

ISSN 1336-300X



# Acta Facultatis Ecologiae



FAKULTA EKOLÓGIE  
A ENVIRONMENTALISTIKY

Journal of Faculty of Ecology and Environmental Sciences  
Technical University in Zvolen

Volume 36  
2017 – 1

PŮVODNÉ VEDECKÉ PRÁCE / ORIGINAL SCIENTIFIC ARTICLES

MITTERPACH, J., ILEČKOVÁ, R. & LÓŠKA, M. LCIA A MANAŽMENT ODPADOV V PROCESCH VÝROBY HLINÍKOVÝCH ODLIATKOV LCIA AND WASTE MANAGEMENT OF ALUMINIUM CASTING PRODUCTION.....	7
SAMEŠOVÁ, D. & PONIŠT, J. HODNOTENIE BIOLOGICKEJ ROZLOŽITEENOSTI VYBRANÝCH ORGANICKÝCH ODPADOV THE ASSESSMENT OF THE BIOLOGICAL DEGRADABILITY OF CHOSEN ORGANIC WASTES.....	19
PREHEADOVÉ PRÁCE – REVIEWS	
KNAPCOVÁ, I. & SAMEŠOVÁ, D. PROBLEMATIKA ODPADOVÝCH KYSLÝCH DECHTOV (GUDRÓNOV) PROBLEMS OF WASTE ACID TARS (Goudrons) .....	29
RASULOV, O., SCHWARZ, M. & KIRÁLY, A. FLUORIDE DISTRIBUTIONS IN THE ENVIRONMENT AND ITS EFFECTS ON HUMANS AND PLANTS .....	39

## INŠTRUKCIE AUTOROM PRE PUBLIKOVANIE V ACTA FACULTATIS ECOLOGIAE

**Acta Facultatis Ecologiae** je vedecký časopis Fakulty ekológie a environmentalistiky Technickej univerzity vo Zvolene, ktorý vychádza ako periodikum a od roku 2007 je členený na dve sekcie: ekologickú a environmentálnu. Uverejňuje **pôvodné** recenzované vedecké práce tematicky zamerané v **sekcii Ekológia** na krajinnú ekológiu, krajinné plánovanie a tvorbu krajiny, ekológiu populácií a v **environmentálnej sekcii** na problematiku antropogénnych vplyvov na prostredie, ako aj filozofické aspekty vzťahov človeka a prírody. Okrem **vedeckých prác** je v časopise možné publikovať teoretické a syntetické práce, **Prehľadové články (reviews)** a **Recenzie** knižných publikácií z uvedených oblastí.

*Príspevky na uverejnenie schvaľuje redakčná rada, ktorá zároveň určuje recenzentov príspevkov. Recenzent zhodnotí obsah práce, jej prínos a formálne náležitosti a odporúča príspevok na publikovanie. V prípade nesúhlasu autora s posudkom recenzenta rozhoduje o uverejnení príspevku redakčná rada.*

### Všeobecné pokyny

1. Príspevok musí byť svojim zameraním **v súlade s obsahovým zameraním časopisu**.
2. Vedecký príspevok musí byť **pôvodnou prácou**, t.j. nesmie byť publikovaný alebo zaslaný na publikovanie do inej redakcie. Za pôvodnosť práce i za vecnú správnosť zodpovedá autor.
3. Cieľ práce má byť jasne formulovaný. Príspevok má tvoriť ucelený, logicky usporiadaný prehľad nových pôvodných poznatkov a ich kritické hodnotenie s konkrétnymi závermi.
4. Experimentálny alebo teoretický prístup má byť primeraný. Pracovný postup má byť opísaný spôsobom, umožňujúcim jeho reprodukciu. Experimentálne údaje majú byť stanovené so spoľahlivosťou zodpovedajúcou súčasnej technike a majú byť správne interpretované.
5. Rozsah práce má zodpovedať jej vedeckému prínosu a **nemal by prekročiť 15 strán A4** napísaných v textovom editore podľa predlohy, vrátane tabuliek a grafov. Ilustrácie a tabuľky majú byť úsporné a výstižné, pričom rovnaké údaje nemožno uvádzať duplicitne v oboch formách.
6. **Príspevok** môže byť napísaný v slovenskom, českom alebo v anglickom jazyku. Za úroveň jazyka zodpovedá autor. **Abstrakt** sa uvádza vždy v anglickom jazyku. **Súhrn** je uvedený v slovenskom jazyku, len ak je celý príspevok napísaný v anglickom jazyku.

*Rukopis príspevku ako i konečná verzia príspevku (t.j. rukopis po recenznom a redakčnom pripomienkovaní a následnom spracovaní pripomienok autorom) musia byť zaslané v tlačenej forme a zároveň doručené v elektronickej podobe, resp. zaslané e-mailom na [journalafezv@gmail.com](mailto:journalafezv@gmail.com), resp. výkonným alebo technickým redaktorom príslušnej sekcie (vid' web stránku [http://www.tuzvo.sk/sk/organizacna\\_struktura/fakulta\\_ekologie\\_a\\_environmentalistiky/veda\\_a\\_vyskum/acta\\_facultatis\\_ecologiae/acta\\_facultatis\\_ecologiae.html](http://www.tuzvo.sk/sk/organizacna_struktura/fakulta_ekologie_a_environmentalistiky/veda_a_vyskum/acta_facultatis_ecologiae/acta_facultatis_ecologiae.html))*

*Termín dodania rukopisov je 31. január a 15. júl príslušného roku.*

*Recenzie je možné zasielať priebežne. Publikované budú v najbližšom čísle časopisu.*

# Acta Facultatis Ecologiae

Journal of Faculty of Ecology and Environmental Sciences  
Technical University in Zvolen

Volume 36  
2017

## **Editorial Board**

Editor-in-Chief  
Michal Wiezik

Vice-Editor-in-Chief  
Dagmar Samešová

Executive Editor  
Andrea Diviaková – Ecological Section  
Andrea Zacharová – Environmental Section

Technical Editors  
Anna Ďuricová, Miroslav Vanek

### Members

Magdaléna Bálintová, Barbara Bialecka, Ján Gáper, František Hnilička, László Miklós,  
Volodymyr Nykyforov, Branislav Olah, Peter Ondrišík,  
Andrej Oriňák, František Petrovič, Magdaléna Pichlerová, Artur Radecki-Pawlik, Tamás Rétfalvi,  
Dagmar Samešová, Marián Schwarz, Branko Slobodník, Slavomír Stašiov,  
Jaroslava Vrábliková

### List of Reviewers Acta Facultatis Ecologiae 36

Zuzana Melichová, Hana Ollerová, Dagmar Samešová, Miroslav Vanek, Andrea Zacharová

© Technická univerzita vo Zvolene

ISSN 1336-300X

Všetky práva vyhradené. Nijaká časť textu ani ilustrácie nemôžu byť použité na ďalšie šírenie akoukoľvek formou bez predchádzajúceho súhlasu autorov alebo vydavateľa.

## OBSAH / CONTENT

### PÔVODNÉ VEDECKÉ PRÁCE / ORIGINAL SCIENTIFIC ARTICLES

MITTERPACH, J., ILEČKOVÁ, R. & LÓŠKA, M.  
LCIA a manažment odpadov v procesoch výroby hliníkových odliatkov  
LCIA and waste management of aluminium casting production.....7

SAMEŠOVÁ, D. & PONIŠT, J.  
Hodnotenie biologickej rozložiteľnosti vybraných organických odpadov  
The assessment of the biological degradability of selected organic waste ..... 19

### PREHEADOVÉ PRÁCE – REVIEWS

KNAPCOVÁ, I. & SAMEŠOVÁ, D.  
Problematika odpadových kyslých dechtov (gudrónov)  
Problems of waste acid tars (Goudrons) .....29

RASULOV, O., SCHWARZ, M. & KIRÁLY, A.  
Fluoride distributions in the environment and its effects on humans and plants.....39



PÔVODNÉ VEDECKÉ PRÁCE  
ORIGINAL SCIENTIFIC ARTICLES





# LCIA A MANAŽMENT ODPADOV V PROCESOCH VÝROBY HLINÍKOVÝCH ODLIATKOV

JOZEF MITTERPACH<sup>1</sup> – ROZÁLIA ILEČKOVÁ<sup>2</sup> – MATÚŠ LÓŠKA<sup>3</sup>

<sup>1</sup>TUZVO, Fakulta ekológie a environmentalistiky, katedra Environmentálneho inžinierstva, T. G. Masaryka 24, 960 53, Zvolen, Slovensko, jozef.mitterpach@gmail.com

<sup>2</sup>Záhonok 19, 960 01 Zvolen, Slovensko, r.ileckova@gmail.com

<sup>3</sup>FINALCAST, s.r.o., Priemyselná 12, 965 63, Žiar nad Hronom, Slovensko, elm.loska@gmail.com

## ABSTRACT

Mitterpach J., Ilečková R., Lóška M.: **LCIA and waste management of aluminum casting production**

The aim of this paper was the impact assessment of aluminum castings production using the Life Cycle Assessment (LCA) method. LCA is represented by a set of ISO 14040: 2006 and ISO 14044: 2006 standards. SimaPro8 software with assessment method IMPACT 2002+ was used for modeling and evaluation of environmental impacts in system boundaries „gate-to-gate“, secondary system boundaries “cradle-to-gate” and functional unit 1 ton finished aluminum casting. Our analyses showed that the most important negative impacts on the environment are linked with the production process of smelting (92.2 %) due to its demanding materials input and high-emission environmental pressures on the output. Recycling of aluminum (of 78.8 %) in smelting can significantly reduce the overall negative impact. Measures and possible solutions were designed with respect to the best available technologies (BAT) in order to eliminate the negative impacts of aluminum casting production on the environment according to this LCIA findings.

**Key words:** LCA, aluminum casting production, environmental impact, waste

## ÚVOD

V súčasnej dobe je v zlievarenstve kladený dôraz na rozvoj technológií, ktoré sú šetrné životnému prostrediu. Nejde len o energeticky úspornejšie technológie, ale o celkový prístup, ktorého cieľom je minimalizovať všetky nežiaduce environmentálne vplyvy prevádzkovania zariadení, či samotnej výroby a používania produktov (International Aluminium Institute, 2010). V súčasnosti sa vo svete aplikuje analytická metóda environmentálneho manažmentu s názvom Life Cycle Assessment - LCA, v slovenčine označovaná ako posudzovanie životného cyklu. Posudzovanie životného cyklu je metóda porovnávania environmentálnych vplyvov produktov, výrobkov, alebo služieb, s ohľadom na ich životný cyklus. Do úvahy sa berú emisie do všetkých zložiek životného prostredia počas výroby, používanie i zneškodňovanie produktu. Zahnuté sú aj procesy získavania surovín, výroby materiálov a energie, pomocné procesy či subprocessy. Metóda LCA má pevne

danú štruktúru a vykonáva sa podľa medzinárodných noriem ISO 14040. Pre efektívne spracovávanie LCA štúdií sa používajú komerčne dostupné databázy procesov i materiálových a energetických tokov. Je to jeden z najdôležitejších informačných nástrojov environmentálne orientovanej politiky produktov. Metódu LCA je možné definovať ako zhromažďovanie a vyhodnocovanie vstupov, výstupov a možných dopadov na životné prostredie výrobného systému počas celého životného cyklu (Gažová, 2016).

Posudzovanie životného cyklu (LCA) má svoje začiatky v šesťdesiatych rokoch dvadsiateho storočia. Z obavy z nedostatku surovín a energetických zdrojov vznikol záujem na hľadanie spôsobov, ako určiť energetické využitie a projektovanie budúcich dodávok a použitia zdrojov. Jednou z prvých publikácií, Harold Smith oznámil jeho výpočet súhrnných energetických požiadaviek na výrobu chemických polotovarov a produktov na Svetovej konferencii o energii v roku 1963 (www.epa.gov).

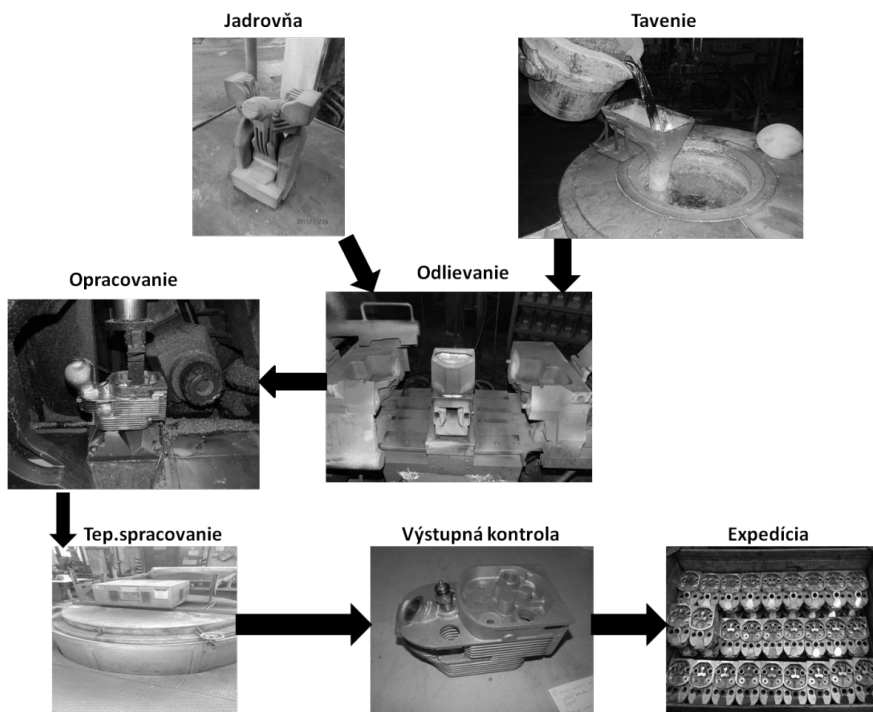
Zlievarenstvo má svojimi výstupmi výrazný vplyv na životné prostredie. Tento typ priemyslu je závislý na množstve prírodných zdrojov, surovín a energií, ktoré sú spotrebované a využívané. V priemyselnom odvetví, akým je zlievarenský a metalurgický priemysel, sa dnes ukazuje požiadavka na environmentálnu kvalitu výrobkov a služieb, ako jedna z podmienok konkurencieschopnosti aj na medzinárodnom trhu. Zlievarenské podniky na svete si hľadajú obchodných partnerov, ktorý sú v danom segmente odvetvia špičkou, čo znamená aj zavádzanie environmentálnych nástrojov v správaní sa podniku (Mitterpach et al., 2014). Aj preto je táto práca je venovaná analýze životného cyklu odliatku v hutníckom priemysle so zreteľom na odpadové materiály.

## MATERIÁL A METÓDY

Cieľom tejto LCIA výroby hliníkových odliatkov je zhodnotenie vplyvov výroby odliatkov zo zliatiny hliníka a vznik odpadov na vybrané zložky životného prostredia, v rámci výrobných procesov vo vybranej zlievari (s projektovanou kapacitou tavenia 30 000t roztaveného kovu za rok). Vybraná zlievareň vyrába vysoko náročné

hliníkové odliatky (Obr. 1) pre západnej Európy. Hlavnou činnosťou závodu je gravitačné a nízko-tlakové odlievanie, tepelné spracovanie odliatkov, omieľanie, opracovanie odliatkov a impregnácia.

Metódu hodnotenia životného cyklu (LCA) popisuje rad noriem ISO 14040:2006 Environmentálne manažérstvo. Posudzovanie životného cyklu. Princípy a štruktúra a ISO 14044:2006 Environmentálne manažérstvo. Posudzovanie životného cyklu. Požiadavky a pokyny. Procesy sú posudzované najmä z hľadiska vstupov energií, vstupov použitých materiálov a výstupov vo forme odpadov a emisií. Na modelovanie, spracovanie údajov a spracovanie výsledkov dopadov bol zvolený program SimaPro8 (PRÉ Consultants, 2016) a hodnotiaci metóda IMPACT 2002+ (Jolliet et al., 2003). Program SimaPro8 umožňuje modelovanie a analýzy životných cyklov nadväzujúcich na ISO 14040:2006 a hodnotiaci metóda IMPACT 2002+ analyzuje všetky výsledky normalizácie na úrovni poškodenia pre štyri kategórie dopadu, ktoré sú orientované na: ľudské zdravie, zdroje, zmenu klímy, kvalitu ekosystému, alebo 15 stredových indikátorov oddelené pre interpretácie jednotlivých fáz životného cyklu. Pre všetky kategórie poškodenia sú určené vážiace faktory.



Obr. 1 Foto – schéma LCA pre výrobu hliníkových odliatkov  
Fig. 1 Photo LCA scheme of aluminium casting production

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

### 1. Cieľ a rozsah

Pre potreby environmentálneho hodnotenia LCIA výroby hliníkových odliatkov v rámci výrobných procesov vo vybranej zlievarni (s projektovanou kapacitou tavenia 30 000t roztaveného kovu za rok) bola použitá funkčná jednotka 1t vyrobených odliatkov. Hranice systému boli určené od brány po bránu (Gate-to-Gate), teda v rámci zlievarenského podniku. Podrobne sú sledované najmä vplyvy procesov z tvorby pieskových jadier, tavenia kovu, odlievania odliatkov, opracovanie odliatkov a tepelné spracovanie odliatkov. Hranice systému pre vstupné suroviny, energie a materiály sú určené od kolisky po bránu.

### 2. Inventarizačná analýza

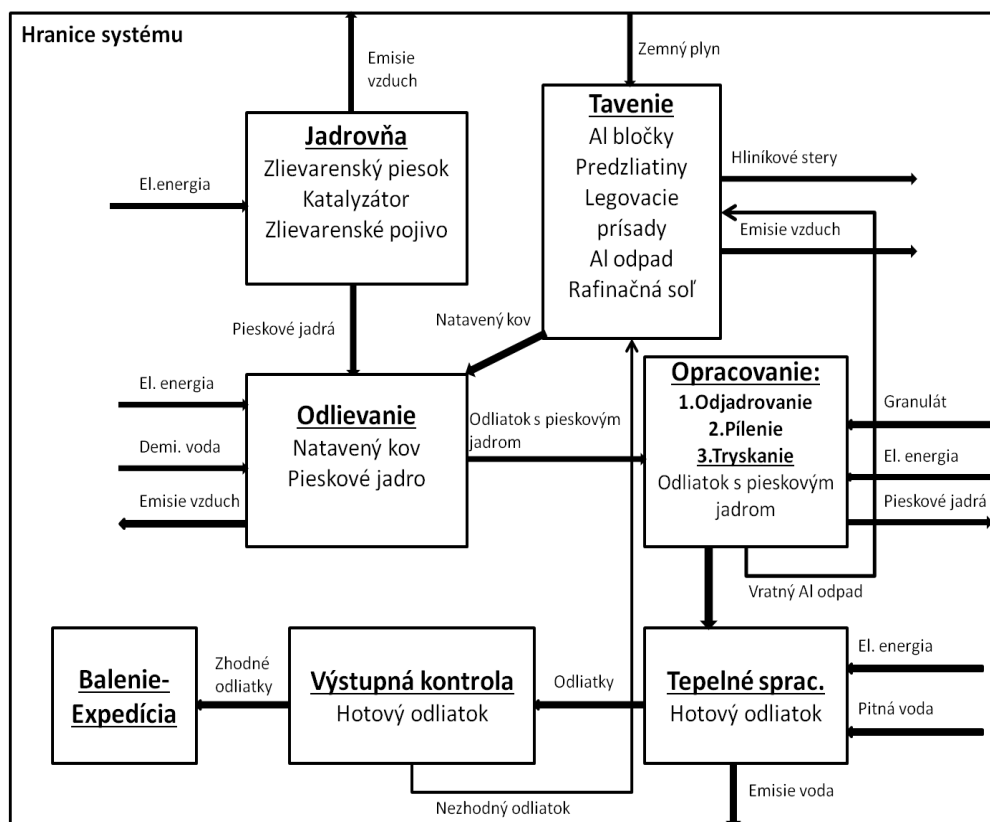
Údaje jednotlivých výrobných procesov a jednotkových operácií v zlievarni boli získavané z dokumentácie prevádzky, priamo zo vstupov

a výstupov celého výrobného procesu odliatku a za pomoci výrobného riadiateľa, technológov a environmentálneho manažera v podniku. Výhodou navrhnutého systému, ktorý sa posudzuje je vysoká presnosť a pravdivosť údajov, čo môže zvýšiť výpovednú hodnotu výsledkov tejto práce. Triedenie údajov

**Hlavné procesy:** Jadrovňa– výroba pieskových jadier, Taviareň – tavenie kovu, Odlievanie, Opracovanie, Tepelné spracovanie, Výstupná kontrola, Expedícia – balenie

**Vstupy:** Hlavné materiály – spotreba hlavných materiálov na výrobu odliatkov, Plyn–spotreba plynov, Elektrická energia – spotreba elektrickej energie v jednotlivých výrobných procesoch, Voda – spotreba vody a Odpady – spotreba odpadov.

**Výstupy:** Vody – znečistenie vody, Ovzdušie – emisie do ovzdušia a pracovného prostredia, Odpady – tvorba tuhých odpadov.



Obr. 2 LCA schéma výroby hliníkových odliatkov  
Fig. 2 LCA scheme of aluminium casting production

### Jadrovňa – výroba pieskových jadier

Hlavným a najdôležitejším vstupom do procesu výroby jadier je kremíkový zlievarenský piesok, z ktorého sa vyrábajú jednotlivé jadrá s prímiesou pojiva na báze živice a katalyzátora, ktoré

sa primiešavajú do pieskovej zmesi. Medzi dôležitý vstup ďalej patrí aj elektrická energia. Ako hlavné výstupy vychádzajú hotové pieskové jadrá určené pre ďalší proces a emisie do ovzdušia.

**Tab. 1 Jadrovňa, vstupy a výstupy**

**Tab. 1 Core production, input and output**

Vstupy	J.	Množstvo	Výstupy	J.	Množstvo
Piesok zlievarenský – sacie jadro	[kg/t]	319,2	Náliatkové jadro	[kg/t]	288,8
Piesok zlievarenský – výfukové jadro	[kg/t]	30,4	Sacie jadro	[kg/t]	319,2
Piesok zlievarenský – rebrové jadro	[kg/t]	30,4	Výfukové jadro	[kg/t]	30,4
<b>Piesok zlievarenský spolu</b>	<b>[kg/t]</b>	<b>668,8</b>	Rebrové jadro	[kg/t]	30,4
Katalyzátor	[kg/t]	4,235	<b>Emisie do ovzdušia</b>	<b>J.</b>	<b>Množstvo</b>
Zlievarenské pojivo	[kg/t]	2,31	TOC	[mg/t]	163,4
Elektrická energia	[kWh/t]	327,01	TZL	[mg/t]	43,2
			NOx	[mg/t]	6,1
			CO	[mg/t]	14,9
			NH <sub>3</sub>	[mg/t]	1,2
			SOx	[mg/t]	11,1
			Alkyalkohol	[mg/t]	8,7

### Taviareň – tavenie kovu

Ako primárne a najdôležitejšie vstupy do taviarne pri tavení kovu vstupujú hliníkové bločky a vratný hliníkový odpad, predzliatiny hliníka s iným prvkom a legovacie prísady. Ako ďalšia dôležitá prísada je rafinačná soľ, ktorá slúži na ošetrovanie taveniny. Významným zdrojom energie je vstup zemného plynu do procesu. Ako výstupy sú natavený kov (1492kg kovu/1t hotového odliatku), odpady v podobe hliníkových stery (trosiek) a emisie do ovzdušia. Spotreba elektrickej energie na osvetlenie pri tavení, je započítaná v spotrebe elektrickej energie pri odliavaní.

**Tab. 2 Tavenie, vstupy a výstupy**

**Tab. 2 Smelting, input and output**

Vstupy	J.	Množstvo	Výstupy	J.	Množstvo
Hliníkové bločky	[kg/t]	900,00	Natavený kov	[kg/t]	1492
Predzliatina AlSi	[kg/t]	22,50	<b>Odpady</b>	<b>J.</b>	<b>Množstvo</b>
Predzliatina AlMg	[kg/t]	70,50	Hliníkové stery	[kg/t]	126,5
Predzliatina AlCu	[kg/t]	12,75	<b>Emisie do ovzdušia</b>	<b>J.</b>	<b>Množstvo</b>
Hliníkový vratný odpad	[kg/t]	600,00	TZL	[mg/t]	2,3
Legovacia prísada Mn	[kg/t]	10,50	NOx	[mg/t]	120,8
Legovacia prísada Ti	[kg/t]	2,25	CO	[mg/t]	151,8
<b>Spolu</b>	<b>[kg/t]</b>	<b>1618,50</b>	SO <sub>2</sub>	[mg/t]	7,8
Rafinačná soľ	[kg/t]	6,73	TOC	[mg/t]	14,4
Zemný plyn	[m <sup>3</sup> /t]	212,00			

### Odlievanie

Do odlievania ako hlavné vstupy vstupujú 4 vyrobené pieskové jadrá z jadrovne a natavený kov z tavenia. Ďalší dôležitý vstup do odlievania je elektrická energia. Ďalej vstupuje do procesu demineralizovaná voda, ktorá vháňa tlak do odlievacej kokily. Ako výstupy sú v procese odlievania odliatok s pieskovým jadrom a emisie do ovzdušia.

**Tab. 3 Odliovanie, vstupy a výstupy****Tab. 3 Casting, input and output**

Vstupy	J.	Množstvo	Výstupy	J.	Množstvo
Náliatkové jadro	[kg/t]	288,8	Odliatok s pieskovým jadrom	[kg/t]	2160,8
Sacie jadro	[kg/t]	319,2	<b>Emisie do ovzdušia</b>	<b>J.</b>	<b>Množstvo</b>
Výfukové jadro	[kg/t]	30,4	NH <sub>3</sub>	[mg/t]	0,8
Rebrové jadro	[kg/t]	30,4	NOx	[mg/t]	2,4
Natavený kov	[kg/t]	1492	CO	[mg/t]	13,1
Demineralizovaná voda	[m <sup>3</sup> /t]	19,61	TOC	[mg/t]	4,2
Elektrická energia	[kWh/t]	153,73	TZL	[mg/t]	1,9

**Opracovanie**

Opracovanie sa člení na 3 procesy a to: odjadrovanie, pílenie a tryskanie. Ako hlavný vstup do prvého procesu odjadrovania vstupuje odliatok s pieskovým jadrom a elektrická energia. Ako výstup v tomto procese máme odpado: použité pieskové jadrá. Ako hlavný vstup pri druhom procese pílenia vstupuje s odjadrovania odjadrený odliatok a elektrická energia. Ako výstup pri tomto procese je odpílená vtoková sústava z odliatku, ktorá sa vracia späť na tavenie ako vratný hliníkový odpad a je použitý pri tavení ďalšieho kovu.

Do posledného tretieho procesu opracovania: tryskanie, vstupuje elektrická energia a oceľový granulát, ktorý slúži na otryskanie odliatkov a ako výstup máme hotový opracovaný odliatok. Vzniknutý odpadový piesok je použitý v stavebnom sektore, externou organizáciou ako podsypový materiál. Jeho lepšie využitie v stavebnom sektore naznačujú niektoré výskumy aplikácie aj iných priemyselných anorganických odpadov v cementových kompozitoch (Junak, J. et al. 2014, Ondova, M. et al. 2014, Ondova, M. et al. 2016).

**Tab. 4 Tepelné opracovanie, vstupy a výstupy****Tab. 4 Cleaning treatment, input and output**

Vstupy	J.	Množstvo	Výstupy	J.	Množstvo
Elektrická energia	[kWh/t]	98,19	Odjadrený odliatok	[kg/t]	1492
Granulát S	[kg/t]	100	Odpílený odliatok	[kg/t]	1000
Odliatok s pieskovým jadrom	[kg/t]	2160,8	<b>Odpady</b>	<b>J.</b>	<b>Množstvo</b>
			Vtoková sústava	[kg/t]	492
			Použité pieskové jadrá	[kg/t]	668,8

**Tepelné spracovanie**

Ako hlavný vstup do procesu tepelného spracovania vstupujú hotové opracované odliatky

s hmotnosťou jednej tony, teplá a studená voda potrebná na kalenie odliatku a elektrická energia. Dôležitým výstupom sú emisie do vody.

**Tab. 5 Tepelné spracovanie, vstupy a výstupy****Tab. 5 Heat treatment, input and output**

Vstupy	J.	Množstvo	Výstupy	J.	Množstvo
Elektrická energia	[kWh/t]	662	<b>Znečistenie vody</b>		
Studená voda	[m <sup>3</sup> /t]	1,35	Nerozpustné látky NL105	[mg/t]	2
Teplá voda	[m <sup>3</sup> /t]	0,2	Rozpustné látky sušené	[mg/t]	436
Hotový odliatok	[kg/t]	1000	Cl	[mg/t]	23
			SO <sub>4</sub>	[mg/t]	16,1
			Ca	[mg/t]	92,2
			Fe	[mg/t]	0,14
			NEL	[mg/t]	0,2
			Cl <sub>2</sub>	[mg/t]	0,1
			pH		7,69

### Výstupná kontrola

Do výstupnej kontroly vstupujú hotové odliatky na kontrolu zhodnosti. Z výstupu vystupujú buď zhodné odliatky ďalej na expedíciu, alebo nezhodné odliatky, ktoré putujú naspäť na pretavenie. Spotreba elektrickej energie je započítaná v spotrebe pri opracovaní.

### Expedícia a balenie

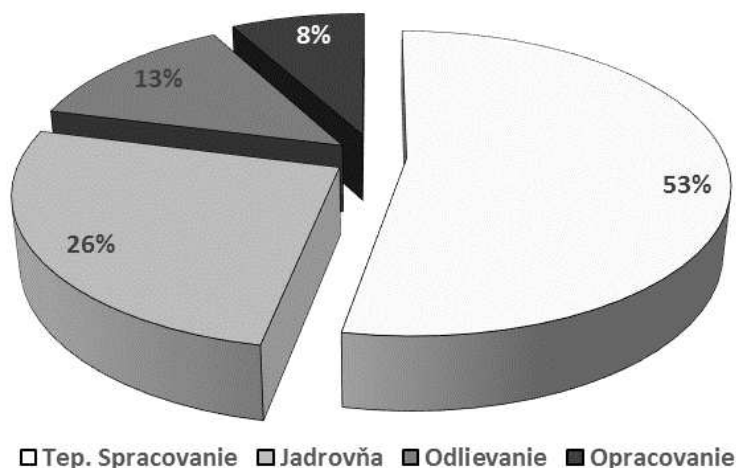
Do expedície vstupujú zhodné odliatky, ktoré sú pripravené na odoslanie zákazníčkovi. Ďalej je tu vstup drevených skladacích boxov, ktoré majú životnosť približne 1000 cyklov. Výstupom sú odliatky zbalené v drevenom boxe. Manipuláciu zabezpečuje pracovník pomocou nízkozdvižných manipulačných paletových vozíkov. Spotreba elektrickej energie je započítaná v spotrebe pri opracovaní.

## 3. Hodnotenie dopadov

### Spotreba elektrickej energie

Hlavným energetickým tokom vo výrobnom procese je elektrická energia. Elektrická energia

zabezpečuje chod väčšiny výrobných zariadení v podniku. Spotreba elektrickej energie v jednotlivých výrobných procesoch je celkovo 1240,93 kWh/t. Najväčšiu spotrebu má výrobný proces tepelného spracovania 53% (662 kWh/t), nasleduje jadrovňa s 26% (327,01 kWh/t), odlievanie s 13% (153,73 kWh/t) a najmenšiu spotrebu má proces opracovania odliatkov 8% (98,19 kWh/t). V zlievari sa používajú najlepšie dostupné technológie (BAT, 2016), ktoré je nutné v prípade dostupnosti novej technológie vhodným spôsobom sublimovať. BAT je definovaná v zmysle zákona č. 245/2003 Z. z. o IPKZ, ako najefektívnejší a najpokročilejší stav rozvoja činnosti a spôsob ich prevádzkovania, ktorý preukazuje praktickú vhodnosť určitej techniky, najmä z hľadiska určovania emisných limitov sledujúcich predchádzanie vzniku emisií v prevádzke, a ak to nie je možné, aspoň celkové zníženie emisií a ich nepriaznivého vplyvu na životné prostredie.

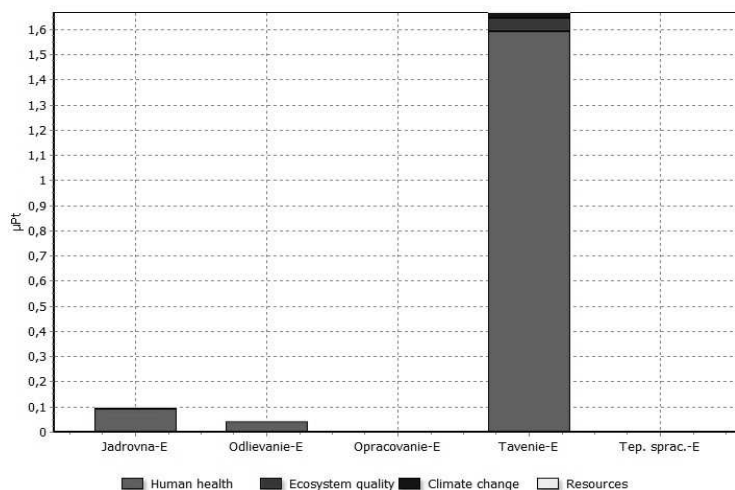


Obr. 3 Spotreba elektrickej energie vo výrobe hliníkových odliatkov  
Fig. 3 Electricity consumption of aluminium casting production

### Emisie do ovzdušia z jednotlivých výrobných procesov

Pre porovnanie uvádzam vyprodukované emisie do ovzdušia a ich dopady na životné pro-

stredie z jednotlivých výrobných procesov na stanovenú funkčnú jednotku jednej tony vyrobeného odliatku.



Obr. 4 LCIA pre emisie do ovzdušia vo výrobných procesoch hliníkových odliatkov

Fig. 4 LCIA of emission to air of aluminium casting production

Najviac vyprodukovaných emisií do ovzdušia bolo pri tavení kovu, nasleduje výroba jadier a najmenej bolo pri odlievaní odliatkov. Výpro-

dukované emisie vo výrobe majú najväčší negatívny dopad na ľudské zdravie, menšie vplyvy sú na kvalitu ekosystému a klimatickú zmenu.

Tab. 6 LCIA pre emisie do ovzdušia vo výrobných procesoch hliníkových odliatkov

Tab. 6 LCIA of emission to air of aluminium casting production

Katégorie dopadov	J.	Jadrovna-E	Odlievanie-E	Opracovanie-E	Tavenie-E	Tep. sprac.-E
Celkovo	%	100	100	0	100	0
Ľudské zdravie	%	93,653	91,150	0	95,505	0
Kvalita ekosystému	%	3,956	4,244	0	3,052	0
Klimatická zmena	%	2,390	4,606	0	1,443	0
Zdroje	%	0	0	0	0	0

### Celkové hodnotenie výrobných procesov Charakterizácia

V charakterizácii (Tab. 7) sa určili dopady jednotlivých výrobných procesov na stredové

body, tzv. kategórie dopadov, pomocou metódy environmentálneho hodnotenia IMPACT 2002+. Táto metóda má 15 stredových bodov, v už bežne reprezentatívnych a porovnateľných jednotkách.

Tab. 7 Charakterizácia, IMPACT 2002+ vo výrobných procesoch hliníkových odliatkov

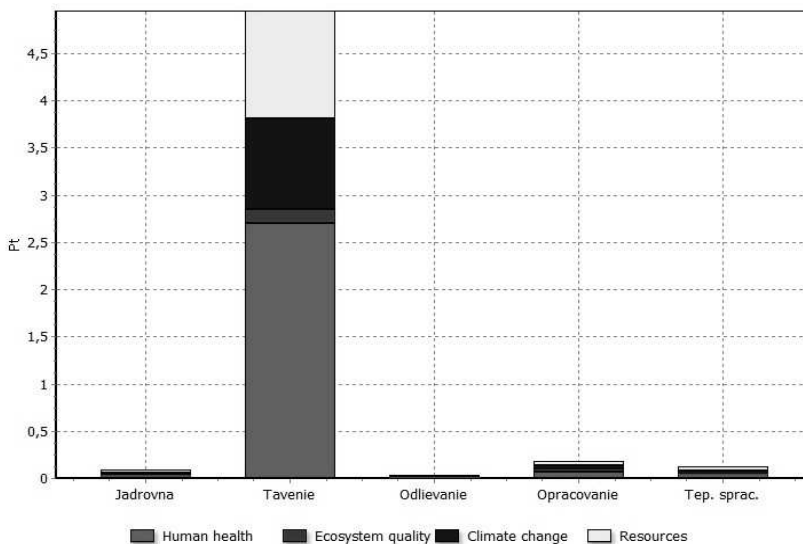
Tab. 7 Characterization, IMPACT 2002+ of aluminium casting production

Katégorie dopadov	Jednotka	Celkovo	Jadrovna	Tavenie	Odlievanie	Opracovanie	Tep. sprac.
Karcinogény	kg C2H3Cl eq	927,382	2,644	913,079	0,426	9,371	1,863
Nekarcinogény	kg C2H3Cl eq	413,352	1,671	381,830	0,417	27,624	1,811
Anorg. lát. sp. resp. ochorenia	kg PM2.5 eq	23,488	0,276	22,181	0,096	0,523	0,412
Radiácia	Bq C-14 eq	104273,564	16679,322	38548,698	7572,308	8842,726	32630,510
Pošk. ozónovej vrstvy	kg CFC-11 eq	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000
Org. l. spôsob. resp. ochorenia	kg C2H4 eq	17,533	0,069	17,291	0,009	0,125	0,039
Vodná ekotoxicita	kg TEG water	932259,755	12710,322	816278,530	3930,180	82385,767	16954,956
Ekotoxicita	kg TEG soil	251353,454	3137,718	192223,898	702,832	52254,316	3034,691
Pôdna acidifikácia	kg SO2 eq	232,163	3,820	213,674	1,166	8,474	5,029
Čerpanie pôdy	m2org.arable	156,054	3,441	136,111	0,942	11,492	4,067
Acidifikácia	kg SO2 eq	90,866	1,424	83,393	0,482	3,490	2,078
Eutrofizácia	kg PO4 P-lim	4,202	0,078	3,565	0,030	0,398	0,131
Globálne otepľovanie	kg CO2 eq	10550,167	219,833	9548,012	74,589	386,055	321,679
Čerpanie fosílnych palív	MJ primary	190371,148	4829,426	170454,082	1712,644	5991,346	7383,651
Čerpanie minerálov	MJ surplus	3031,257	4,909	2704,255	1,150	315,961	4,982

### Hodnotenie dopadov životného cyklu v koncových bodoch

Na Obr. 5 sa nachádza graficky znázornené porovnanie dopadov jednotlivých výrobných procesov. Najväčší dopad predstavuje tavenie kovu,

nasleduje opracovanie, tepelné spracovanie, jadrovňa a najmenší vplyv z výrobných procesov má odlievanie. žiadne negatívne vplyvy neboli zistené pri ostatných dvoch výrobných procesoch a to pri výstupnej kontrole a expedícii.

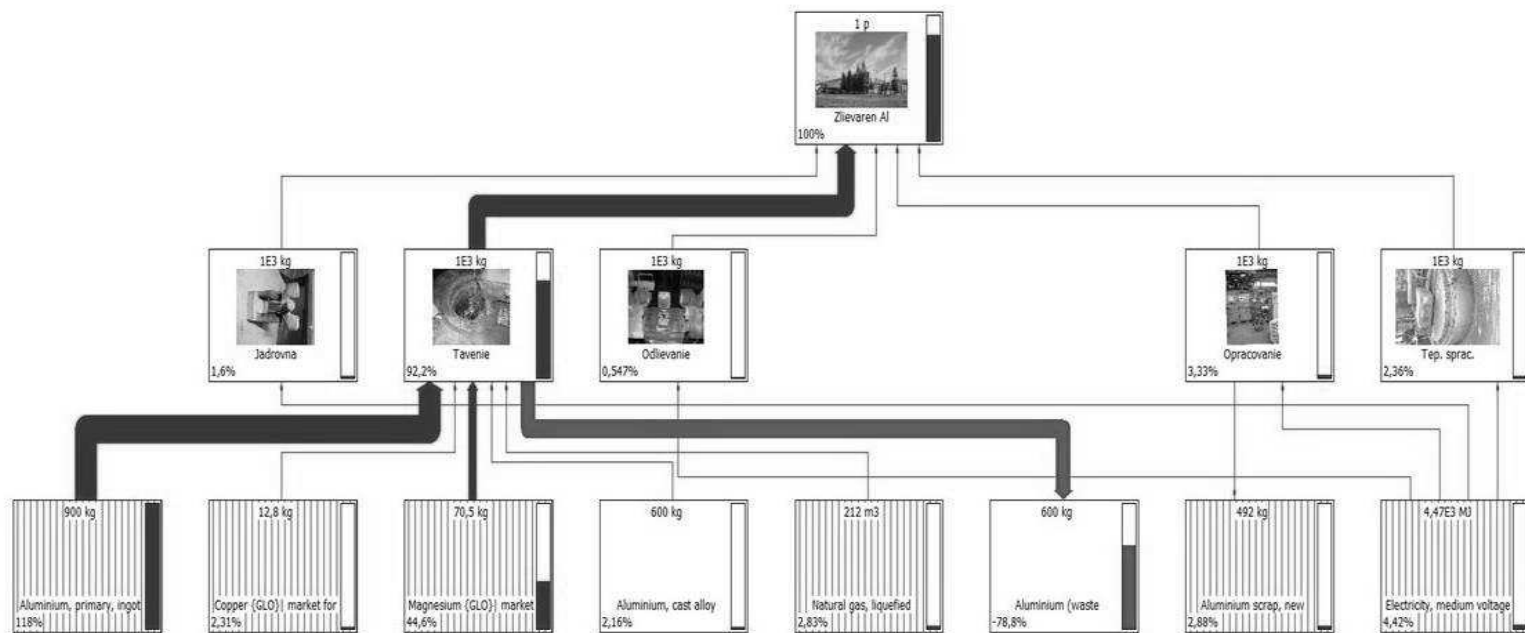


**Obr. 5 LCIA výroby hliníkových odliatkov**  
**Fig. 5 LCIA of aluminium casting production**

Výrobné procesy pri výrobe hliníkových odliatkov majú najväčší dopad na ľudské zdravie, nasleduje vyčerpávanie zdrojov – čomu najviac prispieva spotreba elektrickej energie, ďalším do-

padom je vplyv na klimatickú zmenu a najmenší dopad výrobného procesu je na kvalitu ekosystému.





Obr. 6 Procesný stream LCIA, vplyv výroby s >1% podielom na celkový dopad  
 Fig. 6 LCIA of aluminium casting production by >1% impact

#### 4. Interpretácia výsledkov

Na základe aplikácie LCA bola environmentálne hodnotená výroba odlievania odliatkov z hliníkových zliatin do pieskového jadra a sledovaný vznik odpadov. Vo zvolených hraniciach systému od brány po bránu a pre stanovenú funkčnú jednotku (1t hotových odliatkov) bolo urobené environmentálne hodnotenie životného cyklu. V procesnom strme (Obr. 6) sú zobrazené len s celkovým vplyvom väčším ako 1%. Najväčší negatívny vplyv na životné prostredie má výrobný proces tavenia a prípravy kovu 92.2%, nasleduje opracovanie 3,33%, tepelné spracovanie 2,36%, výroba jadier 1,6% a odlievanie 0,547%. Celkový negatívny vplyv (dopad) procesov tavenia je zmiernovaný -78,8% recykláciou 600kg/t odpadového hliníka, ktorý vzniká na opracovaní ako vratný Al odpad a vracia sa do procesu tavenia, kde sa tento odpad pridáva k primárnym hliníkovým bločkom a iným prísadám a je pretavovaný na nový kov a je vrátený do nového výrobného procesu. Tento dopad je týmto postupom výrazne znižovaný, keďže najväčší vplyv v tavení má práve tavenie hliníkových bločkov. Bez pridávania vratného odpadu, by sa negatívny vplyv procesov tavenia by sa a bol by zapríčinený zvýšenou spotrebou hliníkových bločkov. Vratný odpad sa môže pridávať do maximálnej hodnoty 60:40 k primárnym bločkom. Pri tavení kovu vznikajú aj hliníkové stery, ktoré sú v prírode nerozložiteľné. Podľa Miškufová et. al. (2013) stery namiesto vyvážania na skládku, by bolo vhodnejšie použiť pre výrobu rôznych materiálov ako sú napr. keramické a žiaruvzdorné materiály, výroba žiarobetónu, cementovej malty, alebo pórovitého izolačného stavebného materiálu. Veľký negatívny vplyv procesov tavenia je spôsobený aj vysokými emisiami v porovnaní s ostatnými procesmi (Obr. 4) pričom v koncových bodoch sú tieto emisie zodpovedné za negatívny vplyv na ľudské zdravie (Obr. 5, Tab. 7).

Najväčší dopad má výroba hliníkových odliatkov na ľudské zdravie (až 53,157%) z celkového dopadu, nasleduje vyčerpávanie prírodných zdrojov z dôvodu používania elektrickej energie vo výrobnom procese a prispievanie k klimatickej zmene. Prispievanie k ničeniu kvality ekosystému sú v menšej miere. Najväčší výstup z výrobného procesu je v podobe emisií do ovzdušia a zase je najvýznamnejší pri tavení kovu a najväčší dopad majú na ľudské zdravie. Emisie do ovzdušia sú teda ďalšími významnými odpadmi, ktorých tvorba je spojená s tavením kovu v zlievarni a výro-

bou elektrickej energie, ktorá pokrýva spotrebu zlievarne (Obr. 3, 6). Elektrická energia slúži na obsluhu väčšiny strojných zariadení vo výrobnom procese. Celkovo sa jej na 1t hotového odliatku spotrebuje 1240,93 kWh. Najväčšia spotreba el. energie (Obr. 6) bola zaznamenaná pri tepelnom spracovaní odliatkov, kde slúži na ohrev vody a udržiavanie určitej teploty, nasleduje jadrovňa, kde slúži na chod hotboxov, na opracovanie slúži na chod odjadrovacieho zariadenia, píly a tryskacieho zariadenia a nakoniec v odlievaní je energiou pre ohrev udržiavacích pecí. Pri používaní elektrickej energie, treba použiť nové BAT, ktoré by znížili celkovú spotrebu (BAT, 2016). Aj vznikajúce znečistenie vody, podobne ako vznik a využitie tuhých odpadov (odpadové zlievarenské piesky z výroby jadier a pod.) nemajú významný (single score <1%, Obr. 6) environmentálny dopad. Všetky vznikajúce odpady, ale aj príp. výrobky z nich, by mali byť podrobené napr. testom základných charakteristík odpadov a ekotoxikologickým skúškam, ktoré zabezpečia jednu z dôležitých charakteristík pri nakladaní s odpadmi (Marušková, A. et al. 2010, Hroncová, E. et al. 2010, Samešová, D. et al. 2011, Hybská, H. et al. 2012, Hroncová E. et al 2014). Za použitím odpadov v stavebnom priemysle, v ktorom sa používajú odpadové piesky z výroby jadier, by toto environmentálne hodnotenie mohol podnik použiť pri tvorbe EPD (Environmental Product Declaration) svojich výrobkov, keďže pri tejto výrobe hliníkových odliatkov sa v najvyššej možnej miere recykluje odpadový materiál aj v procesoch tavenia. Okrem toho, ide o špecifický výrobný proces pre špecifický typ odliatkov a podľa množstva potrebných dostupných údajov je možné environmentálne analyzovať rozsahovo špecifické prípady pre analýzy životného cyklu.

## ZÁVER

LCIA výroby 1t hotových odliatkov z hliníkovej zliatiny odlievanej do pieskového jadra v zlievarni v súvislosti s odpadmi ukázala, že najväčší celkový environmentálny vplyv majú procesy tavenia (recyklácia kovu- šetrenie zdrojov, znižovanie produkcie emisií do ovzdušia; produkcia emisií do ovzdušia- ovplyvnená typom filtračného zariadenia, technológiou výroby a typom produktu; spotreba surovín- ovplyvnená technológiou výroby a typom produktu). Spotreba elektrickej energie v ďalších hlavných procesoch je ovplyvnená environmentálnym manažmentom

v zlievani a zdrojoch elektrickej energie. Navrhuje sa neustála aplikácia BAT technológií, čo sa týka strojných zariadení so vstupom elektrickej energie, taviaceho agregátu a filtračných zariadení. Ďalej sa navrhuje pre všetky tuhé odpady použitie pri iných výrobných odvetviach, prednostne v stavebníctve. Ako najviac pozitívny jav vo výrobe hliníkových odliatkov bola určená recyklácia odpadového hliníka vznikajúceho pri opracovaní, ktorý sa vracia späť do procesu. Použitím metódy hodnotenia životného cyklu (LCA), sa ukázali aj možné nedostatky pri ochrane životného prostredia (spotreba elektrickej energie, tvorba emisií). Vďaka LCA, ako nástroja pre environmentálne manažérske systémy, je možné urobiť opatrenia v súlade s princípmi trvalo udržateľného rozvoja a to vďaka podrobnému poznaniu nedostatkov pri jednotlivých systémových jednotkových procesoch. Účinne sa dajú prakticky aplikovať návrhy na zlepšenia, prípadne opatrenia na zneškodnenie, alebo zníženie jednotlivých dopadov výroby na jednotlivé zložky životného prostredia.

#### PodĎakovanie

KEGA 018TU Z-4/2017, KEGA 012TU Z-4/2017

#### LITERATÚRA

- BAT (Best Available Techniques) 2016. *Referenčný dokument (BREF) pre odvetvie výroby neželezných kovov*. Výkonávacie rozhodnutie komisie (EÚ) 2016/1032 z 13. júna 2016, ktorým sa podľa smernice Európskeho parlamentu a Rady 2010/75/EÚ stanovujú závery o najlepších dostupných technikách (BAT) pre odvetvie výroby neželezných kovov.
- HRONCOVÁ, E., ĎURICOVÁ, A., LADOMERSKÝ, J. 2010. *Základné ukazovatele hodnotenia červeného a hnedého kalu pre potenciálne využitie*. In Acta Facultatis Ecologiae, Technical University in Zvolen, ISSN 1336-300X, Vol. 23, s. 13-18.
- HRONCOVÁ, E., LADOMERSKÝ, J., ĎURICOVÁ, A., PUSKAJLER, J. 2014. *Monitoring the acid neutralisation capacity and options for leaching iron from waste mud from the production of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. ISSN 1022-6680, Vol. 1001, s. 94-102.
- HYBSKÁ, H., HARANDZA, J. 2012. *Testovanie ekotoxických vlastností betónových telies s prídavkom zlievarenského odpadu*. In Folia Oecologica 7. Prírodné vedy, ISSN 1338-080X, roč. 54 (7), s. 46-54.
- International Aluminium Institute. 2010. *Global Aluminium Industry Sustainability*. Dostupné na: <http://www.world-aluminium.org/cache/fl0000399.pdf>, 24.12.2016.
- ISO 14040: 2006. *Environmentálne manažérstvo. Posudzovanie životného cyklu. Princípy a štruktúra*, ISO 14040:2006.
- ISO 14044: 2006. *Environmentálne manažérstvo. Posudzovanie životného cyklu. Požiadavky a pokyny* (ISO 14044: 2006).
- JOLLIET, O., MARGNI, M., CHARLES, R., HUMBERT, S., PAYET, J., ROSENBAUM, R. 2003. *IMPACT 2002+: A New Life Cycle Impact Assessment Methodology*. Int J LCA 8 (6), s. 324-330.
- JUNAK, J., STEVULOVA, N., ONDOVA, M. 2014. *Concrete samples prepared with different types of wastes*. Pollack Periodica 9, s. 95-104.
- KONTRIŠOVÁ, O., OLLEROVÁ, H., HYBSKÁ, H., ZACHAROVÁ, A., ZEMČÁKOVÁ, K. 2012. *Testovanie toxicity výluhov trosky na semenách borovice čiernej (Pinus nigra Arn.)*. In Folia Oecologica 7. Prírodné vedy, ISSN 1338-080X, roč. 54 (7), s. 20-31.
- MARUŠKOVÁ, A., HYBSKÁ, H. 2010. *Využitie brezy Betula pendula (Roth) pri revitalizácii a fyto-mediácii haldy so zvýšeným obsahom pyritu*. Oecologica. Univerzita Jana Evangelisty Purkyně v Ústí nad Labem, ISSN 1802-212X, s. 26-31.
- MÍŠKUFOVÁ, A., ORÁČ, D., LAUBERTOVÁ, M. 2013. *Environmentálne aspekty výroby ľahkých kovov I. Equilibria s.r.o.*, Poštová 13, Košice, ISBN 978-80-8143-083-1.
- ONDOVA, M., ESTOKOVA, A. 2014. *Environmental analysis of materials used for building foundation*. Chemical Engineering Transactions 39 (Special Issue), s. 601-606.
- ONDOVA, M., SICAKOVA, A. 2016. *Evaluation of the influence of specific surface treatments of RBA on a set of properties of concrete*. Materials 9(3), s. 156.
- PRÉ Consultants 2016. *SimaPro8. Life Cycle Assessment software, ecoinvent databases v3.01*, dostupné na: <http://www.pre.nl>, 1.8.2016.
- SAMEŠOVÁ, D., HYBSKÁ, H. 2011. *Výluhovateľnosť vybraných anorganických odpadov*. In Acta Universitatis Matthiae Belii. No. 13, Séria chémia. Univerzita Mateja Bela v Banskej Bystrici, ISBN 978-80-557-0224-7, s. 19-23.
- Zákon NRSR č. 245/2003 Z. z. o IPKZ a o zmene a doplnení niektorých zákonov v znení neskorších predpisov.



# HODNOTENIE BIOLOGICKEJ ROZLOŽITEĽNOSTI VYBRANÝCH ORGANICKÝCH ODPADOV

DAGMAR SAMEŠOVÁ – JURAJ PONIŠŤ

Katedra environmentálneho inžinierstva, Fakulta ekológie a environmentalistiky, Technická univerzita vo Zvolene, ul. T. G. Masaryka 24, 96053 Zvolen samesova@tuzvo.sk, jurajponist111@azet.sk.

## ABSTRACT

Samesová, D., Ponist, J.: **The assessment of the biological degradability of selected organic waste**

Increasing population is linked with increase in amounts of municipal solid waste. Nowadays, the treatment of organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) is becoming more popular, replacing the traditional methods of landfill disposal. This work focuses on the biological degradation of organic waste materials originated from municipal solid waste, namely grass, hay and food remains. We evaluated the suitability of the selected waste substrates used for the fermentation reuse. To evaluate the potential of selected substrates in the fermentation process we selected methods using the activated sludge from the wastewater plant. For analysis of biological degradability of municipal solid waste we used a set of significant indicators, including O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, BOD<sub>5</sub> and COD<sub>Cr</sub>. The corn substrate achieved the highest decomposition rate. Used tests and deviations between them confirmed the need for a combination of different tests of biodegradation. It was problematic to have only respirometric assays that showed a very similar pattern, although the percentage of biodegradation was different. Observed results COD<sub>Cr</sub> of analysed samples of substrates were compared with study focused on biological degradability of different kind of substrates.

**Key words:** organic wastes, municipal waste, biodegradability

## ÚVOD

Využívanie obnoviteľných zdrojov energie (OZE) predovšetkým s predpovedateľnou výrobou, okrem environmentálneho prínosu, zvyšuje aj sebestačnosť a tým aj energetickú bezpečnosť krajiny. Zvyšovanie podielu OZE na spotrebe energie je preto jednou z priorít, deklarovaných aj v novom znení „Energetickej politiky Slovenskej republiky“, prijatých vládou v októbri 2014. Najväčší energetický potenciál z OZE na Slovensku má biomasa s teoretickým potenciálom 120 PJ. [1]

Biomasa predstavuje aj dôležitý potenciál pre rozvoj regionálnej a lokálnej ekonomiky. SR má povinnosť zvýšiť využívanie OZE v pomere ku hrubej konečnej energetickej spotrebe zo 6,7% v roku 2005 na 14% v roku 2020. Očakávaná cel-

ková spotreba OZE, ktorá sa má dosiahnuť v roku 2020, je približne 80 PJ. Pre rok 2012 je spotreba OZE na úrovni 50 PJ, čo predstavuje 11% z hrubej konečnej energetickej spotreby. [2]

Základným dokumentom vo vzťahu k dosiahnutiu cieľa 14% je *Národný akčný plán pre energiu z obnoviteľných zdrojov energie*, ktorý vláda SR schválila dňa 6. októbra 2010 uznesením vlády SR č. 677/2010. Tento dokument predpokladá dosiahnuť 15,3% využitie OZE v pomere ku hrubej konečnej energetickej spotrebe v roku 2020. Okrem iného sa v týchto strategických vládných dokumentoch hovorí aj o zvyšovaní výroby bioplynu ako perspektívneho energonosiča.

Nový zákon o odpadoch č. 79/2015 Z.z. zakotvil hierarchiu odpadového hospodárstva:

- predchádzanie vzniku odpadu,
- príprava na opätovné použitie,

- recyklácia,
- iné zhodnocovanie, napr. energetické,
- skládkovanie. [3]

Takto postavená hierarchia jednoznačne považuje skládkovanie za poslednú možnosť, je teda nutné zmeniť naše zavedené spôsoby nakladania s komunálnym odpadom (KO).

Príspevok sa zaoberá hodnotením biodegradability vybraných druhov biologicky rozložiteľných odpadov ako potencionálneho zdroja ener-

gie. Rýchlosť a stupeň biodegradácie je dôležitý ukazovateľ, ktorý poukáže na možnosť biochemického spracovania odpadov.

#### *Bilancia komunálneho odpadu*

Podľa zdrojov Slovenskej agentúry životného prostredia (SAŽP) bola za 2014 stanovená nasledovná bilancia odpadov a komunálneho odpadu ako takého, ktoré popisuje Tab. 1 a 2.

**Tab. 1 Bilancia vzniku odpadov SR v 2014**

**Tab. 1 Waste balance of SR in 2014**

Katégoria odpadu	Množstvo [t]
Nebezpečný odpad (NO)	379 640
Ostatný odpad (O)	6 843 849
Komunálny odpad (KO)	1 838 923
Spolu	9 062 413

Zdroj: enviroportal [4]

**Tab. 2 Vytriedený biologicky rozložiteľný komunálny odpad (okrem papiera a lepenky) v 2014**

**Tab. 2 Sorted biodegradable municipal waste (excluding paper and board) in 2014**

Druh odpadu	Množstvo BRKO [t]
Biologicky rozložiteľný kuchynský a reštauračný odpad	3 212
Jedlé oleje a tuky	123
Drevo	5 272
Zelený biologicky rozložiteľný odpad	122 085
Odpad z trhovísk	403
Spolu	131 095

Zdroj: enviroportal [4]

Podľa tabuľky 2 je ročne k dispozícii asi 131 tis. ton rozložiteľného odpadu, nie sú tu však zahrnuté ďalšie rozložiteľné zložky KO (napr. niektoré obaly), na druhej strane drevo je obmedzene rozložiteľné.

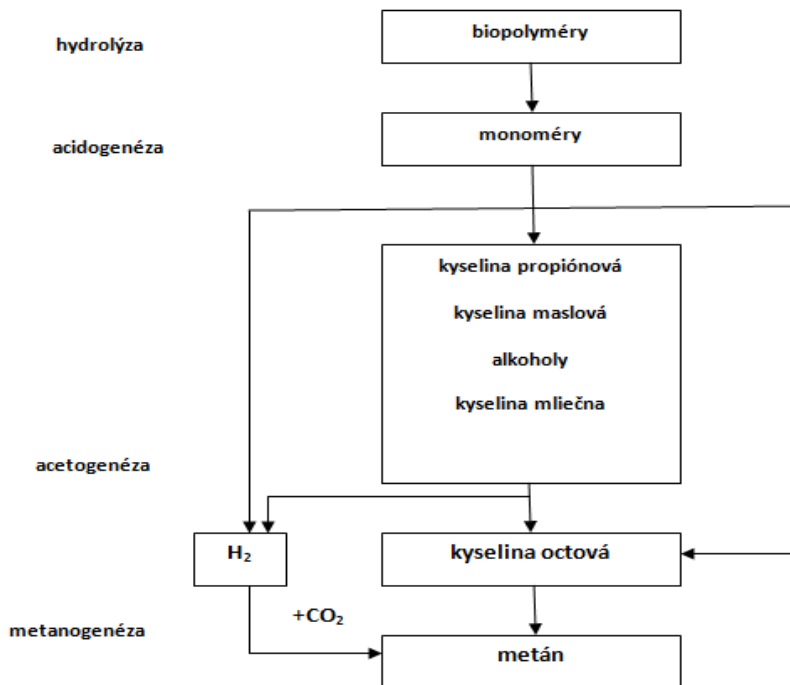
#### *Biodegradabilita*

Biodegradácia je biochemická deštrukcia materiálu v prirodzenom prostredí. Organické materiály môžu byť degradované aeróbne, za účasti kyslíka alebo anaeróbne bez prítomnosti kyslíka (obr 1). S týmto procesom súvisí aj termín mineralizácia, pri ktorej ide o premenu organického materiálu na anorganický. Medzi rozložiteľné (biodegradovateľné) materiály patria organické zvyšky živých organizmov alebo produkty živých organizmov, rastliny, tiež syntetické materiály, ktoré sú podobné bioorganickým materiálom. Niektoré mikroorganizmy majú prirodzenú veľmi variabilnú katabolickú schopnosť.[5] Aby bola daná mikrobiálna kultúra schopná podieľať sa

na biologickej rozložiteľnosti, musia byť dodržané nasledovné podmienky:

- látka musí byť v kontakte s mikrobiálnym spoločenstvom,
- látka nemôže mať smrtiaci účinok,
- prítomnosť enzýmov,
- musia prebehnúť enzymatické zmeny.

Biologická rozložiteľnosť organických látok je všeobecne závislá od širokej škály faktorov (teplota, koncentrácia látky v substráte, množstvo kyslíka, prítomnosť nutrientov, pH, obsah toxických látok), ktoré podmieňujú schopnosť mikroorganizmov účinnejšie a rýchlejšie danú látku biologicky degradovať.[6] Účinnosť samotného rozkladu organických látok býva z chemického hľadiska ovplyvnená ich štruktúrou. Prítomnosť určitých funkčných skupín môže na jednej strane napomôcť k rýchlejšiemu rozkladu, na druhej strane sťažiť samotný proces. [7]



Obr. 1 Anaeróbny rozklad organických látok [8]  
Fig. 1 Anaerobic decomposition of organic substances [8]

## MATERIÁL A METÓDY

Biodegradabilitu vybraných druhov biologicky rozložiteľných komunálnych odpadov sme hodnotili na základe stanovenia fyzikálno-chemických parametrov, medzi ktoré patri pH, biologická spotreba kyslíka (BSK<sub>5</sub>), chemická spotreba kyslíka (ChSK), ako aj experimentov rozložiteľnosti prostredníctvom testov [9,10, 11, 12]:

- založených na hodnotení zmeny biologická spotreba kyslíka v čase n (BSK<sub>n</sub>),
- rozkladu vzoriek na reálnom kale z čistiare odpadových vôd (ČOV),
- pomocou štandardizovanej respirometrickej metódy.

a)

Experiment bol realizovaný 28 dňovou inkubáciou vzoriek a priebežným stanovením BSK<sub>n</sub> a ChSK. Na základe stanovených hodnôt ChSK boli nariadené výluhy substrátov s riediacou vodou v nasledujúcich pomeroch:

trávna senáž 1:1000, jedálenský odpad 1:1000. Nariadené vzorky v kyslíkovkách boli vzduchotesne uzavreté a umiestnené v labora-

tórnom inkubátore. Koncentrácia rozpusteného kyslíka bola meraná v časových intervaloch 5, 10 a 15 dní manometricky a následne sme vypočítali BSK<sub>n</sub>.

b)

Stanovenie rozložiteľnosti bolo realizované na základe odbúrania vybraných substrátov pomocou aktivovaného kalu v jednorázovej kultivácii za stáleho miešania magnetickými miešadlami. Do dvojlitrových nádob bolo pridané 0,5l syntetického biologického média štandardného zloženia. Potom boli dávkané jednotlivé výluhy vzoriek testovaných substrátov zodpovedajúce 400 mg ChSK trávna senáž a jedálenský odpad. Dávka kalu predstavovala 100 mg/l. Celkový objem bol upravený na 1l. V časových intervaloch sa odoberali vzorky, v ktorých sa po prefiltrovaní stanovili: ChSK.

c)

V súčasnosti sa používajú respirometrické (manometrické) metódy s použitím prístrojov, napr. OxiTop (produkt firmy WTW), ktoré sú založené na princípe plynomernej analýzy. Ich

výhodou je, že sa môže pracovať bez zriedenia odpadových vôd s napodobnením podmienok pri biologickom čistení odpadových vôd v aktivácii, sledovať ľahko celý priebeh BSK<sub>n</sub>, vplyv pH a rôznych počiatočných koncentrácií substrátu a inokula, vplyv toxických látok. Nevýhodou sú náklady na nadobudnutie zariadenia a obtiažnosť stanovenia BSK v málo znečistených vodách.

Na stanovenie rozložiteľnosti respirometricou metódou boli použité rovnaké množstvá zriedovacej vody, syntetických médií a vzoriek, ako pri výskume orientačného stanovenia rozložiteľnosti na základe pomeru ChSK:BSK<sub>n</sub>.

#### Spracovanie vzoriek

Výluhy boli pripravované zo substrátov – trávna senáž a jedáľenský odpad. Na základe stanovenia sušiny sa navázilo vypočítané množstvo vzorky tak, aby výsledná koncentrácia bola 100 g sušiny vzorky, do ktorej sme následne doliali 1 000 ml demineralizovanej H<sub>2</sub>O, po čom nasledovalo vylúhovanie 24 hodín na trepačke pri laboratórnej teplote. Pred použitím bola vzorka filtrovaná.

#### Stanovenie rozpusteného kyslíka

Stanovenie rozpusteného kyslíka bolo vykonávané v zmysle STN EN ISO 5814 Kvalita vody. Stanovenie rozpusteného kyslíka – elektroche-

mická metóda.

#### Stanovenie chemickej spotreby kyslíka

➤ bolo realizované v zmysle STN ISO 6060 (757368). Stanovenie dvojchromanom / titračne.

#### Stanovenie pH

➤ bolo vykonané v zmysle STN EN ISO 10523/Z1 (75 7371).

#### Stanovenie biodegradácie manometrickou respiračnou metódou

➤ pomocou laboratórneho zariadenia OxiTop®Control podľa STN EN ISO 9408: 2001.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

#### Trávna senáž

Trávna senáž použitá pre testovanie biodegradability bola získaná z dvoch nezávislých odberov. V tabuľke 3 sú uvedené hodnoty obsahu sušiny a ChSK<sub>Cr</sub> stanovené vo výluhu trávnej senáže, obdobne ako sušina výsledky obsahu rozpustených organických látok sú približne rovnaké.

**Tab. 3 Stanovenie hodnoty sušiny a ChSK<sub>Cr</sub> trávnej senáže**

**Tab. 3 Determination of the dry an ChSK<sub>Cr</sub> matter of the grass hay**

Trávna senáž	Sušina [%]		ChSK [mg/l]	
	Vzorka 1	Vzorka 2	Vzorka 1	Vzorka 2
	35	36	9576	9600

V tabuľke 4 sú uvedené hodnoty vybraných ukazovateľov počas inkubačného experimentu, kedy bola vzorka inkubovaná 15 dní, experiment

bol ukončený pri poklese kyslíka na 2 mg/l, inkubačný experiment bol realizovaný so vzorkou č.2.

**Tab. 4 BSK<sub>n</sub>, ChSK<sub>Cr</sub>, vodivosť a pH trávnej senáže v priebehu inkubácie**

**Tab. 4 BSK<sub>n</sub>, ChSK<sub>Cr</sub>, conductivity and pH of the grass hay during incubation**

Vzorka	BSK <sub>n</sub> [mg/l]	ChSK <sub>Cr</sub> [mg/l]	pH	Vodivosť
			[-]	[mS]
Trávna senáž	3000*	8000	7,3	0,14
	3400**	8500	6,95	0,11
	3200***	8200	6,98	0,12

\*5 dní

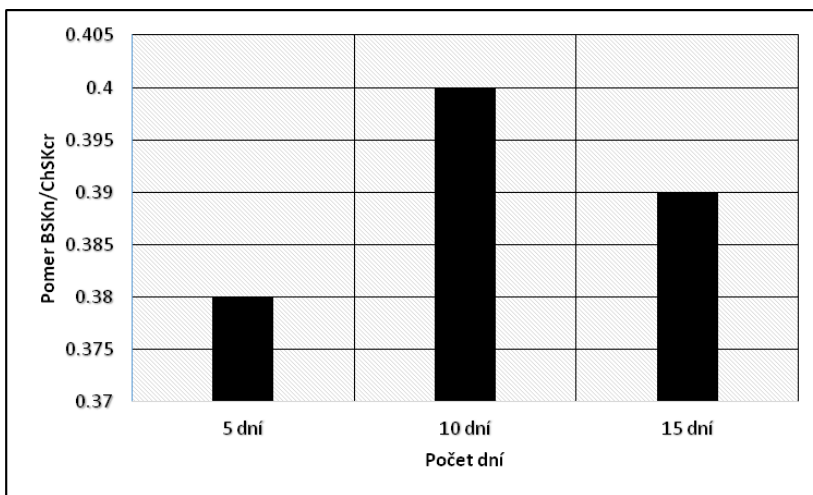
\*\*10 dní

\*\*\*15 dní



V priebehu inkubácie trávnej senáže sa pomer BSK<sub>n</sub> k ChSK zvýšil minimálne čo poukazuje na malú rozložiteľnosť organických látok bez pri-

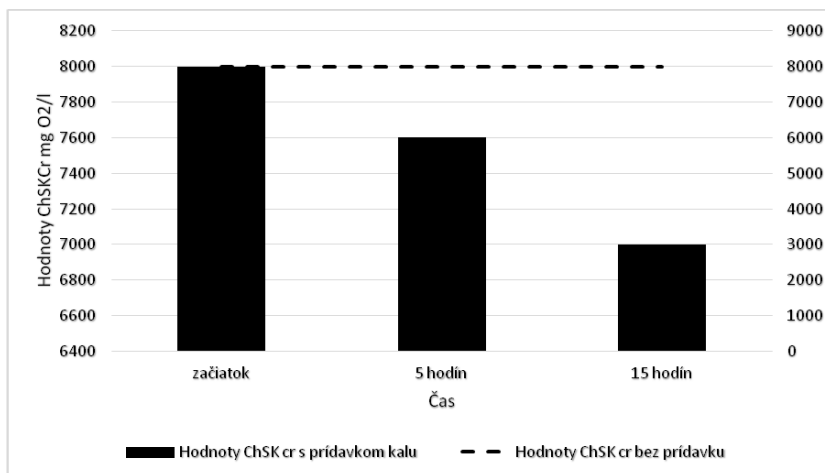
daného inokula (obr. 2). Kyslík klesol na hodnotu približne 2 mg/l až po 15 dňoch, čo indukuje pomerne pomalý rozklad (obr. 3).



**Obr. 2 Pomer BSK<sub>n</sub>/ChSK v závislosti od doby inkubácie trávnej senáže**  
**Fig. 2 BSK<sub>n</sub> / ChSK ratio depending on incubation period of grassland**

Výsledky stanovenia rozložiteľnosti organických látok v experimente na aktivovanom kale sú zrejmé z obrázka 3. Za prvých 15 hodín sa odbú-

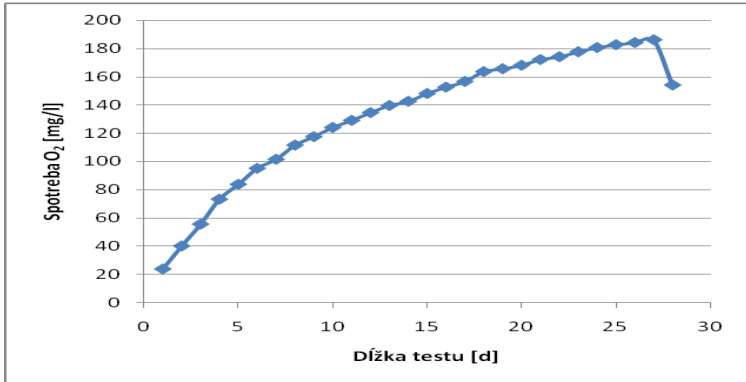
ralo približne 12% organických látok, rozdiel je zrejmý oproti inkubácii bez pridania kalu, kedy počas prvých 15 hodín nedošlo ku zmene ChSK.



**Obr. 3 Závislosť obsahu rozpusteného kyslíka trávnej senáže od doby inkubácie**  
**Fig. 3 Depending on the dissolved oxygen of the grass from the time of incubation**

Respirometrické stanovenie rozložiteľnosti trávnej senáže bez prídavku aktivovaného kalu prezentuje obr. 4. Priebeh spotreby O<sub>2</sub> pri respiro-

metrickom stanovení je plynulý s maximom po 25 dňoch.



Obr. 4 Respirometrické stanovenie rozložiteľnosti trávnej senáže  
Fig. 4 Respirometric determination of the grass degradability

#### Jedáľenský odpad

V Tab. 5 sú uvedené sušiny a prehľad namerných hodnôt ChSK<sub>Cr</sub> jedáľenského odpadu dvoch

odberov realizovaných v školskej jedálni v rôznom čase.

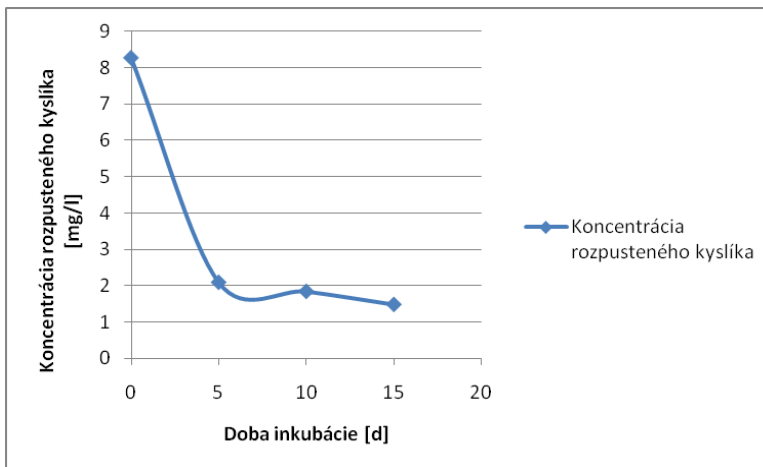
Tab. 5 Stanovenie sušiny – jedáľenský odpad

Tab. 5 Determination of the dry matter – food waste

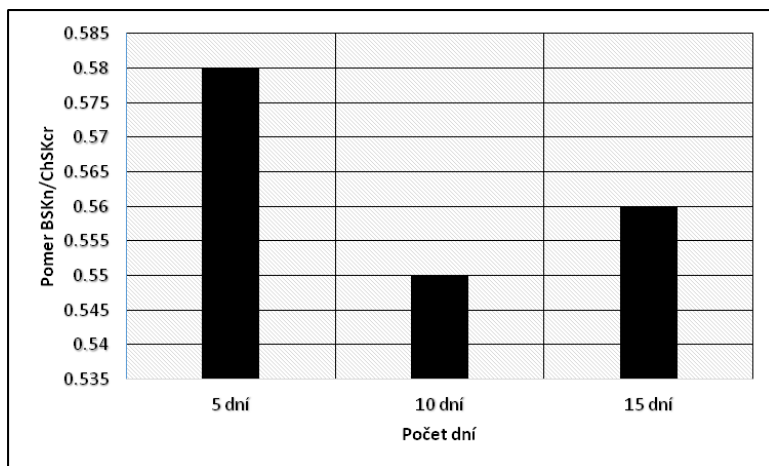
Trávna senáž	Sušina [%]		ChSK [mg/l]	
	Vzorka 1	Vzorka 2	Vzorka 1	Vzorka 2
	17	18	5 200	4 100

Orientačné stanovenie rozložiteľnosti jedáľenského odpadu prezentuje obrázok 6. V priebehu inkubácie pomer BSKn ku ChSK sa výrazne nemenil, pričom hodnoty odkazujú na vhodnosť substrátu pre fermentačné procesy, nakoľko je

pomer vyšší ako 0,5. Koncentrácia rozpusteného kyslíka klesla na hodnotu 2 mg/l rýchlejšie ako u senáže, t.j. jedáľenský odpad sa oxidoval (obr. 5), avšak po 15 hodinách sa rozložilo len 20% organických látok (obr. 7).

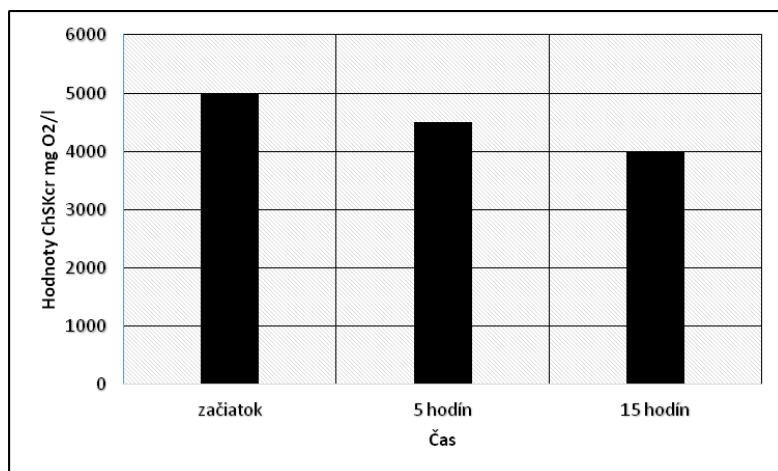


Obr. 5 Závislosť obsahu rozpusteného kyslíka jedáľenského odpadu od doby inkubácie  
Fig. 5 Depending on the dissolved oxygen of the food waste from the time of incubation



Obr. 6 Pomer BSK<sub>n</sub>/ChSK jedálenského odpadu v závislosti od doby inkubácie  
Fig. 6 The ratio of BSK<sub>n</sub> / ChSK for food waste on the incubation period

Stanovenie rozložiteľnosti organických látok na aktivovanom kale prezentuje obr. 9.



Obr. 7 Hodnoty ChSK<sub>cr</sub> počas jednorazovej kultivácie jedálenského odpadu  
Fig. 7 ChSK<sub>cr</sub> during one-time cultivation of the food waste

Vzhľadom na rozporuplné výsledky respirometrických testov jedálenský odpad nebol týmto testom vyhodnotený.

Naše výsledky sme porovnávali s inými autormi, napr. Labatut [13] analýzou trávneho prosa v štúdiu, zaoberajúcej sa biochemickým metánovým potenciálom a biologickou degradáciou komplexných organických substrátov získal hodnoty ChSK 706,7 g/kg so sušinou vzorky 93 %. Výraznú odchýlku spôsobuje neporovnateľne vyššia hodnota sušiny prosa v porovnaní s nami stanovovanou vzorkou trávnej senáže (35 – 36 %).

ChSK analyzovaných vzoriek zvyškov potravín sa v Labatutovej štúdiu pohybovala v rozmedzí 90,9 (odpad z kapusty) – 2 880 (použitý rastlinný olej) g/kg. Dôvody odchýlky od uvádzaných výsledkov majú základ jednak v nehomogenite vzoriek, stanovovaných v našej práci ako aj rozdielnej hodnote sušiny, ktorá v Labatutovej štúdiu dosahuje hodnoty 99,1 % v prípade použitého rastlinného oleja. V tej istej štúdiu bol uvádzaný pomer BSK<sub>s</sub>/ChSK pre potravinový odpad 0,2 až 0,53, čo korešponduje s našimi zisteniami (0,55 až 0,58).

## ZÁVER

Vhodnosť substrátov pre biologický proces bola testovaná na základe vybraných fyzikálno-chemických ukazovateľov, orientačných testov rozložiteľnosti a respirometrického merania.

Na základe stanovenia  $CHSK_{Cr}$  boli získané priemerné hodnoty vzoriek 9 576 – 9 600 mg/l s hodnotou sušiny 35 – 36 %.

V priebehu inkubácie trávnej senáže pomer  $BSK_n$  k  $ChSK$  dosiahol úroveň 0,4. Získaná hodnota odkazuje na obmedzenú vhodnosť analyzovaného substrátu pre fermentačné procesy. Pri stanovení rozložiteľnosti vzoriek na aktivovanom kale sa za 15 hodín odbúrало približne 12 % organických látok, rozdiel je zrejmy oproti inkubácii bez pridania kalu, kedy počas prvých 15 hodín nedošlo ku zmene  $ChSK$ . Priebeh spotreby  $O_2$  pri respirometrickom stanovení bol plynulý z počiatočnej úrovne 21 mg/l až po dosiahnutie maxima 188 mg/l.

$ChSK_{Cr}$  stanovovanej vzorky jedálenského odpadu sa pohybovala v rozmedzí 4 100 – 5 200 mg/l pri úrovni sušiny 17 – 18 %.

V priebehu inkubácie vzorky jedálenského odpadu pomer  $BSK_n$  ku  $ChSK$  zostal na približne rovnakej úrovni. Získaný rozsah hodnôt 0,55 – 0,58 poukazuje na vhodnosť substrátu pre fermentačné procesy, nakoľko je pomer vyšší ako 0,5. Koncentrácia rozpusteného kyslíka klesla na hodnotu 2 mg/l rýchlejšie ako u senáže, t.j. jedálenský odpad sa oxidoval, avšak po 15 hodinách sa rozložilo len 20 % organických látok.

Na základe získaných výsledkov konštatujeme, že vybrané substráty komunálneho odpadu predstavujú vhodné vstupné suroviny pre využitie vo fermentačných procesoch. Uvedené testy a odchýlky medzi nimi potvrdili potrebu kombinácie rôznych testov pre stanovenie biodegradácie, pomerne problematickým sa ukázali respirometrické stanovenia, ktoré vykazovali veľmi podobný priebeh, hoci % biodegradácie sa líšili.

### Pod'akovanie

Práca vznikla s podporou KEGA, projekt č. 018TU Z-4/2017 Zvyšovanie znalostnej úrovne študentov v oblasti aplikácií metódy hodnotenia životného cyklu.

## LITERATÚRA

- Atlas obnoviteľných zdrojov energie. Dostupné na: <http://www.atlasoze.sk/index.html>
- Ministerstvo pôdohospodárstva a rozvoja vidieka SR: Akčný plán využívania biomasy na roky 2008 – 2013. Dostupné na: [www.mpsr.sk/download.php?fid=1711](http://www.mpsr.sk/download.php?fid=1711)
- Zákon č. 79/2015 Z. z. Zákon o odpadoch a o zmene a doplnení niektorých zákonov (v znení č. 91/2016 Z. z., 313/2016 Z. z., 90/2017 Z. z.)
- Odpady. Enviroportál [online]. [cit. 2017-03-09]. Dostupné na: <<https://www.enviroportal.sk/uploads/spravy/2014-05-3-odpady.pdf>>.
- HYBSKÁ, H., VACEK, V., TOMANICOVÁ, N., 2013. Rýchlosť odbúravania hydraulických olejov v pôde. In *Studia Oecologica*. Roč. 7, č. 2, s. 10-17. ISSN 1802-212X
- BAYARD, R. et al., 2017: Characterization of selected municipal solid waste components to estimate their biodegradability. In: *Journal of Environmental Management*, Dostupné na: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344917300332>
- BUENDÍA, I.M., 2008: Biodegradability of meat industry wastes under anaerobic and aerobic conditions. In: *Water Research*, 2008, Volume 42, Issue 14, pp. 3767-3774.
- Chemie a technologie vody – čištění odpadních vod a zpracování kalů* [online]. Vysoké učení technické v Brně, 108 s. Dostupné na: <http://lences.cz/domains/lences.cz/skola/subory/Skripta/BC03Chemie%20a%20technologie%20vody/chemie%20a%20technologie%20vody%20%20cisten%C3%AD%20odpadnich%20vod%20a%20zpracovani%20kalu.pdf>
- HORÁKOVÁ, M.: Analytika vody, druhé vydanie, Praha: VŠCHT, 2007, 335 s., ISBN 978-80-7080-520-6
- ZÁBRANSKÁ, J.: *Laboratorní metody v technologii vody*. Praha: VŠCHT, 1997, s. 9-11, ISBN 80-7080-272-3
- HYBSKÁ, H.: *Toxicológia a ekotoxikológia*, návody na cvičenia Zvolen : Technická univerzita vo Zvolene, 2011, 101 s. ISBN 978-80-228-2298-5
- HYBSKÁ, H.: *Základy ekotoxikologie*. Zvolen : Technická univerzita vo Zvolene, 2015. - 116 s. ISBN 978-80-228-2798-0
- LABATUT, R.A., ANGENENT, L.T., SCOTT, N.R.: Biochemical methane potential and biodegradability of complex organic substrates. *Bioresource Technology*, 2011, vol. 102, no. 3, pp. 2255-2264

PREHLADOVÉ ČLÁNKY  
REVIEWS



# PROBLEMATIKA ODADOVÝCH KYSLÝCH DECHTOV (GUDRÓNOV)

IVANA KNAPCOVÁ – DAGMAR SAMEŠOVÁ

Technická univerzita vo Zvolene, Fakulta ekológie a environmentalistiky, Katedra environmentálneho inžinierstva, T. G. Masaryka 24, Zvolen, 960 53, Slovenská republika, e-mail: Ivcaknapcova@gmail.com

## ABSTRACT

Knappcová I., Samešová D.: **Problems of waste acid tars (Goudrons)**

The accompanying product of sulphonation processing technologies is the production of acid refined residues, gudron. These are by-products of crude oil processing using sulfuric acid. These products contain undesirable components removed from the refined oil. Gudron represents consist of high proportion of sulfuric acid, aromatic and heterocyclic sulphonic acids, as well as bitumen resins and various kinds of heavy metals. In the past, these wastes were deposited in landfills near refineries. Today's remediation of these landfills is a key issue. In the present paper we are dealing with the characterization of gudrons, the possibilities of their elimination from the natural environment, disposal and utilization.

**Key words:** acid tar lagoons, environmental risk, utilization

## ÚVOD

Gudróny, inak nazývané aj kyslé kaly, kyslé dechty sú podľa platnej legislatívy (Vyhláška č. 365/2015 Z.z.) definované ako nebezpečné odpady. Tieto odpady sú produkované pri úprave a spracovaní ropy využitím sulfonačných technológií. Ide o procesy pri ktorých sa používa koncentrovaná kyselina sírová, ktorá sulfonuje nežiadúce zlučnininy a umožňuje ľahšie oddelenie a regeneráciu frakcií benzénu, toluénu a xylénu (Danha et al., 2014), tiež úpravu uhľovodíkových materiálov (Milne, 1986), rafináciu benzolu, opätovné rafinovanie a výrobu bieleho oleja (Nascarow, 2001).

Sulfonačné technológie patria k najstarším technologickým procesom spracovania ropy, ktorý sa využíva dodnes kvôli vysokej účinnosti odstraňovania nežiadúcich látok a zlepšenia oxidačnej stálosti rafinátu (Samešová, 2007).

Nascarow definuje kyslé dechty ako tekuté alebo polotekuté zvyšky zmesného chemického zloženia, ktoré sú výsledkom karbonizácie organických materiálov v termických procesoch. (Nascarow, 2001).

Vo väčšine prípadov gudróny predstavujú hustú, viskóznou látku so štipľavým, kyslým zápachom (Kolmakov, 2006), ktorá je perzistentná, nestabilná s nebezpečnými vlastnosťami (Paluchová, 2009), vyznačujúca sa toxicitou, mutagenitou, teratogenitou a karcinogenitou (Milne, 1986). Presné zloženie gudrónov závisí od konkrétneho druhu, spôsobu rafinácie a úrovne znečistenia ropných produktov. Vo väčšine prípadov obsahujú vodu, kyselinu sírovú a veľké množstvo organických látok, ktoré sú rozpustné v kyseline sírovej (Kazakova, Krein 1978). Organické látky prítomné v gudrónoch možno rozdeliť do dvoch skupín: uhľovodíky a organické kyseliny. Do skupiny uhľovodíkov patria parafíny, naftény a aromatické uhľovodíky (ťažšie polycyklické, ľahšie monocyklické a bicyklické), živice a asfalty. Organické kyseliny sú tvorené najmä rôznymi sulfonovanými kyselinami a frakciou karboxylových kyselín (Frolov et al., 1981). Pre životné prostredie sú nebezpečné hlavne polyaromatické uhľovodíky (PAH), fenoly, benzén, toluén, etylbenzén a xylén (BTEX) a kyselina sírová (Pinedo et al., 2014). Pri podrobnej chemickej analýze petrochemických kalov bola zistená prítomnosť až 12 PAH,

zo sledovaných 16 druhov, ktoré boli americkou agentúrou EPA určené ako prioritné (Leonard et al., 2010). Sulfónové kyseliny a estery kyseliny sírovej sú veľmi reaktívne, preto môžu kyslé dechty obsahovať tiež produkty interakcie s pôvodnými aj novo vytvorenými zlúčeninami (Kolmakov, 2007).

Tieto odpady sa v minulosti bez úpravy ukladali do prírodného prostredia, do umelo alebo prírodne vytvorených nádrží, jám, lagún. Takýmto spôsobom došlo ku vzniku skládok nebezpečného priemyselného odpadu kyslých gudrónov Predajná I a Predajná II v obci Predajná v okrese Brezno a Kamenné srdce v meste Bratislava, časť Devínska Nová Ves. Skládky Kamenné srdce bola v roku 2015 úplne vyčistená a sanovaná. Skládky Predajná I a II stále predstavujú na území Slovenskej republiky vysoko rizikové lokality (Michaeli, Boltiziar, 2010). Ropné kaly nie sú problémom iba Slovenskej republiky, rezervy kyslého dechtu sa nachádzajú v Českej republike, Maďarsku, Brazílii, Mexiku, veľký problém z hľadiska životného prostredia vykazujú aj na Ukrajine a iných štátoch. V spomínaných ropných lagúnach sú koncentrované stovky až tisíce ton gudrónového odpadu. Získať podrobné informácie o množstve ropných kalov v prostredí je veľmi náročné a v mnohých prípadoch až nemožné, dôvodom je, že spoločnosti, organizácie, majitelia nemajú záujem zverejňovať informácie, kvôli ich veľkému negatívnemu vplyvu na životné prostredie (Burtmaya et al., 2007).

Vlastnosti uloženého odpadu na skládkach sa môžu počas skladovania výrazne meniť vplyvom oxidácie tuhnutia na vzduchu a vzájomnými reakciami. Po viac ako 10–15 rokoch získavajú kyselinové dechty pomerne stabilné vlastnosti a je možné identifikovať v hĺbkovom profile 3 až 4 vrstvy s podobnými vlastnosťami. Uložený odpad na skládkach firmy Petrochema Dubová, a.s. sa v priebehu desiatok rokov rozdelil na niekoľko vrstiev. Spodná vrstva kyslého kalu zpolymerizovala na polotuhú až tuhú látku. Ďalšou vrstvou je zmes kyseliny sírovej a vody. Vrchnou vrstvou je olejová frakcia a voda (Samešová, 2001). V štúdiu z oblasti Arganda del Rey (Španielsko) uvádzajú autori podobné rozdelenie gudrónového odpadu: vrchná olejová vrstva, pod ňou kontaminovaná voda, kyselinová fáza a ťažké olejové zvyšky (Peris et al., 2017).

Skládky kyslých dechtov predstavujú významné riziko pre zdravie ľudí a životné prostredie (Swartjes et al., 2009). Environmentálny

dopad skládok je nutné posudzovať komplexne, sleduje sa fyzikálna a chemická stabilita, prípadné mechanické, alebo chemické narušenie bariér, migračné cesty znečistenia (Nichol, 2000). V r. 1980 muselo byť evakuované blízke mesto, po tom čo došlo k tleniu a zadymeniu vrchnej vrstvy prchavých uhl'ovodíkov skládky kyslých dechtov v severnom Walse (Reynolds, 2002). Prchavé uhl'ovodíky sa tvoria pomalým štiepením ťažkých ropných frakcií pôsobením UV žiarenia, znečisťujú atmosféru, obťažujú okolie nepríjemným zápachom. Riziko zadymenia silne závisí od poveternostných podmienok a množstva zrážok. Pri nedokonalnej alebo porušenej izolácií skládok gudrónov môže dôjsť k presiaknutiu nebezpečných látok do horninového prostredia – podlažia a okolitej pôdy. Tým ohrozujú alebo rovno kontaminujú povrchové a podzemné vody.

Celosvetovo je relatívne vysoký počet kritických miest, kde sa ropné lagúny nachádzajú v prírodnom prostredí a spôsobujú ťažkosti nielen svojim vplyvom ale aj finančne nákladným a procesovo náročným spôsobom ich možného odstránenia z prírodného prostredia.

Napriek tomu, že ide o celosvetový problém, ktorý pochádza hlavne z nevyhovujúcej legislatívy v minulosti, tále je relatívne nedostatočné množstvo vedeckej literatúry. Iba v posledných rokoch boli vyvinuté možnosti sanácie prijateľnej z hľadiska platnej legislatívy, ktoré sú uplatniteľné pre gudrónový odpad. Veľká medzera však zostáva v našom chápaní v súvislosti s procesmi, ktoré sa vyskytujú v lagúnach s kyslými gudrónmi a interakciou medzi gudrónom a prostredím. Tieto informácie sú dôležité pre informovanie o rozhodovaní rámca pre stanovenie sanačných priorít pre tento konkrétny druh záťaž (Hao, 2007).

Sanácia ropných lagún je dlhodobý problém. Realizácia sanácie je náročná a predstavuje množstvo krokov pred jej vykonaním. Samotnej realizácii sanácie vždy predchádza kvalitatívny a kvantitatívny prieskum konkrétnych odpadov so špecifikáciou minimálneho rámcového zloženia kalov a jeho množstva. Následne sa musia vypracovať ekonomicky a environmentálne prijateľné technológie úpravy kalov. Pri návrhu sa musí počítať so spracovaním celého obsahu odpadu a zároveň aj v ňom sa nachádzajúcich odpadových materiálov a všetkých kontaminovaných zemín, hornín a podlaží (Nascarrow et al., 2001).

Z hľadiska znižovania vzniku gudrónových lagún je v súčasnosti nutné pri výrobe ropných produktov znižovať použitie kyseliny sírovej pri



výrobe mazacích olejov a parafínov, ako aj zákaz jej použitia na čistenie petroleja a benzínu (Burtņaya et al., 2007).

## **ZNÍŽENIE VPLYVU GUDRÓN- VÝCH SKLÁDOK NA PRÍRODNÉ PROSTREDIE**

Gudróny sú nebezpečným odpadom, jeho odstránenie z prírodného prostredia, prípadne eliminácia vplyvu je nevyhnutným krokom. V súlade s platnou legislatívou existuje viacero riešení pre zneškodnenie, resp. využitie gudrónového odpadu. Nie je vhodné likvidovať všetok ropný kal rovnakým spôsobom, je žiaduce využiť jeho rozdielne vlastnosti, rozdeliť ho a osobitne zneškodňovať. V prípade gudrónového odpadu z bývalého podniku Petrochema Dubová, a.s. je účelné spodnú vrstvu s vysokým obsahom tuhých častíc spaľovať. Strednú vrstvu s majoritným podielom vody je možné vrátiť na vstup do fyzikálno-chemickej čistiarne odpadových vôd s biologickým stupňom dočistenia a vrchnú vrstvu s najväčším obsahom ropných látok je možné likvidovať napr. spálením s využitím tepla, alebo ju využiť na ďalšie spracovanie v rafinérii. V minulosti bol ako dočasné riešenie navrhnutý a realizovaný spôsob prekrytia skládky proti vnikaniu zrážkovej vody. Použil sa netradičný a neoverený spôsob prekrytia, na hladinu gudrónu bola rozprestrená netkaná technická textília, na geotextíliu bola rozprestrená zosilňujúca vrstva bitumenu. Na tieto dve vrstvy sa uložila plávajúca pracovná plošina z kolmo sa križujúcich dosák. Na dosky bola uložená prvá vrstva – drevený rošt, posypaný dolomitovou vrstvou, ktorá bola prekrytá technickou textíliou. Nad textíliou bola uložená aktívna zóna dolomitovej drte, v ktorej bola sieť flexibilných rúrok na odvetrávanie a únik plynov. Dolomitová vrstva bola prekrytá 40 cm hrubou vrstvou bieliacej hlinky a prekrytá PVC fóliou. Na fóliu bola navezená vrstva zeminy a humusu a povrch sa zatravnil. V súčasnosti je tento realizovaný spôsob nefunkčný. Krycia vrstva je zničená a ponorená pod hladinu (Samešová, 2001).

Vo Veľkej Británii bol využitý začiatkom deväťdesiatich rokov postup sanácie gudrónovej skládky uzatvorením pomocou vrstvy hlíny a alkalického materiálu (popolčeka). Proces bol neúčinný, pretože v dôsledku vyššej hmotnosti krycieho materiálu ako odpadu došlo k úplnému potopeniu hlineného prekryvu skládky a tým aj

k zväčšeniu objemu hmoty v lagúne. Objem odpadu sa navýšil nad úroveň zábran, kedy z hľadiska bezpečnosti muselo dôjsť k zvýšeniu úrovne hrádze skládky (Chambers, 2001).

## **ÚPRAVA A ZNEŠKODNENIE GUDRÓNOVÉHO ODPADU**

### **Stabilizácia/solidifikácia**

Stabilizácia/solidifikácia je všeobecne využívaná na úpravu nebezpečných odpadov, najmä na imobilizáciu anorganických kovov. Využitie stabilizácie/solidifikácie na báze cementu imobilizuje anorganické podiely, avšak účinnosť procesu pre organickú fázu závisí od množstva procesov vrátane sorpcie, organické zložky sú nie chemicky viazané v odpade, ich retencia je silne závislá od fyzikálneho zachytenia (Karamalidis, 2007). Úprava odpadu systémom S/S bola realizovaná na gudrónových skládkach v Belgicku, kde bol proces realizovaný nasledovným postupom: – odstránenie a úprava povrchovej vody, – prekrytie odpadu vrstvou vápennej suspenzie, – neutralizácia a predúprava odpadu, – vyčistenie odpadu a stabilizácia v priestoroch dočasného skladu, – vybudovanie trvalého miesta uloženia odpadu, – skládkovanie upraveného odpadu (Pensaert, 2005). Počas manipulácie s gudrónovým odpadom je nutná kontrola emisií, nakoľko kyslé dechty pri ich narušení uvoľňujú významné množstvá oxidu siričitého.

Postup solidifikácie bol tiež použitý pre gudrónové odpady v Slovinsku, v lokalite „Pesnicki Dvor“ (Družina, 2010). V tomto prípade bol odpad v prvom kroku vyčistený a potom solidifikovaný prídavkom aditív ( $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ). V procese miešania suspenzie sa pri zvýšenej teplote (optimum  $70^\circ\text{C}$ ) uvoľňuje  $\text{SO}_3$  a  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , emisie sa zachytávajú v odlučovači, kde sú neutralizované roztokom  $\text{NaOH}$ . Výsledný produkt sa spaľuje v Nemecku spolu s uhlím o vysokej koncentrácii síry.

### **Skládkovanie**

Pod skládkovaním gudrónov sa rozumie ich zneškodnenie uložením na skládku odpadov po predchádzajúcej úprave solidifikačným postupom.

Objem vzniknutého materiálu môže byť väčší ako pôvodný objem odpadu, ktorý je potrebné

uložiť na skládku. Preto je metóda vhodná pre úpravu odpadu pre skládky gudrónov s menším objemom alebo pre úpravu kontaminovanej zemi-ny (atlas sanačných metód).

Pri tomto spôsobe zneškodňovania znečisťujúce látky nie sú odstránené z prostredia, nestávajú sa menej toxickými, iba sa rapídne znižuje ich mobilita. Konečný produkt je stále potenciálne nebezpečný odpad. Môže dôjsť k narušeniu jeho stabilizácie, ktorý spôsobí únik nebezpečných látok do prostredia (Slader, 2003).

## Spaľovanie

Je najrozšírenejší spôsob zneškodňovania kyslých gudrónových odpadov. V niektorých prípadoch sa spaľovací proces využíva ako zdroj energie (Kerr, 1990).

Spaľovanie je proces ex-situ, ktorý zneškodňuje kontaminanty obsiahnuté v gudrónovom odpade tepelnou oxidáciou, využitím priameho spaľovania, nepriameho spaľovania, fluidného spaľovania alebo infračerveného spaľovania (Nascarrow, 2001).

Guadrónový odpad obsahuje vysoký obsah kyseliny sírovej, ktorá je veľmi korozívna voči kovom a môže výraznou mierou poškodiť spaľovacie zariadenie a preto pred samotným spaľovaním je nutné odpad upraviť znížením kyslosti. Odpad sa upravuje aj znížením vlhkosti fyzikálnou úpravou (sušením), zvyšok po spaľovaní vyžaduje vhodné opatrenia na zneškodňovanie.

Spaľovanie ako celosvetovo najviac využívaný proces zneškodňovania kyslého dechtu má niekoľko problémov:

- široká odchýlka vlastností jednotlivých druhov gudrónov, ktorá vedie k zmenám účinnosti spaľovacieho procesu,
- vysoký obsah síry a výsledná vysoká spotreba práčky plynov v konečnom procese úpravy odpadového plynu,
- vysoký obsah oxidu siričitého z prúdu odpadu,
- prítomnosť ťažkých kovov a náročnosť dodržania prísnych emisných limitov počas spaľovania,
- prítomnosť ďalších kontaminantov v gudrónoch, vrátane fyzických objektov, ako napríklad stavebné materiály, neutralizačné materiály (vápno) a pod.

Odpadové produkty ropného pôvodu sa môžu spaľovať fluidným spaľovaním. Pri fluidnom spaľovaní je materiál lôžka fluidný a nastavený

na nerovnomerný spôsob obehu pre dosiahnutie cirkulácie, ktorou sa docieli nízka teplota konečného spaľovania odpadu, ktorá vylúči tvorbu oxidu siričitého a odparovanie kovov (Nascarrow et al.2001).

Kerr (1990) použil vo svojej praxi pri spaľovaní gudrónov fluidné lôžko s pridaním vápenca ako materiálu na zachytávanie síry. Výsledkom bolo niekoľkonásobné zníženie emisií SO<sub>2</sub>.

Značný potenciál na spaľovanie kyslého dechtu majú cementové pece kvôli dlhému času zdržania a dosiahnutie vysokých teplôt (Nascarrow et al. 2001).

Nemenej účinná je rotačná pec, ktorá je tvorená valcom o dĺžke 4 m i viac a priemeru 1,5 až 2,5 m. Jej os je od vodorovnej roviny mierne sklonená. Vnútro pece je vyplnené žiaruvzdorným materiálom. Odpad sa privádza do hornej časti pece. Popol je odvádzaný v spodnej časti. Odpad sa zapaluje pomocou stabilizačného horáku. Horiaci odpad je veľmi intenzívne premiešavaný, a preto sa dokonale spaľuje (Vogel, 1966).

Po procese spaľovania gudrónov zostávajú nespáliteľné podiely, ktoré sa ukladajú na skládkach, pretože ich zužitkovanie nie je vhodným spôsobom vyriešené (Samešová, 2007).

Spaľovací proces gudrónov je relatívne využitelný aj ako zdroj energie. Vo väčšine prípadov je energia využívaná ako sprievodný dej samotného spaľovania. Využitie gudrónov ako zdroja energie je náročný proces pretože energetický potenciál gudrónového odpadu závisí od obsahu horľavého uhlíka (Danha et al., 2014 ), ktorý závisí od konkrétneho spaľovaného odpadu.

## Biodegradačné metódy

Jednu z možností zneškodňovania gudrónov predstavujú aj biodegradačné metódy, pričom sa využíva dobrá biodegradovateľnosť mnohých ropných látok. Pri biodegradačných metódach mikroorganizmy odbúrávajú uhl'ovodíky tak v aeróbnych ako aj v anaeróbnych procesoch. Pri využití biodegradačných metód pre rozklad ropných látok je potrebné vybrať vhodný druh mikroorganizmov a taktiež dodržať podmienky pre rozklad, ako napr. optimálne pH, primeraný obsah živín, vhodná teplota rozkladu a pod. (Atlas sanačných metód, Hybská, H., 2013).

Metóda biodegradácie ropných látok je založená na schopnosti určitých bakteriálnych kmeňov využívať nežiadúce organické zlúčeniny ako zdroj uhlíka a energie pre svoj rast. Zvolené

mikroorganizmy musia byť schopné degradovať rôzne frakcie ropy, ako aj medziprodukty ich metabolizmu (Varjani., 2017).

Využitie biotechnológie je z hľadiska ekológie najvhodnejší spôsob zneškodňovania ropných kontaminantov, pretože nevznikajú žiadne cudzorodé odpadové látky a konečnými produktmi sú oxid uhličitý a voda. (Hybská, H., 2012)

Proces biologického rozkladu v prírodných podmienkach má však nedostatky, ku ktorým patrí pomerne dlhá doba procesu rozkladu, rôzna biologická rozložiteľnosť jednotlivých skupín a prípadná toxicita, potreba vhodného zastúpenia živín, veľké nároky na plochu a náročná kontrola celkového procesu (Ollerová, Samešová, 2008).

## MOŽNOSTI VYUŽITIA GUDRÓ- NOVÉHO ODPADU

Kyslé rafinačné kaly sa môžu spracovať spôsobom izolácie v ňom obsiahnutých zložiek. Takýmto spôsobom je možné získať z gudrónov kyselinu sírovú, sulfokyseliny, resp. ich sodné soli ako povrchovo aktívne látky aplikovateľné napríklad ako pomocné kvapaliny pri ťažbe ropy a nakoniec i olejové podiely a asfaltické látky využiteľné ako prísady pre spracovanie ťažkých ropných zvyškov (Kreniková, 2014).

Jednou z možností spracovania je získavanie oxidu siričitého z gudrónov založenej na reakcii tepelnej disociácie kyseliny sírovej poskytujúcej síru a oxid sírový. Oxid siričitý vyrobený týmto spôsobom sa používa na výrobu hydrogén síranu sodného, bezvodého síranu sodného alebo zriedenej kyseliny sírovej (Kazakova, Krein 1978).

Jianu (1978) si patentoval proces prípravy kvapalného oxidu siričitého z kyslých dechtov procesom zahrievania zmesi kyslého dechtu a redukčnej kvapaliny, ktorá sa zahrieva na cca 100-130°C, pričom vznikne plynná fáza obsahujúca SO<sub>2</sub>. Plynná fáza sa následne premýva a suší pri teplote 30°C na 95-98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Získaný SO<sub>2</sub> uvedie do kvapalného stavu pod tlakom.

Helmut (1982) uvádza možnosť regenerácie kyseliny sírovej z ropného kalu. Proces spočíva v intenzívnom miešaní kyslých ropných kalov s fenolovým rozpúšťadlom a vodou. Fenolové dechty sa ďalej extrahujú rozpúšťadlom. Následne po krátkom čase usadzovania sa zmes oddelí na dve fázy, čím sa vytvorí anorganická vrstva obsahujúca 50–70% kyseliny sírovej a organická vrstva obsahujúca fenolové rozpúšťadlo, živcové

zložky a sulfónové kyseliny.

Podľa Belova (1991) sa kyslé dechty dajú spracovať ako povrchovo aktívne látky (karpanol, sulfanol a pod.), koloidnú síru, tekuté uhl'ovodíky, koks, aktívne uhlie, palivo do kotlov a pecí, smoly, tepelné izolačné zmesi, a protipožiarne tmely (Kazakova, Krein, 1978).

Baruah a Phukan (1995) uviedli použitie neutralizovaného vysušeného kyslého dechtu ako spojiva pre grafitové elektródy a tiež použitie dechtu ako spojiva pre uhoľné brikety alebo tuhé palivo pre priemernú pec, v ktorej sa kyslé dechty vysušia na neutralizovanú vysušenú hmotu.

Spoločnosť Meissner Grunbau (Nemecko) navrhla proces na spracovanie a dekontamináciu petrochemického odpadu tepelným spracovaním kyslého ropného kalu na uhl'ovodíkový polymérny prášok. Výsledným produktom je hnedý práškový materiál pozostávajúci z jemných zŕn. Kyslý kal sa zahreje na 200–400°C a po odstránení produktov polykondenzácie s nízkou teplotou varu a následnej suchej destilácie sa získa čistý uhl'ovodíkový polymérny prášok. Počas 80 minút sa z 300 g kyslého kalu podarilo získať 200 g čierneho polymérneho prášku pri 250 °C (Kolmakov et al., 2006).

Tepelné spracovanie je výhodné aj pri spracovaní ropného kalu na ekonomicky výhodnejší produkt a to granulovaný aktívny uhlík. Spôsob sa skladá z troch krokov: prípravy aktivácie uhlíka, granulácie zmesi a aktivácie pary. Výsledný výrobok má vysokú špecifickú povrchovú plochu, dobrú pórovitosť, dobré adsorpčné vlastnosti a preto sa môže použiť pri procesoch absorpcie plynu a spätného získavania rozpúšťadla (Kolmakov, 2006).

Ekologicky najvýhodnejším spôsobom je spracovanie kyslých dechtov na asfalt (Kolmakov, 2006, Abrosimov, 2002).

Frolov (1981) navrhol proces výroby cestného asfaltu z ropného kalu, ktorý pozostával z neutralizácie kyseliny sírovej technicky čistým oxidom vápenatým, odstránením vody procesom destilácie a oxidáciou neutralizovanej zmesi kyslíkom. Celkovo je proces energeticky veľmi náročný. Takto vyrobený asfalt spĺňa požiadavky z ohľadom na penetráciu, bod mäknutia, bod zlomu, bod vzplanutia, adhéziu ale má nízku ťažnosť (Danha et al., 2014).

Niektoré štúdie (Ganyushkin, 2004, Barskov, Krylov, 2004, Baskov, Karpov, 2002) poukazujú na výhodnosť použitia zmiešavacích technológií,

vytvorením viaczložkovej zmesi kyslého dechtu, jemne mletého dolomitu a zmäkčovadla.

Pri podmienkach a spôsobe spracovania je vždy nutné prihliadať na fakt, že každý ropný kal je iného zloženia a vlastností. Veľmi populárnou technológiou, ktorá je využívaná hlavne v Českej republike pri odstraňovaní a spracovaní ropných lagún je technológia výroby alternatívneho paliva.

Technológia spočíva vo vytvorení ropného odpadu, ktorý sa následne neutralizuje rozomletým vápencom, mieša a homogenizuje s pomletým uhlím a drevnými pilinami.

Uvedeným postupom sa eliminuje prítomná, veľmi korozívna kyselina sírová, zvýši sa výhrevnosť a kašovitý materiál sa upraví tak, aby bol manipulovateľný ako tuhá syká látka. Ako palivo sa môže takýto „produkt“ použiť výlučne v cementárenskej peci, ktorá slúži ako spaľovňa upraveného nebezpečného odpadu (Maďar, 2010).

V zahraničných spoločnostiach je tiež rozšírené aj spracovanie gudrónového odpadu na kvapalnú palivo prostredníctvom homogenizácie odpadu, neutralizácie kyslej zložky odpadu, dávkovania emulgátorov a následnej separácie odpadu na ropný produkt a vodno-soľný kvapalnú roztok. Posledným krokom je termické a katalytické spracovanie neutralizovaných kalov. Účelom je získanie kvapalných ropných produktov a neutralizovaného suchého zvyšku, ktorý má energetickú hodnotu (Kuraš, 2014).

Rozsiahle skúmanie kyslých dechtov prebehlo aj z hľadiska syntézy nových surovín na výrobu kationmeničov. Výhodisková surovina pri výrobe kationmeničov bola získaná z redoxnej reakcie dechtov z olejovej kyseliny a asfaltenov (Pokonov, 2003).

Ďalšou z možností je spracovanie kyslých dechtov pomocou membránovej technológie. Navrhovaná metóda je založená na použití membránových metód separácie uhlíkovodíkov, ktorá zabezpečujú úplné využitie použitých organických rozpúšťadiel a spracovanie získaného oleja (Burtmaya et al., 2007). Proces je veľmi náročný a jeho technológia spočíva v zložení a vlastnostiach spracovávaného odpadu.

Pri membránových technológiách sa hovorí o environmentálne čistých technológiách na spracovanie kyslých dechtov. Vďaka tomuto spôsobu spracovania je možné získať ekonomicky vhodné produkty: tuhé palivo, živice a všeobecne používané stredné priemyselné oleje, ktoré túto technológiu uľahčia. Samotný proces pozostáva z viacerých etáp ohrevu kalu, odstránenie kyslej

vodnej zložky filtračným zariadením, neutralizácie, deasfaltovania, destilácie, sušenia a separácie zložiek v membránových jednotkách. Pri spracovaní kyslých kalov takýmto spôsobom je možné získať až 60% tuhého paliva, zvyšok sú živice a oleje (Burtmaya et al., 2007).

### Možnosti spracovania v Slovenskej republike

V súčasnosti z hľadiska spracovania gudrónov je v počiatočnom štádiu rozhodovacieho procesu relatívne nová technológia BlowDec. Táto technológia je overená pri recyklácii odpadových látok s vysokým obsahom organických podielov, predovšetkým pri regenerácii odpadových ropných olejov, a pri skvapalňovaní odpadových zmesových plastov.

Technológia Blowdec umožňuje rozdeliť – separovať jednotlivé zložky tvoriace odpad, to znamená, že uhlíkovodíky, ktoré sú obsiahnuté v gudrónovom odpade sa oddelia od vody a tuhej, minerálnej fázy. Takto získané recyklované kvapalné uhlíkovodíky je možné využiť ako kvalitný vykurovací olej, minerálna zložka zbavená ropných látok sa môže spracovať do stavebných hmôt alebo uložiť na skládku odpadov. Materiálová účinnosť tohto procesu pri separácii je takmer 100% (Maďar, 2010).

V dôsledku prítomnosti agresívnej voľnej kyseliny sírovej a ostatných kyslých zložiek v gudrónov, je bezpodmienečne nutná neutralizácia gudrónov mletým vápencom, prípadne nehaseným vápnom pred ich spracovaním v separačnom procese.

Recyklované uhlíkovodíky zložením a vlastnosťami zodpovedajú ľahkému vykurovaciemu oleju z rafinérie a ich použitie ako paliva nie je obmedzené na špecializované zariadenie akým je cementárenská pec. Tým je hodnota vyššia ako hodnota „alternatívneho paliva“ využívaného napríklad v Českej republike ([www.blowdec.sk](http://www.blowdec.sk)).

## ZÁVER

Návrh vhodných riešení pre využitie gudrónov je jednou z najnaliehavejších úloh pre efektívne riešenie environmentálnych problémov.

V dôsledku heterogénnej povahy gudrónov by sa posúdenie lagún s týmto ropným odpadom malo zvážiť vždy na základe jeho zloženia. Je potrebné v prvom kroku spracovať podrobnú štúdiu o histórii lokality a výrobného procesu. Štúdia by mala byť zameraná na informácie, ktoré by

mohli ovplyvniť vlastnosti kyslých dechtov a ich správanie na mieste. Napríklad proces rafinácie produktov, použité materiály pri výstavbe lagún, úprava skládok ak nejakej došlo a pod. Podrobné poznanie lokality skládok z hľadiska prírodných a socioekonomických pomerov musí byť súčasťou štúdie.

Je dôležité rozlišovať niektoré charakteristiky skládky, napríklad uvoľňované emisie: kyslé zápachy indikujú SO<sub>2</sub>, aromatické vône indikujú prchavé látky. Ďalej samotnú formu kyslého kalu či ide o zvetraný kal alebo kal ktorý sa nachádza pod stojatou vodou. Veľmi dôležité sú tiež sezónne faktory pretože kyslé dechty sú v lete viac viskózne než v zime. Ďalej je veľmi významný vek skládky, koľko rokov sa nachádza v prírodnom prostredí. Pokiaľ je skládka v krajine viac ako 30 rokov, povaha kalu sa môže zmeniť buď prirodzenou cestou alebo zmiešaním so spoločne umiestnenými materiálmi, prípadne s okolitou pôdou. Kyslé kaly, ktoré prichádzajú do kontaktu s okolitým prostredím, môžu zmeniť svoju povahu a pôsobiť ako bariéra, ktorá bráni vylúhovaniu škodlivín do okolitého prostredia (Kolmakov et al., 2006).

Štúdie o histórii, výrobe, vlastnostiach a preukázaných sanačných metódach lagún sú veľmi obmedzené a často sú vedecké údaje staršie ako 10 rokov a chýba podrobná metodológia výskumu. Počas týchto období sa môže charakteristika gudrónov výraznou mierou meniť, je dôležité vykonať nové analýzy.

### Podakovanie

Autori ďakujú agentúre IPA TUZVO 13/2017 za finančnú podporu pri riešení projektu, v rámci ktorého vznikol prezentovaný príspevok a zároveň ďakujú za finančnú podporu z projektu KEGA 018TU Z-4/2017 (Zvyšovanie znalostnej úrovne študentov v oblasti aplikácií metódy hodnotenia životného cyklu).

### LITERATÚRA

- ABROSIMOV, A. A. 2002: *Environmental Aspects of Processing of Hydrocarbon Systems*. Khimiya, Moscow, Russian
- Atlas sanačných metód dostupný na: <http://envirozataze.enviroportal.sk/atlassanmetod> [cit. 10.7.17]
- BARSKOV, M. S., KARPOV, N. N. 2002: RU Patent 2 191 201, Byull. Izobret., Oct. 20
- BARSKOV, M. S., KRYLOV, I. P. 2004: RU Patent 2 223 300, Byull. Izobret., Feb. 10

- BARUAH, L., PHUKAN, P. 1995: An Approach to Treatment, Disposal and End Use of Digboi Refinery Tarry Waste. Proceedings of petrotech. In: *Technology Trends in Petroleum Industry*. New Delhi.
- BELOV, P. S., GOLUBEVA, I. A., NIZOVA, S. A. 1991: Environmental Aspects of Manufacture of Chemicals from Oil and Gas Hydrocarbons. In: *Study on the assessment and management of environmental impacts and risks resulting from the exploration and production of hydrocarbons*. pp.33-50. ISBN 978-92-79-62747-7.
- BURTNAYA, A., GACHECHILADZE, O., MITIN, A. V., PROKHOROV, S. A., SHAFARENKO, N. V. 2007: Ecology: membrane technology for processing of acid tars. In: *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. pp.521-523. ISSN 0009-3092.
- DANHA, C., CHIHOBBO, C. H., MUSADEMBA, D., SIMBI, D. J., KUIPA, P. K., JONATHAN E. 2014: Characterization and utilization of acid tar waste from crude benzol processing for environmental sustainability. In: *Journal Of Environmental Science, Toxicology And Food Technology*. pp. 16-21. ISSN 2319-2399.
- DRUŽINA, B., PERC, A. 2010: Remediation of Acid Tar Lagoon. In: *Proceedings of the Annual International Conference on Soils, Sediments, Water and Energy*. Volume 15, Article 17, pp.1-16. Dostupné na: <https://scholarworks.umass.edu/cgi/viewcontent.cgi?referer=https://www.google.sk/&httpsredir=1&article=1139&context=soilsproceedings> [cit. 7.7.17]
- FROLOV, A.F., AMINOV, A. N., TIMROT, S. D. 1981: Composition and properties of acid tar and asphalt produced from acid tar. In: *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. Volume 17, Issue 5, pp. 284-288. ISSN 0009-3092.
- GANYUSHKIN, A. V., GRIBAKIN, G. I., BELYAEV, B. N. 2004: RU Patent 2 233 856, Byull. Izobret., Aug. 10
- HAO, X., 2007: Acid Tar Lagoons: Assessment and Environmental Interaction. Department of Civil and Structural Engineering University of Sheffield
- HYBSKÁ, H., VILLÁROVÁ, M. 2012: Účinnosť vybraných produktov pri odbúravaní ropného znečistenia. In: *Acta Facultatis Ecologiae*. Volume 27, s. 55-5. ISSN 1336-300X - 9.
- HYBSKÁ, H. 2013: Rýchlosť odbúravania hydraulických olejov v pôde. In: *Studia Oecologica*. roč. 7, č. 2, s. 10-17. ISSN 1802-212X.
- CHAMBERS, J. E. 2001: The Application of 3D Electrical Tomography to the Investigation of Brownfield Sites, Volume 1. Department of Civil and Structural Engineering. Sheffield, The University of Sheffield.

- JIANU, N. 1978: RO Patent No. 63,273
- KARAMALIDIS, A. K., VOUDRIAS, E. A. 2007: Cement-based stabilization/solidification of oil refinery sludge: Leaching behavior of alkanes and PAHs. In: *Journal of Hazardous Materials*. pp. 122-135. ISSN 0304-3894.
- KAZAKOVA, L. P., KREIN, S. E. 1978: Physicochemical Principle of Manufacture of Petroleum Oils, Russian. In: *Petroleum chemistry*. ISSN 0965-5441.
- KERR, K. 1990: Fluidised-bed incineration of acid tar waste. In: *Applied Energy*. pp. 189-243. ISSN 0306-2619.
- KOLMAKOV, G. A., ZANOZINA, V. F., KHMELEVA, M. V., OKHLOPKOV, A. S., GRISHIN, D. F., ZORIN, A. D. 2006: Group Analysis of Acid Tars. In: *Petroleum Chemistry*, Volume 46, pp. 16–21. "NaukaInterperiodica" (Russia). ISSN 0965-5441.
- KOLMAKOV, G. A., GRISHIN, D. F., ZORIN, A. D., ZANOZINA, V. F. 2007: Environmental Aspect of Storage of Acid Tars and Their Utilization in Commercial Petroleum Products (Review). In: *Petroleum Chemistry*, Volume 47, pp. 411–421. "Nauka Interperiodica" (Russia). ISSN 0965-5441.
- KOLMAKOV, G. A., ZANOZINA V. F., KARATAEY, E. N., GRISHIN, D. F., ZORIN, A. D. 2006: Thermal Cracking of Acid Tars to Asphalts as a Process for Utilization of Refinery Wastes. In: *Petroleum Chemistry*. Volume 46, No. 6, pp. 384–388. Pleiades Publishing, Inc. ISSN 0965-5441.
- KRENÍKOVÁ, V. 2014: Odpady a druhotné suroviny I. Univerzita J. E. Purkyně v Ústí nad Labem, Fakulta životního prostředí. s.54-97. ISBN 978-80-7414-870-5.
- KURASĚ, M. 2014: Odpady, jejich využití a jejich zpracování. Praha: VŠCHT. s. 244. ISBN 978-80-86832-80-7.
- LEONARD, S.A., STEGEMANN, J.A., ROY, A. 2010: Characterization of acid tars. In: *Journal of Hazardous Materials*. Volume 175, Issues 1–3, pp.382-392. ISSN 0304-3894.
- MAĎAR, I., 2010: Spracovanie kyslých ropných kalov, gudrónov procesom Blowdec so súčasou recykláciou uhľovodíkov. Bratislava. Copyright.
- MICHAELI, E., BOLTIŽIAR, M. 2010: Vybrané lokality environmentálnych záťaží v Slovenskej republike. In: *Geographia Cassoviensis*. Košice: Ústav geografie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach, s. 114-117. ISSN 1337-6748.
- MILNE, D. D., CLARK, A.L., PERRY, R. 1986: Acid Tars: their production, treatment and disposal in the UK In: *Waste Management and Research*, Volume 4, Issue 1, pp. 407-418. ISSN 0734-242X.
- NASCARROW, D. J., SLADE, N. J., STEEDS, J. E. 2001: Land Contamination: Technical Guidance on Special Sites: Acid Tar Lagoons, Environment Agency. pp.11-50. ISBN 185 705 583 7.
- NICHOL, D., 2000: Geo-engineering problems at Hole Bank acid tar lagoon Cheshire, UK. In: *Land Contamination & Reclamation*. Volume 8, pp.167-173.
- OLLEROVÁ, H., SAMEŠOVÁ, D., 2008: Revitalization of gudrons lanfill with the emphasis on the choice of plant species. In: *Studia Oecologica*. Zvolen: Technická Univerzita vo Zvolene. 75 s. ISSN 1802-212.
- PALUCHOVÁ, K. 2009: Systematická identifikácia environmentálnych záťaží na Slovensku – čo priniesla. In: *Enviromagazín (mimoriadne číslo 2)*. s. 8–9. ISSN 1335 1877.
- PENSAERT, S. 2005: The remediation of the acid tar lagoons Rienne Belgium. In: *Stabilisation/Solidification Treatment and Remediation*. London: Taylor and Francis Group, pp. 255-260. ISBN 041 537 460X.
- PERIS, P. M., GÓMEZ, C. J., HERBERT, J. H., FRILE B. D. 2017: Ecological restoration of a former gravel pit contaminated by amassive petroleum sulfonate spill. A case study: Arganda del. In: *Ecological Engineering 100*. pp.73–88.
- PINEDO, J., IBANEZ, R., IRABIEN, A. 2014: A comparison of models for assesin human risks of petroleum hydrocarbons in polluted soil. In: *Environmental Modeling & Software*. 55. pp. 61-69. ISSN 1364-8152.
- POKONOV, A. 2003: Thermal Cracking Resids as a Base for Carbon Adsorbents and Ion Exchangers. In: *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. pp. 278-289. ISSN 0009-3092.
- REYNOLDS, J. M. 2002: The role of environmental geophysics in the investigation of an acid tar lagoon, Llwyneinion, North Wales-UK. pp. 630-636. dostupné na: <http://www.reynolds-international.co.uk/uploads/files/reynolds-2002b.pdf> [cit. 10.7.17]
- SAMEŠOVÁ, D., TÖLGYESSY, J., PIATRIK, M., 2001: Hazardous waste management in a petrochemical plant. In: *Miroslav Medved et al.: Applied environmental chemistry*. Leonardo da Vinci Programme SK/99/1/084125/PI/I.1.1.A/FPI. Banská Bystrica: UMB. s. 109-117. ISBN 80-88784-29-8.
- SAMEŠOVÁ, D., LADOMERSKÝ, J., HRONCOVÁ, E., 2007: Príspevok k posudzovaniu vplyvov gudrónových odpadov na životné prostredie. In: *Acta Facultatis Ecologiae*. Volume 15, Zvolen: TU Zvolen, s. 49-53.

- SCHRODER, G., HELMUT, G. A. 1982: USSR Inventor's Certificate No. 960 225, Byull. Izobret., No. 35
- SLADER, D., 2003: Boys from the black stuff: SUSTAIN- Built Environment Matters. Volume 04, Issue 6, pp. 39-40.
- SWARTJES, F.A. et al. 2009: Towards consistency in risk assessment tools for contaminated sites management in the EU. Letter Report 711701091/2009. Technical Proposals on Acid Tar Utilization into Peat-Tar Briquettes Nauchno-Issled, Inst. Khim., Nizhegorod. Gos. Univ., Nizhni Novgorod, 2005.
- Technológia BlowDec Dostupné na: [www.blowdec.sk](http://www.blowdec.sk) [cit. 10.7.17]
- VARJANI, S. J. 2017: Microbial degradation of petroleum hydrocarbons. In: *Bioresource technology*. pp. 277-286. ISSN: 0960-8524.
- VOGEL, W. 1966: Verfahrenstechnische Grundlagen der Verbrennung vo Industrieabfällen. IWL Forum 65. In: *Sbornik. Institut für gewerbliche Wasserwirtschaft und Luftreinhaltung*. pp.15-20.
- Vyhláška MŽP SR č. 365/2015 Z. z., ktorou sa ustanovuje Katalóg odpadov,
- Dostupné na: <https://www.slov-lex.sk/pravne-predpisy/SK/ZZ/2015/365/20180101>





# FLUORIDE DISTRIBUTIONS IN THE ENVIRONMENT AND ITS EFFECTS ON HUMANS AND PLANTS

OQIL RASULOV<sup>1</sup> – MARIÁN SCHWARZ<sup>1</sup> – ALEXANDER KIRÁLY<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Environmental Engineering, Faculty of Ecology and Environmental Sciences, Technical University in Zvolen, T. G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen, e-mail: oqil89t@gmail.com; schwarz@tuzvo.sk

<sup>2</sup>Institute of Combined Studies in Most, Faculty of Mining and Geology, Technical University of Ostrava 17. listopadu 15/2172 708 33 Ostrava, e-mail: alexander.kiraly1@vsb.cz

## ABSTRACT

This work presents an overview of fluoride distribution in the environment and negative impact of fluoride to humans and plants generally. Fluoride is one of the most widespread environmental pollutants. It is the most chemically active non-metallic element and the most reactive electro-negative ion. It can easily accumulate in plants, bones of animals and human and consequently it can cause health issues related to fluorosis and osteoporosis. More than 200 million people, from 25 nations, are suffering from fluorosis. This article therefore highlights the many factors which influence the effect of fluoride on animals and humans, and many avenues by which fluoride can enter biological organisms.

**Key words:** Fluoride toxicity, environment, plants, soil.

## INTRODUCTION

Fluoride is regarded as one of the most important environmental micro-pollutant (FEKRI and KASMAEI, 2013). Airborne fluoride usually in the form of HF or SiF<sub>4</sub>, is the most important air pollutants, damage to soil, plants and livestock is common for many kilometers around F<sup>-</sup> emitting sources. Regarding to ARNESEN et al. (1995), fluoride pollution of soil can be traced for more than 30 km from F-emitting sources. Fluoride is a persistent and non-degradable poison that accumulates in soil, plants, living organisms and acts as a potential environmental hazard (WEINSTEIN and DAVISON, 2003).

Fluoride enters in soil can be a source of F for plants as F can be taken up by the roots. Uptake of F by roots well described by VENKATESWARLU et al., (1964). Regarding their study more than 90% of the F absorbed by roots of *Hordeum vulgare* was desorbed in water, indicating that most of it was retained in the apoplast. As well (ARNESEN and KROGSTAD, 1998) noted that concentration of F in roots are found to be higher than in leaves confirming the significance of F in soil influence

on plants. However, there are many characteristics that could have influence as pH and existing metals as well as plant species. It is well described by TAKMAZ-NISANCIOGLU and DAVISON, (1988) that F uptake in plants increased in the presence of Al and they claimed that positively charged AlF<sub>x</sub> complexes are more easily taken up by the roots than free F due to anion exclusion by the negatively charged cell walls.

More research has been done on the effects of fluoride on humans than on any other animals. However, animals living and grazing nearby F<sup>-</sup> emitting sources or polluted area has been recorded effected by fluoride. For example, according to WEINSTEIN and DAVISON (2004) the animals had been grazing in an enclosed pasture less than 1 km from smelter after clinical evaluation the results revealed that tooth formation was abnormal, and the enamel of incisors was mottled, and the teeth were malformed. In a group of 116 sheep grazing near to the smelter, abnormal teeth were found in 72 animals; in another group of 85, 39 were found to be abnormal.

In the same way several hundred million people in the world, at the present, are either suffering

from fluorosis or estimated to be at risk. In industrial environments, transfer from hands and lips of workers to the mouth is an important route of entry of fluoride. Prolonged ingestion in moderate to high dose results damage to human biological system, even at molecular level leading to serious health disorders known as fluorosis (Fig. 1). The physiopathology is believed to be complex one and is cumulative in respect to level and duration of exposure as well as sex and age (WEINSTEIN and DAVISON, 2004).

Example of the environmental effects of fluoride emissions can be found in most countries, but some of the more high-profile cases are worth considering in detail because they demonstrate the magnitude of potential effects. In the past in Norway, the emission of  $F^-$  has resulted in severe and direct damage to plants around the smelters and to animals feeding on  $F^-$  containing vegetation (ARFLOT, 1981). At Ardai for example, mature mountain pine forest of significant scenic value was severely damaged and killed as far away from the smelter as 10-20 km (MCQUAKER and GURNEY, 1977).

This review focuses on distribution and negative effects of fluoride on human, animals and plants available in the literature. Furthermore, we discuss the dietary reference intake of fluoride,

way of elimination as well as comparative toxicity of fluoride.

## FLUORIDE INTAKE TO HUMAN ORGANISM

Fluoride enters the human organism from many different sources, but fluoride entering from air is considered as the main health issue in fluoride contaminated atmosphere. It is frequently thought that fluoride enters the human organism almost entirely through drinking water (AMANLOU et al., 2010). However, in atmosphere thus polluted, the fluoride entering the human body from air and food may exceed the amounts consumed from fluoride in water, as demonstrated by the distribution of the major sources of fluoride intake near a fluoride emitting aluminum factory in Czechoslovakia (GEORGEL et al., 1978). Normally in large cities, one cubic meter of air averages less than 0.05  $\mu\text{g}$  or 0.0625 parts per billion (ppb) fluoride. But near to the fluoride-emitting industries the amount of airborne fluoride is significantly higher. For example, 15.14  $\mu\text{g}$  per cubic meter of air was found near an Italian aluminium factory. At this concentration, a person could inhale up to 0.3 milligrams of fluoride per day (GEORGEL et al., 1978).

**Tab. 1 Dietary reference intake for fluoride**

Age group	Reference weight (kg)	Adequate intake (mg/day)	Tolerable upper intake (mg/day)
Infants 0-6 months	7	0.01	0.7
Infants 7-12 months	9	0.5	0.9
Children 1-3 years	13	0.7	1.3
Children 9-13 years	40	2.0	10
Boys 14-18	64	3.0	10
Girls 14-18 years	57	3.0	10
Males 19 years and over	76	4.0	10
Females 19 years and over	61	3.0	10

(Source: <http://flipper.diff.org/app/items/4063>)

In 1943, in America, diet of a typical adult person contributed about 0.3 to 0.5 mg of fluoride per day to the total daily fluoride ration, later in 1971 a United State National Research Council committee stated that 0.2  $\mu\text{g}$ , "rarely as much as 1 mg," is the amount of fluoride present in our daily diet. In 1966, however, scientists at the Canadian National Research Council had already demonstrated that the total average daily fluoride

intake of food processed with artificially fluoridated water plus the amount imbibed with drinking water has increased from the range (GEORGEL et al., 1978).

Fluoride balance test studied on five healthy young men indicated that more than 80% of the fluoride ingested in drinking water was being excreted in urine and perspiration (sweat is important for the elimination of fluoride). In a later

investigation, the daily diet of nine male ambulatory patients, which averaged 4.4 mg fluoride, was supplemented by 9.1 mg of fluoride (as sodium fluoride). Of the total daily amount of fluoride (13.5 mg) thus consumed, 3.6 mg was retained, amounting to 115 mg during the 32-day experimental period. During the 18 days following termination of the experiment, the total amount of excess fluoride excreted in the urine and faeces was 9.8 mg, which means that only about 10% of the 115 mg of fluoride retained during the experiment was subsequently eliminated.

The elimination of fluoride from the body – through kidneys and less through faeces, sweat, saliva, tears, and milk – in general is unpredictable. During a person's growth, the clearance of fluoride through the kidneys increases, but after age 50 it begins to decline, an indication of greater storage.

In general, the toxicity of fluoride compounds (Tab. 2) is determined by whether they are organic or inorganic. In organic fluorides, the fluorine atom forms a tight covalent (non-ionic) bond with a carbon atom.

**Tab. 2 Comparative toxicity of inorganic fluorides (Source: Georgel et al., 1978).**

<b>Extremely toxic</b>	
Hydrogen fluoride (anhydrous, as aerosol)	HF
Silicium tetrafluoride	SiF <sub>4</sub>
Hexafluorosilicic acid	H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>
<b>Very toxic</b>	
Easily soluble fluorides and fluorosilicates	NaF, KF, NH <sub>4</sub> F, Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> , K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>
<b>Moderately Toxic</b>	
Poorly soluble (almost insoluble) fluorides	CaF <sub>2</sub> , Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> (cryolite)

The more strongly the two atoms are linked together, the more inert and, as a rule, the less poisonous is the molecule. In many organic compounds, therefore, the fluorine atom per se contributes less to the toxicity than does the remainder of the molecule (WEINSTEIN and DAVISON, 2004).

The amounts of these fluorides that are required to cause illness or death vary considerably and depend not only on the particular fluoride compound but also on a person's state of health and nutrition, where the fluoride enters the body (skin, lungs, stomach), and other factors such as the acidity and content of the stomach.

Hydrogen fluoride (HF) burns from industrial penetrates the skin tightly bound to the hydrogen ion (undissociated HF) and forms hydrofluoric acid on contact with the body fluids. This acid

causes extremely severe pain and ulceration resembling heat burns. Mishaps of this kind occur in factories to workers who are careless about protecting themselves adequately with suitable clothing, masks, and gloves (GEORGEL et al., 1978).

The damage caused by overexposure to fluorine is cumulative: it means that the fluorine remains in the bones, reaching concentrations too much high. The store of fluorine in the bones has two consequences: it increases the bone density, but it increases also the rigidity. The more rigid is the bone, the less resistant the structure is, it results less resistant to pressure because it is less elastic (Fig. 1). Between the side effects, there are also severe mental changes and systemic abnormalities (enzymatic and mineral deficiencies, endocrine and immune disorders, increased risk of fractures).



**Fig. 1 Skeletal fluorosis**  
(Source: <http://flipper.diff.org/app/items/4063>)

## FLUORIDE IN WATER

The natural fluoride content of water in different areas varies according to the source of the water (surface or underground), the geological formation of the area, the amount of rainfall, and the quantity of water lost by evaporation. Most untreated wells throughout the United States ordinarily contain less than 0.5 ppm of fluoride. Springs in New England have some of the lowest fluoride levels in the country ranging from 0.02 to 0.1 ppm. Generally, the fluoride content of wells depends on the rock strata as well as the depth of the well (GEORGEL et al., 1978).

The soil also receives fluoride via phosphorous fertilizers. The fluoride problem in the Slovak Republic deals with: fluorides in biological exposition tests during a professional exhibition at the aluminum production plant (RASU-

LOV, 2017) in the soils (KOBZA 2001, 20014, KONTRIŠOVÁ, 2008) in water, air and foodstuffs (SCHWARZ, 1998, SCHWARZ ET al., 2008, HYBSKÁ and SAMEŠOVÁ, 2015).

It is estimated that more than 200 million people worldwide rely on drinking water with fluoride concentrations that exceed the present WHO guideline of 1.5 mg/L (WHO 2004). In Mexico, it has been estimated that about more than 5 million people are affected by fluoride in groundwater (AYOUB and GUPTA 2006 and references therein). Dangerous levels of fluoride that are increasingly found in groundwater in south and south-eastern Asia are of growing concern, along with infectious or other toxic substances (WHO 2000). A detailed description on the concentration of fluoride in groundwater and its sources in various regions of the world based on literature are given in Table 3 (WEINSTEIN and DAVIDSON 2004).

**Tab. 3 Fluoride levels reported in different countries (Source: VITHANAGE and BHATTACHARYA, 2015)**

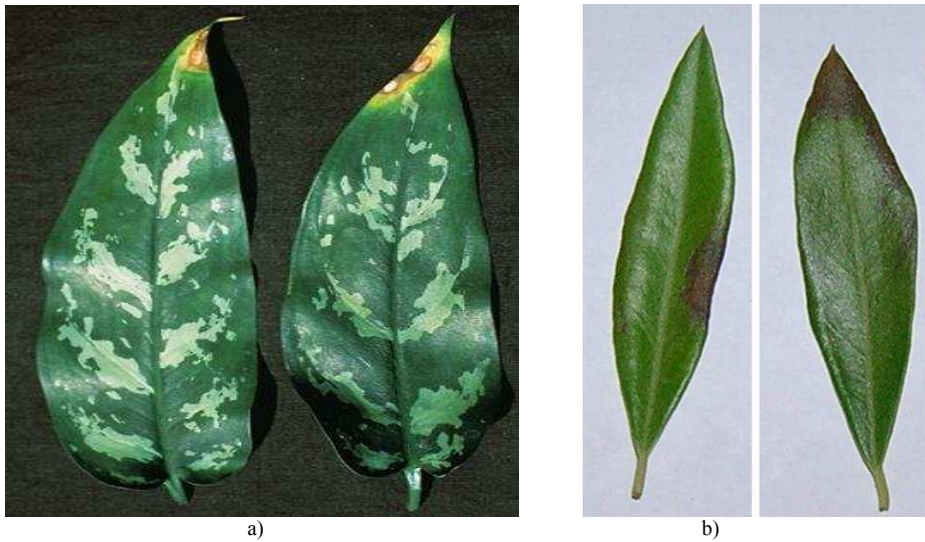
Country	Location	Water source	Fluoride concentration (mg/L)	References
Ghana	Upper regions	Shallow and deep groundwater	0.11–4.6	APAMBIRE et al. (1997)
	Nathenje and Lilongwe	Shallow and deep groundwater	0.5–7.02	MSONDA et al. (2007)
Pakistan	Naranji	Shallow groundwater	1.08–1.38	TAHIR SHAH and DANISHWAR (2003)
	Faisalabad	Groundwater	0.38–1.15	KAUSAR et al. (2003)
	Kalalanwala	Shallow groundwater	2.47–21.1	FAROOQI et al. (2007b)
	Lahore	Shallow and deep groundwater	ND–8.46	NAEEM et al. (2007)
	Sialkot	Shallow groundwater	0.41–0.99	ULLAH et al. (2009)
Canada	Gaspe, Quebec	Shallow and deep groundwater	0.05–10.9	BOYLE and CHAGNON (1995)
India	Nalgonda	Shallow groundwater	0.1–8.8	BRINDHA et al. (2011)
	Karbi Anglong, Assam	Groundwater	0.4–20.6	CHAKRABORTI et al. (2000)
	Bihar	Shallow groundwater	0.1–2.5	RAY et al. (2000)
	Delhi	Groundwater	0.2–32.5	RAJU et al. (2009)
	Gujarat	Groundwater	0.1–40	RAJU et al. (2009)
	Bellary, Karnataka	Groundwater and surface water	0.33–7.8	WODEYAR and SREENIVASAN (1996)
	Karnataka	Shallow groundwater	1–7.4	LATHA et al. (1999)
	Palghat, Kerala	Shallow, intermediate and deep groundwater	0.2–5.75	SHAJI et al. (2007)
	Chandidongri, Madhya Pradesh	Shallow groundwater	1.5–4.0	CHATTERJEE and MOHABEY (1998)
	Shivpuri, Madhya Pradesh	Groundwater	0.2–6.4	AYOUB and GUPTA (2006)
India	Orissa	Groundwater	0.1–10.1	KUNDU et al. (2001)
	Churu/Dungarpur, Rajasthan	Groundwater	0.1–14	MURALIDHARAN et al. (2002), CHOUBISA (2001)
	Kacnheepurum, Tamil Nadu	Shallow-deep groundwater	1–3.24	DAR et al. (2011)
	Cambay, North Gujarat	Deep groundwater	0–10	GUPTA et al. (2005)
Sri Lanka	Dry Zone	Shallow–deep groundwater	0.02–5.30	CHANDRAJITH et al. (2011)
	Udawalawe	Shallow groundwater	0.09–5.9	VAN DER HOEK et al. (2003)
Manitoba	Lake Saint Martin	Groundwater	0–15.1	DESBARATS (2009)
	Mayo Tsanaga	Shallow groundwater	0.19–15.2	FANTONG et al. (2010)
Cameroon	Hidhran and Alburayhi Basin	Groundwater	1.08–10	AL-AMRY (2009)
Yemen		Shallow-deep groundwater	0–204	AYENEW et al. (2008)
Ethiopia	Posht-e-Kooh-e-Dashtestan	Shallow groundwater	0.7–6.6	BATTALEB-LOOIE and MOORE (2010)
Iran	Maku area	Groundwater	0.46–5.96	MOGHADDAM and FIJANI (2008b)
		Thermal groundwater	0–40.8	CHAE et al. (2007)
South Korea	Gimcheon	Deep groundwater	0.04–2.15	KIM et al. (2011)
	Yung–Chen Basin	Shallow-deep groundwater	0–3.3	CURRELL et al. (2011)
China	Zhuiger Basin, Kuitun area	Groundwater	0–21.5	WANG et al. (1997)
	Taiyuan Basin	Groundwater	0.4–3.32	GUO et al. (2007)
	Taiyuan Basin	Shallow groundwater	0.4–2.4 0.51–33.0	LI et al. (2011) ORUC (2008)
Turkey	Muenster Region	Groundwater	0.01–8.8	QUESTE et al. (2001)
Germany	San Luis Potosi Basin	Groundwater	0–3.7	CARRILLO-RIVERA et al. (2002)
Mexico	Hermosillo city, Sonara	Shallow groundwater	0–7.59	VALENZUELA-VÁSQUEZ et al. (2006)
Slovakia	Žiar nad Hronom	Groundwater	0.4–1.3	SCHWARZ, 1998, 2008; KONTRIŠOVÁ, 2008; KOBZA, 2014; RASULOV 2017
	Prievidza	Groundwater	0.01–0.24	UNPUBLISHED YELDS OF AUTHOR

## FLUORIDE IN SOIL AND PLANTS

Since much of our food is derived from vegetation growing in contaminated areas, fluorides in soil can also be an important source of intake. The range of total fluoride in “normal” soils is between 100 and 300 ppm with higher levels at increasing depth; but sampling in the “high-fluoride” regions of Idaho and Tennessee has revealed concentrations up to 8,300 ppm. One of the highest fluoride levels in soil, 184,000 ppm, was recorded in the wastes from a fluor spar mine in England. The fallout of particulate fluoride from

the air and absorption of gaseous fluoride in rain and snow accounts for considerable accumulation in soil (ARNESEN et al., 1995).

Once fluoride enters in soil can be a source of F for plants as F can be taken up by the roots (ARNESEN et al., 1998) it is well described by VENKATESWARLU et al. (1964). Regarding their study more than 90% of the F absorbed by roots of *Hordeum vulgare* (Fig. 2a) was desorbed in water, indicating that most of it was retained in the apoplast. Similar fluoride necrosis has been described by exposure to 100 mM NaF in irrigation water on olive trees (ZOUARI, ET AL., 2014).



**Fig. 2 Necrosis from fluoride toxicity a) on leaf of *Hordeum vulgare*; b) marginal and apical leaf necrosis in olive trees**

As well ARNESEN et al., (1998) noted that concentration of F in roots are found to be higher than in leaves confirming the significance of F in soil influence for plants. However, there are many characteristics could have influence such as pH and existing metals as well as plant species. It is well described by TAKMAZ-NISANCIOGLU and DAVISON, (1988) that F uptake in plants increased in the presence of Al and they claimed that positively charged  $AlF_x$ -complexes are more easily taken up by the roots than free F due to anion exclusion by the negatively charged cell walls. Examples of fluorine-sensitive plants are given in Tab. 4.

In addition to fluorine-sensitive plants, there are also those that act as specific fluorine scavengers from the soil depending on the geological substrate, e.g. tobacco or teaspoon. Other effects of fluoride on wildlife have focused on impacts on the structural integrity of teeth and bones. Moreover, effects include lowered milk production and detrimental effects on the reproductive capacity of animals (KUMAR, 2015). However, many investigations estimated that animals living and grazing nearby aluminium smelter has been affected by fluoride.

**Tab. 4 Plants sensitive to fluoride**

Common Name	Scientific Name	Notes
Apricot	<i>Prunus armeniaca</i>	Some cultivars are intermediate insensitivity.
Box Elder	<i>Acer negundo</i>	
Blueberry	<i>Vaccinium corymbosum</i>	
Sweet corn	<i>Zea mays</i>	
Douglas-fir	<i>Pseudotsuga menziesii</i>	
Gladiolus	<i>Gladiolus</i> sp.	Bract and leaf injury.
Grape	<i>Vitis vinifera</i>	<i>V. labrusca</i> is intermediate.
Oregon Grape	<i>Mahonia aquifolium</i>	
Western Larch	<i>Larix occidentalis</i>	
Peach	<i>Prunus persica</i>	Soft suture or red suture disease of the fruit.
Pine	<i>Pinus</i> sp.	Eastern white pine, lodgepole, scotch, Mugo, ponderosa
Plum	<i>Prunus domestica</i>	Flowering plums are resistant.
Blue Spruce	<i>Pice pungens</i>	
Tulip	<i>Tulipa</i> sp.	
Corn plant	<i>Dracaena</i> sp.	Most species and cultivars.
Yucca	<i>Yucca</i> sp.	
Spider plant	<i>Chlorophytum comosum</i>	
Tahitian Bridal Veil	<i>Gibasis pellucida</i>	
Lily	<i>Lilium</i> spp.	
* Plant are considered sensitive when injury has been observed on most of the species and when leaf analysis revealed a fluoride content less than 50 ppm.		

## CONCLUSION

Although fluorine is not a typical essential element, its deficiency causes tooth decay, which is why it is added to toothpaste and even in some places to drinking water. A much more significant problem arises with excess fluoride in the environment where, through the magnification in the various environmental component (air, water, soil) via liquid and solid rainfalls, fluorine passes through the soil into plants and animals and becomes a constituent of the food chain. In our article, we wanted to point out the fluorine cycle in nature and the adverse effects created by anthropogenic activity, especially industrial, and the emergence of diseases due to increased fluorine exposure (fluorosis, osteoporosis, etc.). For these reasons, it is important to perform regular monitoring of both components of the environment, but also to carry out biological monitoring of the fluorine content.

## REFERENCES

- AL-AMRY, A.S., 2009. Hydrogeochemistry and origin of fluoride in groundwater of Hidhran and Alburayhi Basin, northwest Taiz City, Yemen. *Delta J Sci* 33:10–20
- AMANLOU, M., HOSSEINPOUR, M., AZIZIAN, H., 2010. Determination of Fluoride in the Bottled Drinking Waters in Iran. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*. 9 (1), p. 37–42.
- APAMBIRE, W.B., BOYLE, D.R., MICHEL, F.A., 1997a. Geochemistry, genesis, and health implications of fluoriferous groundwater in the upper regions of Ghana. *Environ Geol* 33:13–24
- ARFLOT, O., 1981. *Fluorine and Fluoride in Humans, Animals and Plants*. Landbruksforlaget, Oslo, 1981, p. 198.
- ARNESEN, A.K.M., ABRAHAMSEN, G., SANDVIK, G., KROGSTAD, T., 1995. Aluminium-smelters and fluoride pollution of soil and soil solution in Norway. *Science of the Total Environment*. p. 163, 39–53. doi:10.1016/0048-9697(95)04479-K
- ARNESEN, A.K.M., KROGSTAD, T., 1998. Sorption and desorption of fluoride in soil polluted from the aluminium smelter at Ardal in Western Norway. *Water, Air, and Soil Pollution*. 103, p. 357–373. doi:10.1023/A:1004900415952
- AYENEW, T., DEMLIE, M., WOHNLICH, S., 2008. Hydrogeological framework and occurrence of groundwater in the Ethiopian aquifers. *J Afr Earth Sci* 52:97–113
- AYOGB, S., GUPTA, A. K. 2006. Fluoride in drinking water: a review on the status and stress effects. *Crit Rev Environ Sci Technol* 36:433–487

- BATTALEB-LOOIE, S., MOORE, F., 2010. A study of fluoride groundwater occurrence in Posht-e-Kooh-e-Dashtestan, South of Iran. *World Appl Sci J* 8:1317–1321
- BOYLE, D.R., CHAGNON, M., 1995. An incidence of skeletal fluorosis associated with groundwaters of the maritime carboniferous basin, Gaspé region, Quebec, Canada. *Environ Geochem Health* 17:5–12
- BRINDHA, K., RAJESH, R., MURUGAN, R., ELANGO, L., 2011. Fluoride contamination in groundwater in parts of Nalgonda District, Andhra Pradesh, India. *Environ Monit Assess* 172:481–492
- CARRILLO-RIVERA, J.J., CARDONA, A., EDMUNDS, W.M., 2002. Use of abstraction regime and knowledge of hydrogeological conditions to control high-fluoride concentration in abstracted groundwater: San Luis Potosí basin, Mexico. *J Hydrol* 261:24–47
- CHAKRABORTI, D., CHANDA, C.R., SAMANTA, G., CHOWDHURY, U.K., MUKHERJEE, S.C., PAL, A.B., SHARMA B., MAHANTA, K.J., AHMED, H.A., SING, B., 2000. Fluorosis in Assam India. *Curr Sci* 78:1421–1423
- CHANDRAJITH, R., DISSANAYAKE, C.B., ARIYARATHNA, T., HERATH, H., PADMASIRI, J.P., 2011. Dose-dependent Na and Ca in fluoride-rich drinking water. Another major cause of chronic renal failure in tropical arid regions. *Science of the total environment* 409 (4), 671–675
- CHATTERJEE, M.K., MOHABEY, N.K., 1998. Potential fluorosis problems around Chandidongri, Madhya Pradesh, India. *Environ Geochem Health* 20:1–4
- CHOUBISA, S.L., 2001. Endemic fluorosis in Southern Rajasthan, India. *Fluoride* 34:61–70
- DAR, M.A., SANKAR, K., DARIMRAN, A., 2011. Fluorine contamination in groundwater: a major challenge. *Environ Monit Assess* 173:955–968
- DESBARATS, A., 2009. On elevated fluoride and boron concentrations in groundwaters associated with the Lake Saint-Martin impact structure, Manitoba. *Appl Geochem* 24:915–927
- FANTONG, W., SATAKE, H., AYONGHE, S., SUH, E., ADELANA, S., FANTONG, E., BANSEKA, H., GWANFOGBE, C., WOINCHAM, L., UEHARA, Y., ZHANG, J., 2010. Geochemical provenance and spatial distribution of fluoride in groundwater of Mayo Tsanaga River Basin, Far North Region, Cameroon: implications for incidence of fluorosis and optimal consumption dose. *Environ Geochem Health* 32:147–163
- FAROOQI, A., MASUDA, H., KUSAKABE, M., NASEEM, M., FIRDOUS, N., 2007b. Distribution of highly arsenic and fluoride contaminated groundwater from east Punjab, Pakistan, and the controlling role of anthropogenic pollutants in the natural hydrological cycle. *Geochem J* 41:213–234
- FEKRI, M., KASMAEI, L. S., 2013. Fluoride pollution in soils and waters of Koohbanan region, south-eastern Iran. p. 157–161. doi:10.1007/s12517-011-0336-1
- GEORGEL, W., 1978. *FLUORIDATION: The great dilemma*. Coronado Pr; 1st edition. ISBN 0-87291--097--0. Dostupné na: [http://www.whale.to/b/Waldbott\\_DILEMMA\\_ocr.pdf](http://www.whale.to/b/Waldbott_DILEMMA_ocr.pdf)
- GUO, Q., WANG, Y., MA, T., MA, R., 2007. Geochemical processes controlling the elevated fluoride concentrations in groundwaters of the Taiyuan Basin, Northern China. *J Geochem Explor* 93:1–12
- GUPTA, M.K., SINGH, V., RAJWANSHI, P., AGARWAL, M., RAI, K., SRIVASTAVA, S., SHRIVASTAV, R., DASS, S., 1999. Groundwater quality assessment of Tehsil Kheragarh, Agra (India) with special reference to fluoride. *Environ Monit*
- GUPTA, S.K., DESHPANDE, R.D., AGARWAL, M., RAVAL, B.R., 2005. Origin of high fluoride in groundwater in the North Gujarat-Cambay region, India. *Hydrogeol J* 13:596–605
- HYBSKÁ, H., SAMEŠOVÁ, D., 2015. *Ecotoxicology*. Technická univerzita vo Zvolene. 164 s. ISBN 978-80-228-2750-8
- JACOBSON, J.S., HILL, A.C. 1970. *Recognition of Air Pollution Injury To Vegetation: A Pictorial Atlas*. The Air Pollution Control Association, Pittsburgh, Pennsylvania. Information Report No.1
- KAUSAR, R., AHMAD, S., REHMAN, K.L., AHMAD, R., 2003. Fluoride Status of underground water of Faisalabad city area. *Int J Agric Biol* 5:536–53
- KIM, Y., KIM, J.-Y., KIM, K., 2011. Geochemical characteristics of fluoride in groundwater of Gimcheon, Korea: lithogenic and agricultural origins. *Environ Earth Sci* 63:1139–1148
- KOBZA, J. 2001. Soil monitoring system in Slovakia – principles, methods and results. *Ekológia* (Bratislava), Vol. 20, Supplement 2/2001, p. 115-121
- KOBZA a kol., 2014. Monitoring pôd SR. *Súčasný stav a vývoj monitorovaných vlastností pôd ako podklad k ich ochrane a ďalšiemu využívaniu*. NPPC - VÚPOP Bratislava, 251 s.
- KONTRIŠOVÁ, O., KONTRIŠ, J., 2002. *Monitorovanie a hodnotenie výskytu fluóru v regióne Žiar nad Hronom*. Monitorovanie a hodnotenie stavu životného prostredia IV: zborník referátov. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 2002, 223-224.



- KUMAR, B., 2015. *Fluoride in Agricultral Soil: A Review on its Sources and Toxicity to Plants*. 5, p. 29–37.
- KUNDU, N., PANIGRAHI, M.K., TRIPATHY, S., MUNSHI, S., POWELL, M.A., HART, B.R., 2001. Geochemical appraisal of fluoride contamination of groundwater in the Nayagarh district of Orissa, India. *Environ Geol* 41:451–460
- LATHA, S.S., AMBIKA, S.R., PRASAD, S.J., 1999. Fluoride contamination status of groundwater in Karnataka. *Curr Sci* 76:730–734
- LI, X., HOU, X., ZHOU, Z., LIU, L., 2011. Geochemical provenance and spatial distribution of fluoride in groundwater of Taiyuan basin, China. *Environ Earth Sci* 62:1635–1642
- MISRA, A.K., MISHRA, A., PREMRA, J., 2006. Escalation of groundwater fluoride in the Ganga alluvial plain of India. *Fluoride* 39:35–38
- MOGHADDAM, A.A., FIJANI, E., 2008b. Distribution of fluoride in groundwater of Maku area, northwest of Iran. *Environ Geol* 56:281–28
- MSONDA, K.W.M., MASAMBA, W.R.L., FABIANO, E., 2007. A study of fluoride groundwater occurrence in Nathenje, Lilongwe, Malawi. *Phys Chem Earth Parts A/B/C* 32:1178–1184
- MURALIDHARAN, D., NAIR, A.P., MURALIDHARAN, D., SATHYANARAYANA, U., 2002. Fluoride in shallow aquifers in Rajgarh Tehsil of Churu District, Rajasthan: an arid environment. *Curr Sci* 83:699–702
- MCQUAKER, N.R., M. GURNEY., 1977. Determination of total fluorine in soil and vegetation using an alkali fusionselective ion-electrode technique. *Anal. Chem.*, 49, 53-46.
- NAEEM, M., KHAN, K., REHMAN, S., IQBAL, J., 2007. Environmental assessment of ground water quality of Lahore Area, Punjab, Pakistan. *J Appl Sci* 7:41–46
- NASEEM, S., RAFIUE, T., BASHIR, E., BHANGER, M.I., LAGHARI, A., USMANI, T.H., 2010. Lithological influences on occurrence of high-fluoride groundwater in Nagar Parkar area, Thar Desert, Pakistan. *Chemosphere* 78:1313–1321
- ORUC, N., 2008. Occurrence and problems of high fluoride waters in Turkey: an overview. *Environ Geochem Health* 30:315–323
- QUESTE, A., LACOMBE, M., HELLMEIER, W., HILLERMANN, F., BORTULUSSI, B., KAUP, M., OTT, K., MATHYS, W., 2001. High concentrations of fluoride and boron in drinking water wells in the muenster region-results of a preliminary investigation. *Int J Hyg Environ Heal* 203:221–224
- RASULOV, O., 2017. Analýza environmentálnych rizík výroby hliníka. Dizertačná práca. Technická univerzita vo Zvolene, 2017.
- RAY, D., RAVINDAR RAO, R., BHOI, A.V., BISWAS, A.K., GANGULY, A.K., SANYAL, P.B., 2000. Physico-chemical quality of drinking water in Rohtas district of Bihar. *Environ Monit Assess* 61:387–398
- SCHWARZ, M., 1998. Sledovanie obsahu fluóru v požívatinách v oblasti Žiaru nad Hronom v rokoch 1986-1997 In Bulletin potravinárskeho výskumu = *Bulletin of Food Research*. ISSN 1336-8672. - Roč. 37, č., s. 53-64.
- SCHWARZ, M., LALÍK, V., FARBIAKOVÁ, K., VANEK, M., 2008. *Fluorides in rain water in polluted area*. In Zem v pasci? 2008: analýza zložiek životného prostredia: 2. ročník medzinárodnej vedeckej konferencie: 28.–30.4. 2008 Hotel Sitno, Vyhne, Slovenská republika = Earth in a trap / ed. Tatiana Bubeníková. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene. ISBN 978-80-228-1848-3. S. 559-564
- SHAJI, E., BINDU, V.E., THAMBI, D.S., 2007. High fluoride in groundwater of Palghat district, Kerala. *Curr Sci* 92:240–245
- TAHIR SHAH M, DANISHWAR S., 2003. Potential fluoride contamination in the drinking water of Naranji Area, Northwest Frontier Province, Pakistan. *Environ Geochem Health* 25:475–481
- TAKMAZ-NISANCIOGLU, S., DAVISON A. W., 1988. Effects of aluminium on fluoride uptake by plants. *New Phytologist*. 109, p. 149–155. doi:10.1111/j.1469-8137.1988.tb03702.x
- ULLAH R, MALIK R.N, QADIR A., 2009. Assessment of groundwater contamination in an industrial city, Sialkot, Pakistan. *Afr J Environ Sci Technol* 3:429–446
- VITHANAGE, M., BHATTACHARYA, P., 2015. Fluoride in the environment: sources, distribution and defluoridation. *Environmental Chemistry Letters*. 2015. p. 131–147. DOI 10.1007/s10311-015-0496-4.
- VALENZUELA-VA 'SQUEZ L, RAMI 'REZ-HERNA 'NDEZ J, REYES-LO 'PEZ J, SOLURIBE A, LA 'ZARO-MANCILLA O., 2006. The origin of fluoride in groundwater supply to Hermosillo City, Sonora, Mexico. *Environ Geol* 51:17–27
- VAN DER HOEK W, EKANAYAKE L, RAJASOORIYAR L, KARUNARATNE R., 2003. Source of drinking water and other risk factors for dental fluorosis in Sri Lanka. *Int J Environ Health Res* 13:285–293
- VENKATESWARLU, P., ARMSTRONG, W. D., SINGER L., 1964. Absorption of fluoride and chlo-

- ride by barley roots. *Plant physiology*. p. 255–261. doi:10.1104/PP.40.2.255
- WANG G.Q, HUANG Y.Z, XIAO B.Y, QIAN X.C, YAO H, H.U Y, GU Y.L, ZHANG C, LIU Kt., 1997. Toxicity from water containing arsenic and fluoride in Xinjiang. *Fluoride* 30:81–84
- WEINSTEIN L.H., DAVISON, A., 2004. *Fluoride in the environment. Effects on plants and animals*. CABI Publisher, Cambridge. ISBN 0 85199 683 3. 306 p.
- WEINSTEIN, L.H., DAVISON, A.W., 2003. Native plant species suiTab. as bioindicators and biomonitors for airborne fluoride. *Environmental Pollution* 125, p. 3–11. doi:10.1016/S0269-7491(03)00090-3
- WHO (2002) *Fluorides, environmental health criteria number*. World Health Organization, Geneva
- WHO (2004) *Guidelines for drinking-water quality. Recommendations*, vol 1. World Health Organization, Geneva
- WODEYAR B.K, SREENIVASAN G., 1996. The occurrence and movement of ground water Bellary District, Karnataka: a preliminary study. *Curr Sci* 70:71–74.
- ZOUARI, M., BEN AHMED C, FOURATI R., DELMAIL D., BEN ROUINA B., LABROUSSE P., BEN ABDALLAH F.: Soil fluoride spiking effects on olive trees (*Olea europaea* L. cv. Chemlali). *Ecotoxicol Environ Saf*. 108 (2014), pp. 78-83

## SÚHRN

Táto práca predstavuje prehľad distribúcie fluóru a jeho zlúčenín v životnom prostredí a ich vplyv na biologické systémy vo všeobecnosti. Zlúčeniny fluóru patria k najrozšírenejším látkam znečisťujúcim životné prostredie. Fluór je chemicky vysoko aktívny nekovový prvok a jeho anión patrí medzi najreaktívnejšie, ľahko sa môže hromadiť v rastlinách, kostiach zvierat a ľudí. Viac ako 200 miliónov ľudí z 25 krajín sveta trpí fluorózou, pričom nahromadený fluór odčerpáva vápnik z kostí a vyvoláva osteoporózu.

Aj keď fluór nepovažujeme za typický esenciálny prvok, jeho nedostatok spôsobuje karenciu zubného kazu, preto sa pridáva aj do zubných pást a dokonca na niektorých miestach aj do pitnej vody. Omnoho významnejší problém vzniká pri nadbytku fluóru v životnom prostredí, kde magnifikáciou v jednotlivých zložkách prostredia (vzduch, voda, pôda) prechádza fluór cez zrážky kvapalné aj tuhé cez pôdu do rastlín a živočíchov a stáva sa zložkou potravinového reťazca. Na príklade kolobehu fluóru v prírode poukazujeme

na nepriaznivé následky vytvorené antropogénnou činnosťou, predovšetkým priemyselnou a vznik ochorení v dôsledku zvýšenej expozície fluóru (fluoróza, osteoporóza atď.). Článok sa zaoberá aj ďalšími faktormi ovplyvňujúcimi účinkom zlúčenín fluóru, ako sú cesty vstupu do organizmu a podáva prehľad o výskyte fluóru vo vode a pôde. Z vyššie uvedených dôvodov je dôležité vykonávať pravidelný monitoring nielen zložiek životného prostredia, ale aj biologický monitoring exponovaných organizmov.

**Acta Facultatis Ecologiae, Volume 36, 2017 – 1**

Vydanie I. máj 2018 – Vydala Technická univerzita vo Zvolene, T. G. Masaryka 2117/24, 960 53 Zvolen, IČO 00397440 – Počet strán 49 – 4,27 AH, 4,35 VH – Náklad 170 výtlačkov – Tlač a grafická úprava Vydavateľstvo TU vo Zvolene – Vydanie publikácie schválené v Edičnej rade TU dňa 20. 3. 2017, číslo EP 84/2017 – Evidenčné číslo MK SR 3859/09 – Periodikum s periodicitou dvakrát ročne – Za vedeckú úroveň tejto publikácie zodpovedajú autori a recenzenti – Rukopis neprešiel jazykovou úpravou.

ISSN 1336-300X