

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

FAKULTA CHEMICKÁ

Ekotoxikologické hodnocení vybraných průmyslových odpadních materiálů a anorganických kompozitů s jejich obsahem.

BRNO 2011

Ing. ZUZANA PAVLITOVÁ LETKOVÁ

ABSTRAKT

Tato disertační práce shrnuje výsledky testů ekotoxicity, které byly prováděny na různých druzích průmyslového odpadního materiálu jako jsou klasické popílky, fluidní popely a popílky, škváry, strusky a také na anorganických kompozitech s obsahem tohoto odpadu, které by mohly být v budoucnu použity jako stavební hmoty.

Pro posouzení ekotoxicity byly využity testy akutní toxicity na testovacích organismech: akvariijní rybě (*Poecilia reticulata*), perloočce (*Daphnia magna*), sladkovodní řase (*Raphidocellis subcapitata*). Ekotoxicita byla hodnocena i testem inhibice růstu kořene hořčice bílé (*Sinapis alba*). (Vyhodnoceno dle Vyhlášky č. 294/2005 Sb.) Z kontaktních testů byly vybrány testy s roupicemi, chvostokoky a salátem. Bylo realizováno přímé srovnání testu klasického se semeny hořčice a kontaktního testu se semeny salátu.

Výsledkem pro testy ekotoxicity bylo určení procentuální mortality, imobilizace, stimulace nebo inhibice růstu pro testované organismy.

Bylo provedeno srovnání výsledků jednotlivých testů ekotoxicity a porovnání klasicky provedených akvatických testů a testů kontaktních realizovaných v umělé půdě.

KLÍČOVÁ SLOVA

Ekotoxikologické testy, kontaktní biotesty, odpady, kompozity s obsahem odpadu

ABSTRACT

This work sums up results of tests of ecotoxicity that were made on different kind of industrial waste materials like classical ash, fluid and fly ash, slags as well as anorganic composites containing waste materials. Composites might be used for building materials in the future.

Ecotoxicological tests were used for evaluation of ecotoxicity, represented by 4 trophic levels, with several bioindicators evaluated at different exposure time periods. The battery of classical tests includes a growth inhibition test of the freshwater alga *Raphidocellis subcapitata*, an immobilization test of the cladoceran *Daphnia magna* and freshwater fish *Poecilia reticulata* and a test of inhibitive effects on the root growth of white mustards *Sinapis alba*. Tests with enchytraeidae, collembolan and lettuce were chosen from group of contact tests. It was realized confrontation between classical test with seeds of mustard and contact tests with seeds of lettuce.

Results of ecotoxicity tests were determination of percentage of mortality, immobilization, stimulation or inhibition of growth for testing organisms.

It was made comparison of results individual ecotoxicity tests. Results of classical aquatic tests were compared with contact tests realized in artificial ground.

KEYWORDS

Ecotoxicological tests, contact biotests, waste materials, composites with waste

PAVLITOVÁ LETKOVÁ Z. Ekotoxikologické hodnocení vybraných průmyslových odpadních materiálů a anorganických kompozitů s jejich obsahem. Brno, 2011..... s. Disertační práce na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně, ústav Chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem disertační práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování

Ráda bych poděkovala paní prof. RNDr. Miladě Vávrové, CSc. za cenné rady a pomoc. Jmenovitě děkuji RNDr. Jakubu Hofmanovi, Ph.D. za pomoc s kontaktními testy a Ing. Kristýně Urbánkové, Ph.D., Ing. Josefu Sáčkovi za neocenitelnou pomoc. Mé velké díky patří celé rodině za podporu ve studiu.

OBSAH

1. ÚVOD	5
2. CÍL PRÁCE	7
3. TEORETICKÁ ČÁST	8
3.1. DRUHY VEDLEJŠÍCH ENERGETICKÝCH PRODUKTŮ	9
3.1.1 <i>Vznik a vlastnosti VEP</i>	9
3.1.2 <i>Využití odpadů</i>	15
3.2 EKOLOGICKÁ VHODNOST	21
3.2.1 <i>Nebezpečná vlastnost H13</i>	21
3.2.2 <i>Nebezpečná vlastnost H14 - ekotoxicita</i>	21
3.2.3 <i>Stanovení hmotnostní aktivity přírodních radionuklidů</i>	22
3.2.4 <i>Stanovení nebezpečných složek</i>	22
3.3 EKOTOXIKOLOGICKÉ TESTY	22
3.3.1 <i>Test inhibice růstu sladkovodních zelených řas</i>	23
3.3.2 <i>Test inhibice pohyblivosti (Daphnia magna) Straus</i>	25
3.3.3 <i>Test akutní letální toxicity látek pro ryby</i>	26
3.3.4 <i>Test inhibice růstu kořene hořčice (Sinapis alba)</i>	26
3.3.5 <i>Test inhibice růstu kořene salátu (Lactuca sativa)</i>	27
3.3.6 <i>Test inhibice reprodukce roupice (Enchytraeus crypticus)</i>	28
3.3.7 <i>Test inhibice reprodukce chvostoskoka (Folsomia candida)</i>	29
3.4 METODIKA TESTOVÁNÍ	29
3.4.1 <i>Testování POM</i>	31
3.4.2 <i>Testování anorganických kompozitů s definovaným obsahem POM</i>	31
3.5 POŽADAVKY NA VÝSLEDKY TESTŮ	32
3.5.1 <i>Požadavky na výsledky ekotoxikologických testů</i>	33
3.5.2 <i>Vyluhovatelnost odpadů a třídy vyluhovatelnosti</i>	33
3.6 VZORKY	35
3.6.1 <i>Podmínky při uložení vzorků</i>	35
3.7 PŘÍPRAVA VÝLUHU	36
3.7.1 <i>Příprava vodného výluhu průmyslových odpadních materiálů</i>	37
3.7.2 <i>Příprava vodného výluhu kompozitů obsahujících odpady</i>	37
3.8 NOVÉ SMĚRY V EKOTOXIKOLOGICKÉM TESTOVÁNÍ	38
3.8.1 <i>Kontaktní testy</i>	38
3.8.2 <i>Mikrobiostety</i>	38
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	40
4.1 ZKOUŠKA INHIBICE RŮSTU SLADKOVODNÍCH ZELENÝCH ŘAS	40
4.2 ZKOUŠKA INHIBICE POHYBLIVOSTI DAFNÍ	40
4.3 STANOVENÍ AKUTNÍ LETÁLNÍ TOXICITY LÁTEK PRO RYBY	41
4.4 TEST INHIBICE RŮSTU KOŘENE HOŘČICE BÍLÉ	41
4.5 TEST S KOMERČNÍ SADOU DAPHTOXKIT FTM	41
4.6 KONTAKTNÍ EKOTOXIKOLOGICKÉ TESTY	43
4.7 TEST INHIBICE RŮSTU KOŘENE SALÁTU	44
5. VÝSLEDKY A DISKUSE	46
5.1. VZORKY	46

5.2. PŘÍPRAVA A ÚPRAVA VZORKŮ	46
5.3. VÝSLEDKY EKOTOXICITY	46
5.3.1 Výsledky ekotoxicity odpadů	47
5.3.2 Výsledky ekotoxicity kompozitů obsahujících odpad	52
5.3.3 Výsledky kontaktních testů ekotoxicity	64
6. ZÁVĚR	66
7. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	67
8. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	70
9. PŘÍLOHY	70
9.1 GRAFY	CHYBA! ZÁLOŽKA NENÍ DEFINOVÁNA.
9.2 OBRÁZKY	CHYBA! ZÁLOŽKA NENÍ DEFINOVÁNA.
9.2.1 Vzrostlá semena salátu v umělé půdě	Chyba! Záložka není definována.
9.2.2 Naklíčená semena salátu na filtračním papíře před testem	Chyba! Záložka není definována.
9.2.3 Semena hořčice bílé v petriho miskách při testu ..	Chyba! Záložka není definována.
9.2.4 Klasický test s řasou <i>Scenedesmus subspicatus</i> (<i>Desmodesmus subspicatus</i>)	Chyba! Záložka není definována.
9.2.5 Klasický test s <i>Daphnia magna</i>	Chyba! Záložka není definována.
9.2.5 Klasický test s rybou <i>Poecilia reticulata</i>	Chyba! Záložka není definována.
9.2.5 Kontaktní test s chvostoskokem	Chyba! Záložka není definována.
9.2.5 Realizace kontaktního testu s chvostoskokem v umělé půdě	Chyba! Záložka není definována.
9.2.5 Realizace kontaktního testu s chvostoskokem v umělé půdě	Chyba! Záložka není definována.
9.3 ŽIVOTOPIS	CHYBA! ZÁLOŽKA NENÍ DEFINOVÁNA.
9.4 PŘEHLED PUBLIKAČNÍ ČINNOSTI	CHYBA! ZÁLOŽKA NENÍ DEFINOVÁNA.
9.5 PŘEHLED ABSOLVOVANÝCH KONFERENCÍ	CHYBA! ZÁLOŽKA NENÍ DEFINOVÁNA.

1. ÚVOD

Ve vyspělých zemích světa neustále roste produkce odpadů z průmyslových výroby a současně s ní snaha tyto odpady dále využívat. Účelné využívání odpadů zvyšuje celkovou efektivnost průmyslové výroby. Využívání odpadů má vliv na úspory prvotních nerostných zdrojů, stejně jako na úspory energie, která je vkládána do úpravy a dalšího zpracování prvotních surovin. Značné energetické úspory a jejich příznivý ekologický dopad jsou důvodem ke zvyšování podílu využití odpadů z průmyslových výroby.

Některé průmyslové odpadní materiály (dále jen POM) je možno dále zpracovávat a využít tak jejich vlastnosti, které jsou kvalitní náhradou za běžně používané přírodní materiály, jejichž těžba je do budoucna z ekonomického a hlavně ekologického hlediska neúnosná.³

Stavebnictví je výrobním odvětvím, které zpracovává značné množství přírodních surovin. S rostoucími nároky společnosti na stavební výrobu, rostou i nároky na spotřebu stavebního materiálu a surovin. Těžba surovin ovšem vede v konečném důsledku k nevratnému vyčerpání přírodních zásob.

Možnosti využití materiálů vzniklých recyklací ve stavební výrobě jsou velmi široké. Ve světě jsou již několik let známy a ve stavebnictví různým způsobem využívány alternativní suroviny. Jde zejména o využívání celé řady průmyslových odpadů, zejména z hutního průmyslu, z chemického průmyslu, úpravnictví surovin a uhlí. Lze zpracovávat např. elektrárenské popílků, vysokopecní a ocelářské strusky, železité a křemičité úlety, energo i chemosádrovce, propírky z praní kameniva, ale také recykláty z betonů a mnohé další látky včetně organických, jako např. odpadní dřevní hmoty a vlákna. Největším potenciálním uživatelem odpadů, zejména velkoobjemových, je bezesporu cementářský průmysl, který je schopen využít vysokopecní strusku, elektrárenský popílek, odpadní sádrovce, dřevní odpady, ojeté pneumatiky, opotřebované oleje, odpadní kaly atd. Na výrobu pórobetonu a betonu se dají využít elektrárenské popílků, slévárenské písky, odpadní sádrovce nebo vysokopecní struska. Pro výrobu hrubé keramiky přichází v úvahu elektrárenský popílek, dřevní odpady – hlavně piliny a odpady z úpravárenství uhlí. Odpady jsou využívány také jako výplňový materiál v silničním stavitelství, při výrobě umělého kameniva, jako plnivo do asfaltových směsí, při výrobě vápenopískových cihel či v zemědělství.³

Značnou nevýhodou zpracování odpadů je proměnlivost jejich složení jak z chemického, tak i mineralogického hlediska. Tato rozmanitost je typická nejen pro různé provozovny kde odpady vznikají, ale jejich složení je proměnlivé v čase i pro jednu konkrétní provozovnu. Aplikace konkrétního odpadu do stavebního materiálu je třeba vždy experimentálně ověřit, a zkušenosti z jiných zemí lze využít pouze jako vodítko, jakými směry využití se u jednotlivých typů odpadů lze ubírat.

Tato problematika je celosvětově významná, neboť s rozvojem průmyslu dochází ke stále vyšší produkci průmyslových odpadů, které se zatím z velké části ukládají na skládkách a odkalištích bez jejich dalšího využití. Materiálové využití odpadů je podle zákona č. 185/2001 Sb. preferovaným způsobem likvidace odpadů a má přímý dopad na zlepšování stavu životního prostředí. Již řadu let jsou sledovány možnosti využití širokého spektra odpadů.²⁴

V současné době jsou známy možnosti využití odpadních materiálů při výrobě většiny typů stavebních hmot a hledá se způsob, který by vyhovoval požadavkům na budoucí výroby či stavební hmoty jak z hlediska technologického a ekologického, tak i z pohledu ekonomiky výroby.⁵

Z ekologického hlediska nesmí být stavební hmota obsahující odpady škodlivá pro životní prostředí a zdraví člověka. Dle platné legislativy^{9, 14, 24} musí splňovat několik kritérií týkající se chemických, fyzikálních, fyzikálně-chemických a ekotoxikologických parametrů.

Ekotoxikologie je stále se rozvíjející věda, která se zaměřuje na kontaminanty životního prostředí a jejich vliv na organismy ve všech trofických úrovních. Tato věda dává dohromady principy a informace z mnoha vědních oborů, jako je chemie, biologie, ekologie a toxikologie. Stále se vyvíjí nové metody stanovení vlivu různých kontaminantů na živé organismy.^{40, 48}

Ekotoxicita se v souladu s platnými právními předpisy České republiky hodnotí pouze pomocí testů s vodným výluhem odpadu, testovacími organismy jsou ryby, dafnie, řasy a hořčice bílá. Novým trendem v ekotoxikologii jsou kontaktní testy, které jsou vhodnější pro pevné odpady. Tyto testy se realizují přímo v pevné matici odpadu, nejčastějšími organismy pro půdní nebo-li kontaktní testy jsou žížaly, půdní bezobratlí, půdní mikroorganismy a semena rostlin.

2. CÍL PRÁCE

Cílem disertační práce bylo posoudit vybrané průmyslové odpadní materiály (škváry, strusky, popílký) a anorganické kompozity s definovaným množstvím odpadních materiálů z hlediska jejich akutní toxicity pro organizmy vodního prostředí (ryby *Poecilia reticulata*, perloočky *Daphnia magna*, sladkovodní řasu *Desmodesmus subspicatus*) a z hlediska inhibičních účinků na růst kořene hořčice bílé *Sinapis alba*. Ekotoxicita společně s analýzou nebezpečných prvků a látek a radionuklidovou analýzou poskytuje informace o tom, zda bude možné anorganický kompozit obsahující odpad použít jako stavební hmotu

Práce je součástí výzkumného záměru **VEZPOM MSM 2623251101**, který je realizován ve Výzkumném ústavu stavebních hmot, a.s. (Hněvkovského 65, 617 00 Brno) a sleduje tak cíle tohoto výzkumného projektu, kterými jsou:

Získání základních poznatků o možnostech vytváření stabilních struktur anorganických materiálů - využívajících jako významnou surovinovou složku zbytkový a především nebezpečný anorganický průmyslový odpadní materiál (dále jen POM) vhodný pro aplikace ve stavebnictví - představuje základní ideu výzkumného záměru.

Výsledkem řešení budou následující základní poznatky o možnostech užití vybraných POM jako významné surovinové složky v kompozitech pro stavební aplikace:

- poznání základních zákonitostí formování stabilních strukturních vazeb anorganických kompozitů s definovaným podílem vybraných POM,
- **poznání základních zákonitostí o vazbách toxických složek vybraných POM ve struktuře anorganického kompozitu a jejich stabilitě,**
- poznání zákonitostí formování fyzikálně mechanických vlastností anorganických kompozitů s definovaným podílem vybraných POM,
- poznání zákonitostí časového rozvoje fyzikálně mechanických vlastností anorganických kompozitů s definovaným podílem vybraných POM a charakteristik trvanlivosti v podmínkách vnějšího prostředí ČR,
- poznání možností navrhování stavebních konstrukcí z anorganických kompozitních materiálů s definovaným podílem POM při jejich časově proměnných vlastnostech.
- **zhodnocení toxicity odpadů z různých průmyslových výroby**
- **zhodnocení toxicity kompozitů, s přesně definovaným obsahem odpadů**
- **srovnání klasických testů s testy kontaktními na vzorcích odpadů nebo kompozitů**

3. TEORETICKÁ ČÁST

Vedlejší energetické produkty z elektrárenských a teplárenských provozů tvoří velkou a význačnou skupinu odpadních materiálů, a to z hlediska jejich množství i vhodných vlastností pro jejich další využití, zejména ve stavebním průmyslu a ve výrobě stavebních hmot. Pevné produkty spalování tuhých paliv se od sebe po stránce chemických, fyzikálně mechanických i ekologických vlastností značně odlišují. Tato skutečnost je způsobena jednak druhem spalovaného paliva v různých oblastech (hnědé uhlí, černé uhlí, lignit, méně hodnotné odpady a kaly z těžby uhlí atp.), dále odlišnými režimy spalování v kotlích různých konstrukčních typů a dále i přítomností odsiřovacího sorbentu, jeho druhem a použitým množstvím. Produkty spalování se liší i v rámci jednoho systému podle místa jejich vzniku.³

Mezi pevné produkty spalování tuhých paliv můžeme zařadit:

- Popel, popílek a struska vznikající spalováním hnědého, černého uhlí a lignitu
- Energosádrovec vznikající při odsiřování mokrou vápencovou vypírkou
- Produkt z odsiřování polosuchou metodou
- Popel z fluidního spalování
- Škvára z roštů a další

V budoucnosti se předpokládá zvýšení poplatků za ukládání odpadů na skládky, díky tomu se pravděpodobně zvýší objem spalovaného odpadu. Vytříděné spalitelné složky odpadu je možno využít jako alternativní palivo. Při zvyšování množství spalovaného odpadu poroste množství popelů a popílků. Tím vzniká problematika řešení zneškodňování nebo využívání těchto vznikajících látek jiným způsobem než je ukládání na skládku např. využití v objektech pozemního stavitelství, v cementářském průmyslu, výroba popílkového kameniva, plnivo do betonů.

Použití popílku ve stavebnictví znamená úsporu energie dosaženou redukcí poptávky po typických stavebních materiálech, jako je vápno, cement a drcené kamenivo, k jejichž výrobě je potřebné velké množství energie. Popílek také může nahradit jíl, písek, vápenec a štěrk a uspoří tak náklady na těžbu těchto surovin. Zapracováním odpadních produktů do těchto technologií vzniká předpoklad takových chemických a mineralogických vazeb, které zabraňují vyluhovatelnosti toxických látek do vodního výluhu.³

Vyluhovatelnost toxických a nebezpečných prvků a látek se hodnotí souborem zkoušek jež dohromady nazýváme stanovením ekologické vhodnosti.

Stanovení ekologické vhodnosti zahrnuje určení množství nebezpečných prvků a látek ve vodném výluhu (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Zn) i v sušině (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, V, Zn). Dále jsou to ekotoxikologické zkoušky na zástupcích vodního ekosystému (perloočce *Daphnia magna*, akvarijní rybě *Poecilia reticulata*, sladkovodní zelené řase *Desmodesmus subspicatus*) a na suchozemské rostlině hořčici *Sinapis alba*. Testy ekotoxicity hodnotí celkový efekt a spolupůsobení různých faktorů vodního výluhu odpadu, nebo materiálů s obsahem odpadu. V neposlední řadě do souboru zkoušek patří měření hmotnostní aktivity radionuklidů ²²⁶Ra, ⁴⁰K, ²²⁸Th. ^{10,5}

Při návrhu zapracování určitého průmyslového odpadu do stavebních hmot či jiné výroby je nejdříve nutno prokázat *technologickou vhodnost* následující zkoušky ekologické vhodnosti (viz výše) tohoto odpadu pro konkrétní stavební výrobek.

Stanovení technologické vhodnosti znamená posoudit hmotu či výrobek (zhotovený laboratorně, či poloprovodně z testovaného odpadního materiálu) z hlediska jeho fyzikálně mechanických vlastností.⁵

3.1. Druhy vedlejších energetických produktů

Největší podíl v celkové produkci energetických odpadů tvoří:

- Popel, popílek a struska vznikající spalováním hnědého, černého uhlí a lignitu
- Energosádrovec vznikající při odsíření mokrou vápencovou vypírkou
- Produkt z odsíření polosuchou metodou
- Popel z fluidního spalování

Další úpravou produktů po spalování vznikají různé směsi tzv. stabilizáty a aglomeráty.

Následkem využití různých druhů uhlí i vápence o odlišném složení vznikají u jednotlivých elektráren kvalitativně odlišné produkty. Využití vedlejších energetických produktů (dále jen VEP) je nejvíce závislé na vlastnostech a ekonomickém porovnání s nerostnými surovinami shodného využití. Obecně největší oblastí využití VEP je stavebnictví a rekultivace krajiny, dále v menší míře zemědělství a chemický průmysl.

Při ekologickém hodnocení popílků pro stavební účely je nutné striktně rozlišit popílků z vysokoteplotního spalování (tzv. klasické) a popílků s fluidního spalování. Rozdíly jsou zejména v obsahu CaO a SO_3 , u nichž fluidy překračují požadované hodnoty pro jednotlivé účely využití v některých případech až desetkrát.³

3.1.1 Vznik a vlastnosti VEP

3.1.1.1 Klasický popílek

Popílků z „klasického“ způsobu spalování paliva vznikají při teplotách cca 1400 °C až 1600 °C. Částičky popílků jsou složeny ze sklovité krystalické hmoty, uhlíku a různého množství vápna. Popílek může být nahnědlý až do šeda nebo černý, v závislosti na jeho zdroji. Nahnědlá barva obvykle indikuje vyšší obsah vápna, šedá a černá indikuje vyšší obsah uhlíku.⁴

Popílek sám o sobě není hydraulický, to znamená, že není schopen reagovat s vodou. Je-li však smíchán s hydroxidem vápenatým - např. z cementu - reaguje a vytváří stejné produkty jako při reakci cementu s vodou. Tato reakce se liší dle typu a druhu popílků a označována jako pucolanita. V popílků který byl skladován delší dobu ve vlhku může být pucolanový účinek porušen.

Základními požadovanými technickými parametry jsou tedy nízká hodnota ztráty sušením - pod 1%, ztráta žíháním pod 4%, obsah SiO_2 nejméně 40%, obsah celkové síry do

3% a chloridů do 0,1%, dodržení limitní hranice obsahu radioaktivních nuklidů < 150 Bq/kg a přítomnosti toxických látek a těžkých kovů ve vodních výluzích.

Tyto popílky (tzv. vysokoteplotní popílky) se využívají jako složka směsných cementů, dále jako příměs do betonů a malt, a také do různých násypů a podkladních vrstev vozovek. Mnozí producenti těchto odpadů již mají na popílky výrobní certifikáty a z tohoto hlediska jejich využití a prodeje už nejsou považovány za odpady.³³

3.1.1.2 Fluidní popílek

Fluidní popílky vznikají při odsiřování spalin založeném na přímém smísení paliva s odsiřovacím činidlem (zpravidla vápencem, popř. dolomitem) před spalováním nebo v jeho průběhu. Mleté palivo s přísadou vápence příp. dolomitu se spaluje v cirkulující vrstvě při teplotě 850°C. V průběhu disociačního procesu se váže z paliva uvolňovaný SO₂ na CaO a po následné oxidaci se tvoří CaSO₄. Odsiřovací procesy mají značný význam z ekologického hlediska, neboť v důsledku přítomnosti oxidu siřičitého v atmosféře vznikají velmi škodlivé tzv. kyselé deště. V těchto zmodernizovaných provozovnách vznikají pevné odpady v podobě ložového popele a popílků z elektrofiltrů (odlučovačů). Vzhledem k tomu, že teploty spalování jsou při fluidních procesech nižší než při klasickém spalování, je nezreagovaný CaO přítomen ve formě tzv. měkce páleného vápna a je tedy reaktivní. Protože fluidní popílky obsahují na rozdíl od popílků klasických vyšší množství měkce páleného reaktivního vápna (15 až 35%) a mají vysoký obsah SO₃ (7 až 18%), je jejich využití způsobem stejným jako u popílků klasických prakticky nemožné.

Některé z elektráren a tepláren používají technologii fluidního spalování za atmosférického tlaku. Výsledným produktem je pak směs popela z původního paliva, nezreagovaného odsiřovacího činidla (CaO s případnými zbytky CaCO₃), síranu vápenatého, produktů reakce popelovin s CaO a nespáleného paliva. Pro fluidní popílky je též charakteristický nízký obsah taveniny.

V důsledku transportu kouřových plynů z prostoru ohniště dochází k separaci jednotlivých frakcí této směsi, jemné podíly jsou odnášeny spalinami ve formě úletu a hrubší zůstávají ve spalovacím prostoru. Úlet tuhých látek je z kouřových plynů odstraňován běžnými technologickými postupy (cyklóny, filtry). Každá fluidní spalovací jednotka proto zpravidla produkuje fluidní popílky dvojího druhu.

- popílek z prostoru ohniště (označovaný např. ložový)
- popílek získaný z úletu (označuje se cyklónový, filtrový apod.)

Vlastnosti obou těchto popílků se výrazně liší jak ve fyzikálních vlastnostech (granulometrie, měrný povrch, hustota, sytná hmotnost), tak v chemickém a mineralogickém složení, i když pocházejí z téhož technologického procesu fluidního spalování a odsiřování. Stejně jako u popílku klasického se i u fluidních popílků obou druhů projevuje nevýhoda kolísavých vlastností, zejména chemického složení, měrné hmotnosti a ostatních parametrů, způsobená nestabilitou spalovacího procesu a variabilitou vlastností vstupních komponent (uhlí a odsiřovacího činidla).

Zvláštní postavení mají tuhé zbytky fluidního spalování uhlí (hrubý ložový popel a jemné popílky z odlučovačů), které probíhá při nižší teplotě 850 °C v přítomnosti vápence jako sorbentu SO₂. V důsledku přítomnosti volného reaktivního vápna a anhydridu mají cementační vlastnosti, takže tuhnou a tvrdnou po smíchání s vodou bez jakýchkoliv dalších přísad. Náhradou sádrovce v portlandském cementu anhydritem zvláště z jemných frakcí

fluidních popílků lze připravit cementy vykazující až o 40 % vyšší pevnosti než samotný portlandský cement z téhož slínku. V betonech působí současně jako mikrokamenivo, vyplňující prostory mezi podstatně hrubšími zrny cementu příp. strusky.³⁴

3.1.1.3 *Energosádrovec*

Obrovský rozsah spalování fosilních paliv k energetickým účelům zejména ve 2. polovině našeho století má za následek emise značného množství oxidu siřičitého vznikajícího ze síry obsažené v palivech, a to zejména černého a hnědého uhlí a dále topných olejů z ropy. Snahy o snížení následků dopadu tohoto spalování vedly již dříve v řadě vyspělých zemí mimo jiné i k vývoji metod odsiřování spalin. V 70. letech vzhledem ke stále se zvyšujícím objemům spalování paliv, což mělo za následek rostoucí kvanta emisí oxidu uhličitého a velmi akutní ekologické ohrožení v některých oblastech koncentrace průmyslu, začalo v řadě průmyslově vyspělých zemí hromadné uplatňování systémů odsiřování spalin velkých topenišť. Pro odsiřování kouřových plynů se ve většině případů používá vodní suspenze vápence nebo páleného vápna. Produktem tohoto procesu je síran vápenatý nazvaný energosádrovec. Plným zavedením odsiřování elektráren vznikl další velký zdroj odpadního sádrovce a s tím i řada problémů s jeho využitím případně s jeho ukládáním.

Ve všech systémech absorpčního odsiřování spalin na bázi CaO/CaCO_3 probíhá tvorba energosádrovce v následujících krocích:

- absorpce SO_2 - přechod SO_2 z plynné fáze do absorpčního roztoku
- oxidace absorbovaného SO_2 na SO_4^{2-}
- krystalizace $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- odloučení krystalického $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ z mateřského roztoku

Vzhledem k vysokému obsahu $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ v energosádrovcích se všeobecně očekává, že budou v první řadě využity k náhradě přírodních sádrovců, se kterými jsou také srovnávány. Tyto materiály jsou si podobné právě jen vysokým obsahem sádrovce, který u energosádrovců dosahuje běžně přes 95%, ale nejsou výjimkami ani energosádrovce s obsahem 98 - 99% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Liší se hlavně obsahem vlhkosti (přírodní sádrovec nezahliněný má kolem 1% vlhkosti, negranulovaný energosádrovec kolem 10% vlhkosti) a granulometrií.

Mezi energosádrovci z jednotlivých procesů odsiřování jsou značné rozdíly. Cílem procesu je dosáhnout tvorby kompaktních hrubých krystalků $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, tedy jeho zrnité formy. Tato forma se nejlépe odděluje od mateřského louhu v zahušťovačích, dále promývání této formy je mnohem účinnější než u formy jehličkovité nebo šupinkovité, a posléze tato zrnitá forma je považována za nejvýhodnější i pro následné zpracování.

Dalším rozdílem obou sádrovců je i chemické složení s výjimkou obsahu $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Energosádrovce obsahují nečistoty, které se v přírodních sádrovcích běžně nevyskytují. Ty jsou do nich vnášeny spalinami - tedy z použitého paliva - a dále absorpčním médiem - tedy z použitého vápence - a dále z případných přísad. Jedná se hlavně o chloridy, fluoridy, rozpustné Mg a Na soli, siřičitan vápenatý a nezreagovaný CaSO_3 .

Z hlediska hygienického a ekologického jsou energosádrovce obecně považovány za nezávadné. Rovněž zjištěné přirozené radioaktivity sledovaných energosádrovců byly na spodní hranici rozsahu, který byl zjištěn u většího počtu přirozených sádrovců.

V poslední době došlo k vyčlenění energosádrovce z evropského katalogu odpadů s tím, že je klasifikován jako surovina. Energosádrovec ze spalování hnědého uhlí má oproti

energósádrovci ze spalování černého uhlí výrazně tmavší barvu. Až na tuto skutečnost jsou ostatní vlastnosti prakticky stejné.

Energósádrovec vyráběný pomocí čistého vápence se vyznačuje vysokou čistotou, malým obsahem inertních látek jako hlína, živec, písek nebo uhličitan, ale také určitým malým podílem látek z výrobního procesu, jako kalciumsulfid, chlorid a létavý popílek. Hlavní rozdíl oproti přírodnímu sádrovci spočívá ve fyzikálních vlastnostech - velikost zrna, tvorba typu krystalů a technicky důležitá sypaná hmotnost. Tyto vlastnosti jsou odvislé od jednotlivých odsiřovacích procesů a provozů.

Energósádrovec odpadá z běžného odsiřovacího procesu mokřím způsobem jako vlhký, jemnozrnný prášek s obsahem povrchové vlhkosti 8 - 12%. Tím se podstatně odlišuje od dosud běžně používaného přírodního sádrovce, který je dodáván jako suchý, drcený materiál.

Pro průmyslové využití se může energósádrovec vyskytovat buď ve stavu, v jakém odpadá, to je jako vlhký, jemný prášek s obsahem vody kolem 10%. Tento materiál je špatně manipulovatelný, špatně tekoucí ze zásobníků, prakticky netransportovatelný ve šnekových dopravnících nebo elevátorech. V upraveném suchém stavu se může vyskytovat jako suchý, jemný prášek dobře tekoucí až vystřelující a silně prášící, nebo jako suchý, kusovitý materiál, který se prakticky chová jako drcený přírodní sádrovec.

Jako energósádra je označována sádrová maltovina vznikající během odsiřovacího procesu. Tato maltovina se vyznačuje vysokou čistotou a stabilním chemickým složením, v porovnání s přírodním zdrojem. Technologické vlastnosti jsou také srovnatelné s tradičním zdrojem tohoto pojiva. Energósádra se v současné době využívá především pro výrobu sádrokartonových desek nebo sádrových tvárnic. Avšak vzhledem k její velké produkci je snaha o co možná nejširší využití tohoto pojiva např. ve výrobě suchých omítkových směsí. Proto je nutné modifikovat některé nepříliš vhodné vlastnosti typické pro sádrová pojiva, jako je počátek a doba tuhnutí, vodní součinitel a s tím související pevnostní charakteristiky.³⁴

Energósádrovce odpadající při odsiřovacích procesech v elektrárnách jsou využívány zejména ve výrobě stavebních hmot pro výrobu sádry a jako regulátor tuhnutí v cementářském průmyslu.

Energósádrovec je stejně hodnotnou surovinou jako přírodní sádrovec pro výrobu stavebních materiálů, např. sádrokartonových desek, omítkových směsí, tmelů a mazanin.

Smísením energósádrovce s popínkem a eventuelně i s vhodným pojivem (obvykle vápno), vznikne tuhnoucí směs - stabilizát. Tento stabilizát může být použit také jako výrobek pro stavební účely, konkrétně pro účely silničního a důlního stavitelství a výstavbu skládek. Podmínkou tohoto použití je splnění ekologických kritérií. Např. na Ostravsku se tento výrobek - stabilizát může uplatnit při sanaci (zaplnování) vytěžených důlních prostor, což je v současné době velmi aktuální.

Další možnost představuje směs energósádrovce s cementem (v poměru 1:1) a drobného a hrubého vápencového kameniva, kterou by bylo možné použít při výstavbě parkovacích ploch nebo jako částečná náhrada kameniva do asfaltových betonů.³³

3.1.1.4 Další druhy odpadů

Jako typického představitele této skupiny lze uvést granulovanou vysokopecní strusku, která patří mezi jednu ze standardně používaných složek směsných cementů už od roku 1945. Dále jsou to křemičité úlety, které také našly své využití a další POM, které jsou potenciálně využitelné, ale na své uplatnění teprve čekají.

Vysokopeční granulovaná struska

Granulovaná vysokopeční struska je latentně hydraulická látka, vznikající rychlým ochlazením vhodně složené tekoucí taveniny zásadité strusky, která odpadá jako vedlejší zplodina při výrobě surového železa ve vysoké peci. Je-li tavenina strusky rychle zchlazena vodou, zabrání se její krystalizaci, takže se stabilizuje její sklovitý charakter. Rychlé ochlazení má udržet strusku ve skelném stavu, neboť hlavně taková má při vhodném složení latentně hydraulické vlastnosti. Je schopna v alkalickém prostředí reagovat za přítomnosti síranů na hydráty podobným způsobem jako portlandský slínek.

Chemické složení vysokopečních strusek, stejně jak je tomu u většiny druhotných surovin, je dosti proměnné.

Z hlediska využití vysokopečních granulovaných strusek pro výrobu pojiv je rozhodující jejich chemické a fázové (mineralogické) složení. Tyto dva parametry významně ovlivňují jejich latentní hydraulické schopnosti.³³

Křemičité úlety

Křemičité úlety jsou velmi jemné práškové materiály, které vznikají jako vedlejší produkt při výrobě krystalického křemíku či ferosilicia v obloukových pecích.

Částice křemičitých úletů lze považovat za rentgenoamorfni látky. Tato skutečnost je důležitá i z hygienického hlediska při manipulaci s úlety. Chemické složení křemičitých úletů závisí na druhu vyráběné feroslitiny. Převládající složkou úletů je amorfní oxid křemičitý SiO_2 , jehož obsah se zpravidla pohybuje mezi 85 až 95%. V menší míře jsou zastoupeny ostatní složky jako např. oxid hlinitý, oxid hořečnatý, oxid vápenatý či oxidy sodíku a draslíku.

Křemičité úlety vznikají kondenzací par vycházejících z obloukové pece. Výsledky zkoušek prováděných u nás i v zahraničí ukazují, že částice úletů jsou spojovány do shluků a mají hladký povrch a sférický tvar. Průměr většiny částic se pohybuje v submikroskopické oblasti tzn. mezi 0,1 až 0,2 μm . V porovnání s běžnými cementy jsou částice křemičitých úletů přibližně stonásobně menší. Měrný povrch křemičitých úletů se zpravidla pohybuje v rozmezí 15000 až 25000 m^2/kg . Měrná hmotnost křemičitého úletu přibližně 2200 kg/m^3 , což zhruba odpovídá tabulkové hodnotě pro oxid křemičitý. Sypná hmotnost se pohybuje v rozmezí 150-250 kg/m^3 pro nezhutněný úlet. Zhutněné úlety mají sypnou objemovou hmotnost mezi 500-700 kg/m^3 , což má velkou výhodu s ohledem na manipulaci a zejména na přepravu. V neposlední řadě hutnění přináší i ekonomické výhody.³³

Strusky

V současnosti lze nalézt mnoho druhotných surovin, jejichž využití je vzhledem k výši jejich produkce zcela minimální. Jedná se například o tzv. strusky.

Strusky dělíme podle způsobu jejich vzniku na:

- vysokopeční
- ocelářenské
- ocelářská

Pod pojmem struska zahrnujeme řadu silikátových materiálů vznikajících jako vedlejší produkty při výrobě nebo tavení nejrůznějších kovů nebo při spalování tuhých paliv za vyšších teplot.

Ocelářské strusky

Praktické využití ocelářské strusky je dosud zcela nepatrné, a to zejména z obavy před jejich tendencí k tzv. silikátovému rozpadu, která je provázena zvětšením objemu konečného produktu cca o 10% a snížením objemové hmotnosti. U strusek může dojít dále k železnatému a manganatému rozpadu.

- Železnatý rozpad způsobuje FeS obsažený ve strusce. Ve vlhkém prostředí dochází k oxidaci sulfidické síry i Fe^{2+} za současného vzniku síranu železnatého i železitého a jejich následné hydrolýzy. Objem produktů reakce se zvětšuje cca o 40%.
- Manganatý rozpad - mechanismus je obdobný jako u železnatého, ale způsobuje ho MnS. I zde dochází ke zvětšení objemu vzniklého produktu – $Mn(OH)_2$, což může mít za následek rozpad strusky. Vzhledem k různému chemickému složení těchto strusek, v závislosti na způsobu výroby oceli je nutno posuzovat jejich využitelnost individuálně.

Odpady z hutní výroby po následné recyklaci jsou kvalitní druhotnou surovinou vhodnou pro použití ve stavebnictví zejména při budování dálnic a železničních koridorů, dále pro různé druhy zásypů, podsypů jde např. o umělé kamenivo z hutních strusek, strusky ze starých hald atd. Je výhodné použít tuto strusku při výrobě stavebních hmot (betony ke zvláštním účelům) např.:

- opěrné a záchytné hráze
- ochranné zařízení proti povodním
- lavinové zábrany
- těsnění deponií
- injektáže a sanace
- jako pórovité kamenivo pro lehké betony
- jako kamenivo pro obyčejný beton
- pro výrobu drobných vibrovaných a vibrolisovaných výrobků
- pro silniční stavitelství
- pro šterkové kolejové lože
- pro využití do otrýskávacích směsí, žáruvzdorných výrobků⁶

Vysokopecní struska

Struska vysokopecní vzniká při výrobě surového železa, je to ztuhlý roztok sloučenin neželezných kovů a jiných součástí vsázky. Tato struska je využívána jako kamenivo do betonů a ke stavbě vozovek a kolejového lože, přidává se také do cementářského slínku při výrobě cementu.⁴

U granulovaných vysokopecních strusek bylo propagováno jejich využití v betonových směsích jako samostatné složky v jemně mleté formě o měrném povrchu na 400 m²/kg. Vysoké pevnosti směsných cementů s nízkým obsahem portlandského slínku a vyšším obsahem strusky umožňují přípravu betonů o nižší pórovitosti a vodonepropustnosti a vyšší odolnost vůči chemické korozi. Tyto cementy významně přispívají snižování emisí oxidu uhličitého.

Vzrůstá zájem o vícesložkové směsi s použitím většího objemu druhotných surovin (ocelářenské a slévárenské strusky, prach z těžby minerálních surovin) a o bezcementové kompozity, kde jako velmi perspektivní hlavní složkou se ukazují tuhé zbytky fluidního spalování uhlí či lignitu. V současnosti je v ČR v provozu již více elektráren s touto technologií, takže problematika je u nás velmi aktuální.³³

Slévárenské písky

Tuto druhotnou surovinou je možno ve stavebnictví použít v betonu jako částečnou náhradu přírodních písků (přírodní kamenivo frakce 0 - 4 mm). V prvé řadě jde o křemenné písky, které jsou jako ostřívo nejpoužívanější a pro stavební účely nevhodnější. Četné typy nerecyklovaných slévárenských směsí jsou úspěšně používány při výrobě vápnopískových cihel. Dostatečně jemné směsi či prachové podíly jsou využívány jakožto filéry do asfaltů.³³

3.1.2 Využití odpadů

3.1.2.1 Klasické popílky

Popílky se dají použít především ve stavebnictví při výrobě maltovin, betonu a umělého kameniva. Dále při výstavbě inženýrských a dopravních staveb. V zemědělství se mohou popeloviny použít ke zlepšení struktury půdy a obohacení půdy o draselné, vápenaté, hořčnaté a fosforečné živiny. Je také možno popílky využít k výrobě umělého kameniva.

Jedním z nejzajímavějších derivátů popela jsou cenosféry. Jsou to jemné frakce popílku ve tvaru duté koule vznikající při spalování uhlí a oddělující se od popelovin plavením. Průmyslová výroba je vzhledem k obtížnosti pouze na několika místech světa. Využití cenosfér je různorodé, závislé na jejich vlastnostech, od výroby destiček tepelného štítu raketoplánu, přes přísady do kosmetiky, po přepravu a ukládání výbušnin.⁷

Úpravou produktů po spalování uhlí vznikají různé směsi – stabilizáty, aglomeráty, které jsou využívány jako stavební materiál do aktivní vrstvy vozovek náhradou za méně betonové suspenze. Použití tohoto materiálu ovlivňuje vzdálenost od elektrárny. Další možné využití VEP je rekultivace a vyplňování vytěžených prostor dolů nebo rekultivace stávajících uložišť elektráren.⁷

Využití ve stavebnictví

Dle ČSN EN 197-1 je možno vyrábět cementy s přísadou křemičitého nebo vápenatého popílku. V ČR se prakticky vápenatý popílek nevyskytuje. Křemičitý popílek je jemný prášek převážně z kulatých sklovitých částic s pucolánovými vlastnostmi. Musí sestávat hlavně z aktivního SiO₂ a Al₂O₃. Mineralogicky má asi 90% popílek amorfni podobu, zbytek je pak

podoby krystalické. Chemické složení se u jednotlivých popílků značně liší, závisí na druhu a kvalitě uhlí a na podmínkách spalování.

Vhodné chemické a mineralogické složení popílku a jeho jemnost dávají možnost využít jeho pucolánových a latentně hydraulických vlastností ve výrobě cementu. Nejlépe se uplatňují popílků, jejichž jemnost je přibližně shodná s jemností cementu.

Pro spolehlivé posouzení popílků je experimentální ověření možnosti výroby cementu a zkoušky jeho vlastností v maltě a betonu nezbytné.³³

Reakce popílků v cementovém systému

Je známo, že popílků vykazují tzv. pucolánovou aktivitu. Obecně se používá název pucolány pro hlinitokřemičité materiály, jež jsou schopné reagovat za normálních podmínek s vápnem za přítomnosti vody. Reakcemi se vytvářejí stabilní nerozpustné sloučeniny mající vazebné schopnosti, které vznikají také při hydrataci portlandského cementu. Právě této vlastnosti se využívá při aplikaci stabilizátu tj. vlhké směsi popílku a CaO.

Pucolánová reakce popílků je definována jako reakce oxidu křemičitého SiO₂ a hlinitého Al₂O₃ z popílku s hydroxidem vápenatým Ca(OH)₂ přičemž vznikají kalciumsilikátové a kalciumaluminátové hydratační produkty. Při hodnocení pucolánové aktivity popílků je nutno brát v potaz nejen schopnost vázat Ca(OH)₂, ale i časový průběh reakce mezi popílkem a hydroxidem vápenatým.

Jednou z nevýhod použití popílků jako náhrady části cementu je snížení pevnosti malty v raném období pro ty druhy aplikací, kde je požadován rychlý nárůst pevností. Vhodnou alternativou, kterou lze odstranit tuto nevýhodu je použití vyššího množství popílku než je množství nahrazovaného cementu.³⁴

Možnosti využití popílku

Beton

Beton s popílkem získává v průběhu času na pevnosti. Zlepšená zpracovatelnost betonu vede k nižším požadavkům na vodu, což má za následek menší odvodňování a následně trvalejší povrch.

Zpevněné základy silnic

Popílek a vápno (mohou být používány i jiné materiály obsahující vápno jako např. portlandský cement a pecní prach) mohou být kombinovány se šterkopískem k výrobě zpevněných silničních základů dobré kvality.

Zatékavé navážky.

Aplikace zatékavých navážek je ekonomicky výhodnější než použití klasických zásypových materiálů vzhledem k tomu, že není třeba, dále používat hutnicí zařízení a sním spojené práce. Zatékavá navážka je směsí popílku, vody a portlandského cementu, která zatéká jako kapalina, tuhne jako pevná hmota, sama se zarovná a nevyžaduje k dosažení maximální hustoty hutnění nebo vibraci. Vhodně navržená zatékavá navážka může být později vykopána. Pro některé směsi se zvláštním materiálem se do navážky přidávají takové materiály, jako jsou písek, struska, škvára nebo drobný lámavý kámen. Zatékavá navážka je funkčně navrhována na místo konvenčních zásypových materiálů, jako jsou zemina, písek, nebo šterk, ke zmírnění problémů a omezení všeobecně spojených s ukládáním těchto

materiálů. K výrobě zatékavých navážek může být použit jakýkoliv popílek v suché i vlhčené formě. Rovněž je možné použít popílek vytěžený ze skladovacích rybníků.

Zálivky pro utěšňování betonových vozovek

Zálivky jsou míchány v poměru s popínkem a jinými materiály, pro vyplnění prázdných míst pod systémem vozovky, bez zvedání jejich desek (spodní utěšňování) a ke zvedání a podpoře betonové vozovky ve specifikované toleranci vrtáním a injektováním zálivky do specifických míst vozovky. Může být použita k opravě volných prostor (dutin) bez odstranění nad ním ležící vozovky.

Betonové vozovky pro rychlý provoz

Směsi betonu pro rychlý provoz nevyžadují speciální materiály nebo technologii. Avšak výběr materiálu vyžaduje větší pozornost. Téměř všechny zdroje popínku přispívají ke snížení požadavků na vodu, zlepšují zpracovatelnost a zvyšují dlouhodobou pevnost. Další schůdnou příměsí se jeví mletá granulární struska.

Stavební násypy – hráze

Popílek může být použit jako druhotný materiál i ve stavebních náspech. Jestliže je zhutněn, provede se stavební násep, který je schopný podpírat budovy nebo jiné stavby. Hráze z popínku jsou stavěny jako opora silnic nebo proti pronikání vody. Popílek může zde být použit v širokém rozsahu od malých násypů pro silniční ramena až po velké násypy pro mezistátní dálniční spoje.³³

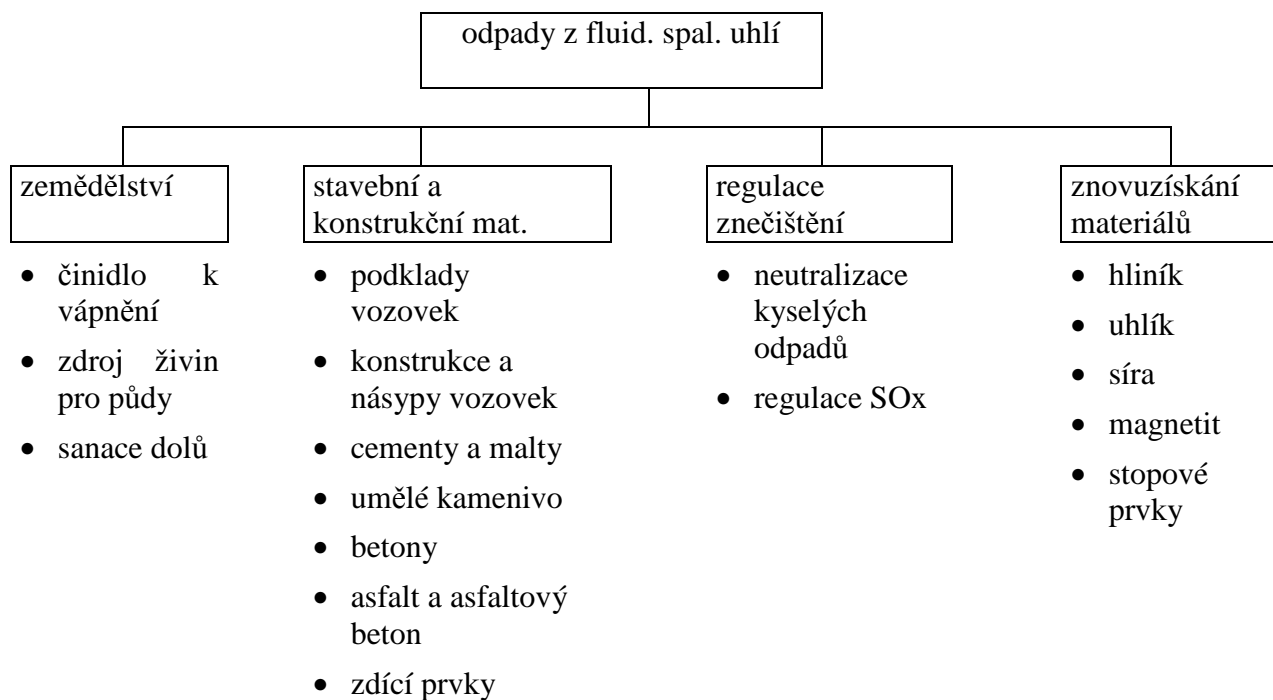
3.1.2.2 Fluidní popílký

Fluidní popílký obsahují na rozdíl od popínků klasických vyšší množství měkce páleného reaktivního vápna (15 až 35%) a mají poměrně vysoký obsah SO_3 (7 až 18%), jenž může způsobit v pojivu vznik ettringitu. Pro spolehlivé posouzení popínků je experimentální ověření možnosti výroby cementu a zkoušky jeho vlastností v maltě a betonu nezbytné.

Ze stávajících výsledků zkoušek trvanlivosti s různými druhy FPP z ČR i zahraničí vyplývá, že bude nutno uvažovat pouze o částečné náhradě za klasické popílký. Příčinou je vysoká vzlínavost a nasákavost pórobetonu na bázi FPP a tím pádem snížená mrazuvzdornost. Pórobeton ze samotných FPP by takto bylo možno použít pouze v interiéru.

Ukazuje se však, že i částečná náhrada klasického popínku fluidními popely a popílký (FPP) přináší určitý ekonomický efekt v úspoře pojiva o cca 5 až 10 % podle typu a druhu FPP. Množství FPP v pórobetonové směsi se může pohybovat od 20 do 50 %, přičemž tento obsah závisí zejména na jeho chemických vlastnostech, jejich kolísání a také typu a parametrech použitého FPP (lože, cyklon, filtr).⁷

Obrázek číslo 1 ukazuje potenciální využitelnost pro fluidní popílký (Sloss L., Residues from advanced coal-use technologies, IEAPER/30, IEA, 1996)⁷



Obrázek č. 1

3.1.2.3. Energosádrovec

Energosádrovec je možné použít pro výrobu sádrových pojiv. Tato pojiva lze v principu využít následujícím způsobem:

- Energosádro na bázi beta-polyhydrátu síranu vápenatého pro výrobu:
 - sádrokartonových, sádrovláknitých a sádrotřískových desek
 - malorozměrových sádrových dílců (stropní, podhledové dílce)
 - sádrových tmelů a omítek (suchých směsí)
- Energosádro na bázi vícefázové sádry pro výrobu:
 - sádrových omítek
- Anhydrit (nízkoteplotní anhydrit II) pro výrobu:
 - pórobetonu
- Anhydrit (nízkoteplotní anhydrit I) pro výrobu:
 - samonivelizujících podlahových směsí

- Energosádro na bázi beta-polohydrátu síranu vápenatého pro výrobu:
 - samonivelizujících podlahových směsí

Dále je možné energosádrovec využívat jako regulátor tuhnutí při výrobě cementu, jako aktivátor při výrobě pórobetonu.³³

V současné době je energosádrovec zpracováván společně s popílkem eventuelně s vhodným pojivem (obvykle vápno) na tzv. stabilizát přímo v elektrárně, kde je ukládán na skládku, nebo je i částečně využíván v silničním stavitelství

Mimo obor stavebnictví by bylo možné použít energosádrovec jako plnivo na bázi kalcitu, kaolinu nebo mastku pro lepidla, barvy a termoplasty. Dále jako surovinu pro výrobu kyseliny sírové, což je méně pravděpodobné.⁷

V zemích EU byly energosádrovce vyjmuty z katalogu odpadů a prohlášeny za sekundární surovinu rovnocennou přírodnímu sádrovci.⁷

Uplatnění energosádrovce

Z energosádrovce je možné vyrábět následující sádrová pojiva:

- Beta polyhydrát síranu vápenatého neboli sádro
- Alfa polyhydrát síranu vápenatého neboli alfa-sádro
- Vícefázové sádrové pojivo (směs beta-polyhydrátu a anhydritu II a III)
- Anhydrit (II)

Energosádrovec jako surovina je průmyslově využíván hlavně při výrobě sádry a při výrobě cementu. Další uplatnění je při výrobě omítkových směsí a stabilizátů. Méně čisté, případně průmyslově nevyužité energosádrovce jsou mnohde ukládány .

Hlavní uplatnění energosádrovce v cementářském průmyslu je jako regulátor tuhnutí, v některých případech pak jako přídavek do surovinové směsi na vázání většího množství alkálií.

Po roce 1990 došlo u nás k rozsáhlému programu na odsíření spalin v naší energetice, kdy při uplatňování mokré vápencové metody pro odsířovací proces je produktem odsířování energosádrovec, jehož kvalita (obsah $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nad 95% podle čistoty použitého vápence pro odsířování) vysoko předčí jakost našeho přírodního sádrovce a tudíž nachází stále širší uplatnění nejen v našich cementárnách, ale zejména při výrobě sádry a sádrových výrobků.³³

3.1.2.4 Struska

Rychlým zchlazením struskové taveniny vodou vzniká produkt vzhledu hrubého písku, který má bezprostředně po granulaci 30% vody. Toto množství se během skladování a dopravy sníží, ale při mletí strusky do cementu je nutno počítat s určitou vlhkostí.

Při pomalém ochlazování přechází zásadité strusky do krystalického stavu a hrozí zde nebezpečí silikátového rozpadu strusky, která je provázána zvětšením objemu konečného produktu cca o 10% a snížením objemové hmotnosti. U strusek může dojít dále k železnatému a manganatému rozpadu. Nebezpečí rozpadu granulovaných strusek spočívá v tom, že procesy vedoucí k jejich rozpadu jsou velice pomalé. Negativním faktorem při využívání strusek je jejich rekrytalizace. To má za následek zhoršování fyzikálně - mechanických vlastností produktů z nich vyrobených.

Stejně jako u portlandských cementů i u struskopotrlandských cementů se vzrůstajícím měrným povrchem těchto cementů dochází k nárůstu jejich pevností. V závislosti na druhu a složení strusky se tento nárůst projevuje buď v počátečním období tvrdnutí cementu nebo dochází k nárůstu až dlouhodobých pevností.

Po ukončení odpichu surového železa z vysoké pece je tekutá žhavá struska, která zůstane v peci, vypouštěna a shromažďována do speciálních vagónů, dále pak odvážena na haldu, kde po vylití dochází k jejímu prudkému ochlazení. Výsledná struska má chemické a fyzikální vlastnosti blízké některým stavebním materiálům.

Dále se struska drtí na menší části a přesívá na sítích, je tak získána pórovitá drť o požadovaných frakcích. Je nutné před tímto procesem oddělit ze strusek kusy odpadního železa a to elektromagnetem.

Získaná drť se používá hlavně jako podkladový materiál při výstavbě různých druhů komunikací, parkovišť a chodníků. Dále jako vstupní materiál pro výrobu některých stavebních materiálů: dlažeb, pojiv, portlandských směsí, cementu, malty. Jako příměs pro zlepšení pevnosti běžných betonů a jako surovina pro výrobu technického skla a brusných materiálů. Také jako posypový materiál při zimní údržbě silnic a podkladový materiál při pokládání potrubí.^{33,34}

3.1.2.5 Křemičité úlety

Reakce minerálních příměsí a pucolánových materiálů, které probíhají v průběhu tuhnutí a tvrdnutí cementové směsi jsou obecně známy. Jedná se o kombinaci fyzikálních a chemických účinků těchto materiálů, které jsou ovlivněny jejich fyzikálním stavem (zejména velikostí měrného povrchu). Při posuzování účinků křemičitého úletu v cementovém systému je nutno vzít v úvahu především tyto skutečnosti : křemičité úlety jsou velmi jemné práškové materiály tvořené částicemi 100 násobně menšími než jsou zrna běžných cementů. Částice úletů mají sférický tvar a hladký povrch. Úlety se vyznačují vysokým obsahem oxidu křemičitého SiO_2 , který se u běžně dostupných úletů pohybuje v rozmezí mezi 85 - 95 hmotnostními procenty.

Vzhledem k výše uvedeným skutečnostem můžeme účinek křemičitých úletů v procesu hydratace rozdělit na dva vzájemně se doplňující efekty:

➤ *fyzikální efekt* - jemné částice vyplňují prostor mezi hydratujícími zrny cementu, případně dalšími složkami a lze je považovat za mikroplnivo, tzn. při dokonalé homogenizaci částice úletu vyplňují prostor, ve kterém by se nacházela voda a tím výraznou mírou přispívají ke zvýšení hutnosti cementového tmele.

➤ *chemický efekt* - částice úletů jsou schopny reagovat s Ca(OH)_2 vznikajícím při hydrataci cementu a vytvářet kvalitativně vyšší vazné produkty. Provedený výzkum potvrdil předpoklady o vynikajících pucolánových vlastnostech křemičitých úletů. Schopnost těchto materiálů (v některých případech označovaných jako superpucolány) vázat hydroxid vápenatý vznikající při procesu hydratace cementu, je výrazně vyšší než u ostatních pucolánových materiálů např. popílků.

Výše popsany účinek úletů má za následek ovlivnění charakteru vytváření pórovité struktury pojivového tmelu: současně se snížením celkové pórovitosti dochází zpravidla i ke snižování mediánu poloměru mikropórů, které má za následek zhutnění pojivového tmelu. Tato skutečnost příznivě ovlivňuje vlastnosti malt a betonů jako např. pevnost, nepropustnost, odolnost proti korozi apod. Důležitá je též úloha, kterou křemičitý úlet sehrává na rozhraní

mezi zrny kameniva a hydratujícím cementovým tmelem. Mikroskopická pozorování prokázala, že úlety významnou mírou přispívají ke zlepšení vazby mezi kamenivem a hydratujícím cementem, zlepšuje se též vazba s výztuží.³⁴

3.2 Ekologická vhodnost

Termín ekologická vhodnost zahrnuje stanovení vybraných chemických ukazatelů v sušině a ve vodném výluhu materiálu, stanovení ekotoxicity a aktivity přírodních radionuklidů (⁴⁰K, ²²⁶Ra, ²²⁸Th).

Soubor chemických analýz odpadních materiálů byl proveden s použitím techniky ICP-OES (stanovení v sušině materiálů: As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, V, Zn, stanovení ve výluhu materiálů: As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Zn). Dále byla analyzována rtuť pomocí jednoúčelového rtuťového spektrofotometru (AMA - 254) a také vybrané organické polutanty.^{8,9,10}

Pouze na základě chemického rozboru není možné rozpoznat celkový vliv všech složek určeného materiálu na životní prostředí a lidské zdraví. Proto jsou do ekologického hodnocení zahrnuty ekotoxikologické testy, které sledují vliv materiálu na různé úrovně ekosystému v simulaci reálného prostředí.^{10,25}

Odpady ať už skládkované nebo jinak využité nesmějí ovlivňovat zejména povrchové a podzemní vody, půdu, faunu a flóru, ekosystémy ani zdraví člověka. Ze současné legislativy vyplývá několik testů, jejichž účelem je vyloučit možná rizika narušení životního prostředí. Tyto zkoušky se provádí u všech produkovaných odpadů, ale je nutné tato kritéria sledovat i u odpadů, které se dále využijí pro zpracování do stavebních hmot.³

Samotné stavební výrobky nesmějí uvolňovat do vnějšího prostředí žádné škodliviny a odpady, změnit jeho kvalitu a ohrozit tak zdraví lidí, zvířat, rostlin i rovnováhu ekosystému. Stavební objekt nesmí uvolňovat škodliviny v takovém množství, aby bylo ohroženo zdraví a hygiena obyvatel, uživatelů nebo sousedů.¹¹

Výsledky zkoušek však musí být hodnoceny i ve vztahu *k trvanlivost*, v praxi to znamená opakovat stanovení ekologické vhodnosti v určitých intervalech a vyhodnocovat změny daných ukazatelů v závislosti na čase.

3.2.1 Nebezpečná vlastnost H13

Vlastnost H13 je definovaná jako schopnost uvolňovat nebezpečné látky do životního prostředí při nebo po jejich odstranění. Jako nebezpečný odpad s touto vlastností se hodnotí pokud uvolňuje do vodného výluhu škodliviny (viz příloha 6 zákona č. 376/2001 Sb.) nebo uvolňuje do jakékoliv složky životního prostředí škodlivé látky, překračující limity stanovené zvláštními předpisy (zákon o ochraně ovzduší, o ochraně ozónové vrstvy, vodní zákon, zákon o ochraně veřejného zdraví atd.).⁹

3.2.2 Nebezpečná vlastnost H14 - ekotoxická

Ekotoxické jsou ty látky, které představují nebo mohou představovat akutní nebo pozdní nebezpečí pro životní prostředí. Jako nebezpečný se hodnotí odpad, jehož vodný výluh vykazuje negativní ovlivnění alespoň pro jeden z testovaných organismů.

Pro zkoušky ekotoxicity se využívá 4 druhů testovacích organismů, které reprezentují důležité články ekosystému. (*Sinapis alba*, *Poecilia reticulata*, *Daphnia magna*, *Desmodesmus subspicatus* neboli *Scenedesmus subspicatus*)⁹

3.2.3 Stanovení hmotnostní aktivity přírodních radionuklidů

Na základě zákona č. 18/1997 Sb. a jeho prováděcí vyhlášky č. 307/2002 Sb. (se změnou ve vyhlášce č. 499/2005 Sb.) se provádí měření a hodnocení hmotnostní aktivity radionuklidu ²²⁶Ra v Bq/kg. Ve vyhlášce jsou rozlišeny kategorie: stavební materiály pro obytné místnosti a pro použití výhradně pro jiné stavby. Konkrétní hodnoty jsou uvedeny v tabulce č. 1 vyhlášky č. 499/2005 Sb.

Kromě ²²⁶Ra se stanovují hmotností aktivity i pro další dva prvky: ⁴⁰K, ²²⁸Th. Z naměřených hodnot všech tří prvků je vypočten index hmotnostní aktivity. Podle vyhlášky č. 499/2005 Sb. jsou povolené maximální hodnoty tohoto indexu pro jednotlivé kategorie stavebních materiálů od 0,5 do 2 Bq/kg. Přičemž veškeré stavební materiály určené výhradně k použití jako surovina pro výrobu stavebních materiálů mohou dosahovat dolní hranice hodnoty 2 Bq/kg.^{12,13}

3.2.4 Stanovení nebezpečných složek

Některé nebezpečné složky odpadních materiálů mohou negativně ovlivňovat životní prostředí. Např. vyšší obsah tzv. toxických kovů může způsobovat snížení obranyschopnosti živých organismů, mutagenní změny v DNA nebo jiné karcinogenní a genotoxické účinky. Nebezpečné složky se sledují ve vodném výluhu a v sušině.

Ve vodném výluhu se stanovuje obsah DOC (rozpuštěného organického uhlíku), fenolový index, chloridy, fluoridy, sírany, As, Ba, Cd, Cr celkový, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Se, Zn, Mo, rozpuštěné látky a pH. Postup hodnocení vyluhovatelnosti je uveden v přílohách č. 12 a č. 2 k Vyhlášce č. 294/2005 Sb.¹⁴

V sušině se stanovují obsahy As, Cd, Cr celkový, Hg, Ni, Pb, V, EOX (extrahovatelné organicky vázané halogeny), BTEX (suma 4 typů monocyklických aromatických uhlovodíků), PAU (suma 12 polycyklických aromatických uhlovodíků), uhlovodíky C₁₀ – C₄₀ (suma), PCB (suma 7 kongenerů polychlorovaných bifenyly).²

3.3 Ekotoxikologické testy

Testy toxicity se využívají především pro hodnocení nově vyvinutých chemických látek a přípravků včetně pesticidních a při klasifikaci odpadů. Největší význam mají testy pro zjišťování potenciálního nebezpečí pro vodní ekosystém. Testovací organismy jsou vybírány

tak, aby byly zastoupeny všechny trofické úrovně studovaného ekosystému (producent – konzument – destruent). Řasy, bezobratlí, ryby a bakterie.

Součástí všech ekotoxikologických testů je kontrola. V kontrole jsou testovací organismy: dafnie, ryby i semena hořčice bílé nasazovány do ředící vody, připravené dle ČSN EN ISO 7346, v případě testu na zelené řase do živného roztoku připraveného podle ISO 8692, za stejných podmínek (objemu, počtu testovacích organismů, teploty) jako v nádobách s vodným výluhem. V kontrolních nádobách nesmí být v průběhu testů zjištěna imobilizace, inhibice nebo mortalita vyšší než 10 %. V opačném případě je nutno test opakovat. Kontrola mimo jiné slouží i k ověření kondice a zdravotního stavu testovacích organismů.

Ředící voda je voda známých fyzikálně – chemických vlastností. Voda musí vyhovovat fyziologickým potřebám testovacích organismů, nesmí obsahovat zbytkový chlor, ani reziduální jiných toxických látek. Současně tato voda nesmí výrazně ovlivňovat toxicitu testované látky. Složení ředící vody je součástí jednotlivých metodik testů toxicity. Příprava ředící vody a roztoků živin dle metodik daných normami pro jednotlivé zkoušky.^{22,23}

Každá laboratoř v předem nastavených časových intervalech provádí tzv. vnitřní kontrolu. Jedná se o zkoušku, která probíhá za stejných podmínek se stejnými organismy, které laboratoř používá běžně při testování vzorků, namísto vzorku je použita referenční látka, která se liší dle jednotlivých testů. Nejčastějšími standardními látkami pro zde zmíněné testy jsou dichroman draselný, síran zinečnatý heptahydrát, kyselina boritá, carbendazim, dimethoat (Perfekthion, 37 % dimethoat).^{15,16,18,19}

Legislativa v České republice nespolehá při hodnocení nebezpečnosti odpadů pouze na chemické analýzy, které nedokáží určit reálné riziko pro živé organismy v prostředí, obsahuje také biotesty, které se v současné době hodnotí pouze na základě výsledků testů s vodným výluhem odpadů a pevných materiálů s použitím bioindikátorů ryb, dafnií, řasy a hořčice. Tento přístup je vzhledem k zahraniční legislativě zastaralý. Studie zabývající se testy ekotoxicity se při testování pevných materiálů nebo odpadů odvolávají na lepší využití kontaktních testů pro tyto matrice.^{41,44,46}

Autoři práce⁴⁶ se zabývali v letech 2005 – 2008 ověřením kontaktních testů na reálných vzorcích a jejich srovnáním s testy akvatickými. Jejich dalším cílem bylo určit sadu biotestů, která by byla do budoucna vhodná pro testování ekotoxicity odpadů. Testování se zúčastnilo 5 nezávislých laboratoří, z výsledků vyplynula dobrá shoda a realizovatelnost kontaktních testů v praxi. Dle této studie by nově navržená baterie testů měla obsahovat, pro testování výluhů a kapalných vzorků testy na dafniích, řasách, test zhášení bioluminiscence a pro testování pevných odpadů test na chvostoskocích, roupicích a semenech salátu.

Nejčastěji se objevují práce týmu S. Vosáhlové, V. Matějů, M. Kulované, V. Kočího, J. Hofmana^{41,42,46}, kteří se věnují srovnávání ekotoxikologických testů výluhových a kontaktních. Z jejich prací vyplývá jednoznačné stanovisko, které se přiklání k legislativní změně současných testů hodnotících ekotoxicitu odpadů. Zavedení nové baterie testů ekotoxicity povede ke zlepšení vypovídací schopnosti testů a v neposlední řadě bude následovat evropský trend v problematice hodnocení pevných materiálů, kde dochází k posunu od hodnocení odpadů pouze chemicky k biologickému hodnocení a k použití kontaktních testů.

3.3.1. Test inhibice růstu sladkovodních zelených řas

Podstata testu

Jednodruhové řasové kmeny se po několik generací kultivují při teplotě 23 ± 2 °C a kontinuálním osvětlení 6000 - 10000 lux v definovaném živném roztoku (tento roztok je zde

standardně připravenou ředící vodou). Zkušební nádoby s testovanou látkou se inkubují po dobu 72 ± 2 hodin. V době inkubace se v nich jedenkrát za 24 hodin měří hustota buněk. Účinek testované látky se na řasové kultuře projeví buď jako inhibice nebo stimulace.¹⁵

Testovací organismus

V testech je možno použít planktonní sladkovodní řasu (*Desmodesmus subspicatus*, *Pseudokirchneriella subcapitata*), která je kulturou standardního kmenu.

Příprava inokula

Pro přípravu inokula do testu se použije inokulační kultura. Řasová suspenze - inokulační kultura se nechá usadit a horní čirá vrstva živného roztoku se slije. Tím se řasová suspenze zahustí a v počítací komůrce je stanovena její hustota. Výpočtem (viz níže) se určí hustota, kterým se inokuluje koncentrační řada a kontrola.

Výpočet potřebného množství inokula

V Bürkerově počítací komůrce se stanoví hustota inokulační kultury z předkultivace. Testovací i kontrolní roztoky se naočkují stejným množstvím řasové suspenze. Počáteční hustota buněk v testovaných roztocích a kontrole nesmí přesáhnout 10^4 buněk/ml.

Výpočet se provádí dle rovnice:

Kde:

$$x = \frac{V \cdot c}{a}$$

x je potřebný objem inokula [ml]

c je požadovaná hustota řasové suspenze na začátku testu (počet buněk v 1 ml)

V.....je množství testovaného roztoku [ml]

aje hustota inokulační kultury (počet buněk v 1 ml)

Výsledky testů jsou platné pokud jsou splněna následující kritéria (dále pouze validace):

Průměrná růstová rychlost kontrolního vzorku musí být nejméně $1,4 \text{ d}^{-1}$. Tato rychlost odpovídá přírůstku hustoty buněk šestnáctkrát za 72 hodin. V kontrolním vzorku se pH nesmí změnit během testu o více než 1,5 jednotky. Zjištěná hodnota 72hIC50 dichromanu draselného musí být ve shodě s výsledky odpovídajícími pro tento standard.

Vyhodnocení zkoušky:

Test je možné vyhodnocovat dvěma způsoby. Česká norma¹⁵ obsahuje (od července 2005) pouze jeden druh výpočtu inhibice růstu řasy (dříve obsahovala oba druhy výpočtů) a to výpočet č. 2, viz níže. Ovšem evropská norma⁵⁸: "Alga, Growth Inhibition Test" OECD 201 připouští stále oba druhy výpočtů. Jsou zde proto uvedeny oba druhy výpočtů. Výsledky jsou vyhodnoceny s využitím počítačové techniky.¹⁵

1. Stanovení pomocí integrálů biomasy

Stanovení inhibice růstu je založeno na porovnání ploch pod růstovými křivkami řasové kultury v kontrole a v testovaných vzorcích (integrály biomasy).

Plocha **A** pod růstovou křivkou se vypočítává pro testovanou kulturu z následující rovnice:

$$A = \frac{(N_1 - N_0)t_1}{2} + \frac{(N_1 + N_2 - 2N_0)(t_2 - t_1)}{2} + \dots + \frac{(N_{n-1} + N_n - 2N_0)(t_n - t_{n-1})}{2}$$

Kde:

t_1je doba prvního měření od počátku testu (ve dnech)

t_n je doba n – tého měření od počátku testu (ve dnech)

N_0 ...je jmenovitá počáteční hustota buněk (počet buněk v 1 ml)

N_1 ...je změřená hustota buněk v čase t_1 (počet buněk v 1 ml)

N_n ...je změřená hustota buněk v čase t_n (počet buněk v 1 ml)

Z vypočtených hodnot A pro každou testovanou koncentraci a kontrolní vzorek se vypočítá inhibice (případně stimulační) růstu I_{Ai} v % pro každou testovanou koncentraci z následující rovnice:

Kde:
$$I_{Ai} = \frac{(A_c - A_i)100}{A_c}$$
 I_{Ai} ...je inhibice pro danou koncentraci zjištěná na základě porovnání ploch pod růstovými křivkami, je-li $I_{Ai} < 0$, jedná se o stimulaci růstu
 A_i ...je průměrná plocha pro testovaný vzorek
 A_c ...je průměrná plocha pro kontrolní vzorek

2. Stanovení pomocí růstových rychlostí

Výpočet inhibice růstu může být také založen na porovnání růstových rychlostí μ řasové kultury v testovaných roztocích a v kontrole:

$$\mu = \frac{\ln N_n - \ln N_0}{t_n}$$

Kde:

N_n ...je hustota buněk naměřená v závěru testu (počet buněk v 1 ml)

N_0 ...je hustota buněk na počátku testu (počet buněk v 1ml)

t_n ...je doba trvání testu (dny)

Z vypočtených hodnot μ pro testovaný vzorek a kontrolní vzorek se vypočítá inhibice (případně stimulační) I_i v % z následující rovnice:

$$I_i = \frac{(\mu_c - \mu_i)100}{\mu_c}$$

Kde:

I_i ...je inhibice pro danou koncentraci zjištěná na základě porovnání růstových rychlostí, je-li $I_i < 0$, jedná se o stimulaci růstu

μ_i ...je růstová rychlost řasové kultury v testovaném vzorku

μ_c ...je růstová rychlost řasové kultury v kontrole¹⁵

3.3.2. Test inhibice pohyblivosti (*Daphnia magna*) Straus

Podstata testu

Dafnie se vystaví po dobu 48 hodin, při teplotě 20 ± 2 °C a ve fotoperiodě 16 hodin světla a 8 hodin tmy testovanému roztoku. V intervalu 24 hodin se zaznamenává stav perlooček, tedy uhynulí a imobilizovaní jedinci ve všech vzorcích, teplota, pH a koncentrace rozpuštěného kyslíku.¹⁶

Testovací organismus

Pro test je možné použít perloočky *Daphnia magna* ve stáří do 24 hodin, nejméně třetí generace, získaná acyklickou partenogenezí za podmínek zdravého prosperujícího chovu. Je možné také využívat klidových stádií dafnií např. v komerčním testu:

DAPHTOXKIT F™. ¹⁷ U tohoto testu nemusí být použity dafnie mladší 24 hodin, avšak vylíhlé dafnie musí být použity na test nejpozději do 90 hodin od počátku inkubace.

Validace

Koncentrace rozpuštěného kyslíku v testovaných roztocích na konci testu musí být větší nebo rovna 2 mg/l. Koncentrace testované látky během testu nesmí klesnout pod 80 % nominální koncentrace. Imobilizace kontrolních organismů musí být menší nebo rovna 10 %. Zjištěná hodnota 24hEC50 dichromanu draselného musí být ve shodě s výsledky odpovídajícími pro tento standard.¹⁶

Vyhodnocení testu:

Počet uhynulých nebo imobilizovaných jedinců se vyjádří procentuálně, nebo pomocí počítačové techniky.¹⁶

3.3.3 Test akutní letální toxicity látek pro ryby

Podstata testu

Ryby se vystaví po dobu 96 hodin testovanému vzorku, při teplotě 23 ± 1 °C a ve fotoperiodě 16 hodin světla a 8 hodin tmy testovanému roztoku. V průběhu testu se kontroluje stav a chování ryb a odlovují se uhynulí jedinci. V časovém úseku 24, 48 a 96 hodin se zaznamenají celkové počty uhynulých ryb v jednotlivých koncentracích a v kontrolním akváriu.¹⁸

Testovací organismus

Živorodka duhová – *Poecilia reticulata* Peters musí být pohlavně diferencovaná, v rozmezí délky těla 15 až 25 mm, ve věku 3 až 4 měsíců. Vybírají se ryby v přirozeném poměru pohlaví 1:1, ryby se do testovacích nádob vybírají náhodně. Před testem se ryby aklimatizují 7 dnů v ředící vodě, při teplotě a osvětlení jako při vlastním testu. Ryby se nekrmí 24 hodin před zahájením testů. V průběhu celého testu se kontroluje stav a chování testovaných organismů, odlovují se uhynulí jedinci.

Validace

Koncentrace rozpuštěného kyslíku v testovaných roztocích a v kontrole během celého testu nesmí klesnout pod 60 % nasycení. Koncentrace testované látky během testu nesmí klesnout pod 80 % nominální koncentrace. Mortalita kontrolních ryb nesmí překročit 10 %. Zjištěná hodnota 24hLC50 standardu musí být ve shodě s výsledky odpovídajícími pro tento standard.¹⁸

Vyhodnocení testu:

Počet uhynulých jedinců se vyjádří procentuálně, nebo pomocí počítačové techniky.¹⁸

3.3.4 Test inhibice růstu kořene hořčice (*Sinapis alba*)

Podstata testu

Semena hořčice bílé se vystaví na dobu 72 hodin testované látce, při teplotě 20 ± 2 °C a kultivaci ve tmě. Po 72 hodinách působení se v testovaném vzorku a kontrole stanoví počet vyklíčených semen a změří se délka kořenů. Z naměřených hodnot se pro každou koncentraci

a kontrolu vypočítá průměrná délka kořene. Pokud testovaná látka působí na růst kořene stimulačně znamená to, že průměrná délka kořene v testované látce je větší než v kontrole.¹⁹

Testovací organismus

Semena hořčice bílé – *Sinapis alba* s klíčivostí nejméně 90 %, střední velikosti (1,5 až 2,5 mm) okrově žlutá.

Validace

V kontrole musí být dosaženo minimální klíčivosti 90 %. Zjištěná hodnota 72hIC50 dichromanu draselného musí být ve shodě s výsledky odpovídajícími pro tento standard.

Vyhodnocení testu:

Výsledky testů se vyjádří procentuálně jako inhibice/stimulace růstu kořene oproti kontrole, nebo pomocí počítačové techniky.¹⁹

Výpočet průměrné délky kořene *Sinapis alba*

$$L = \frac{\sum Li}{n}$$

Kde:

L... průměrná délka kořene ve zvolené koncentraci (mm)

Li...délka *i* – tého kořene ve zvolené koncentraci (mm)

n ... počet semen ve zvolené koncentraci (30)

Výpočet inhibice růstu kořene v testované látce oproti kontrole

$$I_i = \frac{L_c - L_v}{L_c} 100$$

Kde:

I_i...inhibice růstu kořene (%) v dané koncentraci, je-li $I_i < 0$, jedná se o stimulaci růstu

L_c..průměrná délka kořene v kontrole (mm)

L_v..průměrná délka kořene v testovaném vzorku (mm)¹⁹

3.3.5 Test inhibice růstu kořene salátu (*Lactuca sativa*)

Podstata testu

Semena salátu se vystaví na dobu 120 hodin působení směsi zkoušeného vzorku a umělé půdy, při teplotě 24 ± 2 °C a kultivaci ve tmě. V kontrole jsou semena salátu umístěna do umělé půdy bez přítomnosti vzorku. Po 120 hodinách je změřena délka kořenů salátu v kontrole a ve vzorku. Z naměřených hodnot se pro každou koncentraci a kontrolu vypočítá průměrná délka kořene.⁵⁰

Vyhodnocení testu

Rozdíl mezi průměrnou hodnotou pro zkoušenou směs a kontrolu se vyjádří jako inhibice růstu kořene salátu. Zkrácení střední délky kořene ve vzorku ve srovnání s kontrolou nazýváme inhibicí, prodloužení střední délky kořene ve vzorku oproti kontrole stimulace,

oboje vyjádřeno v procentech.⁵⁰ Výpočet se uskutečňuje pomocí stejných vzorců jako v testu s hořčicí bílou, viz výše.

Testovací organismus

Salát – *Lactuca sativa* var. *Capitata*, salát hlávkový k rychlení, např. var. *Safír*. Pro zkoušku se vybírají neporušená semena stejné velikosti, chemicky neošetřená.

Příprava umělé půdy pro kontaktní testy a stanovení WHC půdy

Standardizovaná tzv. umělá půda se připravuje ze směsi rašeliny, písku a kaolinu v daném poměru. U půdy se musí stanovit tzv. hodnota WHC, nebo-li vodní kapacita půdy. Pro stanovení WHC je nutné nejprve znát obsah sušiny v půdě. Principem stanovení sušiny u půdy je zahřát jí na takovou teplotu, při níž se voda odpaří. Z rozdílu hmotnosti před sušením a po něm je nutné vypočítat obsah sušiny půdy v procentech. Maximální vodní kapacita půdy (MVK nebo-li anglicky WHC_{max} Maximum Water Holding Capacity) je stav, kdy je půda schopna v přirozeném uložení udržet v kapilárních pórech největší množství vody. Vyjadřuje se v jednotkách objemu vody na gram suché zeminy. Principem stanovení WHC je nasycení vzorku půdy vodou a následná nenásilná ztráta vody do ustavení rovnováhy. Z rozdílu hmotností se při znalosti obsahu sušiny spočítá WHC.^{53,54,55}

Pro stanovení WHC_{max} (100% WHC) v $ml.g^{-1}$ užijeme následující výpočet:

$$WHC_{max} (ml.g^{-1}) = (M_{vz} - M_k - Suš / 100 \times N) / (Suš / 100 \times N)$$

M_{vz} ... je hmotnost filtračního papíru s nasycenou půdou (g)

M_k ... je hmotnost nasyceného filtračního papíru v kontrole (g)

Suš... je obsah sušiny půdy v procentech

N je počáteční navážka přirozeně vlhké půdy v nálevce (g)

Výsledek je průměrem ze dvou opakování.

Při vlhčení 1 g přirozeně vlhké půdy na X % WHC užijeme následující výpočet:

$$Doplňit (ml) = WHC_{max} \times X / 100 \times Suš / 100 - (1 - Suš / 100)$$

Suš... je obsah sušiny půdy v procentech

Po stanovení WHC se půda obohacuje destilovanou vodou na požadovanou vlhkost a upravuje její pH. Tato půda se smíchá s testovaným vzorkem v poměru 50 % vzorku a 50 % půdy, bez vzorku slouží umělá půda jako kontrola.

Validace

Variační koeficient paralelních stanovení musí být $\leq 20\%$ a průměrná délka kořene salátu v kontrole musí být minimálně 15 mm. Výsledky standardní látky kyseliny borité by měly být $EC_{50} = 80-590 \text{ mg/kg}$.⁵⁰

3.3.6 Test inhibice reprodukce roupice (*Enchytraeus crypticus*)

Podstata testu

Dospělý jedinci roupic se vystaví působení směsi zkoušeného vzorku s umělou půdou, při teplotě $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ a ve fotoperiodě 16 hodin světla s intenzitou 400 – 800 lx a 8 hodin tmy. V kontrole jsou jedinci umístěni pouze do umělé půdy bez přítomnosti vzorku. Po 28 dnech je odečten celkový počet roupic.

Vyhodnocení testu

Rozdíl mezi průměrnou hodnotou pro zkoušený vzorek a pro kontrolu se vyjádří jako procenta inhibice reprodukce roupic.⁵¹

Testovací organismus

Roupice *Enchytraeus crypticus* nebo *Enchytraeus albidus* jsou malí (3 mm – 12 mm) bledě zbarvení červi.

Validace

Mortalita roupic v kontrole nepřevyší 20 %. Průměrný počet nedospělých jedinců v kontrole po 28 dnech je minimálně 50 na jednu nádobu a variační koeficient nepřesáhne 50 %. Výsledky standardní látky kyseliny borité by měly být $EC_{50} = 160 - 170 \text{ mg/kg}$.⁵¹

3.3.7 Test inhibice reprodukce chvostoskoka (*Folsomia candida*)

Podstata testu

Nedospělý jedinci chvostoskoka se vystaví působení směsi zkoušeného vzorku s umělou půdou, při teplotě $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ a ve fotoperiodě 16 hodin světla s intenzitou 400 – 800 lx a 8 hodin tmy. V kontrole jsou umístěni chvostoskoci do umělé půdy bez přídavku vzorku. Po 28 dnech je odečten celkový počet chvostoskoků.

Vyhodnocení testu

Rozdíl mezi průměrnou hodnotou pro zkoušený vzorek a pro kontrolu se vyjádří jako procenta inhibice reprodukce chvostoskoků.⁵²

Testovací organismus

Chvostoskok *Folsomia candida* je světlý, několik milimetrů velký, bezkřídlý půdní členovec.

Validace

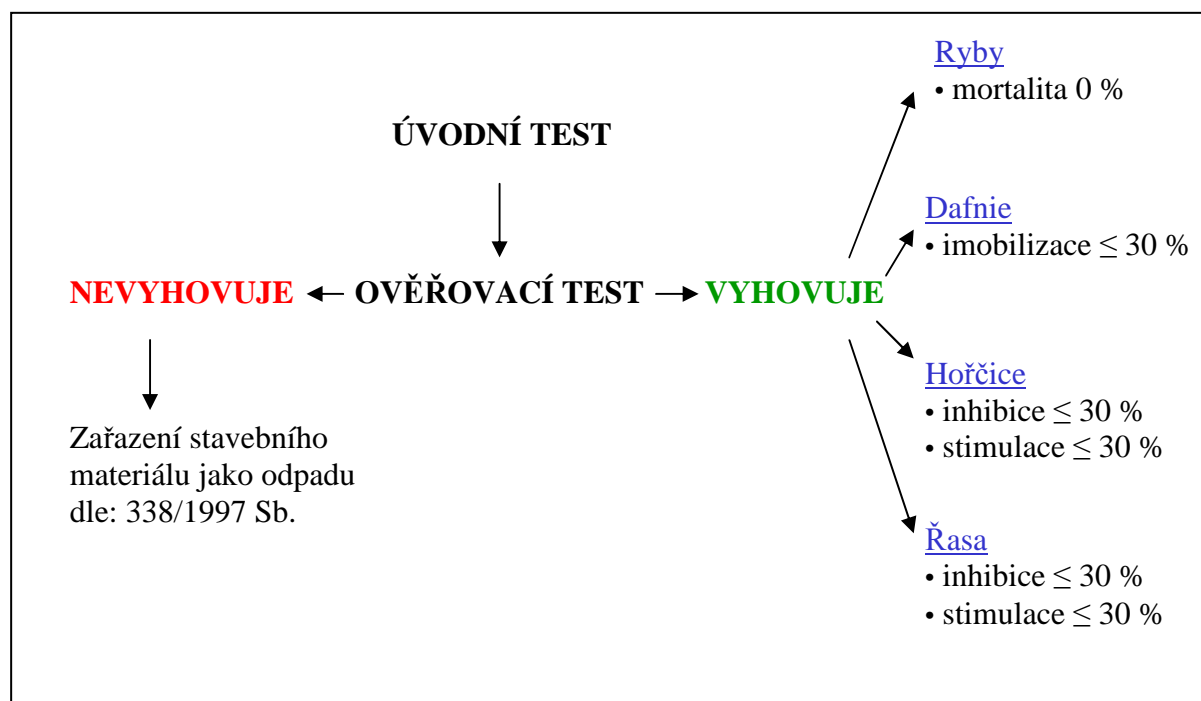
Počet narozených jedinců v jednotlivých kontrolních nasazeních musí dosáhnout alespoň 100 kusů. Koeficient variace reprodukce v kontrolních paralelních nasazeních nesmí být větší než 30 %. Výsledky standardní látky kyseliny borité by měly být $EC_{50} = 60 - 120 \text{ mg/kg}$.⁵²

3.4 Metodika testování

Při testování odpadů jsme vycházeli z řady dostupných vyhlášek a zákonů.^{14,19} Pro testování materiálů obsahujících odpad (kompozitů) byl využit metodický pokyn SZÚ.²⁰ Postup testování uvedený v tomto dokumentu je speciálně modifikován pro hodnocení zdravotní nezávadnosti stavebních materiálů nebo výrobků, které mohou uvolňovat škodlivé a nežádoucí látky do kontaktních médií (voda a půda).²⁰

Testy ekotoxicity byly provedeny klasicky dle metodik popsanych v normě.¹⁴⁻¹⁹ Testy byly provedeny bez stanovení EC, IC, LC50 na neředěném vodném výluhu materiálu. Ten byl před testováním obohacen zásobními roztoky solí odpovídající požadavkům norem.^{15,16,18,19}

Na obrázku číslo 2 je naznačen postup testování. Začíná se úvodním testem s malým počtem testovacích organismů. Následuje test ověřovací, kterým se s větším počtem testovacích organismů ověřuje pozitivní i negativní výsledek úvodního testu.



Obrázek č. 2

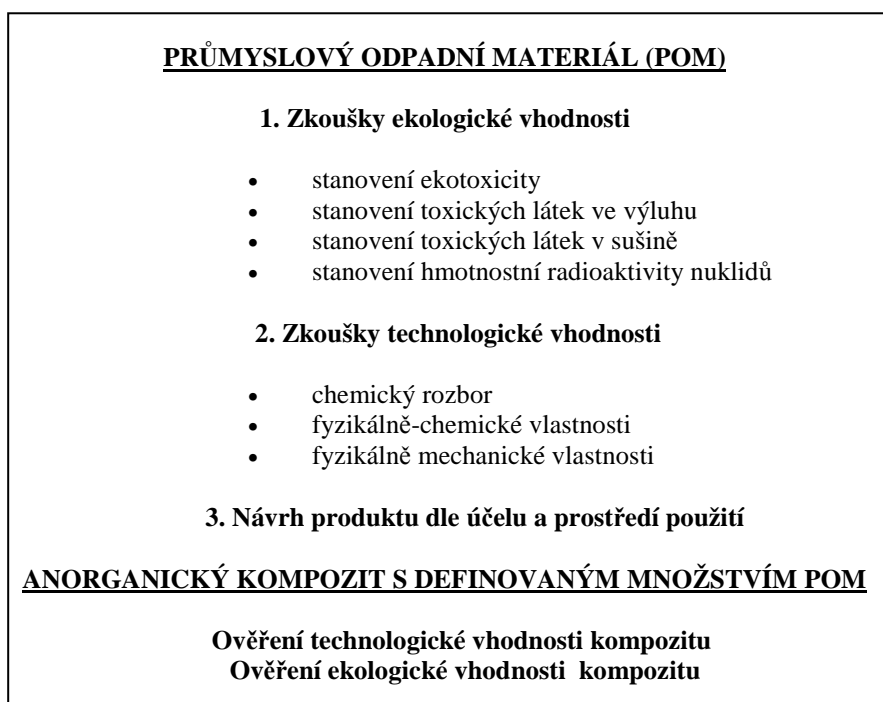
Testování odpadů (POM) i anorganických kompozitů s jejich obsahem se děje podle následujícího schématu (obr. č. 2 a 3).

Celá metodika ekotoxikologického hodnocení začíná u vzorku odpadu nebo již zpracovaného odpadu v podobě trámečku, což je v podstatě již zmiňovaný anorganický kompozit složený z cementu a sledovaného odpadu.

Odpadní materiál byl podroben zkouškám ekologické vhodnosti. Následovala výroba anorganických kompozitů s rozdílně definovaným množstvím POM, u kterých byla opět ověřena ekologická a technologická vhodnost.

Pro účely stanovení technologické vhodnosti je nutno analyzovat fyzikální vlastnosti (stanovení granulometrie, měrné hmotnosti a měrného povrchu, sypané hmotnosti, melitelnosti a obsahu pórů), fyzikálně chemické vlastnosti (mineralogická stavba hmoty analyzovaná metodami RTG difrakční analýzy, mikroskopickými metodami a metodami diferenční

termické analýzy) a chemické vlastnosti (kompletní anorganická analýza silikátové matrice).^{1,2} Testování technologické vhodnosti nebylo náplní této práce.



Obrázek č. 3

3.4.1 Testování POM

Pokud je POM v sypkém stavu je ve vzorku nejprve stanovena sušina. Dle obsahu sušiny je vypočítáno množství destilované vody, které je potřebné pro vyluhování odpadu. Vyluhování je realizováno v poměru POM, destilovaná voda 1:10 pomocí třepačky „hlavapata“ rychlostí 5-10 otáček za minutu po dobu 24 hodin. Poté je vzorek dle normy přefiltrován.

Vodný výluh je výluh, který byl připraven ze vzorku odpadu podle stanoveného postupu vyluhování odpadu ve vodě. Postup přípravy vodného výluhu je podrobně upraven přílohou č. 4 k vyhlášce č. 383/2001 Sb. Hodnocení vyluhovatelnosti odpadů.²¹

V případě samotných POM jsou testy prováděny na výluhu s upraveným i neupraveným pH, aby se vyloučila toxicita odpadu způsobená pouze extrémně vysokým či nízkým pH.

3.4.2 Testování anorganických kompozitů s definovaným obsahem POM

Vodný výluh materiálu s obsahem POM, tedy anorganického kompozitu, který obsahuje odpadní materiál je připraven postupem, který vychází z metodiky popsané v Metodickém doporučení Státního zdravotního ústavu (SZÚ).²⁰

Vzorek v pevném stavu musí být definován geometricky jako váleček, kvádr (trámeček) nebo krychle o známé velikosti všech stran. Dále je vypočítán povrch tělesa a od této hodnoty je odvozena příprava vodného výluhu. Těleso je vyluhováno destilovanou vodou v poměru 1: 5 při definované teplotě, po dobu 24 hodin. Následuje opět normované přefiltrování výluhu.²⁰

U výluhu je vždy upravováno pH, dle metodiky SZÚ, která říká, že v případě odpadů obsahujících anorganická pojiva (vápno, hydraulické vápno, cement apod.) může být pH výluhu upraveno na hodnotu ležící v intervalu $7,8 \pm 0,2$.²⁰

U materiálů s obsahem POM je nutné vzít v úvahu pouze jejich testovací charakter. Nejedná se o výrobky, ani o stavební hmoty. Jde pouze o vývoj materiálů, které by mohly v budoucnu sloužit např. jako stavební materiál, jehož účel použití by musel být předem znám a na toto použití by byl výrobek certifikován.

Tyto pokusné vzorky budoucích stavebních materiálů, musí splnit všechny požadavky, které byly předem nastaveny. U ekotoxikologických testů to znamená, že musí splnit všechna kritéria a limity vycházející z legislativy, musí být negativní u všech čtyř testovacích organismů.

3.5 Požadavky na výsledky testů

Při testování odpadů vycházíme z limitů danými Vyhláškou č. 294/2005. Zatímco vyhláška se týká striktně odpadů, metodické doporučení SZÚ bere v úvahu i materiály, které jsou z odpadů vyrobené. Pro anorganické kompozity s obsahem odpadu vycházíme z tohoto doporučení, neboť stávající legislativa neposkytuje limity, které by byly použitelné pro materiály obsahující odpad.

Pro ekotoxikologické testování hraje nezastupitelnou roli znalost chemických vlastností daných odpadů a materiálů obsahujících odpad, u nás i v zahraničí se objevuje několik prací na toto téma⁴⁷, proto byly zařazeny do výčtu požadavků na výsledky testů také tabulky nejvýše přípustných hodnot ukazatelů pro jednotlivé třídy vyluhovatelnosti a požadavky na výsledky testů škodlivin v sušině odpadů. Všechny tyto požadavky vycházejí z Vyhlášky č.294/2005 Sb.

Testování chemických vlastností odpadů a anorganických kompozitů nebylo náplní této práce. Pro celkové zhodnocení odpadů a kompozitů bylo nezbytné udělat všechny tyto testy.

3.5.1 Požadavky na výsledky ekotoxikologických testů

Tabulka č.1 – (dle Vyhlášky č.294/2005 Sb. Tab.10.2)

Testovaný organismus	Doba působení	I.	II.
<i>Poecilia reticulata</i> , nebo <i>Brachydanio rerio</i>	96	Ryby nesmí vykazovat v ověřovacím testu výrazné změny chování ve srovnání s kontrolními vzorky a nesmí uhynout ani jedna ryba.	Ryby nesmí vykazovat v ověřovacím testu výrazné změny chování ve srovnání s kontrolními vzorky a nesmí uhynout ani jedna ryba.
<i>Daphnia magna</i> Straus	48	Procento imobilizace perlooček nesmí v ověřovacím testu přesáhnout 30 % ve srovnání s kontrolními vzorky.	Procento imobilizace perlooček nesmí v ověřovacím testu přesáhnout 30 % ve srovnání s kontrolními vzorky.
<i>Raphidocelis subcapitata</i> nebo <i>Scenedesmus subspicatus</i>	72	Neprokáže se v ověřovacím testu inhibice růstu řasy větší než 30 % ve srovnání s kontrolními vzorky.	Neprokáže se v ověřovacím testu inhibice nebo stimulace růstu řasy větší než 30 % ve srovnání s kontrolními vzorky.
Semena <i>Sinapis Alba</i>	72	Neprokáže se v ověřovacím testu inhibice růstu kořene semene větší než 30% ve srovnání s kontrolními vzorky.	Neprokáže se v ověřovacím testu inhibice nebo stimulace růstu kořene semene větší než 30 % ve srovnání s kontrolními vzorky.

Sloupec I. :

Odpady, které mohou být využity při uzavírání skládky k vytváření ochranné vrstvy kryjící těsnící vrstvu skládky a svrchní rekultivační vrstvy skládky.

Sloupec II. :

Odpady mohou být využity k rekultivaci vytěžených povrchových důlních děl (povrchové doly, lomy, pískovny).

3.5.2 Vyluhovatelnost odpadů a třídy vyluhovatelnosti

Odpady jsou na skládky ukládány podle předem daných pravidel, které vycházejí z legislativy. Na skládky se odpady přijímají podle druhu a kategorie odpadů, dle katalogu

odpadů, seznamu nebezpečných odpadů, podle reálných vlastností, dle *třídy vyluhovatelnosti odpadů vodou*, podle *obsahu škodlivin v sušině*, na základě jejich mísitelnosti a dalších podrobností, které upravují vyhlášky a zákony.^{9,21}

Skládky odpadů se dělí podle technického zabezpečení na skupiny:

- Odpady, které se dají použít v podzemních prostorách a na povrchu terénu: odpady, jejichž vodný výluh nepřekračuje v žádném z ukazatelů limitní hodnoty *výluhové třídy číslo I*
- S-IO skupina – inertní odpad: pro odpady jejichž vodný výluh nepřekračuje v žádném z ukazatelů limitní hodnoty *výluhové třídy číslo II* a další ukazatele dle příloh Vyhlášky č. 383/2001
- S-OO skupina – ostatní odpad: pro odpady jejichž vodný výluh nepřekračuje v žádném z ukazatelů limitní hodnoty *výluhové třídy číslo III* a další ukazatele dle příloh Vyhlášky č. 383/2001
- S-NO skupina – nebezpečný odpad: určená pro nebezpečný odpad

Nejvýše přípustné hodnoty ukazatelů pro jednotlivé třídy vyluhovatelnosti

Tabulka č. 2 – (dle Vyhlášky č.294/2005 Sb. Tab. č. 2.1.)

Ukazatel	Třída vyluhovatelnosti			
	I (mg/l)	Ia (mg/l)	Ib (mg/l)	III (mg/l)
<i>DOC</i>	50	80	80	100
<i>Fenolový index</i>	0,1	-	-	-
<i>Chloridy</i>	80	1500	1500	2500
<i>Fluoridy</i>	1	30	15	50
<i>Sírany</i>	100	3000	2000	50000
<i>As</i>	0,05	2,5	0,2	2,5
<i>Ba</i>	2	30	10	30
<i>Cd</i>	0,004	0,5	0,1	0,5
<i>Cr celkový</i>	0,05	7	1	7
<i>Cu</i>	0,2	10	5	10
<i>Hg</i>	0,001	0,2	0,02	0,2
<i>Ni</i>	0,04	4	1	4
<i>Pb</i>	0,05	5	1	5

<i>Sb</i>	0,006	0,5	0,07	0,5
<i>Se</i>	0,01	0,7	0,05	0,7
<i>Zn</i>	0,4	20	5	20
<i>Mo</i>	0,05	3	11	3
<i>RL</i>	400	80000	6000	10000
<i>pH</i>		≥ 6	≥ 6	

Požadavky na výsledky testů škodlivin v sušině odpadů (Vyhláška č. 294/2005 Sb.)

Tabulka č. 3 – (dle Vyhlášky č.294/2005 Sb. Tab.10.1)

Ukazatel	Jednotka	Limitní hodnota
As	mg/kg sušiny	10
Cd	mg/kg sušiny	1
<i>Ar celkový</i>	mg/kg sušiny	200
Hg	mg/kg sušiny	0,8
Ni	mg/kg sušiny	80
Pb	mg/kg sušiny	100
V	mg/kg sušiny	180

3.6 Vzorky

Odběr a úprava vzorků se řídí zásadami uvedenými v metodickém pokynu ke vzorkování odpadů³⁸ a v metodickém pokynu k hodnocení vyluhovatelnosti odpadů.³⁰ Z důvodů větší časové náročnosti ekotoxikologických testů a potřeby uchování vzorků pro případné ověření výsledků stanovení ekotoxicity se prodlužuje doba jejich skladování na dobu nezbytně nutnou pro možné opakování testů. Vzorky se uchovávají v těsně uzavřených nádobách, v temnu, při teplotě do 4 °C.¹⁹

Vzorky POM

Vzorky odpadních materiálů byly vybrány z různých průmyslových výroby (elektrárny, teplárny, atd.) na různých místech v České Republice.

Vzorky kompozitů

Vzorky kompozitů byly vyrobeny v technologické laboratoři Výzkumného ústavu stavebních hmot, a.s. Vzorky kompozitů byly namíchané v poměru odpad (75 % hm.) a cement (25 % hm.). Byla vytvořena zkušební tělesa, která byla uložena ve vlhkém a venkovním uložení.

3.6.1 Podmínky při uložení vzorků

Vlhké uložení

Výroba a podmínky uložení vzorků ve vlhkém prostředí se řídí normou ČSN EN 196-1 Metody zkoušení cementu – stanovení pevnosti.

V laboratoři připravující zkušební tělesa musí být trvale udržována teplota 20 ± 2 ° C a relativní vlhkost vzduchu nejméně 50 %. Prostor pro vlhkého uložení vzorků musí mít trvale teplotu $20,0 \pm 1,0$ ° C a relativní vlhkost vzduchu nejméně 90%. Nádrže pro uložení zkušebních těles ve vodě a rošty na nichž jsou uložena, musí být zhotoveny z materiálů, který s cementem nereaguje. Teplota vody musí mít trvale teplotu $20,0 \pm 1,0$ ° C .

Teplota a relativní vlhkost vzduchu v laboratoři a teplota vody v nádržích pro vodní uložení se musí zaznamenávat nejméně jednou denně. Teplota a relativní vlhkost vzduchu v prostoru pro vlhké uložení se musí zaznamenávat nejméně každé 4 hodiny.⁴⁵

Venkovní uložení

Vzorky byly uloženy ve venkovním prostředí areálu firmy Výzkumného ústavu stavebních hmot, a.s. Na vzorky anorganických kompozitů s přídavkem odpadního materiálu zde působí přirozené podmínky prostředí jako je, střídání ročních období, povětrnostní vlivy, působení srážek (déšť, sníh), slunečního svitu, rozdílné denní a noční teploty (mráz) a další.

V rámci výzkumného záměru byl v roce 2008 zprovozněn přístroj na měření meteorologických dat, který je schopen poskytovat data z měření tlaku, teploty, vlhkosti, rychlosti větru, množství srážek a slunečního svitu. V příloze disertační práce jsou graficky znázorněny průměrné hodnoty těchto měření pro upřesnění podmínek, v kterých jsou uloženy zkušební vzorky.

3.7 Příprava výluhu

Vodný výluh připravíme převedením pevného vzorku (odpadu) do vodného roztoku za předem stanovených podmínek. Postup přípravy vodného výluhu je podrobně upraven přílohou č. 4 k Vyhlášce č. 383/2001 Sb. Hodnocení vyluhovatelnosti odpadů.³⁰

Vodné výluhy stavebních materiálů a výrobků se zabudovaným odpadem umožňují stanovit v těchto materiálech a výrobcích takové látky nebo jejich formy, kterou jsou za daných podmínek rozpustné ve vodě.²⁰

Vyluhovací kapalina

Pro účel vyluhování se využívá destilovaná nebo deionizovaná voda odpovídající 3. stupni jakosti dle ČSN ISO 3696.

Úprava vodného výluhu pro testy

Pro úpravu výluhu se používají zásobní roztoky solí odpovídající požadavkům ČSN EN ISO 7364-2; ČSN EN ISO 6341; ČSN EN 8692 a metodickému pokynu MŽP 4/2007 příloha č. 1.

Pro testy ekotoxicity se vodné výluhy stavebních výrobků upravují na hodnotu pH $7,8 \pm 0,2$.²⁰

V případě odpadů, v našem případě kompozitů, obsahující anorganická pojiva (vápno, hydraulické vápno, cement apod.) může být pH výluhu upraveno na hodnotu ležící v intervalu $7,8 \pm 0,2$.¹⁴

Další metody předúpravy vzorků

Podle druhu vzorků můžeme volit i různé druhy předúpravy, ovšem každý zásah do vzorku ovlivňuje jeho vlastnosti. Je nutné volit metody předúpravy s ohledem na proveditelnost jednotlivých biotestů, na interpretaci dat a v návaznosti na další např. chemické parametry.

Druhy příprav a jejich ovlivnění:

- Úprava pH – mění se forma rozpuštěných iontů a jejich toxické vlastnosti
- Úprava vysušením – dochází k chemickým změnám, ke změně hmotnosti vzorku a k ovlivnění výsledných koncentrací prvků a látek
- Úprava prokysličením – dochází k úbytku těkavých složek a ke změně pH³⁹

3.7.1 Příprava vodného výluhu průmyslových odpadních materiálů

Předúprava vzorku POM

Vzorky sypkých průmyslových odpadů není nutné drtit, je-li zrnitost materiálu do 10 mm. Jakékoli způsoby mletí vzorku jsou nepřijatelné. V případě vzorku s částicemi většími než 4 mm se celý laboratorní vzorek proseje sítem. Pokud je nutné vzorek sušit, teplota sušícího vzduchu nesmí přesáhnout 40 °C.³⁰

U analytického vzorku se stanoví podíl sušiny při teplotě 105 ± 5 °C v souladu s ČSN ISO 11465.

Vodný výluh

Stanovený poměr 1:10 se docílí odvážením 100 ± 1 g sušiny (stanovení při teplotě 105 °C) původního nebo předupraveného vzorku do láhve přelitím 1000 ml loužící kapaliny. Láhev se otáčí kolem vodorovné osy, aby testovaná suspenze byla dobře promíchána. Způsob míchání musí být dodržen k zabezpečení reprodukovatelnosti výsledků. Vyluhování se provádí plynulým otáčením lahve způsobem „hlava – pata“ rychlostí 5 – 10 otáček za minutu po dobu 24 hodin $\pm 0,5$ hodiny na překlopném laboratorním míchadle REAX 20. Podmínky vyluhování jsou definovány teplotou 20 ± 2 °C, a oddělením filtrací. Pro oddělení kapalné a tuhé fáze se použijí papírové filtry se střední velikostí pórů 5 μ m určené pro ekotoxikologické testy.^{20,30}

3.7.2 Příprava vodného výluhu kompozitů obsahujících odpady

Předúprava vzorku kompozitu

Tvar a velikost zkušebních těles je volen na základě použitého materiálu a dle ostatních technických podmínek. Těleso musí být definováno geometricky (krychle, kvádr, válec apod.). U vzorků kompozitů se změří a vypočítá povrch tělesa, od této hodnoty je pak odvozena příprava vodného výluhu.

Vodný výluh

Stanovený poměr 1:5 se docílí tak, že se 200 cm² povrchu zkušebního tělesa přelije 1000 ml loužící kapaliny (podle změřeného povrchu se přidává nebo ubírá loužící kapaliny). Podmínky vyluhování jsou definovány teplotou 20 ± 2°C, 24 hodinami styku obou fází a oddělením filtrací. Pro testy ekotoxicity přes papírové filtry střední velikosti pórů 5 μm.²⁰

3.8 Nové směry v ekotoxikologickém testování

Ekotoxikologické testování se momentálně v České republice hodnotí výhradně pomocí výsledků s vodnými výluhy odpadů, tak jak vyplývá ze stávající legislativy.^{9, 19}

Z navrhované baterie testů by měly být vyloučeny testy s rybami a test s hořčicí. Tyto dva testy bývají často kritizovány. Jak uvádějí autoři práce u testů s rybami mají ve většině laboratoří provozní, ekonomické a personální problémy, test na semenech hořčice vykazuje nízkou citlivost a rozdílné výsledky při použití odlišných šarží semínek.⁴⁶

Naopak by měly zůstat testy s dafniemi a testy s řasou, přibude test zhášení bioluminiscence bakterií pro vzorky výluhů a kalů. Pro pevné odpady budou doporučeny testy na chvostoskocích, roupicích a semenech suchozemských rostlin^{42, 46}

3.8.1 Kontaktní testy

Kontaktní testy se realizují přímo v pevném vzorku, nejčastějšími bioindikátory pro kontaktní testy jsou žížaly, roupice, půdní mikroorganismy a semena rostlin.⁴⁴

Expozice se u těchto testů toxicity pohybuje v řádu 4-6 týdnů, naproti tomu testy akvatické jsou testy krátkodobé, maximální doba působení v našem případě byla 96 hodin (test na rybách). V akutních akvatických testech není možné zachytit toxicitu látek s pozvolným působením, nebo uvolňováním, látky které jsou nerozpustné ve vodě nebo sorbované na pevné části (PCB, PAU, atd) tedy látky, které se v odpadech běžně vyskytují. Kontaktní testy jsou vhodnější k detekci těchto toxických látek i látek působících při nízkých koncentracích (DDT, benzo(a)pyren, apod.)

Pro zjednodušení byl navržen autory práce⁴⁶ způsob přípravy vzorků odpadů, k testování se nepoužije ředící řada, ale pouze koncentrace 500g/kg vzorku ve standardní zemině. Při této koncentraci již nedochází k nepříznivému vlivu fyzikální struktury odpadu na testovací organismy. V práci je uvedeno, že testování se zúčastnilo 5 nezávislých laboratoří, z jejichž výsledků vyplývá doporučení pěti paralelních opakování pro testovaný vzorek a pěti

opakování pro kontrolu se standardní půdou. Výsledky jejich práce byly hodnoceny statistickými testy shody středních hodnot. Za ekotoxikologicky pozitivní pak autoři považovali vzorek, který vykázal toxické účinky alespoň na jednom z testovacích organismů.

3.8.2 Mikrobiotesty

Dalším druhem testů jsou mikrobiotesty. Zvýšená potřeba testovat stále nové chemické látky a více vzorků životního prostředí vedla k následujícím trendům ve vývoji biotestů:

- Miniaturizaci
- Zkrácení doby inkubace
- Zlevnění biotestů
- Zapojení biotestů reprezentující různé trofické úrovně v ekosystému
- Využití nových vědeckých poznatků (např. řízení produkce klidových stádií, uchování řasových kultur)

Testovací organismy využívané v mikrobiotestech mohou představovat bakterie, prvoci, řasy, bezobratlí, rybí tkáňové kultury aj. Tyto organismy se dlouhodobě uchovávají v klidových stádiích (bezobratlí), lyofilizovaném stavu (bakterie) nebo imobilizované formě (řasy) a je možné je oživit před vlastním testováním. Mikrobiotest je miniaturizovaný biotest, proto se jako testovací nádoby používají zkumavky, kyvety, mikrotitrační destičky atd. Doba testu je také zkrácená a to na několik hodin až minut namísto dnů.⁴³

Komerčně dostupné testy obsahují v balení veškerý materiál potřebný k provedení testu jako jsou kultivační nádoby, testovací destičky, živné roztoky, standardní látky, dormantní stadia testovacích organismů i návod k použití.⁶⁰

Díky kvalitě cyst produkovaných za přísných podmínek je vyloučena variabilita, která je součástí klasicky provedených testů. Komerčně vyráběné testy tedy disponují vysokou reprodukovatelností spolu s vysokou jednotností testovacího média, které je součástí balení a stejně jako ostatní testovací materiál vyrobený z inertního materiálu zajišťuje jednotnost při expozici organismů.^{60,61}

V letech 1992 až 1993 probíhaly okružní testy s toxikity téměř po celém světě a to s přijatelnými koeficienty variace, porovnání výsledků ukázalo, že konvenční testy, při kterém jsou využívány organismy z chovů, jsou stejně citlivé jako alternativní toxikity a dávají srovnatelné výsledky.^{60,61,62}

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Zkouška inhibice růstu sladkovodních zelených řas

Úvodní test

Do třech Erlenmayerových baněk o objemu 50 ml bylo odměřeno 50 ml neředěného vodného výluhu a do každé z nich bylo vpipetováno vypočítané množství řasové suspenze. Do třech kontrolních baněk, které obsahovaly 50 ml standardního živného roztoku bylo také přidáno vypočtené množství řasové suspenze. Takto připravené baňky byly inkubovány za kontinuálního osvětlení a teplotě 23 ± 2 °C, jednou za 24 hodin byla spočítána hustota řasové suspenze.

Ověřovací test

Při ověřovacím testu byl postup stejný jako při testu úvodním.

Vyhodnocení

Po 72 hodinách byl test ukončen a vypočítána inhibice. Výsledky byly vyhodnoceny probitovou analýzou s použitím počítače a byly vyjádřeny jako procenta inhibice.

4.2 Zkouška inhibice pohyblivosti dafnií

Úvodní test

Do třech kádinek o objemu 100 ml bylo odměřeno po 100 ml neředěného vodného výluhu a nasazeno do každé z nich 10 kusů testovacích organizmů. Do třech kontrolních kádinek, které obsahovaly po 100 ml ředící vody bylo také nasazeno po 10 kusech dafnií. Tyto kádinky byly vystaveny účinkům tmy a světla v dané periodě, při teplotě 20 ± 2 °C po dobu 48 hodin. Vždy po 24 hodinách byl odečten počet imobilizovaných nebo uhynulých jedinců.

Ověřovací test

Do šesti kádinek o objemu 100 ml bylo odměřeno po 100 ml výluhu a do každé kádinky bylo vloženo 10 kusů dafnií. Kontrola byla připravena stejně.

Vyhodnocení

Po 48 hodinách byl test ukončen a vypočítána procentuální imobilizace/úhyn dafnií.

4.3 Stanovení akutní letální toxicity látek pro ryby

Úvodní test

Do dvou kádinek o objemu 2000 ml bylo odměřeno 300 a 500 ml neředěného vodného výluhu a do každé z nich bylo nasazeno 3 a 5 kusů testovaných organismů. Do dvou kontrolních kádinek, které obsahovaly 300 a 500 ml ředící vody bylo nasazeno taktéž 3 a 5 kusů ryb. Kádinky byly vystaveny účinkům tmy a světla v dané periodě, při teplotě 23 ± 1 °C po dobu 96 hodin. Vždy po 24 hodinách byl odečten počet uhynulých jedinců.

Ověřovací test

Do dvou kádinek o objemu 2000 ml bylo odlito po 500 ml vodného výluhu a nasazeno po 5 kusech ryb. Kontrola byla připravena stejně jako u úvodního testu.

Vyhodnocení

Po 96 hodinách byl sečten celkový počet uhynulých jedinců při 24, 48 a 96 hodinách, který byl vyjádřen jako procentuální úhyn.

4.4 Test inhibice růstu kořene hořčice bílé

Úvodní test

Do třech Petriho misek byly vloženy dva filtrační papíry navlhčené 10 ml neředěného vodného výluhu a do každé z nich bylo nasazeno 30 semen hořčice bílé. Stejně byla připravena kontrola, místo vodného výluhu byla použita ředící voda. Misky byly vloženy do inkubátoru při teplotě 20 ± 2 °C a inkubovány ve tmě. Po 72 hodinách byly misky vyndány a změřeny délky všech kořínků.

Ověřovací test

Úvodní a ověřovací test byl připraven stejným způsobem.

Vyhodnocení

Po 72 hodinách byla změřena a vypočtena průměrná délka kořenů ve vzorcích a kontrole a vypočtena inhibice/stimulace růstu kořene oproti kontrole, byla vyjádřena procentuálně.

4.5 Test s komerční sadou Daphtoxkit FTM

Test byl zakoupen od firmy MicroBioTests Inc. z Belgie¹⁷, standardní balení tohoto testu obsahovalo čtyři vialky s roztoky pro přípravu standardní vody, jednu vialku s epifií dafnií a jednu se sušenou řasou, která slouží jako krmivo.

Tento test byl poprvé proveden se základní látkou (dichroman draselný) a tím porovnán s klasicky prováděným testem dle ČSN EN ISO 6341¹⁶, který využívá jako testovací organismus dafnie z vlastního chovu. Test Daphtoxkit FTM splnil validační kritéria pro klasicky provedený test a hodnota 48 hodinového EC50 pro dichroman draselný byla v rozmezí 0,4 – 1,0 [mg.l-1].

Líhnutí cyst Daphnia magna

Líhnutí cyst bylo zahájeno 3 dny před začátkem provedení testu toxicity. Epifia dafnií byla z vialky vysypána do mikrosítka, následně bylo sítko i s dafniemi promyto normální vodou z kohoutku. Do petriho misky bylo překloupeno sítko a dafnie byly promyty 15 ml standardní vody. Petriho miska byla uzavřena a inkubována při teplotě 20 – 22 °C, při osvětlení 6000 lux po dobu 72 hodin. Z epifií se líhli jedinci dafnií po 72 až 80 hodinách, přibližný počet vylíhnutých dafnií byl 120 kusů.

Příprava standardní čisté vody

Vialky s koncentrovanými solnými roztoky slouží pro přípravu dvou litrů standardní vody. Odměrná láhev o objemu 2 litry byla naplněna přibližně 1 l destilované vody, do které byly postupně vlitly vialky s číslem 1 až 4 s roztoky: NaHCO₃, CaCl₂, MgSO₄, KCl. Odměrná láhev o objemu 2 litry byla doplněna destilovanou vodou po rysku.

Před aerace standardní vody

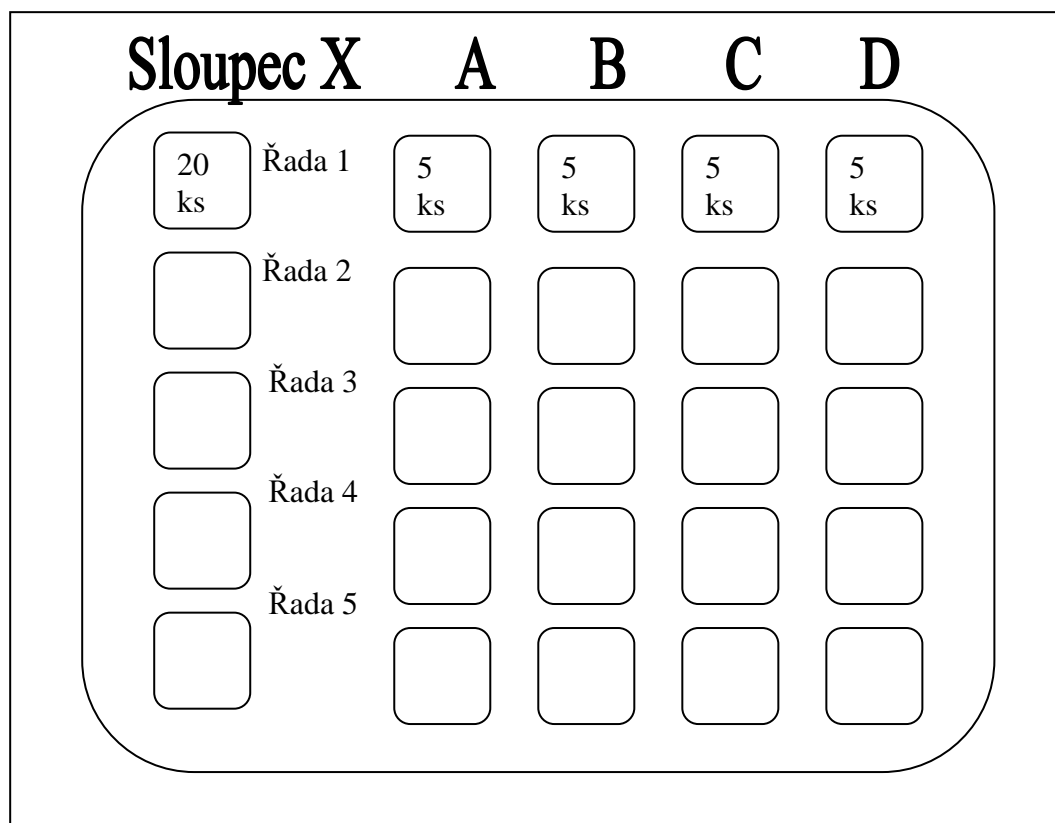
Standardní voda byla provzdušňována po dobu minimálně 15 minut pro její následné použití na líhnutí cyst dafnií i před použitím v testech jako ředící vody.

Předkrmení dafnií

Dafnie z klasického chovu byly krmeny před testem. Krmivo jim poskytovalo energetickou rezervu a tím bylo možno vyloučit mortalitu dafnií z důvodu vyhladovění, které by mohlo ovlivňovat výsledky testu. Dafnie dále nebyly krmeny po celou dobu trvání testu což znamená 48 hodin. Dafnie z **Daphtoxkitu FTM** byly krmeny dle návodu 2 hodiny před testováním a to suspenzí řasy *Spirulina microalgae*.

Naplnění testovací destičky

Každá testovací destička byla rozdělena na sloupce A, B, C, D a sloupec X, který sloužil jako proplachovací místo a k přemístění dafnií do testované látky, aniž by došlo ke kontaminaci testovacích organismů. Řady v destičce byly označeny číslem 1,2,3,4,5 pro testované látky. Do řady 1 až 3 byl napipetován vodný výluh vzorku a to po 10 ml do každého místa v destičce. Do řad 4 a 5 byla napipetována standardní voda po 10 ml do každého testovacího místa, která sloužila jako kontrola. Do sloupce X bylo přeneseno 20 kusů dafnií, ty byly dále přepipetovány po 5 kusech do každého místa ve sloupcích A až D.



Obrázek č. 4: testovací destička pro test Daphtoxkit F™

Inkubace v destičce

Na povrch testovací destičky byl položen parafilmový proužek a víko, poté byla destička inkubována při teplotě 20 °C po dobu 48 hodin ve tmě.

Vyhodnocení výsledků

Po 48 hodinách byla destička vyjmuta z inkubátoru a byly ověřeny všechny úseky řad A, B, C, D. Byl zaznamenán počet imobilizovaných, uhynulých a živých jedinců. Dafnie se považují za imobilizované nebo uhynulé pokud se u nich neprojeví žádný pohyb během 10 sekund. Z celkového počtu uhynulých dafnií z každé koncentrace bylo vypočítáno procento mortality.¹⁷

4.6 Kontaktní ekotoxikologické testy

Příprava umělé půdy

Umělá půda byla připravena z 10 % vysušené rašeliny, z 20 % kaolinového jílu a 70 % křemenného písku. Rašelina byla přesátá a homogenizovaná přes 2 mm síto, před použitím v testu byla rašelina několikrát zmrazena a rozmrazena, aby byla zbavena organismů a látek, které by mohly test narušit. Kaolinový jíl musel mít obsah kaolinitu nejméně 30 % a křemenný písek musel být složen z 50 % zrn o velikosti 0,05-0,2 mm.

Půda byla připravena dva týdny před začátkem testu, celkový potřebný objem byl spočítán s ohledem na plánovaný počet opakování testu se vzorkem, kontrol, plus další kilogram na ověření pH a vodní kapacity půdy. Půda byla smíchána tak, aby bylo docíleno co největší homogenity.

Stanovení WHC

Stanovení vodní kapacity půdy (WHC) bylo nejprve nutné stanovit sušinu umělé půdy a vzorku. Pro stanovení sušiny bylo do předem zvážených porcelánových kelímků naváženo cca 1 g půdy a vzorku ve třech opakováních pro půdy i vzorek. Kelímky s půdou i se vzorkem byly opět zváženy a vloženy do sušárny při 105 °C do ustálené hmotnosti. Po vychladnutí byly všechny kelímky zváženy a z rozdílů hmotností byla vypočítána sušina půdy i vzorku.^{53,54,55}

Pro stanovení WHC byly použity dvě lahve o objemu 250 ml pro půdu a dvě pro vzorek. Další dvě lahve byly použity jako kontrola. Do těchto lahví byly posazeny nálevky se složeným filtračním papírem. Do dvou nálevek pro půdu bylo naváženo 20 g půdy a do dvou 20 g vzorku, dvě lahve kontroly neobsahovaly ani půdu ani vzorek, pouze filtrační papír v nálevce. Do všech nálevek bylo nalito 100 ml destilované vody, která byla opatrně tyčinkou promíchána s půdou a vzorkem. Nálevky byly poté zadělány alobalem, který překrýval i hrdlo lahve. Při laboratorní teplotě byly takto lahve ponechány zhruba 24 hodin. Po této době byly filtrační papíry ze všech lahví zváženy a výpočtem bylo stanoveno 100% WHC půdy a vzorku.

Dále bylo vypočteno množství vody, kterým se má půda a vzorek obohatit, aby měli 70% ± 5% vlhkost pro test se semeny salátu.

Stanovení a úprava pH půdy

V půdě bylo měřeno pH až po ustálení půdní reakce, ke které dochází po dvou až třídenním odležení půdy po jejím navlhčení. Do tří zkumavek o objemu 50 ml byla přidána půda o objemu 5 ml a zkumavka byla doplněna roztokem KCl na 25 ml. Zkumavky byly třepány 5 minut a následně minimálně 2 hodiny nechány v laboratorní teplotě stát. V takto odstáté suspenzi bylo změřeno pH pomocí elektrody.^{56,57}

Pro test se semeny salátu se pH půdy muselo upravit na hodnotu 6,5 ± 0,5 a to přidávkou CaCO₃. Do množství půdy, která byla potřebná na provedení testu bylo vmícháno 0,5 % váhy

CaCO₃ a množství vody vypočítané ze stanovení WHC, tak aby vlhkost půdy byla mezi 70 ± 5 %. Takto upravená půda se ponechala minimálně 3 dny odležet a poté bylo změřeno pH. Pokud nebylo pH v daném rozmezí pro tento test přidalo se další množství CaCO₃ a postup se opakoval, do té doby než pH nesplnilo dané podmínky pro tento test.

4.7 Test inhibice růstu kořene salátu

Semena salátu se nechala předklíčit 24 až 48 hodin na vrstvě navlhčeného filtračního papíru při laboratorní teplotě, v normálním osvětlení. Pro test byla použita pouze vyklíčená semena s kořínkem menším než 2 mm.

Do pěti umělohmotných misek bylo naváženo vždy po 150 g půdy a 150 g vzorku. Tato směs složená z 50 % vzorku a 50 % půdy byla připravena předem a zhomogenizována. Do každé z pěti misek bylo naváženo 300 g samotné artificiální půdy, tyto misky sloužily jako kontrola. Do každé misky bylo vloženo 15 kusů předklíčených semen, která se vkládají do důlků vytvořených pomocí skleněné tyčinky, kořínkem dolů, kam se lehce přitlačí a dále už nezakrývají. Misky byly poté uzavřeny víčkem a vloženy do inkubátoru s teplotou 24 ± 2 °C bez přístupu světla.

Po 120 ± 2 hodinové inkubaci byla semena změřena s přesností na 1 mm a vypočtena průměrná délka kořene.

Vyhodnocení

Po 120 hodinách byla změřena a vypočtena průměrná délka kořenů ve vzorcích a kontrole a vypočtena inhibice/stimulace růstu kořene oproti kontrole, vyjádřena byla procentuálně.

5. VÝSLEDKY A DISKUSE

5.1. Vzorky

Odpady

Vzorky průmyslových odpadních materiálů (POM) byly odebrány osobou s osvědčením pro odběr odpadů a byly dopraveny do laboratoře v pevně uzavíratelných sáčcích s popisem materiálu, lokality odběru a váhou. Odpadní materiál byl označen číslem. Byly to vzorky popílků z klasického vysokoteplotního způsobu spalování, fluidní, filtrové a ložové popílků, popelovina, škváry, strusky, energosádovce.

Kompozity

Vzorky kompozitů byly vyrobeny v technologické laboratoři. Vzorky kompozitů byly namíchané v poměru odpad (75 % hm.) a cement (25 % hm.) z vybraných odpadních materiálů (z klasických, ložových, filtrových popílků a popeloviny). Ostatní materiály nebyly z ekologického nebo technologického hlediska vhodné k tvorbě testovacích trámečků. Byla vytvořena zkušební tělesa o rozměrech 40 x 40 x 160 mm, která byla uložena 28 dní ve vlhkém prostředí a testována. V návaznosti na to byla vytvořena další tělesa o stejném poměru odpad: cement (75:25) o rozměrech 100 x 100 x 100 mm, která byla testována až po ročním vlhkém a venkovním uložení. Následovalo testování po dvouletém a tříletém uložení ve vlhku a v přirozeném venkovním prostředí.

5.2. Příprava a úprava vzorků

Vzorky POM byly předupraveny přesátím materiálu přes síto s velikostí ok 4 mm a pokud to bylo nutné vysušením materiálu při 40 °C. Dále byla stanovena sušina vzorku při teplotě 105 ± 5 °C. Vodný výluh byl připraven z pevné fáze přepočtené na sušinu navážením 100 ± 1 g vzorku do láhve přelitím 1000 ml destilované vody. Vyluhování bylo prováděno otáčením překlopného laboratorního míchadla REAX 20 rychlostí 5 – 10 otáček za minutu po dobu 24 hodin ± 0,5 hodiny při teplotě 20 ± 2 °C. Poté byl vzorek zfiltrován přes papírové filtry se střední velikostí pórů 5 µm.

Vzorky kompozitů byly definovány geometricky jako kostky s povrchem 600 cm² nebo kvádry s vypočítaným povrchem 288 cm².

Vodný výluh byl připraven přelitím 200 cm² povrchu zkušebních těles 1000 ml destilované vody. Výluh byl promícháván po dobu 24 hodin při teplotě 20 ± 2 °C a následně přefiltrován přes papírové filtry s velikostí pórů 5 μm.

Vodné výluhy POM i kompozitů byly obohaceny solemi dle jednotlivých metodik a to zvláště pro testy na rybách, perloočkách a semenech a zvláště pro test s řasou. Byla připravena i ředící voda a standardní živný roztok dle metodik jednotlivých testů.

5.3. Výsledky ekotoxicity

Tabulky obsahují výsledky pouze ověřovacích testů. Tučně jsou označeny výsledky, které dle Vyhlášky č. 294/2005 Sb. překročily hranici 0% úhynu ryb, 30% inhibici nebo mortalitu dafnií, 30% inhibici nebo stimulaci růstu řasy anebo 30% inhibici nebo stimulaci růstu hořčice bílé. Vzorky jsou rozděleny dle let, v kterých byly testovány jejich ekotoxikologické vlastnosti. Všechny testy proběhly dle popsaných metodik

5.3.1 Výsledky ekotoxicity odpadů

Nejprve byly testovány různé druhy průmyslových odpadních materiálů (škváry, strusky, popílky klasické, fluidní, ložové, filtrové, popely, popelovina, energosádrovec).

Vzorky z roku 2005

**Tabulka č. 4: Popílky z (klasického) vysokoteplotního zpracování
Výsledky ověřovacích testů s neupraveným pH**

Odpadní POM	[%] <i>Akutní toxicita pro rybu</i> (<i>Poecilia reticulata</i>)	[%] <i>Akutní toxicita pro perloočku</i> (<i>Daphnia magna</i>)	[%] <i>Inhibice/stimulace růstu</i> <i>sladkovodní řasy</i> (<i>Scenedesmus subspicatus</i>)*	[%] <i>Inhibice/stimulace růstu</i> <i>hořčice</i> (<i>Sinapis alba</i>)
1	0	5,6	69,6	27,7
2	100	100	80,6	33,0
3	0	6,7	46,7	37,1
4	100	100	94,4	19,2
5	0	0	16,7	-2,7
6	0	100	65,6	-17,3

7	0	4,4	45,3	43,6
---	---	-----	------	------

Tabulka č.5: Popílky z (klasického) vysokoteplotního zpracování
Výsledky ověřovacích testů s **upraveným pH**

Odpadní POM	[%] Akutní toxicita pro rybu (<i>Poecilia reticulata</i>)	[%] Akutní toxicita pro perloočku (<i>Daphnia magna</i>)	[%] Inhibice/stimulace růstu sladkovodní řasy (<i>Scenedesmus subspicatus</i>)*	[%] Inhibice/stimulace růstu hořčice (<i>Sinapis alba</i>)
2	0	3,3	68,1	23,2
4	0	6,7	33,4	1,3
6	0	58,9	35,6	-14,1

(vzorky 1,3,5,7 výsledky pouze s neupraveným pH)

Vzorky z roku 2006

Tabulka č. 6: Popílky z (klasického) vysokoteplotního zpracování a popelovina
Výsledky ověřovacích testů s **neupraveným pH**

Odpadní POM	[%] Akutní toxicita pro rybu (<i>Poecilia reticulata</i>)	[%] Akutní toxicita pro perloočku (<i>Daphnia magna</i>)	[%] Inhibice/stimulace růstu sladkovodní řasy (<i>Scenedesmus subspicatus</i>)*	[%] Inhibice/stimulace růstu hořčice (<i>Sinapis alba</i>)
-------------	----------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------

8	100	100	80,6	33,0
9	0	5,6	69,9	27,7
10	0	6,7	46,8	37,1
11	100	100	94,4	19,2
12	0	4,4	45,3	43,6
13 popelovina	0	2,2	64,5	10,5
14	0	32,2	36,5	10,7
15	50	100	92,0	2,8
16 popelovina	0	100	80,2	-12,4

Tabulka č. 7: Popílky z (klasického) vysokoteplotního zpracování a popelovina
Výsledky ověřovacích testů s **upraveným pH**

<i>Odpadní POM</i>	<i>[%] Akutní toxicita pro rybu (Poecilia reticulata)</i>	<i>[%] Akutní toxicita pro perloočku (Daphnia magna)</i>	<i>[%] Inhibice/stimulace růstu sladkovodní řasy (Scenedesmus subspicatus)*</i>	<i>[%] Inhibice/stimulace růstu hořčice (Sinapis alba)</i>
8	0	3,3	68,1	23,2
11	0	6,7	33,4	1,3
14	0	23,3	34,3	5,7
15	0	16,7	37,4	0,6
16 popelovina	0	98,9	62,6	-13,8

(vzorky 9,10,12,13 výsledky pouze s neupraveným pH)

Tabulka č. 8: Popílky z fluidního zpracování a škváry, strusky, energosádrovec
Výsledky ověřovacích testů s **neupraveným pH**

<i>Odpadní POM</i>	<i>[%] Akutní toxicita pro rybu (Poecilia reticulata)</i>	<i>[%] Akutní toxicita pro perloočku (Daphnia magna)</i>	<i>[%] Inhibice/stimulace růstu sladkovodní řasy (Scenedesmus subspicatus)*</i>	<i>[%] Inhibice/stimulace růstu hořčice (Sinapis alba)</i>
17 filtrový popílek	100	100	98,9	46,7

18 filtrační popílek	0	100	38,8	43,2
19 filtrační popílek	100	100	99,1	52,1
20 filtrační popílek	100	100	99,5	57,5
21 ložový popílek	100	100	96,9	47,6
22 ložový popílek	100	100	98,9	44,0
23 kapalná popílek	100	100	96,9	36,0
24 škvára	0	0	25,9	4,3
25 škvára	0	0	43,9	-30,2
26 struska	10	3,3	34,0	-2,0
27 energosádovec	100	100	96,6	40,4

*Tabulka č. 9: Popílky z fluidního zpracování a škvára, struska, energosádovec
Výsledky ověřovacích testů s upraveným pH*

<i>Odpadní POM</i>	<i>[%] Akutní toxicita pro rybu (Poecilia reticulata)</i>	<i>[%] Akutní toxicita pro perloočku (Daphnia magna)</i>	<i>[%] Inhibice/stimulace růstu sladkovodní řasy (Scenedesmus subspicatus)*</i>	<i>[%] Inhibice/stimulace růstu hořčice (Sinapis alba)</i>
17 filtrační popílek	30	100	33,5	50,0
19 filtrační popílek	0	67,8	66,9	31,3
20 filtrační popílek	0	100	54,9	57,0
21 ložový popílek	30	100	81,8	60,4
22 ložový popílek	10	35,6	-7,9	42,1
23 kapalná popílek	0	15,6	45,9	41,2
24 škvára	0	0	24,3	-2,0
26 struska	0	0	48,7	20,4
27 energosádovec	0	100	60,4	54,0

(vzorky 18 a 25 výsledky pouze s neupraveným pH)

Vzorky z roku 2007

**Tabulka č. 10 : Popílky z (klasického) vysokoteplotního zpracování a popelovina
Výsledky ověřovacích testů s *neupraveným pH***

<i>Odpadní POM</i>	<i>[%]</i> <i>Akutní toxicita pro</i> <i>rybu</i> <i>(Poecilia reticulata)</i>	<i>[%]</i> <i>Akutní toxicita pro</i> <i>perloočku</i> <i>(Daphnia magna)</i>	<i>[%]</i> <i>Inhibice/stimulace</i> <i>růstu</i> <i>sladkovodní řasy</i> <i>(Scenedesmus</i> <i>subspicatus)*</i>	<i>[%]</i> <i>Inhibice/stimulace</i> <i>růstu</i> <i>hořčice</i> <i>(Sinapis alba)</i>
28	100	100	96,4	61,0
29	0	3,3	6,9	17,6
30	0	3,3	29,4	20,6
31	0	3,3	23,8	18,0
32	0	72,2	75,5	-0,4
33 popelovina	0	10,0	72,2	19,9

**Tabulka č. 11 : Škvára, energosádrovec a popílky z fluidního zpracování
Výsledky ověřovacích testů s *neupraveným pH***

<i>Odpadní POM</i>	<i>[%]</i> <i>Akutní toxicita pro</i> <i>rybu</i> <i>(Poecilia reticulata)</i>	<i>[%]</i> <i>Akutní toxicita pro</i> <i>perloočku</i> <i>(Daphnia magna)</i>	<i>[%]</i> <i>Inhibice/stimulace</i> <i>růstu</i> <i>sladkovodní řasy</i> <i>(Scenedesmus</i>	<i>[%]</i> <i>Inhibice/stimulace</i> <i>růstu</i> <i>hořčice</i>
--------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------

			<i>subspicatus</i> *)	<i>(Sinapis alba)</i>
34 škvára	0	2,2	58,0	-9,9
35 energosádrovec	0	3,3	51,1	42,5
36 fluidní popílek	0	0	24,2	20,5
37 fluidní popílek	0	0	46,9	-0,3
38 fluidní popílek	0	0	47,8	-1,2
39 ložový popílek	0	0	56,7	13,5
40 ložový popílek	0	3,3	7,2	18,5

5.3.2 Výsledky ekotoxicity kompozitů obsahujících odpad

Byla testována ekotoxicita kompozitů s obsahem POM. Vzorky byly připraveny nejprve ve formě kostek definovaných velikostí všech stran 100 x 100 x 100 mm. V tabulce č. 11 jsou výsledky z testování samotných odpadních materiálů, které byly následně použity pro výrobu kompozitů. Tyto odpady byly vybrány na základě jejich fyzikálně-chemických a technologických vlastností. Tabulka č. 12 obsahuje výsledky z testování kompozitů s obsahem odpadu po 28 dnech vlhkého uložení, následovalo uložení těchto kompozitů na delší dobu do vlhkého a venkovního uložení, tyto kompozity byly vždy po roce testovány.

**Tabulka č. 12 : testování průmyslových odpadních materiálů
Výsledky ověřovacích testů s *neupraveným pH***

<i>Odpadní POM</i>	<i>[%]</i> <i>Akutní toxicita pro</i> <i>rybu</i> <i>(Poecilia reticulata)</i>	<i>[%]</i> <i>Akutní toxicita pro</i> <i>perloočku</i> <i>(Daphnia magna)</i>	<i>[%]</i> <i>Inhibice/stimulace</i> <i>růstu</i> <i>sladkovodní řasy</i> <i>(Scenedesmus</i> <i>subspicatus)*)</i>	<i>[%]</i> <i>Inhibice/stimulace</i> <i>růstu</i> <i>hořčice</i> <i>(Sinapis alba)</i>
1 Klasický popílek	0	0	16,7	-2,7
2 Klasický popílek	100	100	94,4	19,2
3 Klasický popílek	0	32,2	36,5	10,7
4 Klasický popílek	50	100	92,0	2,8
5 Popelovina	0	2,2	64,5	10,5
6 Filtrový popílek	100	100	98,9	46,7
7 Filtrový popílek	100	100	99,1	52,1
8 Filtrový popílek	100	100	96,9	36,0

9 Ložový popílek	100	100	96,9	47,6
10 Ložový popílek	100	100	98,9	44

**Tabulka č. 13 : testování průmyslových odpadních materiálů
Výsledky ověřovacích testů s *upraveným pH***

<i>Odpadní POM</i>	<i>[%] Akutní toxicita pro rybu (Poecilia reticulata)</i>	<i>[%] Akutní toxicita pro perloočku (Daphnia magna)</i>	<i>[%] Inhibice/stimulace růstu sladkovodní řasy (Scenedesmus subspicatus)*</i>	<i>[%] Inhibice/stimulace růstu hořčice (Sinapis alba)</i>
1 Klasický popílek	0	0	16,7	-2,7
2 Klasický popílek	0	6,7	33,4	1,3
3 Klasický popílek	0	23,3	34,3	5,7
4 Klasický popílek	0	16,7	37,4	0,6
5 Popelovina	0	2,2	64,5	10,5
6 Filtrový popílek	30	100	33,5	50
7 Filtrový popílek	0	67,8	66,9	31,3
8 Filtrový popílek	0	15,6	45,9	41,2
9 Ložový popílek	30	100	81,8	60,4
10 Ložový popílek	10	35,6	-7,9	42,1

Tabulka č. 14 : 28 dnů vlhké uložení

Výsledky jsou uvedeny pouze s pH neupraveným vodným výluhem, vodný výluh nebylo potřeba upravovat (pH se pohybovalo v rozmezí 7,8±0,2)

<i>Kompozit + POM</i>	<i>[%] Akutní toxicita pro rybu (Poecilia reticulata)</i>	<i>[%] Akutní toxicita pro perloočku (Daphnia magna)</i>	<i>[%] Inhibice/stimulace růstu sladkovodní řasy (Scenedesmus subspicatus)*</i>	<i>[%] Inhibice/stimulace růstu hořčice (Sinapis alba)</i>
1 Klasický popílek	0	3,3	-0,8	17,6
2 Klasický popílek	0	3,3	6,5	20,6
3 Klasický popílek	0	3,3	6,2	18,0
4 Klasický popílek	0	0	6,8	21,6
5 Popelovina	0	10	12,2	19,9
6 Filtrový popílek	0	0	14,0	20,5
7 Filtrový popílek	0	0	24,9	-0,3
8 Filtrový popílek	0	0	1,3	-1,2
9 Ložový popílek	0	0	43,5	13,5
10 Ložový popílek	0	3,3	-0,8	18,5

Tabulka č. 15 : venkovní uložení – Irok

Výsledky jsou uvedeny pouze s pH neupraveným vodným výluhem, vodný výluh nebylo potřeba upravovat (pH se pohybovalo v rozmezí 7,8±0,2)

<i>Kompozit + POM</i>	<i>[%] Akutní toxicita pro rybu (Poecilia reticulata)</i>	<i>[%] Akutní toxicita pro perloočku (Daphnia magna)</i>	<i>[%] Inhibice/stimulace růstu sladkovodní řasy (Scenedesmus subspicatus)*</i>	<i>[%] Inhibice/stimulace růstu hořčice (Sinapis alba)</i>
1 Klasický popílek	0	0	1,3	0
2 Klasický popílek	0	0	0	-4,7
3 Klasický popílek	0	0	-1,1	-8,6
4 Klasický popílek	0	0	-0,8	-18,1
5 Popelovina	0	0	6,1	-34,6
6 Filtrový popílek	0	0	1,3	-0,4
7 Filtrový popílek	0	0	-4,2	0
8 Filtrový popílek	0	0	-3,9	-12,0
9 Ložový popílek	0	0	1,3	-10,8
10 Ložový popílek	0	0	3,9	-11,5

Tabulka č. 16 : uložení vlhké – 1 rok

Výsledky jsou uvedeny pouze s pH neupraveným vodným výluhem, vodný výluh nebylo potřeba upravovat (pH se pohybovalo v rozmezí 7,8±0,2)

<i>Kompozit + POM</i>	<i>[%] Akutní toxicita pro rybu (Poecilia reticulata)</i>	<i>[%] Akutní toxicita pro perloočku (Daphnia magna)</i>	<i>[%] Inhibice/stimulace růstu sladkovodní řasy (Scenedesmus subspicatus)*</i>	<i>[%] Inhibice/stimulace růstu hořčice (Sinapis alba)</i>
1 Klasický popílek	0	5	0,4	-24,5
2 Klasický popílek	0	0	0,8	-36,7
3 Klasický popílek	0	0	7,3	-14,0
4 Klasický popílek	0	0	-3,5	-43,0
5 Popelovina	0	0	-0,9	-65,7
6 Filtrový popílek	0	0	3,5	17,4
7 Filtrový popílek	0	0	-4,1	-49,6
8 Filtrový popílek	0	5	-0,7	5,8
9 Ložový popílek	0	0	5,8	-23,0
10 Ložový popílek	0	5	1,0	-31,2

Tabulka č. 17: venkovní uložení – 2 roky
Výsledky ověřovacích testů s neupraveným pH

<i>Kompozit + POM</i>	<i>[%]</i> <i>Akutní toxicita pro</i> <i>rybu</i> <i>(Poecilia reticulata)</i>	<i>[%]</i> <i>Akutní toxicita pro</i> <i>perloočku</i> <i>(Daphnia magna)</i>	<i>[%]</i> <i>Inhibice/stimulace</i> <i>růstu</i> <i>sladkovodní řasy</i> <i>(Scenedesmus</i> <i>subspicatus)*</i>	<i>[%]</i> <i>Inhibice/stimulace</i> <i>růstu</i> <i>hořčice</i> <i>(Sinapis alba)</i>
1 Klasický popílek	0	0	-6,4	1,6
2 Klasický popílek	0	0	7,6	24,3
3 Klasický popílek	0	0	-0,7	4,7
4 Klasický popílek	0	5	4,6	9,7
5 Popelovina	0	0	-4,5	-8,7
6 Filtrový popílek	0	5	-0,2	4,9
7 Filtrový popílek	0	0	-4	25,5
8 Filtrový popílek	0	0	-10	39,6
9 Ložový popílek	0	0	-2	21,4
10 Ložový popílek	0	5	-4,7	-1,7

Tabulka č. 18: venkovní uložení – 2 roky
Výsledky ověřovacích testů s upraveným pH

<i>Kompozit + POM</i>	<i>[%]</i> <i>Akutní toxicita pro</i> <i>rybu</i> <i>(Poecilia reticulata)</i>	<i>[%]</i> <i>Akutní toxicita pro</i> <i>perloočku</i> <i>(Daphnia magna)</i>	<i>[%]</i> <i>Inhibice/stimulace</i> <i>růstu</i> <i>sladkovodní řasy</i> <i>(Scenedesmus</i> <i>subspicatus)*</i>	<i>[%]</i> <i>Inhibice/stimulace</i> <i>růstu</i> <i>hořčice</i> <i>(Sinapis alba)</i>
1 Klasický popílek	0	0	-3,7	-6
2 Klasický popílek	0	5	-1,4	9,9
3 Klasický popílek	0	0	-3,2	-6,3
4 Klasický popílek	0	5	3,5	18,6
5 Popelovina	0	5	-12,5	-11,6
6 Filtrový popílek	0	0	-7	-0,2
7 Filtrový popílek	0	0	-2,4	14,6
8 Filtrový popílek	0	0	-12,2	37,7
9 Ložový popílek	0	0	1,1	20,4
10 Ložový popílek	0	0	-1,8	-5,1

Tabulka č. 19: uložení vlhké – 2 roky
Výsledky ověřovacích testů s neupraveným pH

<i>Kompozit + POM</i>	<i>[%]</i> <i>Akutní toxicita pro</i> <i>rybu</i> <i>(Poecilia reticulata)</i>	<i>[%]</i> <i>Akutní toxicita pro</i> <i>perloočku</i> <i>(Daphnia magna)</i>	<i>[%]</i> <i>Inhibice/stimulace</i> <i>růstu</i> <i>sladkovodní řasy</i> <i>(Scenedesmus</i> <i>subspicatus)*</i>	<i>[%]</i> <i>Inhibice/stimulace</i> <i>růstu</i> <i>hořčice</i> <i>(Sinapis alba)</i>
1 Klasický popílek	0	0	-12,1	-17,3
2 Klasický popílek	0	0	-6,7	-11,3
3 Klasický popílek	0	0	-5,7	-4,2
4 Klasický popílek	0	5	-8	5,1
5 Popelovina	0	0	0,8	9,7
6 Filtrový popílek	0	0	-11,1	-7,1
7 Filtrový popílek	0	0	-0,8	-15,5
8 Filtrový popílek	0	0	-12,6	-26,5
9 Ložový popílek	0	0	-6,1	-13,4
10 Ložový popílek	0	5	-19	-18,4

Tabulka č. 20: uložení vlhké – 2 roky
Výsledky ověřovacích testů s upraveným pH

<i>Kompozit + POM</i>	<i>[%]</i> <i>Akutní toxicita pro</i> <i>rybu</i> <i>(Poecilia reticulata)</i>	<i>[%]</i> <i>Akutní toxicita pro</i> <i>perloočku</i> <i>(Daphnia magna)</i>	<i>[%]</i> <i>Inhibice/stimulace</i> <i>růstu</i> <i>sladkovodní řasy</i> <i>(Scenedesmus</i> <i>subspicatus)*</i>	<i>[%]</i> <i>Inhibice/stimulace</i> <i>růstu</i> <i>hořčice</i> <i>(Sinapis alba)</i>
1 Klasický popílek	0	0	-9,1	0,5
2 Klasický popílek	0	0	-9,9	4,2
3 Klasický popílek	0	0	-4,8	-11,5
4 Klasický popílek	0	0	-3,4	7
5 Popelovina	0	0	0,8	9,7
6 Filtrový popílek	0	0	-11,1	-7,1
7 Filtrový popílek	0	0	-3,2	-14,2
8 Filtrový popílek	0	0	-16,6	-6
9 Ložový popílek	0	0	-6,1	-13,4
10 Ložový popílek	0	5	-8,2	1,3

Tabulka č. 21: venkovní uložení– 3 roky
 Výsledky ověřovacích testů s **neupraveným pH**

<i>Kompozit + POM</i>	<i>[%] Akutní toxicita pro rybu (Poecilia reticulata)</i>	<i>[%] Akutní toxicita pro perloočku (Daphnia magna)</i>	<i>[%] Inhibice/stimulace růstu sladkovodní řasy (Scenedesmus subspicatus)*</i>	<i>[%] Inhibice/stimulace růstu hořčice (Sinapis alba)</i>
1 Klasický popílek	0	0	13,9	7,5
2 Klasický popílek	0	15	-1,2	25,3
3 Klasický popílek	0	0	-8,3	20,6
4 Klasický popílek	0	0	-4,8	10,7
5 Popelovina	0	0	-11,0	27,4
6 Filtrový popílek	0	0	-17,5	-4,1
7 Filtrový popílek	0	10	-17,2	9,2
9 Ložový popílek	0	0	-25,5	20,3
10 Ložový popílek	0	0	-18,6	12,6

Tabulka č. 22: venkovní uložení– 3 roky
 Výsledky ověřovacích testů s **upraveným pH**

<i>Kompozit + POM</i>	<i>[%] Akutní toxicita pro rybu (Poecilia reticulata)</i>	<i>[%] Akutní toxicita pro perloočku (Daphnia magna)</i>	<i>[%] Inhibice/stimulace růstu sladkovodní řasy (Scenedesmus subspicatus)*</i>	<i>[%] Inhibice/stimulace růstu hořčice (Sinapis alba)</i>
1 Klasický popílek	0	0	15,3	13,8
2 Klasický popílek	0	5	-6,0	24,1
3 Klasický popílek	0	0	-8,3	20,6
4 Klasický popílek	0	0	-8,1	16,9
5 Popelovina	0	0	-6,4	26,9
6 Filtrový popílek	0	0	-24,5	9,9
7 Filtrový popílek	0	0	-22,7	10,9
9 Ložový popílek	0	0	-5,0	23,3
10 Ložový popílek	0	0	-18,6	12,6

Tabulka č. 23: uložení vlhké – 3 roky
Výsledky ověřovacích testů s neupraveným pH

<i>Kompozit + POM</i>	<i>[%]</i> <i>Akutní toxicita pro</i> <i>rybu</i> <i>(Poecilia reticulata)</i>	<i>[%]</i> <i>Akutní toxicita pro</i> <i>perloočku</i> <i>(Daphnia magna)</i>	<i>[%]</i> <i>Inhibice/stimulace</i> <i>růstu</i> <i>sladkovodní řasy</i> <i>(Scenedesmus</i> <i>subspicatus)*</i>	<i>[%]</i> <i>Inhibice/stimulace</i> <i>růstu</i> <i>hořčice</i> <i>(Sinapis alba)</i>
1 Klasický popílek	0	0	-1,2	4,6
2 Klasický popílek	0	20	1,8	27,3
3 Klasický popílek	0	0	2,7	23,3
4 Klasický popílek	0	10	4,3	-2,0
5 Popelovina	0	0	-0,8	22,7
6 Filtrový popílek	0	0	9,5	16,4
7 Filtrový popílek	0	15	0,9	8,3
8 Filtrový popílek	0	5	-4,5	14,7
9 Ložový popílek	0	5	-7,5	-3,4
10 Ložový popílek	0	0	-5,1	1,2

Tabulka č. 24: uložení vlhké – 3 roky
Výsledky ověřovacích testů s upraveným pH

<i>Kompozit + POM</i>	<i>[%]</i> <i>Akutní toxicita pro</i> <i>rybu</i> <i>(Poecilia reticulata)</i>	<i>[%]</i> <i>Akutní toxicita pro</i> <i>perloočku</i> <i>(Daphnia magna)</i>	<i>[%]</i> <i>Inhibice/stimulace</i> <i>růstu</i> <i>sladkovodní řasy</i> <i>(Scenedesmus</i> <i>subspicatus)*</i>	<i>[%]</i> <i>Inhibice/stimulace</i> <i>růstu</i> <i>hořčice</i> <i>(Sinapis alba)</i>
1 Klasický popílek	0	5	-2,9	10,8
2 Klasický popílek	0	10	6,1	33,3
3 Klasický popílek	0	0	2,7	23,3
4 Klasický popílek	0	5	5,6	15,0
5 Popelovina	0	0	-3,4	13,4
6 Filtrový popílek	0	0	9,5	16,4
7 Filtrový popílek	0	15	0,9	8,3
8 Filtrový popílek	0	5	-4,5	14,7
9 Ložový popílek	0	5	-7,5	-3,4
10 Ložový popílek	0	0	-2,2	2,2

**Scenedesmus subspicatus = Desmodesmus subspicatus*

5.3.3 Výsledky kontaktních testů ekotoxicity

Byly testovány odpady a kompozity, které byly předupraveny rozdrčením a prosátím přes síto s velikostí ok 10 mm.

Pro porovnání byly vybrány dva testy s vyššími rostlinami, inhibiční test na růst kořene hořčice a inhibiční test růstu kořene salátu. Test s hořčicí je klasický test, který je používán pro určení toxicity ve vodním prostředí, zatímco u kontaktního testu se salátem se semínka salátu vkládají do umělé půdy smíchané se pevným vzorkem. Nebylo nutné připravovat vodný výluh.

Tabulka č. 25: porovnání klasického a kontaktního testu odpadů

1. Klasický test Odpad	[%] <i>Inhibice/stimulace růstu kořene hořčice bílé (Sinapis alba)</i>
1 Klasický popílek	-2,7
2 Klasický popílek	19,2
4 Klasický popílek	2,8
5 Popelovina	10,5
7 Filtrový popílek	52,1
8 Filtrový popílek	36,0
9 Ložový popílek	47,6
10 Ložový popílek	44,0

2. Kontaktní test Odpad	[%] <i>Inhibice/stimulace růstu kořene salátu (Lactuca sativa)</i>
1 Klasický popílek	29,3
2 Klasický popílek	56,8
4 Klasický popílek	47,4
5 Popelovina	21,3
7 Filtrový popílek	100
8 Filtrový popílek	100
9 Ložový popílek	100
10 Ložový popílek	100

Test byl proveden pouze s osmi dostupnými popílkami, klasický popílek s číslem 3 a filtrový popílek s číslem 6 již nebyly k dispozici k dalšímu testování.

Tabulka č. 26: porovnání klasického a kontaktního testu u kompozitů

1. Klasický test Kompozit+odpad (rozdrčená kostka)	[%] <i>Inhibice/stimulace růstu kořene hořčice bílé (Sinapis alba)</i>
---------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------

2. Kontaktní test Kompozit+odpad	[%] <i>Inhibice/stimulace růstu kořene salátu</i>
------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------

1 Klasický popílek	28,3
2 Klasický popílek	16,9
4 Klasický popílek	3,1
5 Popelovina	8,8

(rozdrcená kostka)	(<i>Lactuca sativa</i>)
1 Klasický popílek	42,6
2 Klasický popílek	58,9
4 Klasický popílek	42,6
5 Popelovina	43,7

Z původně připravených kompozitů byly k dispozici ke kontaktnímu testování testů pouze kompozity s číslem 1, 2, 4 obsahující klasický popílek a číslo 5 obsahující popelovinu.

6. ZÁVĚR

Tato práce byla zaměřena na testování ekotoxicity u různých druhů odpadů z průmyslových výroby a také kompozitů s přesně definovaným obsahem těchto odpadů. Vzorky byly testovány jak klasickými testy ekotoxicity obsahujícími testy na rybách, řasách, hořčici a dafniích, tak i testem kontaktním na semenech salátu. Došlo ke srovnání testu klasického se semeny hořčice bílé a testu kontaktního se semeny salátu na vybraných odpadech a kompozitech.

Ostatní kontaktní testy popsané v této práci nebyly realizovány na reálných vzorcích z důvodu nedostatku původních vzorků odpadů a kompozitů, byly v laboratoři zavedeny a vyzkoušeny pouze na standardní látce.

Nejprve byla potvrzena toxicita použitých průmyslových odpadních materiálů, která byla rozdílná pro různé druhy těchto odpadů, závislá hlavně na způsobu vzniku odpadů v jednotlivých průmyslových odvětvích.

K výrobě kompozitů byly vybrány odpady na základě výsledků zkoušek chemických, fyzikálních, ekotoxikologických a také technologických. U kompozitů došlo ke snížení až vymizení toxicity v závislosti na době a místě uložení vzorků.

Výsledky provedeného srovnávacího testu ukazují, že u klasického testu pro vzorky 1, 2, 4 a 5 nebyla prokázána toxicita, u kontaktního testu pro vzorky 2 a 4 toxicita prokázána byla. Zbývající vzorky 7, 8, 9 a 10 vykazovaly více než 30% toxicitu pro hořčici v klasickém testu, v kontaktním testu až 100% toxicitu pro semena salátu.

Vůči vodnímu prostředí se tedy jeví polovina testovaných odpadů jako netoxická, ovšem pro půdní prostředí většina těchto vzorků vykazuje vysokou nebo dokonce stoprocentní toxicitu.

Vybrané vzorky kompozitů byly podrobeny klasickému testu s hořčicí, všechny vzorky 1, 2, 4 a 5 byly negativní vůči vodnímu prostředí. Zatímco kontaktním testem byla prokázána u všech testovaných kompozitů toxicita vůči půdnímu prostředí.

Test na hořčici se jeví jako nedostačující, při testování odpadů i kompozitů přinášel velmi rozdílné výsledky, které neměli velkou vypovídací hodnotu. Pro další testování kompozitů by měl být použit kontaktní test se semeny salátu, které se pěstují ve standardizované půdě, do které je přidán testovaný vzorek. Tento test by měl být vhodnější pro výzkum hodnotící kompozity obsahující odpady a jejich vliv na životní prostředí, pokud je očekáváno pozdějšího použití daného kompozitu v reálném půdním prostředí.

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

1. Ledererová, J., Průdková, Ž., Suchardová, M.: 2007. Postup certifikace výrobků na bázi odpadních materiálů, In *Recycling, Brno 2007*, s. 78-86. ISBN 978-80-214-3381-6.
2. Ledererová, J., Tichá, J., Ayoubi, K., Chromková, I., Průdková, Ž.: Ekologická kritéria pro použití anorganických průmyslových odpadních materiálů ve stavebnictví. In *Recycling, Brno 2007*, s. 42-45. ISBN 978-80-214-3381-6.
3. Ledererová, J., Chromková, I., Vyvážil, M.: Možnosti zpracování odpadních materiálů jako druhotných surovin ve stavebnictví a příbuzných oblastech z pohledu technologické vhodnosti. In *Recycling, Brno 2007*, s. 72-77. ISBN 978-80-214-3381-6.
4. Mikoláš, J.: *Recyklace průmyslových odpadů*, STNL Ochrana životního prostředí 1988, 04-833-87.
5. Ledererová, J., Suchardová, M., Svoboda, M., Leber, P.: Ekologické stavební hmoty a výrobky. In *Ekologie a nové stavební hmoty a výrobky, Telč 2003*. s. 5-18. ISBN:80-239-1010-8.
6. Mikoláš J., Řezníček B.: Ekologické hodnocení a navrhování procesů - Recyklační a maloodpadové technologie, SNTL Ochrana životního prostředí 1992, 04-602-92
7. Sborník z III Konference VÚSH, Ekologické možnosti využívání druhotných surovin ve stavebnictví a jiných odvětvích. Brno 1998.
8. Kukletová, I., Vítámvás, M., Šabatová, V.: Ekologické vlastnosti popílků. In *Recycling, Brno 2006*. s.101-103. ISBN: 80-214-3142-3
9. Vyhláška č. 376/2001 Sb., MŽP a MZ o hodnocení nebezpečných vlastností odpadů.
10. Kukletová, I., Vítámvás, M.: Sledování vlastností odpadních materiálů za účelem zpracování do stavebních hmot. In *Recycling, Brno 2004*. ISBN 80-214-3142-3.
11. Preslová, J.: Use of ekotoxicity tests in assessment of new construction materials with reference to potential release of toxic and other undesirable substances into the water and soil. In *Toxicity a biodegradability of waste and substances in aquatic environment, VÚRH JU Vodňany 2001*, s. 22-26. ISBN: 80-85887-43-6.
12. Vyhláška č. 307/2002 Sb, o radiační ochraně.
13. Zákon č. 499/2005 o radioaktivitě.

14. Vyhláška MŽP č. 294/2005 Sb. o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č 383/2001 Sb. o podrobnostech nakládání s odpady.
15. ČSN EN ISO 8692 Jakost vod. Zkouška inhibice růstu sladkovodních zelených řas.
16. ČSN ISO 6341 Jakost vod. Zkouška inhibice pohyblivosti *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea). Zkouška akutní toxicity.
17. DAPHTOXKIT FTM. Crustacean Toxicity Screening Test for Freshwater. Standard operational procedure. Manufactured by: MicroBioTests Inc., Belgium.
18. ČSN ISO 7346-2 Jakost vod. Stanovení akutní letální toxicity látek pro ryby. Část 2: Obnovovací metoda.
19. Metodický pokyn odboru odpadů ke stanovení ekotoxicity odpadů. Zpravodaj MŽP, 04/2007
20. Metodické doporučení SZÚ pro hodnocení škodlivých a nežádoucích látek uvolňujících se z vybraných skupin výrobků pro stavby do vody a půdy. Acta hygienica, epidemiologica et microbiologica 3/2001, SZÚ Praha, 12pp., 2001.
21. Vyhláška č. 383/2001 Sb. MŽP a MZ o hodnocení vyluhovatelnosti odpadů.
22. Svobodová, Z., Máchová, J., Beklová, M., Cupáková, Š., Minks, J.: *Ekotoxikologie praktická cvičení část I*. Veterinární a Farmaceutická univerzita, Brno 2000.
23. Máchová, J., Svobodová, Z., Vykusová, B.: *Ekotoxikologické hodnocení výluhů tuhých průmyslových odpadů*. Výzkumný ústav rybářský a hydrobiologický, Vodňany, 1994.
24. Zákon č.185/2001 Sb. o odpadech a o změně některých dalších zákonů
25. Kukletová, I.: Význam ekotoxicity pro hodnocení odpadů. In *Recycling, Brno 2004*.
26. Malá, J.: Vliv solidifikace popílků ze spalování uhlí na toxicitu výluhů. In *Toxicita a biodegradabilita odpadů a látek významných ve vodním prostředí, VÚRH JU Vodňany 2001*. s. 43-48. ISBN: 80-85887-43-6.
27. Javůrková, D., Malá, J.: Toxicita a vyluhovatelnost a vlastnosti materiálů používaných pro solidifikaci. In *Recycling, Brno 2006*, s.130-137. ISBN: 80-214-3142-3.
28. Preslová, J.: Hodnocení zdravotního rizika při využívání odpadů ve stavebních materiálech. In *Recycling, Brno 1999*.
29. Preslová J., Zimová, M.: Postupy a zkušenosti při posuzování zdravotní nezávadnosti netradičních stavebních materiálů. In *Recycling, Brno 2000*. s. 51-54. ISBN: 80-214-1557-6
30. Metodický pokyn odboru odpadů k hodnocení vyluhovatelnosti odpadů. Věstník MŽP, ročník XII, částka 12, prosinec 2002.
31. Vyhláška MŽP č. 381/2001 Sb. ze dne 17.října 2001, Katalog odpadů.
32. Zákon č.157/1998 Sb. o chemických látkách a chemických přípravcích a o změně některých dalších zákonů.
33. Tomejšová, J.: *Možnosti využívání odpadních materiálů ve výrobě stavebních hmot a jiných aplikací v ČR*. Databáze Výzkumného ústavu stavebních hmot, a. s.
34. Informační centrum stavebních hmot s využitím odpadů, druhotné suroviny. Dostupné z <<http://waste.fce.vutbr.cz/>>, 16.1.2007
35. <http://www.env.cz>, z 15.12.2006
36. <http://www.recyklace.net/cz>, z 20.11.2006
37. <http://odpady.ihned.cz/>, z 22.1. 2007
38. Metodický pokyn Ministerstva životního prostředí Vzorkování odpadů. Věstník MŽP, ročník XI, částka 5, květen 2001.
39. Kočí, V. a kol.: Předpůprava vzorků pro testy toxicity, Sborník pracovní konference 3. - 4. 2. 2003 Praha, 52-56, Ekotoxikologické biotesty 2. ISBN 80-903203-0-9
40. M.C. Newman: *Ecotoxicology: The History and Present Directions*, , a College of William and Mary, Gloucester Point, VA, USA, Available online 6 August 2008.

41. J. Hofman, Ph.D., R. Vácha, M. Kulovaná.: 2009. Ekotoxikologické hodnocení vytěžených sedimentů a tuhých odpadů a legislativní změny. Aprochem 2009, Odpadové fórum 2009, s.3482-3488
42. V. Matějů, S. Vosáhlová.: Stanovení ekotoxicity, Odpadové fórum 4/2005, s. 18-19.
43. www.recetox.muni.cz/sources/prednasky/marsalek/EB_dalsi_mater/Prehled_mikrobiotest_u.pdf: Maršálek, B.: Mikrobiotesty – druhá generace ekotoxikologických biotestů (cit.1.4.2009)
44. Hofman, J.: RECETOX Masarykova univerzita Brno - Pracovní seminář: Připravované testy ekotoxicity odpadů, Praha, 13/6/2008, Proč půdní biotesty
45. ČSN EN 196-1 Metody zkoušení cementu – stanovení pevnosti
46. M. Kulovaná, V. Kočí, S. Vosáhlová.: 2009. Jak dál hodnocení ekotoxicity odpadů, In Odpadové fórum 2009, s. 3358-3364.
47. Peter M. Chapman: Integrating toxicology and ecology: putting the “eco” into ecotoxicology, Marine Pollution Bulletin, Volume 44, Issue 1, January 2002, Pages 7-15
48. B.-M. Wilkea, F. Riepertb, Christine Kocha and T. Kühnea: Ecotoxicological characterization of hazardous wastes, Ecotoxicology and Environmental Safety, Volume 70, Issue 2, June 2008, Pages 283-293
49. José I. Seco, Constantino Fernández-Pereira and José Vale: A study of the leachate toxicity of metal-containing solid wastes using *Daphnia magna*, Ecotoxicology and Environmental Safety, Volume 56, Issue 3, November 2003, Pages 339-350
50. ISO 11269-1 (1993): Soil quality – Determination of the effects of pollutants on soil flora – Part 1: Method for the measurement of inhibition of root growth.
51. ISO 16387:2004 Soil quality – Effects of pollutants on Enchytraeidae (*Enchytraeus* sp.) – Determination of effects on reproduction and survival.
52. ISO 11267: Soil quality – Inhibition of *Collembola* (*Folsomia candida*) by soil pollutants, 1999
53. ISO 11465 (1993): Soil quality – Determination of dry matter and water content on a mass basis – Gravimetric Method
54. ČSN ISO 11465 (1998): Kvalita půdy – Stanovení hmotnostního podílu sušiny a hmotnostní vlhkosti půdy – Gravimetrická metoda
55. ISO 11268-2 (1998): Soil quality - Effects of pollutants on earthworms (*Eisenia fetida*) - Part 2: Determination of effects on reproduction. International Organization for Standardization. Geneva, Switzerland.
56. ISO 10390 (1994): Soil quality - Determination of pH. International Organization for Standardization. Geneva, Switzerland.
57. ČSN ISO 10390 (1996): Kvalita půdy - Stanovení pH
58. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 2: Effects on Biotic Systems, Test No. 201: Alga, Growth Inhibition Test, 11 July 2006, ISBN: 9789264069923, OECD Code: 979920101E1
59. L. Zálešáková.: Využití testů OECD pro stanovení ekotoxicity odpadů. Bakalářská práce, fakulta chemická, Vysoké učení technické, Brno 2008, s. 58.
60. <http://www.microbiotests.be/> (cit. 15.1.2010)
61. L. Vašulková.: Využití alternativních testů biotoxicity pro stanovení nebezpečnosti stávajících a/nebo potenciálních polutantů. Diplomová práce, fakulta chemická, Vysoké učení technické, Brno 2008.s. 67.
62. M.M.Moreira, Dos Santosand, G.Persoone.: The Use of *Daphnia magna* Neonates hatched from *Ehipippia* for Toxicity Testing. In: New Microbiotests for Routine Toxicity Screening and Biomonitoring (G. Persoone, C. Janssen and W. De Coen , eds. - Kluwer Academic / Plenum Publishers) 2000, chapter 13, Pages 145-153.

8. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

FPP: fluidní popely a popílky

MŽP: Ministerstvo životního prostředí

MZ: Ministerstvo zemědělství

POM: průmyslový odpadní materiál

SZÚ: Státní zdravotní ústav

VEP: vedlejší energetické produkty

VEZPOM: Výzkum ekologického zpracování průmyslových odpadních materiálů

VÚRH JU: Výzkumný ústav rybářský a hydrobiologický Jihočeské univerzity

VUSTAH: Výzkumný ústav stavebních hmot, a.s.

ČSN: Česká technická norma

EN: Evropská norma

ISO: International Organization for Standardization - Mezinárodní norma

WHC: Water Holding Capacity

MVK: maximální vodní kapacita půdy

OECD: Organization for Economic Cooperation and Development; mezinárodní organizace, která provádí standardizaci

