

## **Testování vzorků stavebních recyklátů odebraných v rámci Doškolovacího semináře Manažerů vzorkování odpadů dne 13. 11. 2018 na recyklační ploše společnosti Chládek & Tintěra Havlíčkův Brod, a.s.**

### **Úvod**

Společnost Forsapi, s.r.o. společně se společností UNIVERZA-SoP, s.r.o. zajišťují vzdělávání pracovníků laboratoří a konzultačních společností zabývajících se odběrem a vyhodnocením zkoušek vzorků odpadů. Jednotlivé vzdělávací semináře jsou věnovány vzorkování a zkoušení vybraných druhů odpadů. V průběhu seminářů jsou testovány rozličné postupy vzorkování odpadů a v návaznosti na ně i praxe laboratoří s cílem postupné optimalizace a sjednocování metodiky (postupů) odběru vzorků a laboratorních prací tak, aby se zvyšovala spolehlivost informací o vlastnostech odpadů pro konečné uživatele.

Ve spolupráci se společností Chládek a Tintěra Havlíčkův Brod, a.s. byl dne 13. 11. 2018 uspořádán doškolovací seminář zaměřený na problematiku nakládání se znovuzískanou asfaltovou směsí a se stavebními recykláty.

Hlavním cílem semináře bylo seznámit účastníky s připravovanou vyhláškou Ministerstva životního prostředí ČR, kterou se stanoví kritéria, při jejichž splnění je znovuzískaná asfaltová směs vedlejším produktem nebo přestává být odpadem, a kritéria, při jejichž splnění asfaltová směs vyrobená z odpadní znovuzískané asfaltové směsi přestává být odpadem, dále s normou ČSN EN 13108-8 Asfaltové směsi – Specifikace pro materiály – Část 8: R-materiál a s vzájemnou provázaností obou předpisů. Kromě uvedeného tématu byl seminář zaměřen na problematiku nakládání se stavebními odpady a recykláty ze staveb, včetně seznámení s Metodickým pokynem odboru odpadů MŽP pro řízení vzniku stavebních a demoličních odpadů a se zkušenostmi stavebních společností s využíváním recyklovaných stavebních materiálů, včetně asfaltů a vytěžených zemin.

V rámci teoretické části semináře se uskutečnily přednáška Mgr. Štěpána Jakla týkající se připravované vyhlášky pro nakládání se znovuzískanou asfaltovou směsí, přednáška Ing. Zdeňka Veverky věnovaná rizikům při nakládání s recykláty ze silnic a dále obsahu technické normy ČSN EN 13108-8 Asfaltové směsi – Specifikace pro materiály – Část 8: R-materiál. V další části byly přednášky zaměřeny na problematiku využití stavebních recyklátů – přednáška Mgr. Vojtěcha Pilnáčka (Metodický pokyn pro řízení vzniku stavebních a demoličních odpadů) a přednášky Ing. Zdeňka Fixy a Miroslava Hlávky představující praktické zkušenosti s možnostmi využití stavebních recyklátů a s překážkami, které uplatnění stavebních recyklátů v praxi omezují.

K oběma základním tématům proběhla široká diskuze.

Jedním z cílů praktické části doškolovacího semináře bylo praktického procvičování účastníků ve vzorkování. Praktický trénink se uskutečnil v provozovně společnosti Chládek a Tintěra Havlíčkův Brod a.s. – Středisko recyklace.

Účast na praktickém testování laboratoří přijalo 6 laboratoří, které poskytují akreditované zkoušky uvedených ukazatelů. Velice těmto laboratořím děkujeme za jejich spolupráci a zejména za jejich velmi vstřícný přístup.

## Cíle srovnávacího praktického testování

Srovnávací praktické zkoušení stavebních recyklátů sledovalo následující cíl:

- Testování kvality terénní homogenizace stavebních recyklátů se silně heterogenním rozložením zbytků dehtovitých izolačních materiálů – cihelný recyklát frakce 0 – 10 mm.

## Postup praktického testování

### Vzorkovaný soubor

Pro účely testování laboratoří vybral spolupořadatel (společnost Chládek a Tintěra Havlíčkův Brod, a.s.) následující vzorkovaný objekt:

- **Deponie cihelného recyklátu 010 (podsítné) o přibližném objemu 1500 – 2000 m<sup>3</sup>.**



Obrázek 1: Na pozadí účastníků semináře vzorkovaná deponie cihelného recyklátu

### Odběr vzorku z deponie cihelného recyklátu

Vzorek pro ověření těsnosti shody výsledků zkoušek zjišťujících přítomnost polycyklických aromatických uhlovodíků zúčastněnými laboratořemi byl připraven následujícím postupem:

- Každý z 10 účastníků (vzorkařů) odebral pochůzkou po vzorkovaném objektu 10 l kbelík materiálu. Každý dílčí vzorek byl odebrán vzorkovací lopatkou z jiného bodu odběru a odběry dílčích vzorků pokračovaly, dokud nebyl kbelík naplněn.
- Odebraný materiál tvořený 10 kbelíky byl umístěn do stavební vaničky, kde byl mnohonásobným promícháváním a prosíváním homogenizován.
- Homogenizovaný terénní vzorek byl postupnými náběry naběračkou plněn do 12 vzorkovnic (o objemu 2 l). Vzorkovnice byly plněny postupně – po naplnění všech vzorkovnic 1 náběrem (objem náběru byl cca 50 ml) byl zbylý obsah stavební vany opětovně promíchán a následoval druhý náběr naběračkou do všech vzorkovnic. Tento postup se opakoval do naplnění celého objemu vzorkovnic.
- Polovina vzorkovnic byla označena názvem **VZOREK B**, druhá polovina **VZOREK C**.
- Zástupce každé zúčastněné laboratoře obdržel dvojici vzorkovnic – **VZOREK B** a **VZOREK C**.



*Obrázek 2: Příprava terénního vzorku*



*Obrázek 3: Terénní úprava vzorku*

Zástupci zúčastněných laboratoří si připravené vzorky vyzvedli a doručili je do svých laboratoří.

### **Laboratorní analýzy**

Testování se účastnilo 6 zkušebních laboratoří akreditovaných ČIA. V tabulce 1 je uveden přehled zúčastněných laboratoří. Laboratoře jsou v tabulce seřazeny v abecedním pořadí.



Tabulka 1: Přehled zúčastněných laboratoří (seřazených abecedně)

Název laboratoře	Adresa laboratoře
ALS Czech Republic s.r.o.	Na Harfě 336/9, 190 00 Praha 9
Aquatest a.s.	Geologická 4, 152 00 Praha 5
Bioanalytika CZ s.r.o.	Píšťovy 820, 537 01 Chrudim
Laboratoř Morava s.r.o.	Oderská 456, 74213 Studénka,
Orlická laboratoř, s.r.o.	Lhotská 219, 560 13 Česká Třebová
Zdravotní ústav se sídlem v Ostravě	Partyzánské náměstí č.7, 702 00 Ostrava

Každá z laboratoří stanovovala vybrané polycyklické aromatické uhlovodíky v rozsahu požadavků Vyhlášky č.294/2005 Sb., o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady, dle přílohy č.10.

V tabulce 2 jsou uvedeny hodnoty rozšířené nejistoty stanovení jednotlivých polycyklických aromatických uhlovodíků danou laboratoří. Laboratoře jsou v tabulkách označeny čísly v náhodném pořadí. Ve všech následujících tabulkách má konkrétní laboratoř stejné označení.

Tabulka 2: Přehled rozšířených nejistot stanovení zúčastněných laboratoří

ukazatel	nejistoty stanovení						
	označení jednotka	1	2	3	4	5	6
naftalen	%	30	33	30	21	25	40
fenantren	%	30	26	30	21	25	30
antracen	%	30	42	30	21	25	30
fluoranten	%	30	22	30	21	25	30
pyren	%	30	21	30	21	25	30
benzo(a)antracen	%	30	30	30	21	25	30
chrysen	%	30	28	30	21	25	20
benzo(b)fluoranten	%	30	32	30	21	25	20
benzo(k)fluoranten	%	30	34	30	21	25	20
benzo(a)pyren	%	30	44	30	21	25	20
benzo(ghi)perylene	%	30	32	30	21	25	20
indeno(1,2,3-cd)pyren	%	30	32	30	21	25	30
Σ 12 PAU	%	30	31,3	30	21	25	26,7

### Úprava a příprava analytického vzorku, analytická zkouška

Přehled postupů jednotlivých laboratoří použitých při úpravě a přípravě analytických vzorků pro analytickou zkoušku je uveden v tabulce 3 společně s uvedením použité analytické metody (technické normy). Informace byly poskytnuty laboratořemi na základě dotazu organizátora.

Tabulka 3: Parametry úpravy a přípravy laboratorních vzorků na zkušební a analytické vzorky, analytická metoda použitá ke zkouškám

Položka	označení	1	2	3	4	5	6
	jednotka						
zkušební vzorek <sup>*)</sup>	g	cca 200	neuveďeno	cca 250	cca 250	cca 200	cca 500
zrnitost analytického vzorku	mm	1 až 2	<0,5	<1	<2	1 až 2	<2
navážka vzorků pro analýzu	g	10	2 - 2,5	1,02 - 1,07	1	1	20
extrakční činidlo		aceton/hexan (1:1)	aceton	aceton/hexan (1:2)	aceton/hexan	dichlormethan/metanol	aceton
množství extrakční směsi	ml	40	neuveďeno	20	neuveďeno	neuveďeno	neuveďeno
doba extrakce	min.	20	60	20	30	neuveďeno	24 hodin
způsob extrakce		ultrazvuk	neuveďeno	ultrazvuk	ultrazvuk	třepačka	neuveďeno
analytická metoda		US EPA 8270, ČSN EN 15527, ISO 18287	ČSN EN 15527 GC/MS	ČSN EN ISO 17993 HPLC	ČSN P CEN/TS 16181 HPLC	ČSN EN ISO 17993 HPLC	DIN ISO 18287 GC/MS

Vysvětlivky: \*) množství vzorku odebraného po homogenizaci laboratorního vzorku k další přípravě analytického vzorku

Z tabulky vyplývá:

- **postupy přípravy zkušební a analytického vzorku, použité analytické metody nemají laboratoře identické,**
- **velikost zkušební vzorku:** po homogenizaci vzorku v laboratoři je k další přípravě analytického vzorku použita 1/5 až 1/2 laboratorního vzorku. Největší množství použila laboratoř 6 (cca 1/2 laboratorního vzorku).
- **úprava zrnitosti analytického vzorku:** nejmenší zrnitost analytického vzorku uvedla laboratoř 2 (analytický vzorek použitý pro extrakci měl velikost zrn <0,5 mm). Nejběžnější rozpětí zrnitosti analytického vzorku se pohybuje mezi 1 až 2 mm (4 z 6 laboratoří).
- **extrakční činidla:** **aceton** – laboratoře 2 a 6, **směs aceton/n-hexan** – laboratoře 1, 3, 4 (poměry ve směsi nejsou identické), **směs dichlormetan/metanol** – laboratoř 5.
- **způsob extrakce:** převládajícím postupem je sonifikace v ultrazvukové lázni (laboratoře 1,3,4), doby extrakce se liší.
- **analytické metody:** laboratoře 1, 2, 6 používají metodu GC/MS, laboratoře 3, 4, 5 metodu HPLC.

### **Výsledky stanovení PAU ve vzorcích cihelného recyklátu 0 – 10 mm – vzorky B a C**

Vzorky VZOREK B a VZOREK C byly připraveny rozdělením homogenizovaného terénního vzorku, proto jsme předpokládali, že obsahy naměřených koncentrací polycyklických aromatických uhlovodíků budou v odebraných vzorcích srovnatelné. Přehled výsledků zkoušek PAU v odebraných vzorcích cihelného recyklátu je uveden v tabulce 4, v tabulce 5 jsou statistické charakteristiky naměřených dat (průměrné koncentrace souboru všech naměřených výsledků, minimální a maximální koncentrace a relativní výběrová směrodatná odchylka).

Tabulka 6 shrnuje průměrné koncentrace a hodnoty odhadu relativní směrodatné odchylky (stanovené z rozpětí dvou měření) duplicitních vzorků v téže laboratoři.

Tabulka 4: Přehled výsledků stanovení PAU v sušině ve vzorcích cihelného recyklátu – VZOREK B a VZOREK C

cihelný recyklát - vzorek B+C													
ukazatel	označení jednotka	1		2		3		4		5		6	
		vzorek B	vzorek C	vzorek B	vzorek C	vzorek B	vzorek C	vzorek B	vzorek C	vzorek B	vzorek C	vzorek B	vzorek C
naftalen	mg/kg suš.	0,294	0,101	0,158	0,263	<0,050	<0,050	0,073	0,053	<1,25	<1,25	0,09	0,06
fenantren	mg/kg suš.	3,55	1,68	2,152	4,685	0,74	1,01	1	1,4	0,752	0,636	2,57	1,78
antracen	mg/kg suš.	1,01	0,444	0,655	1,397	0,21	0,26	0,228	0,357	0,447	0,358	0,66	0,54
fluoranten	mg/kg suš.	4,77	2,47	3,088	7,062	1,15	1,95	1,85	2,61	1,73	1,59	3,57	2,75
pyren	mg/kg suš.	3,76	1,94	2,381	5,387	0,9	1,25	1,49	2,16	1,36	1,37	2,6	2
benzo(a)antracen	mg/kg suš.	2,08	1,08	1,495	3,167	1,13	1,74	0,956	1,42	0,889	0,931	1,28	1,3
chrysen	mg/kg suš.	2,06	1,12	1,47	3,119	0,43	0,59	0,868	1,23	0,911	1,02	1,28	0,06
benzo(b)fluoranten	mg/kg suš.	2,3	1,32	1,204	2,502	0,37	0,64	0,734	1,07	1,21	1,41	1,59	1,63
benzo(k)fluoranten	mg/kg suš.	0,892	0,483	0,663	1,377	0,21	0,36	0,396	0,569	0,422	0,469	0,64	0,61
benzo(a)pyren	mg/kg suš.	1,72	0,919	1,318	2,77	0,44	0,74	0,75	1,15	0,8	0,893	1,1	1,13
benzo(ghi)perylene	mg/kg suš.	1,13	0,666	0,82	1,712	0,32	0,44	0,453	0,715	0,472	0,527	0,61	0,59
indeno(1,2,3-cd)pyren	mg/kg suš.	0,26	0,16	0,724	1,566	0,3	0,34	0,5	0,732	0,472	0,485	0,54	0,8
<b>Σ 12 PAU</b>	<b>mg/kg suš.</b>	<b>23,8</b>	<b>12,4</b>	<b>16,1</b>	<b>35,0</b>	<b>6,2</b>	<b>9,32</b>	<b>9,30</b>	<b>13,5</b>	<b>9,47</b>	<b>9,69</b>	<b>16,5</b>	<b>13,3</b>

Tabulka 5: Statistické charakteristiky souboru výsledků stanovení PAU v sušině – podle tabulky 4

cihelný recyklát - vzorek B+C					
ukazatel	označení jednotka	Průměr	minimum	maximum	RSD %
fenantren	mg/kg suš.	1,83	0,636	4,69	68,0%
antracen	mg/kg suš.	0,548	0,21	1,40	64,0%
fluoranten	mg/kg suš.	2,89	1,15	7,06	56,8%
pyren	mg/kg suš.	2,24	0,9	5,39	56,2%
benzo(a)antracen	mg/kg suš.	1,47	0,889	3,17	43,8%
chrysen	mg/kg suš.	1,28	0,43	3,12	62,2%
benzo(b)fluoranten	mg/kg suš.	1,30	0,37	2,50	48,1%
benzo(k)fluoranten	mg/kg suš.	0,589	0,21	1,38	51,4%
benzo(a)pyren	mg/kg suš.	1,15	0,44	2,77	53,0%
benzo(ghi)perylene	mg/kg suš.	0,715	0,32	1,71	53,3%
indeno(1,2,3-cd)pyren	mg/kg suš.	0,553	0,16	1,57	67,0%
<b>Σ 12 PAU</b>	<b>mg/kg suš.</b>	<b>14,7</b>	<b>6,2</b>	<b>35,0</b>	<b>54,1%</b>

Tabulka 6: Hodnoty průměrné koncentrace a odhadu relativní směrodatné odchylky stanovení PAU v duplicitních vzorcích pro jednotlivé ukazatele a laboratoře

cihelny recyklát - vzorek B+C													
ukazatel	označení	1		2		3		4		5		6	
	jednotka	průměr	RSD	průměr	RSD	průměr	RSD	průměr	RSD	průměr	RSD	průměr	RSD
naftalen	mg/kg suš.	0,198	86,6%	0,211	44,2%	<0,05	-	0,063	28,1%	<1,25	-	0,075	35,4%
fenantren	mg/kg suš.	2,62	63,4%	3,42	65,7%	0,875	27,3%	1,20	29,5%	0,694	14,8%	2,175	32,2%
antracen	mg/kg suš.	0,727	69,0%	1,03	64,1%	0,235	18,9%	0,293	39,1%	0,403	19,6%	0,600	17,7%
fluoranten	mg/kg suš.	3,62	56,3%	5,08	69,4%	1,55	45,7%	2,23	30,2%	1,66	7,5%	3,16	23,0%
pyren	mg/kg suš.	2,85	56,6%	3,88	68,6%	1,08	28,9%	1,83	32,5%	1,37	0,6%	2,30	23,1%
benzo(a)antracen	mg/kg suš.	1,58	56,1%	2,33	63,6%	1,44	37,7%	1,19	34,6%	0,910	4,1%	1,29	1,4%
chrysen	mg/kg suš.	1,59	52,4%	2,29	63,7%	0,510	27,8%	1,05	30,6%	0,966	10,0%	0,670	161,4%
benzo(b)fluoranten	mg/kg suš.	1,81	48,0%	1,85	62,1%	0,505	47,4%	0,902	33,0%	1,31	13,5%	1,61	2,2%
benzo(k)fluoranten	mg/kg suš.	0,688	52,7%	1,02	62,0%	0,285	46,6%	0,483	31,8%	0,446	9,3%	0,625	4,3%
benzo(a)pyren	mg/kg suš.	1,32	53,8%	2,04	63,0%	0,590	45,1%	0,950	37,3%	0,847	9,7%	1,12	2,4%
benzo(ghi)perylene	mg/kg suš.	0,898	45,8%	1,27	62,4%	0,380	28,0%	0,584	39,8%	0,500	9,8%	0,600	3,0%
indeno(1.2.3-cd)pyren	mg/kg suš.	0,210	42,2%	1,15	65,2%	0,320	11,1%	0,616	33,4%	0,479	2,4%	0,670	34,4%
<b>Σ 12 PAU</b>	<b>mg/kg suš.</b>	<b>18,1</b>	<b>56,0%</b>	<b>25,6</b>	<b>65,4%</b>	<b>7,76</b>	<b>35,6%</b>	<b>11,4</b>	<b>32,5%</b>	<b>9,58</b>	<b>2,1%</b>	<b>14,9</b>	<b>19,5%</b>

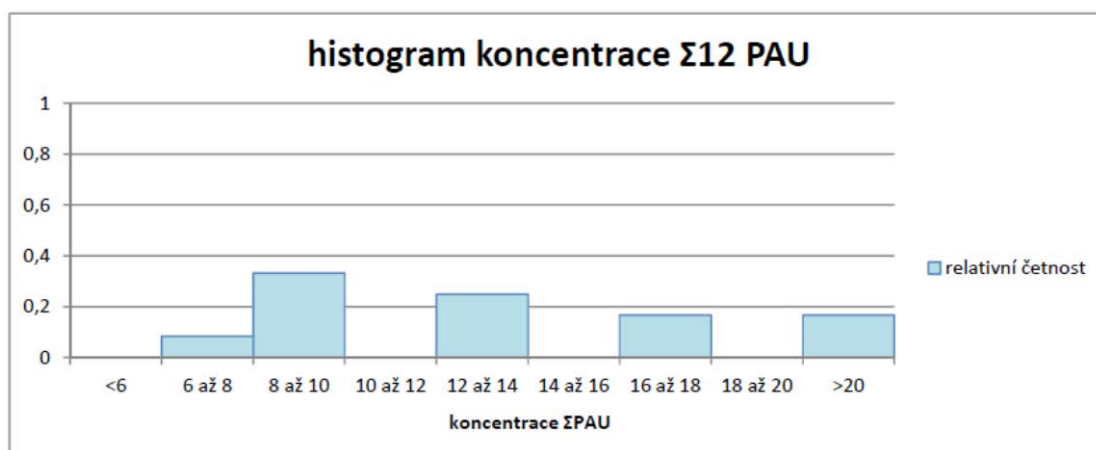
## Vyhodnocení

### Popis naměřených hodnot

Z tabulek 4 a 5 vyplývá:

- Výsledné hodnoty  $\Sigma$ PAU se pohybovaly v širokém rozpětí hodnot od 6,2 mg/kg suš. po 35 mg/kg v suš.,
- relativní výběrová směrodatná odchylka naměřených hodnot dosahuje u  $\Sigma$ PAU 54,1%.

Histogram naměřených hodnot ukazuje obrázek 4. Rozdělení naměřených hodnot nelze považovat za normální.



Obrázek 4: Distribuce naměřených výsledků v terénním vzorku

Z hodnocení preciznosti měření jednotlivých laboratoří (z tabulky 6) vyplývají následující informace:

- Odhady relativní směrodatné odchylky se u jednotlivých laboratoří pohybovaly mezi 2,1% (laboratoř 5) až 65,4% (laboratoř 2).
- Homogenizace terénního vzorku (i přes velice náročný a časově dlouhý postup) nezajistila přípravu „identických“ laboratorních vzorků. **Z tohoto důvodu nelze výsledky testování použít k mezilaboratorní porovnávací zkoušce.**

### Hodnocení shody výsledků zařazení vzorkovaného materiálu podle tabulky č.10.1 přílohy č.10 k Vyhlášce č.294/2005 Sb.

Jak vyplývá z naměřených hodnot a z histogramu na obrázku č. 4 byl vzorkovaný materiál (pokud by byl hodnocen jako odpad) zařazen všemi laboratořemi identicky, tzn. odpad nelze využít na povrchu terénu (dle §2, odst. j) vyhlášky).



## Závěr

Doškolovací seminář manažerů vzorkování odpadů se konal dne 13. 11. 2018 v Havlíčkově Brodě ve spolupráci se společností Chládek a Tintěra Havlíčkův Brod, a.s.. Seminář byl zaměřený na problematiku nakládání se znovuzískanou asfaltovou směsí a se stavebními recykláty.

Výsledky testování cihelného recyklátu frakce 0 – 10 mm přinesly následující zjištění:

- Distribuce polycyklických aromatických uhlovodíků v recyklátu je silně heterogenní v měřítku terénního vzorku.
- Terénní úprava a zmenšování terénního vzorku cihelného recyklátu neumožnila získání identických laboratorních vzorků, které by umožnily posuzovat zúčastněné laboratoře z hlediska úpravy a přípravy vzorků a jejich analytické zkoušky na stanovení polycyklických aromatických uhlovodíků.
- Hodnocení cihelného recyklátu na základě zkoušek je možné pouze pomocí dostatečného počtu vzorků a jejich statistického vyhodnocení.

Závěrem chceme poděkovat zástupcům společnosti Chládek a Tintěra Havlíčkův Brod, a.s. za umožnění realizace doškolovacího semináře na jejich pracovišti, za pomoc při organizaci a zejména za vytvoření výborných pracovních podmínek v průběhu celého semináře a také všem participujícím laboratořím za účast a za jejich přínos při trvalém zvyšování kvality analytických výsledků.

Zpracoval dne 1.2.2019

Petr Kohout, Forsapi s.r.o.