

Projekt „Výzkum způsobů nakládání s odpady, materiály a vedlejšími produkty hutních a souvisejících provozů“,
CZ.02.1.01/0.0/0.0/17_049/0008426

Vliv vyluhovatelnosti a ekotoxicity strusek na životní prostředí

(VZ1)

Jana Seidlerová^{1,2}, Jiří Pavlovský²

¹Centrum nanotechnologií, CEET, VŠB-TUO, 17. listopadu 2172/15, 708 00 Ostrava-Poruba

²Katedra chemie a fyzikálně-chemických procesů, FMT, VŠB-TUO, 17. listopadu 2172/15, 708 00 Ostrava-Poruba

23.-24.06. 2022, Sepetná



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání


MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Obsah prezentace

- I. Hodnocení odpadů
- II. Studium strusek z vybraných metalurgických procesů
- III. Testy ekotoxicity
- IV. Výsledky testů toxicity na vybraných struskách
- V. Celkové zhodnocení



I. Hodnocení odpadů



<https://www.estav.cz/cz/2836.z>

Odpad

➤ Definice odpadu

Odpad je každá movitá věc, které se osoba zbavuje, má úmysl nebo povinnost se jí zbavit.

➤ Odpadová legislativa - Zákon č. 541/2020 Sb., o odpadech, Vyhláška č. 8/2021 Sb., Vyhláška č. 273/2021 Sb.

➤ Zařazování odpadů - Katalog odpadů

➤ Vzorkování odpadu

➤ Chemická analýza odpadů

- dle odpadové legislativy

- pro výzkumné účely

} analýza pevné fáze i extraktů
stanovení ekotoxicity

➤ Analýza pevné fáze

Extrakce

extrakce pro určení následné nebezpečnosti odpadů

speciace

extrakce pro sledování rizikových prvků v půdách

vodné výluhy

podle předpisu US EPA

staticky

dynamicky

extrakční činidla

diskontinuálně

kontinuálně

postup přípravy extraktu

Sledování rizikových prvků v půdách a zeminách

extrakty v 2 M kyselině dusičné

**pseudototální rozklad
v lučavce královské
za horka**

za laboratorní
teploty

za zvýšené
teploty

As, Be, Cd, Cr, Cu, Co, Ni, Pb, V, Zn, Hg

v zemědělských půdách se dále sledují Cr(III), Ba, Hg, Mo, Sn



Speciace

Příklad postupu speciace - Tessierův

- vyměnitelné ionty
- formy vázané na uhličitany
- formy vázané na oxidy manganu
- formy vázané na organickou hmotu
- formy vázané na amorfní oxidy železa
- formy vázané na krystalické oxidy železa
- formy vázané v matrici

Modifikace postupů

- vyměnitelné a snadno extrahovatelné formy
- formy vázané na organické látky
- formy vázané v matrici

Nebezpečné odpady

VYHLÁŠKA O HODNOCENÍ NEBEZPEČNÝCH VLASTNOSTÍ ODPADŮ č. 94/2016 Sb.

- odpad se hodnotí jako odpad nebezpečný, jestliže je překročeno alespoň jedno z kritérií pro uvedené nebezpečné vlastnosti odpadů
- **NEBEZPEČNÝ ODPAD** = odpad vykazující jednu nebo více nebezpečných vlastností
- **15 nebezpečných vlastností odpadů**
 - výbušnost
 - oxidační schopnost
 - hořlavost
 - dráždivost – dráždivé pro kůži a pro oči
 - toxicita pro specifické cílové orgány/toxicita při vdechnutí
 - akutní toxicita
 - karcinogenita
 - žíravost
 - Infekčnost
 - teratogenita – toxicita pro reprodukci
 - mutagenita
 - uvolňování akutně toxického plynu
 - senzibilita
 - **ekotoxicita** (HP 14 Ekotoxický)
 - schopnost vykazovat při nakládání s ním některou z výše uvedených nebezpečných vlastností, kterou v době vzniku neměl

Odpady z metalurgického průmyslu

➤ základní dělení

- skupenský stav
- výrobní cyklus
- materiálový základ

na bázi

železa

silikátů



<https://www.google.cz/search?q=odpich>

Kritéria pro využívání strusky k zasypávání

Nejvýše přípustné koncentrace škodlivin ve výluhu vyzrálé strusky dle Vyhlášky č. 273/2021 Sb.

Ukazatel	Limitní hodnota v mg/L
Mo	0,5
Pb	0,05
Sb	0,07
Se	0,1
V	0,3
Zn	0,6

Ukazatel	Limitní hodnota v mg/L
pH	9-11
Chloridy	700
Fluoridy	6
Sírany	1000
As	0,03
Ba	3
Cd	0,005
Cr, celkový	0,2
Cu	1
Hg	0,0008
Mn	0,3
Na	400
Ni	0,03

Skládkování odpadů

- skládkování odpadů - nevyužité strusky končí na skládkách
- za skládkování se platí poplatky (Zákon č. 541/2020 Sb., o odpadech, Vyhláška č. 8/2021 Sb.)
- Vyhláška o Katalogu odpadů a posuzování vlastností odpadů (Katalog odpadů):
 - využitelné odpady - 800 Kč/t,
 - nebezpečné odpady - 2000 Kč/t,
- od roku 2030 nebude možné některé odpady ukládat na skládky
- působením vody dochází k uvolňování toxických látek (např. těžkých kovů - As, Ba, Cu, Pb, Zn a Cd) do životního prostředí, nutno sledovat (chemické analýzy vodných výluhů, XRFS pevných vzorků, ekotesty, Cr(VI))



Halda Ema (eprogram.cz)

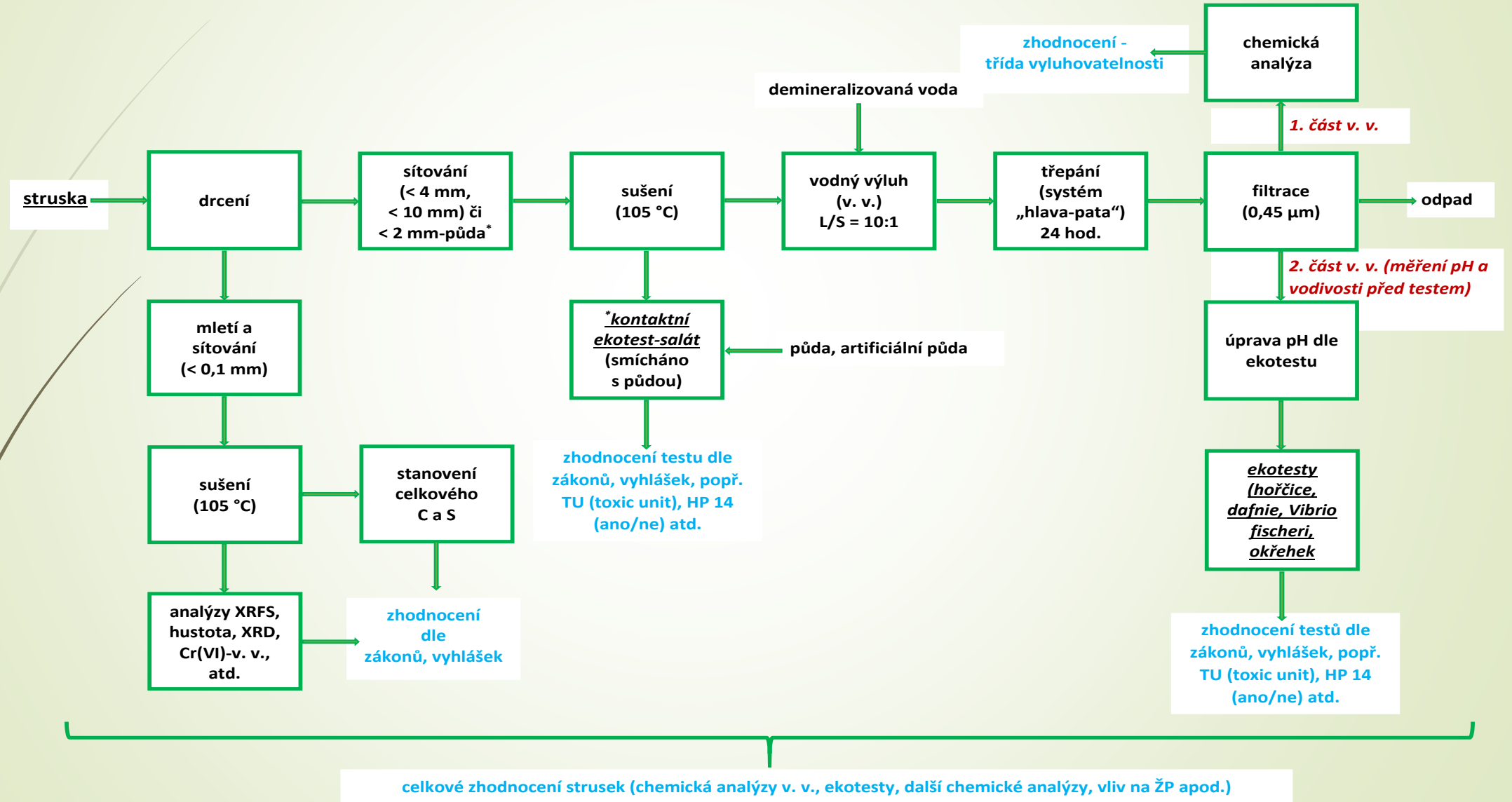
II. Studium strusek z vybraných metalurgických procesů



Seznam studovaných strusek

Typ strusky	Popis strusky	Označení vzorku
Vysokopecní struska negranulovaná	netříděná, 10 dnů stará, čerstvá	BFS2
	netříděná, krystalická, cca jeden rok stará, skládkovaná na haldě	BFS3
Vysokopecní struska granulovaná	čistá, odebrána pod vagónem, po granulaci, ještě vlhká a teplá	BSF1
	stáří cca rok	BFS4
Ocelárenská	frakce 0-8 mm po magnetické separaci, čerstvá, skládkovaná ve struskové hale	FS1
Pánvová	bez magnetické separace, stáří cca 20 dnů, místo klopení koliby, skládkovaná na pánvovém struskovém poli	LS1
	struska určená pro aglomeraci	LS2
	po separaci – odpad, stará	LS3 (B)
	bez magnetické separace, čerstvá	LS4 (A)

Schéma přípravy vzorků strusek



Chemické analýzy v.v. strusek

vzorky	BFS1	BFS2	BFS3	BFS4	FS1	LS1	LS2/LS2*	LS3/LS3*
parametry	mg/l							
NO ₂ ⁻	<u>0,17</u>	0,11	<0,40	<0,40	<0,40	0,06	<0,40/<0,40	<0,40/<0,40
NO ₃ ⁻	0,38	0,57	0,71	<0,40	<u>0,99</u>	0,65	<u>1,04</u> /0,61	0,63/0,38
SO ₄ ²⁻	2,76	18,7	<u>67,5</u>	22,1	0,76	0,42	0,54/0,48	1,10/1,50
F ⁻	0,07	0,17	0,05	0,67	<0,05	<0,05	<u>1,31</u> /0,24	0,44/0,81
Cl ⁻	0,56	0,75	0,59	<u>14,10</u>	2,13	2,82	2,69/0,81	0,91/2,24
PO ₄ ³⁻	<3,00	<3,00	<3,00	<3,00	<3,00	<3,00	<3,00/<3,00	<3,00/<3,00
DS	116	510	233	49	<u>656</u>	556	533/460	508/546
PI	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050/<0,050	<0,050/<0,050 0
Na	0,0003	<0,100	0,001	<u>16,40</u>	0,0002	0,002	0,513/0,818	0,001/0,842
K	2,67	0,560	1,64	<u>14,30</u>	2,40	3,63	1,76/2,20	2,37/2,42
Ca	142,0	31,7	35,2	36,1	142	124	133/128	52,9/ <u>305</u>
Mg	<u>0,366</u>	<0,240	0,448	0,21	<u>0,366</u>	0,021	0,049/0,026	<0,010/0,122
Si	9,12	0,19	2,92	<u>12,40</u>	9,12	0,17	0,42/0,82	0,98/1,76
Al	0,704	1,16	1,13	1,16	0,703	<u>69,3</u>	<u>79,0</u> /58,5	<u>69,3</u> /66,7

Vyhláška č. 386/2016 Sb.– příprava v.v. pro odpady, L/S=10:1, < 10 mm a dle normy ČSN EN 12457-4, DOC-rozpuštěný organický uhlík, DS-rozpuštěné látky, PI-fenolový index, TV-třída vyluhovatelnosti

Chemické analýzy v.v. strusek

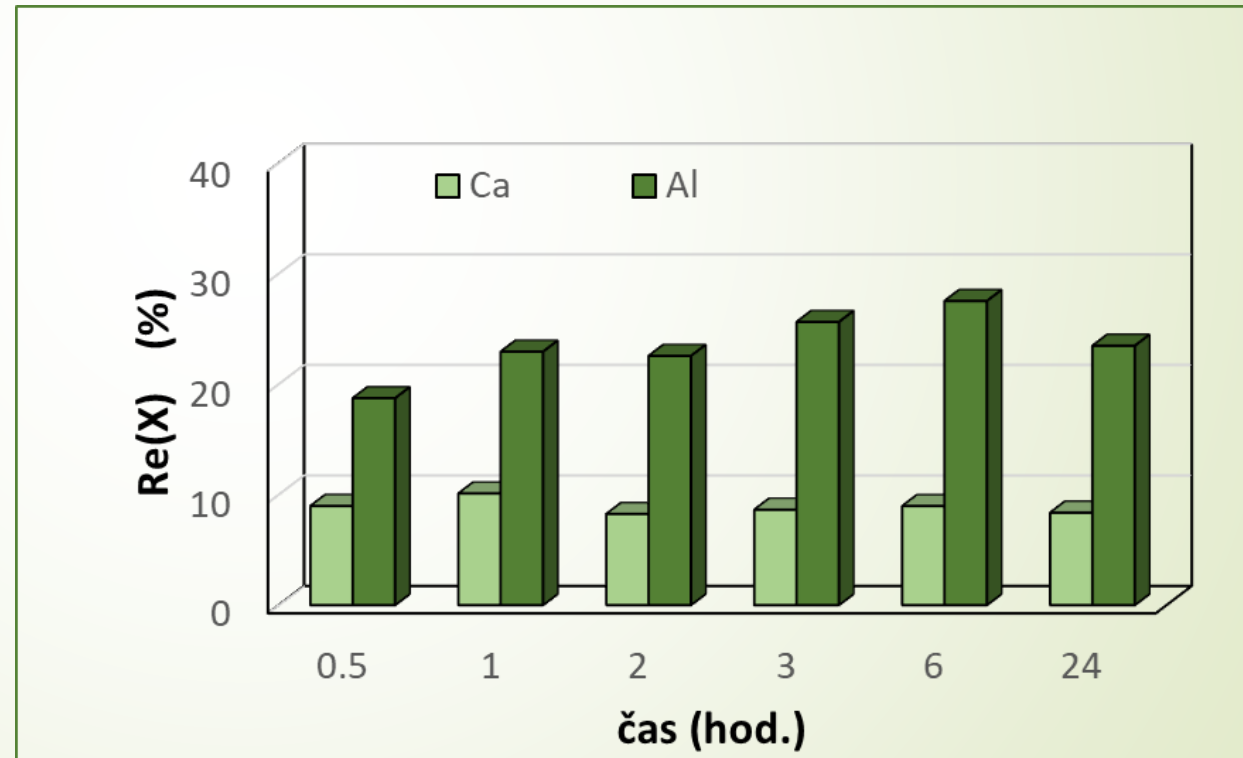
vzorky	BFS1	BFS2	BFS3	BFS4	FS1	LS1	LS2/LS2*	LS3/LS3*
parametry	mg/l							
DOC	4,13	4,00	<u>8,50</u>	3,63	2,17	2,44	1,35/1,94	2,27/2,12
Cr	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<u>0,011</u>	<0,010	<0,010/<0,010	<0,010/<0,010
Zn	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<u>0,016</u>	<0,010	<0,010/<0,010	<0,010/<0,010
As	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,017	<0,010/<0,010	<0,010/<0,010
Sb	<u>0,013</u>	<0,010	<0,010	<0,010	0,007	<0,010	<0,010/<0,010	<0,010/<0,010
Ba	0,041	0,087	0,135	0,044	0,814	0,024	<u>39,0/23,0</u>	0,065/0,024
pH	10,95	10,10	10,30	11,16	<u>12,11</u>	11,57	<u>11,95/12,03</u>	11,51/11,59
κ (μS/cm)	316,0	249,0	301,0	522	<u>4030,0</u>	1295,0	1172,0/1189,0	1145,0/1312,0
salinita	0,1	0,0	0,1	0,2	<u>2,1</u>	0,6	0,5/0,5	0,5/0,6
Cr(VI) (ppm)	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012
TV	I	Ila	I	I	Ila	Ila	Ila/Ila	Ila/Ila

Souvislost chemického složení a chování strusky při styku s vodou

Pánvová struska

po separaci, stará (odpad)

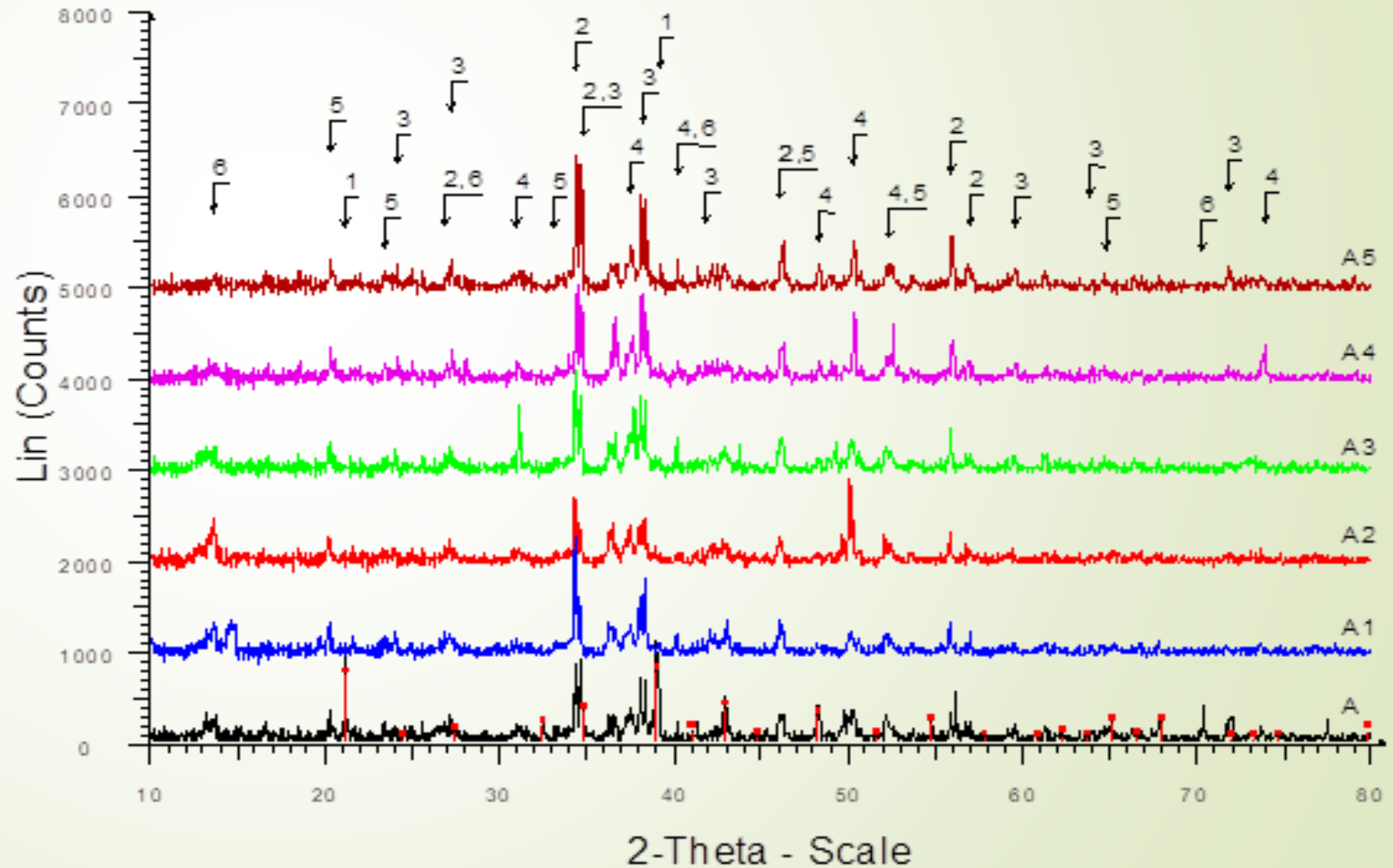
$Re(X)$ = relativní uvolněný podíl
prvku X vzhledem k jeho
obsahu v pevné fázi



Souvislost fázového složení a chování strusky při styku s vodou

Pánvová struska
po separaci, stará (odpad)

C.	Chemický vzorec	Název
1	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}\text{N}$	Mayenit
2	$\text{CaCO}_3, \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Calcit, dolomit
3	Ca_2SiO_4	Calcio- olivin
4	Ca_2SiO_4	Larnit
5	$(\text{CaO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1.425}(\text{H}_2\text{O})_{4.8}$	Katoit
6	$(\text{Fe}_2\text{Mg}_6(\text{OH})_{16}\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_{4.5})_{0.375}$	Pyroaurit

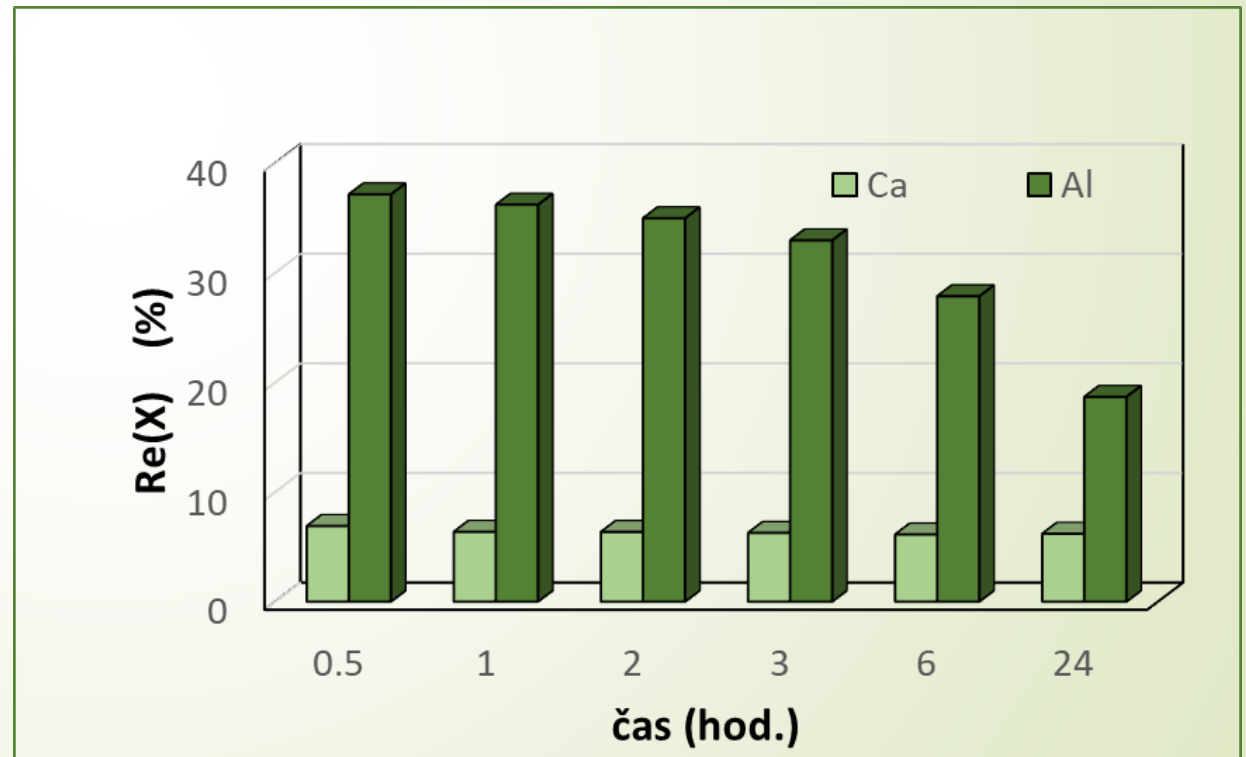


Souvislost chemického složení a chování strusky při styku s vodou

Pánvová struska

bez magnetické separace, čerstvá

$Re(X)$ = relativní uvolněný podíl
prvku X vzhledem k jeho
obsahu v pevné fázi

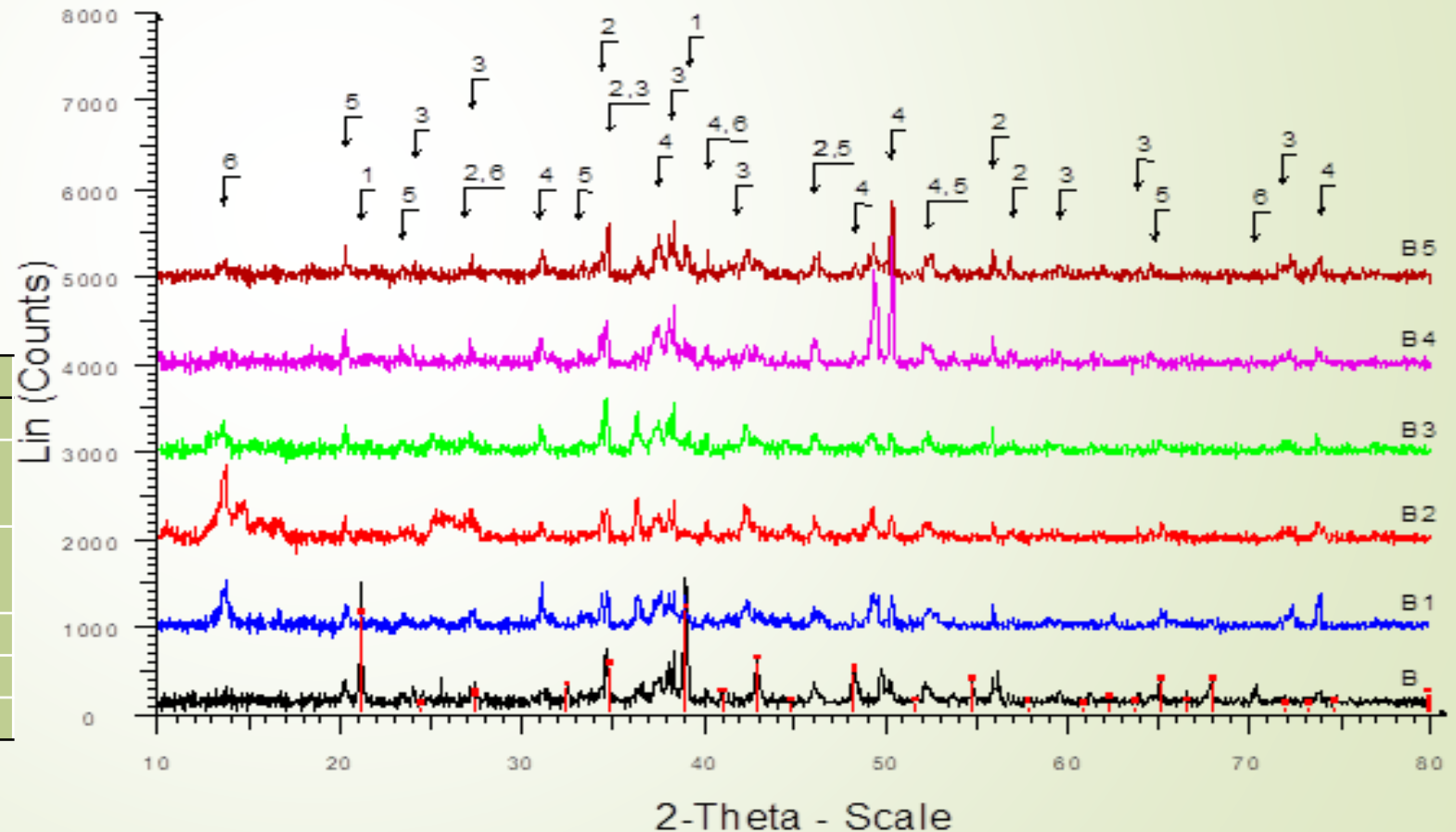


Souvislost fázového složení a chování strusky při styku s vodou

Pánvová struska

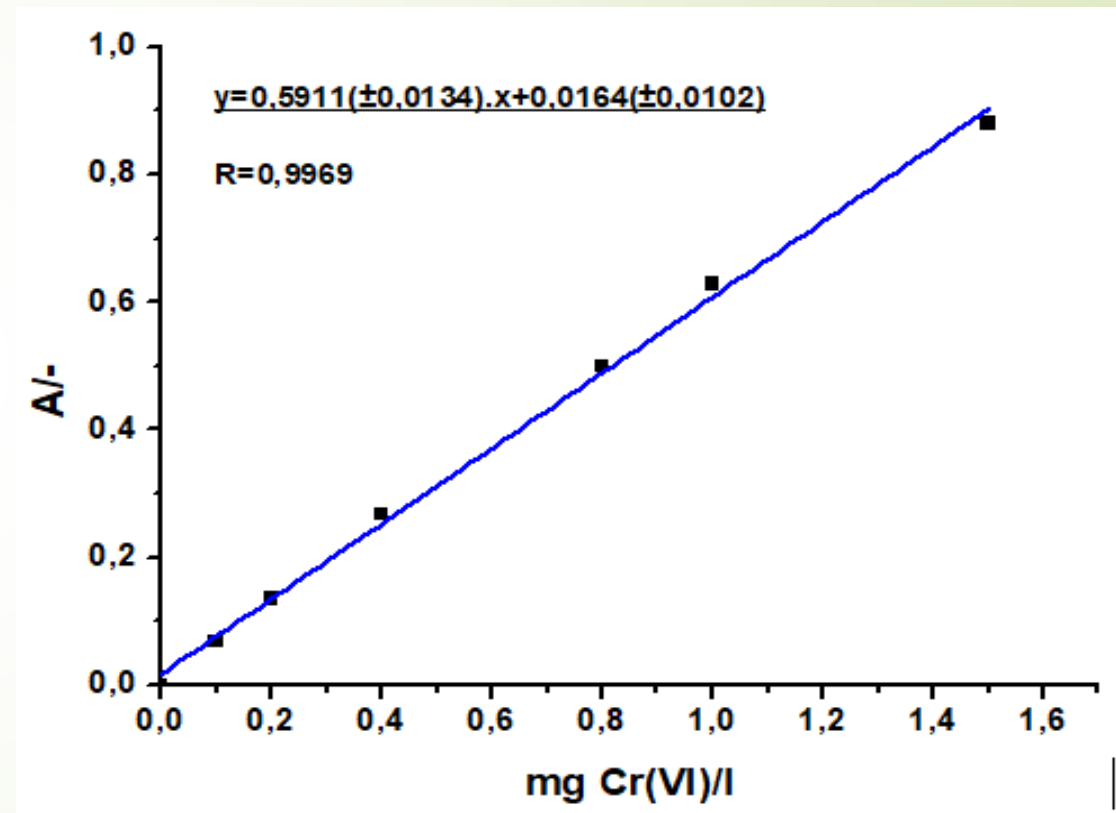
bez magnetické separace, čerstvá

Č.	Chemický vzorec	Název
1	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}\text{N}$	Mayenit
2	$\text{CaCO}_3, \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Calcit, dolomit
3	Ca_2SiO_4	Calcio- olivin
4	Ca_2SiO_4	Larnit
5	$(\text{CaO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1,425}(\text{H}_2\text{O})_{4,8}$	Katoit
6	$(\text{Fe}_2\text{Mg}_6(\text{OH})_{16}\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_{4,5})_{0,375}$	Pyroaurit



Stanovení obsahu Cr(VI) ve vodných výluzích strusek 1,5-difenyلكarbazidem

- Provedeno dle normy ČSN EN 196-10.
- Hodnota Cr(VI) nesmí překročit, tedy být >2 ppm.
- Spektrometr Helios, 540 nm, 1 cm skleněná kyveta.
- Výsledky Cr(VI) u strusek: < 0,012 ppm



Výsledky stanovení obsahu Cr(VI) ve vodných výluzích strusek prováděno vybarvením 1,5-difenyلكarbazidem.

III. Testy ekotoxicity



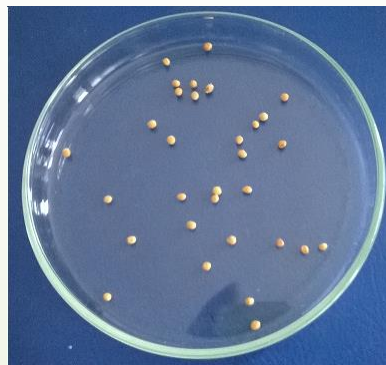
alsglobal.cz

Ochrana životního prostředí

- ▶ Pomocí různých ekotestů dle OECD se sleduje znečištění vod, půd, výluhů z půd, výluhů ze stavebních odpadů, vodných výluhů ze strusek, apod.
- ▶ Ekotesty se sleduje i chování čistých látek (jedů apod.)
- ▶ Vyhodnocení ekotoxických dat, zařazení odpadů do třídy toxicity, určení IC50, EC50, LC50, atd.

Základní dělení ekotestů

- Stanovení ekotoxicity – podrobují se vodné výluhy testům akutní toxicity
- Testování na zástupcích (podle norem OECD - 4 základní testy):
 - ryb (*Brachydanio rerio* Hamilton-Buchanan – danio pruhované),
 - zooplanktonu (perloočka - hrotnatka, tzv. „vodní blecha“ - *Daphnia magna* Straus),
 - fytoplanktonu (zelená řasa typu *Desmodesmus subspicatus*),
 - semena vyšších rostlin (hořčice bílá - *Sinapis alba* L.).



Ekotoxikologické testy vyhodnocení

vyhodnocení pro A) 100 ml/l vodný výluh či pevný vzorek dané vyhláškou 94/2016 Sb.

vlastnost HP 14 Ekotoxický, I/(S) – inhibice/(stimulace)

zkušební organismus	doba působení	limitní hodnoty
ryba (<i>Poecilia reticulata</i> ; <i>Brachydanio rerio</i>)	96 hodin	LC50 ≤ 10 ml/l
dafnie (<i>Daphnia magna</i> S.)	48 hodin	EC50 ≤ 10 ml/l
řasa (<i>Desmodesmus subspicatus</i>)	72 hodin	IC50 ≤ 10 ml/l
semeno hořčice (<i>Sinapis alba</i> L.), nesmí být I/(S) inhibice/(stimulace) vyšší než 30 % oproti kontrole	72 hodin	IC50 ≤ 10 ml/l

Ekotoxikologické testy vyhodnocení

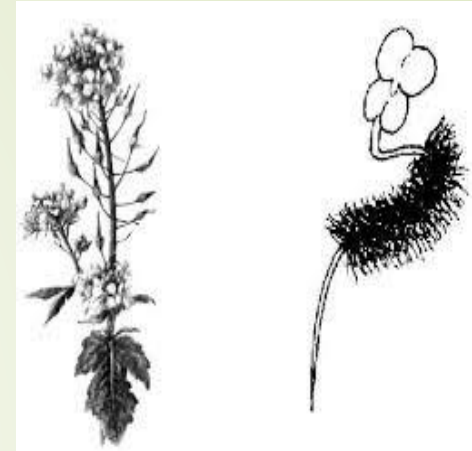
Vyhodnocení pro B) 1000 ml/l vodný výluh či pevný vzorek dané vyhláškou 94/2016 Sb.

vlastnost HP 14 Ekotoxický, I/(S) – inhibice/(stimulace)

zkušební organismus	doba působení	limitní hodnoty
bakterie (<i>Vibrio fischeri</i>)	15 a 30 minut	Neprokáže se ve zkoušce inhibice světelné emise bakterii větší než 20 % při expozici 15 minut, ani při expozici 30 minut.
semeno hořčice (<i>Sinapis alba</i> L.)	72 hodin	nesmí být I/(S) inhibice/(stimulace) vyšší než 30 % vůči kontrole.
dafnie (<i>Daphnia magna</i> S.)	48 hodin	<u>Procento imobilizace dafnií nesmí ve zkoušce přesáhnout 50 %. (Změna, bylo 20 %!!!)</u>
řasa (<i>Desmodesmus subspicatus</i>)	72 hodin	Neprokáže se ve zkoušce inhibice nebo stimulace růstu řas větší než 20 % ve srovnání s kontrolou.
salát (<i>Lactuca sativa</i> L.) kontaktní test	120 hodin	Neprokáže se ve zkoušce inhibice nebo stimulace růstu kořene salátu větší než 30 % ve srovnání s kontrolou.

A) Test semichronické toxicity na hořčici (*Sinapis alba* L.)

Sinapis alba L.



- Určení toxického vlivu látek na semena rostlin.
- Testy obvykle trvají 72, někdy i 96 hodin při $t = (20 \pm 2) \text{ } ^\circ\text{C}$.
- Sleduje se inhibice růstu kořene.

I - inhibice růstu kořene (%)

L_k - aritmetický průměr délky kořene v kontrole (mm) (nulová koncentrace)

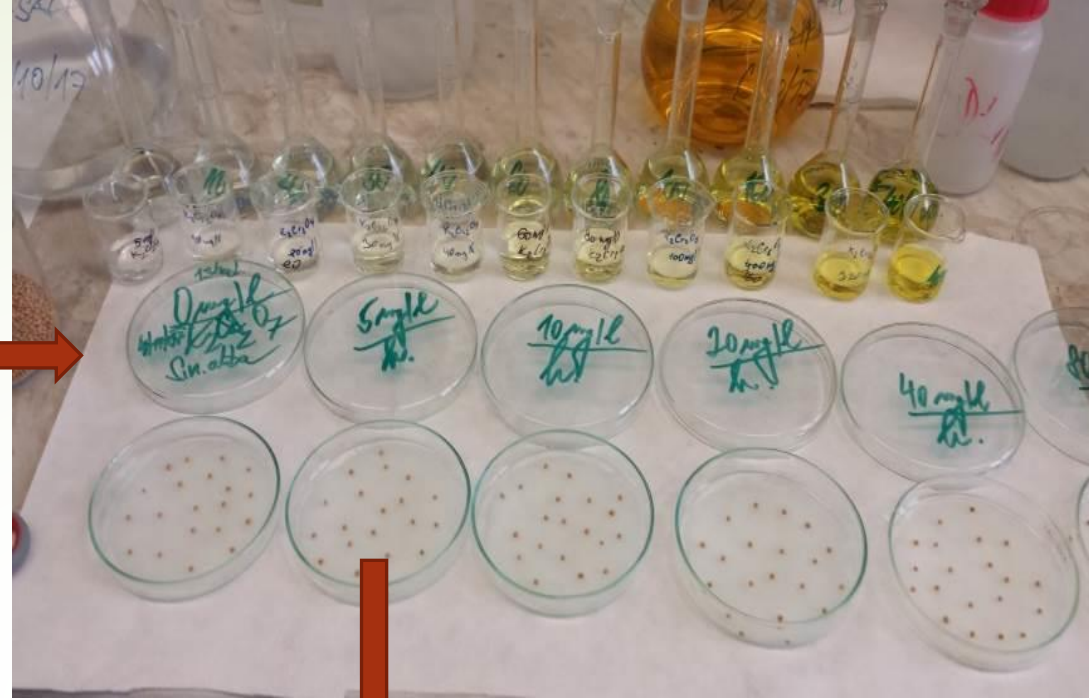
L - aritmetický průměr délky kořene v testovacím roztoku o dané koncentraci (mm)

$$I = \frac{(L_k - L)}{L_k} \cdot 100$$

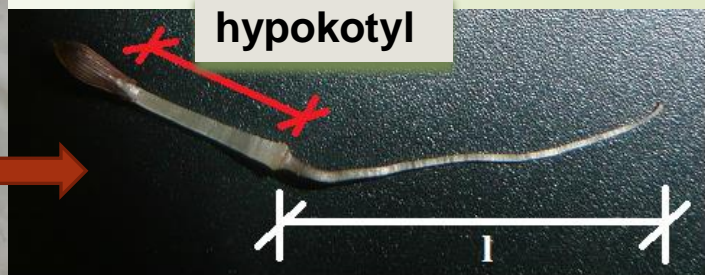
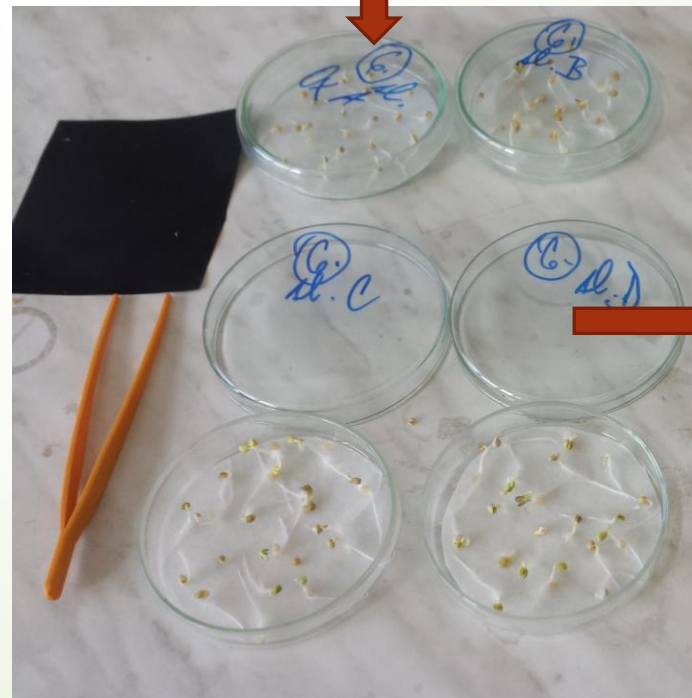
- Stanovuje se hodnota IC50 (inhibiční koncentrace, kdy se zkrátí délka (elongace) kořene o polovinu, tedy 50% inhibice).
- Např. test na salátu, hořčici,

Zásobní roztoky solí pro testy na semenech *Sinapis alba* L. i pro *Daphnia magna* S. (dafnie).

zásobní roztoky	chemikálie	navážky [g]
ZR 1	CaCl ₂ ·2H ₂ O	117,6
ZR 2	MgSO ₄ ·7H ₂ O	49,3
ZR 3	NaHCO ₃	25,9
ZR 4	KCl	2,3



Ukázka testu na *Sinapis alba* L. (semichronický 72 hod. test na hořčici)



l-délka kořene (měří se ± 1 mm)

Chemické analýzy v.v. strusek

Vyhláška č. 386/2016 Sb. (dříve Vyhláška č. 294/2005 Sb.) – příprava v.v. pro odpady, L/S=10:1, < 10 mm a dle normy ČSN EN 12457-4

Pozn.: **nejnižší hodnota, nejvyšší hodnota, nejvyšší hodnota ze všech strusek (v.v.),** DOC-rozpuštěný organický uhlík, DS-rozpuštěné látky, PI-fenolový index, TV-řída vyluhovatelnosti

BFS1 - granulovaná vysokopecní struska čistá, odebrána pod vagónem, po granulaci, ještě vlhká teplá

BFS2 - vysokopecní 10 dní stará, netříděná, halda, negranulovaná

BFS3 - vysokopecní VPS (krystalická), netříděná, halda negranulovaná

BFS4 - granulovaná vysokopecní struska, čerstvá

FS1 - ocelářská pecní struska pecní struska, frakce 0-8 mm po magnetické separaci (chudá), dlouhodobě skladována na struskové hale

LS1 - pánvová struska, bez magnetické separace, stáří cca 20 dní, místo klopení koliby, pánvové struskové pole

LS2 - pánvová struska určena pro aglomeraci, magnetická – není známo, *pod 2 mm

LS3 - pánvová struska po separaci – odpad po odseparování magnetické části, *pod 2 mm

vzorky	BFS1	BFS2	BFS3	BFS4	FS1	LS1	LS2/LS2*	LS3/LS3*
parametry	mg/l							
DOC	4,13	4,00	8,50	3,63	2,17	2,44	1,35/1,94	2,27/2,12
NO ₂ ⁻	0,17	0,11	<0,40	<0,40	<0,40	0,06	<0,40/<0,40	<0,40/<0,40
NO ₃ ⁻	0,38	0,57	0,71	<0,40	0,99	0,65	1,04/0,61	0,63/0,38
SO ₄ ²⁻	2,76	18,7	67,5	22,1	0,76	0,42	0,54/0,48	1,10/1,50
F ⁻	0,07	0,17	0,05	0,67	<0,05	<0,05	1,31/0,24	0,44/0,81
Cl ⁻	0,56	0,75	0,59	14,10	2,13	2,82	2,69/0,81	0,91/2,24
PO ₄ ³⁻	<3,00	<3,00	<3,00	<3,00	<3,00	<3,00	<3,00/<3,00	<3,00/<3,00
DS	116	510	233	49	656	556	533/460	508/546
PI	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050/<0,050	<0,050/<0,050
Na	0,0003	<0,100	0,001	16,40	0,0002	0,002	0,513/0,818	0,001/0,842
K	2,67	0,560	1,64	14,30	2,40	3,63	1,76/2,20	2,37/2,42
Ca	142,0	31,7	35,2	36,1	142	124	133/128	52,9/305
Mg	0,366	<0,240	0,448	0,21	0,366	0,021	0,049/0,026	<0,010/0,122
Si	9,12	0,19	2,92	12,40	9,12	0,17	0,42/0,82	0,98/1,76
Al	0,704	1,16	1,13	1,16	0,703	69,3	79,0/58,5	69,3/66,7
Fe	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050/<0,050	<0,050/<0,050
Mn	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010/<0,010	<0,010/<0,010
Cr	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,011	<0,010	<0,010/<0,010	<0,010/<0,010
Ni	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010/<0,010	<0,010/<0,010
Cu	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010/<0,010	<0,010/<0,010
Zn	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,016	<0,010	<0,010/<0,010	<0,010/<0,010
As	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,017	<0,010/<0,010	<0,010/<0,010
Se	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010/<0,010	<0,010/<0,010
Mo	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020/<0,020	<0,020/<0,020
Cd	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002/<0,002	<0,002/<0,002
Sb	0,013	<0,010	<0,010	<0,010	0,007	<0,010	<0,010/<0,010	<0,010/<0,010
Ba	0,041	0,087	0,135	0,044	0,814	0,024	39,0/23,0	0,065/0,024
Hg	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001/<0,001	<0,001/<0,001
Pb	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030/<0,030	<0,030/<0,030
pH	10,95	10,10	10,30	11,16	12,11	11,57	11,95/12,03	11,51/11,59
κ (μS/cm)	316,0	249,0	301,0	522	4030,0	1295,0	1172,0/1189,0	1145,0/1312,0
salinita	0,1	0,0	0,1	0,2	2,1	0,6	0,5/0,5	0,5/0,6
Cr(VI) (ppm)	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012
TV	I	IIa	I	I	IIa	IIa	IIa/IIa	IIa/IIa

Parametry pro v.v. strusek – hořčice test a test na dafniích

parametry	<i>Sinapis alba</i> L., (72 hod.)	<i>Daphnia magna</i> S., (24 a 48 hod.)				
	CALOS (1000 ml/l)	A) I (%) (CALOS)	B) I (%) (AL)	EC ₂₀	EC ₅₀	EC ₈₀
strusky	IC of CALOS (%)	48 hod. (1000 ml/l)	48 hod. (100 ml/l)	24/48 hod. (ml/l)		
BFS1	-1,20(ST)	30	20	555,2/27,86	>1000/>1000	>1000/>1000
BFS2	8,63	50	20	26,14/11,21	192,11/111,09	>1000/>1000
BFS3	14,56	50	50	3,06/0,36	>1000/19,80	>1000/>1000
BFS4	-5,58(ST)	55	20	75,37/25,24	256,98/157,32	>1000/>1000
FS1	5,39	100	90	17,92/1,63	46,91/7,34	122,82/32,97
LS1	-6,11(ST)	100	95	12,34/1,17	48,50/4,81	190,58/19,76
LS2	-2,94(ST)	100	90	8,71/3,54	398,98/11,83	>1000/39,48
LS2*	7,28	90	80	10,77/0,44	371,33/7,20	>1000/118,87
LS3	-5,49(ST)	75	60	45,76/3,01	451,67/54,23	>1000/976,92
LS3*	10,18	85	75	1,21/0,20	64,65/8,03	>1000/326,91

BFS-vysokopeční struska, FS-peční struska, LS-pánvová struska, *LS-pánvová struska-vodný výluh (v.v.) připravený ze zrnitosti < 2 mm: zrna pod 2 mm byla použita pro kontaktní test pro dvě půdy (umělá a orná) na salát *Lactuca sativa* L., CALOS-koncentrovaný vodný výluh strusek (1000 ml/l), AL-vodný výluh strusek, IC-inhibiční koncentrace (%) ve srovnání s kontrolou (0 ml/l), I-inhibice, ST-stimulace růstu pro semena hořčice ve srovnání s kontrolou, **vyhovuje**, **nevyhovuje**, rozpuštěný kyslík byl v rozmezí 5,5-8,3 mg/l u všech v.v. strusek (0. den), po 24 hod. pak v rozmezí 5,9-7,5 mg/l a po 48 hod. v rozmezí 4,8-6,5 mg/l, tedy neklesla hodnota dle normy pod 2 mg/l

B) Stanovení akutní toxicity na testu na dafniích (*Daphnia magna* S.)

- **Sledování imobilizace a imobilizace a mortality dafnií v různých koncentracích.**
- **Příprava ředícího roztoku 2 dny předem, 18 hodin před testem probublávat.**
- **Ředění vodného výluhu.**
- **Vložení dafnií (10 ks do 50 ml) do předem připravených 250 ml kádinek, 3 paralelní stanovení.**
- **Odečtení mrtvých a imobilizovaných dafnií po 24 a 48 hodinách.**
- **Vypočítání procentuální mortality z paralelních hodnot.**



ISO 6341. Water quality - Determination of the inhibition of the mobility of *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea) - Acute toxicity test. Brusel, 2012.

ČSN EN ISO 6341 (1997): Jakost vod – Zkouška inhibice pohyblivosti *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea) – Zkouška akutní toxicity.

Akutní test toxicity pro dafnie

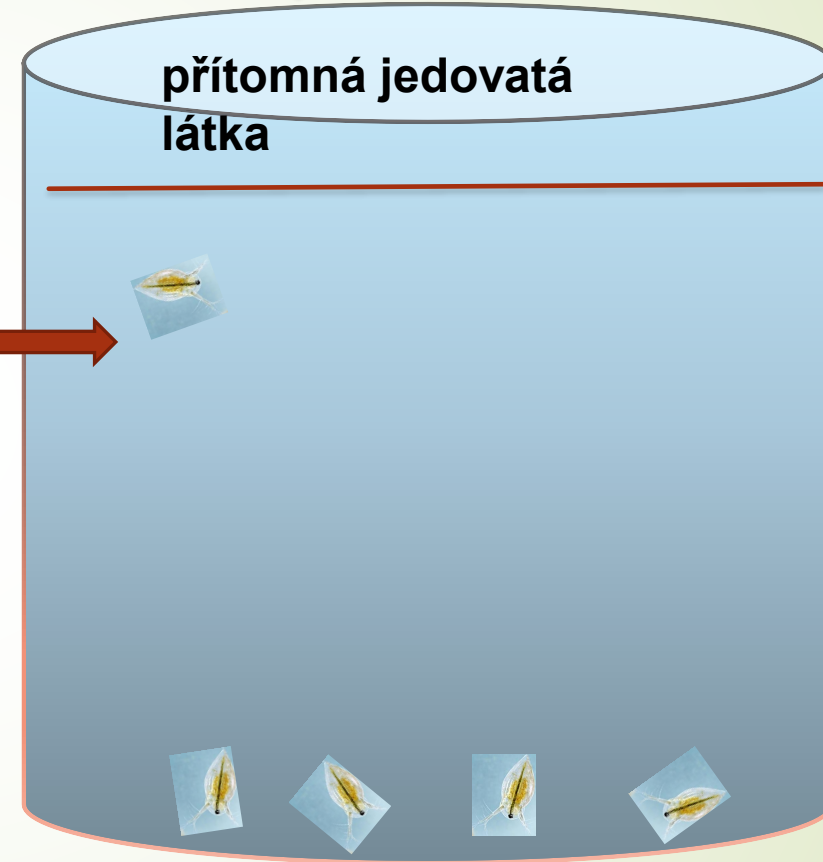
Imobilizace = (počet imobilizovaných a mrtvých jedinců/počet všech jedinců).100 (%)

čas 0 a 24 hod.

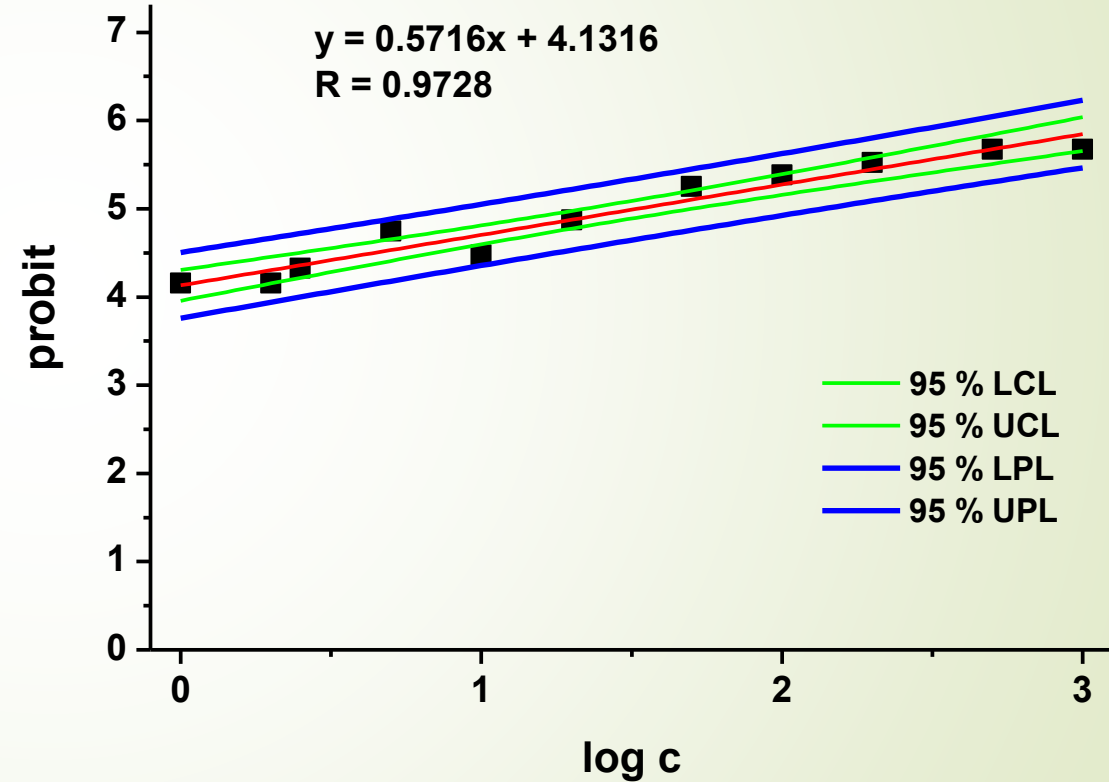
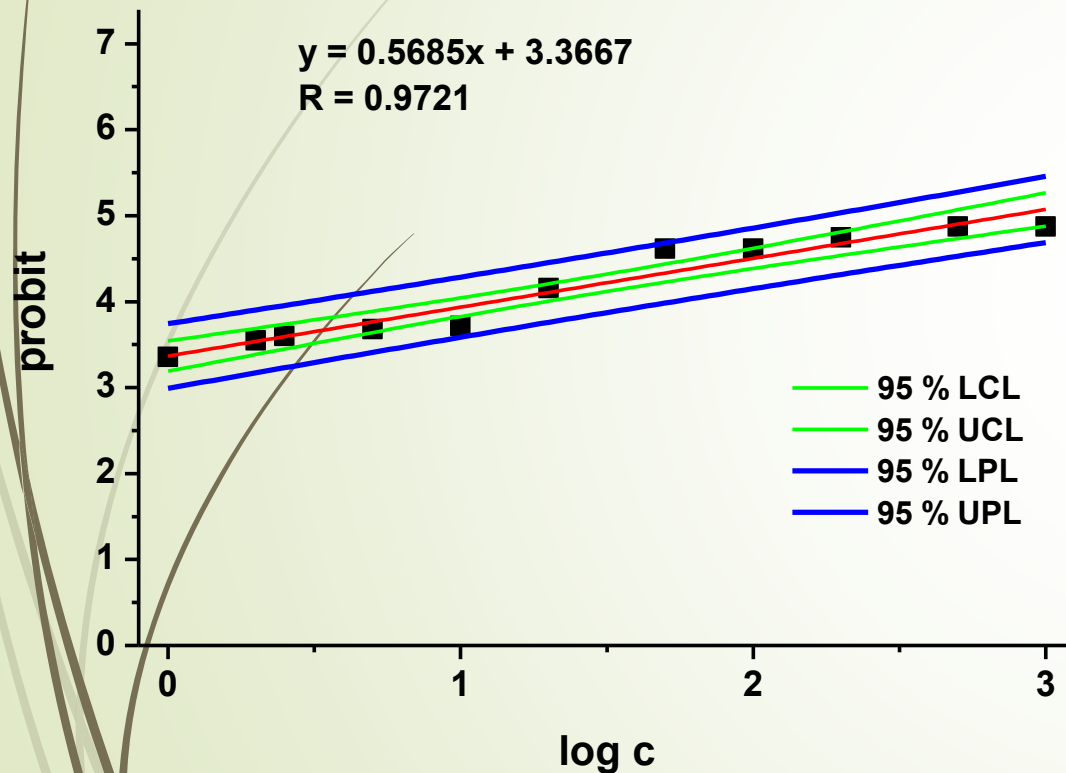


čas 0 hod.
dáme jed

čas 24 hod. po
působení jedu



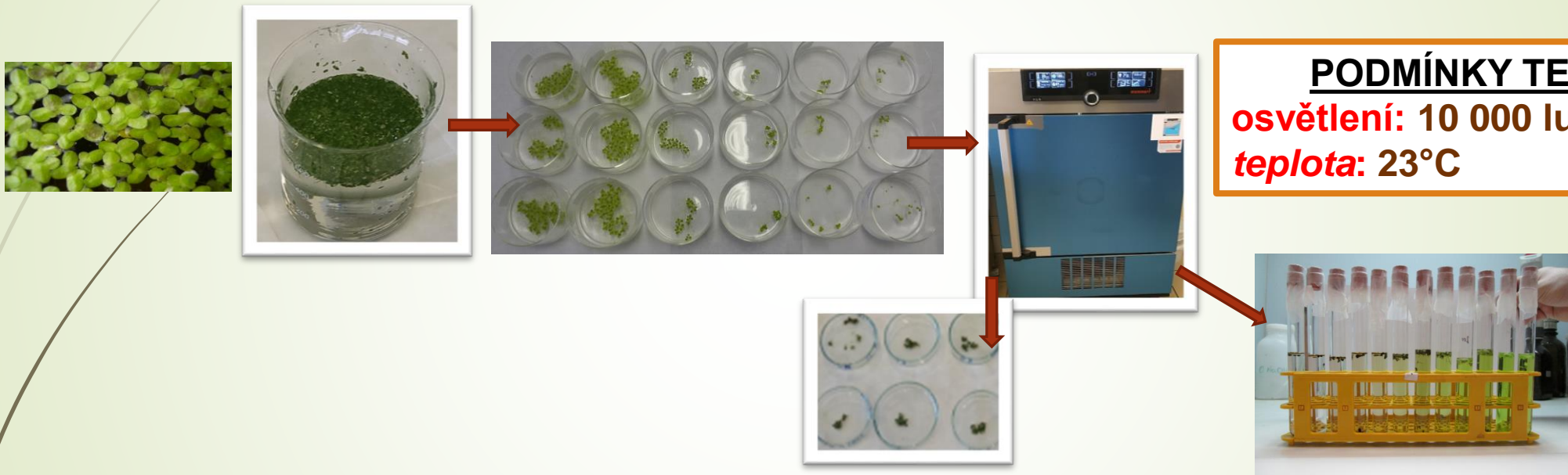
Test akutní toxicity na *Daphnia magna* Straus



Výsledky testu pro 24 (vlevo) a 48 hod. (vpravo), vodné výluhy strusek - probitová analýza, PS – pánvová struska.

C) Semichronický test toxicity na okřehku menším (*Lemna minor* L.)

STANDARDIZOVANÝ TEST DLE NORMY ČSN EN ISO 20079 (stanovení toxických účinků vodních výluhů, složek vody a odpadních vod (zkouška inhibice růstu okřehku))



- patří do oddělení krytosemenných kvetoucích rostlin
- prorůstají hladiny stojatých vod
- výborné akumulární schopnosti

Laboratoř ekotoxikologie a LCA Ústav chemie a ochrany životního prostředí [online]. [cit. 2022-05-15].
Dostupné z: <http://www.vscht.cz/uchop/ekotoxikologie/dokumenty>.

C) Semichronický test toxicity na okřehku menším (*Lemna minor* L.)

PRINCIP TESTU

- ▶ paralelní stanovení v různých koncentracích standardu (dichroman draselný) a např. vodných výluhů strusek (nasazení obvykle 20 lístků dvou a tříčlenné kolonie), složení živného roztoku: KNO_3 , KH_2PO_4 , K_2HPO_4 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 , $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{-EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

72 a 168 hod. expozice – počítání počtu lístků a výpočet inhibice růstu, dále určení chlorózy-zežloutnutí a nekrózy-zbělení a odumření lístků
- ▶ výstupní parametry: IC50, stanovení **hmotnosti sušiny při 60 °C, stanovení chlorofylů (a+b) (extrakcí v methanolu- po 7 dnech vyluhování lístků) spektrofotometrickým měřením (666 a 653 nm).**

Chemické analýzy v.v. strusek

Vyhláška č. 386/2016 Sb. (dříve Vyhláška č. 294/2005 Sb.) – příprava v.v. pro odpady, L/S=10:1, < 10 mm a dle normy ČSN EN 12457-4

Pozn.: **nejnižší hodnota, nejvyšší hodnota, nejvyšší hodnota ze všech strusek (v.v.),** DOC-rozpuštěný organický uhlík, DS-rozpuštěné látky, PI-fenolový index, TV-třída vyluhovatelnosti

vzorky	BFS5	BFS6	LS4	FS2
	vysokopecní	vysokopecní	pánvová	pecní
parametry	(mg/l)			
DOC	5,22	8,62	13,60	4,99
NO ₂ ⁻	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
NO ₃ ⁻	0,11	0,13	<0,50	0,13
SO ₄ ²⁻	8,68	3,75	4,08	3,22
F ⁻	0,22	0,06	<0,20	0,04
Cl ⁻	0,17	1,64	5,49	0,64
PO ₄ ³⁻	<0,50	<0,50	1,13	<0,50
DS	34	163	805	539
PI	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Na	4,48	0,99	9,37	1,12
K	3,45	0,72	5,94	1,30
Ca	54	9,7	319	268
Al	1,34	0,54	3,60	1,36
Mg	0,22	1,17	<0,030	<0,030
Si	12,60	3,42	0,44	1,25
Mn	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
Cr	<0,010	<0,010	<0,010	0,026
Ni	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
Cu	<0,010	0,104	<0,010	<0,010
Zn	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
As	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
Se	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
Mo	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030
Cd	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Sb	<0,0100	<0,0100	0,0048	<0,0100
Ba	0,085	0,043	1,480	0,515
Hg	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Pb	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020
pH	11,19	9,82	12,16	11,95
vodivost (μS/cm)	435	76	3690	2230
TV	I	I	IIa	IIa

Výsledky testu toxicity strusek na *Lemna minor* L. třídy toxicity

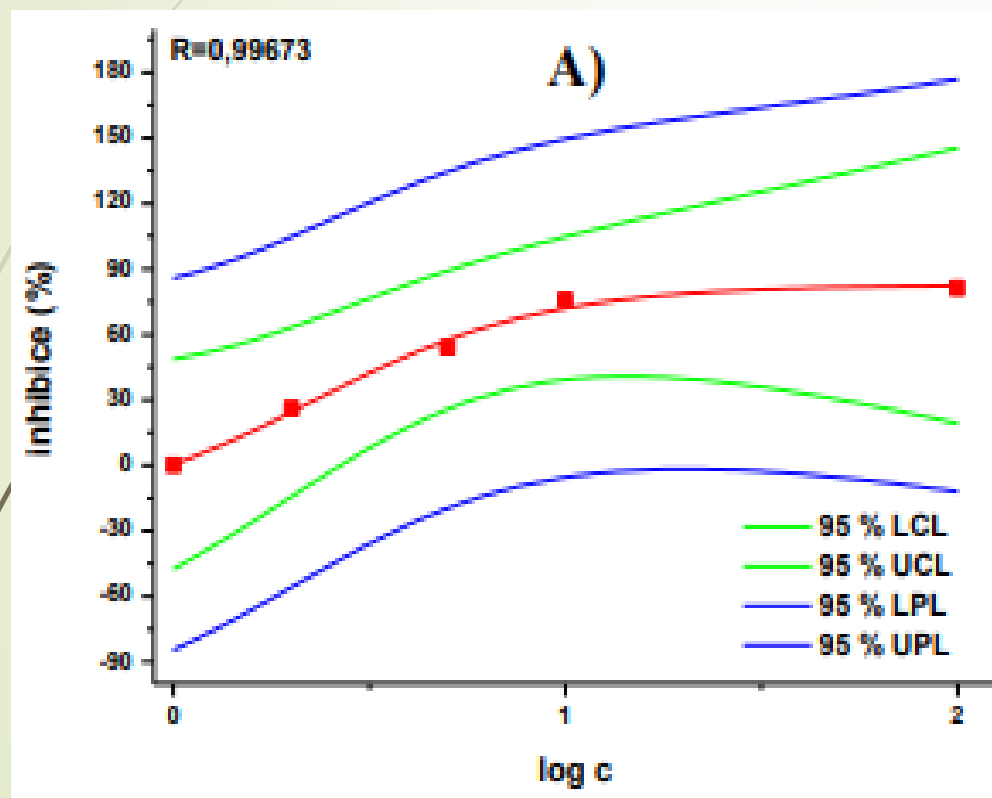
Nejvyšší toxicitu pro okřehek menší vykazoval vodný výluh vzorku vysokopeční granulované strusky 2 a vodný výluh vzorku pánvové strusky 3, proto zařazen do III. třídy toxicity, která je charakterizována jako silně toxická.

- Vodný výluh vzorku pecní Strusky 4 zařazen do II. třídy toxicity, která je charakterizována jako toxická.
- Pro vodný výluh vzorku vysokopeční (VP) granulované strusky 1 nebylo možné z důvodu nízké toxicity hodnotu TU určit, proto vodný výluh vyhodnocen jako netoxický.
- Dle č. Zákona 541/2020 Sb. a Vyhlášky č. 387/2016 Sb. jsou výluhy netoxické a vyhovují.

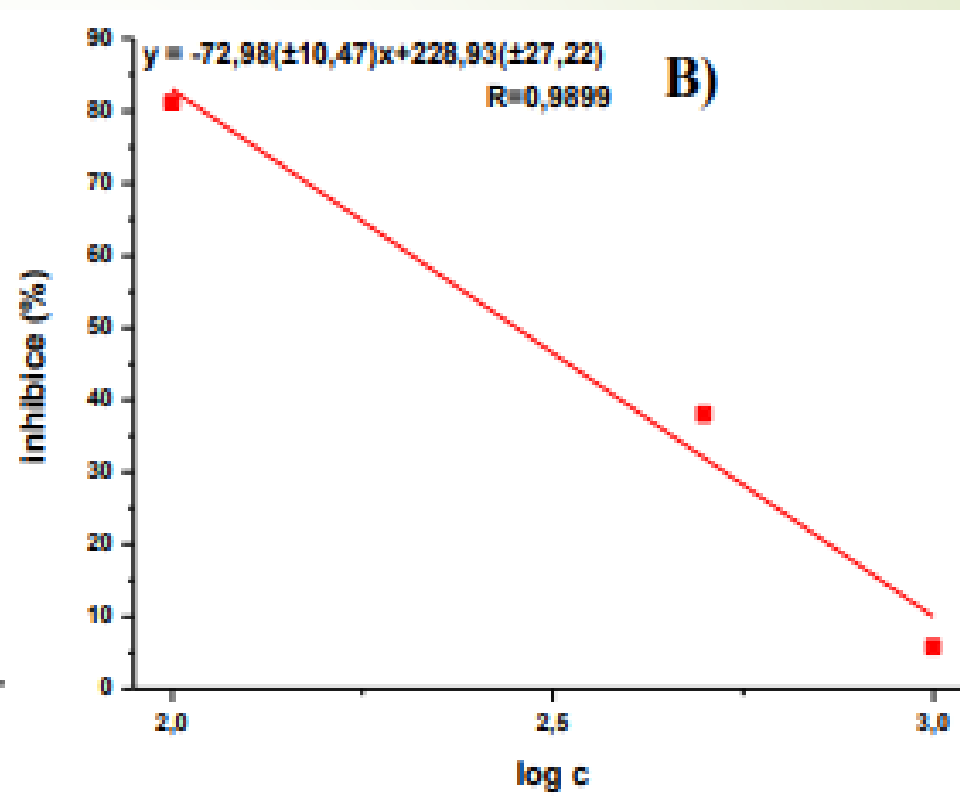
vodný výluh vzorku strusky	BFS5 VP granulovaná	BFS6 VP granulovaná	LS4 pánvová	FS2 pecní
IC ₅₀ (ml/l)	- (V)	3,94 (N)	5,51 (N)	15,47 (N)
TU/třída toxicity (V/N)	- (V)	25,39/III. (N)	18,16/III. (N)	8,02/II. (N)

v.v. strusky	BFS5 vysokopeční	BFS6 vysokopeční	LS4 pánvová	FS2 pecní
inhibice 1000 ml/l (%) (V/N)	14,15 (V)	5,77 (V)	14,20 (V)	28,09 (V)

Inhibice růstu okřehku na logaritmu koncentrace vodného výluhu vzorku BFS6 (vysokopecní struska)



A) sigmoidální závislost

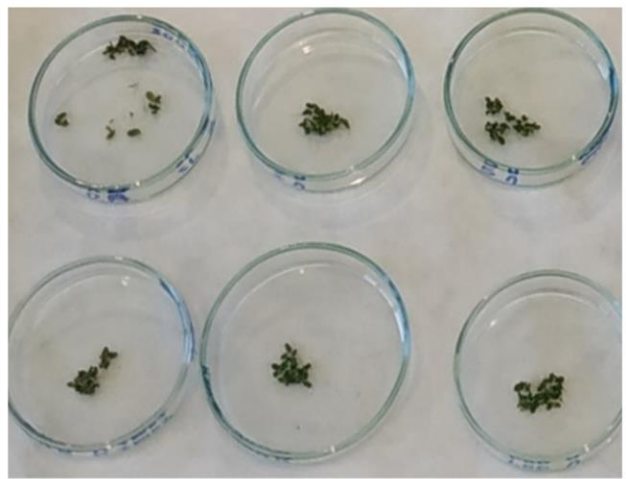


B) lineárně klesající průběh)

Výsledky ekotoxického testu na *Lemna minor* L. stanovení hmotnosti sušiny

- Výsledky hmotnosti sušiny okřehku v závislosti na koncentraci vodných výluhů vzorků Strusek 1-4 většinou korelovaly s výsledky inhibice po 7denní expozici.
- Při nízké inhibici, byla většinou stanovena vysoká hmotnost sušiny a naopak při vysoké inhibici byla hmotnost sušiny v dané koncentraci většinou nízká.

koncentrace v.v. strusky (ml/l)	BFS5	BFS6	LS4	FS2
	VP granulovaná	VP granulovaná	pánvová	pecní
hmotnost sušiny (g)				
0	0,0050	0,0067	0,0069	0,0095
2	0,0062	0,0066	0,0059	0,0072
10	0,0065	0,0045	0,0045	0,0076
100	0,0068	0,0051	0,0049	0,0084
500	0,0078	0,0079	0,0047	0,0091
1000	0,0072	0,0084	0,0065	0,0059



Výsledky ekotoxického testu na *Lemna minor* L. - stanovení obsahu chlorofylů a + b

- Obsah celkového pigmentu v závislosti na koncentraci jednotlivých vodných výluhů strusek porovnáván s celkovým počtem lístku, inhibicí, s počty lístků s nekrózou a chlorózou v jednotlivých koncentracích po 7 denní expozici.
- Obsah chlorofylů a, b je obvykle u rostlin v poměru 3:1, Z výsledků je ale patrné, že poměr chlorofylů a/b je nižší, nicméně dominantní byl u všech testovaných vzorků strusek vždy chlorofyl a.

koncentrace v.v. strusky (ml/l)	BFS5		BFS6		LS4		FS2	
	VP		VP		pánvová		pecní	
	M (μg)	chlorofyly a/b	M (μg)	chlorofyly a/b	M (μg)	chlorofyly a/b	M (μg)	chlorofyly a/b
0	36,90	1,7	18,74	1,6	27,80	1,7	18,41	1,5
2	29,01	1,6	24,32	1,4	24,59	1,6	31,60	1,6
10	26,99	1,6	35,67	1,6	14,33	1,7	31,67	1,8
100	27,32	1,7	22,44	1,6	2,31	1,1	32,41	1,3
500	34,77	1,9	37,20	1,6	5,56	1,7	34,23	1,4
1000	16,48	1,7	32,81	1,5	22,00	1,7	39,89	1,6

M - obsah celkového pigmentu (μg), obsah chlorofylů a+b vypočtený z absorbance, která byla stanovena spektrofotometricky při vlnových délkách 666 nm a 653 nm



D) Kontaktní screeningový test semichronické toxicity na salátu pro různé druhy strusek v kombinaci s půdou

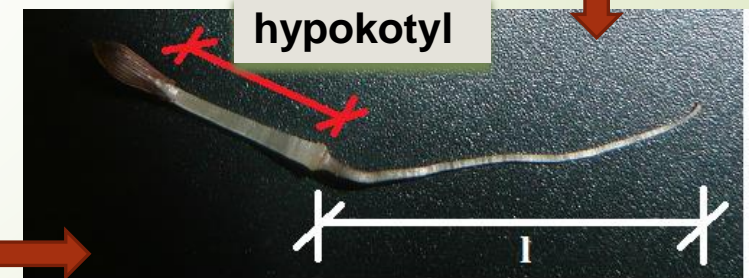
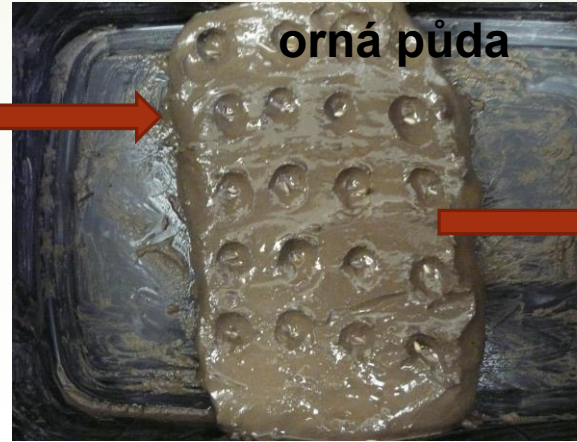
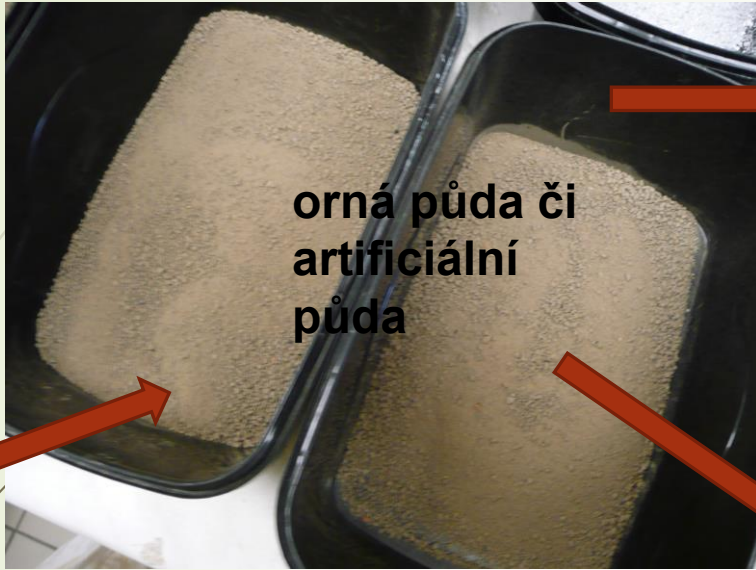
- Podle normy ČSN EN ISO 11269-1, Vyhlášky č. 94/2016 Sb.,
- Zjišťuje se koncentrace výluhu odpadu (IC50), která způsobí buď 50 % změnu růstové rychlosti řasové kultury, nebo 50 % inhibici růstu kořene *Lactuca Sativa* L.,
- Po pěti dnech (120 hod.) po nasazení se počítá délka kořínku v milimetrech.
- AP = artificiální (umělá) půda (CaCO₃ (0,3-1,0 % pH=6,0±0,5, rašelina (10 %), písek (70 % o velikost zrn 0,05-0,2 mm), kaolinit (20 %, minim. 70% kaolin. jílu)),
- P = půda orná, středně těžká
- Vyhodnocení probíhá podle dvou vyhlášek - a) Vyhláška č. 94/2016 Sb.,
b) Vyhláška č. 387/2016 Sb.

Kontaktní 120 hod. screeningový test klíčivosti salátu, ISO 17126, a kontaktní 120 hod. screeningový test klíčivosti salátu, ČSN EN ISO 11269-1, inhibice nesmí být vyšší než 30 % vůči kontrole.

Screeningový kontaktní semichronický test na salátu *Lactuca Sativa* L.



semínka
nutno
nechat
předklíčit
na
filtračním
papíře cca
24 hod.



-délka
kořene (měří
se ± 1 mm)

Kontaktní semichronický test strusek na salátu

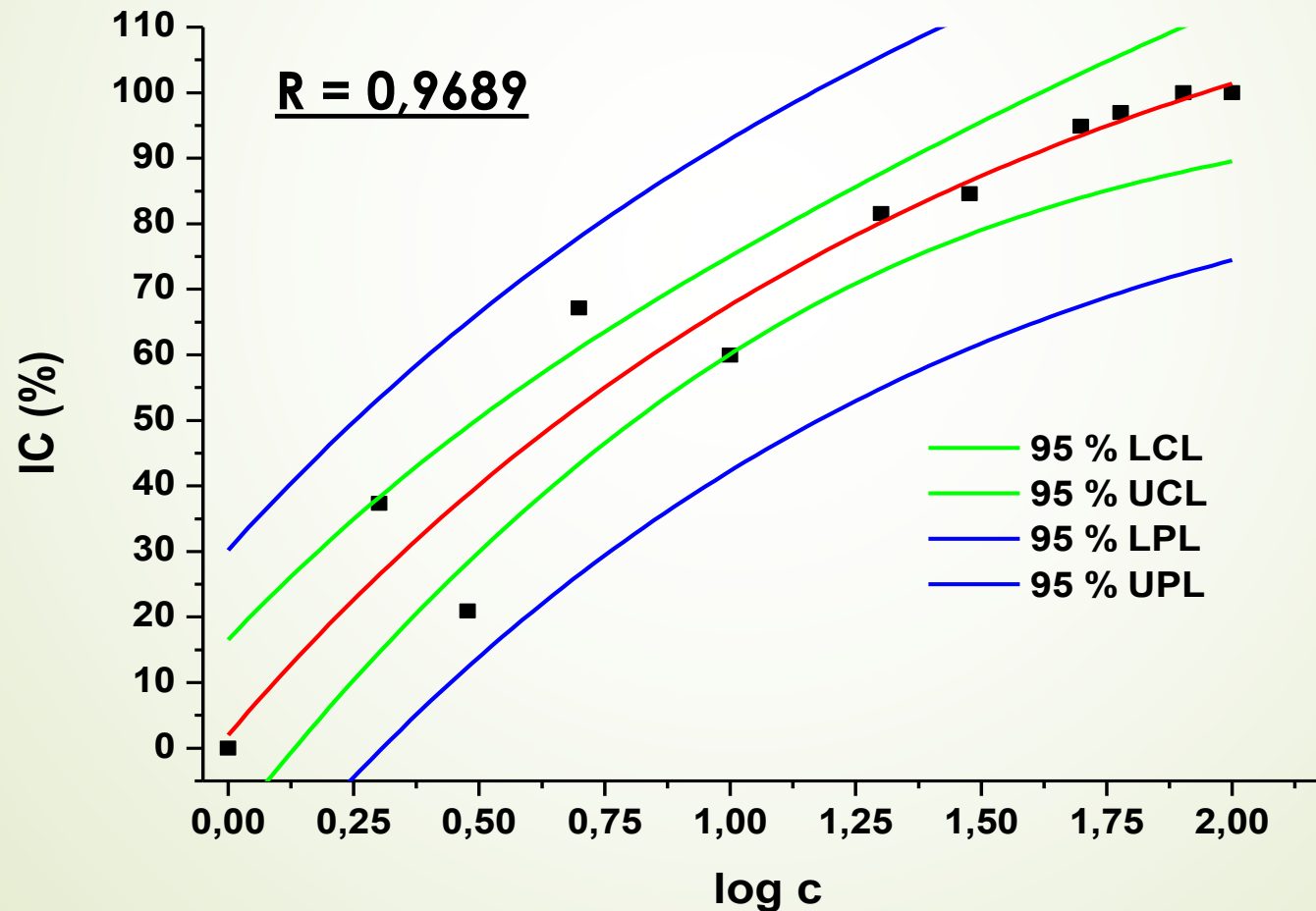
Výsledky pro 120 hodin

Vzorek	LS2 (<2 mm)	LS3 (<2 mm)	FS2 (<2 mm)	BFS5 (<2 mm)
IC ₂₀ (% S)	-	2,13	1,64	3,67
IC ₅₀ (% S)	2,30 (HP 14)	4,90 (HP 14)	4,58 (HP 14)	14,16 (HP 14)
IC ₈₀ (% S)	12,83	15,23	19,74	35,34
a) 10S/90AP (% IC)	55,98 (HP 14)	52,24 (HP 14)	4,44 (je ok, nemá HP 14)	61,35 (HP 14)
b) 50S/50AP (% IC)	80,84 (HP 14)	96,83 (HP 14)	98,15 (HP 14)	79,25 (HP 14)
vlastnost HP 14 Ekotoxický (+/-) pro a)/b), test salát	+/+	+/+	-/+	+/+

BFS - vysokopeční struska, LS - pánvová struska, FS - pecní struska, S - struska, AP - umělé půda (LUFA), % S - procenta strusky, % IC - procento inhibice, P - půda, IC₂₀ - 20% inhibice, + je pozitivní vlastnost HP 14, - je negativní vlastnost HP 14

Test akutní toxicity na *Lactuca Sativa* L.

120 hod., sigmoida, pro vzorek BFS5 - vysokopecní struska



E) Test zhášení bioluminiscence na bakterii *Vibrio fischeri*

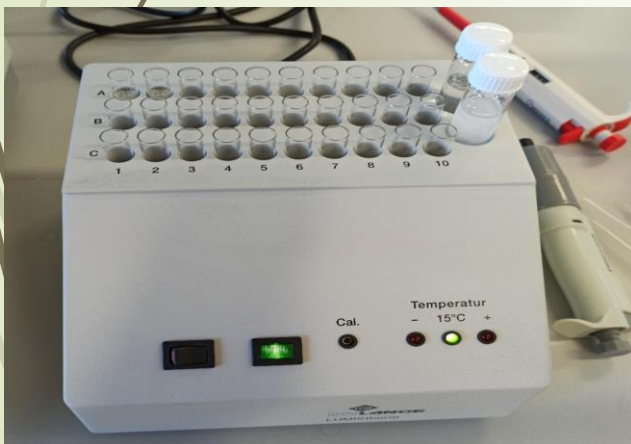
- **velice rychlý, citlivý a levný test stanovení akutní toxicity**
- **provedeno dle ČSN EN ISO 11348-3**
- **typ bakterie: lyofilizovaná bakterie (LCK 480)**
- **doba expozice pro v.v. strusek: 15 a 30 minut**
- **teplota stanovení: (15 ± 1) °C**
- **pH = 7 ± 1**
- **sledovaný parametr: inhibice bioluminiscence po 5, 15 a 30 min.**

Postup provedení testu

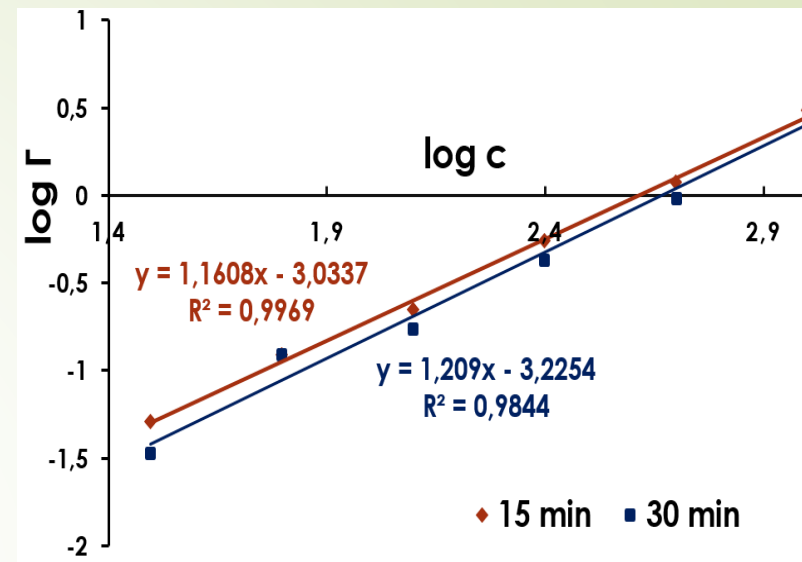
Zkumavka s bakteriemi
Vibrio fischeri (LCK 480)



Termoblok LUMIStherm



Luminometr LUMIstox



Závislost log Γ na log c pro
vodný výluh vzorku
pánvová** (mezipánvová,
<10 mm) v časech 15 a
30 minut na *Vibrio fischeri*.

Shrnutí test na *Vibrio fischeri*-výsledky

parametry/struska	LS5* pánvová		FS3* pecní		BFS7* vysokopecní	
	15 min.	30 min.	15 min.	30 min.	15 min.	30 min.
EC _x	(ml/l)					
10	77,4	91,0	28,4	26,9	54,9	60,1
20	153,9	181,9	85,4	98,6	127,4	141,7
50	497,8	595,2	560,1	908,5	536,8	614,3
80	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000
TU/TC ^Δ	0,20/l.	0,17/l.	0,18/l.	0,11/l.	0,19/l.	0,16/l.
Vyhodnocení dle Zákona č. 541/2020 Sb.	+	+	+	+	+	+
parametry/struska	LS5** pánvová		FS3** pecní		BFS7** vysokopecní	
	15 min.	30 min.	15 min.	30 min.	15 min.	30 min.
EC _x	(ml/l)					
10	61,9	75,6	66,6	84,9	43,3	56,9
20	124,4	147,9	162,8	192,8	105,4	138,3
50	410,6	465,4	751,4	784,6	483,2	630,7
80	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000
TU/TC ^Δ	0,24/l.	0,22/l.	0,13/l.	0,13/l.	0,21/l.	0,16/l.
Vyhodnocení dle Zákona č. 541/2020 Sb.	+	+	+	+	+	+
Vyhodnocení dle Vyhlášky č. 94/2016 Sb.	HP 14	HP 14	HP 14	HP 14	HP 14	HP 14
Katalog odpadů dle Zákona č. 541/2020 Sb.	+	+	+	+	+	+

Porovnání z hlediska
Rozhodnutí rady
2003/33/EC pro v.v.
strusek, kterým se
stanoví kritéria a
postupy pro přijímání
odpadů na skládky (L/S
 = 10 l/kg) je
LS5*, **LS5****, **FS3*** - **bez**
nebezpečí
FS3**, **BFS7***, **BFS7**** -
inertní

Pozn.: ^Δ - TU: toxická
 jednotka (pro EC₅₀)/TC
 (toxická třída), + - bez
 signifikantní toxicity pro
 oba časy

Semichronický test na *S. alba* L.

po 72 hod. pro v.v. strusek připravených ze dvou zrnitostních frakcí (<4 mm* a <10 mm**)

vzorky	test na <i>S. alba</i> L. (1000 ml/l)
	72 hod.
LS5*	S(-22,60)
FS3*	S(-17,46)
BFS7*	S(-10,33)
LS5**	S(-10,12 %)
FS3**	S(-9,07 %)
BFS7**	S(-7,28 %)

Test imobility na *D. magna* S.

po 24 a 48 hod., vyhodnocení EC_x pro v.v. strusek dvě zrnitostní frakce (<4 mm* a <10 mm**)

parametry	EC ₂₀	EC ₅₀	EC ₈₀
vzorky	24/48 hod. (ml/l)		
LS5*	130,92/5,70	>1000/0,63	>1000/>1000
FS3*	15,41/0,42	302,50/5,63	>1000/75,34
BFS7*	7,65/0,01	292,22/2,84	>1000/1000
LS5**	>1000/8,46	>1000/793,04	>1000/>1000
FS3**	>1000/18,74	>1000/>1000	>1000/>1000
BFS7**	>1000/30,40	>1000/>1000	>1000/>1000

vzorky	v. v. strusek	
	(1000 ml/l)	(100 ml/l)
LS5*	65	50
FS3*	100	65
BFS7*	80	50
LS5**	40	25
FS3**	15	10
BFS7**	25	20

Souhrnná tabulka chemické vlastnosti strusek versus ekotesty

struska č.	typ strusky	třída vyluhovatelnosti	Cr(VI)	<i>Sinapis alba</i> L., 72 hod.	<i>Daphnia magna</i> S., 48 hod.	<i>Vibrio fischeri</i> , 15 a 30 min.	<i>Lemna minor</i> L., 168 hod.	<i>Lactuca sativa</i> L., 120 hod.
BFS1	vysokopecní	Ila	+	+	+	-*	-*	-*
BFS2		Ila	+	+	+	-*	-*	-*
BFS3		I	+	+	+	-*	-*	-*
BFS8		Ila	+	+	+	-*	-*	-*
BFS9		IIb	+	+	+	-*	-*	-*
BFS4		I	-*	+	+	-*	-*	-*
BFS5		I/IIa (pod 2 mm)	+	+	+	-*	+	N (HP 14)
BFS7		Ila	+	+	+	+	-*	-*
BFS6		I	+	+	+	-*	+	-*
BFS10		I	-*	+	+	-*	-*	-*
BFS11		I	-*	+	+	-*	-*	-*
FS1	pecní	Ila	+	+	N (HP 14)	-*	-*	-*
FS4		I	+	+	N (HP 14)	-*	-*	-*
FS5		IIb	+	+	+	-*	-*	-*
FS3		Ila	+	+	+	+	-*	-*
FS2		IIa/IIa (pod 2 mm)	+	+	+	-*	+	N (HP 14)
FS6		Ila	+	+	N (HP 14)	-*	-*	-*
FS7		I	-*	+	+	-*	-*	-*
FS8		Ila	-*	+	N (HP 14)	-*	-*	-*
FS9		Ila	-*	+	+	-*	-*	-*
LS1	pánvové	Ila	+	+	N (HP 14)	-*	-*	-*
LS6		Ila	+	+	N (HP 14)	-*	-*	-*
LS7		Ila	+	+	N (HP 14)	-*	-*	-*
LS2		IIa/IIa (pod 2 mm)	+	+	N (HP 14)	-*	-*	N (HP 14)
LS3		IIa/IIa (pod 2 mm)	+	+	N (HP 14)	-*	-*	N (HP 14)
LS5		Ila	+	+	+	+	-*	-*
LS8		I	+	+	+	-*	-*	-*
LS4		Ila	-*	+	+	-*	+	-*
LS9		Ila	-*	+	N (HP 14)	-*	-*	-*
LS10		Ila	-*	+	+	-*	-*	-*
LS11		Ila	-*	+	+	-*	-*	-*
LS12		Ila	-*	+	+	-*	-*	-*
LS13		I	-*	+	+	-*	-*	-*

+ (vyhovuje)
 - (nebylo stanoveno)
 N (nevyhovuje)
 HP 14 (vlastnost HP 14 Ekotoxický)

BFS-
 vysokopecní struska,
FS-pecní struska,
LS-pánvová struska

Souhrn výsledků



Závěry

- Dle Vyhlášky č. 387/2016 Sb. v.v. strusek náleží do třídy vyluhovatelnosti I, popř. IIa.
- Dle Rozhodnutí rady 2003/33/EC jsou v.v. strusek převážně inertní, jen některé pánvové strusky spadají do třídy bez nebezpečí.
- Pro test na hořčici vyhovují všechny v.v. strusek, kdy inhibice/stimulace je nižší než 30 %.
- Pro akutní test na dafniích v.v. strusek vysokopecních a převážně pecních jsou tyto v.v. v pořádku, u některých v.v. pánvových strusek byla imobilizace dafnií překročena nad 50 %, vykazují vlastnost HP 14 Ekotoxický.
- Pro v.v. strusek při testu na okřehku jsou koncentrované v.v. v pořádku.
- Dle TU nevykazovaly vodné výluhy strusek významnou toxicitu pro *Vibrio fischeri* či poměr TU/TC.
- Ohledně kontaktního testu na salátu nevyhověla ani jedna ze tří typů strusek.
- Z pohledu Cr(VI) jsou všechny strusky v pořádku, nemají obsah Cr(VI) vyšší než 2 ppm.

Děkujeme vám za pozornost.

Děkuji: Ing. Jiřině Vontorové, Ph.D. (Katedra chemie a fyzikálně-chemických procesů, pomoc při stanovení celkového C a S), Ing. Petře Maierové (Katedra tepelné techniky, pomoc při XRFS analýze).



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

**MS
MT**
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY