

BIOLOGICKÉ ÚČINKY, VYLÚHOVATEĽNOSŤ A TESTOVANIE EKOTOXICITY ODPADOVÉHO KALU Z VÝROBY OXIDU HLINITÉHO

MARIÁN SCHWARZ a VLADIMÍR LALÍK

*Technická univerzita vo Zvolene, Fakulta ekológie a environmentalistiky, Katedra environmentálneho inžinierstva, T. G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen, Slovensko
schwarz@vsld.tuzvo.sk*

Došlo 29.3.10, prepracované 19.7.10, prijaté 16.9.10.

Kľúčové slová: ekotoxická, vylúhovateľnosť, environmentálne riziká, biologické účinky, bioakumulačný faktor, červený a hnedý kal

Obsah

1. Úvod
2. Nebezpečné vlastnosti odpadového kalu
3. Testy vylúhovateľnosti a extrakčné testy
4. Štúdie environmentálnej kompatibility odpadového kalu
 - 4.1. Vylúhovateľnosť
 - 4.2. Testy toxicity a ekotoxikologické biotesty
5. Záver

1. Úvod

Odpad z výroby oxidu hlinitého sa podľa spôsobu výroby označuje ako červený alebo hnedý kal. Červený kal vzniká pri výrobe Al_2O_3 Bayerovým spôsobom, pri ktorom sa bauxit pri zvýšenom tlaku a teplote lúhuje hydroxidom sodným, rozpustený hlinitan sodný sa po vyčerení v ďalších krokoch precipituje a kalcinuje¹. Napriek tomu, že uvedený spôsob je vo svete najrozšírenejší, na Slovensku sa takmer 40 rokov používal spekáci spôsob výroby oxidu hlinitého, ktorého odpadovým produktom je hnedý kal. Prehľad technológií spracovania bauxitu hlavne s vyšším obsahom kremíka na oxid hlinitý podáva vo svojom review Smith², kde uvádza aj potenciálne možnosti zlepšenia procesu a jeho výťažnosti z hľadiska najlepšej dostupnej techniky (BAT). Podľa Morsa³ sa v priemere spotrebuje 4–5 t bauxitu na výrobu 2 t oxidu hlinitého, ktorý poskytne 1 t čistého Al. Celosvetová produkcia takto vzniknutého odpadu sa v súčasnosti odhaduje až na 90 mil ton ročne⁴. Zmeny v zložení odpadových kalov v závislosti od doby depozície, najmä čo sa týka hodnoty pH, kationovej výmennej kapacity a obsahu sodíka, kto-

rých hodnoty klesajú s dĺžkou uskladnenia, sú opísané v práci⁵. Odlišné vlastnosti medzi červeným a hnedým kalom vyplývajúce z rozdielneho chemického zloženia ale aj štruktúry materiálu sme spolu s viacerými možnosťami využitia opísali v našej predchádzajúcej práci⁶. V súčasnosti však napriek existujúcim snahám a širokej škále možností využitia tohto odpadu končí jeho prevažujúca časť na odkaliskách, kde vytvára významnú environmentálnu záťaž a svojimi nebezpečnými vlastnosťami (vysoká hodnota pH, silná alkalita, zvýšený obsah rádioaktívnych látok a pod.) predstavuje riziko aj do budúcnosti. V predkladanom príspevku podávame prehľad hodnotenia možných vplyvov odpadového kalu z výroby hliníka na životné prostredie a bližšie rozoberáme vylúhovateľnosť a doposiaľ uskutočnené testy ekotoxicity.

2. Nebezpečné vlastnosti odpadového kalu

Podľa slovenskej legislatívy o odpadoch⁷ pripadajú v súvislosti s odpadovými kalmi z výroby Al_2O_3 do úvahy nasledujúce nebezpečné vlastnosti (v zátvorkách sú uvedené kódy vlastností odpadu podľa Bazilejského dohovoru): žieravosť (H8), ekotoxická (H12) a vylúhovateľnosť (H13). Nebezpečné vlastnosti odpadov sa v Slovenskej republike skúšajú podľa Jednotných metód analytickej kontroly odpadov (JMAKO)⁸. V tomto prípade ide o jednoduchý výluh destilovanou vodou, pri ktorom sa neberie do úvahy vplyv rôzneho pH prostredia počas dlhodobého uloženia (napr. kyslé dažde), ako o tom bude diskutované nižšie. Ekotoxikologické skúšky sa vykonávajú podľa normy⁹ ako skúšky akútnej toxicity na rybách (*Poecilia reticulata*), akútnej toxicity na perloočkách *Crustacea* (*Daphnia magna*) a inhibície rastu koreňa vyššej kultúrnej rastliny – horčice bielej (*Sinapis alba*). Na základe výsledku ekotoxikologických testov (hodnota efektívnych koncentrácií vodného výluhu EC_{50} , pri ktorej uhynie alebo sa inhibuje 50 % testovaných zvierat a jednotka toxicity TU ako bezrozmerné číslo vyjadrujúce pomer 100 ml l^{-1} a hodnoty EC_{50} v ml l^{-1}) sa rozlišujú kategórie odpadov ako inertný, bezpečný a nebezpečný odpad. Podľa uvedeného bol surový odpadový kal z výroby Al_2O_3 zatriedený ako nebezpečný odpad. Jeho najvýznamnejšou nebezpečnou vlastnosťou je vysoká hodnota pH v dôsledku prítomnosti veľkého množstva NaOH pri lúhovaní, ktorý sa používa v nadbytku a spôsobuje leptavosť alebo korozivitu tohto odpadu. Z uvedeného dôvodu sa zvyčajne surový odpadový kal ešte pred uložením na kalové polia neutralizuje, najčastejšie morskou vodou alebo v prípade jej nedostupnosti inými technológiami.

3. Testy vylúhovateľnosti a extrakčné testy

Toxické účinky odpadového kalu z výroby Al_2O_3 ako multikomponentnej zmesi závisia predovšetkým od koncentrácie zložiek rozpustných vo vodných roztokoch, ktoré sa tak stávajú biologicky dostupnými (chemické zloženie odpadového kalu pozri v práci⁶). Z uvedených dôvodov má mimoriadny význam sledovanie vylúhovateľnosti odpadového kalu pri rôznych podmienkach a za použitia rôznych činidiel, lebo iba správne pripravené výluhy môžu dať relevantnú odpoveď v nasledujúcich testoch ekotoxicity pre sledovaný akvatický či terestrický druh organizmu. Podľa metód^{8,9} predpísaných na hodnotenie odpadov v SR sa pripravuje jednorazový výluh odpadu iba destilovanou vodou pri pomere kvapaliny k tuhej fáze $L/S = 10$ za premiešavania pri teplote $20\text{ }^\circ\text{C}$. Príprava výluhu vyžaduje 24hodinové trepanie 100 g vzorky v 1 litri destilovanej vody v preklopnej trepačke. Výluh je následne po prípadnej úprave pH či obsahu rozpusteného kyslíka a filtrácii

podrobený zvoleným testom toxicity na vodnom organizme. Vo vode sa však podľa cit.¹⁰ rozpúšťa len 1,4 % z pôvodnej hmoty červeného kalu, ale po okyselení kyselinou chlorovodíkovou sa rozpustí až takmer desaťnásobne väčšie množstvo. Ekotoxikologické testy vychádzajúce iba z vodných výluhov teda nepredstavujú celkové množstvo biologicky dostupných toxikantov a môžu sa stať dokonca irelevantnými.

Podobne sa pri zmene rozpúšťadla zvyšuje aj podiel organických látok, ktorých prítomnosť v dlhodobom uloženom odpadovom kale bola deklarovaná⁶. Pod pojmom extrakt rozumieme vzorku získanú extrakciou najčastejšie organickým rozpúšťadlom, ale v prípade testovania toxicity tuhých odpadov môže byť extrahovadlom aj vodný roztok so stálou hodnotou pH (pufer) alebo roztok, ktorého pH sa v priebehu extrakcie môže meniť. V literatúre bol opísaný celý rad testov vylúhovateľnosti a extrakčných testov uskutočňovaných vo veľkom počte rôznych variantov. Aby sa umožnilo vzájomné porovnanie získaných

Tabuľka I

Parametre vybraných testov vylúhovateľnosti a extrakčných testov

Metóda	Extrahovadlo	Pomer L/S kvapalina/ tuhá látka	Maximálna veľkosť častíc	Počet extrakcií	Doba extrakcie
ANC ^a	HNO_3 roztok rastúcej sily	3 : 1	150 μm	1	48 hodín každá extrakcia
Cal WET ^b	0.2 M natrium citrát pH = 5,0	10 : 1	2 mm	1	48 hodín
ELT ^c	dest. voda	4 : 1	150 μm	1	7 dní
EP Tox ^d	0.04 M kyselina octová pH = 5,0	16 : 1	9,5 mm	1	24 hodín
JMAKO ^e	dest. voda	1000 : 100	10 mm	1	24 hodín
MEP ^f	dtto EP Tox, potom s umelým kyslým dažďom H_2SO_4 : HNO_3 60 : 40 wt%	20 : 1	9,5 mm	9 (alebo viac)	24 hodín každá extrakcia
MWEP ^g	dest./deioniz. voda alebo iná pre špecifické zastúpenie	10 : 1 (každá extrakcia)	9,5 mm alebo monolit	4	18 hodín každá extrakcia
SCE ^h	päť extrakčných roztokov s rastúcou aciditou	rôzne od 16 : 1 po 40 : 1	150 μm	5	rôzne od 2 do 24 hodín
SET ⁱ	0,04 M kyselina octová	50 : 1	9,5 mm	15	24 hodín každá extrakcia
TCLP ^j	kyselina octová (dva tlmené roztoky pH = 5,0 a pH = 3,0)	20 : 1	9,5 mm	1	18 hodín

^a ANC – Acid Neutralization Capacity, ^b Cal WET – California Waste Extraction Test, ^c ELP Equalibrium Leach Test, ^d EP Tox – Extraction Procedure Toxicity, ^e JMAKO – Jednotné metódy analytickej kontroly odpadov podľa Výnosu MŽP SR č. 1/2002, ^f MEP – Multiple Extraction Procedure, ^g MWEP – Monofiled Waste Extraction Procedure, ^h SCE – Sequential Chemical Extraction, ⁱ SET – Sequential Extraction Test, ^j TCLP – Toxicity Characteristic Leaching Procedure Test

výsledkov v celosvetovom meradle, bolo nevyhnutné jednotlivé postupy štandardizovať. Prehľad najdôležitejších parametrov štandardizovaných testov vylúhovateľnosti a extrakčných testov v jednotlivých národných legislatívach je spracovaný v tab. I podľa cit.¹¹.

Ako vyplýva z tab. I, najdôležitejším parametrom v uvedených testoch je samotné extrahovadlo, od ktorého závisia vlastnosti ovplyvňujúce rozpustnosť testovaného materiálu (pH, polarita, molarita, iónová sila, pufračná kapacita a teplota) – pre porovnanie uvádzame aj ďalšie parametre významné pre dosiahnutie čo najvyššej účinnosti separačného procesu (pomer kvapalina/tuhá fáza, veľkosť častíc extrahovaného odpadu, počet opakovaných extrakcií a doba extrakcie). Podľa Sloota¹² väčšina uvedených testov patrí medzi tzv. statické testy, pri ktorých sledované podmienky v laboratórnom prostredí (napr. vysoký pomer kvapalina/tuhá fáza, vysoká intenzita miešania a pod.) často nebývajú identické s meniacimi sa podmienkami na skládke (odkalisku), napr. striedanie teplôt, periodické zrážky, interakcia rôznych zložiek odpadov s možnými synergickými, antagonistickými či aditívnymi účinkami atď.).

Najrozšírenejším extrakčným testom z vyššie uvedeného prehľadu je test používaný americkou Agentúrou ochrany životného prostredia EPA ako základ pre vyhlásenie odpadovej technológie – TCLP, ktorý bol neskôr nahradený EP Tox testom. Tieto dva testy najlepšie vystihujú štandardné postupy pre nakladanie s odpadmi v rámci obmedzení programu s ich nakladaním. Aj ostatné používané testy sú však využiteľné pre získanie informácií o maximálnej vylúhovateľnosti pri rôznych podmienkach a pre rôzne formy odpadov. Pri sekvenčných technikách (testy SCE a SET) sa v prvom kroku extrahuje destilovanou vodou a v ďalších krokoch sa mení hodnota pH alebo iónová sila rozpúšťadla, čím sa zvýši extrahovateľnosť pre ďalšie typy látok (kyslé/zásadité, polárne/nepolárne a pod.).

4. Štúdie environmentálnej kompatibility odpadového kalu

4.1. Vylúhovateľnosť

Toxický účinok nebezpečných odpadov je závislý od biologickej dostupnosti toxického agens, ktorá sa odvíja od rozpustnosti vo vodnom prostredí, tzn. vylúhovateľnosti. V nedávnom období bolo uskutočnených viacero výskumov pri sledovaní vylúhovateľnosti odpadových kalov z výroby Al_2O_3 . Použitím vyššie spomenutého extrakčného testu TCLP pri pH 3,0 sledovali indickí autori¹³ extrakciu kovov z červeného kalu (predovšetkým šesťmocného Cr a Fe), u ktorých bola zistená veľmi nízka vylúhovateľnosť. Kvôli použitiu červeného kalu ako zložky stavebných materiálov boli ďalej študované možnosti zníženia vylúhovateľnosti Cr^{6+} z červeného kalu a bola navrhnutá jeho stabilizácia portlandským cementom v pomere 3:1.

Podobne bola sledovaná vylúhovateľnosť kovov z prípravku BauxsolTM, ktorý predstavuje v podstate červený kal neutralizovaný morskou vodou a ktorý nachádza komerčné využitie ako adsorpčný materiál. Zistená vylúhovateľnosť pri rôznych podmienkach neprekročila limitné hodnoty pre obsah ťažkých kovov v odpadových vodách¹⁴.

Okrem samotného červeného kalu bola sledovaná aj vylúhovateľnosť ťažkých kovov z rôznych zmesí, do ktorých sa červený kal pridával najmä ako účinný adsorbent, napr. v rôznych pôdach, kompostoch alebo v stavebnom materiáli. Pozoruhodná je talianska kinetická štúdia vylúhovateľnosti stopových prvkov pomocou sekvenčnej extrakcie za prídavku červeného kalu ku kontaminovaným banským pôdam, kde sa významne znížila vylúhovateľnosť najmä pre kovy, ktoré sú prítomné vo veľkých množstvách, ako napr. Mn, Zn a Ni¹⁵. V ďalšej práci talianskych autorov¹⁶ bola sledovaná vylúhovateľnosť rôzne upraveného červeného kalu (neutralizácia, premývanie) podľa extrakčného testu deionizovanou vodou pri pomere L/S = 5 a osemnásobnom opakovaní extrakcie v určených časových intervaloch – 2, 8, 24, 48, 72, 102, 168 a 384 h. Hodnoty vylúhovateľnosti červeného kalu bez premytia a po premytí vodou sú porovnané s limitnými hodnotami podľa slovenskej legislatívy pre vodné výluhy v tab. II.

Zistené nadlimitné hodnoty niektorých aniónov boli zrejme v dôsledku spracovania červeného kalu morskou vodou. Po premytí takto spracovaného kalu deionizovanou vodou sa podarilo ich významné zníženie, v prípade chloridov až 30násobne. Napriek premytiu však zostávajú hodnoty síranov a fluoridov stále nad úrovňou limitných hodnôt. Zo sledovaných kovov stojí za zmienku najmä vanád, ktorého koncentrácia prevyšuje uvedenú limitnú hodnotu až desaťnásobne (podľa talianskej legislatívy dvojnásobne), čo autori pripisujú jednak vysokej mobilite vanádu v neutrálnom až zásaditom prostredí a jednak jeho vysokému obsahu v samotnom červenom kale.

Podľa kongresovej správy EPA¹⁷ o špeciálnych odpadoch zo spracovania minerálov pre výrobu Al_2O_3 sú okrem selénu a arzénu všetky zložky sledované podľa pravidiel EPA najmenej o dva poriadky nižšie, ako povolia limitné hodnoty. Z 18 ukazovateľov sledovaných vo výluhu červeného kalu koncentrácie As a Se prevyšovali skríningové kritériá trojnásobne, čo aj za predpokladu zriadenia výluhu podzemnou vodou predstavuje pri požití riziko kancerogenity pre človeka. Napriek prísnyemu skríningovým kritériám EPA pre obsah látok vo výluhu, správa¹⁷ konštatuje, že regulačné hodnoty pre toxicitu neboli ani v jednom sledovanom prípade prekročené.

Po prídavku červeného kalu k pieskovým pôdam opisuje Friesl¹⁸ významné zníženie vylúhovateľnosti ťažkých kovov, ktorá sa v prípade Cd znížila o 70 %, Zn o 89 % a Ni o 74 %. Autori zároveň sledovali aj vychytávanie týchto kovov rastlinami, pričom sa obsah uvedených kovov zredukoval v rozmedzí 38 až 87 %. Ak sa však k pôdam pridá väčšie množstvo červeného kalu prevyšujúce 5 % (w/w), zvýši sa aj celkový obsah niektorých toxických kovov – As, Cr a V a diskutujú sa aj zmeny v biodostupnosti jednotlivých kovov, napr. po zvýšení celkového obsahu Cu po

Tabuľka II

Vylúhovateľnosť neutralizovaného červeného kalu bez premytia a po premytí deionizovanou vodou¹⁶

Parameter	Jednotka	Nepremytý červený kal	Premytý červený kal	Limitná hodnota ^a
Arzén	µg l ⁻¹	45 ± 4	24 ± 3	50
Berýlium	µg l ⁻¹	< 0,5	< 0,5	5
Kadmium	µg l ⁻¹	1,0 ± 0,1	0,6 ± 0,1	5
Kobalt	µg l ⁻¹	< 0,5	< 0,5	50
Chróom	µg l ⁻¹	16 ± 2	6 ± 1	50
Meď	µg l ⁻¹	51 ± 5	2,7 ± 0,5	100
Nikel	µg l ⁻¹	11 ± 1	1,5 ± 0,3	100
Olovo	µg l ⁻¹	1,7 ± 0,2	5 ± 1	50
Vanád	µg l ⁻¹	555 ± 50	485 ± 70	50
Zinok	µg l ⁻¹	< 50	< 50	3 000
Chloridy	mg l ⁻¹	4880 ± 450	128 ± 25	200
Fluoridy	mg l ⁻¹	32 ± 3	16 ± 3	50
Dusičnany	mg l ⁻¹	2,4 ± 0,2	nedetegované	50
Sírany	mg l ⁻¹	1140 ± 100	530 ± 100	250
pH	rozsah	6,4 – 10,5	8,2 – 10,2	5,5 – 10

^a Pre vodný výluh inertných odpadov podľa prílohy č. 13 k vyhláške MŽP SR č. 283/2001 Z. z.

prídavku červeného kalu zrejme poklesom jej biodostupnosti sa zníži aj jej fytotoxicita, čo potvrdzuje vyšší výnos kukuričnej biomasy. V prípade arzénu bola zistená koncentrácia 5 mg kg⁻¹, chrómu 20 mg kg⁻¹ a vanádu 5 mg kg⁻¹, čo sú hodnoty spôsobujúce po vylúhovaní prekročenie limitných hodnôt a obmedzujúce neriadené pridávanie červeného kalu k pôdam za účelom zlepšenia ich vlastností¹⁹. K podobným výsledkom došiel aj Lombi²⁰, ktorý sledoval účinok pH na pôdy vylepšené prídavkom červeného kalu, vápna a beringitu a potvrdil pokles extrahovateľnosti Cu, Cd a Zn, ktorá aj po opätovnej acidifikácii zostáva zachovaná v širokom rozmedzí hodnôt pH.

4.2. Testy toxicity a ekotoxikologické biotesty

Ekotoxikologické biotesty sú spolu s chemickými analýzami hlavnými piliermi ekotoxikologických detekčných systémov pre výluhy odpadov. Ponúkajú možnosť priameho posúdenia nepriaznivých účinkov na životné prostredie bez ohľadu na zloženie a charakter testovaného odpadu a ich význam spočíva predovšetkým v identifikácii a hodnotení rizika najmä z hľadiska vstupu kontaminantov z pôdy do podzemnej vody. Realizujú sa na úrovni producent/konzument/deštruent a ich kombinácia môže výsledok extrakčných metód vylepšiť alebo aj celkom znehodnotiť. Medzi najväčšie zdroje variability v hodnotení a interpretácii výluhov odpadov patrí výber vhodnej metódy vylúhovateľnosti a vhodného detekčného systému. Pretože pri zatriedňovaní odpadov do tried nebezpečnosti zohráva ekonomický faktor významnú úlohu, dajú sa pred-

pokladať práve pri voľbe vyššie uvedených systémov najväčšie možnosti zneužitia faktorov ovplyvňujúcich výsledky testov zo strany producentov odpadu. Pre odpady s extrémne vysokou hodnotou pH bolo potrebné zaviesť odlišné metódy extrakcie, ktoré by boli optimalizované na základe experimentu.

Okrem testov vylúhovateľnosti, dôležitých hlavne pri ukladaní odpadu a posúdení možnosti kontaminácie životného prostredia, najmä spodných, ale aj povrchových vôd v blízkosti kalových polí, sú dôležité aj testy ekotoxicity odpadových kalov pre posúdenie vhodnosti ich použitia v rôznych vyššie spomenutých oblastiach. Testy ekotoxicity červeného kalu boli v literatúre opísané len pred nedávnom, aj to iba pre niekoľko málo aplikácií.

V štúdií environmentálnej kompatibility červeného kalu talianskych autorov¹⁶ boli uskutočnené tri typy štandardných ekotoxikologických testov. Červený kal bol neutralizovaný morskou vodou a výsledné pH spracovaného kalu sa pohybovalo okolo hodnoty 7. Akútny test ekotoxicity bol uskutočnený na morskej riaske *Vibrio fischeri* pomocou biotestu MicrotoxTM, pri ktorom bola sledovaná koncentrácia červeného kalu od 0,1 do 2 % (w/v) v morskej vode. Zisťovaná hodnota bioluminiscencie produkovanej baktériou nepresiahla limit citlivosti danej metódy (20 %), na základe čoho možno usudzovať na negatívny ekotoxikologický účinok. Podobný výsledok bol získaný aj pri inhibičnom teste s bičíkovou mikroriasou *Dunaliella tertiolecta* podľa American Society for Testing Materials (ASTM). Žiadne významné rozdiely medzi kontrolou a vodným extraktom neutralizovaného červeného kalu pri

vyššie uvedených koncentráciách neboli pozorované ani pri teste ASTM embryonálnej toxicity na pluteálnom štádiu morského ulitníka *Sphaeroechinus granularis* po 72hodinovej inkubácii. Jedine v práci Pagana²¹ boli zaznamenané toxické účinky surového červeného kalu na embryách morského ježka vzhľadom k vysokej alkalite (pH 12). V rôznych vzorkách z kalových poli 4 európskych hliníkární (Turecko, Francúzsko, Grécko a Taliansko) bola sledovaná larválna retardácia, malformácia, vývojové poruchy a skorá embryonálna mortalita. Bola potvrdená signifikantná spermiotoxicita a vplyv na kvalitu potomstva.

Akútny toxický účinok adsorbentu BauxsolTM, ktorý sa vyrába z červeného kalu po neutralizácii a spracovaní morskou vodou v Austrálii (Spoločnosť Virotec Global Solutions of Gold Coast, Queensland, Australia), bol sledovaný na dážďovkách (*Eisenia fetida*)²². Použitý BauxsolTM obsahoval viac ako 6,450 mg adsorbovaných kovov na kg adsorbentu a bol zmiešaný s kravským hnojom, ktorého koncentrácia dosahovala 100, 90, 80, 60, 40 a 20 %. V uvedenej zmesi boli exponované dážďovky po dobu 28 dní, pričom vo všetkých prípadoch vykazovali dobrú pohyblivosť a žiadnu mortalitu. Najvyššia bioakumulácia kovov u dážďoviek bola zistená pri koncentrácii 20 a 40 % BauxsoluTM v kravskom hnoji, pričom vypočítané bioakumulačné faktory (BAF) boli nižšie ako publikované prahové hodnoty toxicity zapríčínujúce mortalitu, poprípade publikované pre stredne znečistené pôdy. Sekvenčnou extrakčnou analýzou 20 % Bauxsolu v kravskom hnoji, bolo zistené, že viac ako 95 % kovov bolo viazaných vo frakcii Fe/Mn oxidov a po expozícii dážďovkám dochádza k zmene v zložení kovových frakcií Cd/Cr a Fe/Mn. Uvedené výsledky naznačujú, že kovy adsorbované na BauxsolTM nie sú pre dážďovky biologicky dostupné a extrakčné techniky sú použiteľné pre sledovanie toxikologických charakteristík.

Genotoxické vlastnosti červeného kalu študoval Orešcanin²³, pričom testované vzorky nevykazovali žiadnu cytotoxickú ani mutagenickú aktivitu na dvoch bakteriálnych kmeňoch *Salmonella typhimurium* (TA98 a TA100), ktoré boli sledované jednak v prítomnosti a jednak za absencie metabolickej aktivity. Autori použili sekvenčnú extrakčnú analýzu červeného kalu, z ktorého pripravený nový koagulant nepotvrdil žiadny toxický účinok pred zavedením do komerčnej výroby a ako veľmi sľubné opisujú opakované využitie a regeneráciu odpadového kalu.

Pomerne rozsiahle a dlhodobé testy ekotoxicity červeného kalu boli uskutočnené aj vo Francúzsku²⁴ v súvislosti s ukladaním odpadu z dvoch hliníkární v oblasti Marseilles na morskom dne Lionskej zátoky. V dekáde rokov 1997 až 2007 všetky ekotoxikologické testy (Microtox® na *Vibrio fischeri*, chronické testy toxicity na morských ježovkách, ulitníkoch a ustriciach, Ammesov test genotoxicity a akútne testy toxicity na morskom ostrieži *Dicentrarchus labrax* – spolu 152 testov z 19 odberových miest) boli negatívne okrem dvoch kontaktných testov na larválnom štádiu morského ježka, kde bol zistený relatívne nízky počet vývojových anomálií (< 39 %). V práci²⁵ sú okrem

ekotoxikologických aspektov opisované aj účinky deponovaného červeného kalu na reliéf morského dna, meiofaunu a makrofaunu v súvislosti s jeho disperziou v morskom environmente, zmeny v zastúpení makrobentických organizmov v hlbokomorských spoločenstvách a boli študované aj riziká spojené s konzumáciou morských živočíchov, ktoré prišli do kontaktu s odpadovými kalmi z výroby Al_2O_3 . Posledne spomenutá štúdia bola uskutočnená na rizikovej populácii (ženy a deti), pričom nebolo potvrdené žiadne kumulatívne riziko pre prvky s majoritným obsahom (Al, Fe, Cr, Pb, Cu, Mn, V a Zn).

Podľa US EPA^{26,27} sa červený kal po neutralizácii na rozdiel od slovenskej legislatívy nezaraďuje do kategórie nebezpečného odpadu²⁸, pretože zo štyroch testovaných nebezpečných vlastností (korozivita, reaktivita, zápalnosť a toxicita podľa testu TCLP – pozri vysvetlivky pod tab. I) ani jedna nespĺňala kritériá pre takéto zaradenie. Uskutočnené ekotoxikologické testy naznačujú, že neutralizovaný červený kal môže nájsť široké uplatnenie nielen v rôznych odvetviach priemyslu ako stavebný materiál, surovina na získavanie ďalších kovov v hutníctve, pri výrobe skiel a pod., ale vďaka veľkému špecifickému povrchu sa po aktivácii stáva vynikajúcim adsorbentom a koagulantom s využitím pri remediácii pôd v poľnohospodárstve, baníctve (neutralizácia kyslých banských vôd^{29,30}), pri odstraňovaní toxických kovov v čistiarňach odpadových vôd, pri katalýze v chemickom priemysle a i. Pri viacerých vyššie uvedených aplikáciách červeného kalu bol experimentálne potvrdený jeho benefičný efekt na životné prostredie (napr. ako zlepšovateľ pôdných vlastností po jeho prídavku do neúrodných ílovitých alebo piesčitých pôd alebo ako vychytávač toxických anorganických ale aj organických látok nielen z pôdy, ale aj vody a ovzdušia, ako čistič plynov, pričom naadsorbované ťažké kovy zostávajú vo výluhu na bezpečnej úrovni aj v prípade lúhovania pri nízkych hodnotách pH – kyslé dažde). Väčšinou však nízka ekonomická rentabilita procesu vedie k situácii, že napriek obrovskému počtu uvádzaných aplikácií odpadového kalu (ich prehľad je uvedený v práci⁶) jeho majoritný podiel končí na odkaliskách.

5. Záver

Na základe doposiaľ uskutočnených testov toxicity odpadový kal z výroby Al_2O_3 po neutralizácii nepredstavuje významné riziko pre životné prostredie, dokonca ani pri ukladaní jeho obrovských množstiev na morskom dne. V surovom stave bez uskutočnenej neutralizácie však vzhľadom k vysokej hodnote pH môže predstavovať riziko najmä pre podzemné vody v blízkosti odkaliska. Biologické účinky odpadového kalu sa odvíjajú od biodostupnosti toxických zložiek v ňom obsiahnutých a táto by mala byť reprezentovaná takými testami vylúhovateľnosti, resp. extrakčnými testami, aby sa vo výluhu následne podrobenejšie testom toxicity mohli všetky tieto zložky uplatniť. Uvedené zložky v legislatívne predpísanom výluhu silne alkalického odpadového kalu z výroby Al_2O_3 iba

v destilovanej vode sa však neprezentujú dostatočne, a preto by bolo vhodné aj alternatívne použitie iných lúhovacích postupov, napr. test TCLP.

Autori ďakujú za podporu Grantovej agentúry VEGA pri riešení projektov č. 1/0529/09, v rámci ktorých vznikol tento príspevok.

LITERATÚRA

- Hind A. R., Bhargava S. K., Grocott S. C.: *Colloids Surf., A* 146, 359 (1999).
- Smith P.: *Hydrometallurgy* 98, 162 (2009).
- Moors E. H. M.: *J. Clean. Prod.* 14, 1121 (2006).
- Kumar S., Kumar R., Bandopadhyay A.: *Resour., Conserv. Recycl.* 48, 301 (2006).
- Liu W., Yang J., Xiao B.: *J. Hazard. Mater.* 161, 474 (2009).
- Schwarz M., Lalík V., Vanek M.: *Chem. Listy* 105, 114 (2011).
- Zákon č. 223/2001 Zb. z. o odpadoch a o zmene a doplnení niektorých zákonov.
- Metodický pokyn č. 20 podľa Výnosu MŽP SR č. 1/2001: Jednotné metódy analytickej kontroly odpadov (2001).
- STN 83 8303 Skúšanie nebezpečných vlastností odpadov. Ekotoxická. Skúšky akútnej toxicity na vodných organizmoch a skúšky inhibície rastu rias a vyšších kultúrnych rastlín (1999).
- Kurdowski W., Sorrentino F.: In: *Waste materials used in concrete manufacturing*. (Satish Chandra, ed.), s. 291. William Andrew Publishing, Noyes 1997.
- Maršáľková E., Maršálek B.: *Ekotoxikologické biotesty 1-4. Souhrn příspěvků z pracovních konferencí konaných v letech 2002 – 2004* (Kočí V., Maršálek B., Halousková O., ed., CD). Vodní zdroje, Ekomonitor, Praha 2005.
- Sloot H. A.: *Waste Manage. Res.* 8, 215 (1990).
- Singh I. B., Singh D. R.: *Environ. Technol.* 23, 85 (2002).
- McConchie D., Saenger P., Fawkes R.: *Proceedings of 2nd International Symposium on Extraction and Processing for the Treatment and Minimisation of Wastes, Minerals, Metals and Materials Society*, Scottsdale, AZ, str. 407 (1996).
- Brunori C., Cremisini C., D'Annibale L., Massanisso P., Pinto V.: *Anal. Bioanal. Chem.* 381, 1347 (2005).
- Brunori C., Cremisini C., Massanisso P., Pinto V., Torricelli L.: *J. Hazard. Mater., B* 117, 55 (2005).
- U.S. Environmental Protection Agency: Aluminum Production from Report to Congress on Special Wastes from Mineral Processing, Vol. II, Office of Solid Waste, July 1990, p. 3-1 (U.S. EPA 1990).
- Friesl W., Lombi E., Horak O., Wenzel W. W.: *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 166, 191 (2003).
- Friesl W., Horak O., Wenzel W. W.: *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 167, 54 (2004).
- Lombi E., Hamon R. E., McGrath S. P., McLaughlin M. J.: *Environ. Sci. Technol.* 37, 979 (2003).
- Pagano G., Meric S., De Biase A., Iaccarino M., Petruzzelli D., Tunay O., Warnau M.: *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 51, 28 (2002).
- Maddocks G., Reichelt-Brushett A., McConchie D., Vangronsveld J.: *Environ. Toxicol. Chem.* 24, 554 (2005).
- Orešcanin V., Durgo K., Franekic-Colic J., Nad K., Valkovic V.: *J. Trace Microprobe T.* 21, 123 (2003).
- Ribera D., Saint-Denis M.: *Bull. Soc. Zool. France* 127, 329 (2002).
- Dauvin J. C.: *Marine Pollution Bull.* 60, 197 (2010).
- U.S. Environmental Protection Agency: Emissions of Naturally Occurring Radioactivity from Aluminum and Copper Facilities, Office of Radiation Programs, Las Vegas Facility, NV, p. 8. (U.S. EPA 1982).
- U.S. Environmental Protection Agency: Overview of Solid Waste Generation, Management, and Chemical Characteristics in the Bauxite Refining and Primary Aluminum Reduction Industries, Office of Solid Waste, p. B-1 and B-2. (U.S. EPA 1985).
- Wang S., Ang H. M., Tade M. O.: *Chemosphere* 72, 1621 (2008).
- Paradis M., Duchesne J., Lamontagne A., Isabel D.: *Can. Geotech. J.* 43, 1167 (2006).
- http://www.alcoa.com/global/en/environment/msds_view.asp?LoadMSDS=152080, stiahnute 25.3.10.

M. Schwarz and V. Lalík (*Department of Environmental Engineering, Faculty of Ecology and Environmental Sciences, Technical University, Zvolen, Slovakia*): **Biological Impacts and Ecotoxicity Testing of Waste Sludge from Alumina Production**

Red or brown waste sludge from alumina production creates a serious environmental hazard due to its caustic nature. The review deals with leaching and extraction tests of treated or untreated waste red sludge in order to evaluate its dangerous properties and to assess its environmental impact. The characteristics and efficiency of leaching tests are investigated in the light of further red sludge utilization and recycling. The ecological tests of treated red sludge showed no significant evidence of toxic effects on multiple trophic levels. The tests could enable, e.g., red sludge disposal on the sea floor, its use in agriculture for remediation of contaminated soils and for treatment of liquid waste.