

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Geologie

Studijní obor: Hospodaření s přírodními zdroji



Ladislav Polák

Vyluhovatelnost a gastrická biodostupnost kontaminantů z odpadů z metalurgie Ni
Leachability and gastric bioaccessibility of contaminants from the waste products of Ni metallurgy

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: prof. RNDr. Vojtěch Ettler, Ph.D.

Praha, 2015

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 21. 8. 2015

Podpis

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěl poděkovat svému školiteli prof. RNDr. Vojtěchu Ettlerovi, Ph.D., za vedení, pomoc a trpělivost při vypracovávání této práce. Dále bych rád poděkoval prof. RNDr. Martinovi Mihaljevičovi, Ph.D. za provedenou analýzu vzorků. V neposlední řadě díky patří Bc. Zdeňce Tomášové za pomoc při přípravě vzorků v laboratoři.

ABSTRAKT

Vlivem těžby a zpracování lateritických a sulfidických rud dochází ke kontaminaci životního prostředí kovy a polokovy. Pro zjištění, jak bude kontaminant vyluhován a jakým způsobem může poškodit své okolí, slouží vyluhovací experimenty. Za účelem zjištění potencionálního vlivu na zdraví člověka lze použít loužící testy v simulovaných gastrických, gastrointestinálních a plicních roztocích.

Cílem této bakalářské práce je provést tyto loužící testy a zjistit jakým způsobem může metalurgický odpad ovlivňovat okolní prostředí nebo populaci v dané oblasti (např. pracovníky v hutním průmyslu). Výsledky ukazují, že největší vyluhovatelnost vykazují popílký. Limitní hodnoty pro nebezpečný odpad přesahuje Ni (4250 mg/kg), pro inertní odpad Zn (22,3 mg/kg) a Cd (0,51 mg/kg). Gastrické loužící testy ukazují, že největší zdravotní riziko hrozí u Al (TDI 181 $\mu\text{g}/\text{den}$), Ni (BE 324 $\mu\text{g}/\text{den}$) a V (TDI 0,78 $\mu\text{g}/\text{den}$). Tolerovatelný denní příjem (Tolerable daily intake, TDI) je odhadované množství, které dokáže člověk dlouhodobě snést, aniž by došlo k poškození organismu. Pozařová expozice (BE) je dávka nebo množství, kterému je jedinec vystaven. V důsledku těžby se do okolí dostává více kontaminantů než by bylo dosaženo přirozenými procesy (eroze, vyplavování vodou).

SUMMARY

Due to mining and processing of sulphide laterite and sulphide ore leads to environmental contamination by metals and metalloid elements. To determine how the contaminant leached and how can damage its nearby area, serves leaching experiments. In order to determine the potential impact on human health can be used in leaching tests simulated gastric, gastrointestinal and pulmonary solutions.

The aim of this bachelor thesis is to make these leaching tests to determine how a metallurgical waste affect the environment or the population in the region (eg. workers in the steel industry). The results show that the greatest exhibit leachability have ash. The limit values for hazardous waste in excess of Ni (4250 mg/kg) for inert waste Zn (22.3 mg/kg) and Cd (0.51 mg/kg). Gastric leaching tests show that the greatest health risk exists for Al TDI (181 $\mu\text{g}/\text{day}$), Ni (BE 324 $\mu\text{g}/\text{day}$) and V (TDI of 0.78 $\mu\text{g}/\text{day}$). Tolerable daily intake (Tolerable Daily Intake, TDI) is the estimated amount that a person can endure in the long term without harming the body. Background exposure (BE) is the dose or amount, to which the individual is exposed to. As a result of the extraction to the surroundings gets more contaminants than would be obtained by natural processes (erosion, leaching by water).

OBSAH

1	Úvod.....	1
2	Metalurgické zpracování Ni lateritů.....	2
2.1	Nikl v lateritech.....	2
2.2	Princip výroby ferroniklu.....	2
3	Chemismus a mineralogické složení popílků a strusek z metalurgie.....	3
4	Loužící testy pro zjišťování vyluhovatelnosti kontaminantů z odpadů.....	4
4.1	Statický test: Vodní výluh dle prEN 12457.....	4
4.2	pH statický test CEN/TS 14997.....	4
4.3	Dynamický test: Perkolační test, up-flow.....	5
5	Metody studia gastrické a gastrointestinální biodostupnosti.....	7
5.1	UBM metoda.....	8
5.2	RIVM metoda.....	9
5.3	PBET metoda.....	12
6	Plicní testy.....	12
6.1	Metoda Zatka.....	12
6.2	ALF.....	12
6.3	Gamble.....	12
7	Materiál a metodika.....	14
7.1	Popis lokality.....	14
7.2	Vzorky půd.....	15
7.3	Loužící testy a stanovení chemického složení.....	15
8	Výsledky a diskuze.....	16
8.1	Loužení v deionizované vodě.....	16
8.2	Gastrické loužící testy.....	17
9	Závěr.....	20
10	Použitá literatura.....	21

PŘEHLED OBRÁZKŮ

Obr. 1. Schéma výrobního procesu tavení 1,5% - 2,5% Ni rudy s nízkým obsahem železa.....	3
Obr. 2. Ukázka vlivu pH na vyluhování čistírenských kalů v rozmezí pH 4 až 12.....	5
Obr. 3. Ilustrace uspořádání kolony a doprovodných zařízení.....	6
Obr. 4. Ukázka výsledku perkolačního testu.....	7
Obr. 5. Schéma UBM metody.....	9
Obr. 6. mapa zkoumané oblasti (a, b), hut' Codemin u města Niquelândia (c), místo těžby lateritických rud v Barro Alto (d).....	14
Obr. 7. Graf naměřených hodnot hliníku a limitních hodnot pro dospělého (zelená) a pro dítě (červená).....	18

PŘEHLED TABULEK

Tab 1. Porovnání pěti <i>in vitro</i> metod.....	10
Tab. 2. Chemické složení (g/L) a pH ALF a Gamble.....	13
Tab 3. Popis testovaných vzorků.....	15
Tab. 4. Vyloužené koncentrace (mg/kg) získané pomocí loužících testů v deionizované vodě.....	16
Tab. 5. Procenta vyloužení prvků z celkové objemu.....	16
Tab. 6. Koncentrace gastrických testů v glycinu.....	17
Tab. 7. Procenta vyloužení v glycinu, tzv. biodostupná frakce.....	17
Tab. 8. Limitní hodnoty vybraných prvků na 1 kg hmotnosti člověka, dítě (10 kg), dospělého člověka (70 kg). Modelový výpočet kontaminace dospělého člověka, při konzumaci 50/100 mg prachu za den.....	19

1 ÚVOD

Vlivem lidské činnosti může docházet ke kontaminaci prostředí kovy a polokovy a následnými procesy se mohou dostat do lidského trávicího systému. Po požití či kontaktu s kritickým množstvím kontaminantu se mohou dostavit zdravotní problémy.

Vlivem větrné činnosti dochází k přesunu půd a průmyslového prachu, což může mít přímý vliv na obyvatelstvo (požitím prachu nebo vdechnutím) nebo může mít účinek prostřednictvím potravního řetězce (konzumace plodin rostoucích na kontaminované půdě, špatné umytí zeleniny) (Schreck et al. 2012) nebo konzumací kontaminovaného masa.

Tato bakalářská práce se zabývá vyluhovatelností kontaminantů z metalurgických odpadů se zaměřením na aplikaci standartních loužicích testů pro zjištění nebezpečných vlastností odpadů a testů biodostupnosti na minerální odpady (strusky a popílký) z metalurgie Ni.

2 METALURGICKÉ ZPRACOVÁNÍ NI LATERITŮ

2.1 Nikl v lateritech

Nikl je těžen ze dvou typů rud, z lateritů (40% světové produkce) a ze sulfidů (60% světové produkce). Těžba začíná být rentabilní v případě koncentrace Ni v rudě vyšší než 1,3%. V roce 2009 byla světová produkce niklu 1 500 000 tun/rok v ceně 30 miliard amerických dolarů. Niklonosné laterity se nejčastěji vyskytují v tropických oblastech, jsou těženy zejména povrchově. Hlavními zeměmi, kde probíhá tento typ těžby, jsou Indonésie, Filipíny a Kuba. Zvětrávání, které trvalo přes milion let, má za následek vytvoření různých minerálů od povrchu až po podloží. V tomto profilu jsou obvykle 3 druhy ložisek niklu. Limonitová a smektitová vrstva, která se nachází na povrchu a saprolitová, která je pod nimi (Crundwell a kol. 2011).

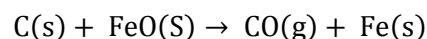
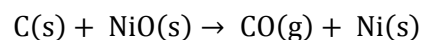
Limonitová vrstva je tvořena minerály, jako jsou například goethit ((Fe,Ni)OOH) nebo lepidokrokít ((Fe,Ni)OOH). V těchto minerálech nikl zastupuje železo. Limonitové rudy jsou nejčastěji louženy horkou kyselinou sírovou při teplotě 250°C a tlaku 40 barů (Crundwell a kol. 2011). Tento proces se nazývá hydrometalurgie.

Ve smektitové vrstvě dochází k intenzivnímu vyluhování s významnou spoluúčastí organických látek a to vede k transformaci jílu na stabilnější oxidy, například goethit.

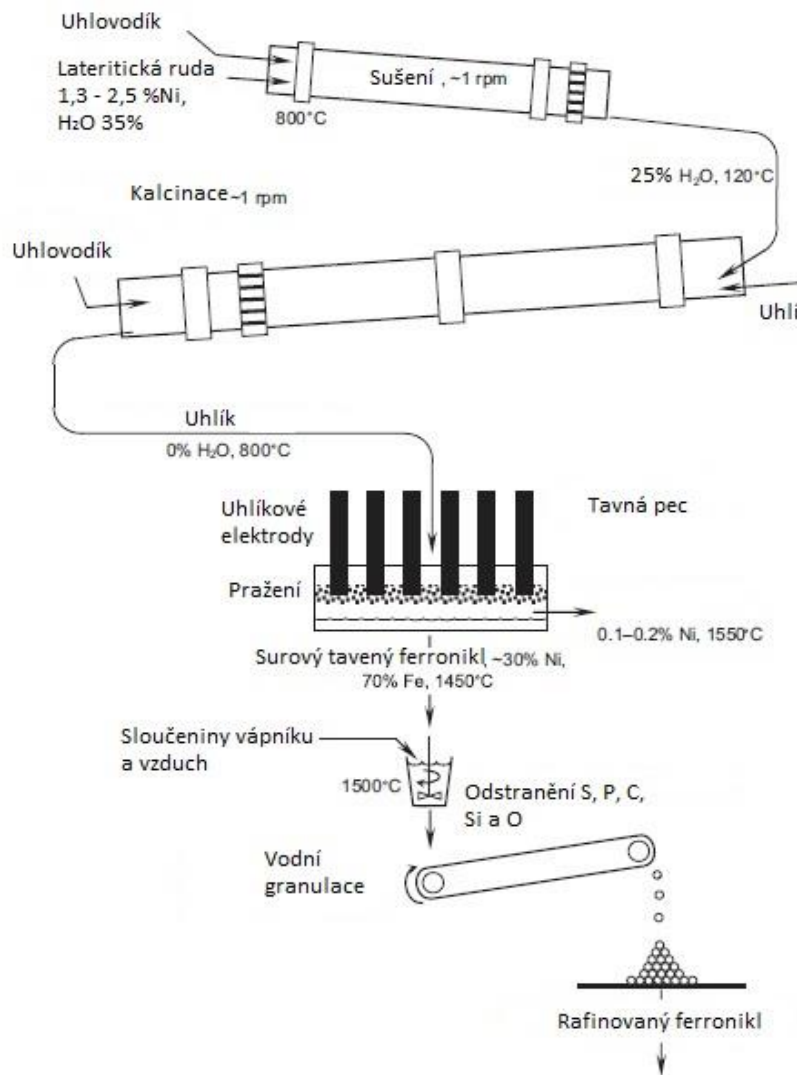
Protože je saprolitová vrstva hlouběji, nebyla chemická alterace a zvětrávání tak intenzivní jako u vrstev blíže povrchu. Saprolitová vrstva je tvořena silně zvětralými horninami se zachovalou strukturou a texturou. V této vrstvě se nacházejí hydrosilikáty hořčíku jako lizardit ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$), směs minerálů garnierit ($(Mg[Ni,Co])_3Si_2O_5(OH)_4$) nebo Fe oxidy hematit (Fe_2O_3). Tato vrstva se nejčastěji zpracovává tavením na ferronikl s obsahem 20% až 40% Ni a 60% až 80% Fe. Nejprve projde hornina sušením při 800°C, poté v peci dochází k redukci a výsledkem je odebrání kyslíku. Po procesu tavení v peci prochází meziproduct rafinací od nežádoucích prvků jako Ca, S, P, Si a O.

2.2 Princip výroby ferroniklu

Z lateritu se nedá přímo zpracovat čistý nikl z důvodu, že vazba mezi kyslíkem a železem je silnější než mezi kyslíkem a niklem. Důsledkem je, že Ni ve ferroniklu vystupuje v rozmezí mezi 20% až 40% a Fe v rozmezí 60% až 80%. Další prvky obsažené ve ferroniklu jsou Co, C, Si, Cr, S, P v rozmezí od 5% do 0,01%. Principem tavení lateritu na ferronikl je poměrně snadná redukce oxidu Ni a Fe, která probíhá za nižších teplot. Naopak Al_2O_3 nebo MgO se redukují při vyšších teplotách. Tento proces probíhá při 800°C.



Teplotní reakce SiO_2 a Cr_2O_3 při redukci se pohybuje mezi výše uvedenými reakcemi. To znamená, že ferronikl často obsahuje několik procent křemíku a chrómu (Crundwell a kol. 2011).



Obr. 1. Schéma výrobního procesu tavení 1,5% - 2,5% Ni rudy s nízkým obsahem železa (Crundwell a kol. 2011).

3 CHEMISMUS A MINERALOGICKÉ SLOŽENÍ POPÍLKŮ A STRUSEK Z METALURGIE

Strusky i popílky z metalurgie Ni mohou obsahovat významné množství potenciálně toxických prvků. Vyluhovatelnost závisí především na pH, nejvyšší hodnoty vyloužení nastávají při pH 3 (Ettler et al. 2015). Kierczak et al. (2009) se zabývali Ni struskou ze zpracování Ni lateritů z lokality Szklary, kde odebrali vzorky na třech profilech. Struska z prvního a druhého profilu má v rozmezí 34-44 hm.% SiO₂, druhý byl obohacený o Ca a oproti prvnímu ochuzený o Fe. Struska ze třetího profilu je charakteristická vysokým obsahem CaO (50 hm.%). Hlavními fázemi strusek je sklo, syntetické ekvivalenty klinopyroxenu (diopsid, hedenbergit), melilitu, olivínu (forsterit, fayalit) a jako vedlejší spinel, sulfidy (pyrhotin, pentlandit, digenit) a intermetalické sloučeniny (awaruit, bronz) a kovové Fe a Cu. Složení skla je velmi podobné složení strusky (Kierczak et al. 2009). Podle mineralogických výsledků se struska skládala převážně ze silikátového skla, olivínu a pyroxenu. Struska odebraná v Brazílii v práci Ettler et al. (2015) byla obohacena o Cr a popílky o Ni, Co, Zn, C a S. Z pyroxenů byl nejvýznamnější klinkoenstatit, z olivínů pak forsterit. Byly nalezeny popílky z fáze podobné serpentinitu, skla, olivínu, pyroxenu, spinelu a také stopy křemene, analcimu, diasporu a grafitu. (Ettler et al. 2015). Kobalt vystupuje převážně ve sloučeninách CoFe₂O₄, Co₃O₄, chrom Cr(OH)₃ (amorfni) a Cr₂O₃ a nikl jako NiO nebo Ni(OH)₂.

4 LOUŽÍCÍ TESTY PRO ZJIŠŤOVÁNÍ VYLUHOVATELNOSTI KONTAMINANTŮ Z ODPADŮ

4.1 Statický test: Vodní výluh dle prEN 12457

Začneme tím, že zjistíme hmotnost laboratorního vzorku. V případě vzorku s částicemi většími než 4 mm musíme laboratorní vzorek drtit například pomocí misky s tloučkem, čelistovým drtičem nebo řezacím zařízením. V případě, že se laboratorní vzorek musí pro umožnění síťování sušit, nesmí teplota sušícího vzduchu (respektive upravovaného vzorku) překročit 40 °C. Pokud zbytek na síti (nadsítná frakce) činí více než 5 % hmotnosti laboratorního vzorku, rozdrťí se a znovu proseje. Pokud je zbytek na síti menší než uvedených 5 %, odstraní se a do dalšího postupu již nevstupuje. Jakékoli způsoby mletí vzorku jsou nepřijatelné. Obtížně drtitelný a nedrtitelný odpad se z dalšího procesu odstraní a v příslušné dokumentaci se zaznamená jeho druh a hmotnost. Zkušební vzorek se připraví homogenizací všech postupně získávaných podsítných podílů.

Výluh se připravuje z analytického vzorku odpadu. Vlastní přípravě výluhu předchází stanovení podílu sušiny (DR) v samostatném analytickém vzorku. Do příslušné vzorkovnice se naváže takové množství analytického vzorku, aby po doplnění vody byl ve vzorkovnici poměr vody a pevné fáze odpadu (v přepočtu na vysušený vzorek) L/S 10/1. Kvalita kapalné fáze obsažené v odpadu se nezjišťuje a má se za to, že odpovídá vodě. Vzorkovnice se po naplnění vzorkem a vodou uzavře a umístí do třepačky.

Po ukončení otáčivého pohybu vzorkovnice v třepačce se její obsah nechá sedimentovat po dobu 15 minut (± 5 minut). Následně se vodný výluh slije, a pokud je to třeba, upraví se odstředěním a předběžnou filtrací přes filtr s větší porózitou (např. papírový filtr) tak, aby mohl být výluh přefiltrován přes membránový filtr o velikosti pórů 0,45 μm . Pro ekotoxikologické testy se výluh filtruje přes papírové filtry o střední velikosti pórů 5 μm . Po filtraci není dovoleno promývání filtrů vodou nebo jinými rozpouštědly, které by následně vstupovaly do filtrátu. U získaného výluhu se změří jeho celkový objem. Stanovení ukazatelů konduktivity a pH se provádí neprodleně po získání výluhu. Výluh se rozdělí na odpovídající počet dílčích analytických vzorků pro příslušné chemické analýzy.

Postup je založen na předpokladu, že se v průběhu zkoušky dosáhne úplné nebo přibližné rovnováhy mezi ve vodě rozpuštěnou a pevnou fází jednotlivých složek obsažených v odpadu. S filtrátem se dále zachází jako se vzorkem vody a sledované ukazatele se stanovují různými metodami. Vzorky se zpracovávají v duplicitním provedení a souběžně s výluhem se provádí slepý test. Vzorkovnice se naplní vodou, po uzavření se podrobí vyluhovacímu procesu a nakládá se s ní stejně jako v případě reálného analytického vzorku (Věstník MŽP 2002).

Po získání výsledků z analýzy můžeme rozdělit odpad do čtyř tříd vyluhovatelnosti: bezpečný, inertní, ostatní a nebezpečný.

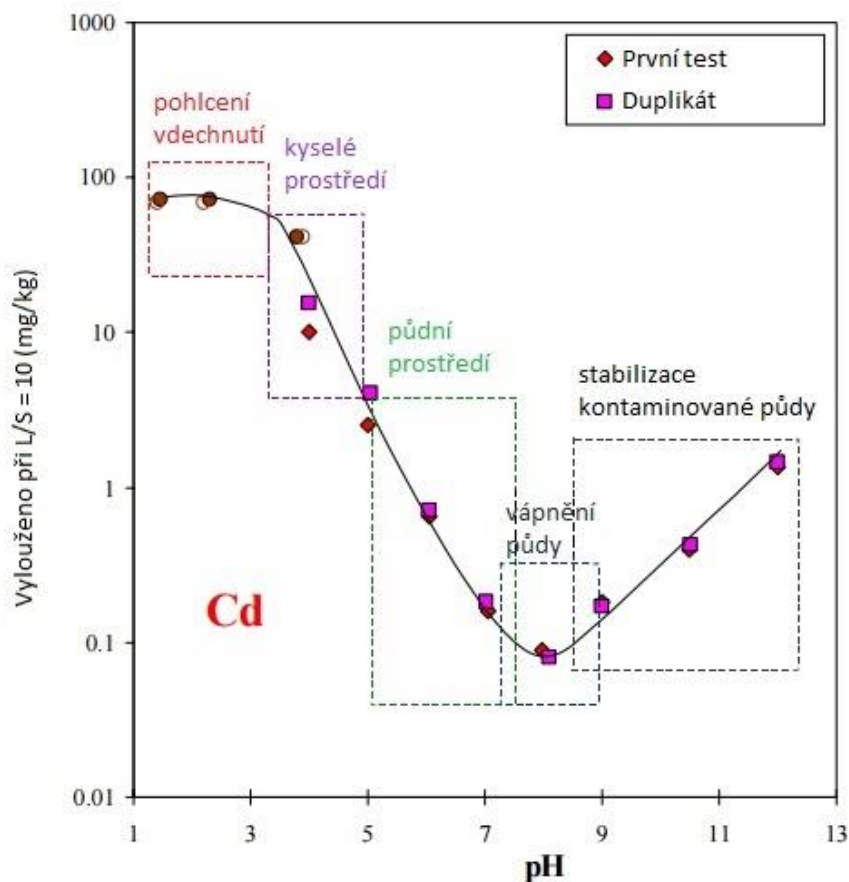
4.2 pH statický test CEN/TS 14997

Tento test se provádí v poměru L/S, kde hodnota pH je upravena a kontrolována. Pro správnost testu je potřeba alespoň osmi hodnot pH v rozmezí 4 až 12 (včetně) a maximální rozptyl pH mezi jednotlivými stupni, nesmí přesáhnout hodnotu 1,5. Výsledky jsou vyjádřeny v mg/l pro každou hodnotu pH. Pro každý vzorek je také zaznamenáno množství spotřebované kyseliny v mol H^+ /kg sušiny a zásady v OH^- /kg sušiny. Jako médium se zde používá destilovaná voda, demineralizovaná voda nebo jakékoli médium s konduktivitou menší než 1 mS/m. Nádoba musí být před použitím naplněna kyselinou dusičnou po dobu 24 hodin a následně promyta demineralizovanou vodou. Nádoby musí být zavřené tak, aby nedošlo k příjmu vzdušného CO_2 (CEN/TS, 2006). Velikost částic musí být z 95% menší než

1 mm (tice.insa-lyon.fr, 2015). Drcení probíhá v rotačním mlýnu, v kulovém mlýnu (rotary swing mill, ball mill) nebo v podobném zařízení. Jako filtr musí být použit 45 µm filtrační papír a filtrační zařízení musí být vyrobeno z inertního materiálu. Teplota při sušení nesmí přesáhnout 40 °C.

Samotný test probíhá za teploty 20 °C ± 5 °C. Před začátkem pokusu musí být suspenze 15 minut ± 5 minut míchána. Při této metodě je nutno provést slepý pokus třemi způsoby. Při prvním je nutno použít kyselinu k získání roztoku o pH 4, při druhém použití zásady k získání roztoku o pH 12 a při posledním slepém pokusu se použije maximální množství kyseliny a zásady, které bylo použito při testu. (CEN/TS, 2006)

Tato metoda je vhodná pro geochemické modelování, neboť pH je klíčový parametr pro mobilitu kontaminantů.



Obr. 2. Ukázka vlivu pH na vyluhování čistírenských kalů v rozmezí pH 4 až 12 (CEN/TS, 2006).

4.3 Dynamický test: Perkolační test, up-flow

Při tomto testu sestavujeme kolonu a doprovodná zařízení. Odpad se nachází v uzavřené koloně, kterou protéká loužící roztok, a sledujeme, kdy a v jakém množství se látky uvolňují. Loužící roztok proudí do kolony spodní částí sloupce. Nashromážděný eluát shromažďujeme v několika oddělených frakcích. Podle hmotnosti vzorku stanovíme velikost sloupce, který budeme používat po dobu testu (vnitřní průměr 5 cm a 10 cm). Sloupec je vybaven filtry na začátku a na konci (velikost pórů se pohybuje od 1,5 µm po 8 µm). Jako filtr může posloužit filtrační destička nebo tenká vrstva nereaktivního materiálu (například křemičitý písek). Pro drcení můžeme použít čelistový drtič nebo řezací zařízení. Porozita filtrů pro tyto nádoby je stanovena na 45 µm. Materiál musí být uzavřený v nádobách a udržován v podmínkách, které zabrání jeho modifikaci (teplota okolo 4°C) (CEN/TS 14405, 2004).

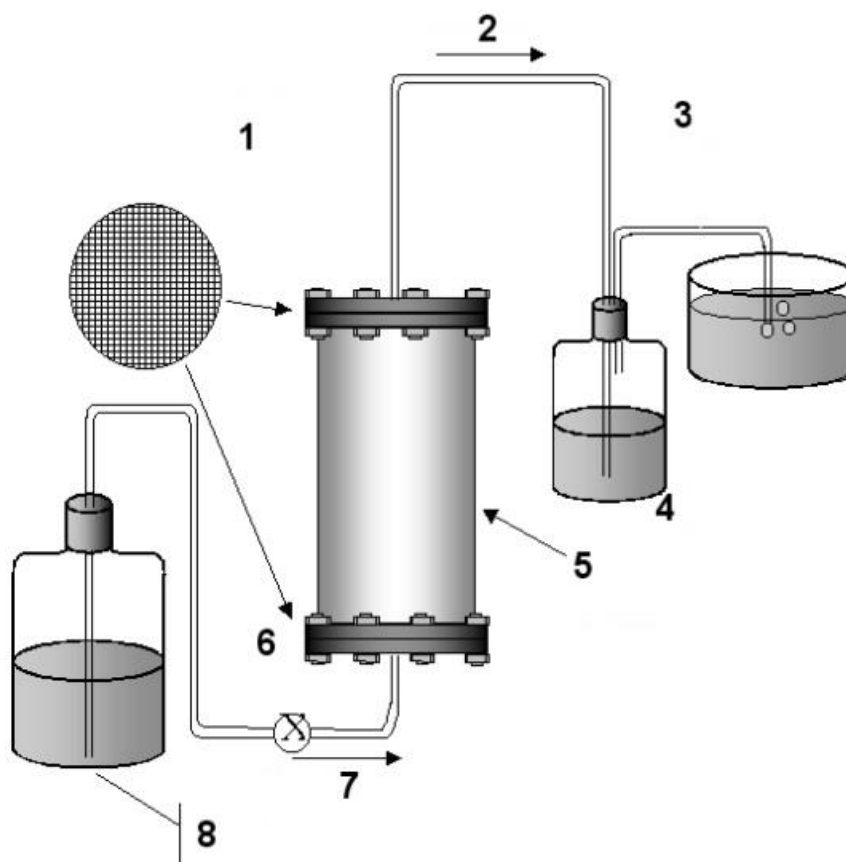
V případě, že vzorek nelze prosít nebo drtit z důvodu vysokého obsahu vlhkosti, může se vzorek usušit při teplotě nepřesahující 40 °C. Sušení může vést k oxidaci nebo ke karbonataci. V případě, že je materiál čerstvý, tak by mělo sušení proběhnout v inertní atmosféře. Samotný test pak probíhá za teploty 20 °C ± 5 °C.

Nejprve nasadíme spodní část, která je tvořena filtrační deskou nebo inertním materiálem. Dále naplníme sloupec námi testovaným vzorkem v pěti vrstvách následujícím způsobem. Každou vrstvu vkládáme do sloupce v dalších třech dílčích vrstvách, které jsou následně upěchovány.

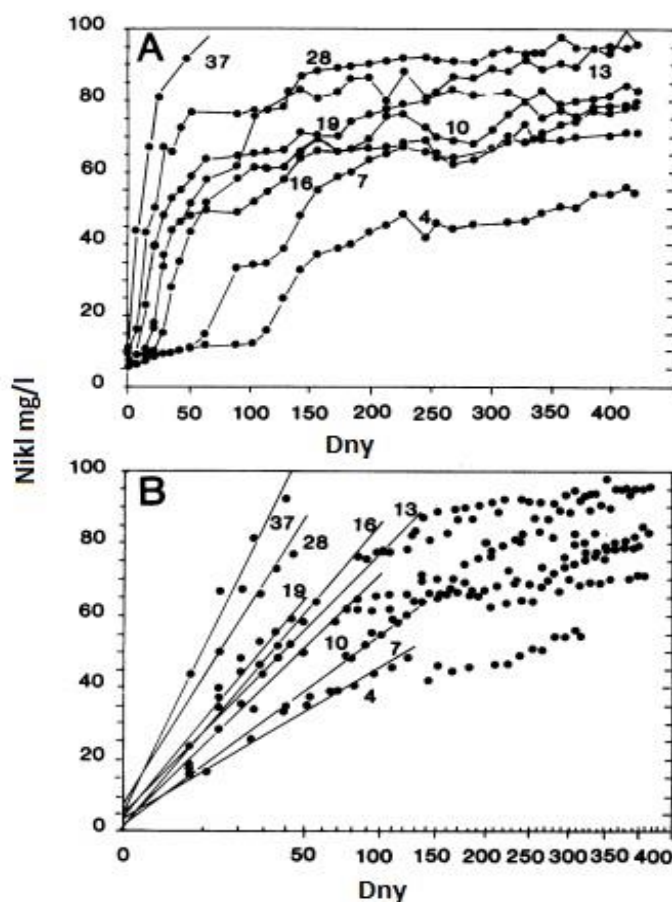
V první fázi se saturuje sloupec vodou za použití pumpy nebo hydrostatickým tlakem. Přívod vody se zastaví ve chvíli, kdy je sloupec saturovaný a voda ještě nedosáhla výstupních hadic, vedoucích ze sloupce naplněného testovaným materiálem. Pro docílení vyvážení systému, se nechá saturovaný materiál po 3 dny bez dalších zásahů. Po třech dnech se spustí pumpa tak, aby přes sloupec proudil průtok rychlostí 15 cm/den ± 2 cm/den.

První vzorek eluátu by měl mít nejvíce než 15 ml a slouží ke změření pH. Pokud je pH větší než 9, tak je potřeba držet sběrné nádoby v inertní atmosféře. Pro filtraci se používá 0,45 µm filtrační papír. Test je ukončen ve chvíli, když je L/S poměr sušiny 10 l/kg.

Celkově dojde ke sběru 7 vzorků. U každého se měří hodnota pH, konduktivita, teplota a redox potenciálu hned po jeho sběru. Pokud konduktivita vzorku přesáhne 7500 mS/m, pak se eluát ředí tak dlouho, dokud nedosáhne hodnoty pod 7500 mS/m. Poté se vzorek dobře promíchá a rozdělí do dílčích nádob, které se mohou analyzovat (CEN/TS 14405, 2004). Perkolační test poskytuje přesnější informace o nebezpečnosti odpadu díky jeho době trvání.



Obr. 3. Ilustrace uspořádání kolony a doprovodných zařízení. 1. podpůrný filtr, 2. směr toku, 3. vyrovnávání tlaku, 4. odběr eluátu, 5. kolona s odpadem, 6. pumpa, 7. směr toku, 8. loužící roztok (CEN/TS 14405, 2004)



Obr. 4. Ukázka výsledku perkolačního testu (Ahonen et Tuovinen 1992)

5 METODY STUDIA GASTRICKÉ A GASTROINTESTINÁLNÍ BIODOSTUPNOSTI

Fyzikálně-chemické podmínky gastrointestinálního systému (např. hodnota pH, koncentrace žluči, pankreatin, atd.) v lidské populaci kolísá, proto je těžké určit správnou metodu pro zjištění biodostupnosti. Je důležité, aby metoda korelovala s modelem, který byl použit na zvířata podobná člověku (primáti, prasata) (Clean-up, 2015). Biodostupnost je schopnost chemické látky přijít do kontaktu s absorpčním povrchem v živém organismu. K absorpci dochází většinou v plynné nebo v kapalně fázi. Biodostupnost je definována jako podíl kontaminantů v půdě, který je rozpustný v příslušném fyziologickém prostředí (obvykle gastrointestinální trakt) a je k dispozici pro absorpci (enHealth, 2012).

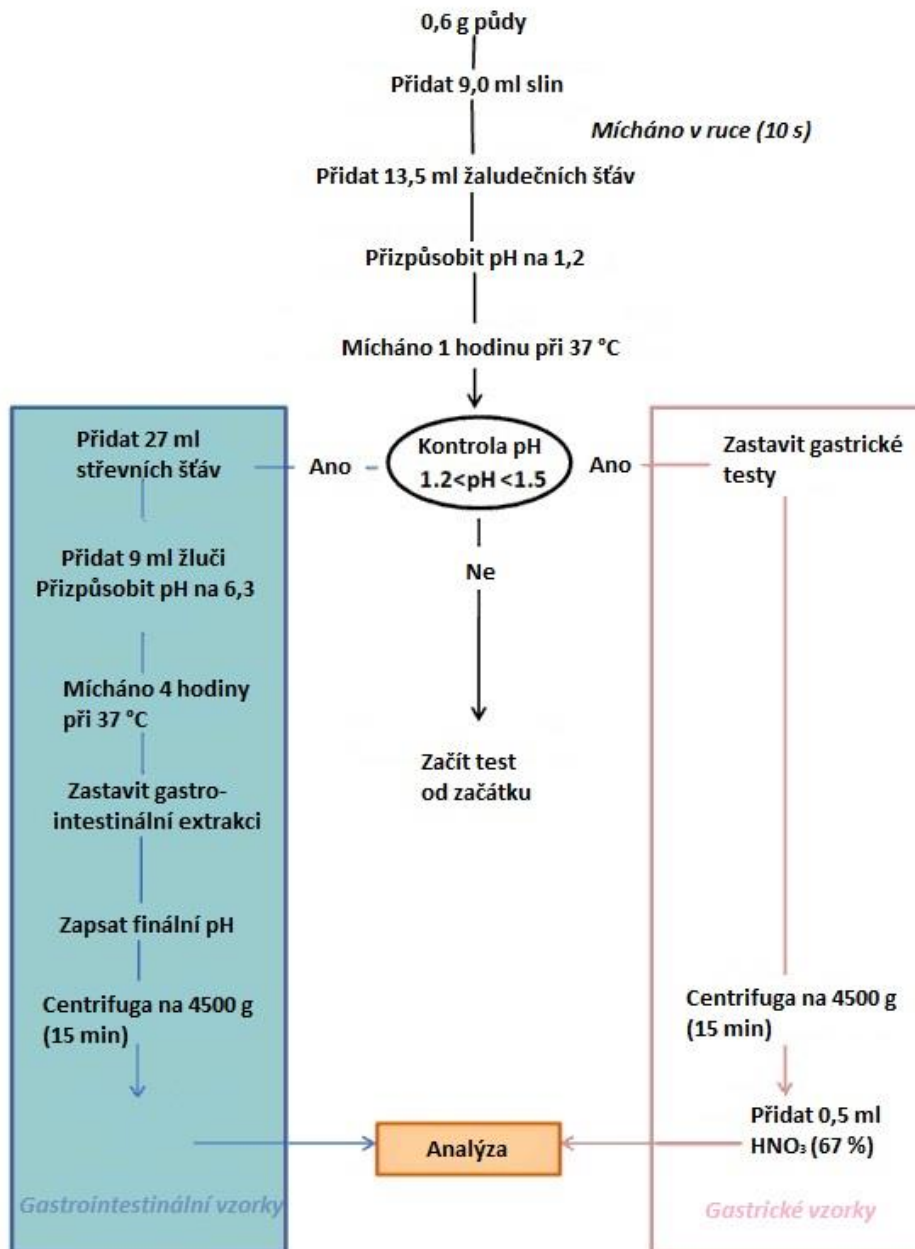
Často je potřeba určit biopřístupnou a biodostupnou frakci. V současné době stále není definice těchto frakcí jednotná. Biopřístupná frakce představuje v tomto případě určitou část z celkového množství kontaminantu, která je potenciálně dostupná pro biologické děje. Pokud se organismus dostane s těmito polutanty do kontaktu, může dojít k jejich transportu přes biologickou membránu. Tato frakce zahrnuje nejenom polutanty volně rozpuštěné v pórové vodě, ale i ty, které jsou slabě vázané na povrchu nebo uvnitř půdních částic. Biodostupná frakce je část frakce biopřístupné a představuje pro organismy aktuálně dostupné množství. Biodostupné látky se v biotě akumulují, působí toxicky, jsou intracelulárně biodegradovány nebo biotransformovány. Velikost biopřístupného a biodostupného množství závisí především na fyzikálně-chemických vlastnostech kontaminantů, na vlastnostech půdy a exponovaného organismu. Biopřístupná frakce je výsledkem komplexních interakcí, je obtížné ji zobecnit, a proto se v

literatuře setkáváme s mnoha různými definicemi. Biodostupné je to množství látky, které se může asimilovat a působit toxicky. Biodostupná část látky je ta, která zůstane po vyprázdnění střeva v organismu na konci jeho stravovací periody. Biodostupná je frakce určité látky, která může být absorbována živými organismy, nebo ji lze vyjádřit jako pravděpodobnost, se kterou lze očekávat toxické účinky. Je to podíl chemické látky, který je dostupný pro rychlý transport do vodní fáze (Čvančarová a Cajthaml 2015).

Pro dutinu ústní je hodnota pH 6,5 a potrava či kontaminant zde setrvává v rámci vteřin až minut. Potrava putuje přes jícn do žaludku. Pro gastrické testy se používají dva modely trávení, pro plný žaludek a pro lačný žaludek. Doba než se vyprázdní polovina lačného žaludku, je v rozmezí od 8 do 15 minut a jeho pH je mezi 1 a 2. Pro plný žaludek od 0,5 do 3 hodin a jeho hodnota pH je v rozmezí od 2 do 5. Tenké střevo se skládá ze tří částí - z dvanácterníku, lačnicku a kyčelníku. Ve dvanácterníku setrvá potrava mezi 0,5-0,75 hodinou v prostředí s hodnotou pH od 4 do 5,5. V lačnicku se doba pohybuje okolo dvou hodin a pH mezi 5,5 až 7. V kyčelníku setrvá potrava nejdéle a to 5 až 7 hodin v prostředí vykazujícím hodnotu pH 7. Poslední částí trávicího traktu je tlusté střevo, kde potrava setrvá 15 až 60 hodin v prostředí s hodnotou pH 6 až 7,5. (Oomen et al. 2002)

5.1 UBM metoda

Skupina BARGE (The bioaccessibility research group of Europe) vyvinula *in vitro* metodu UBM (Unified BARGE Method), ke zjišťování vyluhovatelnosti v gastrointestinálním systému. UBM metoda zahrnuje 3 fáze: sliny, simulované žaludeční šťávy a simulace střevních enzymů a žluči (Wragg et al. 2011). Jak je z obr. 5 patrné po přípravě 9 ml slin a 13,5 ml žaludečních šťáv se obě látky smíchají s půdou, přizpůsobí se hodnotě pH 1,2 až 1,7 a po dobu jedné hodiny se nechají uležet při teplotě 37 °C. Pokud je po hodině pH větší než 1,5, tak se proces opakuje přidáním 37% kyseliny chlorovodíkové (HCl). V případě, že děláme pouze gastrické testy, tak vzorek vložíme do centrifugy na 4500 g na 15 minut a přidáme 0,5 mililitru 67% kyseliny dusičné (HNO₃). Pokud bychom dělali i intestinální testy, tak bychom přidali střevní šťávy (27 ml), žluč (9 ml) a po dobu čtyř hodin by se vzorek nechal uležet při teplotě 37 °C.



Obr. 5. Schéma UBM metody (bgs.ac.uk)

5.2 RIVM metoda

RIVM metoda byla vyvinuta v The Dutch National Institute For Public Health And The Enviroment. Metoda simulující lačný žaludek se provádí tak, že se k suchému vzorku o hmotnosti 0,6 g, je přidáno 9 ml roztoku simulujícího sliny, které mají pH 6,5. Směs necháme při teplotě 37 °C a 55 ot/min hodinu odstát. Po hodině přidáme 13,5 ml žaludečních šťáv o hodnotě pH do 1,2 a uložíme při stejné teplotě a otáčkách po dobu dvou hodin. Poté přidáme 27 ml střevních šťáv a 9 ml žluči a po dobu dvou hodin při stejné teplotě a otáčkách necháme promíchat. Nakonec vložíme směs do centrifugy na 3000 g po dobu pěti minut. Pro druhý model simulující plný žaludek je metodologie stejná. Sliny, které používáme ve druhém modelu, obsahují více hydrogenuhlíčitanu, α -amylázy a méně mucinu. Žaludeční šťávy obsahují více pepsinu a žluč více pankreatinu a lipázy. RIVM metoda provádíme v L/S poměru 100 a 1000. (Wiele et al. 2007)

Tab 1. Porovnání pěti *in vitro* metod (Oomen et al. 2002)

	Upřesnění	SBET metoda (BGS), UK	DIN metoda (RUB), Německo	Trávicí <i>in vitro</i> model (RIVM), Nizozemí	SHIME metoda (LabMET/Vito), Belgie	TIM metoda (TNO) Nutrition, Nizozemí
<i>Vstup</i>	množství přidané půdy	1.0 g suché půdy	2.0 g suché půdy	0.6 g suché půdy	10 g suché půdy	10 g suché půdy
<i>Obecně</i>	typ modelu	statický gastrický	statický gastrointestinální	statický gastrointestinální	statický gastrointestinální	dynamický gastrointestinální
	Teplota	37 °C	37 °C	37 °C	37 °C	37 °C
	mechanická úprava	30 ± 2 ot/min	200 ot/min	55 ot/min	150 ot/min	peristaltické pohyby
	jídelní složka	ne	ano (mléko 50 g/L)	ne	smetana (18 g/L) a Nutrilon plus (15 g/L)	ne
<i>Dutina ústní</i>	Sliny	ne	ne	ano	ne	ano
	Množství			9.0 ml		50 ml
	pH			6.5		5
	Čas			5 min		5 min
<i>Žaludek</i>	gastrické šťávy	ano	ano	ano	ano	ano
	Množství	100 ml	100 ml	13.5 ml	25 ml	250 ml
	pH	1.5	2.0	1.1	4.0	počáteční pH 5.0 klesající na hodnotu 3.5, 2.5, 2.0 po 30, 60, 90 min
	Čas	1 h	2 h	2 h	3 h	
	složky šťáv	-	pepsin, mucin	pepsin, mucin, BSA	pepsin, mucin, celobióza, proteózy pepton, škrob	lipáza, pepsin
<i>Střeva</i>	intestinální šťávy	Ne	ano	ano	ano	ano (3 části: dvanácterník, lačnick a kyčelník)

<i>Střeva</i>	Množství	-	100 ml	střevní šťáva 27 ml, žluč 9 ml	šťávy slinivky břišní 15 ml	3 x 70 ml
	pH	-	7.5	střevní šťáva 7.8, žluč 8.0, pH potravy* 5.5	6.5	dvanácterník 6.5 lačnick 6.8 kyčelník 7.2
	Čas	-	6 h	2 h	5 h	celkově 360 min
	koncentrace žluči v potravě*	0 g/L	4.5 g/L	0.9 g/L	1.5 g/L	proměnlivé
	původ žluči	-	vepřové	hovězí	hovězí	vepřové
	koncentrace fosfátů v potravě*	0	1.0 mM	2.6 mM	nepřidáno	proměnlivé
	síla iontů v potravě*	-	přibližně 0.15 M	0.14 M	neurčeno	neurčeno
	složky šťáv	-	trypsin, pankreatin	pankreatin, lipáza, BSA	pankreatin	pankreatin
<i>Míchání</i>	centrifuga	Ne	7000g	3000g	7000g	ne
	speciální úpravy	pH filtrace	dekantováno a mícháno ve 30 ml vody, znovu dekantováno	stanovení kovů v půdě	-	metoda dutého vlákna
	analytická metoda	ICPAES	AAS	ICPMS	ICPAES	ICPAES (Cd, Pb) a HAAS (As)
*potrava: částečně strávená potrava v tekuté formě						

5.3 PBET metoda

Metoda byla vyvinutá a používaná ve Velké Británii. Jako první navážíme 1 g půdy. Přidáme 100 ml žaludečních šťáv (1,25 g pepsinu, 0,50 g malátu sodného, 0,50 g citrátu sodného, 420 µl soli kyseliny mléčné a 500 µl acetátu na litr deionizované vody, pH se přizpůsobí hodnotě 2,5 koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou). Poté vložíme lahev do vody teplé 37 °C na jednu hodinu. Po hodině lahev odebereme a přefiltrujeme 5 ml roztoku přes 0,45 µm membránový filtr. Pro doplnění chybějících pěti mililitrů použijeme roztok simulující žaludeční šťávy. Výsledný roztok můžeme zanalyzovat. Pro simulaci trávení v tenkém střevě zvýšíme hodnotu pH na 7,0 nasyceným roztokem hydrogenuhličitanu sodného a přidáme 175 mg žlučových solí a 50 mg pankreatinu. Vzorek ponoříme na čtyři hodiny do vodní lázně.

6 PLICNÍ TESTY

6.1 Metoda Zatka

Jedná se o levnou metodu, vyvinutou v roce 1992 Zatkou a kol. Je zaměřena na rozpustný, sulfidický, kovový Ni a jeho oxidy. V prvním kroku loužíme pomocí 0,1 M citrátu amonného (pH = 4,4) po dobu 90 minut. První fáze je obecně považována za reprezentaci vyloužení Ni rozpustného ve vodě. V dalším kroku přidáme čerstvě připravený citrát peroxidu vodíku (pH = 4) po dobu 60 minut. Druhý krok reprezentuje vyloužení sulfidického niklu. Ve třetím kroku přidáme na 5 vteřin methanol-bromid, pro solubilizaci kovového niklu. Po ošetření methanol-bromidem zůstávají oxidy. Při loužení pomocí citrátu amonného můžeme oddělit nejen ve vodě rozpustné látky, ale také látky „plicně rozpustné“ (lung-soluble). Podle Conrad et al. nedokáže citrát amonný dostatečně vyloužit měděné složky, a proto se pro první krok používají i jiné látky, např. kyselina citronová, deionizovaná voda, synteticky připravené intersticiální tekutiny nebo synteticky připravené alveolární tekutiny. (Oller et al. 2009)

6.2 ALF

Jedná se o umělou lysozomální tekutinu o pH 4,5-5, která simuluje podmínky ve fagocytózních buňkách. Chemické složení je popsáno v tabulce 2. Abychom zabránili kontaminaci, použijeme ultra-čistou vodu a nástroje necháme ponořené v 10% HNO₃ po dobu 24 hodin. PH upravujeme pomocí 50 % NaOH a 25% HCL. Vzorky s loužicím roztokem uložíme ve tmě při teplotě 37 °C ± 2 °C do inkubátoru, kde jsou míchány 25 otáčkami za minutu po dobu 1, 4, 8 a 24 hodin. Před oddělením tekuté fáze od pevné, necháme vzorek 10 minut v centrifuze při 3000 otáčkách za minutu.

6.3 Gamble

Tato metoda napodobuje intersticiální plicní tekutiny u zdravého člověka. Chemické složení je uvedeno v tabulce 2. Citrát je nahrazen proteiny a je přidán acetát, který reprezentuje organické kyseliny. Abychom zabránili kontaminaci, použijeme ultra-čistou vodu a nástroje necháme ponořené v 10% HNO₃ po dobu 24 hodin. Sloučeniny mícháme v pořadí, jaké je uvedeno v tabulce 2. pH upravujeme 50 % NaOH a 25% HCL. Zbytek metodiky je stejný jako u ALF.

Tab. 2. Chemické složení (g/L) a pH ALF a Gamble

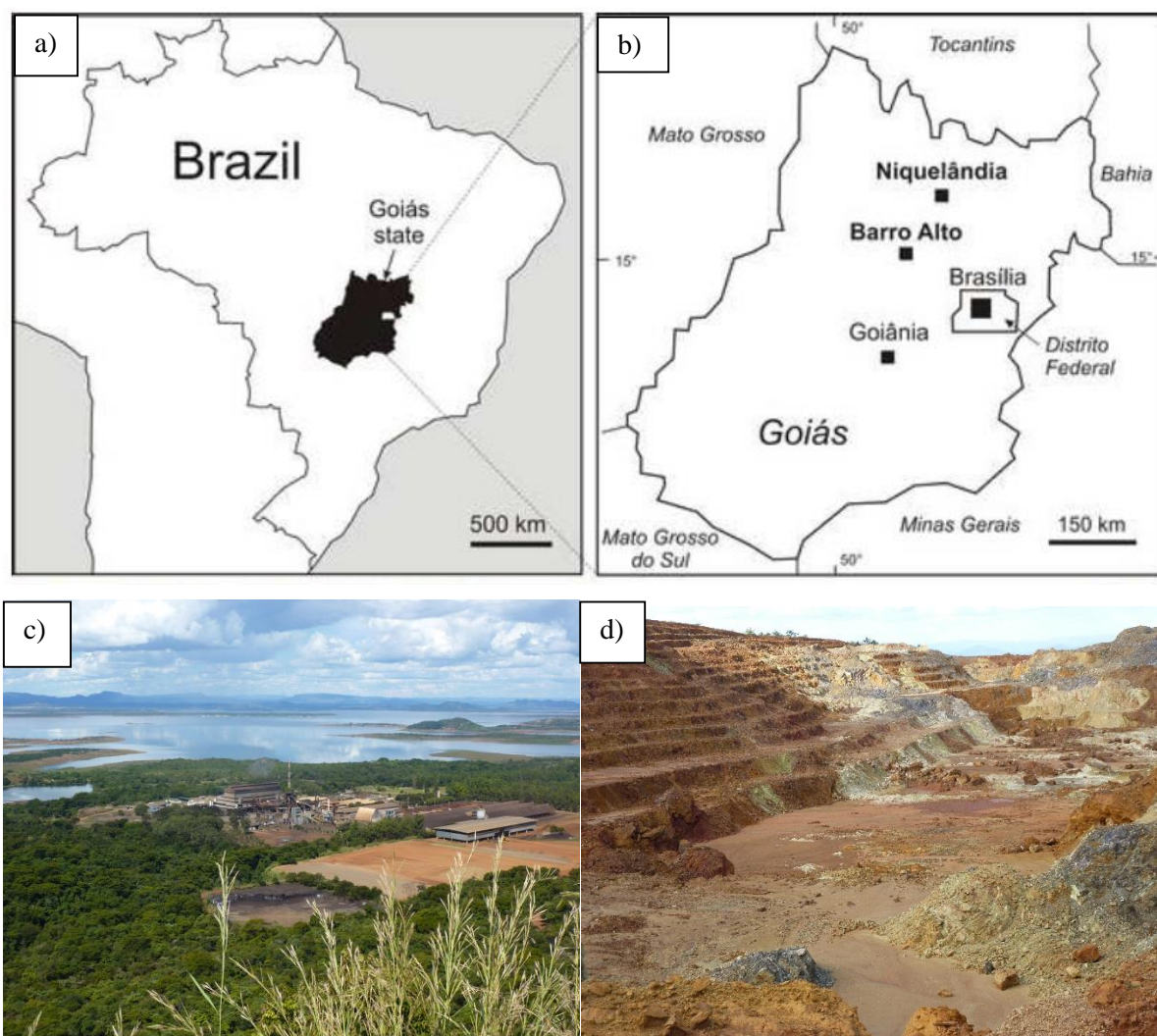
Sloučenina	ALF	Gamble
MgCl ₂	0,0497	0,0953
NaCl	3,210	6,0193
KCl	-	0,2982
Na ₂ HPO ₄	0,071	0,126
Na ₂ SO ₄	0,039	0,063
CaCl · 2H ₂ O	0,128	0,3676
C ₂ H ₃ O ₂ Na · H ₂ O	-	0,7005
NaHCO ₃	-	2,6043
C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ · 2H ₂ O	-	0,097
NaOH	6,000	-
Kyselina citronová	20,80	-
Glycin	0,059	-
C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ · 2H ₂ O	0,077	-
C ₄ H ₄ O ₆ Na ₂ · 2H ₂ O	0,090	-
C ₃ H ₅ NaO ₃	0,085	-
C ₃ H ₅ O ₃ Na	0,086	-
pH	4,5-5	-

7 MATERIÁL A METODIKA

7.1 Popis lokality

Ultramafické zvrstvené intruze se nachází v provincii Goiás poblíž hornického města Niquelândia, ve střední Brazílii. Podle geochemických a geochronologických výzkumů se stáří této oblasti řadí do středního proterozoika. Během eroze ve spodním terciéru prodělaly ultramafické jednotky ve spodní části intruze alteraci a později i klimatické zvětvávání, a tak se proměnily ve vrstvu lateritu, tvořenou Ni-silikáty. Výsledkem těchto procesů je tvorba niklonosných sulfidů, mezi jež se řadí pentlandit $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$ v žilách magnetitu (Fe_3O_4) . V důsledku serpentinizace dochází ke ztrátě síry. (Garuti et al. 2012). Továrna na zpracování niklu a lom v Niquelândii funguje od roku 1979, zatímco ložiska v Barro Alto jsou těžena a zpracována od roku 2004 (Ettler et al. 2015).

V Barro Alto jsou saprolity překryty laterity. Komplex se skládá ze serpentinizovaných dunitů a pyroxenů, které jsou obaleny gabrem. Mineralizace odpovídá zvětralým serpentinitům a jsou zde 3 typy saprolitické rudy. Západní typ rudy v Barro Alto má větší množství niklu a poměr oxidu křemičitého / hořčíku než ostatní dva typy (Moore a al. 2012).



Obr. 6. mapa zkoumané oblasti (a, b), huť Codemin u města Niquelândia (c), místo těžby lateritických rud v Barro Alto (d) (mapy + foto: Vojtěch Ettler).

7.2 Vzorky půd

Vzorky odpadů z metalurgie byly odebrány v roce 2011 a 2014. V Barro Alto se skládají převážně ze staré a nové strusky a popílku. Nedaleko města Niquelândia to jsou hlavně popílky a strusky. Pro loužící testy jsme použili sedm vzorků odpadů ve dvou sadách a pro gastrické testy devět vzorků ve dvou setech viz Tab. 3.

Tab 3. Popis testovaných vzorků, BA= Barro Alto, N= Niquelândia

BA14-8	Skládka, stará struska, podle barvy není čerstvá s barvou zeleno-šedá
BA14-9	Skládka, čerstvá struska vyprodukovaná 5. 5. 2014
BA14-14	Čerstvý popílek vyprodukovaný 6. 5. 2014
N14-6 0-10 cm	Popílek z dekantační nádrže, 0-10 cm
N14-6 45-50 cm	Popílek z dekantační nádrže, 45-50 cm
N14-11	Skládka, čerstvá struska, vyprodukovaná 2014 (granulovaná)
N14-12	Skládka, stará struska, skládka zakryta laterity a pokryta vegetací
Scorie	Struska, Barro Alto
FBS	Popílek z kalcinace, Niquelândia

7.3 Loužící testy a stanovení chemického složení

Loužící experimenty proběhly podle normy EN 12457-2 při poměru L/S = 10. Do PE lahvíček bylo naváženo 4 g vzorku a bylo přidáno 40 ml deionizované vody. Částice vzorku byly z 95% menší než 4 mm. Po dobu 24 hodin se vzorky uložily do třepačky na 30 ± 2 otáček a poté přefiltrovány přes 0,45 μm membránový filtr. Ve výluhu bylo změřeno pH, Eh a konduktivita. Společně s tímto testem probíhal i slepý pokus.

Gastrické loužící testy byly provedeny při poměru kapalné/pevné složce L/S = 100. Naváženo bylo 0,4 g vzorku a smícháno se 100 ml 0,4 M roztoku glycinu, který měl hodnotu pH upravenou pomocí HCl na 1,5. Experiment proběhl podle metodiky the relative bioaccessibility leaching procedure (RBALP), kterou popisuje Drexler (2003). Poté byly vzorky umístěny do inkubátoru, kde se po dobu 1 hodiny při $37 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ otáčely při 30 ± 2 otáčkách za minutu. Po hodině byly suspenze přefiltrovány přes 0,45 μm membránový filtr. pH bylo udržováno pomocí titrace na hodnotě $1,5 \pm 0,5$. Společně s tímto testem probíhal i slepý test.

Měření vzorků bylo provedeno na hmotnostním spektrometru s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS, operátor prof. RNDr. Martin Mihaljevič, Csc.). K rozkladu docházelo pomocí Lefortovy lučavky, klasického kyselinového rozkladu ($\text{HF} + \text{HClO}_4 + \text{HNO}_3$), sintrací, potenciometrií, gravimetrií a stanovení Eltrou. Mezi změřené prvky patří Na, Mg, Al, K, Ca, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Y, Zr, Ag, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Tl, Pb, Bi a U.

8 VÝSLEDKY A DISKUZE

8.1 Loužení v deionizované vodě

V tabulce 4 jsou uvedeny vybrané prvky a číselné hodnoty kolik se vyloužilo v deionizované vodě v ppm. V tabulce 5 jsou uvedena procenta, kolik se vyloužilo z celkového objemu.

V roztoku byla naměřena nejvyšší hodnota u popílku z lokality FBS, která přesahuje limitní hodnotu pro nebezpečný odpad a to více než o 100 řádů. Pro zinek a kadmium z lokality FBS byla naměřena limitní hodnota pro inertní odpad taktéž vyšší.

Tab. 4. Vyloužené koncentrace (mg/kg) získané pomocí loužících testů v deionizované vodě; tučně jsou zvýrazněny hodnoty, které přesahují limitní hodnoty inertní a nebezpečný odpad

	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Sb	Ba	Pb
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
N14-12	0,001	0,022	0,014	0,057	0,004	0,000	0,001	0,003	0,006
BA14-8	0,004	0,000	0,014	0,073	0,004	0,000	0,016	0,002	0,006
N14-6 45-50cm	0,021	0,175	0,018	0,053	0,004	0,000	0,001	0,005	0,007
N14-6 0-10cm	0,035	0,107	0,013	0,129	0,004	0,000	0,000	0,006	0,006
BA14-14	0,233	0,042	0,011	0,041	0,004	0,000	0,001	0,014	0,006
BA14-9	0,004	0,000	0,014	0,223	0,004	0,000	0,000	0,003	0,006
N14-11	0,002	0,003	0,257	0,149	0,004	0,000	0,000	0,002	0,014
Scorie	0,053	0,080	0,002	0,541	nd	0,003	0,000	0,068	nd
FBS	0,056	4250	0,069	22,3	nd	0,51	0,000	0,207	nd
<i>Limitní hodnoty pro</i>									
Inertní odpad	0,5	0,4	2	4	0,5	0,04	0,6	20	0,5
Ostatní odpad	10	10	50	50	2	1	0,7	100	10
Nebezpečný odpad	70	40	100	200	25	5	5	300	50

Tab. 5. Procenta vyloužení prvků z celkového objemu

	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Sb	Ba	Pb
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
N14-12	0	0,003	0,143	0,057	0,015	0,008	0,004	0,004	0,040
BA14-8	0	0	0,280	0,033	0,015	0,011	0,054	0,002	0,040
N14-6 45-50cm	0	0,001	0,029	0,016	0,013	0,006	0,006	0,006	0,030
N14-6 0-10cm	0,001	0	0,034	0,046	0,014	0,007	0,001	0,008	0,024
BA14-14	0,006	0	0,029	0,010	0,005	0,002	0,004	0,017	0,029
BA14-9	0	0	0,286	0,106	0,015	0,006	0,001	0,003	0,040
N14-11	0	0	4,142	0,171	0,015	0,008	0	0,002	0,096
Scorie	0,001	0,010	0,040	0,548	nd	0,066	0	0,061	nd
FBS	0,003	16,936	0,074	4,836	nd	4,031	0,001	0,310	nd

Dle Ettler et al. (2015) jsou v provincii Goiás strusky s vyšším obsahem kobaltu (CoFe_2O_4), železa, niklu a chromu. Výsledky těchto loužících testů potvrzují vysoké hodnoty niklu a kobaltu. Dle Kierczak et al. (2009) jsou v nikelnatých struskách vysoké hodnoty kobaltu, chromu, niklu, olova a mědi.

8.2 Gastrické loužící testy

V tabulce 6 jsou uvedeny hodnoty vyloužení v mg/kg vybraných prvků. V tabulce 7 vidíme procenta vyloužení z celku, tzv. biodostupnou frakci.

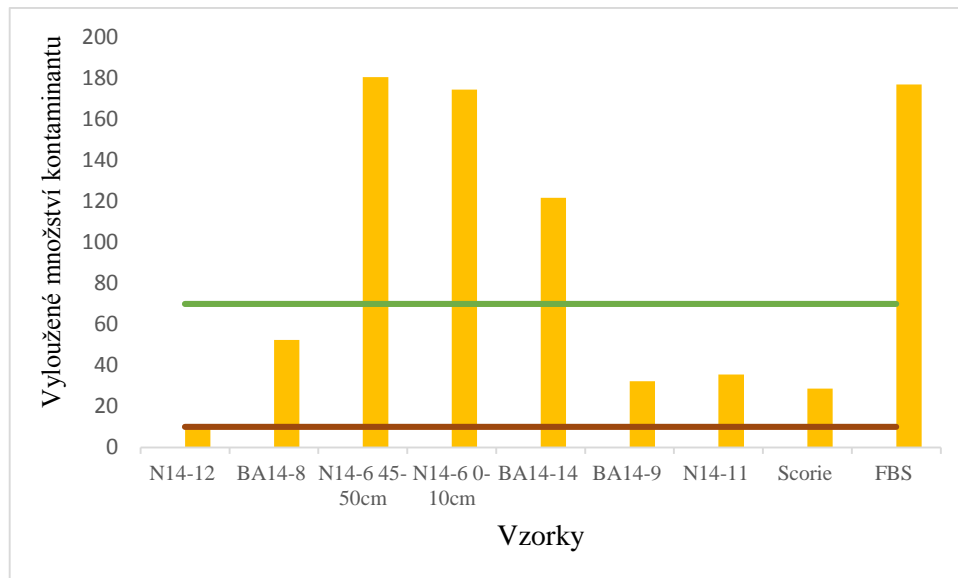
Tab. 6. Koncentrace gastrických testů v glycinu.

	Al	V	Cr	Co	Ni	Cu	As	Cd	Sb	Ba	Pb
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
N14-12	112	1,44	11,8	0,3	5	0,26	1,95	0,002	0,146	0,80	0,688
BA14-8	525	3,80	106,3	1,6	19	0,24	32,3	0,003	0,026	1,69	0,128
N14-6 45-50cm	1807	4,39	6,7	48,3	763	9,24	0,038	0,326	0,052	30,13	0,318
N14-6 0-10cm	1746	5,01	10,0	69,9	1050	7,93	1,85	0,379	0,001	27,11	0,274
BA14-14	1218	7,75	14,2	53,8	903	3,54	0,038	0,317	0,001	18,48	0,634
BA14-9	322	3,17	61,0	1,0	13	0,16	15,95	0,002	0,002	1,36	0,058
N14-11	357	2,28	75,1	1,2	13	0,23	16,05	0,001	0,005	1,05	0,036
Scorie	287	1,64	56,2	0,7	9	0,12	9,5	0,014	0,013	1,26	0,309
FBS	1770	5,41	21,8	93,3	3236	16,81	2,75	1,324	0,046	4,47	0,589

Tab. 7. Procenta vyloužení v glycinu, tzv. biodostupná frakce.

	Al	V	Cr	Co	Ni	Cu	As	Cd	Sb	Ba	Pb
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
N14-12	0,66	2,06	0,18	0,27	0,55	2,72	7,8	0,08	0,52	0,96	4,59
BA14-8	2,46	4,8	1,64	1,69	1,98	4,75	129,2	0,13	0,09	1,97	0,85
N14-6 45-50cm	11,13	4	0,1	7,12	2,82	14,63	0,13	7,70	0,34	40,70	1,39
N14-6 0-10cm	11,49	6,73	0,32	13,76	4,11	21,52	6,82	10,04	0,01	35,61	1,04
BA14-14	7,23	9,46	0,36	9,35	3,47	9,61	0,05	5,39	0,01	21,87	3,24
BA14-9	1,88	4,81	1,02	1,28	1,63	3,17	63,8	0,11	0,01	1,55	0,38
N14-11	1,8	3,04	1,19	1,36	1,42	3,62	64,2	0,06	0,02	1,32	0,24
Scorie	1,44	1,93	0,74	0,89	1,16	2,42	36,26	0,31	0,02	1,12	2,06
FBS	11,76	6,57	1,16	19,09	12,89	18,18	9,47	10,42	0,20	6,68	3,92

Následující výsledky ukazují, že dochází k častému přesahu limitních hodnot TDI u Al a to jak pro dítě, tak pro dospělého. Při spolknutí 50 mg prachu za den je tento limit pro dospělého překonán u vzorků N14-6 0-10cm, N14-6 45-50cm a FBS (popílký). Při konzumaci 100 mg prachu za den je limit pro dospělého překonán u vzorků N14-6 0-10cm, N14-6 45-50cm, FBS a na BA14-14. Na obrázku 7 je graf popisující naměřené hodnoty a limitní hodnoty TDI pro dospělého a pro dítě.



Obr. 7. Graf naměřených hodnot hliníku a limitních hodnot pro dospělého (zelená) a pro dítě (červená).

V experimentu na zvířatech byla zjištěna absorpce hliníku přes trávicí trakt méně než 1%. Hlavní faktory, které ovlivňují absorpci, jsou rozpustnost, pH a chemické složení. Hliník může v těle působit na transportní systém železa a vápníku. Ukládá se ve všech orgánech a jeho hlavní akumulace je v kostech. Z těla je odváděn močí. Mechanismus gastrointestinální absorpce nebyl prozatím plně prozkoumán (WHO, 2003). Při dlouhodobých pokusech na laboratorních myších nebyl zaznamenán žádný negativní efekt. V roce 1988 byla část populace v Camelfordu ve Velké Británii vystavena pětidenní expozici neznámému, nicméně zvýšenému množství Al ve vodě. V důsledku této expozice se projevila nevolnost, zvracení, střevní potíže, vředy v puse a na kůži, kožní vyrážka a bolest kloubů. Od roku 1997 vydala WHO několik upozornění, že zvýšená hladina Al, může vyvolat Alzheimerovu chorobu.

Vanad je druhým prvkem, který přesáhl limitní hodnoty TDI. Chronická otrava vanadem může způsobit poruchu nervového systému, občasný třes, bušení srdce, změnu krevního obrazu, sníženou úroveň cholesterolu v krvi, selhání jater a nadledvinek (WHO 2000).

Pozadová expozice (BE) je dávka nebo množství, kterému je jedinec vystaven. V důsledku těžby se do okolí dostává více kontaminantů než by bylo dosaženo přirozenými procesy (eroze, vyplavování vodou). V popílcích z FBS byla naměřena nadlimitní hodnota Ni.

Negativní účinky Ni na zdraví člověka závisí na cestě vstupu do organismu, rozpustnosti sloučenin niklu ve vodě (a jejich vstřebatelnosti), dávce, tělesné hmotnosti, délce expozice a citlivosti k niklu. Při akutní otravě sloučeninami niklu (7–35 mg/kg tělesné hm.) byly u postižených osob pozorovány příznaky otravy: nevolnost, zvracení, průjem, bolesti hlavy, závratě a potíže s dechem. Ve většině případů došlo během několika hodin k odeznění příznaků (Kožíšek, 2010). Při dlouhodobé expozici niklem dochází nejčastěji k úbytku hmotnosti, histologické nálezy na plicích, negativně ovlivněný imunitní systém, kožní alergii v podobě puchýřovitého ekzému. V populaci je přibližně 5% lidí alergických na nikl.

Následující tabulka 8 ukazuje limitní hodnoty pro děti (10 kg) a dospělého (70 kg), výpočet modelové expozice při 50 mg prachu za den a při 100 mg prachu za den. Tolerovatelný denní příjem (Tolerable daily intake, TDI) je odhadované množství, které dokáže člověk dlouhodobě snést, aniž by došlo k poškození organismu. BE představuje pozadovou expozici. Tučně jsou v tabulkách zvýrazněny ty hodnoty, které přesahují limitní hodnoty TDI pro dospělého člověka a tučně a kurzívou jsou zvýrazněny hodnoty, které přesahují limitní hodnoty pro BE.

Tab. 8. Limitní hodnoty vybraných prvků na 1 kg hmotnosti člověka, dítě (10 kg), dospělého člověka (70 kg). Modelový výpočet kontaminace dospělého člověka, při konzumaci 50/100 mg prachu za den; *Muž/žena nekuřáci

	27Al	51V	52Cr	59Co	60Ni	65Cu	75As	111Cd	137Ba
BE (µg/kg/den)			1	0,3	4	30	0,3	0,22/0,17*	9
BE (µg/10 kg/den)			10	3	40	300	3	2,2/1,7*	90
BE (µg/70 kg/den)			70	21	280	2100	21	15,4	630
TDI (µg/kg/den)	1	0,01	5	1,4	50	140	1	0,5	20
TDI (µg/10kg/den)	10	0,1	50	14	500	1400	10	5	200
TDI (µg/70kg/den)	70	0,7	350	98	3500	9800	70	35	1400
expozice 50 mg prachu za den									
N14-12	5,58	0,07	0,59	0,01	0,23	0,01	0,05	0,10	0,04
BA14-8	26,23	0,19	5,31	0,08	0,95	0,01	0,24	1,62	0,08
N14-6 45-50cm	90,36	0,22	0,34	2,42	38,16	0,46	0,57	0,00	1,51
N14-6 0-10cm	87,31	0,25	0,50	3,50	52,52	0,40	1,02	0,09	1,36
BA14-14	60,90	0,39	0,71	2,69	45,15	0,18	1,84	0,00	0,92
BA14-9	16,12	0,16	3,05	0,05	0,65	0,01	0,14	0,80	0,07
N14-11	17,83	0,11	3,76	0,06	0,64	0,01	0,06	0,80	0,05
Scorie	14,35	0,08	2,81	0,03	0,45	0,01	0,39	0,48	0,06
FBS	88,51	0,27	1,09	4,66	161,80	0,84	0,92	0,14	0,22
expozice 100 mg prachu za den									
N14-12	11,16	0,14	1,18	0,02	0,46	0,02	0,1	0,2	0,08
BA14-8	52,46	0,38	10,62	0,16	1,9	0,02	0,48	3,24	0,16
N14-6 45-50cm	180,72	0,44	0,68	4,84	76,32	0,92	1,14	0	3,02
N14-6 0-10cm	174,62	0,5	1	7	105,04	0,8	2,04	0,18	2,72
BA14-14	121,8	0,78	1,42	5,38	90,3	0,36	3,68	0	1,84
BA14-9	32,24	0,32	6,1	0,1	1,3	0,02	0,28	1,6	0,14
N14-11	35,66	0,22	7,52	0,12	1,28	0,02	0,12	1,6	0,1
Scorie	28,7	0,16	5,62	0,06	0,9	0,02	0,78	0,96	0,12
FBS	177,02	0,54	2,18	9,32	323,6	1,68	1,84	0,28	0,44

9 ZÁVĚR

Metalurgické odpady představují riziko, zejména pro obyvatelstvo žijící v blízkosti uložišť těchto materiálů nebo pro pracovníky přímo v hutních provozech. Výsledky ukazují, že k největšímu vyloužení došlo u popílků FBS. U niklu to bylo 4250 mg/kg, což je více než 100x než povoluje evropská direktiva z roku 2003 a tudíž se řadí mezi nebezpečný odpad. Z gastrických testů vyplývá, že Ni z popílku FBS přesáhl limitní hodnotu BE. Výsledky vzorků FBS dále ukázaly, že došlo k vyloužení 22,3 mg/kg Zn a 0,512 mg/kg Cd a tím se řadí mezi inertní odpad. Při loužení glycinem byla prokázána větší vyluhovatelnost hliníku a to na vzorcích N14-6 0-10cm, N14-6 45-50cm, FBS a na BA14-14. Všechny tyto vzorky jsou popílků. Při neutrálním pH je hliník stabilní a jeho rozpustnost se zvyšuje s klesajícím pH. To je příčina jeho vyššího vyloužení v glycinu. Hliník jako prvek nemá zatím prokázané negativní fyziologické účinky, ale Světová zdravotnická organizace uvádí, že může existovat spojení mezi Alzheimerovou chorobou a hliníkem. Na popílcích BA14-14 přesáhl limitní hodnoty TDI vanad.

10 POUŽITÁ LITERATURA

- Baars A. J., Theelen R. M. C., Janssen P. J. C. M., Hesse J. M., Apeldoorn M. E., Miejerink M. C. M., Verdam L., Zeilmaker M. J., 2001. Re-evaluation of human-toxicological maximum permissible risk levels. RIVM report 711701 025: 3-85
- CEN/TS 14405, 2004. Characterization of waste - Leaching behaviour tests - Up-flow percolation test (under specified conditions). CEN, Brussels, Belgium.
- CEN/TS 14997, 2006. Characterization of waste – Leaching behaviour tests – Influence of pH on leaching with continuous pH-control. CEN, Brussels, Belgium: 7-21
- Clean-up. Estimating Contaminant Bioavailability Associated with Incidental Ingestion using In Vitro Gastrointestinal Methods: Determining Bioaccessible Contaminants in Treated Soil. <http://www.clu-in.org/>, 18. 5. 2015
- Crundwell F., K., Moats M. S., Ramachandran V., Robinson T. G., Davenport W. G., 2011, Extractive metallurgy of nickel, cobalt and platinum-group metals, ELSEVIER, Oxford: 2-51
- Čvančarová M., Cajthaml T., 2015. Metody stanovení biopřístupné a biodostupné frakce hydrofobních organických polutantů. Chem. Listy 109: 254–268
- Drexler B. 2003 Relative Bioavailability Leaching Procedure: RBALP, University Colorado
- enHealth, 2012. Environmental health risk assessment, Guidelines for assessing human health risk from environmental hazards: 43
- Ettler V., Komárková M., Jehlička J., Coufal P., Hradil D., Machovič V., Delorme F., 2004. Leaching of lead metallurgical slag in citric solutions—implications for disposal and weathering in soil environments. Chemosphere, 57: 567-777
- Ettler V., Kvapil J., Šebek O., Johan Z., Mihaljevič M., Ratié G., Garnier J. Quantin C., 2015. Leaching behaviour of slag and fly ash from laterite nickel ore smelting (Niquelândia and Barro Alto, Brazil). Applied Geochemistry
- Ettler V., Vítková M., Mihaljevič M., Šebek O., Klementová M., Veselovský F., Vybíral P., Kříbek B., 2014. Dust from Zambian smelters: mineralogy and contaminant bioaccessibility. Environ. Geochem. Health: 2-5
- Ettler V., Vítková M., Mihaljevič M., Šebek O., Klementová M., Veselovský F., Vybíral P., Kříbek B., 2013. Dust from Zambian smelters: mineralogy and contaminant bioaccessibility. Environ. Geochem. Health: 1-4
- EU, 2003. Council decision of 19 December 2002 establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16 of and Annex II to Directive 1999/31/EC. Off. J. Eur. Commun. L11, 27-49.
- Garuti G., Zaccarini F., Proenza A. J., Thalhammer O. A. R., Angeli N., 2012. Platinum-Group Minerals in Chromitites of the Niquelândia Layered Intrusion (Central Goiás, Brazil): Their Magmatic Origin and Low-Temperature Reworking during Serpentinization and Lateritic Weathering. Minerals: 366-384
- <http://www.bgs.ac.uk/barge/ubm.html> 18. 5. 2015
- http://www.irz.cz/repository/latky/poletavy_prach.pdf, 30.5.2015

http://www.tice.insa-lyon.fr/leaching/content/LO/lo_61/main.html 20.7.2015

Kierczak J., Néel C., Puziewicz J., Bril, 2009. H., THE MINERALOGY AND WEATHERING OF SLAG PRODUCED BY THE SMELTING OF LATERITIC Ni ORES, SZKLARY, SOUTHWESTERN POLAND. The Can. Min. Vol. 47: 557-572

Kožíček F., Jelíková H., Němcová V., 1010. Hodnocení zdravotních rizik niklu v pitné vodě. Hygiena 2010, 55(2). Str. 40-45.

Midander K., Pan J., Wallinder I. O., Leygraf C., 2006. Metal release from stainless steel particles in vitro influence of particle size J. Environ. Monit 10: 74-76

Moore et al. 2012. Anglo's new Nickel. International Mining: 20

Oller A. R., Cappellini D., Henderson R. G., Bates H. K., 2009. Comparison of nickel release in solutions used for the identification of water-soluble nickel exposures and in synthetic lung fluids. Jour. Of Envi. Mon. 10: 824-825

Oomen A. G., Hack A., Minekus M., Zeijdner E., Cornelis Ch., Schoeters G., Verstraete W., Wiele T., Wragg J., Rempelberg C. J. M., Sips A. J. A. M., Wijnen J. H., 2002. Comparison of five in vitro digestion models to study the bioaccessibility of soil contaminants. Environ. Sci. Technol., 36: 3326-3334.

Schreck E., Foucault Y., Sarret G., Sobanska S., Cécillon L., Castrec-Rouelle M., Uzu G., Dumat C., 2012. Metal and metalloid foliar uptake by various plant species exposed to atmospheric industrial fallout: Mechanisms involved for lead. Science of the Total Environment 427-428, 253-262: 254

Věstník ministerstva životního prostředí, 2002. ročník XII. Částka 12: 16,17

WHO 2000. Vanadium, chapter 6.12. Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark: 3-7

WHO, 2003. Aluminium in Drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality: 2-7

Wiele T. R., Oomen A. G., Wragg J., Cave M., Minekus M., Hack A., Cornelis Ch., Rempelberg C. J.M., Zwart L.L., Klinck B., Wijnen J., Verstraete W., Sips A. J. A. M., 2007. Comparison Of Five In Vitro Digestion Models: Lead Bioaccessibility 2 In The Human Gastrointestinal Tract, Sci.Total Environ. 42 (9): 1203-1211

Wragg J., Cave M., Basta N., Brandon E., Casteel S., Denys S., Gronó Ch., Oomen A., Reimer K., Tack K., Wiele T., 2011. An Inter-laboratory Trial of the Unified BARGE Bioaccessibility Method for Arsenic, Cadmium and Lead in Soil, Sci.Total Environ. V 409 I 19: 4016-4030