná pre široké použitie tuhých odpadov. Malé kontinuálne BCD jednotky na tuhé látky sú od 100 kg/hod do 1 t/hod. Stredne veľké sú schopné spracovať 5 t/hod, veľké až 20 t/hod. Tieto jednotky bežne pracujú 24 hodín denne, 7 dní v týždni až kým nie je všetko spracované. Pri veľkých množstvách sa bežne používajú dve jednotky naraz. Vsádzkové tuhé procesory sa tiež používajú na malé remedičné práce. Tieto jednotky bežne spracujú 1 až 5 ton materiálu na jednu vsádzku a spracujú dve až štyri várky denne.

Kvapaliny

Najmenší je kontinuálny BCD reaktor na remediáciu transformátorových alebo iných málo znečistených kvapalín <100 PPM PCB. (EBARA Corp., Japan)

Ďalšie kvapalinové systémy sú v rozsahu 200-500 galónov. Tieto jednotky sú dimenzované na 1000 až 2500 galónov. Tieto sú vhodné pre spracovanie desorbovaného kondenzátu z tuhých látok, aj bežných kvapalín.

Komerčné veľké jednotky sú dimenzované na 1000 až 2500 galónov.

Prevádzkové parametre sa menia v závislosti od veľkosti, ohrevu/chladenia a iných charakteristík. Prvotné zohriatie malej jednotky trvá 2 až 4 hodiny. Reakčné časy sú bežne 10 minút až 1 alebo 2 hodín v závislosti od koncentrácie a teploty. Vo veľkom vsádzkovom reaktore je doba reakcie rádovo v minútach. To znamená zlikvidovanie 100 000 až 350 000 PPM PCB za 60 až 90 minút.

Spracovanie PCB

Rôzne BCD procesy môžu spracovať všetky materiály s obsahom čistého PCB. Pilotné a celoprevádzkové zneškodnenie PCB bolo použité pre: Askarel (85% PCB, 15% trichlorobenzény), Aroclory (100% PCB), transformátorové tekutiny (50-300,000 PPM PCB), iné tekutiny (<50 PPM PCB), pôdy a sedimenty (50-10,000 PPM PCB), kontaminované aktívne uhlie (100-5,000 PPM PCB), kontaminované Tyvek ochranné odevy, rukavice, handry... (10-250 PPM PCB), kontaminované transformátorové a kondenzátorové súčiastky ako nasekané drevo, papier, kovy (50-300,000 PPM PCB), a iné kontaminované materiály z rôznych zdrojov ako protihlukové izolácie z lodí a ponoriek.

Účinky procesu

Účinky sú vo význame *DE (Destruction Efficiency, účinnosť deštrukcie berie do úvahy odpadné plyny, kvapalné a tuhé zvyšky)*; *DRE (Destruction Removal Efficiency, účinnosť odstránenia deštrukciou berie do úvahy odstránenie z komínových plynov)*.

DRE pri tuhých látkach dosahuje alebo presahuje (>99.9999%).

DE v kvapalinovom spracovaní >99.99% v závislosti na počiatočných koncentráciách PCB do reaktora. Dosahuje celkové zvyškové PCB <0.2 PPM celkového PCB v spracovaných olejoch.

Spracovanie Non-PCB

Bola odskúšaná laboratórna i prevádzková detoxikácia mnohých materiálov. Tieto materiály zahŕňajú premenu lindanu (hexachlórkyklohexán) až 1,2,4 trichlorobenzén (80-90% výťažok), ďalej spracovanie pôd zamorených s PCB, tak ako aj pôd kontaminovaných cyklickými alifatickými pesticídmi, ako dieldrin, aldrin, endrin, heptachlor, a iné. V Austrálii sa BCD procesy používali na likvidáciu odpadného hexachlórbenzénu.

Zoznam materiálov spracovaných rôznymi BCD procesmi obsahuje: dieldrin, aldrin, heptachór a epoxid, endrin, pentachlórphenol, hexachlorcyklohexán, hexachlorbenzén, DDT, DDE, etylén dibromid a dichlorid, chlorid uhličitý, polychlórované trifenyle, polybromované bifenyly, freóny, a iné halogenované alifáty, aromáty a cyklické alifáty.

Ďalej BCD Group vyvíja aplikácie bezpečného, nízkoteplotného spracovania výbušnín ako TNT, RDX, HDX a čierny strelný prach.

Možné alternatívy

BCD technológie sú veľmi flexibilné. Procesy sa môžu navrhovať a kombinovať s inými schémami na zneškodnenie toxických a nebezpečných materiálov. Upravené BCD procesy sa môžu navrhnuť tak, aby spracovávali materiály zo systémov čistenia vôd, polutanty zachytené na aktívnom uhlí a toxické materiály vzniknuté pri priemyselných procesoch.

PRÍLOHY

PCB Test - Výsledky

Kvapalné PCB

BCD Group, Inc.

PCB výsledky spracovania BCD
200,00 pm Aroclor 1242

Skupina kongenéro PCB	TEST RUN BCD Reakcia		
	Namerané koncentrácie v PPM (mg/ml)		
	ČAS=0	ČAS =30 Minút	ČAS =60 Minút
Mono-PCB	2314	ND(0.10)	ND(0.10)
Di-PCB	48229	ND(0.10)	ND(0.10)
Tri-PCB	115341	ND(0.20)	ND(0.20)
Tetra-PCB	30268	ND(0.25)	ND(0.25)
Penta-PCB	3833	ND(0.25)	ND(0.25)
Hexa-PCB	ND(0.25)	ND(0.25)	ND(0.25)
Hepta-PCB	ND(0.30)	ND(0.30)	ND(0.30)

Poznámka: ND = nedetekovateľné MDQ v zátvorkách

BCD Group, Inc.

PCB výsledky spracovania BCD
200,000 ppm ASKAREL 1242 (80%)
v LW-110 pri 335°C

Skupina kongenéro PCB	Aroclor 1242 Štandard	TEST RUN BCD Reakcia			
		Namerané koncentrácie v PPM (mg/ml)			
		ČAS =0	ČAS =30 Minút	ČAS =60 Minút	ČAS =90 Minút
Mono-PCB	33	245	ND(0.10)	ND(0.10)	ND(0.10)
Di-PCB	629	1776	ND(0.10)	ND(0.10)	ND(0.10)
Tri-PCB	903	2411	ND(0.15)	ND(0.15)	ND(0.15)
Tetra-PCB	298	374	ND(0.20)	ND(0.20)	ND(0.20)
Penta-PCB	46	137	ND(0.20)	ND(0.20)	ND(0.20)
Hexa-PCB	1	ND(0.20)	ND(0.20)	ND(0.20)	ND(0.20)
Hepta-PCB	ND(0.20)	ND(0.20)	ND(0.20)	ND(0.20)	ND(0.20)

* Aroclor Štandard 1242 @ 1,910 ppm

** Celkom 200,000 ppm(40 gm/200 ml) PCB ASKARELu 1248(80%) bolo dodané do predhriateho reaktora (305-320°C) počas dvanástich minút. Po tomto čase bola odobraná vzorka 0.

Poznámka: ND = nedetekovateľné MDQ v zátvorkách

BCD Group, Inc.

PCB výsledky spracovania BCD
Spracovanie 300,000 ppm Aroclor 1242

TEST RUN
BCD Reakcia

Namerané koncentrácie v PPM (mg/ml)

Skupina kongenéro PCB	ČAS=0 (T=305°C)	ČAS =15 Minút (T=317°C)	ČAS =30 Minút (T=325°C)	ČAS =60 Minút (T=330°C)	ČAS =90 Minút (T=335°C)
Mono-PCB	1713	990	724	14	ND(0.10)
Di-PCB	51627	16184	7131	ND(0.20)	ND(0.20)
Tri-PCB	198616	30683	8520	ND(0.35)	ND(0.35)
Tetra-PCB	42249	6797	1466	ND(0.80)	ND(0.80)
Penta-PCB	4579	904	1	ND(0.50)	ND(0.50)
Hexa-PCB	80	ND(0.20)	ND(0.20)	ND(0.20)	ND(0.20)
Hepta-PCB	ND(0.50)	ND(0.50)	ND(0.50)	ND(0.50)	ND(0.50)

Poznámka: ND = nedetekovateľné MDQ v zátvorkách

* Celkom 300,000 ppm PCB Aroclor-u 1242 bolo dodaných do reaktora v čase=0.

BCD Group, Inc.

PCB výsledky spracovania 100,000 ppm Aroclor-u 1248

TEST RUN

Namerané koncentrácie v PPM (mg/ml)

Skupina kongenéro PCB	ČAS =0	ČAS =30 Minutes	ČAS=60 Minutes
Mono-PCB	62.1	12.1	ND(0.03)
Di-PCB	843.7	ND(0.10)	ND(0.10)
Tri-PCB	17721.1	ND(0.50)	ND(0.50)
Tetra-PCB	62486.4	ND(0.80)	ND(0.80)
Penta-PCB	18300.9	ND(0.50)	ND(0.50)
Hexa-PCB	500.3	ND(0.20)	ND(0.20)
Hepta-PCB	70.3	ND(0.50)	ND(0.50)
Octa-PCB	ND(0.50)	ND(0.50)	ND(0.50)

Poznámka: ND = nedetekovateľné MDQ v zátvorkách

Ďalšia poznámka: 90 a 120 minútové vzorky, ktoré tu nie sú uvedené taktiež neobsahovali detekovateľné kongenéry PCB, t.j. všetky ND boli pri zodpovedajúcich hladinách.

BCD Group, Inc.
BCD výsledky spracovania
100,000 ppm Aroclor-u 1254
pri 335°C

TEST RUN

BCD Reakcia

Skupina kongenerov PCB	Namerané koncentrácie v PPM (mg/ml)				
	ČAS=0	ČAS =15 Minut	ČAS =30 Minut	ČAS =45 Minut	* ČAS =90 Minut
Mono-PCB	5	ND(0.01) **	ND(0.01)	ND(0.01)	ND(0.01)
Di-PCB	8	ND(0.02)	ND(0.02)	ND(0.02)	ND(0.02)
Tri-PCB	12	ND(0.02)	ND(0.02)	ND(0.02)	ND(0.02)
Tetra-PCB	5750	ND(0.05)	ND(0.05)	ND(0.05)	ND(0.05)
Penta-PCB	32507	ND(0.08)	ND(0.08)	ND(0.08)	ND(0.08)
Hexa-PCB	60806	ND(0.07)	ND(0.07)	ND(0.07)	ND(0.07)
Hepta-PCB	870	ND(0.10)	ND(0.10)	ND(0.10)	ND(0.10)
Octa-PCB	41	ND(0.10)	ND(0.10)	ND(0.10)	ND(0.10)
Nona-PCB	NP				
Decs-PCB	NP				

* Okamžite, keď táto vzorka dosiahla bod kondenzácie (<15% reaktorového objemu), bola znova vrátená do reaktora

** Čísla v zátvorkách uvádzajú najnižšiu detekovateľnú koncentráciu v PPM, každého kongenéra v každej skupine

Poznámka: ND = nedetekovateľné MDQ v zátvorkách; NP = neprítomné v Aroclore použitom pri tomto teste.

Pôdne PCB

BCD Výsledky pôdnych testov

Výsledky spracovania kontaminovanej pôdy z Warren Country PCB Landfill, North Carolina

RUN #1	Kondenzované tuhé látky	Kondenzát vzorky	Tuhé látky vo vzorke
	1,898,690 ng (100%)	119,470 ng (6.29%)	ND (0%)
RUN #2	1,898,690 ng (100%)	103,370 ng (5.44%)	ND (0%)

BCD Group, Inc.

RUN #1
PCB výsledky vo Warren Country, ND vzorka

Mono-PCB	ND(12)	ND(12)	5134
Di-PCB	179	ND(36)	11104
Tri-PCB	1588	ND(31)	19676
Tetra-PCB	18850	ND(66)	13913
Penta-PCB	99000	ND(84)	38466
Hexa-PCB	270588	ND(78)	80147
Hepta-PCB	207955	ND(45)	16174
Octa-PCB	50499	ND(187)	2911
Nona-PCB	3314	ND(71)	73
Deca-PCB	ND(250)	ND(145)	ND(145)

9. Záver

Táto časť štúdie je zameraná na zhodnotenie komerčne „dostupných“ technológií spracovania a zneškodnenia polychlórovaných bifenylov, prípadne iných perzistentných organických polutantov. Vyhodnotením dostupných údajov bol zostavený prehľad takýchto technológií s ich charakterizáciou. Porovnaním rôznych aspektov týchto technológií, ako napríklad: náklady a ekonomická dostupnosť, bezpečnosť prevádzky, nároky na obsluhu a personál, flexibilita a možnosť modifikácií a pod. možno konštatovať, že pre riešenie problému zneškodňovania PCB v Slovenskej republike sú najvhodnejšie dve technológie, a to technológia GPCR firmy Eco Logic International a technológia BCD Group International.

Dôvodom sú nasledujúce skutočnosti: BCD má preukázateľné výsledky účinnosti technológie a spracovala viac ako stotisíc ton pôdy, v prípade GPCR takéto referencie zatiaľ nie sú známe; GPCR má len niekoľko malých projektov a jeden malý sanačný projekt v Austrálii, avšak BCD má mnoho dobre fungujúcich prevádzok v rôznych krajinách sveta; technológia BCD sa javí ako lacnejšia a bezpečnejšia než GPCR, pretože tu nie je riziko explózie vodíka a používaný sodík je relatívne lacný a bezpečný; navyše technológia GPCR je aj podľa UNEP stále v pilotnom štádiu a nedokázala adekvátne preukázať schopnosť dekontaminácie pôdy.

Podľa schopnosti spracovávať širokú paletu odpadov s premenlivými zložkami a minimálnou požiadavkou na predúpravu a charakterizáciu majú tieto dve technológie porovnateľné vlastnosti, pričom obe sú vhodné na spracovávanie akýchkoľvek materiálov a v akejkoľvek forme znečistenia, s rozdielom, že technológia GPCR nie je preukázateľne schopná prevádzky bez prídavného technologického zariadenia dekontaminácie pôd, čo je veľkou nevýhodou. Čo sa týka porovnania sekundárnych tokov odpadov a pôvodných odpadových tokov a obsahu toxických reakčných vedľajších produktov, z reaktora GPCR vychádza produktový plyn s obsahom CO, H₂, CH₄ a ľahkých uhľovodíkov, ktorý sa ďalej využíva ako palivo a separovaná HCl sa uskladní. Z reaktora BCD vychádza uhľovodíkový olej bez obsahu kontaminantov a slaná voda, čiže v oboch prípadoch ide o podstatné zníženie objemových tokov odpadov, pričom čo do objemu je praktickejší stlačiteľný plynný odpad z technológie GPCR. Čo sa týka mineralizácie organických kontaminantov, vzhľadom na následné spaľovanie odpadného plynu z GPCR nie je úplná mineralizácia nevyhnutná, v prípade BCD prebieha hlavne dehalogenácia a uhľovodíkové zvyšky predstavujú zriediteľnú masu „uhlíka“ a asfaltu a môže sa spáliť alebo primiešavať do olejov. Sekundárna zmes sa nachádza v plynnom skupenstve len v prípade GPCR, čo sťažuje

podmienky pri uskladnení tejto zmesi. Z ekonomického hľadiska sa javí ako výhodnejšia BCD, lebo použitý sodík nie je drahý, má malé nároky na počet obsluhujúcich osôb, pracuje pri normálnej teplote a tlaku a sú nízke náklady na prepravu spracovaných látok v dôsledku mobility zariadenia. Pri technológii GPCR sú nevyhnutné náklady na ohrev a dopravu látok, vodík tiež treba dovážať. Čo sa týka bezpečnosti, v prípade GPCR je značné riziko explózie pri úniku vodíka mimo zariadenia, v prípade BCD je riziko minimálne.

10. Literatúra

1. www.eco-logic-intl.com
2. www.powertechlabs.com
3. www.bcdinternational.com
4. www.commodore.com
5. www.ga.com/atg/aps/scwo.html
6. www.cerox.com
7. www.tribochem.com

5. BIODEGRADÁCIA A BIOREMEDIÁCIA POLYCHLÓROVANÝCH BIFENYLOV(PCB)

Obsah

A. Charakteristika PCB, metódy štúdia biodegradácie a biologické postupy znižovania ich koncentrácie

1. Charakteristika PCB

1.1 Chemická štruktúra a názvoslovie

1.2 Fyzikálnochemické vlastnosti

1.3 Toxické vlastnosti

1.4 Environmentálna distribúcia

1.5 Produkcia

2. Mikrobiálna degradácia PCB

2.1 Metabolické dráhy degradácie PCB

2.2 Atropoizoméria

2.3 Genetické aspekty degradácie

3. Možnosti zvyšovania účinnosti degradácie PCB

3.1 Biotické metódy

3.1.1 Prídavok induktorov

3.2 Abiotické metódy

3.2.1 Chemická dechlorácia

3.2.2 Chemická oxidácia

4. Štruktúrna podmienenosť mikrobiálnej degradácie

5. Degradčné schopnosti mikroorganizmov

5.1 Testovanie zbierkových kmeňov

5.2 Testovanie izolátov

6. Prchavosť PCB

6.1 Monitorovanie a kinetika odparu

7. Hydrofóbnosť PCB

7.1 Modelový systém 1-oktanol/voda

7.2 Rozdeľovacie koeficienty

8. Biosorpcia PCB

9. Vplyv chlórbenzoátov

10. Opis simultánných procesov odparu, biosorpcie a biodegradácie PCB v bakteriálnej suspenzii

10.1 Model distribúcie PCB v suspenzii aktívnej biomasy

10.2 Aplikácia modelu na stanovenie rýchlosti degradácie

10.3 Vzťah medzi štruktúrou a biodegradabilitou kongenéro PCB

B. Technológie na znižovanie koncentrácie PCB na základe biologických Remediačných postupov

11. Využitie mikrobiálnej degradácie v bioremediačných technológiách

11.1 Bioremediácia a bioremediačné technológie

11.1.1 Bioventing, biosparging, bioslurping

11.1.2 Bioremediácia *in situ*

11.1.3 Bioremediácia *ex situ*

11.1.4 Základný bioremediačný postup

11.2 Bioaugmentácia

11.3 Biodegradácia PCB v pôdach

12. Zvyšovanie účinnosti degradácie PCB

12.1 Chemická oxidácia

12.2 Vplyv bifenyly

12.3 Vplyv terpénov

13. Biodegradácia PCB v pôdach

13.1 Bioaugmentácia – inokulácia baktériami

13.2 Stimulácia prirodzených pôdnych mikroorganizmov prídavkom živín

13.2.1 Anaeróbna redukčná dehalogenácia

13.2.2 Ligninolitické podmienky

14. Bioremediácia PCB

15. Záver

16. Literatúra

BIODEGRADÁCIA A BIOREMEDIÁCIA POLYCHLÓROVANÝCH BIFENYLOV(PCB)

A. Charakteristika PCB, metódy štúdia biodegradácie a biologické postupy znižovania ich koncentrácie

Polychlórované bifenyly (PCB) patria medzi perzistentné organické polutanty, ktorých prítomnosť bola identifikovaná takmer vo všetkých zložkách globálneho ekosystému. Napriek ukončeniu priemyselnej produkcie v 80-tych rokoch predstavujú v dôsledku nízkej degradability, vysokej toxicity a silnej akumulácie v biologických systémoch stále vážny ekologický problém. Až do objavenia ich toxických účinkov voči organizmom predstavovali tieto inertné zlúčeniny s vysokou termálnou stabilitou, chemickou rezistenciou a vynikajúcimi dielektrickými vlastnosťami komerčne veľmi úspešné produkty. Sú značne stále a nepodliehajú samovoľnému rozpadu pod vplyvom chemických alebo fyzikálnych faktorov (Hutzinger a kol., 1978).

PCB sú po DDT najrozšírejšími chlórovanými aromatickými uhľovodíkmi v životnom prostredí. Väčšinou sú antropogénneho pôvodu, do životného prostredia sa môžu dostávať minoritne aj vulkanickou činnosťou (Karickhoff a kol., 1985). Cesty ich vstupu do životného prostredia sú rozmanité, zahŕňajú skládky, havárie, vyplavovanie z kontaminovaných miest alebo nádrží, ciele aplikácie v priemysle a poľnohospodárstve. Nízka vodná rozpustnosť a vysoká hydrofóbnosť týchto zlúčenín sú príčinou ich akumulácie v životnom prostredí a v článkoch potravinového reťazca. PCB patria medzi potenciálne mutagény a karcinogény (Safe, 1992).

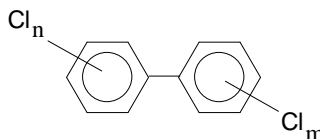
V životnom prostredí môžu chlóraromáty podliehať mikrobiálnej degradácii, ktorá predstavuje jeden z dôležitejších procesov, určujúcich osud organických chemikálií v pôde. Rýchlosť a rozsah biodegradácie závisí predovšetkým od počtu atómov chlóru substituovaných na aromatickom jadre, nakoľko stupeň halogenizácie organickej molekuly a perzistencia v životnom prostredí vykazujú kladnú koreláciu.

1 CHARAKTERISTIKA PCB

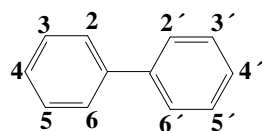
1.1 Chemická štruktúra a názvoslovie

PCB sú substitučné deriváty bifenyly, ktoré vznikajú nahradením jedného až desiatich atómov vodíka atómom chlóru. Majú empirický vzorec $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ ($n = 1$ až 10) a predstavujú skupinu chlór-bifenylových derivátov, ktorá je rozdelená do deviatich izomérnych skupín a dekachlór-bifenyly (obr. 1a). Teoreticky môže vzniknúť až 209 izomérov homológov tzv. kongenéro, navzájom sa líšiacich množstvom a polohou substituovaných atómov chlóru, ale v dôsledku substitučných pravidiel všetky nevznikajú. Na uľahčenie orientácie pri práci s nimi bolo zavedené ich systematické číslovanie. Každému kongeneru je priradené číslo od 1 do 209, pričom prvým kritériom je počet atómov chlóru a druhým poloha atómov chlóru na benzénových jadrách.

Toto pridelené číslo sa označuje ako číslo IUPAC¹ (Ballschmiter a Zell, 1980). Konvencia IUPAC systematizuje číslovanie jednotlivých kongenéro PCB tak, že priraduje index podľa počtu a polohy substituentov pričom uvažuje otáčavosť oboch benzénových kruhov okolo väzby 1-1'. Jadro, ktoré má väčší počet substituentov, má nečiarkované značenie (obr. 1b). Molekulárne vlastnosti PCB determinujú ich fyzikálne a chemické vlastnosti a tým ich správanie sa v environmente, v analytických separáciách a detekcii. Čo sa týka konformácie, dva bifenylové kruhy PCB štruktúry môžu rotovať okolo jednoduchej väzby. Preferovaná je, tak ako u všetkých molekúl, nízkoenergetická konformácia. U PCB je konformácia závislá na stupni substitúcie chlóru, keďže chlór je väčší než vodík a vytvára väčšiu sterickej zábranu pre rotáciu. Veľkosť torzného uhla závisí od prítomnosti a počtu atómov chlórův v *orto*-polohe (Erickson, 1997).



Obr. 1a Všeobecný štruktúrny vzorec PCB ($n = 1$ až 5 , $m = 0$ až 5)



1.2 Fyzikálnochemické vlastnosti

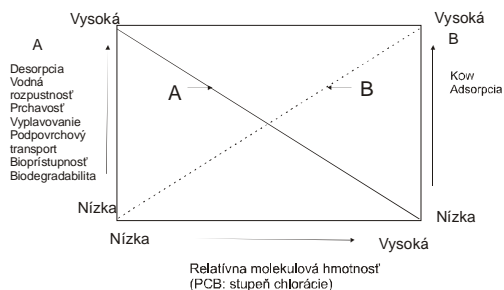
Obr. 1b Číslovanie molekuly bifenyly

Fyzikálnochemické vlastnosti PCB sa menia v závislosti od počtu a pozície atómov chlóru na bifenylovom skelete. Tlak pár, rozpustnosť vo vode a biodegradabilita sa znižujú so zvyšujúcim sa počtom atómov chlóru, kým lipofilita a adsorpčná kapacita majú opačný trend (Loganathan a Kannan, 1994).

Individuálne kongenéry sú pri laboratórnej teplote kryštalické látky bielej farby. Technické zmesi sú olejovité vysokovriace kvapaliny bielej až slabožltej farby. Významnými technologickými vlastnosťami, ktoré podmienili ich použitie, sú nehorľavosť, stálosť, nízky tlak nasýtených pár, dobré mazacie vlastnosti, vysoká dielektrická konštanta a permitivita, nízka vodivosť a vysoký koeficient prenosu tepla. Sú ľahko rozpustné v nepolárnych

¹ IUPAC - International Union for Pure and Applied Chemistry

rozpúšťadlách, olejoch a tukoch. Hydrofóbnosť spôsobuje ich akumuláciu v živých organizmoch a prítomnosť v potravinovom reťazci. Výskum potvrdil ich najväčší výskyt v materskom mlieku (Prachar a kol., 1996). Rozpustnosť PCB vo vode je nízka, kolíše od 3 do 500 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Na izoláciu reziduí PCB sa najčastejšie využíva extrakcia vzorky organickými rozpúšťadlami ako sú petroleter, pentán, hexán, zmes acetón-hexán a chloroform. Detailne sú fyzikálnochemické vlastnosti PCB uvádzané v monografii Ericksona (1997). Vplyv fyzikálno-chemických charakteristík na osud PCB v prostredí názorne vystihuje obr. 2.



Obr. 2 Vplyv fyzikálno-chemických charakteristík PCB na mechanizmus ich environmentálneho osudu (Smith et al., 1999).

1.3 Toxické vlastnosti

Štúdie s jednotlivými kongenérmi PCB naznačujú, že ich toxicita je štruktúrne podmienená (Safe, 1992). Niektoré kongenéry PCB (IUPAC 77, 105, 126 a 169), ktoré sú stéricky podobné štruktúre 2,3,7,8-tetrachlórdibenzodioxínu (TCDD), neobsahujú žiadne *ortho*-substituenty a majú úplne koplanárnu konfiguráciu, sú priamo toxické, keď sú testované ako čisté látky. Monooxygenázový atak na tieto kongenéry v pozícii 2,3- vytvára stabilné epoxidy, ktoré sa ďalej nedetoxikujú konjugáciou. Podľa väčšiny údajov má najväčšie toxické účinky kongenér PCB 126 (3,3',4,4',5-pentachlórbifenyl). Toxické ekvivalenty komerčných zmesí PCB sú tvorené predovšetkým z príspevkov PCB77, 105 a 126. Tieto a iné čiastočne koplanárne kongenéry môžu byť toxické nepriamo cez 3-metylcholanténový typ indukcie oxidáz aromatických uhlíkov so zmesnými funkciami. V súčasnosti je však obtiažne odhadnúť význam tejto indukcie, pretože doposiaľ neboli úplne objasnené všetky komplexné funkcie monooxygenázového systému P450 a pretože je málo poznatkov o synergizme a antagonizme medzi rôznymi kongenérmi PCB, ktoré sa nachádzajú v komerčných zmesiach.

Toxicita PCB je ovplyvnená viacerými faktormi. Akútne účinky nie sú natoľko nebezpečné ako chronické. V dôsledku obmedzenia komplexnosti účinku na cieľové štruktúry a obmedzenia interakcií sa toxicita *in vitro* môže významne líšiť od toxicity *in vivo*.

K najzávažnejším zmenám vyvolaným toxickými účinkami PCB patria strata hmotnosti, poškodenie kože, pečene, žlčníka, žľazovodov, gastrointestinálneho a močového traktu, lymfatického a endokrinného systému. PCB podobne ako ďalšie organochlórové zlúčeniny uplatňujú svoje estrogénne účinky² a zapríčiňujú poruchy v imunitnom a nervovom systéme, reprodukčné anomálie, abnormalitu v správaní sa a karcinogézu. Pri vysokých expozičných dávkach, napr. pri profesionálnej expozícii, je typickým prejavom u človeka vznik chlorakné³ (Kočan a kol., 1999).

Akútna toxicita komerčných zmesí PCB je veľmi nízka, čo viedlo ich výrobcov k domnienke, že sú takmer netoxické a odporúčalo sa manipulovať s nimi tak, ako s minerálnymi olejmi. Subakútne toxické účinky závisia od mnohých faktorov, napr. od obsahu kongenéro PCB v zmesi (jednotlivé kongenéry majú rozdielnú toxicitu) a ďalších vysokotoxických vedľajších produktov, akými sú polychlórované dibenzofurány (PCDF). Pre sledovanie koncentrácie PCB v krvi, tukovom tkanive a materskom mlieku obyvateľstva SR boli vybrané indikátorové kongenéry⁴. Treba podotknúť, že obsah PCB aj v najmenej kontaminovaných oblastiach Slovenska je vyšší (niekedy veľmi výrazne) než v iných krajinách (obr. 3) (Kočan a kol., 1995).

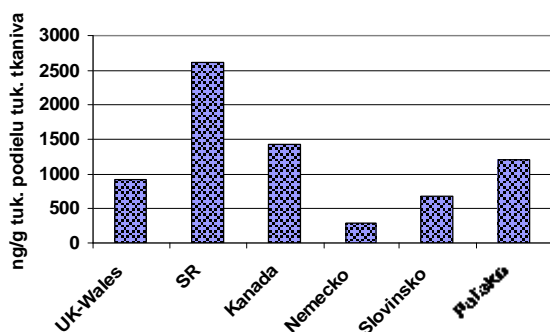
Štúdium toxicity PCB je dosť komplikované, nakoľko PCB sú prevažne vyrábané ako komplexné zmesi izomérov alebo kongenéro, ktoré sa odlišujú v stupni a polohe chlorácie. Ako už bolo uvedené, toxický potenciál PCB však závisí na štruktúre jednotlivých kongenéro. Kongenéry PCB je možné rozdeliť do dvoch veľkých skupín: (1) *koplanárne*, ktoré vykazujú toxický účinok reakciou s Ah (aromatický uhl'ovodík) receptorom. Komplex ligand/receptor interaguje so špecifickou DNA sekvenciou, následne vyvoláva indukciu niektorých izoenzymov cytochrómu P450 (indukcia 3-metylcholantrenového typu) a (2) *orto-substituované (neplanárne)*, ktoré tiež indukujú aktivitu cytochrómu P450, ale táto nie je sprostredkovaná cez Ah receptor (induktor fenobarbitálneho typu).

Vplyv PCB na dynamické vlastnosti membrán živočíšnych buniek bol študovaný v prítomnosti komerčnej zmesi AROCLOR 1248 a dvoch čistých kongenéro PCB. AROCLOR 1248 zvyšuje membránovú fluiditu živočíšnych buniek v závislosti od dávky. Napriek tomu, že bunky akumulovali iba malé množstvá PCB, postačovali na modifikáciu membránovej fluidity. Významné zvýšenie membránovej fluidity bolo zistené v prítomnosti 2,2',4,4',5,5'-hexachlórbifenyly, žiadne zmeny neboli detegované v prítomnosti 3,3',4,4'-tetrachlórbifenyly. To značí, že zmeny v membránovej fluidite indukované rozličnými kongenérmi PCB závisia na prítomnosti alebo neprítomnosti koplanarity týchto toxických zlúčenín (López-Aparicio a kol., 1997).

² Zlúčeniny vykazujúce estrogénne účinky sa môžu prejavovať ako imitátory a blokátory hormónov, reagovať a pozmeňovať hormóny, vplývať na hormonálne syntézy a hormónové receptory.

³ Závažná forma kožného ochorenia prejavujúca sa iba u človeka, kráľika a myši spôsobená iba niektorými organochlórovými zlúčeninami.

⁴ Indikátorové kongenéry sú (číslovanie IUPAC): 28, 52, 101, 138, 153, 180. S výnimkou PCB28 sú indikátorové kongenéry di-*orto*-substituované kongenéry.



Obr. 3 Porovnanie hladín PCB v tukovom tkanive všeobecnej populácie Slovenskej republiky a niektorých ďalších štátov (upravené podľa Kočan a kol., 1995).

1.4 Environmentálna distribúcia

Prienik PCB do životného prostredia závisí predovšetkým od spôsobu ich pôvodnej aplikácie. Ten je možné rozdeliť na použitie v otvorených a uzavretých systémoch. Za otvorené systémy možno považovať tie, z ktorých PCB nie je možné zachytávať a ich použitie vedie v konečnom dôsledku ku kontaminácii životného prostredia. Vo väčšine krajín boli už v minulosti prijaté opatrenia na obmedzenie, resp. zrušenie takýchto aplikácií. Išlo o aplikácie PCB ako plastifikátorov, v bezuhlíkovom kopírovacom papieri, v mazadlách, tušoch, impregnačných materiáloch, farbách, lepidlách, voskoch, aditívach do omietok, tesniacich kvapalinách, hasiacich látkach, imerzných olejoch a pesticídoch.

Uzatvorené systémy použitia PCB predstavujú chladiace kvapaliny v transformátoroch, dielektrické kvapaliny vo veľkých a malých kondenzátoroch, teplotné médiá, ohňovzdorné a teplotné antikoročné hydraulické kvapaliny v banských zariadeniach a vákuových pumpách. Únik z uzavretých systémov do životného prostredia je spôsobený netesnosťami. Okrem toho malé kondenzátory nie sú recyklované, ale vyhadzované, čím sa stávajú súčasťou odpadu a napomáhajú kontaminácii rôznych zložiek životného prostredia.

Na Slovensku je účinku PCB najviac vystavené životné prostredie okresov Michalovce a Trebišov. Analýze výskytu polychlórovaných bifenyllov v ľudskom organizme bol v minulých rokoch venovaný pilotný projekt „Chlórované aromatické zlúčeniny v ľudskom organizme“, ktorého výsledky ukazujú, že na Slovensku je priemerná koncentrácia PCB v ľudských tkanivách a materskom mlieku najvyššia v Európe, teda aj potenciálne nebezpečenstvo je najvyššie (Kočan a kol., 1995).

1.5 Produkcia

PCB boli priemyselne u nás vyrábané v podniku Chemko Strážske od roku 1959 do roku 1984 priamou chloráciou bifenylu bezvodým chlóróm v prítomnosti FeCl_3 ako katalyzátora. Na Slovensku sa zmesi PCB vyrábali pod obchodným názvom DELOR, HYDELOR a DELOTHERM. DELOR 103 a DELOR 106 sa využívali pri výrobe kondenzátorov, transformátorov, ako prísada na zníženie horľavosti plastických hmôt a kaučuku, prípadne ako plastifikátory a stabilizátory niektorých náterových hmôt. HYDELOR sa používal v ovládacích zariadeniach tlakových plynární, v lisovniach pri tlakovaní, pri liatí v kovohutách, v baniach ako náplň viacstupňových výjev (hydraulické kvapaliny), DELOTHERM s označením AP slúžil ako teplotné médium do teplôt asi 200°C na

chladenie palivových článkov. Typ HP bol určený pre vyššie teploty a bol aplikovaný hlavne v obalovniach štrku asfaltom.

Odhaduje sa, že na celom svete sa vyrobilo celkovo asi 1,5 mil. ton PCB. V Chemku Strážske, a.s., ktoré patrilo medzi najväčších svetových producentov PCB, sa vyrobilo do ukončenia výroby v r. 1984 celkovo 21 481 tis. ton. Z toho 9840 ton bolo exportovaných a 10 000 ton ostalo na domáce použitie (Kočan a kol., 1999).

2 MIKROBIÁLNA DEGRADÁCIA

Schopnosť metabolizovať xenobiotiká bola preukázaná u baktérií, húb i aktinomycét. Podľa enzýmového aparátu mikroorganizmov môže byť molekula xenobiotika oxidovaná, redukovaná, hydrolyzovaná, dealkylovaná, dehalogenovaná a hydroxylovaná. Mikrobiálna aktivita môže viesť k úplnej detoxikácii substrátu, čo je najviac žiadúci účinok v prípade dekontaminácie prostredia od xenobiotík. Mikroorganizmus môže využívať niektoré xenobiotiká ako zdroje uhlíka a dusíka alebo iných živín pre rast. Pôvodná molekula substrátu môže byť *premenená v katabolickom procese* na metabolity začlenené následne do metabolických dráh, ktoré vedú k tvorbe nových látok, alebo *mineralizovaná* až na anorganické koncové produkty (CO₂, NH₃, H₂O ai.). V niektorých prípadoch má degradačný proces *kometabolický charakter*, t.j. k rozkladu xenobiotika je nevyhnutný ďalší substrát ako zdroj uhlíka a energie.

Môže vyvstať otázka, ako získava mikroorganizmus svoju degradačnú schopnosť, t.j. vybavenie enzýmovým systémom schopným atakovať také syntetické materiály, s ktorými sa vo svojom fylogenetickom vývoji nestretol. Úlohu tu hrajú pravdepodobne niektoré adaptačné mechanizmy, napr. syntéza induktívnych enzýmov, náhodné mutácie genetického vybavenia, vývoj a expresia nových kvalít genómu, extra-chromozomálne genetické prenosy medzi mikroorganizmami a v neposlednom rade postupy génového inžinierstva.

2.1 Metabolické dráhy degradácie PCB

Dlho sa predpokladalo, že PCB sú biologicky prakticky neodbúrateľné. Prvé práce o aeróbných baktériách rastúcich na monochlórbifenyloch ako jedinom zdroji uhlíka sa objavili v sedemdesiatych rokoch. Ako prví opísali degradáciu 4-chlórbifenyly a 4,4'-dichlórbifenyly dvomi kmeňmi *Achromobacter* Ahmed a Focht (1973). Furukawa a kol. (1979) opísali dva bakteriálne kmene *Alcaligenes* Y42 a *Acinetobacter* P6, schopné využívať bifenyly a 4-chlórbifenyly ako zdroj uhlíka. Postupom času boli izolované rôzne baktérie so schopnosťou degradovať PCB, ale ich aktivita bola obmedzená len na nižšie chlórované kongenéry (Kong a Sayler, 1990). Zvyšovaním počtu chlórov sa oxidácia PCB stáva energeticky málo výhodná a taktiež sa na bifenylových jadrách znižuje pravdepodobnosť výskytu miest, ktoré by mohli byť atakované bakteriálnymi dioxigenázami. Ukázalo sa totiž, že nevyhnutnou podmienkou pre pôsobenie 2,3-dioxigenázy, kľúčového enzýmu bakteriálnej metabolickej dráhy PCB, je neprítomnosť chlóru v polohách 2 a 3 (resp. 5 a 6), navyše netienená atómami chlóru v *orto*-polohe zo susedného jadra, ktoré pravdepodobne zhoršujú prístup aktívneho centra enzýmu k atakovanému miestu. Na probléme špecificity degradácie PCB sa nič podstatné nezmenilo ani po objavení alternatívnej 3,4-dioxigenázovej metabolickej dráhy (Bedard a kol., 1987a).

V súčasnosti sa za hlavnú dráhu metabolického rozkladu PCB považujú bakteriálne degradácie (Abramowicz, 1990; Haluška a kol., 1993). Identifikované boli dve skupiny baktérií, ktoré degradujú PCB dvoma rozličnými mechanizmami: *aeróbnou degradáciou* a

reduktívnou dechloráciou za anaeróbných podmienok. Tieto dva PCB - degradujúce systémy zahŕňajú baktérie, ktoré žijú v aeróbnom životnom prostredí a anaeróbne baktérie, žijúce bez prístupu kyslíka vo vodných sedimentoch. Aeróbne baktérie atakujú nižšie chlórované PCB oxidatívne, štiepením uhlíkového kruhu a rozkladom zlúčenín. Anaeróby, na strane druhej, nechávajú bifenylové kruhy intaktné a odstraňujú atómy chlóru. Anaeróbna dechlorácia degraduje vysoko chlórované zlúčeniny na menej chlórované deriváty.

Biodegradácia PCB aeróbnymi baktériami je pomerne dobre preštudovaná (Focht, 1993). Väčšina baktérií schopných aeróbnej degradácie PCB sú Gram-negatívne paličky a koky. Najdôležitejšie z nich patria do rodov *Acinetobacter* (Kohler a kol., 1988), *Achromobacter* (Furukawa a kol., 1978), *Alcaligenes* (Bedard a kol., 1987b), *Comamonas* (Sylvestre a Fateux, 1982) a *Pseudomonas* (Furukawa a kol., 1978). Testovaním zbierkových kmeňov, skrútingom a izoláciou mikroorganizmov z pôdy dlhodobo kontaminovanej PCB, u ktorých sa predpokladá adaptácia na PCB a vyššia degradačná schopnosť, sa zaoberajú niektoré ďalšie práce (Dercová a kol., 1993, Bokvajová a kol., 1994; Dercová a kol., 1995a). Zriedkavejšie sú Gram-pozitívne degradujúce mikroorganizmy: *Bacillus* sp. (Massé a kol., 1984), *Arthrobacter* sp. (Kohler a kol., 1988) a *Corynebacterium* sp. (Bedard a kol., 1986).

Aktinomycéty sú zastúpené druhmi *Nocardia* sp. (Baxter a kol., 1975) a *Rhodococcus* sp. (Seto a kol., 1995). Schopnosť aeróbne rozkladať PCB majú aj niektoré huby, napr. *Phanerochaete chrysosporium*, používajú však na to odlišný mechanizmus ako baktérie - do procesu zapájajú baktérie degradácie lignínu (Novotný a kol., 1997).

Aeróbne baktérie priamo atakujú bifenylový skelet nižšie chlórovaných kongénov za vzniku chlórbenzoových kyselín a 5-C-chlóralfatických kyselín. Metabolizmus PCB tvoria tri dráhy: baktérie metabolizujúce bifenyly a kometabolizujúce PCB na chlórbenzoáty a 5-C-alfatické kyseliny, baktérie metabolizujúce chlórbenzoáty a baktérie dehalogenizujúce 5-C-chlóralfatické kyseliny (Totevová a kol., 1997). Bakteriálny rozklad znázorňujú nižšie uvedené schémy (obr. 4 a 5, tzv. vrchná dráha). *Bph A* až *bph E* sú názvy génov, ktoré kódujú jednotlivé enzýmy. Koncovým produktom tejto metabolickej dráhy sú chlórované deriváty kyseliny benzoovej. Väčšina mikroorganizmov degradujúcich PCB nedokáže chlórbenzoáty ďalej rozkladať. Túto schopnosť majú mikroorganizmy s enzýmovým vybavením pre tzv. spodnú dráhu degradácie PCB (Vrana a kol., 1998a). A práve akumulácia chlórbenzoových kyselín v médiu je slabým miestom aeróbnej bakteriálnej degradácie PCB (Vrana a kol., 1996a). Zistilo sa totiž, že bifenyly sú indukované aj oxygenázy, ktoré sú síce schopné transformovať chlórbenzoové kyseliny, avšak na metabolity, ktoré spätne blokujú metabolickú dráhu PCB (Sondossi a kol., 1992). Na nevyhnutnosť odstraňovania chlórbenzoových kyselín z rastového média reaguje vedecká komunita pokusmi o aplikáciu zmesných kultúr, resp. o prepojenie nekompatibilných metabolických dráh degradácie PCB a chlórbenzoových kyselín metódami génového inžinierstva (Havel a Reineke, 1993). Keďže v súčasnosti existuje ešte mnoho nejasností a problémov ohľadne aplikácie geneticky manipulovaných mikroorganizmov do prostredia, hľadajú sa ďalšie prijateľnejšie riešenia.

Osudom, transportom PCB a faktormi, ovplyvňujúcimi ich biodegradáciu, sa zaoberajú viaceré práce (Dobbins a kol., 1992; Lang, 1992; Knackmuss, 1996; Zachař a kol., 1996; Vrana a kol., 1995b, Dercová a kol., 1996).

Mikrobiálnu degradáciu PCB v životnom prostredí ovplyvňujú: (1) fyzikálna a chemická povaha kongénov PCB (stupeň chlorácie, poloha substituovaných atómov chlóru, rozpustnosť vo vode a prchavosť), (2) mikrobiálne aspekty (výskyt a distribúcia mikroorganizmov degradujúcich PCB a ich schopnosť prežívať a degradovať) a (3) enviromentálne faktory (fotolýza slnečnými lúčmi, pH, teplota, kyslík, výživa, adsorpcia PCB na pôdach, sedimentoch, kaloch a biologickom materiáli) (Furukawa, 1982; Dercová a kol., 1995b).

Jedinými kongenérmi, ktoré sú utilizované baktériami ako rastové substráty, sú monochlórbifenyly, hoci boli publikované aj výnimky (Hickey a kol., 1993). Väčšina vyššie chlórovaných kongenérov je degradovaná v kometabolickom procese, v ktorom je bifenyl ako typický substrátový induktor a oxidant.

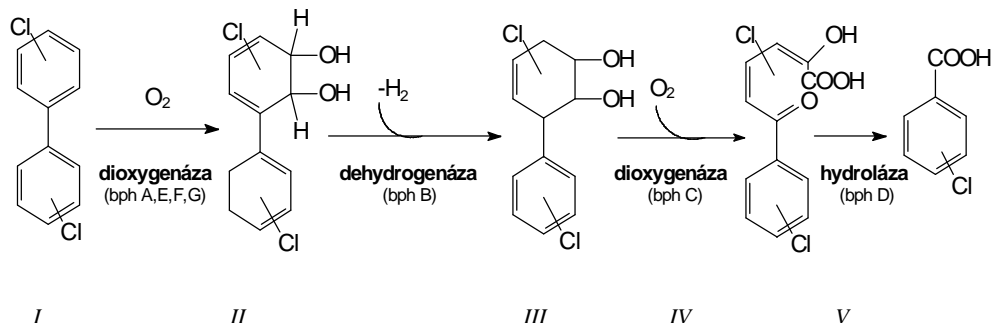
Rezistencia niektorých kongenérov voči biodegradácii viedla Furukawu a kol. (1982) k formulácii piatich základných princípov degradácie PCB, založených na vzťahu medzi ich štruktúrou a biodegradabilitou:

(1) biodegradabilita klesá so stúpajúcim počtom atómov chlóru, (2) dva atómy chlóru v polohách *orto* (tzn. 2,6 a 2,2') zvyšujú rezistenciu k biodegradácii, (3) kongenéry s nesubstituovaným kruhom sú transformované rýchlejšie než kongenéry so substitúciou na oboch kruhoch, (4) izoméry PCB s dvomi atómami chlóru v pozícii 2,3 na jednom kruhu, sú prístupnejšie mikrobiálnej degradácii než ostatné tetra- a pentachlórbifenyly (5) preferenčné štiepenie obvykle prebieha na menej substituovanom kruhu.

Výsledky analýz viacerých autorov potvrdili, že zatiaľ čo mono- a niektoré dichlórované kongenéry sú baktériami degradované pomerne rýchlo, iné dichlórované a väčšina trichlórovaných derivátov sú degradované len ťažko a 2,3,6-trichlórbifenyly a skoro všetky tetra-, penta- a hexachlólderiváty sú prakticky nedegradované. Taktiež boli zistené výrazné rozdiely v utilizácii rôznych stereochemických foriem chlórovaných bifenylov s rovnakým počtom atómov chlóru. Je teda zrejme, že jednotlivé kroky v metabolizme PCB sú vysoko stereospecifické (Hooper a kol., 1990).

Bedard a kol. (1986) zostavili presne definovanú zmes osemnástich di- až hexachlórovaných kongenérov PCB. Zmes obsahovala v podstate všetky hlavné typy chlorácie bifenylovej štruktúry. Účelom bolo zjednodušenie analýzy, odhad degradačnej kompetencie a kongenérovej špecificity aeróbných mikroorganizmov, identifikácia bakteriálnych druhov schopných degradovať vyššie chlórované bifenyly, rozšírenie spektra baktérií, ktoré pri metabolizme PCB používajú alternatívne dráhy. Bedard a kol. (1987b) sa v ďalšej svojej práci podrobne zaoberali kmeňom *Alcaligenes eutrophus* H850, ktorý je zaujímavý nezvyčajne širokým spektrom utilizácie kongenérov PCB.

Metabolická dráha aeróbnej degradácie PCB je podobná dráhe degradácie bifenyly. Iniciačný krok štvorstupňového procesu (*bph* operon) realizuje enzým bifenyl-2,3-dioxygenáza (BPO). Prvým krokom je 2,3-dioxygenázový atak menej chlórovaného jadra s následnou dehydrogenáciou dihydrodioldehydrogenázou na chlórdihydroxybifenyl (obr. 4).

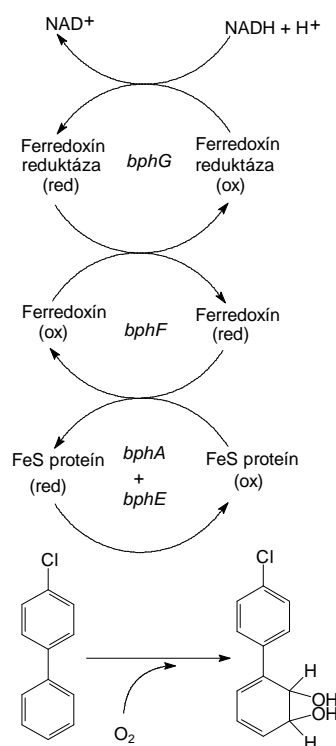


Obr. 4 Degradácia PCB 2,3-dioxygenázovou metabolickou dráhou kmeňom *Pseudomonas putida* LB400 (modifikované podľa Abramowicz, 1990).

Výsledky experimentov naznačujú, že nevyhnutnou požiadavkou 2,3-dioxygenázového ataku je nesubstituovaná poloha 2, 3 (resp. 5, 6). Ďalším krokom je štiepenie jadra v polohe 2, 3 dihydroxybifenyldioxygenázou za tvorby kyseliny α -hydroxy-6-oxo-6-fenyl-hexa-2,4-dienovej, ktorej triviálny názov je meta-štiepny produkt. Reakcie

konvertujúce meta-štiepny produkt na kyselinu chlórbenzoovú neboli zatiaľ charakterizované, avšak predpokladá sa, že sú katalyzované hydrolázou.

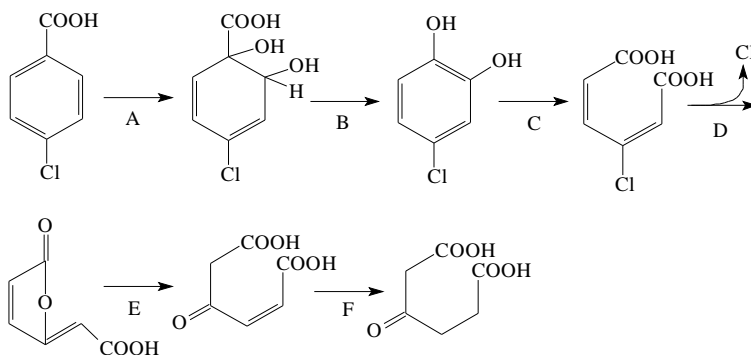
BPO je enzým, pozostávajúci zo štyroch subjednotiek, ktorý vnáša hydroxylové skupiny na pozície 2 a 3 bifenylového jadra (obr. 5). Prvé dve zložky enzýmu, malá a veľká subjednotka, kódované génmi *bphA* a *bphE*, vytvárajú po spojení tzv. FeS proteín, čo je časť BPO predstavujúca terminálnu oxygenázu. Táto zložka priamo reaguje so substrátom a vnáša do jeho molekuly dva atómy kyslíka. Ďalšie dve subjednotky enzýmu sú ferredoxín, kódovaný génom *bphF* a ferredoxín reduktáza, kódovaná génom *bphG*. Tieto subjednotky sprostredkovávajú prenos elektrónov z redukovaného $\text{NADH} + \text{H}^+$ na oxidovanú terminálnu FeS-oxygenázu. Dihydrodiol, ktorý vznikne touto reakciou, je potom dehydrogenázou (produkt génu *bphB*) konvertovaný na derivát katecholu. Katechol sa štiepi v *meta*-polohe dioxygenázou (produkt génu *bphC*) a vzniká 6-oxo-6-chlórphenyl-hexa-2,4-diénová kyselina, ktorá je potom hydrolyzovaná a vzniká derivát kyseliny pentánovej a zodpovedajúca chlórbenzoová kyselina. Všetky gény potrebné na konverziu PCB boli už klonované z rôznych baktérií a sekvenované (Kikuchi a kol., 1995; Sylvestre a kol., 1996). Purifikáciu ferredoxínu uskutočnili Haddock a kol. (1997).



Obr. 5 Prvý krok katabolickej dráhy bifenyyl/PCB znázorňujúci funkciu zložiek bifenyldioxygenázy (upravené podľa Gibson a kol., 1993).

CBA vznikajú ako majoritný metabolit pri biodegradácii PCB. Existujú tri mechanizmy aeróbného metabolizmu chlórbenzoátov podľa toho, či sú substituované v polohe *orto*, *meta* alebo *para*. Prvým krokom je dehalogenácia 4-hydroxybenzoátu, ktorý je ďalej metabolizovaný pyrokatechátovou dráhou. Typickým predstaviteľom bakteriálneho kmeňa využívajúceho prvý typ metabolizmu degradácie chlórbenzoátov je baktéria *Pseudomonas cepacia* 2CBS, vybavená enzýmovým systémom 2-halobenzoát-1,2-dioxygenázou. Aeróbná bakteriálna degradácia chlórbenzoátu (obr. 6) sa zhoduje vo všeobecnosti s dioxygenáciou (krok A) a dehydratáciou (krok B) za tvorby chlórkathecholu. Ten je následne štiepený v *orto*-polohe za tvorby kyseliny chlórmlukónovej (krok C). Po laktónizácii (krok D) dochádza k strate chlóru a tvorbe mukolaktónu. Ďalším krokom je redukcia laktónu za tvorby kyseliny maleyloctovej (krok E). Ďalšou redukciou sa tvorí β -keto adipát (krok F), ktorý je degradovaný β -keto adipátovou dráhou. *Meta*-štiepenie chlórbenzoátov sa nevyskytuje v dôsledku toxických koncových produktov. Na uvedenej schéme *orto*-štiepenie medzi nahradeným hydroxylom a príľahlým enzymaticky pridaným hydroxylom rezultuje do tvorby karboxy-cis, cis-mukonátu. Metabolizmus odbúravania 2-hydroxy-2,4-pentadiénovej kyseliny má kľúčový význam pri stabilite génov pre odbúravanie PCB pre eventuálne klonovanie týchto génov do recipientných kmeňov (Totevová a kol., 1997).

Transformácia PCB na zodpovedajúce chlórbenzoáty v baktériách je príkladom využitia existujúcej katabolickej dráhy bifenyly. Touto dráhou sa môžu transformovať mnohé analógy bifenyly, vrátane iných halobifenylov a hydroxybifenylov (Sondossi a kol., 1991). Niekedy je v mikroorganizme prítomná celá rodina izofunkčných enzýmov, ktoré degradujú štruktúrne podobné zlúčeniny. Napríklad v baktérii *Rhodococcus* sp. P6 boli nájdené tri gény špecifikujúce izofunkčné 2,3-dihydroxybifenylyl-1,2-dioxygenázy, z ktorých každá má inú substrátovú špecificitu, t.j. katalyzuje štiepenie skupiny derivátov bifenyly s rôznou substitúciou. Singleton (1994) použil hybridný kmeň, ktorý obsahoval všetky segmenty metabolickej dráhy nevyhnutné na degradáciu niektorých nízkochlórovaných kongenéro PCB. Za aeróbnych podmienok sa degradácia kongenéro zastavuje na rôznych stupňoch, pretože sa akumulujú inhibičné metabolity (catecholy a chlóracetofenóny). Chlórbenzoáty sú tiež inhibítormi metabolizmu PCB, hoci inhibičný efekt je nepriamy a je pripisovaný chlórkathecholom, ktoré sú produkované, keď kmene degradujúce PCB kometabolicky transformujú chlórbenzoáty (Hickey a kol., 1993). Väčšina kmeňov degradujúcich bifenyly a PCB akumuluje kyselinu 4-chlórbenzoovú (4-CBA) bez ďalšej degradácie chlórbenzoátu na CO₂ (Vrana a kol., 1995a). Layton a kol. (1992) dokazujú, že *Alcaligenes* sp. ALP83 degradujúci 4-chlór-bifenylyl (4-CB) dokáže degradovať 4-chlórbenzoát na 4-hydroxybenzoát. 4-CBA je oxidovaná na CO₂ enzýmovými reakciami kódovanými sériou génov, ktoré sú odlišné od metabolizmu 4-CB. Bakteriálne kmene z rodov *Arthrobacter*, *Acinetobacter*, *Alcaligenes* a *Pseudomonas* využívajú 4-CBA ako jediný zdroj uhlíka a energie.



Obr. 6 Metabolická dráha degradácie kyseliny 4-chlórbenzoovej aeróbnymi heterotrofnými mikroorganizmami (Hooper a kol., 1990).

Sondossi a kol. (1992) dokázali, že odstránenie CBA je nevyhnutné na zvýšenie účinnosti degradácie PCB. Potvrdili, že kyselina chlórbenzoová inhibuje u kmeňa *Pseudomonas testosteroni* B356 transformáciu bifenylu a PCB. Najúčinnjším inhibítorom bola kyselina 3-chlórbenzoová. Podrobnejším štúdiom autori zistili, že uvedený kmeň B356 transformuje CBA a že táto transformácia je kontrolovaná bifenylom indukovanými oxygenázami, ktoré nie sú prítomné v bunkách rastúcich iba na kyseline chlórbenzoovej. Výsledkom tejto bifenylom indukovanej transformácie CBA je niekoľko metabolitov (napr. chlórkaticholy a korešpondujúce semialdehydy kyseliny mukónovej), ktoré inhibujú 2,3-dihydroxybifenylodioxygenázu, kým samotná chlórbenzoová kyselina nemá vplyv na tento enzým. Na základe týchto pozorovaní vidieť, že ak sa chlórbenzoové kyseliny produkované počas degradácie PCB akumulujú v rastovom médiu, sú konvertované na metabolity, ktoré blokujú metabolickú dráhu rozkladu PCB. Keďže niektoré bakteriálne kmene sú schopné mineralizovať chlórbenzoové kyseliny (Sylvestre a kol., 1989; Hickey a Focht, 1990; Miguez a kol., 1990; Adriaens a Focht, 1991; Brunsbach a Reineke, 1993), je možné predpokladať, že tieto kmene v zmesi s kmeňmi degradujúcimi PCB sú schopné úplne mineralizovať PCB. Tieto predpoklady sa potvrdili v niektorých laboratóriách (Fava a kol., 1991). Adriaens a kol. (1989) zistili, že nimi izolovaný kmeň *Acinetobacter* P-6 kometabolizoval 4,4'-CB len na 4-CBA, kým v zmesi s kmeňom *Acinetobacter* CB1 konvertoval 4-CB až na anorganický chlorid. Vo väčšine uvedených prác sa hovorí o úplnej degradácii iba tých kongenérův PCB, ktoré vyúsťujú do tvorby kyseliny 4-CBA ako konečného produktu prvého stupňa deštrukcie PCB mikroorganizmami. Nedostatok prác týkajúcich sa mineralizácie PCB zmesnými kultúrami s chlórbenzoovými kyselinami (hoci 3-chlórbenzoáty sú pomerne ľahko atakované 1,2-benzoátdioxygenázou, Reineke a Knackmuss, 1978) naznačuje ťažkosť prepojenia nekompatibilných metabolických dráh degradácie PCB a chlórbenzoových kyselín. Pôsobením PCB-degradujúcich enzýmov sa vznikajúca kyselina 3-chlórbenzoová metabolizuje oveľa rýchlejšie ešte vo vnútri tej istej bunky, než keď úplná mineralizácia vznikajúcich metabolitov nastáva extracelulárnym pôsobením iného člena zmesnej kultúry.

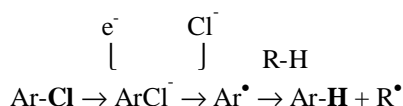
Je pravdepodobné, že to budú práve génové manipulácie, ktoré budú nevyhnutné pri odstraňovaní nekompatibility medzi metabolickými dráhami PCB a chlórbenzoových kyselín. Genetickou a biochemickou analýzou degradačných metabolických dráh PCB sa zaoberali Seeger a kol. (1997).

Rýchlosť biodegradácie PCB je charakterizovaná rýchlostnou konštantou. Tá určuje, aké množstvo PCB sa rozloží za jednotku času. Rýchlostná konštanta v sebe zahŕňa celý zložitý viacstupňový proces. V suspenzii buniek sa musia molekuly PCB najprv dostať cez

bunkovú membránu, transportovať k enzýmom, ktoré ich degradujú a naviazať sa na ich aktívne miesto, kde dôjde k samotnej transformácii alebo degradácii molekuly. Každý z týchto krokov môže byť pre rýchlostnú konštantu tým rozhodujúcim, čo ju určuje a preto nie je jednoduché hľadať s ňou koreláciu. Syntetické molekuly ako PCB pravdepodobne vstupujú do buniek pasívnou difúziou cez lipidovú membránu. Keby rýchlosť tohto transportu určovala rýchlosť biodegradácie, dalo by sa očakávať, že existuje korelácia s hydrofóbnosťou PCB. Ukázalo sa však, že takáto jednoduchá korelácia neexistuje a že existuje korelácia aj s elektrónovými a sterickými parametrami substituovaných chlórov. Tento fakt naznačuje, že rýchlosť biodegradácie je určená väzbou molekuly na aktívne miesto enzýmu alebo rýchlosťou niektorého kroku samotnej degradačnej reakcie (Parsons a kol., 1991).

Napriek intenzívnemu výskumu biodegradácie PCB aeróbnymi mikroorganizmami sa donedávna veľmi málo vedelo o osude týchto látok v *anaeróbnom* prostredí. Poznanie v tomto smere posunuli dopredu Brown a kol. (1987), ktorí pozorovali zmeny v zložení PCB v anaeróbných sedimentoch riek a jazier. V týchto sedimentoch sa nápadne častejšie objavovali nižšie chlórované kongenéry na úkor ich vyššie chlórovaných derivátov. Dôkaz o anaeróbnej dechlorácii PCB bol publikovaný autormi Quensen a kol. (1988). Produktami dechlorácie sú nižšie chlórované bifenyly substituované hlavne v *orto*-polohe. Predpokladaný mechanizmus procesu spočíva v tom, že anaeróbne mikroorganizmy využívajú chlór ako akceptor elektrónov, pričom sa naruší jeho väzba na uhlík a dôjde k jeho následnému nahradeniu vodíkom (obr. 7). Aktivita redukčnej dehalogenácie prebieha najčastejšie v polohách *meta* a *para*. Najmä odstraňovanie chlórov v polohe *para* je z ekologického hľadiska veľmi dôležité, lebo *para*-chlórované deriváty vykazujú vysokú toxicitu. Anaeróbná degradácia je však proces zdĺhavý a nízko efektívny.

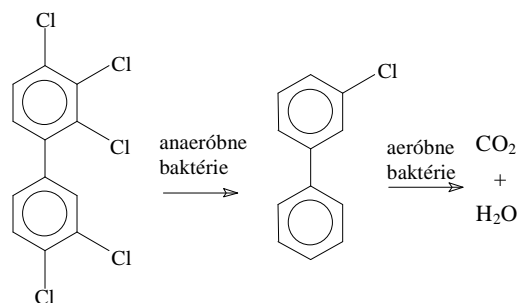
Pokusy o izoláciu čistého anaeróbného kmeňa schopného reduktívne dehalogenovať PCB boli s výnimkou čistej kultúry *Desulfomonile tiedjei* (Mohn a Kennedy, 1992) prakticky neúspešné. To, že v sedimentoch ide skutočne o mikrobiálnu činnosť, je dokazované zväčša nepriamymi metódami. Z tohto pohľadu je zaujímavá práca publikovaná Assafom-Anidom a kol. (1992), ktorí vo vodnom modelovom reduktívnom systéme obsahujúcom vitamín B₁₂ pozorovali neenzymatickú reduktívnu dechloráciu 2,3,4,5,6-pentachlór-bifenyly. Táto dechlorácia pri absencii proteínov poukazuje na možnú nepriamu účasť mikroorganizmov v tomto procese. Môže prebiehať bez významného energetického úžitku pre mikroorganizmy, ktoré syntetizujú deriváty vitamínu B₁₂ pre použitie v normálnych metabolických funkciách. Túto hypotézu podporujú aj pozorované korelácie medzi substrátovým metabolizmom a reduktívnou dechloráciou zmesi AROCLOR 1242 v anaeróbných sedimentoch (Nies a Vogel, 1990) a to v tom zmysle, že zvýšenie koncentrácie substrátu môže viesť k zvýšeniu celkového obsahu kobalamínov a k zvýšeniu počtu elektrónov prístupných pre reduktívnu dehalogenáciu.



Obr. 7 Predpokladaný mechanizmus redukčnej dehalogenácie katalyzovanej anaeróbnymi mikroorganizmami (Quensen a kol., 1988).

Keďže schopnosť anaeróbných mikroorganizmov narušovať samotné aromatické jadro je veľmi zriedkavá, logickým riešením problematiky degradácie vyššie chlórovaných kongenérov sa zdá byť použitie sekvenčného anaeróbno-aeróbného biologického systému, v ktorom by sa PCB počiatočným anaeróbnym atakom transformovali na nižšie chlórované

deriváty a tie by sa následným aeróbnym procesom rozložili až na konečné biodegradačné produkty (obr. 8).

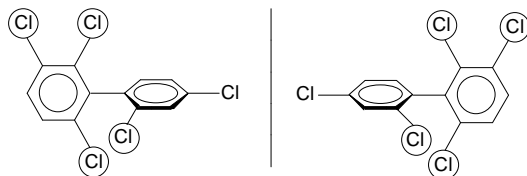


Obr. 8 Dvojetrokový kombinovaný anaeróbno-aeróbný proces biodegradácie PCB (Abramowicz, 1990).

Aj keď väčšina doterajších experimentov bola uskutočnená pomocou baktérií, riešením vyššie uvedených metabolických problémov môže byť práve použitie iného, než bakteriálneho enzýmového systému. Hooper a kol. (1990) vo svojej práci uviedli hypotézu, že v dôsledku fyzikálno-chemických parametrov ovplyvňujúcich distribúciu PCB v prostredí je málo pravdepodobné, aby tieto látky boli prístupné v ktoromkoľvek čase v úlohe induktorov mikroorganizmov schopných disimilácie PCB. Z tohto dôvodu je nepravdepodobné, aby u týchto mikroorganizmov došlo evolučne k vývinu špeciálnych funkcií pre degradáciu týchto xenobiotík. Ak aj je pozorovaný rast na PCB, je to pravdepodobne vďaka metabolickým dráham, ktoré boli evolúciou vyvinuté pre metabolizmus a detoxifikáciu podobných látok. Vďaka chemickej štruktúre je pravdepodobným kandidátom lignín. Lignín, najodolnejšia zložka rastlinnej biomasy, je polymér skladajúci sa z fenypropánových subštruktúr a je derivovaný z fenolových prekursorov, ktoré sú spájané radikálovými reakciami. Neexistuje jednoduché opakovanie sa väzieb v tomto polymére, z pohľadu PCB je však veľmi zaujímavé, že až 12 % môže tvoriť práve bifenylová väzba. Medzi mikroorganizmy, ktoré dokážu lignín degradovať, patria drevokazné huby a z nich najmä tzv. *white-rot fungi*. Tieto huby využívajú celulózu a hemicelulózu a počas ich utilizácie narážajú na lignín, ktorý im bráni v ceste za ďalšími zdrojmi uhlíka. Ich limitácia vedie k indukcii ligninolytických enzýmov a jeho následnej deštrukcii. Predpoklad, že enzýmy, ktorých normálna funkcia je degradácia lignínu, tiež katalyzujú vysoko nešpecifickú oxidáciu xenobiotík, viedol k štúdiu drevokazných húb ako mikroorganizmov s potenciou degradáciu schopnosťou. Najlepšie charakterizovaným predstaviteľom ligninolytických mikroorganizmov je bazídiomycéta *Phanerochaete chrysosporium*. Vo viacerých prácach bolo dokázané, že za vhodných podmienok je schopná degradovať aj perzistentné polutanty vrátane PCB (Thomas a kol., 1992; Novotný a kol., 1997). Hlavnými zložkami jej ligninolytického systému sú dve hemové peroxidázy, lignínperoxidáza (LiP) a mangánperoxidáza (MnP), ako aj systém generujúci H₂O₂. Sú produkované v sekundárnej fáze rastu za limitácie dusíkom, resp. uhlíkom. Keďže ligninolytické enzýmy pôsobia na substrát cez mechanizmus voľných radikálov, ich účinok je na rozdiel od bakteriálnych dioxigenáz relatívne nešpecifický. A navyše, niektoré výsledky naznačujú, že *P. chrysosporium* používa pri degradácii niektorých chlóraromátov metabolickú dráhu, pri ktorej dochádza k oxidatívnej dechlorácii, t. j. k odstráneniu chlóru za aeróbných podmienok ešte pred otvorením kruhu, čo je v kontraste s väčšinou bakteriálnych metabolických dráh a môže viesť ku kompletnej degradácii aj vyššie chlórovaných kongenéroov (Joshi a Gold, 1993).

Aj napriek tomu, že účasť ligninolytických enzýmov na degradácii xenobiotík hubou *P. chrysosporium* sa zdá byť nepopierateľnou, v poslednej dobe sa začali objavovať dôkazy o degradácii niektorých polutantov aj za neligninolytických podmienok. Na degradáciu PCB iným systémom než je lignín-degradujúci poukázali vo svojej práci Thomas a kol. (1992). Výsledky ich pokusov naznačujú, že za oxidáciu bifenyly a PCB by mohli byť zodpovedné iné enzýmy ako LiP a MnP. Je však tiež možné, že *P. chrysosporium* pri kultivácii na médiách s dostatkom živín je schopná produkovať ligninázy naviazané na bunkové steny, ktoré sa nedajú stanoviť ako extracelulárne enzýmy.

2.2 Atropoizoméria



zrkadlový obraz

Obr. 9 Optické izoméry 2,3,6,2',4'-pentachlórifenyly (kongenér IUPAC 91) - atropoizomér PCB (Dercová a kol., nepubl).

Pri analýze viacerých organických látok v životnom prostredí sa ukázalo, že v prípade, ak sa tieto látky vyskytujú v niekoľkých priestorových izoméroch, ich správanie sa v živých systémoch je rôzne. Degradáčne štúdie vyššie chlórovaných pesticídov (Möller a Hühnerfuss, 1993) poukázali na dôležitosť kontroly obsahu možných enantiomérov⁵ a dokázali rozličné degradačné mechanizmy, rôzne vzájomné pomery obsahu jednotlivých enantiomérov a transport orgánov živočíchov. Degradáčne štúdie naznačili, že bioakumulácia a rozklad týchto látok môžu byť enantioselektívne.

Bioakumulácia a metabolizmus organochlórových zlúčenín v potravinovom reťazci sú v podstate izoméro- a enantioméro-špecifické procesy. Izoméry a enantioméry majú často odlišné toxické vlastnosti. Ak sú pesticídy aplikované ako zmesi racemických kongenérov, odlišná toxicita a degradačné rýchlosti enantiomérov môžu spôsobovať niektoré nepriaznivé situácie v environmente. Predpokladá sa, že enantioméry majú nasledovné vlastnosti: (1) jeden enantiomér je biologicky aktívny (toxický) a druhý neaktívny, (2) toxický enantiomér je viac perzistentný. To vedie k nasledujúcim zisteniam. Ak je použitá achirálna separačná technika, meraná degradačná rýchlosť poklesne, len ak perzistentnejší enantiomér zostane. Navyše, pozorovaná toxicita klesá menej, než je odhadnutá na základe poklesu koncentrácie. Predpokladá sa, že buď neaktívny alebo menej aktívny enantiomér má lepšiu afinitu k receptoru a je ľahšie metabolizovateľný. To značí, že toxické vlastnosti aktívneho enantioméru sa prejavujú, až keď je väčšina neaktívneho enantioméru degradovaná. Uvedené skutočnosti podčiarkujú dôležitosť enantio-špecifického stanovenia kongenérov pesticídov, obsahujúcich veľký počet chirálnych a/alebo izomerických zlúčenín (Öhme a kol., 1996).

Niektoré kongenéry PCB vykazujú molekulovú chiralitu. Z nemeckej literatúry bol pre túto chiralitu zavedený pojem *atropoizoméria*⁶. Zhodnosť vlastností enantiomérov, ktoré sa líšia iba priestorovým usporiadaním jadier a súčasný výskyt viacerých kongenérov s blízkymi fyzikálnymi vlastnosťami vo vzorkách, predstavuje náročnú úlohu aj pre vysokorozlišovaciu chromatografiu. Technikami kvapalinovej chromatografie je možné izolovať čisté atropoizoméry, ktoré môžu byť použité ako referenčné štandardy, alebo ako testovacie látky pre toxikologické štúdie. Püttmann a kol. (1989) izolovali miligramové

⁵ Izoméry opticky aktívnych homológov

⁶ Akýkoľvek druh izomérie, vzniknutý rotáciou okolo jednoduchých C-C väzieb

množstvá kongenérov PCB 88, PCB 139 a PCB 197. Tieto látky boli plne charakterizované a podrobené toxikologickým testom. Izoláciou a charakterizáciou atropoizomérov PCB sa zaoberal aj Haglund (1996), ktorý kompletne rozlíšil 13 atropoizomérov a 6 z nich čiastočne separoval.

Vzhľadom na bifenyl je atropoizoméria stereoizomériou, ktorá vyplýva zo zabrzdenej rotácie okolo väzby 1-1' a je stabilná pri fyziologických teplotách. Analytické merania plynovou chromatografiou sa vykonávajú pri vyšších teplotách a látky, ktoré mali túto vlastnosť, môžu ju stratiť. Interkonverzia enantiomérov (racemizácia) závisí na energetickej bariére, ktorá limituje voľnú rotáciu okolo C-C väzby. Poznatky o tejto energetickej bariére umožňujú predikciu termálnej stability atropoizomérov. Je známe, že energetická bariéra vyššia než $80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ umožňuje separovať atropoizoméry pri laboratórnej teplote. Pre separáciu atropoizomérov plynovou chromatografiou sú potrebné vyššie energetické bariéry. Niektoré atropoizoméry PCB boli úspešne separované pomocou HRGC na modifikovaných cyklodextrínových (CD) stacionárnych fázach (König a kol., 1993; Schurig a Glausch, 1993; Hardt a kol., 1994; Glausch a kol., 1994). Atropoizoméry PCB s tromi atómami chlóru v *orto*-polohe boli úspešne separované pomocou HRGC na peralkylovanom β -CD (König a kol., 1993) alebo γ -CD (Schurig a kol., 1991; Schurig a Glausch, 1993). Krupčík a kol. (1995) stanovili semiempirickou kvantovochemickou metódou interkonverzné energetické bariéry pre kongenéry PCB 91, 95, 132 a 136.

Príčina zabrzdenej otáčavosti spočíva v tom, že dochádza k veľkým interakciám medzi atómami chlóru v *orto*-polohe. Akákoľvek neplanárna forma týchto molekúl nemá ani rovinu, ani stred symetrie, ani alternujúcu os symetrie. Čím sú interakcie medzi *orto*-polohami v planárnej konformácii väčšie, tým je väčšie aj energetické maximum a ťažšie vzniká racemát. Bifenylový derivát nie je samozrejme možné rozštiepiť na antipódy, keď jeho planárna konformácia má sama rovinu symetrie. U bifenyllov, ktoré majú v *orto*-polohe iba tri substituenty, vzniká racemát ľahšie ako u tetra-substituovaných derivátov, lebo v tranzitnom stave racemizácie dochádza k jedinej interakcii R-R a jedinej interakcii R-H, namiesto dvoch interakcií R-R u tetra-substituovaných derivátov. V *di-orto*-substituovaných bifenylloch prechádza molekula pri racemizácii tranzitným stavom, v ktorom interagujú atómy chlóru iba s atómami vodíka. Vznik racemátu je ešte ľahší. Püttmann a kol. (1989) vyčlenili 78 kongenérov PCB, ktoré by mali mať anizotropné vlastnosti. Sú to kongenéry, ktoré majú obidve fenylové jadrá nesymericky substituované vzhľadom na os 1,4 resp. 1',4'. Kaiser (1974) určil 19 kongenérov, ktoré majú v *orto*-polohe 3 alebo 4 atómy chlóru a zároveň sú stabilné pri fyziologických teplotách. Uhol vytočenia fenylových jadier je blízky hodnote 90. Hodnota ich energetickej bariéry je 25-58 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, čo je postačujúce na separáciu týchto enantiomérov plynovou chromatografiou, ak stacionárna fáza poskytuje zvýšenú interakciu s jednou z týchto foriem. Autori Benická a kol. (1996) potvrdili, že dvojdimenzionálna kapilárna plynová chromatografia na dvoch komerčných kapilárnych kolónach (nepolárny siloxán CP-Sil 8 ako predseparačná kolóna a permetylovaný β -cyklodextrín, Chirasil Dex ako chirálna kolóna) je vhodná pre monitorovanie prítomnosti atropoizomérov kongenérov PCB 95 a PCB 91 v riečnych sedimentoch alebo pre biodegradačné experimenty. Analýza reziduí PCB v riečnych sedimentoch potvrdila enantioselektívnu biodegradáciu kongenéru PCB 95.

V našom laboratóriu bola študovaná biodegradácia enantiomérov dvoch kongenérov PCB 45 (2,2',3,6-tetrachlór-bifenyl) a PCB 91 (2,2',3,4',6-pentachlór-bifenyl). Enantiošpecifická degradácia však u nich nebola dokázaná (Dercová a kol., nepublikované). Pravdepodobnou príčinou bol vysoký stupeň chlorácie oboch dostupných nami použitých kongenérov a tiež substitúcia atómov chlóru v *orto*-polohe, ktorá znemožňuje činnosť 2,3-dioxygenázy.

2.3 Genetické aspekty biodegradácie

Oxidačná metabolická dráha PCB vyžaduje štyri enzýmy: bifenyldioxygenázu, dihydrodioldehydrogenázu, 3-fenylcatecholdioxygenázu a 2-hydroxy-6-fenylhexa-2,4-dienoáhydrolázu, ktoré sú kódované postupne *bph A,B,C,D* génmi (Khan a Walia 1989; Ahmad a kol., 1991).

Tieto gény boli izolované a využité na konštrukciu rekombinantných mikroorganizmov schopných účinnejšie degradovať PCB. Z výsledkov viacerých prác vyplýva, že mikroorganizmy môžu v prostredí prijímať a prenášať PCB-degradačné gény. *Bph A,B,C,D* gény sú umiestnené na tzv. *bph* operóne a sú pod kontrolou regulačných mechanizmov, čiže môžu byť indukované simultánne (Furukawa a Miazaki, 1986; Khan a Walia, 1991; Hofer a kol., 1993).

Mondello (1989) uvádza, že hoci rekombinant FM4560 nedegraduje PCB lepšie ako pôvodný kmeň LB400, môže byť výhodnejší pri odstraňovaní PCB z pôdy, pretože vykazuje vyššiu rastovú rýchlosť, lepšiu životnosť a tepelnú rezistenciu. Rekombinant FM4560 nevyžadoval bifenyly ako zdroj uhlíka pre optimálnu degradačnú schopnosť.

Podľa autorov Yates a Mondello (1989) existujú dve geneticky odlišné skupiny baktérií využívajúcich bifenyly. DNA próba s *bph* génmi pripravená z *Pseudomonas* sp. LB400 hybridizovala s genómovou DNA materského kmeňa a kmeňa *Alcaligenes eutrophus* H850, nehybridizovala však so štyrmi ďalšími testovanými kmeňmi.

Furukawa a Kimura (1995) uvádzajú: 1) Existujú dva hlavné spôsoby naštartovania degradácie PCB: cez 2,3-dioxygenázový systém - táto rozšírená skupina baktérií vykazuje pomerne úzku substrátovú špecificitu a cez 3,4-dioxygenázový systém - táto skupina baktérií zároveň obsahuje aj 2,3-dioxygenázový systém, z čoho vyplýva schopnosť baktérií degradovať širšie spektrum kongenéro PCB. 2) Kvasinky a huby odbúrávajú PCB cez monooxygenázový systém, tak ako cicavce. 3) Existencia takmer identických chromozomálnych génov poukazuje na prítomnosť mechanizmu na prenos génov medzi jednotlivými kmeňmi. 4) Enzýmy kódované *bph* génmi, nemajú obmedzenú substrátovú špecificitu a teda môžu metabolizovať mnohé bifenylové deriváty. Široká substrátová špecificita *bph* enzýmov a hojný výskyt baktérií degradujúcich bifenyly aj PCB v životnom prostredí naznačujú, že tieto mikroorganizmy zrejme primárne degradovali rastlinný lignín, ktorý je zdrojom rôznych aromatických zlúčenín, medzi inými aj benzénu a derivátov bifenyly.

Identifikácia bifenyldioxygenáz

Bifenyldioxygenáza sa pokladá za primárne dôležitú pre výslednú kongenéroú špecificitu PCB, pretože katalyzuje prvý krok oxidatívnej konverzie PCB na chlórované dihydrodioly. Tým, že inkorporuje do molekuly kongeneru PCB dve hydroxylové skupiny, zvyšuje jeho reaktivitu.

Štruktúrne je bifenyldioxygenáza tvorená najmenej štyrmi podjednotkami. Erickson a Mondello (1993) zistili porovnaním dioxygenáz kmeňov LB400 a KF707, že hoci majú takmer identické poradie aminokyselín, vykazujú úplnú odlišnosť spektra PCB kongenéro, ktoré sú schopné degradovať. Rozdiel v ich aktivite je spôsobený rozdielnym zastúpením aminokyselín na veľkej podjednotke terminálnej dioxygenázy.

Terciárna štruktúra dioxygenáz

Poznanie trojrozmernej kryštálovej štruktúry enzýmov je dôležité z hľadiska objasnenia ich katalytického mechanizmu, mapovania aktívneho centra enzýmu. Nasledujúca citácia slúži ako príklad vyriešenia štruktúry jedného z kľúčových enzýmov metabolizmu PCB. Sugiyama a kol. (1995) izolovali a klonovali dioxygenázové gény z *Pseudomonas* sp. KKS102 za účelom zistenia štruktúry BphC enzýmu ako produktu *bph* génu. Jediné, čo sa

predpokladalo pred začatím ich práce bolo, že dioxygenázy extradiolového typu majú v mieste aktívneho centra železnatý kation. Výsledkom bolo zistenie, že KKS102 BphC enzým je oligomérený enzým zložený z ôsmich identických podjednotiek, pozostávajúcich z 292 aminokyselinových zvyškov. Molekulová hmotnosť enzýmu je asi 250 kDa.

Lokalizácia a sekvencia bph génov

Hofer a kol. (1993) skonštruovali detailnú mapu *bph* génov pre kmeň *Pseudomonas* sp. LB400. Odvodili presnú lokalizáciu *bphB*, *bphC* a *bphD* génov. Erickson a Mondello (1993) publikovali úplnú sekvenciu *bphA* oblasti. Presná lokalizácia *bph* génov *Pseudomonas* sp. LB400 umožňuje vyvinutie kmeňov so stabilným PCB-katabolizujúcim fenotypom. Bola zistená lokalizácia a sekvencia *bph* génov aj v ďalších kmeňoch, dokonca aj u gram-pozitívnych baktérií, o ktorých sa spočiatku predpokladalo, že nie sú schopné metabolizovať PCB. Mukerjee-Dhar a kol. (1998) izolovali kmeň *Burkholderia* sp. TSN101 a zistili sekvenciu *bphBCD* génov klonovaním 5-kb DNA fragmentu. Porovnali sekvenciu aminokyselín príslušných proteínov a zistili 98-99 %-nú podobnosť s *Pseudomonas testosteroni* B356, produkt *bphC* génu bol na 74 % podobný s *bphC* z *Burkholderia cepacia* LB400 a vykazoval úzku substrátovú špecifitu so silnou afinitou k 2,3-dihydroxybifenyly.

Klonovanie a expresia bph génov

Klonovanie génov je tiež vhodným nástrojom na „osvetlenie“ biodegradačných dráh, pretože gény pre každý enzymatický krok sa môžu osobitne preniesť do hostiteľa, ktorý nepreukazuje ďalšiu katalytickú aktivitu pre daný substrát a teda nemôže ďalej transformovať produkt sledovaného enzymatického kroku (Ahmad a kol., 1991). Autori klonovali *bph* gény z *Pseudomonas testosteroni* B356 do *Pseudomonas putida* a *Escherichia coli*. Pomocou klonovaných plazmidov pDA1 a pDA2 sa im podarilo zmapovať *bphA, B, C* a *D* gény v *P. testosteroni* B356 na 5,5 kb fragmente DNA. Ďalej pozorovali, že hoci *bphA* a *bphB* gény v B356 sú spolu s *bphC* a *D* génmi súčasťou jedného génového klastru, na rozdiel od nich sa gény *bphA* a *bphB* exprimovali v *E. coli* len vo veľmi malom rozsahu. Khan a Walia (1991) zistili, že expresia 2,3-bifenyldioxygenázových génov z *P. putida* OU83 bola v *E. coli* desaťkrát menšia ako v parentálnom kmeni, zatiaľ čo *meta*-štiepne enzýmy vykazovali desaťkrát väčšiu aktivitu v *E. coli*. Výsledkom týchto pozorovaní je predpoklad, že *bphA* a *bphB* gény sú kontrolované rozdielnym promótorom ako *bphC* a *bphD* gény.

Ako už bolo spomenuté, gény kódujúce enzýmy, ktoré katalyzujú degradáciu PCB, sú lokalizované na chromozómoch i plazmidoch. Furukawa a Miazaki (1986) opísali klonovanie 7,9-kb fragmentu chromozomálnej DNA z *Pseudomonas pseudoalcaligenes*. Tento fragment obsahoval gény kódujúce bifenyldioxygenázu, dihydrodioldehydrogenázu a 2,3-dihydroxybifenyldioxygenázu. Prečistená 2,3-dioxygenáza z parentálneho aj klonovaného kmeňa vykazovala veľmi úzku substrátovú špecifitu pre 2,3-dihydroxybifenyl a 3-katechol.

Získavanie ďalších údajov o nukleotidovej sekvencii dioxygenázových génov z rôznych PCB-degradujúcich baktérií je užitočné na opísanie mechanizmu regulácie metabolických dráh degradácie aromatických zlúčenín. Takéto informácie umožňujú zistiť, či organizmy schopné metabolizovať zlúčeniny s aromatickým jadrom majú spoločný pôvod, a ak áno, vysvetliť mechanizmus ich rozdielného vývoja.

V oblasti molekulovej biológie boli vyvinuté užitočné techniky, ktoré nám umožňujú modifikovať genetickú kompozíciu mikroorganizmov a týmto spôsobom konštruovať nové mikroorganizmy, ktoré budú schopné uskutočniť také katabolické procesy, s ktorými sa u

existujúcich organizmov nestretávame, resp. za podmienok, kedy u existujúcich mikroorganizmov už neprebijajú. Genetické modifikácie mikroorganizmov nám teda ponúkajú nový prístup k efektívnemu rozkladu zlúčenín, ktoré sú za normálnych okolností transformované (ak vôbec sú) veľmi pomaly, na to, aby sa takýto proces dal využiť v praxi. Použitie geneticky modifikovaných mikroorganizmov by mohlo vyriešiť viacero súčasných problémov:

1) Konštrukciu mikroorganizmov, ktoré sú schopné na danom substráte aj rásť, nielen ho kometabolicky transformovať. Pri tomto, často pomalom procese, dochádza totiž k hromadeniu ďalších perzistentných látok, ktoré sú navyše v mnohých prípadoch toxické. Preto kombinácia dvoch skupín génov v jednom mikroorganizme by spôsobila využitie určitého xenobiota ako zdroja uhlíka a zároveň by nastala jeho mineralizácia. Prvou skupinou potrebných génov sú gény kódujúce enzýmy, ktoré umožnia danému organizmu metabolizovať daný substrát do určitého stupňa a druhá skupina génov, ktorá by zabezpečila rozklad tohto, za normálnych okolností koncového produktu. Čiže nový organizmus by mal dve sady katabolických génov, ktoré by sa navzájom doplňovali. 2) Vytvorenie nových katabolických dráh zefektívňujúcich pomalé, alebo málo účinné transformácie, prípadne rozšírenie škály substrátov degradovateľných daným mikroorganizmom. 3) Zvýšenie množstva alebo aktivity produkovaných enzýmov. Takéto baktérie by sa dali použiť na vytvorenie imobilizovaných systémov, či už buniek, alebo enzýmov. 4) Získanie mikroorganizmov, ktoré by okrem deštrukcie cieľového polutantu boli rezistentné voči inhibítorom, nachádzajúcim sa v konkrétnom prostredí a ktoré svojim pôsobením znemožňujú rast prirodzeným mikroorganizmom. Väčšina priemyselných oblastí, v ktorých sa vyskytujú perzistentné organické zlúčeniny, obsahujú súčasne napr. aj ťažké kovy.

Génové inžinierstvo sa ukazuje ako sľubné v oblasti vybavenia organizmov novými

biodegradačnými schopnosťami. Na druhej strane, takéto vybavenie mikroorganizmu ešte

nemusí viesť k úspešnej bioremediácii, ak si tieto mikroorganizmy nebudú vedieť poradiť

s tzv. environmentálnym stresom, ktorému sú po aplikácii na znečistené miesto

nepochybne vystavené.

Problémy s inokuláciou mikroorganizmov do pôdy totiž spočívajú predovšetkým: 1) v prežívaní kmeňa, 2) v distribúcii mikroorganizmov v pôde, 3) v legislatíve používania génovokonstruovaných mikroorganizmov. Prežívanie kmeňa je možné vylepšiť reinokuláciou mikroorganizmov. Lepšia distribúcia mikroorganizmov v pôde je riešiteľná aj génovým transferom plazmidu z inokula (donor) do prirodzenej pôdnej mikroflóry (recipient) (Hayase a kol., 1990). Experiment tohto druhu uskutočnili i Digiovanni a kol. (1996) s *Alcaligenes eutrophus* ako donorom, ktorý obsahoval plazmid s génmi kódujúcimi rezistenciu na ortuť. Gény na tomto plazmide plus chromozomálne gény umožňovali aj degradáciu kyseliny 2,4-dichlórfenoxyoctovej (2,4-D). Počet pôdnych recipientov, resp. transkonjugátov výrazne vzrástol, všetky transkonjugáty obsahovali uvedený plazmid. Žiadnu rezistenciu nevykazovali mikroorganizmy z kontrolného mikrokozmu, ktorý bol len obohatený o 2,4-D a neinokulovaný. Tieto dáta jasne ukazujú, že plazmid bol transferovaný do pôdnych recipientov. Ešte prekvapujúcejší je fakt, že transkonjugáty nielen že prežívali a rozmnožovali sa, ale že to zvýšilo degradačnú rýchlosť prejavujúcu sa v okolí mikrokozmu, kde sa génový transfer nevyskytol. Získané dáta naznačujú, že génový transfer je účinným spôsobom bioaugmentácie a prežívanie vnesených mikroorganizmov nie je už nutnou podmienkou pre biodegradáciu, ktoré využívajú biodegradatívne gény. Používanie génovo konštruovaných

mikroorganizmov sa zrejme aj v budúcnosti obmedzí na ich použitie výlučne v uzatvorených izolovaných skládkach a bioreaktoroch.

3 MOŽNOSTI ZVYŠOVANIA ÚČINNOSTI DEGRADÁCIE PCB

V predchádzajúcej časti boli opísané základné metabolické dráhy aeróbnej a anaeróbnej degradácie PCB. Existuje snaha o optimalizáciu týchto procesov, o získanie čistých kultúr mikroorganizmov s vyššou degradačnou schopnosťou, o úplnú elimináciu najmä vyššie chlórovaných kongenéroov PCB rôznymi metódami. Základné smery tohto úsilia naznačili v prehľadnom článku Haluška a kol. (1995a).

3.1 Biotické metódy

3.1.1 Prídavok induktorov

Už od roku 1978 je známe, že *bifenyl* indukuje expresiu degradačných *bph* génov dioxygenáz (Furukawa a kol., 1978; Furukawa 1994). Väčšina prác zdôrazňuje dôležitosť pridávania bifenyly do rastového média, za účelom indukcie dioxygenázy a tým podpory degradácie PCB (Kohler a kol., 1988; Barriault a Sylvestre, 1993). Podľa niektorých autorov ľahšie utilizovateľné substráty brzdia degradáciu PCB, napríklad vysoká koncentrácia glukózy, kyseliny octovej a jantárovej (Walia a kol., 1988). Kmeň *Pseudomonas* sp. NCIB 10643 rástol na bifenyly a na kyseline fumárovej, ale po predkultivácii na fumaráte nevykazoval aktívne enzýmy na degradáciu bifenyly (Smith a Ratledge, 1989).

Používanie bifenyly, ako zdroja uhlíka pre rast baktérií schopných degradovať PCB, spochybnili Billingsley a kol. (1997). *Bph* enzýmy sa tvorili aj vtedy, keď sa *Pseudomonas* sp. LB400 kultivovala na iných zdrojoch uhlíka (glukóza a glycerol). Faktom ostáva, že v nerastových podmienkach baktérie predtým kultivované na bifenyly transformovali PCB rýchlejšie ako na glukóze alebo glycerole narastené bunky. Na druhej strane, prítomnosť PCB v rastovom médiu predĺžila lag-fázu buniek rastúcich na bifenyly, kým rast na glycerole neovplyvnila. Ak sa degradačné médium (za nerastových podmienok) obohatilo o bifenyl, rýchlosť transformácie PCB výrazne poklesla. Prítomnosť glycerolu alebo glukózy však takýto účinok nemala. Vyššie uvedení autori pripúšťajú možnosť kompetitívnej enzýmovej inhibície PCB/bifenyl. Ak sa bunky predtým kultivované na bifenyly inkubovali s PCB, ich viabilita výrazne poklesla. U buniek predkultivovaných na glukóze však ostala v porovnaní s kontrolou nezmenená. Sú známe aj iné práce, v ktorých kultivácia na bifenyly nebola pre bunky nevyhnutná na udržanie aktivity *bph* enzýmov (Bopp, 1986; Mondello, 1989).

Myšlienka zvýšiť degradáciu PCB použitím *terpénov* je relatívne nová. Vychádza z nasledujúcej úvahy. PCB aj bifenyl sú xenobiotiká, teda látky pôvodne sa nevyskytujúce v prírode. Je pravdepodobné, že metabolická dráha rozkladu PCB pôvodne slúžila na rozklad nejakej inej prírodnej zlúčeniny s podobnou štruktúrou. Mali by preto existovať prirodzené substráty ako induktory *bph* enzýmov. Do úvahy prichádzajú najmä látky, ktoré majú v molekule 6-členný aromatický kruh.

Donnelly a kol. (1994) demonštrovali, že niektoré rastlinné flavonoidy indukovali metabolizmus PCB podobne ako bifenyl. Lignín však neindukuje *bph* enzýmy u baktérií (Brunner a kol., 1985).

Podmienku štruktúrálnej podobnosti s bifenyly spĺňajú terpény (Focht, 1995). V pokuse Reisa a kol. (1997) γ -terpén a terpinén-4-ol podporovali kometabolickú aeróbnú degradáciu rôznych kongenéroov PCB v rovnakom rozsahu ako bifenyl. Podľa očakávania sa nižšie chlórované kongenéry transformovali vo väčšej miere a rýchlejšie než vyššie chlórované.

Podľa Hernandez a kol. (1997) indukovali rastlinné materiály známe obsahom terpenov (pomarančové šupky, borovicové ihličie, eukalyptové a brečtanové listy) prakticky úplné vymiznutie PCB vo vzorkách pôdy v laboratórnych podmienkach. Tieto rastlinné materiály boli účinnejšie než bifenyly, ktorý indukoval len čiastočnú degradáciu zmesi AROCLOR 1242. Z pôd, obohatených týmto rastlinným odpadom, sa získali baktérie rastúce na bifenyly, čo podporuje hypotézu, že terpeny sú jedným z prirodzených substrátov pre mikroorganizmy využívajúce bifenyly.

Fakt, že rastlinný odpad bol v pôde efektívnejší než bifenyly alebo terpeny v čistom stave, je možné vysvetliť dvoma hypotézami: 1) terpeny sa do prostredia uvoľňovali pomalšie, kým sa metabolizovali iné zložky rastlín, takže sa indukčná schopnosť dlhšie uchovala; 2) mikroorganizmy degradujúce PCB a bifenyly, získané obohatením pôdy o materiály s obsahom terpenov, môžu byť odlišné od tých, ktoré sa vyselektujú v pôde obohatenej o bifenyly, napr. môžu mať širšiu substrátovú špecificitu.

Indukcia metabolizmu PCB sa pozorovala aj v prípade karvónu, chemickej zlúčeniny izolovanej z mäty (*Mentha spicata*) v prítomnosti baktérií *Arthrobacter* sp. kmeň B1B (Gilbert a Crowley, 1997). Degradovaných bolo viac než 26 kongených zmesi AROCLOR 1242, z toho asi 46 % mono- až trichlórovaných a 14 % tetra- a pentachlórovaných kongených. Opakovaná aplikácia karvónom-indukovaných baktérií bola najefektívnejším postupom pre mineralizáciu PCB (Gilbert a Crowley, 1998). Za účelom zistenia, ktoré funkčné skupiny sú zodpovedné za indukciu kometabolizmu PCB, boli analyzované vzťahy medzi štruktúrou a aktivitou terpenov. Porovnanie aktivity L- a D-formy terpenov ukázalo, že stereochemia izopropenylovej funkčnej skupiny neovplyvňuje mieru indukcie. Rovnako aromatický charakter zlúčeniny nie je nutnou podmienkou indukcie degradácie PCB. Prekvapením je, že izoprén, ktorý je nielen nearomatický, ale nemá ani cyklickú štruktúru, bol z hľadiska indukčnej aktivity úspešný.

Zdá sa, že receptor pre terpeny, zodpovedný za indukciu expresie *bph* génov, má širokú špecificitu. Porovnanie indukčných schopností jednotlivých zlúčenín sťažuje fakt, že majú rôznu rozpustnosť vo vodnom prostredí. Niektoré terpeny môžu slúžiť ako jediný zdroj uhlíka a energie pre mikroorganizmy degradujúce bifenyly. Bol dokázaný rast bakteriálnych izolátov na cyméne, pinéne, limonéne a kyseline jedľovej (Hernandez a kol., 1997).

Katabolické dráhy degradácie terpenov nie sú ešte v celom rozsahu objasnené. Podľa Gilberta a Crowleyho (1997) limonén, karvón a p-cymén majú podobnú štruktúru ako izopropylbenzén, mohli by sa teda degradovať rovnakým spôsobom. Izopropylbenzén podlieha dioxygenázovému ataku, ktorý vedie k *meta*-štiepeniu v blízkosti izopropenylvej funkčnej skupiny. Naopak, podľa Hernandez a kol. (1997) prebieha degradácia terpenov u baktérií aj húb monoxygenázovým mechanizmom.

Výsledky experimentov s terpenmi ako induktormi degradácie PCB kmeňom *Pseudomonas stutzeri* sú diskutované v práci Dercová a kol. (2003).

3.2 Abiotické metódy

Komerčne vyrábané zmesi PCB obsahujú v závislosti od spôsobu prípravy široké spektrum kongených, pričom v zmesiach sa okrem nízkochlórovaných kongených väčšinou vyskytujú i aeróbnou biodegradáciou nedegradovateľné kongený s vysokým počtom substituovaných atómov chlóru. Ak sa takáto zmes podrobí mikrobiálnemu ataku, odstráni sa z nej len tá časť kongených, ktorá je prístupná enzýmovému účinku, t.j. nižšie chlórované kongený. Aby prebehla úplná degradácia zmesi PCB, je potrebné ju vopred vhodným spôsobom upraviť tak, aby po takejto úprave ostali v zmesi už len degradovateľné kongený. Jedným z riešení je redukčná dehalogenácia PCB anaeróbnymi mikroorganizmami (Vrana a kol., 1994). I keď táto možnosť je z environmentálneho hľadiska najšetrnejšia, proces

redukčnej dehalogenácie je veľmi pomalý, môže trvať až niekoľko rokov a v prípade, že treba vzniknutý ekologický problém riešiť za veľmi krátky čas, je potrebné použiť iné, rýchlejšie metódy sprístupnenia substrátu. Jednou z možností ako zvýšiť účinnosť aeróbnej degradácie by mohlo byť predradenie chemickej a fyzikálnej úpravy zmesi PCB a až následne použitie biologickej metódy.

Existujú dve možnosti, ako zlepšiť biodegradovateľnosť PCB chemickými metódami: (1) čiastočná *dechlorácia* zmesi PCB na nízkochlórované kongenéry, (2) čiastočná *oxidácia* kongenéro, čím sa zvýši rozpustnosť zmesi alepší metabolizovateľnosť.

3.2.1 Chemická dechlorácia

Wright a kol. (1996) vyvinuli chemickú metódu dechlorácie PCB založenú na pôsobení dichloridu titanocénu, borohydridu sodného a pyridínu v inertnom organickom rozpúšťadle (trietylénglykoldimetyléter) pri 125°C. Týmto postupom bola dosiahnutá dechlorácia zmesi PCB AROCLOR 1242 až na bifenyl a nízkochlórované bifenyly. Zriedený vodný roztok výslednej reakčnej zmesi sa potom podrobil mikrobiálnej degradácii zmesnou kultúrou troch baktérií rastúcich na bifenyle a monochlórbifenyloch ako na jedinom zdroji uhlíka a energie (Stratford a kol., 1996). Zistilo sa však, že niektoré zložky reakčnej zmesi (borohydrid a pyridín) inhibujú metabolizmus baktérií. Zvyškový redukujúci účinok borohydridu sa odstránil prídavkom HCl a účinok pyridínu bol nakoniec odstránený prídavkom obohatenej zmesnej kultúry degradujúcej pyridín. Po tomto zákroku zmesná kultúra úspešne mineralizovala čiastočne dechlorovanú zmes PCB. Hoci takýto spôsob degradácie PCB je v princípe možný, vzhľadom na množstvo použitých chemických prostriedkov by asi ťažko našiel uplatnenie pri dekontaminácii pôdy alebo sedimentov *in situ*, ak by tieto prostredia mali aj ďalej plniť svoju pôvodnú funkciu.

3.2.2 Chemická oxidácia

Pred 100 rokmi Henry John Horstman Fenton konštatoval, že systém $Fe^{2+} - H_2O_2$ prejavuje silné oxidačné účinky (Prousek, 1995). O 40 rokov neskôr bol postulovaný Haber-Weissmanov mechanizmus, ktorý odhalil, že efektívnym oxidačným činidlom Fentonovej reakcie je hydroxylový radikál (HO \cdot). Viacero prác ukázalo, že hydroxylový radikál vytvorený Fentonovou reakciou môže poskytnúť efektívny degradačný mechanizmus pre zvýšenie degradácie chlórbenzoátov a PCB (Sedlak a Andren, 1991; Carberry a Yang, 1994).

Použitie Fentonovej reakcie ako jeden zo spôsobov úpravy PCB pred aeróbnou biodegradáciou opísali Aronstein a kol. (1995). Na oxidáciu 2,2',4,4'-tetrachlórbifenyly použili tzv. Fentonovo činidlo (10 % H_2O_2 a 1 mM $FeSO_4$ v H_2O). Toto činidlo v reakčnej zmesi vytvára hydroxylové radikály, ktoré čiastočne oxidujú/transformujú inak biodegradácii málo prístupné tetrachlórované kongenéry. Po tomto kroku nasledovala mikrobiálna degradácia reakčných produktov degradérmi PCB *Alcaligenes eutrophus* H850 a *Pseudomonas* sp. LB400. Aplikácia Fentonovho činidla zvýšila účinnosť mineralizácie tetrachlórbifenyly. Naproti tomu, ak sa ten istý postup chemicko-biologickej degradácie aplikoval na 2-chlórbifenyl, výsledný stupeň mineralizácie kongenéro bol len trocha nižší ako pri aplikácii len samotného biologického stupňa. Pri biodegradácii čiastočne oxidovaných produktov chemickej reakcie bola pozorovaná lag-fáza, čo môže znamenať, že vytvorené produkty majú priamy vplyv na aktivitu mikroorganizmov. Niektoré monohydroxybifenyly majú na mikroorganizmy pravdepodobne antibiotický účinok.

V našom laboratóriu sme testovali aplikovanie Fentonovho činidla na komerčnú zmes PCB DELOR 103. Výsledky sú diskutované detailne v práci (Dercová a kol., 1999b) a v časti Najdôležitejšie výsledky.

4 ŠTRUKTÚRNA PODMIENENOSŤ MIKROBIÁLNEJ DEGRADÁCIE

Úsilie o kvantifikáciu súvislostí medzi štruktúrou cudzorodých látok a ich biologickou aktivitou resp. biodegradabilitou nadobúda na význame s rastúcim zastúpením chemických produktov v živote človeka. Charakterizácia vzťahov medzi štruktúrou, fyzikálnochemickými vlastnosťami, účinkami látok na biosystém a biodegradabilitou umožňuje ich zovšeobecnenie až do formy matematických modelov, ktoré sa označujú ako kvantitatívne vzťahy medzi štruktúrou a biologickou aktivitou (QSAR⁷) a kvantitatívne vzťahy medzi štruktúrou a biodegradabilitou (QSBR⁸). Oblasť QSAR a QSBR zahŕňa nielen využitie fyzikálnochemických, biochemických, biologických, farmakologických a toxikologických poznatkov, ale aj ich prepojenie s matematikou a štatistikou. Výsledné modely sú využiteľné vo všetkých oblastiach výskumu, zaoberajúcimi sa interakciami cudzorodých látok s biologickými systémami na všetkých úrovniach komplexnosti: s izolovanými makromolekulami, membránami, organelami a inými časťami bunky, s bunkami, tkanivami, orgánmi, organizmami a ich komunitami. Zvlášť významné je ich využitie pre predpoveď osudu a účinkov cudzorodých látok v životnom prostredí (Hermens, 1989; Desai a kol., 1990). V užšom slova zmysle možno formuláciu QSAR a QSBR charakterizovať ako matematické modelovanie procesov, prebiehajúcich po aplikácii cudzorozej látky do biologického systému. Vo všeobecnosti ide buď o procesy *štruktúrne nešpecifické*, ktorých priebeh závisí na globálnych vlastnostiach študovaných látok napr. hydrofóbnosť, amfifilnosť, afinita k protónom, redoxný potenciál, reaktivita, alebo o procesy určované priestorovým usporiadaním atómov a distribúciou ich vlastností, nazývané ako *štruktúrne špecifické*. Do prvej skupiny patria vo väčšine prípadov transport, masívna nekovalentná väzba na proteíny a iné makromolekuly a chemické reakcie s nízkomolekulovými zložkami bunky. Druhá skupina zahŕňa interakcie s makromolekulovými receptormi a s degradujúcimi enzýmami (Baláž, 1995).

QSBR využíva poznatky QSAR a porovnáva molekulovú štruktúru látky s jej biologickou degradovateľnosťou. Komplexnosť procesu mikrobiálnej degradácie, ako aj množstvo interakcií medzi organizmom, organickým polutantom a prostredím často sťažuje interpretáciu výsledkov získaných biodegradačnými experimentami. Biodegradácia nastáva hlavne ako dôsledok enzýmového ataku na zlúčeninu a enzýmové reakcie závisia od hydrofóbných, elektrónových a sterických parametrov. Okrem štruktúry látky závisí jej biodegradabilita aj od fyzikálneho stavu, od času, ktorý majú mikroorganizmy na adaptáciu a od podmienok prostredia, v ktorom experiment prebieha. Väčšina štúdií QSBR koreluje dáta získané biodegradačnými experimentami s jediným parametrom, často je však v koreláciách potrebné použiť viacero tried parametrov. Okrem lineárnej regresie sa v QSBR používajú aj iné korelačné metódy, napr. diskriminačná analýza, neurónové siete a komparatívna analýza molekulového poľa.

Séria degradačných dát di- tri- a tetrachlórovaných kongenéroov PCB bola podrobená klasickej Hanschovej analýze (Parsons a kol., 1991). Z jej výsledkov vyplynulo, že biodegradačné dáta nemožno vysvetliť len na základe lipofilnosti kongenéroov, čo indikuje, že prestup PCB molekúl cez bakteriálnu membránu nie je limitujúcim krokom pre ich degradáciu. O niečo lepšia korelácia s hydrofóbnymi a elektrónovými parametrami naznačuje, že biodegradačné rýchlosti sú pravdepodobne kontrolované špecifickou väzbou na degradujúci enzým.

Comment [SB1]: JPS92

⁷ Quantitative Structure-Activity Relationships – kvantitatívny vzťah medzi štruktúrou a biologickou účinnosťou

⁸ Quantitative Structure-Biodegradability Relationships - kvantitatívny vzťah medzi štruktúrou a biodegradabilitou

Keďže rýchlostné konštanty degradácie sú namerané zvyčajne na suspenziách buniek, môžu ich hodnoty zahŕňať celý zložitý viacstupňový proces: transport molekuly PCB cez bunkovú membránu, transport k enzýmom, ktoré ich degradujú a väzba na ich aktívne miesto, kde dochádza k samotnej transformácii (príp. degradácii) molekuly. Hoci lipofilnosť (prestup cez membránu, nešpecifická väzba na bunkové komponenty) nie je faktorom určujúcim degradačné rýchlosti, ako bolo vyššie uvedené, môže mať v celkovom procese eliminácie značný význam.

Horňák a kol. (1998) sa venovali mapovaniu receptora s viacnásobnými väzbovými módmami (väzbové miesta PCB na degradujúci enzým) a navrhli vzťah, charakterizujúci rýchlosť degradácie ako funkciu štruktúry a lipofilnosti kongenéro PCB. Keďže bifenylový skelet vykazuje viacero prvkov symetrie, je pravdepodobné, že každý kongenér PCB sa môže viazať na aktívne miesto degradujúceho enzýmu viacerými spôsobmi. Určité väzbové oblasti PCB interakciu s receptorom zvyhodňujú, iné majú opačný účinok, alebo sú pre väzbu nepodstatné. Väzba kongenéro PCB na väzbové miesto degradujúceho enzýmu závisí od hydrofóbnosti, pričom hydrofóbnosť väzbového miesta je o niečo vyššia ako priemerná hydrofóbnosť membrán a bunkových proteínov. Atómy chlóru vo väzbových bodoch 2 a 6 sú priťahované na rozdiel od atómov chlóru v bodoch 5 a 2', ktoré sú odpudzované. Ostatné väzbové body nemajú významnejší vplyv na väzbu.

5 DEGRADAČNÉ SCHOPNOSTI MIKROORGANIZMOV

Bakteriálna degradácia PCB sa môže uskutočniť dvomi odlišnými mechanizmami. Prvým mechanizmom je eliminácia atómu chlóru a jeho nahradeniu vodíkom pri absencii kyslíka redukčnou dehalogenáciou. Druhým je oxidačná deštrukcia molekuly PCB účinkom dioxygenáz cez sériu degradačných intermediátov, pričom ako akceptor elektrónov slúži kyslík.

Pri získavaní kmeňov schopných degradovať PCB je možné adaptovať vybrané zbierkové kultúry (Dercová a kol., 1993, alebo izolovať bakteriálne kmene degradujúce PCB z pôdy dlhodobo kontaminovanej PCB (Dercová a kol., 1995a).

5.1 Testovanie zbierkových kmeňov

Na základe literárnych poznatkov je možné vyselektovať zbierkové kmene baktérií, ktoré sa potom laboratórne dlhodobo adaptujú na prítomnosť bifenylu alebo PCB ako jediného zdroja uhlíka. K tomu, aby mohol byť rast baktérií pozorovaný, je potrebné, aby sa zdroj uhlíka nachádzal v médiu v dostatočnej koncentrácii (minimálne 0,1 % w.v⁻¹), ktorá u väčšiny xenobiotík však býva už toxická. PCB sú vo vode extrémne málo rozpustné a tak sa ich prídavok v tejto koncentrácii prejaví vo vytvorení nerozpustenej kvapky na dne skúmavky, ktorá slúži ako kontinuálne sa rozpúšťajúci zásobník zdroja uhlíka. Aj napriek tomu, že v médiu sa týmto spôsobom udržuje len nízka koncentrácia PCB (rádovo µg.ml⁻¹), je pravdepodobné, že na niektoré mikroorganizmy bude pôsobiť inhibične (Dercová a kol., 1993).

5.2 Testovanie izolátov

Na izoláciu mikroorganizmov schopných degradovať PCB je vhodné použiť pôdu dlhodobo kontaminovanú PCB. Pri použití selekčného tlaku prídavkom bifenylu ako jediného zdroja uhlíka je možné získať bakteriálne izoláty, identifikáciu ktorých realizuje napr. aj Česká zbierka mikroorganizmov (CCM, Masarykova Univerzita, Brno). Takýto postup použili vo svojej práci autori Dercová a kol. (1995a).

6 PRCHAVOSŤ

6.1 Monitorovanie a kinetika odparu

Prvým faktorom fyzikálnej povahy, ktorému je potrebné venovať pozornosť a ktorý môže významne ovplyvniť biodegradáciu PCB vo vodnom prostredí je *prchavosť*. Dôsledkom zanedbania prchavosti PCB vo vodnom prostredí v otvorených systémoch môžu byť falošne pozitívne dáta degradácie. Dercová a kol. (1996) navrhli aparatúru na štúdium biodegradácie PCB čistou kultúrou vo vodných médiách, ktorá zároveň umožňuje sledovanie kinetiky odparu PCB. Aparatúra pozostáva z inkubačnej nádoby uzavretej lapačom pár PCB, ktorý tvorí sklenená kolóna s fritou, v ktorej je umiestnený sorbent SILIPOR C18, kvantitatívne zachytávajúci odparené PCB a súčasne umožňujúci výmenu plynov medzi aparatúrou a okolím, ako aj následnú kvantifikáciu PCB elúciou zo sorbentu na priamu analýzu GC (obr. 10). Odpar PCB je možné opísať kinetikou prvého poriadku. Opis časového priebehu sorpcie PCB na sorbente je uľahčený tým, že po odparení z vodnej fázy sa kongenéry PCB rýchlo adsorbujú na sorbente a ich koncentrácie v plynnej fáze nad povrchom média sú zanedbateľne malé počas celého experimentu, čo je možné i prakticky dokázať materiálovou bilanciou v systéme.

Hodnoty rýchlostných konštánt odparu dobre korelujú s hodnotami rozdeľovacích koeficientov v systéme 1-oktanol/voda (Vrana a kol., 1995b; Vrana a kol., 1996b).



Obr. 10 Aparatúra na sledovanie odparu a biodegradácie PCB (Dercová a kol., 1996).

7 HYDROFÓBNOSŤ

7.1 Modelový systém 1-oktanol/voda

Ďalším dôležitým parametrom je sledovanie vplyvu *hydrofóbnosti* PCB na ich distribúciu v suspenzii bakteriálnej biomasy. PCB sú extrémne hydrofóbné látky, pričom po ich aplikácii do suspenzie mikroorganizmov nastáva veľmi rýchla absorpcia do buniek a distribúcia v nich. Tento proces sa označuje ako *biosorpcia*. Pretože transport a distribúcia PCB v bakteriálnej suspenzii závisia len od hydrofóbnosti, ide o *štruktúrne nešpecifický proces*. Vo všeobecnosti platí, že pre štruktúrne nešpecifické procesy existuje analogický proces, prebiehajúci v systéme jednoduchšom ako je biologický systém a charakteristiky tohto

procesu sa dajú využiť pre kvantifikovanie procesu v biologickom systéme. *Formulácia matematických modelov transportu a distribúcie* vychádza z pôvodnej predstavy navrhutej Pennistonom (1969), podľa ktorej je biologický systém morfológicky rozdelený na *vodné a lipidické kompartmenty*, navzájom spojené fázovými rozhraniami. Lipidické kompartmenty zodpovedajú biologickým membránam. U gramnegatívnych baktérií počet kompartmentov varíruje od 3 do 5, počet jednotlivých fáz však závisí nielen od *zložitosti biosystému*, ale aj od *požadovanej komplexnosti modelu, vlastností distribuovaných látok a použitia konkrétnej matematickej metódy*. Fázové rozhranie membrána/voda, resp. biomasa/voda, je fyzikálne podobné rozhraniu *nepolárna fáza/voda*. Poznatky o distribúcii cudzorodých látok v systéme membrána/voda je možné získať štúdiom modelového systému 1-oktanol/voda.

Na opis lipofilných a hydrofóbných vlastností látok sa v ekotoxikológii najčastejšie používa rozdeľovací koeficient. Je definovaný ako *pomer rovnovážnych koncentrácií látky v oktane a vo vode*. Bežne používané metódy merania rozdeľovacieho koeficienta sú nevhodné pre extrémne hydrofóbné látky ($\log P > 5$). Jediná v súčasnosti známa *vhodná, presná a jednoduchá* metóda je metóda „pomalého miešania fáz“ (angl. *slow-stirring*) (Brooke a kol., 1986).

7.2 Rozdeľovacie koeficienty

Transport PCB v dvojfázovom systéme 1-oktanol/voda je možné opísať sústavou lineárnych diferenciálnych rovníc. Hodnoty rýchlostných parametrov transportu v smere voda/1-oktanol a je možné stanoviť nelineárnou regresnou analýzou časových závislostí koncentrácií jednotlivých kongenéroov PCB vo vodnej fáze podľa rovníc získaných integráciou rýchlostných rovníc. Na základe dobrých štatistických parametrov fitov možno usúdiť, či boli splnené potrebné podmienky experimentu (homogénne miešanie a konštantná plocha fázového rozhrania) (Kubinyi, 1978).

8 BIOSORPCIA PCB

8.1 Meranie a opis biosorpcie

Záujem o biosorpciu hydrofóbných organických látok pramení z faktu, že tieto látky sú toxické a môžu vstupovať do potravinového reťazca. Mechanizmus zodpovedný za bioakumuláciu je komplexný a okrem iných procesov zahŕňa adsorpciu alebo absorpciu týchto látok do rôznych kompartmentov mikrobiálnej bunky. Meranie, modelovanie, termodynamické a kinetické aspekty biosorpcie a účinku biosorpcie na biodegradáciu hydrofóbných organických látok typu PCB v prítomnosti a neprítomnosti nedegradujúcej sorbujúcej biomasy (nosiča) uvádzajú v prehľadnom článku Vrana a kol. (1998b).

Pretože pre extrémne hydrofóbné organické látky sú nepoužiteľné priame metódy merania sorpčných rovnováh založené na separácii vodnej fázy od biomasy a analýze obsahu PCB v nich, autori Vrana a kol. (subm.^b) vyvinuli *nepriamu metódu* stanovenia sorpčných rovnováh. Svojou filozofiou vychádza z nepriamej metódy používanej pre prchavé látky, keď sa na hodnotu sorpčného koeficienta usudzuje zo zníženia tlaku nasýtených pár sledovanej látky v uzavretom systéme nad suspenziou sorbujúceho materiálu. PCB nie sú natoľko prchavé, aby bol tento prístup možný a na stanovenie sorpčného koeficienta bolo použité *spomalenie odparu kongenéroov v prítomnosti rôznych koncentrácií sorbujúcej biomasy* v otvorenom systéme. Hodnoty K_x zreteľne narastajú s počtom substituovaných atómov chlóru na molekule i s narastajúcou hydrofóbnosťou. Zistilo sa, že sorpčná rovnováha je reverzibilná pre nízkochlórované kongenéry, čo možno usúdiť z faktu, že tieto kongenéry sa počas ustáľovania rovnováhy v experimentálnom systéme úplne odparia z inkubačného média (Vrana a kol., subm.^b).

9 VPLYV CHLÓRBENZOÁTOV

Chlórbenzoáty (CBA) často vznikajú ako koncové produkty čiastkovej aeróbnej degradácie PCB. Sondossi a kol. (1992) potvrdili, že CBA inhibujú transformáciu bifenyly a PCB baktériou *Pseudomonas testosteroni* B356. Inhibičný účinok CBA je možné kvantifikovať hodnotou ID_{50} . Najsilnejším inhibítorom rastu baktérií sa často uvádza kyselina 3-chlórbenzoová. Keď sa ako rastový substrát používa benzoát, monochlórbenzoáty sú menej toxické ako v prípade, keď baktéria využíva ako rastový substrát bifenyly. Toto pozorovanie je v súlade s predpokladom Sondossiho a kol. (1992), ktorý uvádza, že monochlórbenzoáty inhibujú viac oxygenázy indukované bifenyly, ktoré nie sú prítomné v bunkách rastúcich na benzoáte. Toxicita dichlórbenzoátov sa mení v závislosti od substitúcie i rastového substrátu (Vrana a kol., 1996a).

Pri degradácii vyšších koncentrácií PCB je teda potrebné počítať aj s inhibičným vplyvom produktov metabolizmu (Vrana a kol., 1996a).

10 OPIS SIMULTÁNNYCH PROCESOV ODPARU, BIOSORPCIE A BIODEGRADÁCIE PCB V BAKTERIÁLNEJ SUSPENZII

10.1 Model distribúcie PCB v suspenzii aktívnej biomasy

Poznanie kinetiky biodegradácie je dôležité z hľadiska odhadu perzistencie kontaminantu a jeho možného účinku na organizmy. Výskum ohľadne kinetiky sa zameriava dvomi smermi. Prvým je určenie faktorov, ktoré ovplyvňujú množstvo zlúčeniny transformovanej za jednotku času. Druhým smerom je určenie tvaru závislostí, ktoré opisujú transformáciu látky a zhodnotenie, ktorý opis rozkladu najlepšie vystihuje metabolizmus danej zlúčeniny v mikrobiálnej suspenzii, v laboratórnom mikrokozme alebo priamo v pôde. Tento druhý prístup sme zvolili aj my v našich experimentoch. Existuje viacero modelov, ktoré opisujú kinetiku biodegradácie. Pochopenie, kedy je možné ktorý model použiť a prečo daný model nedostatočne opisuje získané experimentálne dáta vyžaduje poznanie teoretických základov jednotlivých modelov. Modely možno vo všeobecnosti členiť na empirické a teoretické. Biodegradácia môže prebiehať ako proces spojený s rastom alebo transformácia a rozklad nerastúcimi mikroorganizmami.

Autormi Vrana a kol. (subm.^b) navrhnutý model distribúcie a osudu PCB v prítomnosti mikroorganizmov predpokladá, že po aplikácii PCB do suspenzie biomasy degradujúceho mikroorganizmu prebieha súčasne niekoľko procesov: **absorpcia** PCB do buniek degradujúceho kmeňa, **distribúcia** v nich, **desorpcia** z buniek do média a súčasne **odpar** PCB z média. Tieto procesy sú **štruktúrne nešpecifické** a závisia od faktorov, akými sú napr. hydrofóbnosť, prchavosť a rozpustnosť PCB. Po distribúcii v bunke dochádza k interakcii jednotlivých kongenéroov PCB s degradujúcim enzýmom, pričom tento proces je **štruktúrne špecifický** a transformácia jednotlivých kongenéroov prebieha rôznymi rýchlosťami, v závislosti od substitúcie bifenylového skeletu atómami chlóru.

10.2 Aplikácia modelu na stanovenie rýchlosti degradácie

Zo simulácie časového priebehu koncentrácie kongenérů PCB v jednotlivých kompartmentoch systému pre zvolené hodnoty rýchlostných parametrov je možné usudzovať, že koncentrácia kongenérů PCB v médiu pod vplyvom odparu a súčasnej absorpcie do biomasy postupne klesá, až napokon dosiahne nulovú hodnotu. V časovom priebehu koncentrácie PCB v biomase možno sledovať dve fázy. V prvej, tzv. *absorpčnej*, v ktorej je transport PCB do biomasy sprevádzaný počiatočným nárastom koncentrácie, dosiahne koncentrácia PCB po krátkom čase maximálnu hodnotu. V druhej fáze, tzv. *eliminačnej* sa prejaví vplyv degradujúceho enzýmu, ktorý zníži koncentráciu kongenérů PCB v biomase po istom čase na nulovú hodnotu, súčasne sa prejavuje i čiastočná desorpcia PCB do extracelulárneho média. Odpar prebieha v oboch fázach, ale v eliminačnej je pomalší ako v absorpčnej, lebo prebieha len vďaka redistribúcii malého množstva látky do média uvoľnením z biomasy. Rýchlostné konštanty degradácie stanovené týmto postupom uvádzajú autori Vrana a kol. (subm.^c). Hodnoty rýchlostných parametrov odparu, stanovené nezávislým experimentom v neprítomnosti biomasy sú uvedené v práci Vrana a kol. (1996b).

10.3 Vzťah medzi štruktúrou a biodegradabilitou kongenérů PCB

Kvantitatívne vzťahy označované ako QSBR (kvantitatívny vzťah štruktúra-biodegradabilita), vzťahujú molekulovú štruktúru organickej látky k jej biodegradabilite. Vo všeobecnosti existujú dve odlišné aplikácie QSBR. Prvá napomáha vo vysvetľovaní mechanizmu degradability a rekalcitrancie, druhá, ktorá je často založená na záveroch prvej, je predikcia rýchlosti ich transformácie. Väčšina používaných modelov je vyvinutá pre druhý spomenutý účel. Hlavným účelom QSBR štúdií je predikcia, teda predpoveď správania sa a osudu chemických látok v prostredí.

Pomerne veľkým problémom pri štúdiách vzájomného vzťahu medzi štruktúrou a biodegradabilitou je získavanie biodegradačných rýchlostných konštant, ktoré sú namerané za rovnakých definovaných podmienok pre všetky uvažované látky. Na rozdiel od väčšiny doteraz testovaných skupín látok majú PCB tú výhodu, že pokusy sa môžu viesť so zmesou cca 40 až 80 kongenérů, ktoré sa nachádzajú v komerčných zmesiach PCB, za presne definovaných podmienok. Detailnejšie skúmanie týchto vzťahov môže teda vniesť svetlo nielen do otázok týkajúcich sa degradácie PCB, ale PCB môžu slúžiť ako modelová zmes pre ďalší posun poznatkov v oblasti kvantitatívnych vzťahov medzi štruktúrou a biodegradovateľnosťou látok. K oblastiam, kde je možné získané poznatky využiť patria štúdiá štruktúrnej podmienenosti mikrobiálnej degradácie hydrofóbných chlórovaných organických látok znečisťujúcich životné prostredie a predikcia chovania sa halogénovaných xenobiotík v prostredí s využitím metód QSBR.

Jednoduché empirické posúdenie vplyvu substitúcie bifenylového skeletu atómami chlóru na degradáciu kongenérů PCB uvádzajú autori Dercová a kol. (1999a).

B. Technológie na znižovanie koncentrácie PCB na základe bioremediačných postupov

11 VYUŽITIE MIKROBIÁLNEJ DEGRADÁCIE V BIOREMEDIÁČNÝCH TECHNOLÓGIÁCH

Pochopenie ekológie, fyziológie a evolúcie degradujúcich mikroorganizmov je základnou podmienkou pre využívanie biologických postupov pri zneškodňovaní kontaminantov.

V súčasnej dobe sú známe tri základné možnosti zvyšovania intenzity degradácie kontaminantov mikroorganizmami. Prvou z nich je *inokulácia vhodnou kultúrou degradujúcich mikroorganizmov*, ktorá vedie k posilneniu rozkladného potenciálu prostredia. Aj keď vnesený mikroorganizmus mnohokrát dostatočne dlhú dobu neprežije, nedokáže sa kolonizovať, môže byť donorom rozkladnej genetickej informácie pre natívnu mikroflóru. Druhou možnosťou je *stimulácia prirodzenej pôdnej mikroflóry optimalizáciou podmienok prostredia*, nevyhnutných pre prežitie, vývoj a expresiu degradačnej schopnosti mikroorganizmov. Treťou možnosťou je *úprava molekuly xenobiotického substrátu* tak, aby sa zvýšila jeho bioprístupnosť a znížila jeho odolnosť voči mikrobiálnemu ataku.

Všetky biologické technológie pre dekontamináciu zložiek životného prostredia sú založené na využívaní schopností mikroorganizmov spotrebúvať kontaminujúce látky ako zdroje uhlíka pre získavanie energie pre životné funkcie alebo ich transformovať na iné zlúčeniny v prítomnosti kosubstrátu.

Biologické rozkladné procesy sú založené na postupných chemických zmenách znečisťujúcej látky, ktoré sú v živých organizmoch katalyzované jednotlivými enzýmami alebo ich komplexami. Enzýmy hrajú vo všetkých degradačných pochodoch významnú rolu. Na druhej strane si je treba uvedomiť, že špecifická enzýmov a ich vlastností často degradáciu obmedzujú alebo zastavujú na pol ceste. Polutant je len čiastočne pozmenený a ďalej pretrváva v prostredí vo viac alebo menej pozmenenej forme, často však s vyššou toxicitou a mobilitou než pôvodný polutant. Preto pri aplikácii biologického postupu je nevyhnutné čo najlepšie poznať schopnosti používaných autochtónnych (prirodzená pôdna mikroflóra) alebo allochtónnych (vnesené-inokulované do pôdy, selektované a kultivované v laboratórnych podmienkach) mikroorganizmov.

Pri rozklade zložitejších zlúčenín je potrebné mikrobiálne konzorcium, aby sa dosiahol ich úplný rozklad. Často sa využíva kombinácia schopností vnášaných mikroorganizmov so schopnosťami autochtónneho osídlenia, niekedy sú používané zmesi mikroorganizmov obsahujúce viac bakteriálnych druhov, resp. kombináciu kvasiniek, baktérií a vyšších či nižších húb. Vzniká však otázka, ako ich pripraviť v dostatočnom množstve v mieste aplikácie a pritom zachovať určené pomery medzi jednotlivými druhmi mikroorganizmov zastúpených v zmesi. Rôzne rastové rýchlosti jednotlivých mikrobiálnych druhov a niekedy ich antagonistické vzťahy prakticky vylučujú ich zmesnú kultiváciu pri zachovaní požadovaných pomerov medzi jednotlivými druhmi. Oddelená kultivácia jednotlivých druhov a ich spojenie pred aplikáciou však tiež nie je optimálnym riešením, pretože je možné len ťažko vysvetliť, ako sa budú tieto rôznorodé konzorciá dopĺňať po aplikácii do prostredia, keď ich vlastnosti neumožňujú ich pomnoženie za ďaleko priaznivejších podmienok v bioreaktoroch. Vytváranie komplikovaných mikrobiálnych konzorcií zrejme nemá veľký praktický význam.

Často diskutovanou otázkou je význam inokulácie prostredia (*bioaugmentácia*), ktoré má byť biologicky ošetrované. Argumentácia, že využitie autochtónnej mikroflóry pre biodegradáciu je dostatočné a inokulácia je bezpredmetná, často pripravujúca investora sanácie o peniaze bez akéhokoľvek účinku na kvalitu dosiahnutých výsledkov, poukazuje na nie celkom dobré pochopenie problému. Je samozrejmé, že v niektorých prípadoch je možné využiť schopnosti autochtónneho osídlenia a vhodnými zásahmi jeho činnosť stimulovať. Je však potrebné vedieť, kedy je takýto postup možný. Len ťažko je možné dosiahnuť dobré

výsledky v biodegradácii podporením prirodzeného osídlenia napr. pieskových pôd bez organickej hmoty, pretože ich bakteriálne osídlenie je minimálne a degradujúce baktérie sú zastúpené v tak malých počtoch, že ich biodegradačné schopnosti nie je prakticky možné pozorovať. V takýchto prípadoch podporenie autochtónneho osídlenia nemá zmysel a nevedie k uspokojivým výsledkom.

Pri aplikácii biodegradačných procesov je potrebné vychádzať z faktu, že biodegradačný proces je veľmi komplexný a jeho úspešnosť, resp. neúspešnosť závisí na faktoroch *chemických* (druh kontaminantu, pH prostredia, koncentrácia makrobiogénnych a mikrobiogénnych prvkov, obsah vody, chemické zloženie kontaminovaného materiálu, koncentrácia ťažkých kovov, prítomnosť inhibítorov, prítomnosť akceptorov elektrónov), *mikrobiologických* (koncentrácia degradujúcich mikroorganizmov, ich schopnosť využívať polutanty ako zdroj uhlíka, biodegradačná účinnosť, limitná koncentrácia substrátu) a *fyzikálnych* (teplota, sorpcia polutantu na pevné častice, rozpustnosť vo vode).

Vzhľadom k tomu, že každý z vyššie uvedených faktorov má vplyv na priebeh biodegradácie, je zrejmé, že pri návrhu technologických postupov a ich aplikácii je potrebné tieto faktory vziať do úvahy a v prípade potreby ich upraviť tak, aby biodegradačný proces nebol limitovaný (Dercová a kol., 1995b).

Pre úspešnú aplikáciu biotechnologických metód pri sanáciách a pri zneškodňovaní nebezpečných odpadov je nevyhnutná znalosť vlastností autochtónnych mikrobiálnych populácií, ich schopnosť zúčastňovať sa rozkladu nežiadúcich látok v danom prostredí a zistenie podmienok potrebných pre optimalizáciu ich činnosti. Až na základe posúdenia týchto vlastností je možné rozhodnúť, či pre účinnú biodegradáciu postačí optimalizácia podmienok, či bude nutné použitie allochtónnych mikroorganizmov a či biologický postup bude možné vôbec použiť. Pre mikrobiálne hodnotenie autochtónnych populácií a posúdenie ich biodegradačných schopností existuje veľká škála metód. Žiadna z nich však nie je univerzálna a preto je nutné výberu metódy venovať značnú pozornosť.

Bežné mikrobiálne osídlenie v pôdach a podzemných vodách sa mení podľa chemického zloženia prostredia a fyzikálnych podmienok. Preto nie je možné určiť univerzálny vzorec pre posúdenie autochtónneho osídlenia a z neho vychádzať pri mikrobiologickom hodnotení konkrétnej lokality. Mikrobiálne osídlenie v pôdach obsahuje nielen baktérie, ale aj ďalšie skupiny mikroorganizmov vrátane kvasiniek, plesní, aktinomycét a nižších húb. Zastúpenie jednotlivých skupín mikroorganizmov závisí predovšetkým na dostupnosti substrátov v danom prostredí. Preto humusové vrstvy majú vyššie mikrobiálne osídlenie, kremičité piesky a iné horniny s minimálnym obsahom organických látok majú osídlenie nižšie. Na type mikrobiálneho osídlenia sa podieľajú aj ďalšie podmienky, napr. teplota, pH, obsah vlhkosti a predovšetkým prítomnosť či neprítomnosť kyslíka. Pri voľbe metód pre charakterizáciu mikrobiálneho osídlenia a hodnotenie biodegradačnej účinnosti je potrebné brať do úvahy tieto podmienky. Okrem toho je potrebné voliť použité techniky i podľa typu mikroorganizmov. Väčšina v praxi používaných biodegradačných postupov využíva biologickú aktivitu aeróbných mikroorganizmov. Hlavné dôvody sú dva: (1) doposiaľ nebolo spoľahlivo preukázané, že n-alkány a vetvené alkány sú biologicky rozložiteľné za anaeróbných podmienok, (2) rozklad za aeróbnych prebieha podstatne rýchlejšie než za anaeróbných podmienok.

Mikrobiologická charakterizácia pôdy alebo podzemnej vody musí pri výbere postupu odpovedať na niekoľko základných otázok: (a) Sú vôbec prítomné životaschopné organizmy? (b) Sú mikroorganizmy za podmienok existujúcich v danej lokalite schopné prevádzať biodegradáciu, alebo je táto aktivita indukovateľná? (c) Ak sú degradujúce mikroorganizmy prítomné, aký je ich počet? (d) Ak je kontaminácia spôsobená zmesou polutantov, ktoré z nich budú rozkladané?

Schopnosť mikroorganizmov metabolizovať danú látku je síce nevyhnutná, nie však postačujúca podmienka pre jej účinné odstránenie z nesterilného prostredia. Selekcia mikroorganizmov by sa mala viesť v prvom rade na schopnosť prežiť v danom prostredí, a až sekundárne na jeho degradačné schopnosti (Dercová a kol., 1995b). Mikroorganizmus by sa mal izolovať pri nízkej koncentrácii substrátu a anorganických živín. Takto získaný kmeň bude mať väčšiu šancu na úspech ako mikroorganizmus so síce veľkou degradačnou schopnosťou, no neschopný prispôbiť sa náročným podmienkam v pôde. Inokulovaný mikroorganizmus musí byť schopný súťažiť s prirodzenou mikroflórou o živiny. Pri aplikácii veľkého množstva biomasy bude veľa buniek pravdepodobne lyzovať, čím sa uvoľní značné množstvo ľahko využiteľného zdroja uhlíka, čo len zvýši konkurenčný boj o živiny. Mikroorganizmus, ktorý by dokázal absorbovať špecifické živiny do svojej bunkovej steny ešte pred inokuláciou, by bol pravdepodobne zvýhodnený. Problém toxických intermediátov, ktoré sú produkované čistými kultúrami, by mohol byť čiastočne eliminovaný použitím zmesných kultúr so širokým spektrom metabolických vlastností. V mikrobiálnych komunitách sa vyskytujú mnohé procesy, ktoré zvyšujú účinnosť mikrobiálneho metabolizmu. Patrí medzi ne produkcia rastových faktorov, odstraňovanie toxických medziproduktov a kometabolizmus.

11.1 Bioremediácia a bioremediačné technológie

Na rozdiel od prirodzene sa vyskytujúcich zlúčenín, antropogénne zlúčeniny sú relatívne rezistentné k prirodzenej biodegradácii. Jedným z dôvodov je, že organizmy, ktoré sa prirodzene vyskytujú, často nedokážu produkovať enzýmy potrebné pre transformáciu pôvodnej zlúčeniny na intermediáty, ktoré by mohli vstupovať do metabolických dráh a byť kompletne mineralizované (Davis a Cornwell, 1991).

Bioremediácia sa vyžíva ako ekonomická a ekologická metóda na čistenie kontaminovaných miest. V súčasnosti je bioremediácia ako jedna z remediačných techník v centre pozornosti, je široko akceptovanou technológiou ako alternatíva k fyzikálnym a chemickým postupom čistenia kontaminovaných pôd. US EPA⁹ ju klasifikuje ako jedinečnú technológiu na čistenie miest kontaminovaných nebezpečným odpadom (Bennet a Olmstead, 1992). Autority v niektorých krajinách prispeli k rozvoju bioremediácie aktívne podporou výskumu a organizovaním vedeckých podujatí, napr. EPA vynaložila niekoľko miliónov dolárov na biologické metódy dekontaminácie. To pomohlo vytvoriť vedeckú platformu pre bioremediáciu a potvrdilo jej vieryhodnosť a opodstatnenosť.

Bioremediáciu možno definovať ako kontrolované použitie biodegradácie na odstránenie toxických chemikálií z pôdy a spodnej vody. Cieľom vedeckých tímov je nájsť mikroorganizmy, všeobecne baktérie, ktoré sú schopné metabolizovať (alebo prinajmenšom oxidovať) cielený kontaminant za podmienok na kontaminovanom mieste alebo v nadzemnom reaktore.

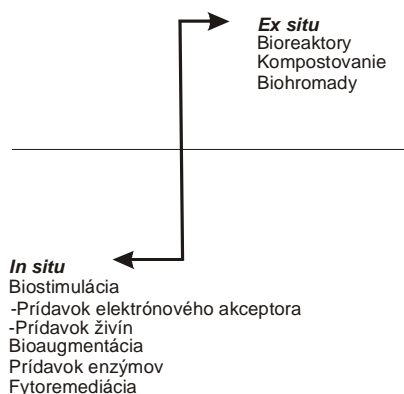
V procese bioremediácie mikroorganizmy atakujú nebezpečný organický odpad jedným z troch spôsobov: (1) mineralizujú zlúčeninu priamo, čím sa myslí konverzia zlúčeniny na neškodné anorganické molekuly ako oxid uhličitý a soli, (2) mineralizujú zlúčeninu len ako kometabolit, čím sa myslí, že mikroorganizmy vyžadujú ďalšie organické zlúčeniny pre rast alebo indukovanú tvorbu enzýmov potrebných pre degradáciu cieľenej zlúčeniny, (3)

⁹ Environmental Protection Agency – organizácia v USA na ochranu životného prostredia

konverziou zlúčeniny na inú zlúčeninu, ktorá však môže byť tiež toxická a rekalcitrantná pre ďalšiu degradáciu.

Bioremediačná stratégia je zvyčajne realizovaná dvomi postupmi: **(a) biostimuláciou** – prídavkom živín alebo akceptorov elektrónov a **(b) bioaugmentáciou** – prídavkom selektovaných mikroorganizmov so špeciálnymi metabolickými schopnosťami, teoreticky aj prídavkom geneticky konštruovaných mikroorganizmov. Tento postup nie je však v súčasnosti legislatívne možný, nakoľko je ťažké odhadnúť budúce dôsledky prídavku takýchto mikroorganizmov do pôdy. Tento postup je realizovateľný výlučne v uzavretých systémoch.

Bioremediáciu môže byť realizovaná *in situ* a *ex situ* (obr. 11). Obidve metódy majú svoje pozitíva, ale aj určité obmedzené možnosti použitia. Faktory, ktoré ovplyvňujú *úspešnosť bioremediácie* sú: a) pôdna permeabilita, (b) prísun kyslíka, (c) koncentrácia a toxicita kontaminantov, koncentrácia a typy živín, (d) pH, (e) ďalšie organické zlúčeniny, (f) mikroorganizmy (mobilné, stupeň zriedenia nízky), (g) rezistencia k ťažkým kovom, (h) teplota.



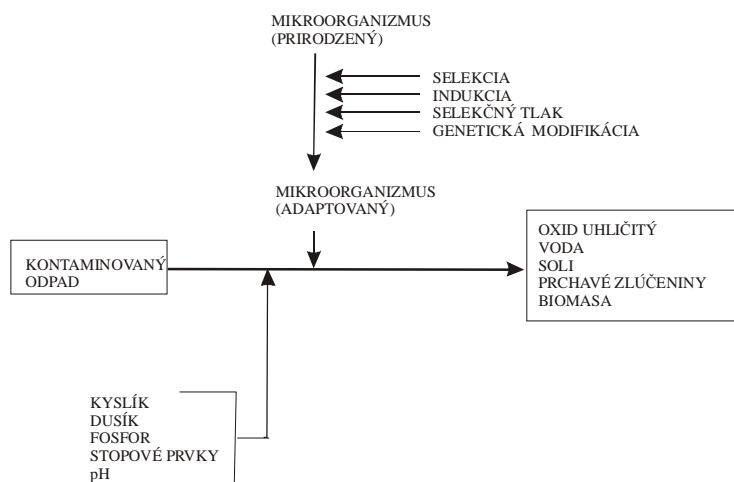
Obr. 11 Mikrobiálne technológie používané na remediáciu kontaminovaných pôd (Sadowsky and Turco, 1999).

Pravdepodobné príčiny *neúspešnosti bioremediácie* možno stručne charakterizovať nasledovne: a) koncentrácia polutantov v prírode môže byť natoľko nízka, že nestačí na rast inokulovaného kmeňa, b) prirodzené prostredie môže obsahovať látky, ktoré inhibujú rast a/alebo aktivitu pridávaného mikroorganizmu, c) rastová rýchlosť mikroorganizmu pri nízkych koncentráciách skúmanej látky môže byť nižšia ako rastová rýchlosť jeho prirodzených konkurentov, ktorí môžu znižovať počet buniek inokula, d) pridávané mikroorganizmy môžu využívať prednostne organické substráty nachádzajúce sa v pôde na úkor rozkladu polutantu, e) mikroorganizmy môžu mať problémy s pohybom cez pôdne póry do miest obsahujúcich polutant.

Na stanovenie koncentrácie PCB a iných chlórovaných organických zlúčenín sa používa plynová chromatografia s detektorom elektrónového záchytu. Konvenčné analýzy pôdných vzoriek sú časovo a cenovo náročné. Nedávno vyvinuté imunochemické metódy môžu eliminovať niektoré problémy použitím jednoduchých testov priamo na mieste monitorovania znečistených plôch (Mapes a kol., 1993). Výhody a nevýhody imunochemických stanovení využívaných pri monitorovaní znečistenia prostredia sú diskutované v práci Dercová a Vrana (1998a).

V poslednom období sa stále viac dostáva do popredia záujmu výskumu a praxe využitie fytoremediácie. Obecne je fytoremediácia definovaná ako použitie zelených rastlín na fixáciu, akumuláciu a rozklad kontaminantov životného prostredia. Rastliny môžu

vychytávať ťažké kovy (aj rádioaktívne), transformovať a rozkladať organické zlúčeniny. Metódu je možné používať ako fytodekontamináciu či fytostabilizáciu. Bola vo viacerých prípadoch prakticky overená a má niekoľko zásadných výhod. Okrem nízkej ceny a šetrnosti k životnému prostrediu je to vhodnosť pre rôzne typy kontaminantov, nízke nároky na energiu (využitie slnečného žiarenia) a v neposlednej rade fakt, že je dobre prijímaná verejnosťou. Na jej širšie použitie však ešte stále chýba viac základných poznatkov potrebných pre praktickú realizáciu. Fytoremediáciu PCB študovali detailnejšie Demnerová a kol. (2000). Problémy pri použití rastlín v bioremediáciách PCB priamo v pôdach formulovali nasledovne: nízka transformácia v porovnaní s laboratórnymi experimentami, dlhé inkubačné intervaly a neschopnosť mineralizácie PCB.



Obr. 12 Biológia bioremediácie (Rosén, 1992)

V posledných rokoch je, zvlášť v USA, stále častejšie v súvislosti s riešením sanácií starých záťaží používaný pojem „natural attenuation“ alebo „in situ attenuation“, menej často pojem „intrinsic“ alebo „pasívna“ remediácia. Ekvivalentom pojmu „attenuation“ je v slovenskom jazyku útlm, zoslabenie, znižovanie. Pojem „intrinsic“ znamená vnútornú remediáciu – vnútri prírodného systému. Súčasný trend je zhrňovať tieto označenia do pojmu *remediácia prirodzenou atenuáciou*, ktorá začína byť v praxi uvažovaná a aktívne prijímaná ako metóda prirodzeného znižovania koncentrácie kontaminantov v pôde, predovšetkým u kontaminantov typu ropných látok a chlórovaných uhľovodíkov. Nasadzovať sanačné technológie má totiž zmysel len na tých lokalitách, kde prírodné procesy problém definovaného rizika znečistenia riešia nedostatočne. Prírodné procesy riešia problémy v životnom prostredí v prípadoch, keď nie je k dispozícii dostatok finančných prostriedkov, alebo zvolené sanačné technológie neboli úspešné, resp. ich nebolo možné z iných dôvodov aplikovať. Táto metóda má, ako každá iná sanačná technológia, svoje výhody a limitácie a aplikovať ju ako hlavný (a jediný) postup je možné len v určitých prípadoch. V kombinácii s aktívnymi sanačnými technológiami však môže v mnohých prípadoch zjednodušiť sanáciu a znížiť náklady na jej realizáciu.

11.1.1 Bioventing, biosparging, bioslurping

Pri použití technicky náročnejších bioremediačných metód ako sú **(bio)venting**, **(bio)sparging** a **(bio)slurping** je samozrejme potrebné uvažovať s podstatne vyššími finančnými nákladmi. Biologizovaná alternatíva týchto fyzikálno-chemických postupov poskytuje však zároveň vyššiu účinnosť degradačného procesu a znižuje náklady nevyhnutné na sanáciu. Bioventing je variantou ventingu (založenom na rozličnom tlaku pár prchavých kontaminantov v pôdnom vzduchu). Pri **bioventingu** je mikrobiálna degradácia aktivovaná prívodom vzduchu s kyslíkom, prídavkom anorganických nutrientov a/alebo bakteriálneho inokula, čím sa stimuluje a posilňuje metabolická aktivita mikroorganizmov. To umožňuje odstrániť zo sanovanej zeminy nielen prchavú zložku kontaminantu, ale aj biologicky rozložiteľnú neprchavú zložku. **Biosparging** je biologizovanou alternatívou spargingu, ktorý využíva prevzdušňovanie podzemných vôd vtláčaním vzduchu, pričom dochádza k transportu kontaminantu až na povrch. Vzduch môže byť vtláčaný do saturovanej (sparging-prevzdušňovanie) alebo nesaturovanej zóny (steam stripping - odvetranie). **Bioslurping** je jednou z najnovších technologických variant, ktorá využíva kombináciu viacerých metód – čerpanie podzemnej vody, odčerpávanie voľnej fázy kontaminantu a odťahovanie pôdneho vzduchu – v jednom vrte. Intenzifikačnou variantou je aplikácia oxidačných činidiel (metóda ORC - Oxygen Release Compound). Umožňuje úspešne odstraňovať aj inak veľmi ťažko degradovateľné kontaminanty. Ako oxidačné činidlá sa najviac využívajú čistý kyslík, ozón a peroxid vodíka (Holubec, 2001). Prítomnosť kyslíka okrem abiotickej chemickej oxidácie stimuluje aj činnosť aeróbnych mikroorganizmov, podieľajúcich sa na rozklade kontaminantov.

11.1.2 Bioremediácia *in situ*

Pri bioremediácii *in situ* je kontaminovaná zemina (aj podzemná voda) ošetrená priamo na lokalite bez jej vyťaženia. Podľa polohy je kontaminant degradovaný buď v nesaturovanej zóne (nad hladinou podzemnej vody) alebo v saturovanej zóne (pod hladinou podzemnej vody). Podzemná voda sa čistí špeciálnymi postupmi po vyčerpaní na povrch.

Nesaturovaná zóna je tvorená materiálmi pevnej, kvapalnej i plynnej fázy. Pevná matrica je tvorená predovšetkým časticami ílu, piesku a prachu, ktorých chemické zloženie majoritne predstavujú oxidy hliníka, železa, silikáty a humínové látky. Táto pevná matrica prichádza do styku s organickými zlúčeninami, vzduchom a vodou, pričom množstvo vody v póroch závisí od štruktúry a typu pôdných častíc. Dažďová voda sa vplyvom gravitácie pohybuje smerom nadol, kde sa skôr alebo pozdejšie stane súčasťou podzemnej vody v saturovanej zóne. Pri biodegradáciách zameraných na nesaturovanú zónu sa saturácia živinami, kyslíkom a prípadne inokulom realizuje najčastejšie zasakovacími lagúnami alebo vrtmi.

Saturovaná zóna je tá časť regolitu, kde 100 % objemu pór je vyplnených vodou a zemný vzduch nie je prítomný. Pokiaľ je množstvo podzemnej vody v saturovanej zóne ekonomicky významné, je možné túto vrstvu nazývať zvodeň. Podzemná voda sa pohybuje v smere hydraulického gradientu. Na rozhraní saturovanej a nesaturovanej zóny je hraničná oblasť tzv. zóny vztlákania.

Pri technológiách zameraných na saturovanú zónu je potrebné využiť pre zavedenie živín, kyslíka a prípadného inokula sústavy vrtov, čerpanú vodu na povrchu čistiť, obohacovať o živiny a vracat späť.

Heterogenity v pórozite, priepustnosti, stupni mikrobiálneho oživenia a živinových pomeroch sú jedným z najviac limitujúcich faktorov pri úspešnom prevedení sanácie *in situ*. Vplyvom uvedených heterogenít dochádza k zmenám v prenikaní kontaminantu vnútri

lokality napr. advekčné (podzemnou vodou) verzus difúzne šírenie a tým i k zmenám v chemických podmienkach. Zatiaľ, čo v prípade advekčného šírenia je zaistený i dostatočný prísun kyslíka a živín, u difúzneho šírenia môže dochádzať i k absencii kyslíka. Hrudy ílu, v ktorých sa kontaminácia šíri difúzne, sú dlhú dobu rezervoárom znečistenia v miestach, ktoré už mohli byť úspešne ošetrované biodegradáciou.

Pri využívaní biodegradácie je opäť nutné mať na zreteli obecnú zásadu, že biodegradáciu *in situ* nie je možné uplatniť na lokalitách, kde priepustnosť materiálu je nižšia než 10^{-6} m.s⁻¹. Veľký negatívny význam pri praktickom použití biodegradačných technológií *in situ* majú lokalizované uzávery, ktoré výrazne redukovujú priepustnosť a tým transport kyslíka a živín. Tieto uzávery sú tvorené vzduchovými bublinami, chemickou precipitáciou v pôdnych póroch a akumuláciou mikrobiálnej biomasy. K posledne menovanému javu dochádza v miestach injektáže živín, vo vrtoch a tieto bakteriálne zátky môžu znížiť priepustnosť až o 98 % (Lhotský a Koranda, 1997).

11.1.3 Bioremediácia *ex situ*

Pri bioremediácii *ex situ* je kontaminovaná zemina vytážená a ošetrovaná na špeciálnom zariadení alebo špeciálnymi postupmi na nepriepustnom podloží, a to buď v mieste znečistenia (**on site**), alebo je dopravená mimo kontaminovaný areál (**off site**).

Najčastejšie používaným spôsobom je tzv. **landfarming**, kedy je materiál ošetrovaný tak, aby zaistoval najväčší nárast mikroorganizmov degradujúcich kontaminant.

Kompostovanie je formou landfarmingu, používa sa predovšetkým pre silne kontaminované materiály a využíva mezofilné a termofilné mikroorganizmy. Kompostovanie však nie je príliš vhodné pre zeminy kontaminované uhľovodíkmi. Ďalším možným postupom je dekontaminácia v **bioreaktoroch** (tzv. „bioslurry“ reaktory pre vysokokontaminovanú zeminu).

Radikálne lepšie výsledky sú dosahované, pokiaľ je pred zahájením vlastného ošetrovania kontaminovaný materiál separovaný. V praxi to znamená odstránenie väčších kameňov a hrubého štrku a dekontamináciu jednotlivých frakcií zvlášť. Homogenizácia jednotlivých frakcií pri vlastnom procese biodegradácie je lepšia a proces je efektívnejší.

11.1.4 Základný postup bioremediačnej technológie

Každá bioremediačná technológia, pokiaľ má byť prevedená seriózne a s výhliadkou dosiahnutia požadovaných výsledkov a cieľových limitov, by mala byť realizovaná podľa nasledujúceho postupu:

Pred zahájením aplikácie bioremediačnej technológie je nutné previesť najprv vstupné analýzy materiálu, zahrňujúce chemické, pedologické, mikrobiologické a ekotoxikologické analýzy. Na základe získaných výsledkov je nutné zhodnotiť biodegradovateľnosť prítomných kontaminantov, stav prítomnej mikroflóry, jej aktivitu, obsah živín potrebných pre rozvoj mikroflóry, štruktúru materiálu a tiež v akej forme sa v materiále nachádza kontaminant (voľný, rozpustený, sorbovaný, viazaný), či sú prítomné látky prejavujúce sa toxicky voči mikroflóre, či je reálne dosiahnuť cieľové limity biodegradačným postupom, či je nutné previesť optimalizáciu procesu s ohľadom na rýchlosť a cenu, či biodegradáciou nevznikne sekundárny metabolit, ktorý je nebezpečnejší než pôvodný kontaminant atď.

Zodpovedanie týchto a ďalších otázok býva zhrnuté obvykle v tzv. **štúdiu uskutočniteľnosti**, ktorá je súčasťou projektu. Aj keď je biodegradácia metódou veľmi účinnou, charakter kontaminácie v konkrétnych podmienkach nie je mnohokrát tak ideálny, aby pre sanáciu celého prostredia stačila len táto metóda. Preto je nutné v rámci štúdie

uskutočiteľnosti riešiť i prípadnú možnosť kombinácie s inou vhodnou sanačnou metódou napr. ventingom (tzv. bioventing), vymývaním kontaminantu a pod.

Po spracovaní štúdie uskutočiteľnosti nasleduje **konkrétny návrh technologického postupu** a samotná **realizácia technológie**. Po ukončení sanácie je nutné previesť **záverečné analýzy** zahrňujúce **chemické** a v odôvodnených prípadoch i **ekotoxikologické analýzy**. Tieto analýzy sú často zanedbávané ako sanačnými firmami, tak aj štátnou správou, čiastočne úmyselne, čiastočne z neznalosti zložitosti problému biodegradácií. Sú totiž jedným zo stupňov diagnostiky na obmedzenie nebezpečia vzniku sekundárnych kontaminantov vzniknutých počas biodegradácie a na obmedzenie nebezpečenstva prítomnosti kontaminantov nezistených chemickými analýzami (Lhotský a Koranda, 1997).

Bioremediácia je účinná technológia pre odstránenie vybraných kontaminantov životného prostredia. Je možné ju realizovať *in situ* a *ex situ* buď samostatne, alebo v kombinácii s inými sanačnými technikami. Pri projektovaní biodegradačného postupu je potrebné poznať podrobnú charakteristiku **mikroorganizmu, kontaminantu a prostredia**. Tieto tri faktory tvoria **tzv. remediálny trojuholník**, navzájom sa ovplyvňujú a podmieňujú. Biodegradáciu v žiadnom prípade nemožno zjednodušiť na prostú aplikáciu mikroorganizmu do kontaminovaného prostredia bez znalosti celej problematiky a súvislostí v jednotlivých konkrétnych prípadoch (Dercová, 2002b; Dercová, 2004).

11.2 Bioaugmentácia

Inokulácia mikroorganizmov do pôdy (angl. *bioaugmentation*) je metódou bioremediačnej technológie, pri ktorej je prostredie obohacované mikroorganizmami za účelom urýchlenia biodegradačných procesov vedúcich k detoxikácii, prípadne k úplnému odstráneniu kontaminujúcich látok. Ako inokulum sú najčastejšie používané zmesné kultúry mikroorganizmov, ale aj čisté kmene adaptované v laboratóriu na cielený kontaminant. Spravidla sú kultivované v bioreaktoroch a priamo aplikované na lokalitu alebo lyofilizované a použité až po opätovnom pomnožení. Inokulovať je možné ako biologické reaktory a biofiltre, tak aj prirodzené prostredie. Ako inokulum môžu byť použité baktérie, huby, katabolické gény, enzýmy, aktívna pôda (humus) a aktivovaný kal.

Základným predpokladom bioaugmentácie je, že mikroorganizmy so schopnosťou rozkladať daný kontaminant sa v konkrétnom prostredí nevyskytujú, alebo sa vyskytujú v nedostatočnom počte. Nevyhnutnými podmienkami úspešnej bioaugmentácie je transport inokulovaných mikroorganizmov na kontaminované miesto, ich prežitie, kolonizácia v danom prostredí, prípadne ich pomnoženie, súťaženie s prirodzenou pôdnou mikroflórou, expresia génov kódujúcich degradačné enzýmy, udržanie si degradačnej aktivity a bioprístupnosť kontaminantu. Pokiaľ nie sú splnené vyššie uvedené predpoklady, je použitie bioaugmentácie neopodstatnené. Ak nie je splnená niektorá z uvedených podmienok, je bioaugmentácia neúčinná (Pritchard, 1992).

Hoci sa biologické metódy využívajú na spracovanie nebezpečných odpadov viac ako 10 rokov, je ešte stále veľa tých, ktorí ich spochybujú a veľa tých, ktorí ich preceňujú. Mnohí vyjadrujú pochybnosti o potenciále bioremediácie pre čistiace projekty, ďalší neveria, že je dosť cenovo efektívna, iní si myslia, že je tak jednoduchá, že akákoľvek firma dokáže technológiu aplikovať na daný projekt. Kde je pravda? Čo môžeme rozumne očakávať od

technológie, ktorú niektorí vidia ako všeliak pre riešenie environmentálnych problémov, kým ďalší ju vidia ako myšlienku, ktorej realizačný čas ešte neprišiel? (Swett, 1992).

Bioaugmentácia je pravdepodobne perspektívna, ale v súčasnosti ešte stále kontroverzná technológia pre remediáciu kontaminovaných pôd (Vogel, 1996). Od roku 1985 sa úspešne testuje využitie bioaugmentácie pre opracovanie pôd s obsahom ťažkorožiteľných zlúčenín ako sú alachlor (McFarland a kol., 1996), atrazin (Alvey a Crowley, 1996), 2,4-dichlórphenoxy-octová kyselina (Digiovanni a kol., 1996), tetrachlórmetán (Mayotte a kol., 1996), polycyklické aromatické uhľovodíky, pentachlórphenol (Otte a kol., 1994) a trichlóretylén (Duba a kol., 1996). Je však opísaných aj viacero prípadov, v ktorých bioaugmentácia nebola efektívna (Alexander, 1994). Dôvodmi pre tieto neúspechy bola limitácia živín, prítomnosť predátorov mikroorganizmov, slabý transport baktérií v pôde a nízke koncentrácie substrátov, ktoré prispievali k slabému prežívaniu a nízkej aktivite inokula.

V prípade bioaugmentačných experimentov s PCB boli dosiahnuté nejednoznačné výsledky. Napr. Brunner a kol. (1985) ukázali, že prídavok *Acinetobacter* stimuluje rýchlosť mineralizácie PCB, kým ďalší autori (Harkness a kol., 1993) demonštrovali, že množstvo baktérií degradujúcich PCB inokulované do kontaminovaných riečnych sedimentov pokleslo takmer o tri poriadky počas 10 dní. Z toho je zrejme, že úspech bioaugmentácie závisí aj na udržiavaní vysokej populačnej hustoty aktívnych degradujúcich mikroorganizmov.

V odbornej literatúre je bioaugmentácia *in situ* považovaná v súčasnej dobe za technológiu ešte nie dostatočne overenú. Po úvodnom optimizme, na ktorom mala svoj podiel i rada výrobcov a predajcov „záračných“ biopreparátov likvidujúcich akékoľvek znečistenie za akýchkoľvek podmienok, sa v mnohých laboratórnych i poloprevádzkových štúdiách ukázalo, že inokulovaný biopreparát na miesto kontaminácie mnohokrát vôbec nedorazí alebo neprežije v súťaži s prirodzenými spoločenstvami a pôdnymi predátormi. Súčasne začalo byť zrejme, že pre mnohé kontaminanty, predovšetkým zo skupiny alifatických uhľovodíkov, sú na väčšine lokalít vhodné rozkladajúce baktérie už prítomné a ich dodávanie do prostredia vo forme biopreparátov nie je nutné. Alexander (1994) uvádza:

„Takmer všetky úspešné bioremediácie pôd kontaminovaných alifatickými uhľovodíkmi sú založené na aktivite pôvodných mikroorganizmov. Keďže vlastnícke záujmy v komerčnej praxi obvykle zabraňujú uvoľňovaniu informácií o postupoch a niekedy i výsledkoch, existuje málo informácií v recenzovanej odbornej literatúre, ktoré by naznačovali potrebu inokulácie v bioremediačných technológiách. Tvrdenia niektorých podnikateľov o pozoruhodnom úspechu dosiahnutom s neopísanými organizmami za nedefinovaných prevádzkových podmienok nie je možné brať za nič iného, než púhe tvrdenie. Niet pochýb o tom, že niektoré inokulácie sú vskutku prospešné, ale k formulácii záverov musia byť získané lepšie informácie“.

Postavenie bioaugmentácie medzi súčasnými remediačnými technológiami objektívne vystihuje aj nasledujúca správa webstránky internetovej diskusnej skupiny Bioremediation Discussion Group: „Pôvodné mikroorganizmy sú schopné ovplyvniť transformáciu, pretože sú adaptované na kontaminant a okolitý mikrokozmos. V súčasnej dobe prebieha však aj výskum, zaoberajúci sa použitím aj exogénnych, špecializovaných mikroorganizmov alebo geneticky modifikovaných mikroorganizmov za účelom optimalizácie bioremediácie. Tento prístup, zvaný bioaugmentácia, môže byť vhodný pre bioremediačné projekty *ex situ*, avšak jeho účinnosť v aplikáciách *in situ* musí byť najprv ešte potvrdená.“ (<http://biogroup.gzea.com/>) (prevzaté z: Damborský, 1999).

Problémom ostáva aj legislatíva použitá týchto mikroorganizmov v *in situ* podmienkach. V prípade použitia geneticky konštruovaných mikroorganizmov je potrebné uvažovať s nasledovnými limitáciami: limitovaná životnosť, produkčná cena a zvažovanie environmentálnej bezpečnosti.

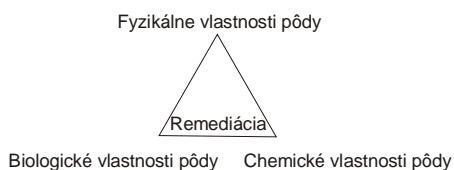
O možnom použití bioaugmentácie sa preto hovorí skôr v spojitosti s perzistentnými xenobiotickými zlúčeninami, akými sú polychlórované ethylény, polychlórované bifenyly, chlórované dioxíny, organofosfátové pesticídy, než v súvislosti s alifatickými ropnými uhľovodíkmi. Jednou zo stratégií pre zvýšenie účinnosti bioaugmentácie je opakovaná aplikácia aktívneho inokula. Tento postup rieši problém s dlhodobým prežívaním inokulovaných buniek, môže pomôcť zaistiť vyššiu aktivitu degradujúcich baktérií, môže zvýšiť pravdepodobnosť bunkového transportu a pomôcť zaistiť ich distribúciu v pôdnom profile. Podľa Furukawu sa ako perspektívny „superdegradér“ účinnej a totálnej degradácie vyššie chlórovaných organických polutantov, aj PCB, javia anaeróbne haloferujúce baktérie, ktoré hrajú kľúčovú úlohu v dehalogenačných procesoch a aeróbne baktérie, ktorých oxigenázy sú modifikované riadeným vývojom (Abraham a kol., 2002; Furukawa, 2003).

S bioaugmentáciou je možné uvažovať najmä: a) v tradičných *in situ* postupoch, b) v prípade ťažko degradovateľných kontaminantov, c) v prípadoch so špecifickými nepriaznivými redox podmienkami, d) v *on site* reaktoroch.

11.3 Biodegradácia PCB v pôdach

Väčšina doposiaľ uvádzaných poznatkov o aeróbnej degradácii PCB bola získaná v kvapalných médiách za laboratórnych podmienok. Reálne sa však PCB vďaka svojim fyzikálno-chemickým vlastnostiam nachádzajú vo vode len vo veľmi nízkych koncentráciách. Kľúčovým problémom v praxi nebude iba dekontaminácia vodných systémov, ktoré sú zväčša kontaminované až sekundárne, ale hlavne dekontaminácia primárneho zdroja znečistenia a tým je vo väčšine prípadov kontaminovaná pôda. A tu, pri prenose čistých laboratórne pripravených mikroorganizmov do reálneho pôdneho ekosystému vznikajú nové problémy, ktoré sú nie menej závažné ako vyššie spomínané metabolické problémy.

Aj keď záujem o pôdu vzrastá len v poslednom období a z tejto oblasti bolo publikovaných zatiaľ pomerne málo prác, vo všeobecnosti sa dá povedať, že účinnosť selektovaných mikroorganizmov aplikovaných do pôdy je podstatne nižšia ako v kvapalných médiách. V tejto súvislosti je potrebné si uvedomiť, že schopnosť mikroorganizmov metabolizovať danú látku je síce nevyhnutná, nie však postačujúca podmienka pre jej účinné odstránenie z nesterilného pôdneho prostredia. V porovnaní s kvapalnými médiami je pôda extrémne komplikovaný systém. Fyzikálne, chemické a biologické vlastnosti pôdy musia byť na nelimitujúcej úrovni, aby sa mohla účinnosť bioremediácie prejavíť. Limitácia ktoréhokolvek komponentu z týchto troch vlastností môže byť dostatočná na zabrzdenie všetkých potenciálnych remediačných aktivít (obr. 13). Degradácia rýchlosť závisí od kinetických parametrov inokulovaného kmeňa, ktoré môžu byť ovplyvňované jednak *environmentálnymi* faktormi (pôdne pH, kyslíkové pomery, množstvo a kvalita živín, vlhkosť pôdy), ale aj *mikrobiálnymi* faktormi (kvalita a množstvo prirodzenej pôdnej mikroflóry a inokulovaného kmeňa). V prípade tak extrémne hydrofóbných látok, akými sú PCB, hrá nemenej dôležitú úlohu aj ich prístupnosť pre mikroorganizmy, tzv. bioprístupnosť.



Obr. 13 Remediačný trojuholník

(Dick a Tatabai, 1999).

Bioprístupnosť je úzko spájaná so sorpciou, ktorá zase závisí od kvality a kvantity organickej hmoty v pôde a tým varíruje s typom pôd, teda závisí aj od *fyzikálno-chemických vlastností*. Väčšina autorov sa domnieva, že iba tá časť chemikálie, ktorá sa nachádza v roztoku, je priamo prístupná pre mikroorganizmy a tak sorpcia degradáciu spomaľuje. Existujú však práce, ktoré uvádzajú opačný trend a to pozitívnu koreláciu medzi degradáciou a parametrami pozitívne korelujúcimi so sorpciou (Mackay a Betts, 1991). Tento jav je interpretovaný tak, že ak dôjde k pasívnej, či aktívnej sorpcii bunky na miesto, kde sa nachádza polutant, rýchlosť degradácie sa v dôsledku prekoncentračného efektu môže zvýšiť.

Goldstein a kol. (1985) sumarizovali príčiny možných neúspechov inokulácie mikroorganizmov nasledovne: (1) príliš nízka koncentrácia degradovanej chemikálie, (2) prítomnosť látok s antibakteriálnymi účinkami, (3) prítomnosť predátorov, (4) prítomnosť alternatívnych zdrojov uhlíka a (5) neschopnosť inokula prenikat' cez pôdne póry k cieľovej chemikálii.

Aby bolo možné úspešne odhadnúť a čiastočne aj ovplyvniť potenciál rozkladu xenobiotík v pôde, je potrebné dôkladne poznať ich chemické a fyzikálno-chemické vlastnosti. Keďže hydrofóbnosť je dominantná vlastnosť PCB, ich osud v pôde významne ovplyvňujú predovšetkým sorpčné javy. Veľkosť a rozsah sorpcie PCB na pôdach s rozdielnym množstvom organického uhlíka a odlišnou štruktúrou organických kyselín študovala pre komerčnú zmes PCB DELOR 106 Barančíková a Petrová (1994). Sorpčná kapacita pôdy výrazne ovplyvňuje sorpciu týchto neiónových hydrofóbných polutantov a je výrazne závislá od pH, množstva a kvality pôdnej organickej hmoty, obsahu organického uhlíka, ale zároveň aj od jej zloženia a chemickej štruktúry, predovšetkým humínových kyselín (Kishi, 1988). Aj výsledky ďalších autorov poukazujú na skutočnosť, že zloženie a chemická štruktúra humínového materiálu by mali byť brané do úvahy pri modelovaní transportu a osudu hydrofóbných chemikálií v pôdach (Grathwohl, 1990). Sorpciu 20 kongenéroov PCB študovali autori Paya-Perez a kol. (1991).

Snáď najdôležitejšia vlastnosť látok z hľadiska ich osudu v životnom prostredí je ich rozpustnosť vo vode, pretože na základe tejto hodnoty sa posudzuje ich pohyblivosť, stabilita, rozklad, akumulácia, bioakumulácia, či sorpcia. Ďalšia dôležitá vlastnosť je rozdeľovací koeficient n-oktanol/voda, ktorý indikuje bioakumuláciu a biokoncentráciu chemikálií. Veľmi dôležitou vlastnosťou organických zlúčenín z hľadiska ich osudu v pôde je hodnota adsorpčného koeficienta, ktorá vyjadruje tendenciu zlúčeniny nachádzať sa v pôdnom prostredí vo vodnej alebo pevnej fáze. Nemenej dôležitá vlastnosť chemických látok z hľadiska ich osudu v životnom prostredí je polčas rozpadu, ktorý závisí od podmienok, za akých sa látka v pôde nachádza.

Biodegradáciu chlóróaromátov v pôde môže limitovať množstvo aj environmentálnych faktorov: nevhodná teplota (obvykle príliš nízka, optimálna teplota pre ich biodegradáciu je 25-35° C), neprítomnosť kyslíka, príliš vysoké alebo príliš nízke pH, nedostatok základných živín, väzba na ílové minerály a pôdny humus (Hägglom a Valo, 1995). Pohyblivosť a biologická prístupnosť chemikálií v pôde je v priamom vzťahu k stupňu väzby alebo sorpcie na organické i anorganické pôdne komponenty. Avšak interakcia chlóróaromátov s pôdnou organickou hmotou môže byť charakterizovaná aj ako alternatívna metóda odstránenia organických kontaminantov zo životného prostredia. Podtrieda fenolových oxidáz, známych ako lakázy, je schopná zabudovávať xenobiotiká do štruktúry humínových zlúčenín prítomných v pôde.

Napriek uvedeným limitujúcim faktorom, ktoré ovplyvňujú rozklad chlóróaromátov v pôdnom prostredí, sa v súčasnom období so značným úspechom uplatňujú rôzne kompostovacie systémy, ktoré podstatne urýchľujú odstránenie týchto nežiadúcich látok z pôdneho prostredia. Jednou z hlavných podmienok úspešnej bioremediácie je dodanie anorganických živín, hlavne dusíka a fosforu, ktoré môžu v podstatnej miere akcelerovať

tento proces (Hägglom a Valo, 1995; Mueller a kol., 1998). Ďalším dôležitým komponentom sú rôzne druhy kompostov, ktoré v bioremediačnom procese plnia viacero funkcií. Okrem dodania značného množstva živín, ľahko rozložiteľnej organickej hmoty, alebo mikroorganizmov schopných degradovať chlóraromáty, je to aj zlepšenie aerácie v bioremediačnom systéme (Laine a Jorgensen, 1996). Podstatné zlepšenie aerácie sa dá dosiahnuť aj pridaním slamy, pilín a rôznych iných jemných odrezkov dreva (Hägglom a Valo, 1995). Dôležitú úlohu v bioremediačnom procese zohráva tiež prijateľné pH prostredia. Vyššie uvedení autori sa zhodujú na neutrálnej hodnote pôdneho prostredia ako optimálnej pre bioremediačné procesy chlóraromátov.

Haluška a kol. (1995b) študovali vplyv piatich pôdnych typov na degradáciu PCB v modelových laboratórnych podmienkach. Na základe výsledkov je možné konštatovať, že degradácia PCB je výraznejšie ovplyvnená pôdnymi charakteristikami ako skutočnosťou, či sú mikroorganizmy pridávané do sterilných alebo nesterilných pôd, teda či sú PCB degradované čisto allochtónnou mikroflórou (pridaným inokulom) alebo allochtónnou mikroflórou, ktorá zároveň súťaží s autochtónnou (pôvodnou pôdnou mikroflórou) o substrát a živiny.

Vzhľadom na vyššie uvedené skutočnosti je zrejmé, že ako už bolo vyššie uvedené, selekcia mikroorganizmov by sa mala viesť v prvom rade na schopnosť mikroorganizmu prežiť v danom prostredí a až sekundárne na jeho degradačné schopnosti.

Ako už bolo uvedené v predchádzajúcom, anaeróbna reduktívna dehalogenácia môže pozitívne ovplyvniť konečnú degradáciu PCB. Anaeróbne procesy v pôdach nie sú zriedkavým javom a za určitých podmienok, hlavne vo vysoko zavodnených pôdach, dominujú nad procesmi aeróbnymi. Anaerobióza sa v pôdach objavuje v prípade, že rýchlosť spotreby kyslíka je väčšia než jeho prísun. Závisí primárne od množstva využiteľného uhlíka pre respiráciu, teploty, vlhkosti pôdy a jej fyzikálnych charakteristík, hlavne pórozity, ktorá je ovplyvnená pôdnou štruktúrou a textúrou (Tiedje a kol., 1984). Mikroorganizmy schopné existovať v pôde za anaeróbných podmienok tvoria až desať percent populácie, ich najpočetnejšou skupinou sú klostrídiá. Z pozorovania viacerých autorov vyplýva, že v pôde môže dochádzať za podmienok nízkeho redoxného potenciálu aj k abiotickým reduktívnym procesom. V úvahách o látkach, ktoré sú zodpovedné za abiotickú redukciu polutantov sa najčastejšie spomína železitý ión, alebo jeho komplexy. Vo všeobecnosti pomerne silným redukujúcim faktorom v pôde môže byť prirodzená organická matrica a z nej hlavne hydrochinóny, ako aj mnoho ďalších látok, medzi inými napr. už vyššie spomínaný vitamín B₁₂.

12 ZVYŠOVANIE ÚČINNOSTI DEGRADÁCIE PCB

12.1 Chemická oxidácia

Ako chemickú predúpravu (oxidácia) je možné aplikovať tzv. Fentonovu reakciu. Prídavok Fentonovho činidla výrazne znižuje koncentráciu PCB v roztoku, čím sprístupňuje zmes PCB mikrobiálnemu ataku. Počas eliminácie kongenéro PCB narastá so stúpajúcim počtom atómov chlóru pri ich chemickom i biologickom rozklade. Chemická eliminácia sa však javí ako proces štruktúrne nešpecifický, biodegradácia naopak ako proces štruktúrne špecifický. Rýchlostná konštanta chemickej eliminácie dobre koreluje s molekulovou hmotnosťou a rozdeľovacími koeficientami jednotlivých kongenéro PCB (Dercová a kol., 1999b).

Aj keď chemická predúprava zmesí PCB môže zvýšiť obsah potenciálne aeróbne rozložiteľných látok v zmesi, zároveň existuje pomerne vysoké riziko, že pri nešpecifických

chemických reakciách vzniknú produkty, ktoré budú toxické a spomalia, resp. zablokujú degradáciu mikroorganizmami. Tieto toxíny môžu predstavovať nebezpečenstvo aj pre vyššie živočíchy, preto pri aplikácii týchto postupov pri remediačných technológiách je potrebné uvedomiť si možné riziká a hľadať možnosti ich odstránenia, resp. ich minimalizácie.

12.2 Vplyv bifenyly

Bifenyl podlieha biodegradácii enzýmami dioxygenázovej dráhy a zároveň slúži ako induktor tejto dráhy biologického rozkladu PCB (Barriault a Sylvestre, 1993). Jedná sa o tuhý kryštalický substrát s obmedzenou rozpustnosťou. Pre pochopenie mechanizmu využitia bifenyly je potrebné objasniť vzťah medzi kinetikou rozpúšťania (kinetikou prestupu látky medzi tuhú fázou, t.j. kryštálmi bifenyly a kvapalnou fázou, t.j. kultivačným médiom) a kinetikou rastu baktérie na bifenyly ako jedinom zdroji uhlíka a energie.

Doposiaľ bolo odvodených viacero modelov, ktoré opisujú vplyv fyzikálnych procesov a prostredia na rozklad nízkorozpustných aromatických uhľovodíkov z kontaminovaného prostredia. Ak sa arómát nachádza v nevodnej kvapalnej fáze, alebo je nasorbovaný na tuhých časticách, limitujúcim faktorom pri jeho biodegradácii je transport látky cez fázové rozhranie kvapalina-kvapalina alebo tuhá fáza-kvapalina. Na kvantifikáciu vplyvu prestupu látky alebo transportných procesov sa využíva Dammköhlerovo kritérium, alebo jeho prevrátená hodnota (angl. *bioavailability number*) (Ghoshal a kol., 1996). Dammköhlerovo kritérium je bezrozmerné a rovná sa podielu rýchlostnej konštanty biodegradácie a kombinovaného koeficientu prestupu látky fázovým rozhraním. Ak je jeho hodnota väčšia ako 1, znamená to, že rýchlosť určujúcim krokom odbúrania arómátov je prestup látky fázovým rozhraním, ak je jeho hodnota menšia ako 1, rýchlosť určujúcim krokom odbúrania arómátov z prostredia je biodegradácia.

Bioprístupnosť a využitia bifenyly detailne študovali v práci Tandlich a kol. (subm.).

12.3 Vplyv terpenov

Toxické vlastnosti bifenyly neumožňujú jeho priamu aplikáciu ako induktora na kontaminované plochy z dôvodu jeho toxických účinkov, nakoľko by to bolo (v prípade *in situ* remediácie) len vnášanie ďalšieho xenobiotika do systému.

Terpény ako štruktúrne analógy bifenyly môžu indukovať biodegradáciu PCB, resp. slúžiť

aj ako zdroj uhlíka pre degradujúce mikroorganizmy (Hernandez a kol., 1997; Gilbert,

Crowley, 1998). Vplyv terpenov na degradáciu PCB študovali Tandlich a kol. (2001)

a Dercová a kol. (2003).

13 BIODEGRADÁCIA PCB V PÔDACH

13.1 Bioaugmentácia – inokulácia baktériami

Bioaugmentácia ako jedna z metód bioremediačných technológií slúži na zvýšenie účinnosti degradácie kontaminantov v pôde, ak pôvodná mikroflóra nestačí na degradáciu cieľného kontaminantu, nemá požadované degradačné schopnosti, resp. v pôde nie je zastúpená v potrebnej koncentrácii. V takomto prípade je vhodné posilniť degradačný potenciál pôdy (autochtónnu - natívnu mikroflóru) prídavkom laboratórne selektovaných, adaptovaných (allochtónnych) mikroorganizmov.

Degradácia PCB pomocou inokulovaného kmeňa v tak komplikovanej matici, akou je pôda, je ovplyvnená veľkým množstvom faktorov, počnúc vlastnosťami a genetickým vybavením kmeňa až po biologické a fyzikálno-chemické vlastnosti pôdy a environmentálne podmienky.

Popri kongenérovej špecificite existujú aj rozdiely v degradácii PCB v rôznych typoch pôd, teda v závislosti od ich fyzikálno-chemických charakteristík. Degradácia PCB inokulovaným kmeňom závisí aj od prítomnosti prirodzenej pôdnej mikroflóry. PCB patria medzi najhydrofóbnejšie látky nachádzajúce sa v ekosystéme a degradácia v pôde je výrazne ovplyvnená sorpciou na pôdne častice. Z dosiaľ publikovaných prác je zrejmé, že na sorpciu hydrofóbnej látky v pôde má najväčší vplyv obsah organickej hmoty a množstvo sorbovaného kontaminantu pozitívne koreluje najmä s množstvom organického uhlíka (Häggblom a Valo, 1995).

Dôležitým faktorom z pohľadu sorpcie nie je len kvantita, ale aj kvalita organickej hmoty, hlavne jej najdôležitejšej časti - humínových kyselín. Xenobiotiká môžu byť inkorporované buď priamo do štruktúry humínových kyselín, alebo môžu byť naviazané na povrch už existujúceho humínového materiálu (Häggblom, Valo, 1995). Vo všeobecnosti sú tieto interakcie odlišné od sorpcie tvorbou podstatne silnejších kovalentných väzieb. V pôdach, kde humínové kyseliny mali vyšší obsahom celkového a aromatického uhlíka (fluvizem a černozem) bol pozorovaný lepší degradačný potenciál (Haluška a kol., 1995b).

Je veľmi ťažké posudzovať separátne vplyv jednotlivých faktorov, biotických a abiotických parametrov, v tak komplexnom systéme, akým je pôda, nakoľko sa tieto faktory pravdepodobne vzájomne ovplyvňujú. Dôsledné štúdiá a pochopenie aj týchto vplyvov je nevyhnutné pre vývoj úspešných bioremediačných techník.

13.2 Stimulácia prirodzených pôdných mikroorganizmov prídavkom živín (N, P)

Jedným z dostupných riešení pri dekontaminácii pôdy je aktivácia natívnych mikroorganizmov – stimulácia prídavkom živín, predovšetkým dusíka a fosforu, za účelom akcelerácie biodegradácie za anaeróbných i za aeróbných podmienok.

13.2.1 Anaeróbna reduktívna dehalogenácia

Anaerobiózu je možné v laboratórnych podmienkach pri štúdiu degradácie PCB simulovať pomocou argónovej atmosféry, na jej zvýraznenie je možné pôdne vzorky zaplaviť minerálnym médiom s prídavkom glukózy (Haluška a kol., 1995c).

Profil degradácie jednotlivých kongenérov v pôde by mal byť v súlade s očakávaním pre dehalogenáciu PCB za anaeróbných podmienok: obsah vyššie chlórovaných kongenérov klesá na rozdiel od kongenérov s nižším počtom atómov chlóru, ktorých zastúpenie v zmesi naopak stúpa. Obsah dekachlórbifenyly klesá, a keďže tento kongenér nemá žiadnu vhodnú voľnú polohu pre aeróbny bakteriálny útok, pravdepodobne jediným vysvetlením zmeny jeho

Formatted

Formatted

koncentrácie je reduktívna dechlorácia. Atómy chlóru v *meta-* a *para-polohách*, vo všeobecnosti spájané s toxicitou PCB, bývajú odstraňované prednostne. Degradáčny profil môže byť aj odlišný. Okrem očakávaného zníženia obsahu vyšších kongenéroov býva pozorovaný aj pokles koncentrácia nižšie chlórovaných kongenéroov. Keďže už bola publikovaná práca, v ktorej bolo za anaeróbných podmienok pozorované otvorenie bifenylového jadra (Abramowicz, 1990), nemôže byť vylúčená vďaka poréznej štruktúre pôdy ani aeróbná degradácia.

Na anaeróbnú degradáciu PCB v pôdach sú potrebné len minimálne zmeny pôvodnej mikroflóry, keďže takáto mikroflóra v pôde už existuje. Je to pomerne prekvapivé zistenie, najmä ak ide o pôdy, ktoré v minulosti neboli kontaminované PCB. Existuje však možné vysvetlenie. Reduktívna dehalogenácia môže predstavovať tak enzymatické, ako aj neenzymatické procesy. Zvýšenie množstva pridaného ľahko využiteľného substrátu vedie k zvýšeniu množstva elektrónov prístupných pre reduktívnu dehalogenáciu, ako aj k zvýšeniu množstva mikroorganizmov a tým aj koncentrácie koenzýmov vhodných na katalýzu dehalogenačných reakcií, ktoré mikroorganizmy produkujú na zabezpečenie normálnych metabolických funkcií (napr. vitamín B₁₂). Je to v súlade s pozorovaním Niesa a Vogela (1990), ktorí zisťovali vplyv organických substrátov na dechloráciu komerčnej zmesi PCB AROCLOR 1242 v anaeróbných sedimentoch. Úvaha, že neenzymatická dechlorácia má významné miesto v eliminácii vyššie chlórovaných kongenéroov, je podporovaná relatívne častým výskytom nižšie chlórovaných kongenéroov v sedimentoch s vhodnými oxidačno-redukčnými podmienkami. Umelé zvýšenie koncentrácie vhodných oxidačno-redukčných katalyzátorov môže mať na dechloráciu PCB kladný vplyv. Napríklad zvýšenie množstva komplexov železa vo forme jatočnej krvi má skutočne pozitívnu odozvu v dehalogenácii PCB (Haluška a kol., nepublikované).

13.2.2. Ligninolytické podmienky

Z hľadiska praktickej aplikácie je možné v pôde pomerne jednoduchým a v praxi prijateľným spôsobom navodiť podmienky pre aktiváciu nešpecifického ligninolytického enzymového systému pôdnej mikroflóry, ktorý by dokázal deštruovať aj PCB.

Na stimuláciu ligninolytickej aktivity prirodzenej pôdnej mikroflóry je možné použiť metódu prídavku selektívneho substrátu vo forme, ktorá je prirodzená pre pôdne mikroorganizmy. Týmto substrátom môže byť pšeničná slama (s obsahom 10 - 30 % lignínu), ktorú je možné pre urýchlenie celého procesu vlhčiť v roztoku minerálnych živín. Opakované pridávanie upravenej slamy do pôdy degradáčny proces urýchli.

Otázku, kde je pôvod degradáčnej aktivity: či slama vlhčená živinami prináša do pôdy PCB-degradujúce mikroorganizmy, alebo je len substrátom pre prirodzenú pôdnu mikroflóru, možno zodpovedať po aplikácii slamy do sterilnej a nesterilnej pôdy. Výsledky ukázali, že v oboch prípadoch došlo v porovnaní s kontrolami k úbytku koncentrácie PCB, ktorý bol výraznejší v experimente s nesterilnou pôdou. Naznačuje to, že mikroorganizmy zodpovedné za degradáciu PCB sa nachádzajú tak v slame, ako aj v pôde. Ukázalo sa tiež, že aktivácia slamy roztokom minerálnych živín má kladný vplyv na degradáciu PCB (Haluška a kol., nepublikované).

Z vlhčenej slamy boli izolované bifenylyl-uzilujúce mikroorganizmy klasickou nahromadovacou kultiváciou. Dokázali uzilovať bifenyly ako jediný zdroj uhlíka. Tento fakt je veľmi zaujímavý, hlavne keď si uvedomíme, že slama pred experimentami nebola kontaminovaná PCB. Podporuje to hypotézu, že počas fungálnej ligninolytickej aktivity sa z makromolekuly lignínu môžu uvoľňovať malé molekuly štruktúrne podobné bifenyly, ktoré sú zodpovedné za evolúciu bakteriálnych bifenylyl-degradujúcich metabolických dráh.

Ligninolytický enzýmový systém bol doteraz najdetailnejšie preštudovaný u drevokaznej huby *Phanerochaete chrysosporium* a je vo všeobecnosti spájaný so sekundárnym metabolizmom pri limitácii dusíkom alebo uhlíkom, čo je však pre biotechnologické využitie pomerne nevýhodné v súvislosti s nízkou produkciou biomasy a biokatalyzátorov. Väčšina degradačných štúdií rôznych xenobiotík ligninolytickými mikroorganizmami bola uskutočnená pomocou drevokaznej huby *Phanerochaete chrysosporium* a že väčšinou boli automaticky volené N-limitné podmienky (Kirk a Shimada, 1988). V posledných rokoch sa však objavili práce, ktoré spochybňujú výlučnú úlohu sekundárneho metabolizmu v tomto procese, dokonca aj konkrétne v prípade PCB. V prípade aktinomycét, ktoré sú pravdepodobne najzastúpenejšou časťou mikroflóry, ide o degradáciu počas aktívnej fázy rastu.

Experimenty opísané v tejto kapitole sa pokúsili dať odpoveď na otázku: či je možné technologicky prijateľným spôsobom aktivovať prirodzenú pôdnu mikroflóru pre degradáciu PCB a aké sú základné charakteristiky tohto procesu. Zdá sa, že cesta cez využitie širokospektrálneho degradačného pôsobenia lignocelulózou indukovanej mikroflóry je schodná a zaslúži si v budúcnosti väčšiu pozornosť pre využitie v mykoremediáciách (Šašek, 2000).

14 BIOREMEDIÁCIA PCB

Kombinácia sekvenčného anaeróbno-aeróbného procesu

Jedným z hlavných problémov, ktoré stoja pred industrializovaným svetom je kontaminácia pôd, spodných vôd a sedimentov nebezpečnými látkami. Jednou z možností riešenia je dekontaminácia bioremediačnou technológiou.

Vo všeobecnosti, účinok tejto metódy závisí na hladine kontaminácie, prítomnej mikrobiálnej populácii a podmienkach pre ciele proces mikrobiálnej degradácie.

Biotechnologická remediácia PCB je chápaná ako využitie enzýmovej aktivity živých organizmov na degradáciu polychlórovaných bifenylov a medziproduktov na neškodné CO₂, H₂O a Cl⁻. Podobne, ako v prípade biodegradácie polyaromátov a ropných uhľovodíkov, táto metóda nie je plne efektívna pre degradáciu vyšších koncentrácií PCB. Použitie biotechnologickej remediácie sa stáva atraktívnym z ekonomických, ako aj ekologických dôvodov v tých prípadoch, keď sa jedná o organické kontaminanty v minimálnych koncentráciách (kontaminovaná pôda, sedimenty).

PCB pilotný (poloprevádzkový) experiment

DEKONTA (CZ) a.s. realizovala pilotný experiment (poloprevádzkový pokus), ktorý by mal vytvoriť nevyhnutné prepojenie medzi skúsenosťami z laboratórnych experimentov a úplným zavedením remedičných metód pre dekontamináciu PCB v praxi. Poloprevádzkový pokus bol schválený ŠZÚ (Innemanová, Veselá, 2001).

Princíp metódy

Mechanizmus bakteriálnej degradácie sa v princípe delí podľa podmienok procesu – aeróbne a anaeróbne. Nízko chlórované uhľovodíky môžu byť využité ako zdroj uhlíka a energie a/alebo transformované kometabolizmom (za aeróbných podmienok). Vyššie chlórované kongenéry musia byť redukované za anaeróbných podmienok, prednostne sa to deje v *meta* a *para* pozícii, čo vedie k poklesu toxicity a akumulácii ortochlórovaných mono-, di- a trichlórbifenylov. Aeróbne mikroorganizmy potom priamo atakujú bifenylový skelet

nízkochlórovaných kongenéroov za vzniku chlórbenzoových kyselín a 5-C chlóroalifatických kyselín. Iné bakteriálne kmene zas dokážu štiepiť tieto kyseliny, ktoré sú medziproduktom degradácie PCB. Výsledkom kompletnej biologickej deštrukcie molekuly PCB môžu byť neškodné produkty napr. Cl^- , CO_2 a H_2O .

Popis poloprevádzkového pokusu

Remediácia dvoch pôdnych typov z dvoch odlišných miest bola uskutočnená na plne chránenej skládke. Miesta pôvodu vzoriek (cvičný vojenský priestor a obalovačka asfaltu) patria k stredne exponovaným miestam kontaminovanými PCB.

Obe 10 t vzorky boli uskladnené v nepriepustnom oceľovom tanku s celkovým objemom cca 15 m^3 , chránené od dažďovej vody polyetylénovou fóliou. Poloprevádzkový pokus bol začatý a spustený za anaeróbných podmienok, teda prvá fáza predstavovala anaeróbný proces.

Biologická remediácia pôd kontaminovaných PCB je založená na tzv. sekvenčnom anaeróbno-aeróbnom procese. Anaeróbná fáza podporuje reduktívnu dehalogenáciu vyššie chlórovaných kongenéroov PCB a tým docieľuje ich prístupnosť pre mikrobiálnu degradáciu. Reziduá organických procesov obsahujúce biologicky využiteľné uhľovodíky – cukry, alkoholy, mastné kyseliny, amíny atď. sú využité ako primárne vegetatívne substráty pre halorespiráciu (PCB sú terminálnym akceptorom elektrónov). Účinnosť anaeróbného procesu môže byť zvýšená prídavkom FeSO_4 do kontaminovanej zeminy. Kým prítomnosť SO_4^{2-} stimuluje rast sulfátredukujúcich organizmov zodpovedných za dechloráciu PCB, Fe^{2+} indukuje aglutináciu vznikajúceho S^{2-} vo forme nerozpustného FeS .

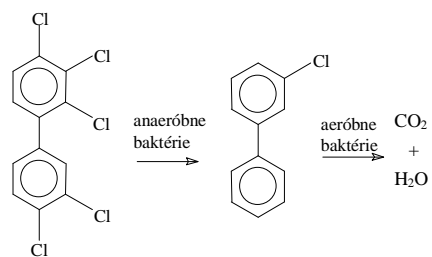
Minerálne živiny (hlavne dusík a fosfor) sú dodávané vo forme NPK fertilizéra. Biodegradačný potenciál je zvýšený prídavkom aktivovaného kalu ako aj inokuláciou špeciálnych bakteriálnych kmeňov schválených ŠZÚ. Prídavok detergentov pravdepodobne podporuje desorpciu a tým biologickú prístupnosť kontaminantu.

Počas anaeróbnnej fázy je ošetrovaný materiál zatopený vodou v nepriepustnom tanku a prikrytý polyetylénovou fóliou. Anaeróbnne podmienky v systéme sú vytvorené krátko po štarte procesu. Biologická oxidácia primárneho uhlíkatého zdroja počas aeróbnnej fázy vedie k rýchlej spotrebe rozpusteného kyslíka a požadované anaeróbnne podmienky sú tak nastavené v reakčnej zmesi už počas niekoľkých hodín.

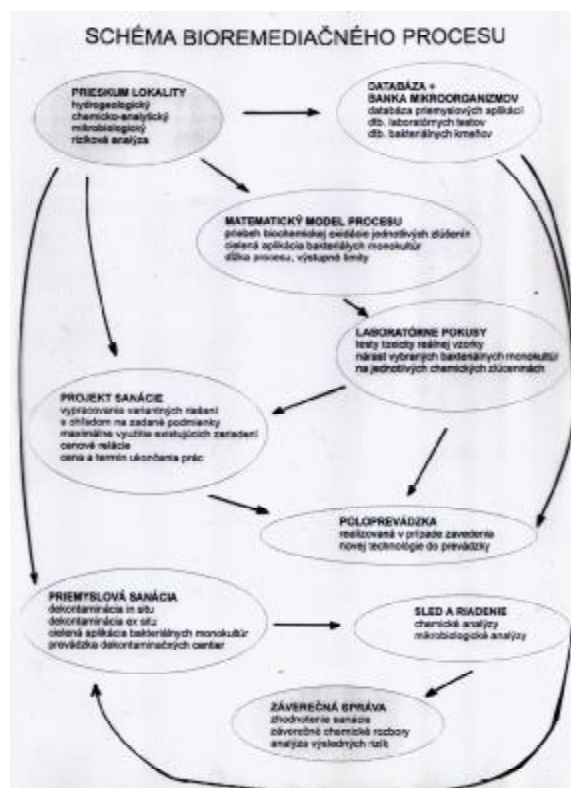
Aeróbnna fáza procesu môže štartovať po znížení koncentrácie vyššie chlórovaných kongenéroov PCB. Odvodnenie a regulárna kultivácia materiálu zabezpečujú úspešný systém aerácie. Ak je potrebné, zdroj minerálnych živín môže byť pridaný k testovanému pôdnemu materiálu rovnako ako primárny biologicky prístupný substrát (napr. produkcia reziduí, organická kontaminácia) pre kometabolizmus PCB.

Remedičný proces je hodnotený na základe chemických a mikrobiologických analýz. Koncentrácia PCB, vrátane charakterizácie kongenéroov, koncentrácie organického uhlíka a minerálnych živín, celkovej a špecifickej mikroflóry, rovnako ako akútnej toxicity a respiračnej intenzity, je stanovená na začiatku, počas procesu (na začiatku aeróbnnej fázy) a na konci experimentu.

Dôležitou časťou poloprevádzkového procesu je zhodnotenie získaných dát vo vzťahu k analýzam kontrolovaných vzoriek (približne každých 50 kg), ktoré sú uchovávané v kontajneroch bez akejkoľvek ďalšej manipulácie za tých istých podmienok ako poloprevádzkové testované vzorky. Objektivita experimentov je špecifikovaná vplyvom jednotlivých aditív a verifikovaním ich nepostrádateľnosti v technologickom procese. Schéma dvojkrokového metabolizmu PCB je uvedená na obr. 1. Všeobecnú schému bioremediačného procesu uvádza obr. 2. Schéma identifikácie kontaminovaných miest je uvedená na obr. 3. Schéma optimalizovaného kontrolovaného biodegradačného procesu „*in situ*“ je na obr. 4.

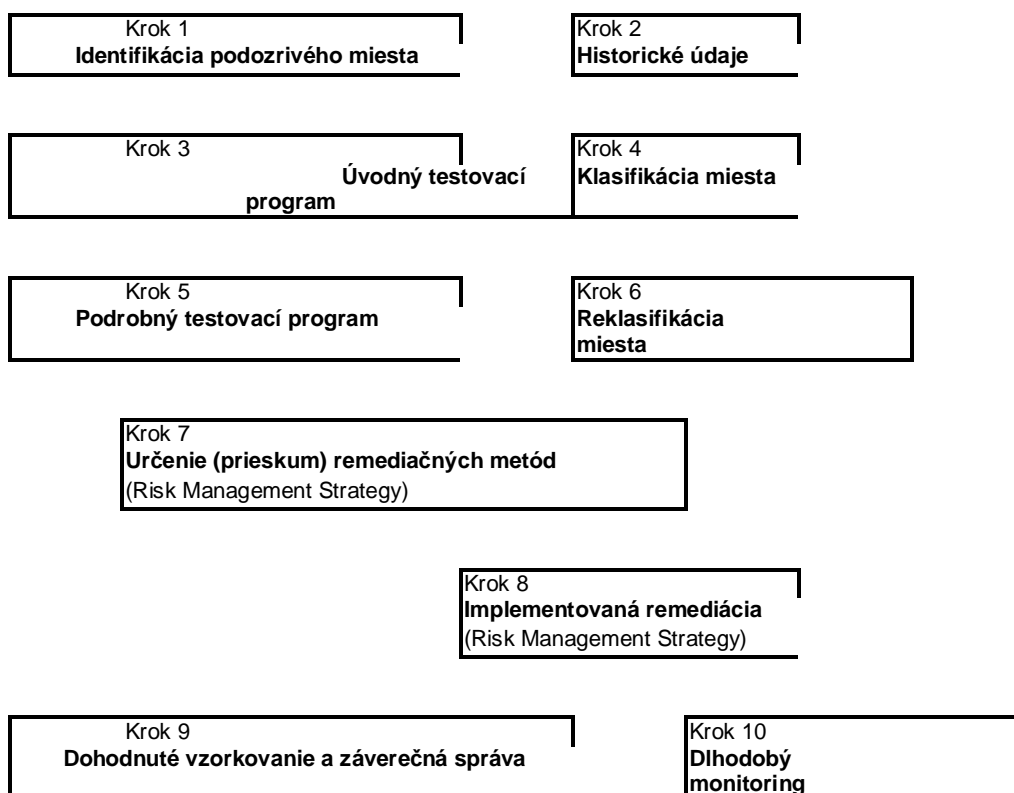


Obr. 1 Dvojkrokový kombinovaný anaeróbno-aeróbny proces biodegradácie PCB



Obr. 2 Schéma bioremediáčného procesu.

Schéma identifikácie kontaminovaných miest v zmysle -
Federal Approach to Contaminated Sites (CSMWG),1999

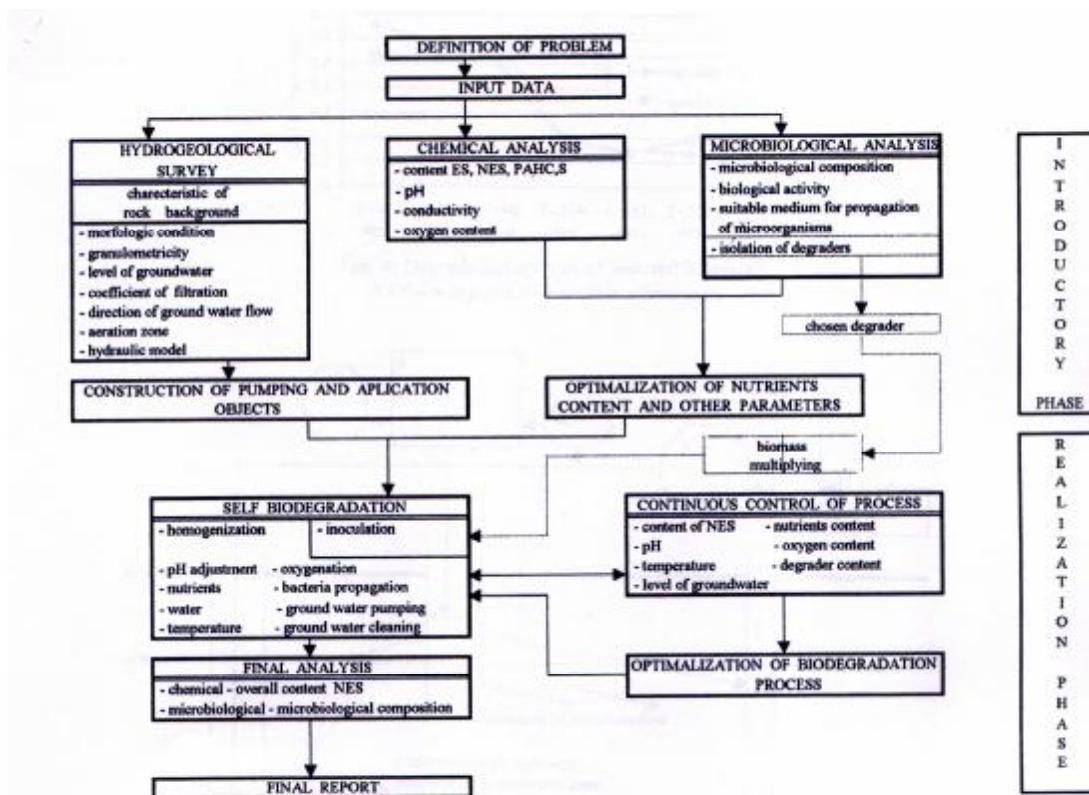


Vysvetlivky k jednotlivým krokom :

- Krok č. 1 identifikuje potencióálne kontaminované miesta, kde základom sú aktivity v blízkosti tohto miesta
- č. 2 zbiera a komentuje všetky archívne informácie dotýkajúce sa tohto miesta
 - č. 3 predbežná charakterizácia kontaminácie a podmienok miesta kontaminácie
 - č. 4 určenie priorít a podmienok pre budúce prieskumy, alebo remediáciu
 - č. 5 zameriava sa na určité časti územia, ktoré boli identifikované v kroku 3 a realizuje ďalej podrobné prieskumy a analýzy
 - č. 6 reklasifikácia miesta za použitia CCME národného klasifikačného systému. Základom pre zaradenie sú výsledky z podrobného prieskumu

- č. 7 spracovanie návrhu špecifického plánu miesta za účelom zistenia kontaminantu
- č. 8 spracovanie špecifického plánu miest, ktoré lokalizujú jednotlivé kontaminanty
- č. 9 verifikácia a získanie údajov o úspešnosti budúcej remediácii
- č.10 ak je to vyžadujúce, zaistenie remediácie a dlhodobého monitoringu

Obr. 3 Schéma identifikácie kontaminovaných miest.



Tab. 1 Scheme of optimized controlled biodegradation process "in situ" in Vlkanova
 (ES – extractable substances, NES – non polar extractable subst., PAHC – polycyclic aromatic hydrocarbons)

Obr. 4 Schéma optimalizovaného kontrolovaného biodegradačného procesu „in situ“ vo Vlkanovej (Dekonta (SR), 2001).

15 Záver

Metódy dekontaminácie s použitím bioremediačných technológií sú dnes značne rozšírené. Potreba dekontaminácie geologického environmentu a poľnohospodárskej pôdy využíva výlučne túto technológiu. Bioremediačná technológia založená na sekvenčnom anaeróbno-aeróbnom procese je efektívna a účinná najmä s využitím bioaugmentovaných anaeróbných dehalorespirujúcich mikroorganizmov (Furukawa, 2003) a aeróbných baktérií s modifikovanými oxygenázami. Významnou možnosťou je aj bioremediácia biostimuláciou, teda úpravou podmienok prostredia, aby čo najlepšie vyhovovali cielenému procesu – biodegradácii kontaminantov prirodzenou pôdnou mikroflórou s potvrdenou degradačnou schopnosťou. Predovšetkým sa jedná o prídavok živín a kyslíka.

Bioremediačná technológia šetrí ekonomické náklady za transfer kontaminovanej zeminy a tiež čas, rovnako je výhodná z ekologického hľadiska vďaka šetrným zásahom a eliminácii extrémnych podmienok (teplota, tlak a pod.), ktoré si naopak vyžadujú klasické fyzikálno-chemické procesy.

V závislosti od kontaminovaného prostredia je vhodné na úplnú dekontamináciu použiť aj kombináciu bioremediačnej technológie s inou vhodnou technológiou (napr. ventingom, spargingom a pod.).

Hlavným cieľom remediačných technológií zameraných na dekontamináciu PCB je ich úplné odstránenie zo životného prostredia. Možnou cestou, ako to dosiahnuť je pravdepodobne **kombinácia fyzikálnych, chemických a biologických postupov** (Dercová 2002a,b; Dercová 2004).

16 Literatúra:

- Abraham W.R., Nogales B., Golyshin P., Pieper D.H., Timmis K.N.: *Curr. Opinion Microbiol.* 5(3): 246-253 (2002)
- Abramowicz D.A.: *Crit. Rev. Biotechnol.* 10: 241-251 (1990)
- Adriaens P., Focht D.D.: *Appl. Environ. Microbiol.* 57: 173-179 (1991)
- Adriaens P., Kohler H.P.E., Kohler-Staub D., Focht D.D.: *Appl. Environ. Microbiol.* 55: 887-892 (1989)
- Ahmad D., Sylvestre M., Sondossi M., Massé R.: *J. Gen. Microbiol.* 137: 1375-1385 (1991)
- Ahmed M., Focht D.D.: *Can. J. Microbiol.* 19: 47-52 (1973)
- Alexander M. (ed.): Inoculation. In: *Biodegradation and Bioremediation*, Academic Press, 226-247, San Diego, California (1994)
- Alvey S., Crowley D.E.: *Env. Sci. Technol.* 30: 1596-1603 (1996)
- Aronstein B.N., Paterek J.R., Kelly R.L., Rice L.E.: *J. Ind. Microbiol.* 15: 55-56 (1995)
- Assaf-Anid N., Nies L., Vogel T.M.: *Appl. Environ. Microbiol.* 58: 1057 – 1060 (1992)
- Baláž Š.: *SAR and QSAR Environ. Res.* 4: 177-187 (1995)
- Ballschmiter K., Zell M.: *Fresen. Z. Anal. Chem.* 302: 20-31 (1980)
- Barančíková G., Petrová Z.: Soil characteristics effecting PCB sorption. *Vedecké práce VÚPÚ*, 3-11 Bratislava, SR (1994)
- Barriault D., Sylvestre M.: *Can. J. Microbiol.* 39: 594-602 (1993)
- Baxter R.A., Gilbert P.E., Lidgett R.A., Mainprize J.H., Vodden H.A.: *Sci. Total Environ.* 4: 53-61 (1975)
- Bedard B.L., Haberl M.L., May R.L., Brennan M.J.: *Appl. Environ. Microbiol.* 53: 1103-1112 (1987a)
- Bedard B.L., Wagner R.E., Brennan M.J., Haberl M.L., Brown J.F.: *Appl. Environ. Microbiol.* 53: 1094-1102 (1987b)
- Bedard D.L., Unterman R., Bopp L.H., Brennan M.J., Haberl M., Johnson C. *Appl. Environ. Microbiol.* 51: 761-768 (1986)
- Benická E., Novakovský R., Hrouzek J., Krupčík J.: *J. High Resol. Chromatogr.* 19: 95-98 (1996)
- Billingsley K.A., Backus S.M., Ward O.P.: *Can. J. Microbiol.* 43: 782-788 (1997)

- Bokvajová A., Burkhard J., Demnerová K.: *Environ. Health Persp.* **102**: 552-554 (1994)
- Bopp L.H.: *J. Ind. Microbiol.* **1**: 23-29 (1986)
- Brooke D.N., Dobbs A.J., Williams N.: *Ecotox. Environ. Safe.* **11**: 251-250 (1986)
- Brown J.F., Bedard D.L., Brennan M.J., Carnahan M.J., Feng H., Wagner R. E.: *Science* **236**: 709 – 712 (1987)
- Brunner W., Sutherland F.H., Focht D.D.: *J. Environ. Qual.* **14**: 324-328 (1985)
- Carberry J.B., Yang S.Y.: *Wat. Sci. Tech.* **30**: 105-113 (1994)
- Damborský J.: *Odpady* **3**: 17 (1999)
- Davis M.L., Cornwell D.A.: Treatment technologies. In: *Introduction to Environmental Engineering*, 2nd ed., 677-701, McGraw-Hill Inc., New York (1991)
- Demnerová K., Macková M., Kučerová P., Chromá L., Nováková H., Leigh M.B., Burkhard J., Pazlarová J., Macek T.: Bioremediation of PCBs from contaminated soil. In: Abstract Book of NATO Advanced Research Workshop *The Utilization of Bioremediation to Reduce Soil Contamination: Problems and Solutions*, P5, p. 26. Liblice Castle, Czech Republic, June 14-19 (2000).
- Dercová K.: *Odpady (ČR)* **4/02**: 23-24 (2002a)
- Dercová K.: *Odpady (ČR)* **5/02**: 20-21 (2002b)
- Dercová K.: *Odpady (ČR)* **7-8/02**: 9-10 (2002c)
- Dercová K.: *Odpady (SR)* **2**: 2004 (in press)
- Dercová K., Vrana B., Baláž Š.: *Toxicol. Environ. Chem.* **66**: 11-16 (1998b)
- Dercová K., Baláž Š., Haluška L., Horňák V., Holecová V.: *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **58**: 337-348 (1995a)
- Dercová K., Baláž Š., Haluška L., Šturdík E., Vozárová K., Krupčík J., Bielek P.: *World J. Microb. Biotechnol.* **9**: 648-652 (1993)
- Dercová K., Baláž Š., Vrana B., Tandlich R.: Bacterial degradation of PCBs: the fate, distribution, kinetics and enhancement of efficacy. In: Abstract Book of NATO Advanced Research Workshop *The Utilization of Bioremediation to Reduce Soil Contamination: Problems and Solutions*, L7, p. 7. Liblice Castle, Czech Republic, June 14-19 (2000)
- Dercová K., Haluška L., Vrana B., Baláž Š.: *Chem. Listy* **89**: 41-54 (1995b)
- Dercová K., Vrana B., Baláž Š., Šándorová A.: *J. Ind. Microbiol.* **16**: 325-329 (1996)
- Dercová K., Vrana B., Baláž Š.: *Chemosphere* **38** (6): 1391-1400 (1999a)
- Dercová K., Vrana B., Tandlich R., Šubová L.: *Chemosphere* **39** (15): 2621-2628 (1999b)
- Dercová K., Vrana B.: *Biol. Listy* **60**: 223-225 (1998a)
- Dercová K., Tandlich R., Brežná B.: *Fres. Environ. Bull.* **12**(3): 286-290 (2003)
- Desai S.M., Govind R., Tabak H.H.: *Environ. Toxicol. Chem.* **9**: 473-477 (1990)
- Dick W.A., Tatabai M.A.: Use of immobilized enzymes for bioremediation. In: *Bioremediation of Contaminated Soil* (Adriano D.C., Bollag J.M., Frankenberger W.T., Sims R.C., coeds.), 315-338, Soil Science Society of America Inc., USA (1999)

- Digiovanni G.D., Neilson J.W., Pepper I.L., Sinclari N.A.: *Appl. Environ. Microbiol.* **62**: 2521-2526 (1996)
- Dobbins D.S., Aelion C.M., Pfaender F.: *Crit. Rev. Environ. Control.* **22**: 67-136 (1992)
- Donnelly P.K., Hedge R.S., Fletcher J.S.: *Chemosphere* **28**: 981-988 (1994)
- Duba A.G., Jackson K.J., Jovanovich M.C., Knapp R.B., Taylor R.T.: *Environ. Sci. Technol.* **30**: 1982-1989 (1996)
- Erickson B.D., Mondello F.J.: *Appl. Environ. Microbiol.* **59**: 3858-3862 (1993)
- Erickson M.D.: *Analytical Chemistry of PCBs*. 2nd ed., 68-98, Lewis, USA (1997)
- Fava F., Zappoli S., Marchetti L., Morselli L.: *Chemosphere* **22**: 3-14 (1991)
- Focht D.D.: Microbial degradation of polychlorinated biphenyls. In: *Soil Biochemistry*. Marcel Dekker, New York, 341-407 (1993)
- Focht D.D.: *Curr. Opin. Biotechnol.* **6**: 341-346 (1995)
- Furukawa K., Kimura N.: Biochemistry and genetics of PCB metabolism. *Environ. Health Persp.* **103**: 21-23 (1995)
- Furukawa K., Matsumura F., Tonomura K.: *Agric. Biol. Chem.* **42**: 543-548 (1978)
- Furukawa K.: „Super bugs“ for bioremediation. *Trends in Biotechnology* **21**(5): 187-190 (2003)
- Furukawa K., Miazaki T.: *J. Bacteriol.* **166**: 392-398 (1986)
- Furukawa K., Tomizuka N., Kamibayashi A.: *Appl. Environ. Microbiol.* **38**: 301-310 (1979)
- Furukawa K.: *Biodegradation* **5**: 289-300 (1994)
- Furukawa K.: Microbial degradation of polychlorinated biphenyls (PCBs). In: *Biodegradation and Detoxification of Environmental Pollutants* (Chackrabarty A.M., ed.) 34-57, CRC Press Boca Raton, FL (1982)
- Gibson D.T., Cruden D.L., Haddock J.D., Zylstra G.J., Brand J.M.: *J. Bacteriol.* **175**: 4561-4564 (1993)
- Gilbert E.S., Crowley D.E.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **63**: 1933-1938 (1997)
- Gilbert E.S., Crowley D.E.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **50**: 489-494 (1998)
- Ghoshal S., Luthy R.G., Ramaswami A.: *Environ. Sci. Technol.* **30**: 1282-1291 (1996)
- Glausch A., Nicholson G.J., Fluck M., Schurig V.: *J. High Resol. Chromatogr.* **17**: 347-349 (1994)
- Goldstein R.M., Mallory L.M., Alexander M.: *Appl. Environ. Microbiol.* **50**: 977-983 (1985)
- Grathwohl P.: *Environ. Sci. Technol.* **11**: 1687-1693 (1990)
- Haddock J.D., Pelletier D.A., Gibson D.T.: *J. Ind. Microbiol. Biotech.* **19**: 355-359 (1997)
- Haglund P.: *Chemosphere* **32**: 2133-2140 (1996)
- Haluška L., Baláž Š., Dercová K., Benická E., Krupčík J., Bielek P., Lindišová G.: *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **58**: 327-336 (1995c)
- Haluška L., Baláž Š., Dercová K.: *Chem. Listy* **87**: 697-708 (1993)
- Haluška L., Baláž Š., Dercová K.: *Biol. Listy* **60**: 1-15 (1995a)

- Haluška L., Barančíková G., Baláž Š., Dercová K., Vrana B., Furčiová E., Paz-Weisshaar Maria, Bielek P.: *Sci. Total Environ.* **175**: 275-285 (1995b)
- Hardt I.H., Wolf Ch., Gehrcke B., Hochmuth D.H., Pfaffenberger B., Hühnerfuss H., König W.A.: *J. High Resol. Chromatogr.* **17**: 859-864 (1994)
- Harkness M.R., McDermott J.B., Abramowicz D.A., Salvo J.J., Flanagan W.P., Stephens M.L., Mondello F.J., May R.J., Lobos J.H., Carroll K.M., Brennan M.J., Bracco A.A., Fish K.M., Warner G.L., Wilson P.R., Dietrich D.K., Lin D.T., Morgan C.B., Gately W.L.: *Science* **259**: 503-507 (1993)
- Havel R., Reineke W.: *FEMS Microbiol. Lett.* **108**: 211-218 (1993)
- Hayase N., Taira K., Furukawa K.: *J. Bacteriol.* **172**: 1160-1164 (1990)
- Hägglom M., Valo R. J.: Bioremediation of chlorophenol wastes. In: *Microbial Transformation and Degradation of Toxic Organic Chemicals* (Young L., Cerniglia C., eds.), 389-434, Wiley-Liss. Inc., New York (1995)
- Hermens J.L.M.: Quantitative structure-activity relationships of environmental pollutants. In: *The Handbook of Environmental Chemistry* (Hutzinger O., ed.), Vol. 2E, 111-162, Springer Verlag, Berlin, Germany (1989)
- Hernandez B.S., Koh S.C., Chial M., Focht D.D.: *Biodegradation* **8**: 153-158 (1997)
- Hickey W.J., Focht D.D.: *Appl. Environ. Microbiol.* **56**: 3842-3850 (1990)
- Hickey W.J., Searles D.B., Focht D.D.: *Appl. Environ. Microbiol.* **59**: 1194-1200 (1993)
- Hofer B., Eltis L.D., Dowlin D.N., Timmis K.N.: *Gene* **130**: 47-55 (1993)
- Holubec M.: In: Abstract Book of International Conference „Water is life-take care of it“, str. 85, Bratislava 2001.
- Hooper S.W., Pettigrew C.A., Sayler G.C.: *Environ. Toxicol. Chem.* **9**: 655-667 (1990)
- Horiák V., Baláž Š., Schaper K.J., Seydel J.K.: *Quant. Struct.-Act. Relat.* **17**: 427-436 (1998)
- Hutzinger O., Tulp, M.T.M., Zitko W.: *Chemicals with pollution potential. In: Aquatic Pollutants: Transformation and Biological Effects* (Hutzinger O., van Lelyveld L.H., Zoetman, B.C.J., eds.), 13-31, Pergamon Press, Oxford (1978)
- Joshi D.K., Gold M.H.: *Appl. Environ. Microbiol.* **59**: 1779-1785 (1993)
- Kaiser K.L.E.: *Environ. Pollut.* **7**: 93-101 (1974)
- Karickhoff S.W.: Pollutant sorption in environmental systems. In: *Environmental Exposure from Chemicals* (Neely B.W., Blay G.E., eds.), 49-64, CRC Press, New York (1985)
- Khan A., Walia S.: *Appl. Environ. Microbiol.* **55**: 798-805 (1989)
- Khan A., Walia S.: *Appl. Environ. Microbiol.* **57**: 1325-1332 (1991)
- Kirk T.K., Shimada M.: Lignin biodegradation: The microorganisms involved and the physiology and biochemistry of degradation by white-rot fungi. In: *Biosynthesis and Biodegradation of Wood Components* (Higuchi T., ed.), 579, Academic Press, San Diego CA (1988)

- Kishi H.: Soil substitutes for adsorption measurement of chemicals to soil. In: *Contaminated Soil* (Wolf K., ed.) 88, 83-90, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1988)
- Knackmuss H.J.: *J. Biotechnol.* **51**: 287-295 (1996)
- Kočan A., Drobná B., Chovancová J., Kočan J., Petrík J., Szabová E.: Zaťaženie životného prostredia a ľudskej populácie v oblasti kontaminovanej polychlórovanými bifenyli. ÚPKM a MŽP, Bratislava (1999)
- Kočan A., Petrík J., Chovancová J., Drobná B., Uhrinová H.: Chlórované aromatické zúčeniny v ľudskom organizme vybraných modelových oblastí SR. Záverečná správa VTP č. 93-535-03-32, s. 170, ÚPKM Bratislava (1995)
- Kohler H.E., Kohler-Staub D., Focht D.D.: *Appl. Environ. Microbiol.* **54**: 1940-1945 (1988)
- Kong H.L., Sayler G.S.: *Appl. Environ. Microbiol.* **46**: 666-67 (1990)
- König W.A., Gehrecke B., Runge T., Wolf C.: *J. High Resolut. Chromatogr.* **16**: 376-377 (1993)
- Krupčík J., Májek P., Majeková A., Hrouzek J., Benická E., Sandra P., de Zeeuw J.: *Fresen. J. Anal. Chem.* **352**: 696-698 (1995)
- Kubinyi H.: *J. Pharm. Sci.* **67**: 262-263 (1978)
- Laine M.M., Jorgensen, K.S.: *Appl. Environ. Microbiol.* **62**: 1507-1513 (1996)
- Lang V.: Polychlorinated biphenyls in the environment. *J. Chromatogr.* **595**: 1-43 (1992)
- Layton A.C., Sanseverino J., Wallace W., Cocoran C., Sayler G.: *Appl. Environ. Microbiol.* **58**: 399-402 (1992)
- Lhotský R., Koranda K.: Biodegradace organických kontaminantů. *Odpady (ČR)* **2**: 11-14 (1997)
- Loganathan B.G., Kannan K.: *Ambio* **23**: 187-191 (1994)
- López-Aparicio P., Merino M.J., Sánchez E., Recio M.N., Pérez-Albarsanz M.A.: *Pest. Biochem. Physiol.* **57**: 54-62 (1997)
- Mackay N., Betts W.B.: The fate of chemicals in soil. In: *Biodegradation: Natural and Synthetic Materials* (Betts W.B., ed.), 89-117, Springer-Verlag London Limited (1991)
- Mapes J.P., McKenzie K.D., Stewart N.T., McClelland L.R., Studabaker W.B., Manning W.B., Friedmann S.B.: *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **50**: 219-225 (1993)
- Massé R., Messier F., Péloquin L., Ayotte C., Sylvestre M.: *Appl. Environ. Microbiol.* **47**: 947-951 (1984)
- Mayotte T.J., Dybas M.J., Criddle C.S.: *Ground Water* **34**: 358-367 (1996)
- McFarland M.J., Salladay D., Ash D., Baiden E.: *Hazard Waste Hazard Mater.* **13**: 363-373 (1996)
- Miguez C.B., Greer C.W., Ingram J.M.: *Arch. Microbiol.* **154**: 139-143 (1990)
- Mohn W.W., Kennedy K.J.: *Appl. Environ. Microbiol.* **58**: 1367-1370 (1992)
- Mondello F.J.: *J. Bacteriol.* **171**: 1725-1732 (1989)
- Möller K., Hühnerfus H.: *J. High Resolut. Chromatogr.* **16**: 672-673 (1993)

- Mueller J., Pritchard H., Tischuk M., Brouman M., Swallow P., Tabe M., Smith J.: Biostabilization technology for treating PAH- and PCP-impacted soil to environmentally acceptable endpoints: ten-year field assessment. In: *Novel Approaches for Bioremediation of Organic Pollution*, 1-10, Eilat (1998)
- Mukerjee-Dhar G., Hatta T., Shimura M., Kimbara K.: *Arch. Microbiol.* **169**: 61-70 (1998)
- Nies L., Vogel T. M.: *Appl. Environ. Microbiol.* **56**: 2612 – 2617 (1990)
- Novotný Č., Vyas B.R.M., Erbanová P., Kubátová A., Šašek V.: *Folia Microbiol.* **42**: 136-140 (1997)
- Öhme M., Karlsson H., Kallenborn R.: Isomer and enantiomer separations as part of the ultratrace analysis of persistent organochlorines. Why and how? In: Abstracts of Int. Conf. TOCOEN '96, p.117-126. Luhačovice, Czech Republik (1996)
- Otte M.P., Gagnon J., Comeau Y., Matte N., Greer C. W., Samson R.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **40**: 926-932 (1994)
- Parsons J.R., Commandeur L.C.M., van Eyseren H.E., Govers H.A.J.: *Sci. Total Environ.* **109/110**: 275-281 (1991)
- Paya-Perez A.B., Riaz M., Larsen B.R.: *Ecotox. Environ. Safe.* **1**: 1-17 (1991)
- Penniston J.T., Beckett L., Bentley D.L., Hansch C.: *Mol. Pharmacol.* **5**: 333-341 (1969)
- Prachar V., Uhnák J., Veningerová M., Szokolay A.: *Fresen. Envir. Bull.* **5**: 95-101 (1996)
- Pritchard P.H.: *Curr. Opin. Biotechnol.* **3**: 232-243 (1992)
- Prousek J.: *Chem. Listy* **89**: 11-21 (1995)
- Püttmann M., Mannschreck A., Oesch F., Robertson L.: *Biochem. Pharmacol.* **38**: 1345-1352 (1989)
- Quensen J. F., Tiedje J. M., Boyd S. A.: *Science* **242**: 752 – 754 (1988)
- Reineke W., Knackmuss H.J.: *Biochim. Biophys. Acta* **542**: 412-423 (1978)
- Reis B.S., Tharakan J.P., Chawla R.C.: *Hazard Ind. Wastes* **29**: 444-451 (1997)
- Rosén G.C.: *Bioremediation. State of Art in the Nordic Countries in an International Perspective*. Nordic Industrial Found, Björnlunda, Sverige, pp.28 (1992)
- Sadowsky M.J., Turco R.F.: Enhancing indigenous microorganisms to bioremediate contaminated soils. In: *Bioremediation of Contaminated Soil* (Adriano D.C., Bollag J.M., Frankenberger W.T., Sims R.C., coeds.) 274-288, Soil Science Society of America Inc. (1999)
- Safe S.: *Environ. Health Perspect.* **100**: 259-268 (1992)
- Sedlak D.L., Andren A.W.: *Environ. Sci. Technol.* **25**: 1419-1427 (1991)
- Seeger M., Kenneth N.T., Bernd H.: *Mar. Chem.* **58**: 327-333 (1997)
- Seto M., Kimbara K., Shimura M., Hatta T., Fukuda M., Keiji Y.: *Appl. Environ. Microbiol.* **61**: 3353-3358 (1995)
- Schurig V., Glausch A.: *Naturwissenschaften* **80**: 468-469 (1993)
- Schurig V., Juvancz Z., Nicholson G.J., Schmalzig D.: *J. High Resol. Chromatogr.* **14**: 58-62 (1991)
- Singleton I.: *J. Chem. Technol. Biot.* **59**: 9-23 (1994)

- Smith J.R., Egbe M.E., Lyman W.J.: Bioremediation of PCBs and polynuclear aromatic hydrocarbons. In: *Bioremediation of Contaminated Soil* (Adriano D.C., Bollag J.M., Frankenberger W.T., Sims R.C., coeds.), 665-716, Soil Science Society of America, Inc. (1999)
- Smith M.R., Ratledge C.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **30**: 395-401 (1989)
- Sondossi M., Sylvestre M., Ahmad D., Massé R.: *J. Ind. Microbiol.* **7**: 77-88 (1991)
- Sondossi M., Sylvestre M., Ahmad D.: *Appl. Environ. Microbiol.* **58**: 485-495 (1992)
- Stratford J., Wright M.A., Reineke W., Mokross H., Havel J., Knowles C.J., Robinson G.K.: *Arch. Microbiol.* **165**: 213-218 (1996)
- Sugiyama K., Narita H., Yamamoto T., Senda T.: *Proteins* **22**: 284-286 (1995)
- Sweett G.H.: *Environ. Protection*, May (1992)
- Sylvestre M., Fateaux J.A.: *J. Gen. Appl. Microbiol.* **28**: 61-72 (1982)
- Sylvestre M., Hurtubise Y., Barriault D., Bergeron J., Ahmad D.: *Appl. Environ. Microbiol.* **62**: 2710-2715 (1996)
- Sylvestre M., Mailhiot K., Ahmad D., Massé R.: *Can. J. Microbiol.* **35**: 439-443 (1989)
- Šašek V.: Why mycoremediations have not come into practice yet. In: Abstract Book of NATO Advanced Research Workshop *The Utilization of Bioremediation to Reduce Soil Contamination: Problems and Solutions*, p. 14. Liblice Castle, Czech Republic, June 14-19 (2000)
- Tandlich R., Brežná B., Dercová K.: *Chemosphere* **44**: 1547-1555 (2001)
- Tandlich R., Vrana B., Dercová K., Baláž Š.: (subm.)
- Thomas D.R., Carswell K.S., Georgiou G.: *Biotechnol. Bioeng.* **40**: 1395-1402 (1992)
- Tiedje J.M., Sextone A.J., Parkin T.B., Revsbech N.P., Shelton N.R.: *Plant Soil* **76**: 197 – 212 (1984)
- Totevová S., Prouza M., Brenner V., Demnerová K.: *Chem. Listy* **91**: 858-866 (1997)
- Vogel T.M.: *Curr. Opin. Biotechnol.* **7**: 311-316 (1996)
- Vrana B., Baláž Š., Dercová K., Tandlich R.: *Chem. Listy* **92**: 186-196 (1998b)
- Vrana B., Baláž Š., Dercová K., Tandlich R.: *Environ. Toxicol. Chem.* (subm.)^c
- Vrana B., Baláž Š., Dercová K.: Biodegradácia halobenzoátov. *Chem. Listy* **89**: 556-563 (1995a)
- Vrana B., Baláž Š., Tandlich R., Dercová K.: *Environ. Toxicol. Chem.* (subm.)^b
- Vrana B., Dercová K., Baláž Š., Ševčíková A.: *World J. Microb. Biotechnol.* **12**: 323-326 (1996a)
- Vrana B., Dercová K., Baláž Š.: *Biotechnol. Tech.* **10**: 37-40 (1996b)
- Vrana B., Dercová K., Baláž Š.: *Biotechnol. Tech.* **9**: 333-338 (1995b)
- Vrana B., Haluška L., Baláž Š., Dercová K.: *Chem. Listy* **88**: 766-775 (1994)
- Vrana B., Tandlich R., Baláž Š., Dercová K.: *Biológia* **53**: 251-266 (1998a)
- Walia S., Khan A., Rosenthal N.: *Appl. Environ. Microbiol.* **56**: 254-259 (1988)
- Wright M. A., Knowles C.H. J., Stratford J., Jackman S. A., Robinson G. K.: *Int. Biodeter. Biodegr.* **33**: 61-67 (1996)

Yates J.R., Mondello F.J.: *J. Bacteriol.* **171**: 1733-1735 (1989)

Zachář P., Novotný Č., Vozňáková Z., Matucha M., Tesařová E., Sýkora D., Kubátová A., Popl M., Šášek V.: *Chemosphere* **33**: 2411-2421 (1996)

6. Závěry a odporúčania

6.1 Závěry

- a) Technológie dekontaminácie a zneškodňovania PCB odpadov sú v neustálom vývoji a zdokonaľovaní. Dnes ešte nemožno potvrdiť ukončenie vývoja, predovšetkým v dôsledku obmedzeného prístupu k najnovším (nepublikovaným) informáciám, ktoré sú u svetových firiem predmetom utajovania.
- b) Najnovšie aktivity v oblasti zneškodňovania PCB odpadov smerujú k náhrade spaľovacích technológií nespáľovacími. To je spôsobené skutočnosťou, že pri nespáľovacích technológiách možno „dôslednejšie“ kontrolovať emisie veľmi toxických dioxínov (PCDD) a furánov (PCDF) už v samotnom technologickom procese a netreba preto budovať nákladné dodatočné odlučovacie zariadenia.
- c) Vývoj technológií smeruje k integrácii jednotlivito vyvinutých technologických postupov (fyzikálnych, chemických, biologických), za účelom dosiahnutia vyššej efektívnej účinnosti deštrukcie a dekontaminácie odpadu. Toto je vyvolané požiadavkou spracovať v jednom technologickom zariadení PCB odpady rôzneho druhu (tuhé kontaminované zeminy s rôznym obsahom organických látok, sedimenty, priemyselné odpady, stavebné odpady ap).
- d) Pri výbere vhodnej technológie treba brať do úvahy „merateľné“ i „nemerateľné“ kritériá. Medzi merateľné kritériá patria predovšetkým technický pokrok v danej oblasti, s tým súvisiace celkové náklady na obstaranie a prevádzkovanie zariadení a dosiahnuteľné koncentrácie emisií PCB (POPs) do životného prostredia. Medzi nemerateľné kritériá patrí predovšetkým riziko, ktoré hrozí pri manipulácii s odpadmi a ich deštrukčnom zneškodňovaní.
- e) V predkladanej správe sú uvedené spoločnosti (kap. 4), ktoré v ostatných rokoch deklarovali, že sú schopné komerčne odskúšať a dodať svoje technológie na zneškodňovanie PCB (POPs). Tieto technológie možno porovnávať na základe nasledovných kritérií:
 - Vhodnosť na spracovanie širokého „sortimentu“ PCB odpadov (POPs), s nie presne charakterizovaným zložením.
 - Minimálna požiadavka na predúpravu spracovávaného odpadu prídavnými technológiami a postupmi.
 - Koncentrácia látok a veľkosť ich výstupov z technologického cyklu.
 - Úplné odstránenie vysokotoxických látok a minimalizácia vedľajších produktov.
 - Možnosť dosiahnutia úplnej minarelizácie organickej substancie.
 - Minimalizácia odchádzajúceho „plynného odpadu“.
 - Celková cena investície.
 - Riziko vyplývajúce z prevádzkovania danej technológie.
- f) Na základe kritérií uvedených v odst. e) a rozboru technológií (kap. 4) vyplýva, že za najprepracovanejšie možno považovať nasledovné dve technológie:

1. BCD International (podľa dodávateľa komerčne odskúšaná v štátoch: Austrália, Nový Zéland, Mexiko, Japonsko, Španielsko, ČR, USA)
 2. Eco Logic (GPCRTM Process) (podľa dodávateľa technológie komerčne odskúšaná v štátoch: Austrália, Kanada, Japonsko, USA).
- g) Bioremediačné technológie je možné použiť ako doplnkové metódy pre dekontamináciu pôd (*ex situ*). Pokusy použiť tieto technológie komerčne ako samostatné bioremediačné postupy neboli zatiaľ úspešné (záver Austrálskej environmentálnej agentúry, 2001).

6.2 Návrhy na ďalší postup

Odporúčania

1) V oblasti koncepcie výberu technológie

- a) Prostredníctvom koordinátora projektu „Preukázanie vhodnosti a odstránenie bariér ktoré bránia uplatneniu a efektívnej implementácii dostupných nespáľovacích technológií pre deštrukciu perzistentných organických látok (POPs)“ UNIDO, získať najnovšie informácie o vhodnosti predpokladanej technológie pre SR – GPCRTM a porovnať (prehodnotiť) ich s vývojom technológie BACD.
- b) Pre prípravu akčného plánu na zneškodnenie a kontrolu aktualizovať súčasný stav o zložení a kvantite predpokladaných PCB odpadov v sedimentoch v okolí podniku Chemko Strážske a priľahlých lokalitách, ako aj všetkých potenciálnych PCB odpadoch nachádzajúcich sa v SR.

2) Na úseku manažmentu

- a) Pripraviť časový plán jednotlivých aktivít v súlade s požiadavkami EHS a Rady ES.
- b) Určiť kompetentné orgány na sledovanie a vyhodnocovanie stavu zneškodňovania PCB (POPs) a koncentrácií látok nachádzajúcich sa v ŽP.
- c) Samostatne sledovať zmeny koncentrácií PCB v podzemných vodách a v blízkosti skládok, z ktorých sa môžu nebezpečné látky vylúhovať.
- d) Vypracovať vzdelávací systém zameraný na zvyšovanie uvedomelosti

obyvateľstva pri ochrane zdravia pred škodlivými účinkami PCB (POPs). Tento by mal byť v prvej fáze zameraný na ľudí, ktorí bezprostredne prichádzajú do styku s PCB (elektrikárski technici, prevádzkovatelia – vlastníci rôznych stavieb, prevádzkovatelia skládok, bezpečnostní technici ap).

3) Na úseku pripravovanej legislatívy EU

- a) Vypracovať záväzné zásady pre nakladanie a manipuláciu s PCB odpadmi.
- b) Vypracovať plán pre alternatívy k používaným PCB.

4) Na úseku vedecko-technického pokroku

- a) Na zabezpečenie kontinuity a prepojenia aktivít jednotlivých štátov a EU v oblasti technologického pokroku kontroly PCB (POPs) v životnom prostredí prostredníctvom úloh APVT a štátnej objednávky vytvoriť predpoklady (materiálne organizačné) pre vypísanie komplexnej úlohy riešiacej zneškodňovanie a kontrolu POPs v SR.