

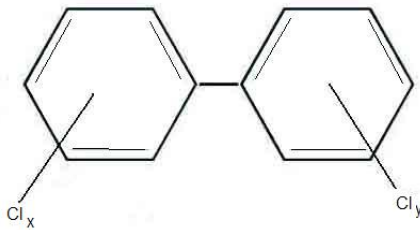
Polychlorované bifenyly (PCB)

další názvy	Delor, Aroclor, Clophen, Phenochlor, Kanechlor, Pyranol, Pyroclor, Pyralene, Clophen, Santotherm, Elaol, Fenchlor, Apirolio, Sovol
číslo CAS	1336-36-3
chemický vzorec	$C_{12}H_{10-n}Cl_n$
ohlašovací práh pro emise a přenosy	
do ovzduší (kg/rok)	0,1
do vody (kg/rok)	0,1
do půdy (kg/rok)	0,1
ohlašovací práh mimo provozovnu (kg/rok)	1
rizikové složky životního prostředí	voda, ovzduší, půda
věty R (pro PCB obecně, CAS: 1336-36-3)	
R33	Nebezpečí kumulativních účinků
R50/53	Vysoce toxický pro vodní organismy, může vyvolat dlouhodobé nepříznivé účinky ve vodním prostředí.
věty S (pro PCB obecně, CAS: 1336-36-3)	
S2	Uchovávejte mimo dosah dětí.
S35	Tento materiál a jeho obal musí být zneškodněny bezpečným způsobem.
S60	Tento materiál a jeho obal musí být zneškodněny jako nebezpečný odpad.
S61	Zabraňte uvolnění do životního prostředí. Viz speciální pokyny nebo bezpečnostní listy.

Základní charakteristika

Polychlorované bifenyly (PCB) je skupina látek, které zahrnují teoreticky 209 jednotlivých sloučenin (tzv. kongenerů), které se liší fyzikálními a chemickými vlastnostmi i toxicitou. Rozdíl spočívá ve stupni chlorace a umístění atomů chloru na aromatických jádrech. Struktura PCB je uvedena na Obr. 1. V komerčních směsích se ale vyskytuje pouze 130 kongenerů. Jednotlivé kongenery jsou bezbarvé krystaly bez zápachu, avšak komerční směsi PCB jsou kapaliny. Hustota směsí závisí na stupni chlorace a s růstem obsahu chloru se hustota zvyšuje. Všechny však mají hustotu vyšší než voda (přibližně 1440 kg.m^{-3}). Společnou vlastností všech kongenerů je jejich nízká rozpustnost ve vodě (0.7 mg.l^{-1}) a velmi nízká tenze par ($<1 \text{ Pa}$). Jsou rozpustné ve většině organických rozpouštědlech a v tucích. Jsou také chemicky i fyzikálně stálé (i za teplot okolo 300°C) a nekorozivní.

Tyto látky jsou vyráběny člověkem. V prostředí se přirozeně nevyskytují. Byly objeveny na přelomu 19. a 20. století a od 30. let 20. století se používají v průmyslu. V 70. letech bylo zjištěno, že PCB se v prostředí nerozkládají a hromadí se v potravních řetězcích. Mohou ohrožovat životní prostředí i lidské zdraví. Proto se od jejich výroby postupně upustilo.



Obr. 1. Obecná struktura molekuly PCB. Jednotlivé kongenery se liší stupněm chlorace a polohou atomů chloru na aromatických jádrech.

Použití

PCB se v současné době nevyrábějí, v minulosti však byly používány jako přenašeče tepla v průmyslových zařízeních vyžadujících ohřev na vysoké teploty (např. obalovny živičných směsí), dále pak jako chladicí oleje v transformátorech napětí, kondenzátorech a jiných elektrických zařízeních, kde se uplatňují jejich výborné izolační vlastnosti a stabilita. Menší množství se používalo jako nehořlavé kapaliny v uzavřených okruzích (hydraulické systémy, vedení tepla). Vedle použití v uzavřených systémech však byly PCB používány i jako spotřební materiál, jako plastifikátory polymerů, přísada do barev, nátěrových hmot a tiskařských barev, jako součást prostředků na ochranu rostlin i pro jiné účely. PCB se také přidávaly do maziv, olejů a vosků, používaly se také jako rozpouštědla inkoustů (kopírky), byly obsaženy v lepidlech, tmelech a samozhášecích přísadách. PCB se využívaly v nábytkářství, dekoracích interiérů a při povrchové úpravě textilu. Byly složkou nátěrů používaných v zemědělství, ze kterých mohly přecházet do hospodářských zvířat.

Zdroje emisí

V současné době se PCB již nevyrábějí, emise pocházejí z používání výrobků a z odpadů s obsahem PCB. Malé množství PCB se také může vyskytovat v celé řadě halogenovaných sloučenin. Dalším zdrojem emisí PCB v prostředí jsou kaly z odpadních vod, používání výrobků s obsahem PCB, nelegální nakládání s odpady z těchto výrobků, spalování průmyslových i komunálních odpadů a úniky ze zařízení používajících PCB. Velké množství PCB se také uvolňuje při přehřátí nebo explozi transformátorů a kondenzátorů. Zdrojem jsou také průmyslové procesy, např. elektrárny a zpracování železa a oceli. Nejvýznamnějším zdrojem je však redistribuce již dříve uvolněných PCB. V současné době, kdy se PCB nevyrábějí a jejich používání je regulováno, jsou však nové úniky do prostředí ve srovnání s minulostí minimální.

Mezi nejvýznamnější antropogenní emise patří:

- nakládání s odpady (skládání, spalování odpadů);
- úniky ze zařízení používajících PCB (transformátory, kondenzátory).

Dopady na životní prostředí

Z důvodu jejich vysoké perzistence jsou PCB přítomné v životním prostředí po celém světě. Dochází k jejich redistribuci a ke zvyšování koncentrací v mořských ekosystémech. Protože těkavost a degradovatelnost se mezi jednotlivými kongenery liší, dochází v průběhu času ke změnám ve složení směsí PCB.

V atmosféře se PCB vyskytují hlavně v plynné formě (87 – 100 %), menší množství je navázáno na pevné částice. Sorpce se zvyšuje se stupněm chlorace. Z vody

a půd v malé míře těkají do atmosféry. Z atmosféry jsou zpětně odstraňovány pomocí mokré a suché depozice. **Ve vodě se PCB sorbují na sedimenty a organickou hmotu**, přičemž koncentrace v sedimentech je podstatně vyšší než ve vodě. Adsorpcí mohou být PCB imobilizovány na poměrně dlouhou dobu, avšak může docházet i k jejich desorpci. **Vodní sedimenty tedy mohou sloužit jako zásobníky PCB. Vodní ekosystémy jsou polychlorovanými bifenylly ohroženy nejvíce.** Nížechlorované PCB se sorbují méně, proto se z půd a sedimentů snáze vyluhují.

Degradace PCB v prostředí závisí na stupni chlorace. **Perzistence se zvyšuje s rostoucím množstvím chloru v molekule.** V plynné fázi mohou PCB reagovat s hydroxylovým radikálem (vzniklým fotochemicky). Doba setrvání v atmosféře se liší u jednotlivých kongenerů (10 dní až 1,5 roku). Ve vodním prostředí je jediným abiotickým degradačním procesem fotolýza. Ve vodě a půdě může docházet k velmi pomalé biodegradaci. Mono-, di- a trichlorované bifenylly degradují poměrně rychle, zatímco výšechlorované bifenylly jsou vůči biodegradaci rezistentní. Rychlost degradace je také ovlivňována polohou chloru. PCB s atomy chloru v para pozici jsou biodegradovány snáze. Vysokochlorované bifenylly mohou být rozkládány pouze anaerobně.

PCB se snadno **akumulují v tukových tkáních.** V důsledku **hromadění v potravních řetězcích** se nejvyšší koncentrace vyskytují u vrcholových predátorů. Nejohroženější skupinou organismů jsou **mořští savci**, u kterých dochází k **narušení reprodukční schopnosti**. PCB jsou toxické i pro ostatní vodní organismy, nejohroženější jsou raná vývojová stádia. Další skupinou ohroženou PCB jsou ptáci.

Dopady na zdraví člověka, rizika

PCB mohou vstupovat do těla inhalačně a především orálně (kontaminovanou potravou). Potraviny mohou být kontaminovány příjmem PCB z prostředí organismy (ryby, ptáci, hospodářská zvířata). Další možností je přímá kontaminace potravin nebo migrace kontaminantu z obalu.

PCB se koncentrují v játrech, tukových tkáních a mateřském mléce. Mohou také procházet placentou. Koncentrace v jednotlivých orgánech závisí na obsahu tuku. Výjimkou je mozek, který obsahuje méně PCB, než by odpovídalo obsahu tuku v něm. Zvýšené koncentrace se mohou vyskytovat i v kůži. Stálost v orgánech se u jednotlivých kongenerů liší. Vyšší perzistence však nemusí vždy znamenat vyšší toxicitu. Rozdíly v toxicitě mohou být způsobeny vznikem specifických meziproduktů a metabolitů.

Expozice PCB ovlivňuje mozek, oči, srdce, imunitní systém, játra, ledviny, reprodukční systém a štítnou žlázu. Expozice těhotných žen může způsobovat snížení porodní váhy a neurologické poruchy dětí. Chronické inhalační expozice ovlivňují dýchací ústrojí (kašel), trávicí trakt (anorexie, ztráty hmotnosti, zvracení, bolesti břicha), játra, kůži (chlorakné, vyrážky) a oči. Expozice PCB může způsobovat rakovinu jater. Akutní expozice způsobují poškození kůže, poruchy sluchu a zraku a křeče.

V České republice platí pro koncentrace polychlorovaných bifenylů následující limity v ovzduší pracovišť: PEL – 0,5 mg.m⁻³, NPK - P – 1 mg.m⁻³.

Celkové zhodnocení nebezpečnosti z hlediska životního prostředí

PCB se mohou akumulovat v potravních řetězcích organismů. **Nejohroženější jsou vodní ekosystémy.** Nebezpečnost je podtržena **podezřením z karcinogenity.**

Důvody zařazení do registru

- nařízení o E-PRTR
- Stockholmská úmluva
- CLRTAP
- zákon č. 254/2001 Sb. (příloha č. 1)
- vyhláška č. 356/2002 Sb. (příloha č. 1)
- vyhláška č. 221/2004 Sb. (příloha č. 1, příloha č. 2)
- vyhláška č. 232/2004 Sb. (příloha č. 1)

Způsoby zjišťování a měření

Ohlašovací práh pro emise do všech typů médií činí 100 g ročně, což je relativně malé množství. Odhad emisí lze učinit například z množství uniklé náplně při manipulaci se zařízeními, která PCB obsahují (kondenzátory, transformátory).

Pro přesnější laboratorní analýzu PCB se používá plynová chromatografie, nejčastěji s detektorem elektronového záhytu. Vzorky jsou nejprve extrahovány hexanem (půdy, vody). Obvykle se vyhodnocuje obsah pouze 6 přesně definovaných kongenerů ve vzorku a jejich suma je z hlediska legislativy považována za obsah PCB.

Při koncentraci PCB ve vodě například $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$ (uvádí se rozpustnost $0,7 \text{ mg.l}^{-1}$) si lze emisní práh představit jako 1000 m^3 vody. Při koncentraci ve vzduchu $0,1 \text{ mg.m}^{-3}$ odpovídá ohlašovacímu prahu objem vzduchu $1\,000\,000 \text{ m}^3$ (při stejném tlaku a teplotě jako byl uveden koncentrační údaj). Ohlašovací práh $0,1 \text{ kg}$ odpovídá zhruba 70 ml komerčního produktu PCB.

Další informace, zajímavosti

Problémem při zneškodňování PCB je, že během jejich spalování při teplotách pod 1200°C z nich vznikají polychlorované dibenzodioxiny a polychlorované dibenzofurany, které jsou ještě toxičtější než původní látky. Likvidace PCB je proto spojena s nutností využívání zcela speciálních technologických postupů.

Informační zdroje

- Encyklopedie Wikipedia, http://en.wikipedia.org/wiki/Polychlorinated_biphenyl
- EPA, <http://www.epa.gov/>
- Environment Agency, <http://www.environment-agency.gov.uk>
- Agency for toxic substances and disease registry, <http://www.atsdr.cdc.gov/>
- IPCS Intox Databank, <http://www.intox.org/databank/index.htm>
- Harte J., Holdren C., Schneider R., Shirley Ch.: Toxics A to Z, A Guide to Everyday Pollution Hazards, University of California Press, 1991
- Ivan Holoubek: Troposférická chemie, Masarykova univerzita v Brně, 2005