

HODNOCENÍ POPÍLKŮ POMOCÍ VYLUHOVA CÍHO TESTU PODLE VYHLÁŠKY č. 338/1997 Sb. PODMÍNKY OVLIVŇUJÍCÍ VYLUHOVATELNOST VYBRANÝCH ANORGANICKÝCH POLUTANTŮ

PAVEL JANOŠ, JIŘINA HODSLAVSKÁ a JIŘÍ DITZ

Výzkumný ústav anorganické chemie, a. s., Revoluční 84, 400 01 Ústí nad Labem, e-mail: vuanch@mbx.vol.cz

Došlo dne 4.XII. 1998

Klíčová slova: pevné odpady, popílek, vyluhovací testy

Obsah

1. Úvod
2. Experimentální část
3. Výsledky a diskuse
 - 3.1. Vliv navážky vzorku (měřítka pokusu)
 - 3.2. Vliv poměru tuhé a kapalné fáze
 - 3.3. Vliv doby loužení
 - 3.4. Vliv způsobu míchání
4. Závěr

1. Úvod

Hodnocení odpadů a jiných environmentálních vzorků je v současné době významným úkolem analytické chemie. O důležitosti této problematiky svědčí i vznik a aktivity technické komise CEN/TC 292 - Charakteristika odpadů, jejíž činnost je zaměřena na normalizaci postupů pro stanovení charakteristik odpadů a zejména hodnocení jejich vyluhovatelnosti¹. Stanovení celkových obsahů složek je pro většinu sledovaných analytů a většinu environmentálních matric problém sice často obtížný, nicméně v podstatě zvládnutý. Lze pozorovat zřetelný trend ústupu od stanovení celkových obsahů směrem ke sledování vyluhovatelných či extrahovatelných forem jednotlivých polutantů, neboť tyto ukazatele vypovídají mnohem více o potenciálních vlivech materiálu na životní prostředí. Loužení se provádí nejrůznějšími činidly, počínaje na jedné straně rozkladem lučavkou královskou za varu (tzv. pseudototální rozklad), který je u nás zaveden mj. pro hodnocení kontaminace zemin těžkými kovy², přes řadu mírnějších a/nebo specifických činidel, a konče vyluhováním vodou, které se u nás používá k hodnocení pevných odpadů³. Vhodně navržený vyluhovací test vypovídá nejen o přítomnosti škodlivých složek v odpadu či jiném materiálu, ale může poskytnout i informace o mechanismech jejich uvolňování a celkových environmentálních rizicích. Proto byla ve světě vyvinuta celá řada velmi rozmanitých vyluhovacích a extrakčních testů, zejména pro hodnocení odpadů a zemin, případně i jiných materiálů. Jejich klasifikaci a přehled lze nalézt např.^{4,6}, kvalifikovaný přehled vyluhovacích testů zpracovali Kolčava a Toman⁷, testy pro hodnocení solidifikovaných od-

padů jsou uvedeny v člancích^{8,9}. Podrobnosti lze nalézt v původních pracích věnovaných hodnocení vyluhovatelnosti odpadů (z novějších prací např.^{10,13}), extrakční testy používané zejména pro hodnocení půd a sedimentů jsou uvedeny v literatuře¹³⁻¹⁶. Za zmínku stojí, že pro stanovení extrahovatelných podílů těžkých kovů byly již připraveny příslušné referenční materiály^{14,5}. Rozmanitost používaných testů ovšem znemožňuje vzájemné porovnání výsledků a komplikuje jejich interpretaci a využití. Proto je v poslední době věnováno velké úsilí přípravě příslušných norem a harmonizaci analytických postupů. To je i náplní práce výše zmíněné technické komise CEN/TC 292 a obsahem různých výzkumných programů podporovaných v rámci Evropské unie, jako např. SM&T programu (Standards, Measurements and Testing Programme)¹⁷.

Pracoviště autorů tohoto článku je od r. 1997 spoluřešitelem projektu ANALEACH zaměřeného na harmonizaci analytických postupů pro hodnocení vyluhovatelnosti anorganických a organických kontaminantů z popílků. V první fázi projektu byl zpracován přehled vyluhovacích testů používaných k hodnocení popílků^{6,18}. U nás podobně jako ve většině zemí nejsou zavedeny (standardizovány) specifické testy pro hodnocení popílků, ale používají se testy určené obecně pro hodnocení pevných (zrnitých) materiálů. V literatuře lze nalézt řadu prací zabývajících se různými aspekty vyluhování škodlivin z popílků a příbuzných materiálů. Matusiewicz a Natusch studovali vyluhovatelnost těžkých kovů¹⁹ a anorganických aniontů²⁰ z popílků deionizovanou vodou při ultrazvukové agitaci. Tomášek a spol.²¹ zkoumali faktory ovlivňující vyluhovatelnost škodlivin z popelů, zejména vliv granulometrického složení vzorku, druhu popelů (vliv teploty spalování, fázové složení) a způsobu míchání, přičemž v zásadě použili vyluhovací test podle nařízení vlády č. 513/1992 Sb. Velká pozornost byla věnována studiu vyluhování popílků v Holandsku. V práci²² byla studována vyluhovatelnost popílků v závislosti na kyselosti vyluhovacího činidla a poměru kapalné a pevné fáze. Porovnáním vsádkových a kolonových testů pro různé typy odpadů včetně popílků se zabývali Jackson a spol.²³ Byly studovány i biologické aspekty vyluhování popílků, tzv. bio-loužení, za přítomnosti *Aspergillus niger*²⁴. Standardní vyluhovací test TCLP (Toxic Characteristic Leaching Procedure) byl použit pro studium stabilizace odpadních kalů pomocí popílků²⁵. Sekvenční extrakce byla použita ke studiu speciace niklu²⁶ a arsenu²⁷ v popílcích.

V České republice platí od počátku r. 1998 Zákon o odpadech č. 125/1997 Sb., k němuž byla mj. vydána vyhláška MŽP č. 338/1997 Sb. o podrobnostech nakládání s odpady. V příloze č. 4 této vyhlášky je popsáno hodnocení vyluhovatelnosti odpadů³. V rámci projektu ANALEACH jsou zkoumány charakteristiky národních vyluhovacích testů s cílem jejich porovnání se zahraničními testy a s testy připravovanými k harmonizaci v rámci Evropské unie. V této práci, která představuje úvodní část rozsáhlejší studie, byly zkoumány faktory ovlivňující vyluhovatelnost vybraných anorganických látek z popílku při aplikaci testu podle vyhlášky MŽP č. 338/1997 Sb. (robustnost metody). Je uvedeno rovněž srovnání s dříve používaným postupem podle nařízení vlády č. 513/1992 Sb. V dalších částech studie budou prezentovány výsledky mezilaboratorních zkoušek, předpokládá se i rozšíření studie na další typy polutantů a případně další příbuzné materiály.

2. Experimentální část

Popílek použitý v této studii byl získán z elektrostatických odlučovačů v teplárně spalující severočeské hnědé uhlí. Šarže o hmotnosti asi 10 kg byla vysušena (stabilizována) při laboratorní teplotě po dobu 10 dnů a poté homogenizována v kulovém mlýně s korundovými koulemi po dobu 8 hodin. Laboratorní vzorek (dále označený L1) byl uchovávan v tmavých skleněných prachovnicích. Částice popílku měly velikost do 100 μm , střední velikost částic byla 34 μm (měřeno přístrojem Malvern 2600 Sizer pracujícím na principu disperze laserového záření). Rentgenovou difrakční analýzou (PW 1820, Philips) byly jako hlavní fáze popílku identifikovány aluminosilikáty (mulit, $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) a křemen (SiO_2), což je v souladu s měřeními jiných autorů²⁸, vzorek však obsahuje i určitý neidentifikovaný amorfni podíl. Sušením při 105 °C byl stanoven obsah sušiny 99,89 %.

Vodné výluhy byly připravovány podle zásad uvedených v příloze č. 4 vyhlášky MŽP č. 338/1997 Sb. s odchylkami uvedenými v dalším textu. (Studie byla provedena před zveřejněním Metodického pokynu pro stanovení vyluhovatelnosti odpadů²⁹. Použitý postup není v rozporu s tímto metodickým pokynem, významnější odchylkou je pouze menší navážka vzorku.) Pokud není uvedeno jinak, bylo navazováno 50 g vzorku a poměr tuhé fáze a vody byl 1 : 10. Výluhy byly prováděny v plastových lahvích vymytých zředěnou kyselinou dusičnou a vyloužených po dobu několika týdnů demineralizovanou vodou. K přípravě výluhů a roztoků byla použita redistilovaná voda dále čištěná na koloně se smíšeným měničem iontů. Kvalita vody používané k výluhům byla pravidelně kontrolována, typické hodnoty některých ukazatelů jsou: pH 5,2-5,5, vodivost 3,5-5,5 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, rozpuštěné látky 0,2-0,5 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, oxidovatelné látky < 0,4 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. K míchání byly použity míchací stroje zkonstruované na pracovišti autorů. Míchání bylo prováděno otáčením láhví se směsí popílek-voda „přes hrdlo“ (o 360°) s frekvencí 2,5 ot/min po stanovenou dobu. Během vyluhovacích testů byla nucenou cirkulací vzduchu udržována teplota 21 ± 2 °C. Pro srovnání byly provedeny výluhy též pomocí horizontální třepačky TE III (Chirana) pracující s frekvencí 240 cyklů/min, ostatní podmínky testu byly stejné.

Po skončení míchání byla po krátké sedimentaci (asi 15 min) oddělena tuhá fáze vakuovou filtrací. Pro stanovení těžkých kovů byla filtrace prováděna přes membránové filtry 0,45 μm (MCE 0.45 μm , Millipore), pro stanovení ostatních složek byla filtrace prováděna přes filtry ze skelných vláken s porozitou 0,7 μm (GF/F, Whatman). Odstředování vzorků před filtrací nebylo nutné, sedimentace i filtrace probíhaly velmi dobře. Před stanovením kovů byly výluhy konzervovány přidáním asi 0,5 % kyseliny dusičné. Každý pokus (vyluhovací test) byl prováděn nejméně dvakrát vedle sebe, v každé sérii vyluhovacích testů byl proveden slepý pokus.

Vodivost výluhu byla měřena ihned po oddělení tuhé fáze konduktometrem HI 9032 (HANNA Instruments), Hodnota pH výluhu byla měřena rovněž ihned po oddělení tuhé fáze kombinovanou elektrodou OP-0808P pomocí pH-metru OP 211/1 (Radelkis, Budapest, Maďarsko). Ke stanovení kovů ve výluzech byly použity metody optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) - spektrometr Optima 3000 (Perkin-Elmer) a atomové absorpční spektrometrie (AAS) - spektrometr SpectraAA 30 s grafitovou kyve-

tuou GTA 96 (Varian). ICP-OES byla rovněž použita ke stanovení celkového obsahu síry ve výluzech. Ve výluzech byly stanovovány zejména těžké kovy a dalších vybrané anorganické polutanty uvedené ve vyhlášce č. 338/1997 Sb., které byly ve výluzech použitého popílku přítomny v nadlimitních a dobře měřitelných koncentracích. Navíc byla sledována i koncentrace vápníku a draslíku jako představitelů nejvíce zastoupených kationtových složek.

3. Výsledky a diskuse

3.1. Vliv navážky vzorku (měřítka pokusu)

Vyhláška č. 338/1997 Sb. navážku vzorku neurčuje. Vliv navážky by sledován v rozmezí 20-150 g, přičemž byly vždy zachovány poměr tuhé a kapalné fáze 1 : 10 a všechny další podmínky testu. Výsledky jsou shrnuty v tabulce I. Jak v případě koncentrace sledovaných prvků ve výluhu, tak v případě pH či vodivosti výluhu se neprojevuje zřetelná závislost na navážce vzorku. To je vcelku pochopitelné, neboť vzhledem k použitým navážkám lze popílek považovat zcela jistě za dostatečně homogenní. Nicméně se zdá, že výsledky získané při navážce 20 g se poněkud liší od ostatních souborů výsledků. Spíš než nehomogenitou vzorků to lze vysvětlit jinými geometrickými poměry při vyluhování - při celkově menším objemu směsi vody s popílkem se mění poměr objemu a povrchu, charakter a intenzita míchání a podobné faktory. Proto je nutno i pro homogenní vzorky doporučit dostatečně velké navážky. Metodický pokyn MŽP (cit.²⁹) upřesňuje navážku vzorku na 100 až 200 g (po přepočtu na sušinu). Pro použitý popílek byly získány shodné výsledky pro navážky v rozmezí 50-150 g. Další experimenty byly proto prováděny s navážkami popílku 50 g.

3.2. Vliv poměru tuhé a kapalné fáze

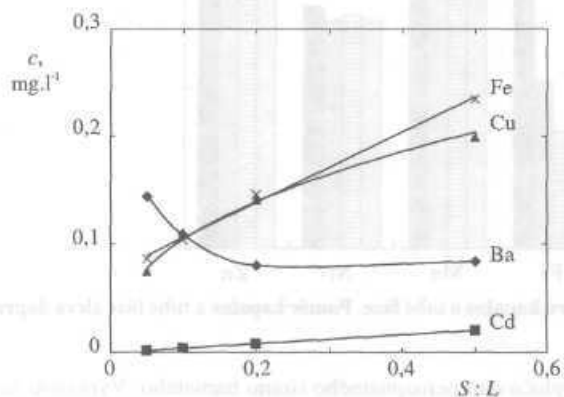
Je evidentní, že koncentrace vyluhovaných složek závisí z velké části především na poměru kapalné a tuhé fáze. Byly provedeny vyluhovací testy s konstantní navážkou popílku L1 a s proměnlivým množstvím přidané vody, poměr kapalné a tuhé fáze se měnil v rozmezí 2 : 1 až 20 : 1. Vyneseme-li závislost koncentrace vyluhované složky na poměru tuhé a kapalné fáze ($S : L$), dostaneme podle očekávání pro většinu makrosložek a dobře rozpustných složek lineární závislosti - s rostoucím poměrem $S : L$ se koncentrace složek ve výluhu zvyšuje. (Pojem „makrosložky“ a „mikrosložky“ zde není používán přesně ve smyslu definic uvedených v Metodickém pokynu MŽP, i když obsahově se jim blíží. Jako makrosložky jsou označovány složky, jejichž koncentraci lze vyjádřit jednotkách až desítkách $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, jako mikrosložky jsou označovány složky přítomné v koncentracích nižších, než 1 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$.) To platí pro Ca, K, Al, As, Mn, Zn, Ni a rovněž pro celkový obsah síry ve výluhu. (Bylo prokázáno, že síra je ve výluzech přítomna ve formě síranů, ostatní formy jako např. siřičitany či sulfidy nebyly zjištěny.) Závislosti pro tyto prvky zde nejsou uvedeny. Poněkud jiné závislosti byly získány pro některé mikrosložky a složky za daných podmínek méně rozpustné (viz obr. 1a). Závislosti koncentrace na poměru $S : L$ již nejsou ve všech případech lineární a v případě baria dochází

Tabulka I

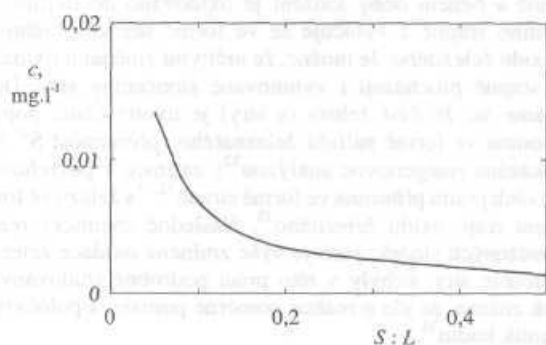
Vliv navážky (měřítka pokusu) na vyluhovatelnost, poměr kapalné a tuhé fáze 10 : 1 (v závorce jsou uvedeny hodnoty směrodatných odchylek)

Stanovovaná složka ve výluhu	Navážka [g]			
	20	50	100	150
pH	4,02 (0,33)	4,43 (0,04)	4,45 (0,04)	4,51 (0,04)
Vodivost [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]	528 (61)	448 (1,4)	451 (4,2)	448 (4,9)
Ca [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]	46,3 (1,6)	44,0 (0,5)	44,5 (0,4)	45,0 (0,4)
K	15,2(1,4)	13,5 (0,1)	13,4 (0,1)	13,4(0,1)
Al	8,1 (0,3)	7,8 (0,1)	7,9 (0,2)	7,9(0,1)
Ba	0,113 (0,003)	0,112(0,001)	0,110 (0,007)	0,105 (0,007)
Cd	0,0048 (0,0001)	0,0045 (0,0001)	0,0043 (0,0002)	0,0042 (0,0001)
Cu	0,091 (0,005)	0,101 (0,002)	0,108(0,008)	0,116(0,001)
Fe	0,107 (0,017)	0,087 (0,001)	0,118 (0,037)	0,095 (0,013)
Mn	0,282 (0,010)	0,264 (0,002)	0,267 (0,002)	0,269 (0,001)
Ni	0,158 (0,013)	0,138 (0,004)	0,143 (0,001)	0,142 (0,002)
Zn	0,235 (0,005)	0,214(0,001)	0,214 (0,004)	0,215 (0,002)
As	1,55 (0,04)	1,48 (0,06)	1,59 (0,09)	1,63 (0,08)
S	74,4(5,1)	67,8 (0,5)	67,3 (0,5)	67,8 (0,7)

dokonce k poklesu koncentrace se vzrůstem poměru $S : L$. To patrně souvisí se změnou koncentrace ostatních složek ve výluhu a zejména se vzrůstem koncentrace síranů - na obr. 1b je uvedena teoretická závislost koncentrace baria vypoč-



Obr. 1a. Závislost koncentrace vybraných složek ve výluhu na poměru tuhé a kapalné fáze ($S : L$)

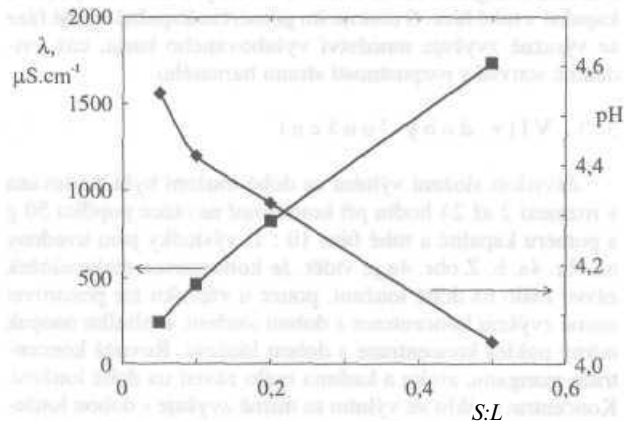


Obr. 1b. Teoretická závislost koncentrace baria na poměru $S : L$ vypočtená ze součinu rozpustnosti síranu barnatého

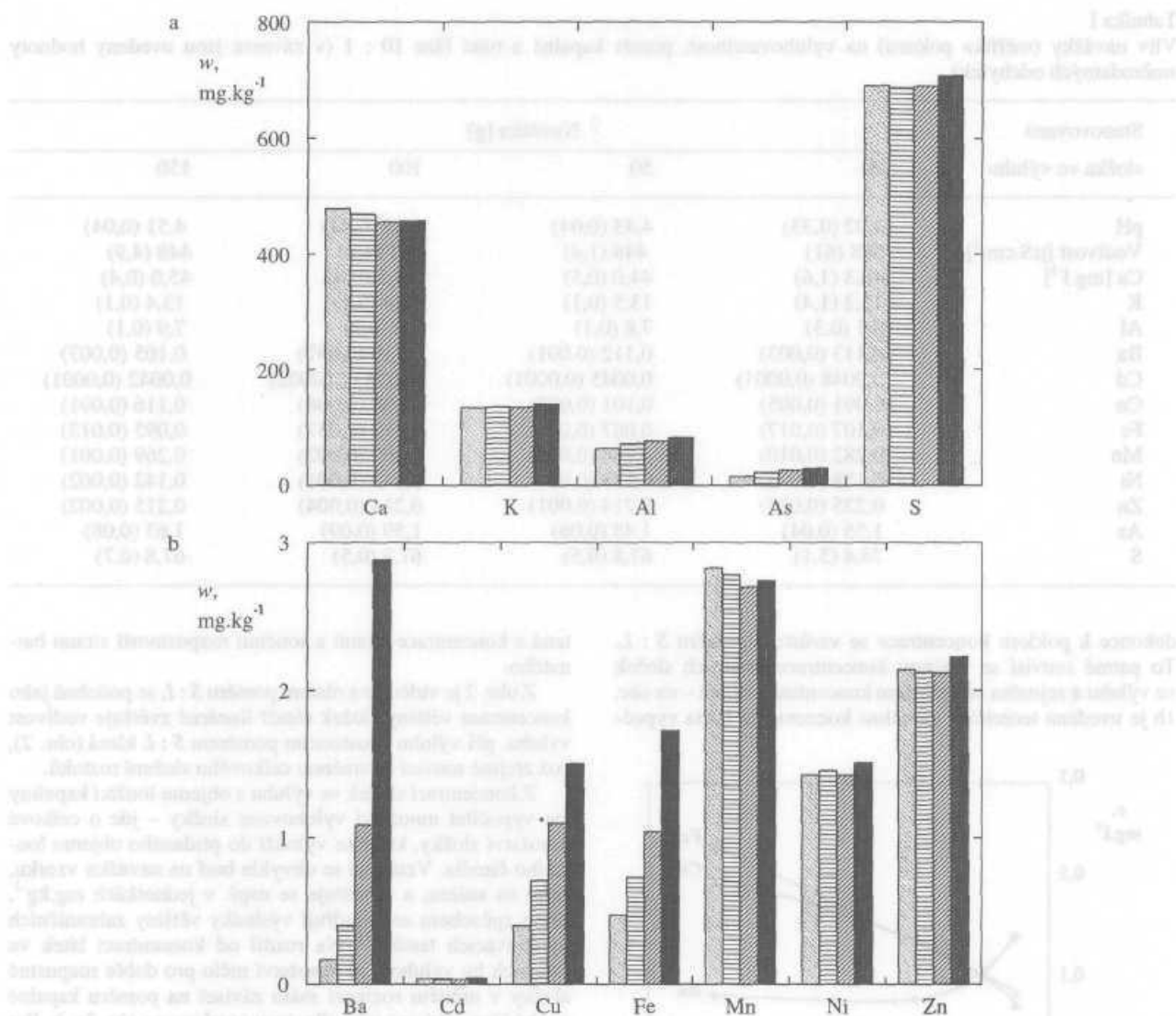
tená z koncentrace síranů a součinu rozpustnosti síranu barnatého.

Z obr. 2 je vidět, že s růstem poměru $S : L$ se podobně jako koncentrace většiny složek téměř lineárně zvětšuje vodivost výluhu. pH výluhu s rostoucím poměrem $S : L$ klesá (obr. 2), což zřejmě souvisí se změnou celkového složení roztoků.

Z koncentrací složek ve výluhu a objemu loužící kapaliny lze vypočítat množství vyluhované složky - jde o celkové množství složky, které se vylouží do přidávaného objemu loužícího činidla. Vztahuje se obvykle buď na navážku vzorku, nebo na sušinu, a vyjadřuje se např. v jednotkách $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, tímto způsobem se vyjadřují výsledky většiny zahraničních vyluhovacích testů^{30,31}. Na rozdíl od koncentrací látek ve výluzech by vyluhované množství mělo pro dobře rozpustné složky v určitém rozmezí málo záviset na poměru kapalné a tuhé fáze. Získané výsledky jsou uvedeny na obr. 3a, b. Pro většinu složek se vyluhované množství zvětšuje se zvětšujícím se poměrem kapalné a tuhé fáze. Opačný, byť nevýrazný trend byl pozorován u vápníku. Vyluhované množství draslíku, síry,



Obr. 2. Závislosti pH a vodivosti (λ) výluhu na poměru $S : L$



Obr. 3a, b. Vyluhovaná množství jednotlivých složek v závislosti na poměru kapalné a tuhé fáze. Poměr kapalné a tuhé fáze zleva doprava: L : S = 2:1, 5:1, 10:1 a 20:1

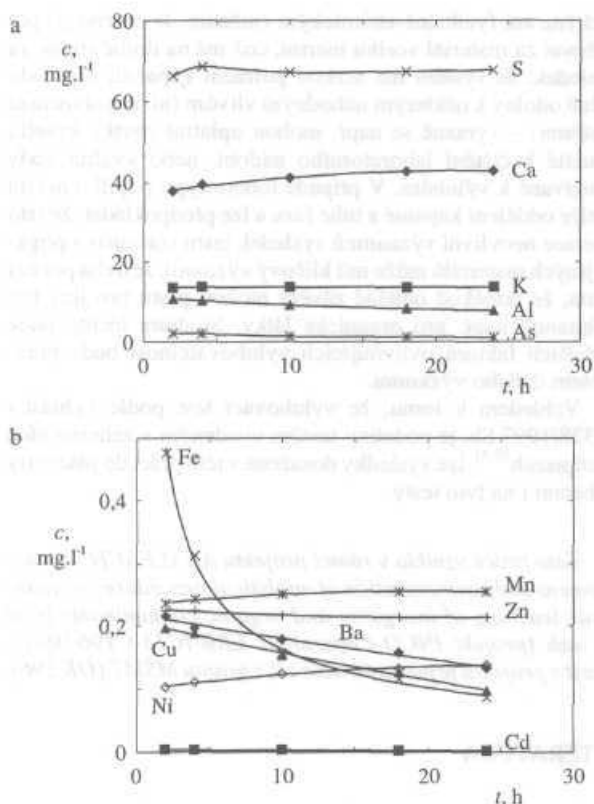
kadmia, manganu, niklu a zinku závisí jen málo na poměru kapalné a tuhé fáze. S rostoucím poměrem kapalné a tuhé fáze se výrazně zvyšuje množství vyluhovaného baria, což evidentně souvisí s rozpustností síranu barnatého.

3.3. Vliv doby loužení

Závislost složení výluhu na době loužení byla studována v rozmezí 2 až 24 hodin při konstantní navázce popílku 50 g a poměru kapalné a tuhé fáze 10 : 1; výsledky jsou uvedeny na obr. 4a, b. Z obr. 4a je vidět, že koncentrace makrosložek závisí málo na době loužení, pouze u vápníku lze pozorovat mírné zvýšení koncentrace s dobou loužení, u hliníku naopak mírný pokles koncentrace s dobou loužení. Rovněž koncentrace manganu, zinku a kadmia málo závisí na době loužení. Koncentrace niklu ve výluhu se mírně zvyšuje s dobou loužení, zatímco koncentrace baria a mědi se s dobou loužení snižují (obr. 4b). V případě baria jde pravděpodobně o postupné

vylučování nerozpustného síranu barnatého. Výraznou závislost na době loužení vykazuje koncentrace železa (obr. 4b). Železo je patrně alespoň zčásti vyluhováno v dvojmocné formě a během doby loužení je oxidováno do třetího oxidačního stupně a vylučuje se ve formě nerozpustného hydroxidu železitého. Je možné, že určitými změnami oxidačního stupně procházejí i vyluhované sloučeniny síry. Domníváme se, že část železa (a síry) je uvnitř částic popílku přítomna ve formě sulfidu železnatého (přítomnost S²⁻ byla prokázána rentgenovou analýzou³²), zatímco v povrchových vrstvách je síra přítomna ve formě síranu^{6,32,31} a železo ve formě síranu resp. oxidu železitého³³. Následně chemické reakce vyloučených složek, jako je výše zmíněná oxidace železa či sloučenin síry, nebyly v této práci podrobně studovány. Je však známo, že jde o reakce poměrně pomalé, s poločasem až několik hodin³⁴.

Závislosti pH a vodivosti na době loužení nejsou příliš výrazné, jak je vidět z obr. 5.



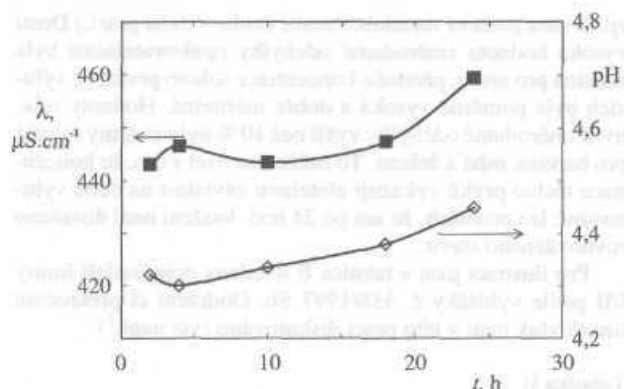
Obr. 4a, b. Závislosti koncentrace vybraných složek ve výluhu na době loužení

3.4. Vliv způsobu míchání

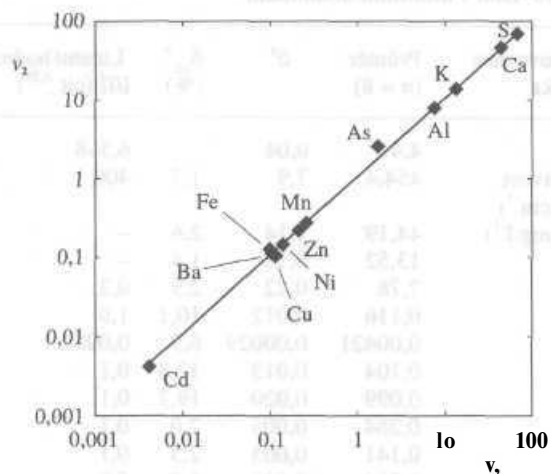
Výše popsaný postup vyluhovacího testu využívající rotační míchací stroj byl porovnán s postupem, při němž bylo míchání prováděno pomocí horizontální třepačky. Ostatní podmínky testu byly stejné. Intenzita míchání na horizontální třepačce je výrazně vyšší. Koncentrace prvků stanovené ve výluzích jsou porovnány na obr. 6. Podobně byl postup podle vyhlášky č. 338/1997 Sb. porovnán s dříve používaným postupem podle nařízení vlády č. 513/1992 Sb. Při tomto postupu se směs popílek - voda míchá po dobu 6 hodin (byl použit rotační míchací stroj) a poté je ponechána stát po dobu 18 hodin. Výsledky jsou porovnány na obr. 7. Je vidět, že způsob míchání nemá v případě popílek na výsledky testu významný vliv (což však nemusí platit v případě materiálů, které se během míchání rozdrůžují, nebo naopak podléhají aglomeraci). Výsledky testu podle vyhlášky č. 338/1997 Sb. jsou pro většinu sledovaných prvků v dobré shodě s výsledky testu podle nařízení vlády č. 513/1992 Sb., nicméně pro některé prvky (As, Fe) byly zjištěny určité odchylky. Zdá se, že delší stání má na výsledek testu větší vliv než intenzita míchání.

4. Závěr

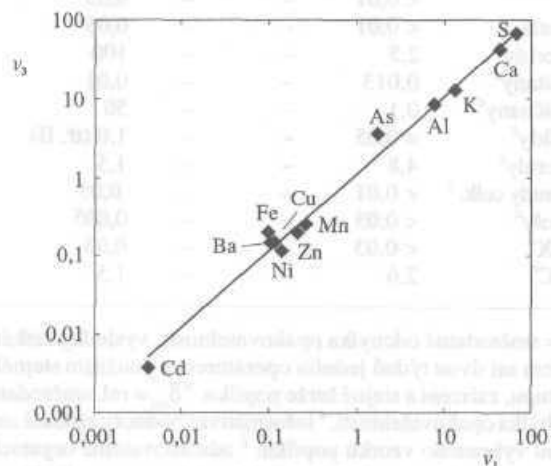
Z předcházející diskuse je možné si učinit představu, do jaké míry ovlivňují studované faktory výsledky vyluhovacího testu. Při dodržení předepsaných podmínek je možno dosáhnout



Obr. 5. Závislosti pH a vodivosti výluhu na době loužení



Obr. 6. Srovnání účinnosti loužení při různých způsobech míchání; v₁ - výluh proveden pomocí rotačního vyluhovacího stroje podle vyhlášky č. 338/1997 Sb., v₂ - výluh proveden pomocí horizontální třepačky. Koncentrace prvků ve výluhu jsou uvedeny v mg.l⁻¹



Obr. 7. Srovnání vyluhovacího testu podle vyhlášky č. 338/1997 Sb. (v₁) s dříve používaným testem podle nařízení vlády č. 513/1992 Sb. (v₂). Koncentrace prvků ve výluhu jsou uvedeny v mg.l⁻¹

nout poměrně dobré opakovatelnosti, jak je vidět z výsledků uvedených v tabulce II. (Reprodukovatelnost postupu bude

zjišťována pomocí mezilaboratorní studie v další práci.) Dosti vysoká hodnota směrodatné odchylky opakovatelnosti byla získána pro arsen, přestože koncentrace tohoto prvku ve výluhách byla poměrně vysoká a dobře měřitelná. Hodnoty relativní směrodatné odchylky vyšší než 10 % byly získány rovněž pro barium, měď a železo. To může souviset s tím, že koncentrace těchto prvků vykazují zřetelnou závislost na době vyluhování; lze prohlásit, že ani po 24 hod. loužení není dosaženo rovnovážného stavu.

Pro ilustraci jsou v tabulce II uvedeny nejpřísnější limity I/II podle vyhlášky č. 338/1997 Sb. Dodržení či překročení limitů však není v této práci diskutováno (viz např.⁶⁾.

Tabulka II

Výsledky vyluhovacího testu popílku L1 - opakovatelnost a porovnání s limitními hodnotami

Stanovovaná složka	Průměr (n = 8)	δ^a	δ_{rel}^b (%)	Limitní hodnoty I/II (cit. ^{3,29})
pH	4,41	0,04		6,5-8
Vodivost ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	454,4	7,9	1,7	400
Ca ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	44,19	1,14	2,6	—
K	13,52	0,18	1,4	—
Al	7,78	0,22	2,9	0,2
Ba	0,116	0,012	10,1	1,0
Cd	0,00421	0,00029	6,9	0,005
Cu	0,104	0,013	12,8	0,1
Fe	0,099	0,020	19,7	0,1
Mn	0,264	0,005	2,0	0,1
Ni	0,141	0,003	2,3	0,1
Zn	0,214	0,003	1,3	5,0
As	1,72	0,57	32,9	0,05
S (jako SO_4^{2-})	203,7	3,16	1,6	250
Hg ^c	< 0,0005	—	—	0,001
Pb ^c	< 0,01	—	—	0,05
Cr celk. ^c	< 0,01	—	—	0,05
Chloridy ^c	2,5	—	—	100
Dusitany ^c	0,013	—	—	0,01
Dusičnany ^c	0,1	—	—	50
Sulfidy ^c	< 0,05	—	—	1,0 (tř. II)
Fluoridy ^c	4,8	—	—	1,5
Kyanidy celk. ^c	< 0,01	—	—	0,05
Fenoly ^c	< 0,03	—	—	0,005
	< 0,03	—	—	0,03
DOC ^e	2,6	—	—	1,5

^a δ = směrodatná odchylka opakovatelnosti; výsledky získány během asi dvou týdnů jedním operátorem s použitím stejného postupu, zařízení a stejné šarže popílku, ^b δ_{rel} = rel. směrodatná odchylka opakovatelnosti, ^c informativní hodnoty získané analýzou vybraného vzorku popílku, ^d adsorbovatelné organické halogeny, měřeno v laboratoři Megalab s. r. o., Stráž pod Ralskem, ^e rozpuštěný organický uhlík, měřeno v laboratoři Ústavu technologie vody a prostředí, VŠCHT Praha

Je třeba zdůraznit, že použitý popílek je možno z hlediska vyluhovacích testů považovat za poměrně jednoduchý materiál, neboť během zkoušky nepodléhá výraznějším mecha-

nickým, ani fyzikálně-chemickým změnám. Je možno jej považovat za materiál vcelku inertní, což má na druhé straně za následek, že systém má nízkou pufrací kapacitu a je tedy méně odolný k některým náhodným vlivům (nízká robustnost systému) - výrazně se např. mohou uplatnit zbytky kyselin použité k čištění laboratorního nádobí, nebo kvalita vody používané k výluhům. V případě tohoto typu popílku nečiní potíže oddělení kapalné a tuhé fáze a lze předpokládat, že tato operace neovlivní významně výsledek testu (zatímco v případě jiných materiálů může mít klíčový význam). Je třeba počítat s tím, že poněkud odlišné závěry mohou platit pro jiný typ polutantů, např. pro organické látky. Studium těchto látek a dalších faktorů ovlivňujících vyluhovatelnost bude předmětem dalšího výzkumu.

Vzhledem k tomu, že vyluhovací test podle vyhlášky č. 338/1997 Sb. je podobný testům uvedeným v zahraničních předpisech^{30,31}, lze výsledky dosažené v této práci do jisté míry zobecnit i na tyto testy.

Tato práce vznikla v rámci projektu ANALEACH— Development and harmonisation of analytical procedures to quantify leaching of inorganic and organic contaminant: from fly ash (projekt INCO-Copernicus ERB-IC15-CT96-0811), účast v projektu je podporována též z grantu MSMT (OK 296).

LITERATURA

- Čermák O.: Magazín ČSN 8, 91 (1998).
- Metodický pokyn odboru pro ekologické škody MŽP ČR - kritéria znečištění zemin a podzemní vody. Věstník MŽP ČR č. 3, 10(1996).
- Příloha č. 4 vyhlášky MŽP ČR č. 338/1997 Sb. o podrobnostech nakládání s odpady.
- Network on Harmonization of Leaching/Extraction Tests. Newsletter, No. 4, February 1998.
- van der Sloot H. A., Heasman L., Quevanviller Ph.: *Harmonization of Leaching/Extraction Tests*. Elsevier, Amsterdam 1997.
- Janoš P.: Vodní hospodářství, v tisku.
- Kolčava D., Toman J.: Sborník semináře *Příprava vzorků pro chemickou analýzu III, Radějov u Strážnice, květen 1998*, str. 44.
- Kafka Z., Švadlenka J.: *Odpady 10*, 20 (1997).
- Kafka Z., Vošický J.: *Chem. Listy 92*, 789 (1998).
- Poon C. S., Lio K. W.: *Waste Manage. 17*, 15 (1997).
- Wahlström M., Fällman A.-M., Hjelmar O., Kartensen K. H., Sveinsdottir E. L., Song X.-M.: *Talanta 46*, 365 (1998).
- Moszkowicz P., Sanchez F., Barna R., Méhu J.: *Talanta 46*, 375 (1998).
- Mester Z., Cremisini C., Ghira E., Morabito R.: *Anal. Chim. Acta 359*, 133b (1998).
- Sahuquillo A., Bosch H., Rauret G., Muntau H.: *Fresenius' J. Anal. Chem. 360*, 304 (1998).
- Kučera J., Sychra V., Koubek J.: *Fresenius' J. Anal. Chem. 360*, 402 (1998).
- Rauret G.: *Talanta 46*, 449 (1998).
- Quevauviller Ph.: *Talanta 46*, 457 (1998).
- Balzamo S.: *Leaching procedures*. ENEA Report, Rome,

November 1997. ANALEACH, INCO-COPERNICUS Project, First Progress Report W-98/14. Institute for Environmental Studies, Amsterdam 1998.

19. Matusiewicz H., Natusch D. F. S.: Acta Chim. Acad. Sci. Hungar. 108, 183(1981).

20. Matusiewicz H., Natusch D. F. S.: Int. J. Environ. Anal. Chem. 8, 227 (1980).

21. Tomášek V., Weiss Z., Klika Z., Koňová J., Šustai O.: Acta Montana IRSM AS CR, Ser. B, č. 5, 119 (1995).

22. de Groot G. J., Wijkstra J., Hoede D., van der Sloot H. A.: Report ECN-87-089, Petten, 1987.

23. Jackson D. R., Garrett B. C., Bishop T. A.: Environ. Sci. Technol. 18, 668 (1984).

24. Bosshard P. P., Bachofen R., Brandl H.: Environ. Sci. Technol. 30, 3066(1996).

25. Wang S., Viraraghavan T.: Waste Manage. 17, 443 (1997).

26. Wong J. L., Quian J., Chen C. H.: Anal. Chim. Acta 349, 121 (1997).

27. Wang J., Tomlinson M. J., Caruso J. A.: J. Anal. Atom. Spectrom. 10, 601 (1995).

28. Weiss Z., Klika Z., Chmielová M., Šustai O., Tomášek V.: Acta Montana IRSM AS CR, Ser. B, č. 5, 103 (1995).

29. Metodický pokyn pro stanovení vyluhovatelnosti odpadů. Příloha zpravodaje MŽP ČR, č. 9, I–XIV (1998).

30. Characterization of Waste - Leaching - Compliance Test for Leaching of Granular Waste Materials - Determination of the Leaching of Constituents from Granular Waste Materials and Sludges, prEN 12457 (návrh normy), CEN (1996).

31. Schlamm und Sedimente (Gruppe S). Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S 4). DIN 38 414, Teil 4 (1984).

32. Kawai J., Hayakawa S., Esaka F., Zheng S., Kitajima Y., Maeda K., Adachi H., Gohshi Y., Furuya K.: Anal. Chem. 67, 1526(1995).

33. Paoletti L., Diociaiuti M., Gianfagna A., Viviano G.: Mikrochim. Acta 114/115, 397 (1994).

34. Pitter P.: Hydrochemie, str. 35. SNTL, Praha 1990.

P. Janoš, J. Hodslavská, and J. Ditz (Research Institute of Inorganic Chemistry, Ústí nad Labem): Assessment of Fly Ashes Using the Leaching Test According to the Decree No. 338/1997 Code - Parameters Affecting the Leachability of Selected Inorganic Pollutants

A new Czech regulatory leaching test according to the decree No. 338/1997 Code was used to assess the leachability of selected inorganic contaminants, in particular heavy metals, from fly ash. The fly ash was collected from an electrostatic precipitator in a power station fuelled with North-Bohemian brown coal. An influence of the main parameters of the test, such as the weight of the sample, solid-liquid ratio, duration of the leaching and the way of agitation was investigated. A satisfactory repeatability of the leaching test was found for most elements (RSD 10 %) except for As (RSD ca. 33 %), Fe (RSD ca. 20 %), Cu (RSD ca. 13 %), and Ba (RSD ca. 10 %). As the new Czech regulation is compatible with some foreign standards (DIN 38414/4, draft of the European standard prEN 12457), the results obtained in this paper could be generalized.

ANALYTICAL

Method	Analysis
RP-HPLC	1-As
RP-HPLC	1-Fe
RP-HPLC	1-Cu
RP-HPLC	1-Ba
RP-HPLC	1-Pb
RP-HPLC	1-Mn
RP-HPLC	1-Zn
RP-HPLC	1-Ni
RP-HPLC	1-Co
RP-HPLC	1-Mo
RP-HPLC	1-V
RP-HPLC	1-Cr
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-HPLC	1-Mg
RP-HPLC	1-Al
RP-HPLC	1-Si
RP-HPLC	1-K
RP-HPLC	1-Na
RP-HPLC	1-Ca
RP-H	