

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta
Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

Studijní program: Geologie

Studijní obor: Hospodaření s přírodními zdroji



Markéta Cihlová

Výskyt a speciace polokovů ve skládkových výluzích

Occurrence and speciation of metalloids in landfill
leachates

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: doc. RNDr. Vojtěch Ettler Ph.D.

Praha 2011

Prohlášení:

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

V Praze, 29.8.2011

Podpis

Poděkování:

Tímto bych chtěla srdečně poděkovat svému školiteli doc. RNDr. Vojtěchu Ettlerovi Ph.D., a sice za jeho pomoc a rady při zpracování bakalářské práce a za ochotu i přes jeho velké časové vytížení.

Abstrakt:

Skládkování je v současné době ve většině zemí převládajícím způsobem nakládání s tuhým komunálním odpadem (TKO). Na skládkách TKO pak probíhá celá řada procesů, díky nimž, mimo jiné, dochází k produkci skládkového výluhu. Ten kromě celé řady dalších polutantů obsahuje i polokovy, především arsen a antimon. Tyto polokovy se, v závislosti na vlastnostech skládky, mohou vyskytovat v různých chemických formách. Toxicita, mobilita i další vlastnosti těchto prvků jsou na jejich formě závislé, proto je znalost jejich speciace velmi důležitá. K jejímu určení se používá kombinace metody vysoce účinné kapalinové chromatografie (HPLC) a hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICPMS). Celková koncentrace polokovů i zastoupení jednotlivých forem jsou značně variabilní. Část polokovů se v prostředí skládkových výluhů váže na koloidy, které tak ovlivňují mobilitu a reaktivitu těchto prvků. Díky znalosti speciace polokovů je pak možné zhodnotit jejich vliv na životní prostředí a navrhnout vhodné technologie pro případnou dekontaminaci skládkových výluhů.

Summary:

Landfilling is currently the prevailing way of municipal solid waste (MSW) disposal in most countries. Numerous processes interacting in landfills, are responsible for the production of landfill leachate. Apart from many other pollutants the leachate contains metalloids, especially arsenic and antimony. These elements, depending on the properties of landfills, can exist in different chemical species. The knowledge of their speciation is very important, because it can strongly effect the toxicity, mobility and other properties of these elements. High-performance liquid chromatography (HPLC) and mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICPMS) has been applied to determination of the speciation of metalloids in landfill leachates. The total concentration of metalloids and distribution of their species are highly variable. It has been observed that a certain fraction of metalloids in landfill leachates can be bound to colloids, which thus affect the mobility and reactivity of these elements in landfill environments. Knowledge of the metalloids speciation enables to assess their impact on the environment and to suggest appropriate technology for possible decontamination of landfill leachates.

Obsah:

1. Úvod.....	1
2. Skládkové výluhy.....	1
2.1. Definice a zákonné opatření.....	1
2.2. Problematika skládkování.....	2
2.3. Chemismus skládkových výluhů.....	2
2.4. Redoxní podmínky ve skládce.....	3
3. Polokovy v prostředí skládkových výluhů.....	5
3.1. Výskyt polokovů a jejich zdroje v TKO.....	5
3.2. Procesy vstupu polokovů do skládkových výluhů.....	6
3.3. Vzorkování a analýza polokovů ve skládkových výluzích.....	7
3.3.1. Vzorkování.....	7
3.3.2. Separační a detekční techniky.....	8
3.4. Speciace polokovů.....	10
3.4.1. Chemická speciace.....	10
3.4.2. Fyzická speciace.....	10
3.4.3. Význam koloidů pro speciaci polokovů ve skládkových výluzích.....	12
3.4.3.1. Důležitost koloidů.....	12
3.4.3.2. Metody frakcionace koloidů.....	13
3.4.3.3. Vazby polokovů na koloidy.....	13
3.4.3.4. Distribuce koloidů v okolí skládky.....	14
3.5. Vliv speciace polokovů na toxicitu.....	14
3.6. Obsah polokovů ve skládkových výluzích a zastoupení jejich jednotlivých forem.....	14
3.7. Faktory, ovlivňující vznik a koncentraci jednotlivých forem.....	17
3.8. Implikace pro životní prostředí.....	18
3.8.1. Mobilita polokovů ve skládkových výluzích.....	18
3.8.2. Návrhy dekontaminačních technologií.....	19
4. Závěr.....	20
5. Použitá literatura.....	21

1. Úvod:

Ačkoliv globální produkce tuhého komunálního odpadu (TKO) dlouhodobě roste, je skládkování v současné době stále hlavní metodou při odstraňování TKO. I když dlouhodobě narůstá objem odpadu, který je spalován, má skládkování nadále řadu výhod, především jednoduchost a relativně nízké náklady metody. V České republice byla v roce 1999 přijata evropská Směrnice Rady o skládkách odpadů a řada starších skládek však stále není vybavena potřebnými technologiemi (inženýrské bariéry, drenážní systémy, kolektory bioplynu), které by bránily prosakování škodlivých látek do životního prostředí.

Na skládkách TKO dochází k tvorbě skládkových výluhů, které vznikají při průtoku atmosférických vod a kapalin obsažených v odpadu tělesem skládky. Do roztoku je vlivem mnoha procesů vyluhována řada látek, obsažených v odpadech. Mezi sledované polutanty se řadí i polokovy, především arsen a antimon. Jejich mobilita a tedy i toxicita se liší v závislosti na tom, v jaké formě se ve výluhu nacházejí. Forma prvku je pak ovlivněna fyzikálně-chemickými parametry výluhu. Ukazuje se, že na mobilitu a reaktivitu prvků mohou mít vliv i koloidy, na které se část polokovů váže. Díky speciální analýze polokovů pak můžeme zhodnotit vliv skládkových výluhů na životní prostředí a zvolit případně vhodné dekontaminační technologie. Cílem této bakalářské práce bylo provést literární rešerši týkající se výskytu, distribuce, vazby a speciace polokovů ve skládkových výluzích se zaměřením na As a Sb.

2. Skládkové výluhy

2.1. Definice a zákonné opatření

Skládkový výluh vzniká především prosakováním srážkové vody do vrstvy odpadu, kde kombinací fyzikálních, chemických a mikrobiálních procesů dochází k přechodu polutantů z odpadu do prosakující vody (Ponthieu et al., 2007).

Skládkový výluh je Směrnicí Rady 1999/31/ES ze dne 26. dubna 1999 o skládkách odpadů označován jako „průsaková voda“ a je definován takto: „Průsakovou vodou“ se rozumí jakákoli kapalina prosakující odpady uloženými na skládce a vytékající ze skládky nebo ve skládce zadržovaná.

Za provádění monitoringu a rozboru průsakových vod a stejně tak i za režim podzemních vod nacházejících se v blízkosti skládky je odpovědný provozovatel skládky. K nakládání s průsakovou vodou musí být přijata vhodná opatření s cílem kontrolovat průnik srážkových vod do tělesa skládky, zamezit pronikání povrchových nebo podzemních vod do odpadů uložených na skládce, shromažďovat kontaminovanou vodu a průsakovou vodu a technologicky upravovat shromážděnou kontaminovanou a průsakovou vodu ze skládky tak, aby splňovala požadované limity. Za účelem ochrany půdy a podzemních a povrchových vod zákon ukládá povinnost použít kombinaci geologické bariéry a izolace podloží během fáze plnění skládky a kombinaci geologické zábrany a povrchové izolace a během fáze pasivního provozu po uzavření skládky. Kromě výše uvedené geologické zábrany musí být skládka vybavena těsnícím systémem a systémem na zachycování průsakové vody u paty skládky. Zákon dále upravuje způsob vzorkování skládkových výluhů. Vzorky průsakových vod musí být vzorkovány v reprezentativních místech, a to podle obecné směrnice pro způsob odebrání vzorků (Směrnice Rady 1999/31/ES ze dne 26. dubna 1999 o skládkách odpadů).

2.2. Problematika skládkování

Skládkování je i dnes ve většině zemí převládající způsob nakládání s tuhým komunálním odpadem, a to i přesto, že jeho produkce neustále roste. Důvodem jsou především relativně nízké náklady, jednoduchost technického uspořádání a také to, že většina odpadu je takto poměrně dobře degradována a stabilizována (Pinel-Raffaitin et al., 2006). Skládkování odpadů tedy ovlivňuje životní prostředí zejména těmito způsoby:

- Emisemi plynů (zapáchající, toxické a skleníkové plyny, případně i nebezpečí explozí)
- **Uvolňováním odpadních tekutin (toxické, případně eutrofizující výluhy)**
- Změnou krajinného reliéfu (Pinel-Raffaitin et al., 2006)

Ve vyspělých zemích jsou v současné době výluhy zachycovány a jsou upravovány stejně jako odpadní voda. Jejich složení je monitorováno od začátku plnění skládky a pokračuje i mnoho let po uzavření skládky. Ve skládce po celou dobu probíhá řada fyzikálních, chemických a mikrobiálních procesů, díky kterým dochází k výměně látek mezi pevnou, kapalnou i plynnou fází a do výluhu se dostávají organické i anorganické látky. Složení výluhu se může velice lišit podle místa skládky, jejího stáří, složení odpadu a managementu skládky. Zrovna tak výsledky studií částečně mohou záviset na skladování a nakládání se vzorky a postupu při zpracování vzorku (Pinel-Raffaitin et al., 2006).

Vlastnosti skládky i výluhu se během jeho vývoje mění, obecně zpočátku dochází ke snížení pH, výluh obsahuje mnoho složek, výrazné je zejména množství nestabilních organických sloučenin. V pozdější, tzv. metanogenní fázi stabilizace skládky dochází k produkci CH_4 a pH výluhu roste. Během srážek bývají koncentrace látek ve výluhu nižší díky procesům ředění (Christensen et al., 2001).

2.3. Chemismus skládkových výluhů

Složení výluhu se liší podle složení odpadu, stáří skládky a skládkovacích technologií (managementu skládky). Christensen et al. (2001) se ve své studii detailně zabývají biogeochemií skládkových výluhů a zvodněmi, kontaminovanými skládkovým výluhem. Skládkový výluh charakterizují jako vodný roztok obsahující čtyři hlavní skupiny polutantů. Těmi jsou rozpuštěná organická hmota, anorganické makrosložky, kovy a xenobiotické organické složky. V nižších koncentracích pak můžeme ve výluhu najít další stopové prvky, mezi nimi například arsen (Christensen et al., 2001).

Rozpuštěná organická hmota: Tento pojem zahrnuje množství produktů z organické degradace odpadu. Snížení koncentrace rozpuštěné organické hmoty v kontaminačním mraku je kromě ředění způsobeno i sorpcí a případně i degradací. K degradaci organické hmoty zřejmě dochází nejčastěji v metanogenním výluhu (Christensen et al., 2001).

Anorganické makrosložky: Jedná se o anorganické složky, přítomné ve zvýšených koncentracích (několik mg v litru výluhu nebo kontaminované podzemní vody). Z aniontů jsou to Cl^- , HCO_3^- a SO_4^{2-} , z kationtů potom Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Fe a Mn. Většinou nepředstavují problém pro znečištění podzemní vody, nicméně standardy pro kvalitu pitné vody tyto složky také zahrnují a jejich koncentrace ve výluzích tyto limity často značně převyšují. Koncentrace některých z nich je závislá na stupni vývoje skládky, jiné jsou ovlivněny pouze postupným vymýváním a vývoj skládky na ně nemá velký vliv. Kromě zředění může být jejich koncentrace zeslabena redoxními procesy, iontovou výměnou a srážením. Zesílena je naopak komplexací a rozpouštěním pevných složek ve zvodni. Anionty mohou snadno tvořit komplexy, což vede například ke zvýšené mobilitě kovů. Mnoho reakcí je také ovlivněno hodnotou pH (Christensen et al., 2001).

Kovy a polokovy: Jejich koncentrace se značně liší, oproti jiným složkám jsou však velmi nízké. Kovy i polokovy tvoří anorganické i organické komplexy v závislosti na chemickém složení výluhu. Značná část stopových prvků se váže na koloidy. Jejich chování ve skládkových výluzích je určeno sorpcí, pravděpodobně i srážením a komplexací. Vzhledem k nízké koncentraci často nepředstavují závažný problém pro životní prostředí. Koncentrace kovů a polokovů ve výluhu se určuje většinou po odstranění koloidů, např. filtrováním přes filtr o velikosti pórů 0,45 µm. Nicméně některé formy kovů a polokovů jsou přítomny jako koloidní anorganické či organické sloučeniny a určení jejich obsahu a speciace je značně analyticky komplikované (Christensen et al., 2001).

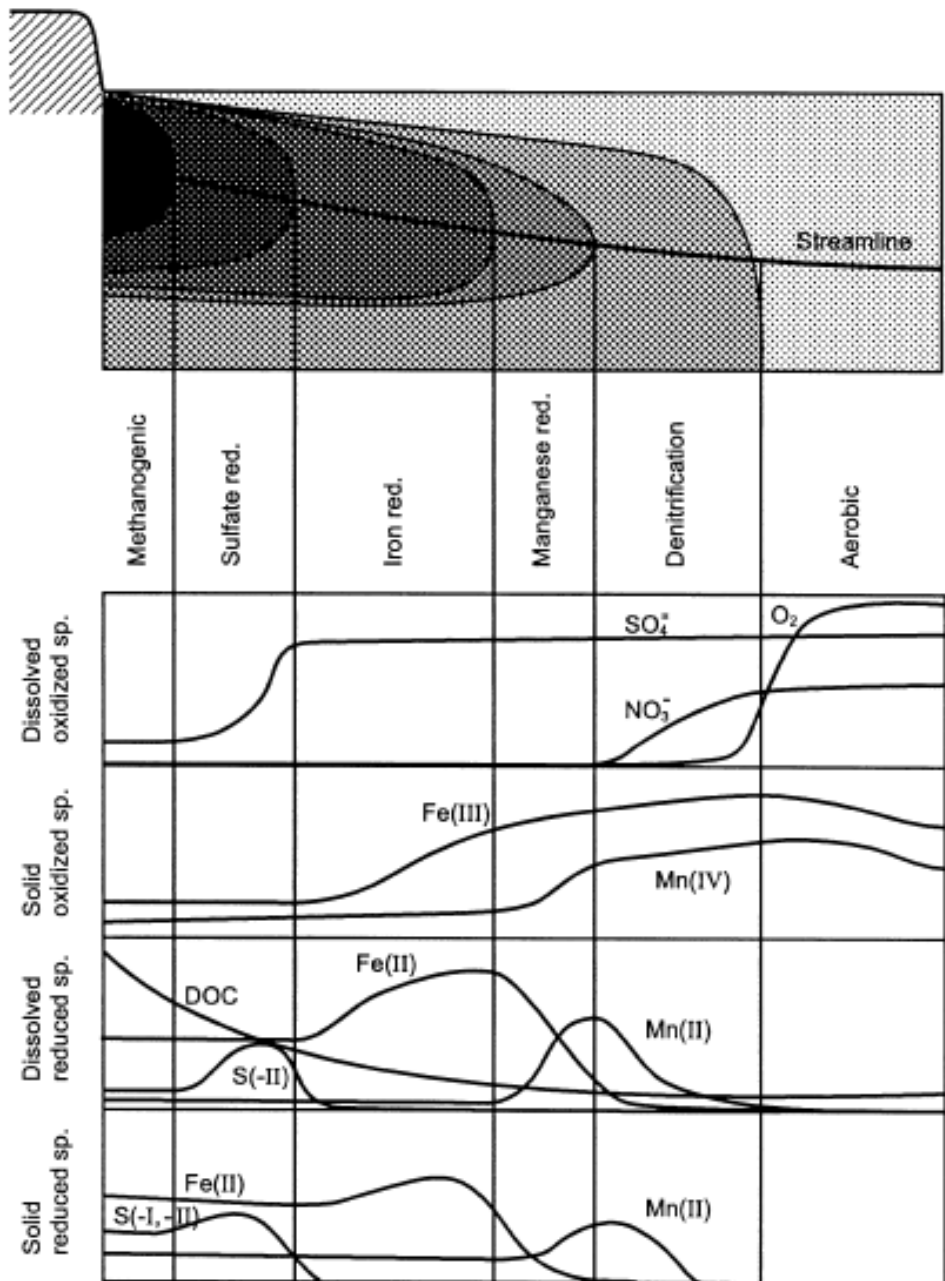
Xenobiotické organické složky: Jsou významnými polutanty ve skládkových výluzích. Jejich koncentrace závisí na složení odpadu, jeho stáří a technologiích skládkování. S vývojem citlivějších analytických metod jsou ve výluzích identifikovány stále nové organické sloučeniny, v současnosti se ale většina z nich dá zařadit do následujících kategorií:

- Aromatické uhlovodíky
- Halogenové uhlovodíky
- Fenoly
- Pesticidy

Ačkoliv se ve skládkových výluzích vyskytují v menších koncentracích, představují potenciální zdravotní riziko a limity pro pitnou vodu kladou na tyto látky přísné standardy. Christensen et al. (2001) ve své studii předpokládají, že jejich koncentrace se během vývoje skládky snižuje. K poklesu jejich koncentrací dochází především sorpcí a degradací v anaerobních redoxních zónách (Christensen et al., 2001).

2.4. Redoxní podmínky ve skládce

Únikem výluhu, vykazujícího silně redukční vlastnosti do nekontaminované zvodně pod skládkovým tělesem dochází k celé řadě procesů, kdy dominují zejména biodegradace organické hmoty, abiotické redoxní reakce, rozpouštění a srážení minerálů, komplexace, iontová výměna a sorpce. Většina nekontaminovaných aerobních zvodní je oligotrofních a vstup redukovaného a na živiny bohatého výluhu vede k dramatickým změnám ve složení původních populací bakterií. Ve výluhem kontaminovaných zvodních převažuje populace bakterií metanogenních, reducentů SO_4^{2-} , reducentů Fe a Mn a denitrifikujících bakterií. Celkově je přítomnost mikroorganismů vyšší, než v původní zvodni. Složení populací mikroorganismů pak odráží také redoxní podmínky výluhového mraku. Dochází ke tvorbě tzv. redoxních zón v kontaminačním mraku pod skládkou (Obr. 1). Nejbliže ke skládce se nachází tzv. zóna metanogeneze, kde se mohou odehrávat silně redukční procesy. Na okrajích a na čele kontaminačního mraku se naopak mohou vyskytovat aerobní podmínky. S rostoucí vzdáleností od skládky roste i redoxní potenciál a klesají obsahy redukovaných forem prvků. Rozložení redoxních zón může být ovlivněno jak změnami hladiny podzemní vody, tak i změnou směru pohybu podzemní vody horninovým prostředím (Christensen et al., 2001).



Obr. 1. Schématické znázornění redoxních zón ve směru proudění podzemní vody pod skládkovým tělesem a distribuce redox senzitivních prvků v pevné a kapalné fázi. Jednotlivé osy nejsou v měřítku (Christensen et al., 2001).

3. Polokovy v prostředí skládkových výluhů

Uvolňování polokovů, především pak arsenu, ze skládek je předmětem pozornosti vzhledem k jeho potenciální toxicitě a rostoucí globální produkci tuhých komunálních odpadů ukládaných na skládky. Formy As, které se ve skládkových výluzích objevují, jsou vypsány v Tab. 1.

Tab. 1. Formy arsenu běžně detekované ve skládkových výluzích (Gong et al., 2002; Ponthieu et al., 2007).

Jméno	Symbolické označení	Chemický vzorec
Arsenitan (kyselina arsenitá)	As ^{III}	As(OH) ₃
Arseničnan (kyselina arseničná)	As ^V	AsO(OH) ₃
Monomethylarsonová kyselina	MMA ^V	CH ₃ AsO(OH) ₂
Monomethylarsonitá kyselina	MMA ^{III}	CH ₃ As(OH) ₂
Dimethylarsinová kyselina	DMA ^V	(CH ₃) ₂ AsO(OH)
Dimethylarsinitá kyselina	DMA ^{III}	(CH ₃) ₂ AsOH
Trimethylarsin oxid	TMAO	(CH ₃) ₃ AsO
Kationt tetramethylarsonia	TMA ⁺	(CH ₃) ₄ As ⁺
Arsenobetain	AsB	(CH ₃) ₃ As ⁺ CH ₂ COO ⁻
Arsenocholin	AsC	(CH ₃) ₃ As ⁺ CH ₂ CH ₂ OH

3.1. Výskyt polokovů a jejich zdroje v TKO

Polokovy jsou považovány za jedny z nejvýznamnějších polutantů – na rozdíl od většiny organických polutantů totiž nedochází k jejich degradaci. Ve skládce jsou následně dále mobilizovány do kapalných nebo plynných fází (Pinel-Raffaitin et al., 2006).

Arsen je mezi polokovy považován za hlavní kontaminant ve skládkovém výluhu. Člověkem je primárně využíván ve sklářském průmyslu (kyselina arsenitá), k výrobě kovových součástek (slitiny a polovodiče) a v zemědělství (např. výroba konzervačních látek, herbicidů a insekticidů). To jsou zároveň hlavní zdroje arsenu v tuhém komunálním odpadu (Pinel-Raffaitin et al., 2007).

Podle ADEME (French Agency for the Environment and Energy Management) dosahuje koncentrace arsenu v suchém odpadu koncentrace arsenu 5 mg.kg⁻¹. Hlavními zdroji arsenu jsou tedy hlavně sklo (79%) a kovové součástky (12%). Pravděpodobné chemické formy jsou kyselina arsenitá ve skle a intermetalická sloučenina GaAs v kovových komponentech (polovodiče, kovové slitiny). Koncentrace As mohou být pro každou skládku výrazně odlišné, Baun a Christensen (2004) zaznamenávají koncentrace arsenu mezi 0,0005 a 1,6 mg.L⁻¹ pro různé skládky po světě. Výsledky měření koncentrace vybraných polokovů (As, Sb) ve skládkových výluzích v různých zemích jsou vypsány v Tab. 2. Ponthieu et al. (2007) uvádí na třech francouzských skládkách TKO rozsah 0,2 až 250 μm.L⁻¹. Tato variabilita u skládkových výluhů záleží na mnoha faktorech, zejména původu a stáří odpadu, klimatických podmínkách nebo také použitých skládkovacích technologiích. European Pollutant Emission Register řadí arsen mezi jeden z prioritních potenciálních anorganických polutantů ve

skládkových výluzích (Ponthieu et al., 2007). Øygard et al. (2007) ve svém výzkumu měřili kromě jiných prvků i koncentrace As na devíti norských skládkách a jeho limit je překročen na čtyřech z nich a jedna skládka s koncentrací 9,9 $\mu\text{g.L}^{-1}$ je téměř na hranici limitu pro pitnou vodu.

Tab. 2. Koncentrace arsenu ve skládkových výluzích z různých států Evropy, uvedená v $\mu\text{g.L}^{-1}$ (Baun a Christensen, 2004; Dubascoux et al., 2008; Matura et al., 2010; Pinel-Raffaitin et al., 2006; Ponthieu et al., 2007;).

	Koncentrace As	Koncentrace Sb
Německo	0,005-1,6	-
Dánsko	0,0005-0,13	-
Velká Británie	<0,001-0,049	-
Česká Republika	9,7-233	0,8-26,4
Francie	0,2-529	2,1-100
Norsko	2,9-170	-

3.2. Procesy vstupu polokovů do skládkového výluhu

Během degradace odpadu ovlivňuje celá řada chemických, fyzikálních a biologických procesů složení skládkového výluhu. Podobně jako další kovy a polokovy může arsen vstupovat do výluhů, ale i skládkových plynů. Kombinací metylace a redukce dochází ke vzniku organických metylovaných sloučenin z původního anorganického arsenu (Obr. 2) (Pinel-Raffaitin et al., 2007).

WASTE		LEACHATE		BIOGAS	
Potential sources	Species	Processes	Species	Processes	Species
Soil, glass, metallic components, agricultural products	$\text{AsO}(\text{OH})_3 \leftrightarrow \text{As}(\text{OH})_3$	Leaching, Reduction Oxidation	$\text{AsO}(\text{OH})_3 \leftrightarrow \text{As}(\text{OH})_3$		
Agricultural products	$\text{AsO}(\text{OH})_2\text{CH}_3$	Leaching, Methylation	$\text{AsO}(\text{OH})_2\text{CH}_3 \leftrightarrow \text{As}(\text{OH})_2\text{CH}_3$	Ethylation	$\text{As}(\text{CH}_3)_x(\text{C}_2\text{H}_5)_{3-x}$
Agricultural products	$\text{AsO}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$	Leaching, Methylation	$\text{AsO}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2 \leftrightarrow \text{AsOH}(\text{CH}_3)_2$	Hydridation	$\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{H}$
		Methylation	$\text{As}^+\text{OH}(\text{CH}_3)_3$	Volatilisation	$\text{As}(\text{CH}_3)_3$
Marine waste	$\text{As}^+(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{COOH}$	Leaching, Alkylation cycle	$\text{As}^+(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{COOH}$	Methylation	

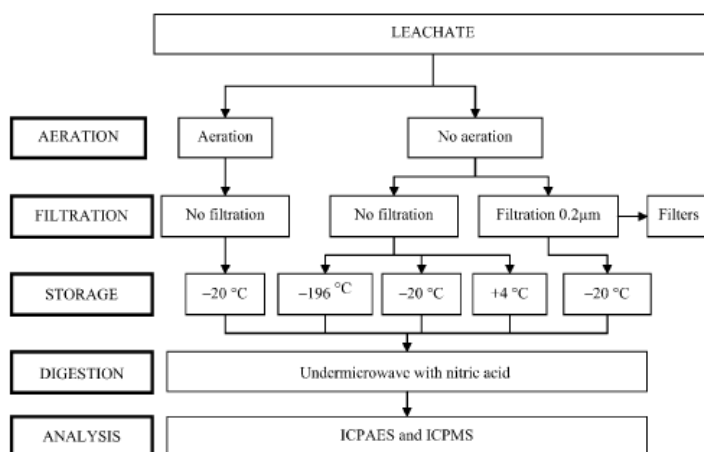
Obr. 2. Výskyt arsenu v odpadu, skládkovém výluhu a bioplynu a jeho zdroje a procesy, vedoucí ke vzniku těchto složek (Pinel-Raffaitin et al., 2007).

3.3. Vzorkování a analýza polokovů ve skládkových výluzích

3.3.1. Vzorkování

Metody detekce arsenových forem ve vzorcích skládkových výluhů musí být dostatečně citlivé a selektivní. Důležitá je také rychlá analýza vzorků, zejména proto, aby nedošlo k přeměně původních forem (Ponthieu et al., 2007). Spolehlivost analytických metod ovšem záleží i na postupu zpracování vzorku, neboť formy arsenu mohou být ovlivněny jak způsobem vzorkování a skladování, tak i přípravou vzorku před samotnou speciální analýzou. Vzhledem ke snadným změnám ve speciaci As ve vzorcích a též volatilitě těchto forem je důležité určit optimální podmínky skladování a maximální dobu skladování, po kterou ve vzorku nedochází k podstatným změnám. Tyto faktory mohou být částečným vysvětlením pro různé výsledky z různých skládek (Christensen et al., 2001; Pinel-Raffaitin et al., 2006).

Pinel-Raffaitin et al. (2006) studovali vliv různých postupů během zpracování vzorků skládkových výluhů na určení koncentrace kovů a polokovů. Mezi nimi se zaměřili i na As a Sb a hodnotili vliv všech kritických kroků během celého procesu vzorkování a zpracování vzorku. Obr. 3 zachycuje schéma všech použitých procesů, v Tab. 3 pak následují zjištěné změny v hodnotách koncentrací As a Sb pro jednotlivé procesy. Za použití certifikovaných referenčních výluhů měřili stabilitu a vývoj koncentrací jednotlivých prvků. Kontakt se vzduchem během vzorkování podle této studie koncentrace prvků obecně nijak výrazně neovlivňuje, z jiných studií však vyplývá, že arsen může oxidovat z As^{III} na As^V (Gong et al., 2002). Je tedy vhodné vzorky odebírat do lahvíček bez vzduchové bubliny, která by mohla způsobit změnu redoxních podmínek. Vzorky je vhodné skladovat při teplotě $+4^{\circ}C$ nebo $-20^{\circ}C$, ideální je pak samozřejmě zpracování a analýza vzorků co nejrychleji po samotném odběru. Dalším zkoumaným krokem byla filtrace, její vliv je však pro každý prvek odlišný. Ve studii byl použit filtr o velikosti pórů $0,22 \mu m$. Koncentraci arsenu může ovlivnit až o 5% a antimonu až o 15%. Studie také zhodnocuje vliv dešťové a podzemní vody, které obě svým složením přispívají k celkové koncentraci prvků ve výlužích. Koncentrace arsenu v podzemní vodě totiž může dosahovat podobných koncentrací jako ve skládkovém výluhu, koncentrace antimonu je v porovnání se skládkovým výluhem sice nižší, nicméně i tak výrazná (Tab. 4). Dešťová voda ovlivňuje výslednou koncentraci prvků jenom minimálně, koncentrace prvků ve skládkových výlužích je však ovlivněna množstvím srážek. Vzorky odebrané po obdobích s vyšší intenzitou srážek byly méně koncentrované díky procesům ředění (Pinel-Raffaitin et al., 2006).



Obr. 3. Obecné schéma různých způsobů zpracování vzorků (Pinel-Raffaitin et al., 2006).

Tab. 3. Výsledky pro různé způsoby zpracování vzorku. Koncentrace jsou naměřeny technikou ICPMS (Pinel-Raffaitin et al., 2006).

	As ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Sb ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Provzdušnění, bez filtrace, -20°C	62±1	13±1
Bez přístupu vzduchu, bez filtrace, +4°C	58±1	14±1
Bez přístupu vzduchu, bez filtrace, -20°C	61±1	14±2
Bez přístupu vzduchu, bez filtrace, -196°C	62±6	14±1
Bez přístupu vzduchu, filtrace, -20°C	60±1	13±1

Tab. 4. Porovnání koncentrací vybraných polokovů ve skládkovém výluhu, dešťové vodě a podzemní vodě (Pinel-Raffaitin et al., 2006).

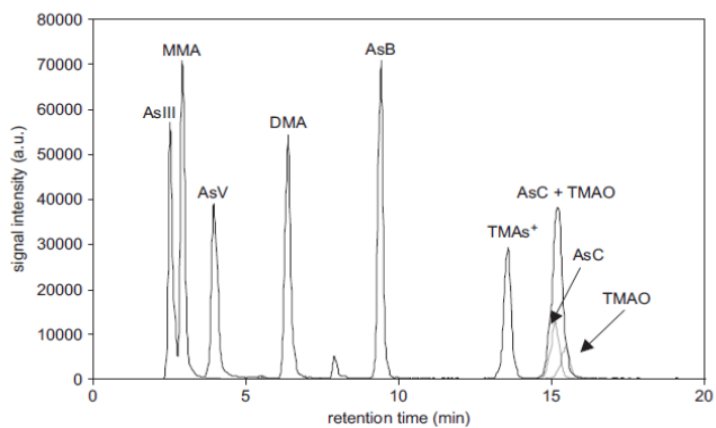
	As ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Sb ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Výluh č.1	8,0-77	2,1-17
Výluh č.2	0,5-130	-
Dešťová voda	0,005-0,2	0,03-0,4
Podzemní voda	0,03-11	0,2-0,8

Pro získání co nejpřesnějších výsledků speciální analýzy je zásadní zachovat původní koncentraci všech forem od odběru vzorku až do času analýzy. Problémem je především stabilita As^{III} , u něhož může při nevhodné manipulaci se vzorkem a při nevhodném skladování dojít k oxidaci na As^{V} a tedy ke zkreslení výsledků speciální analýzy.

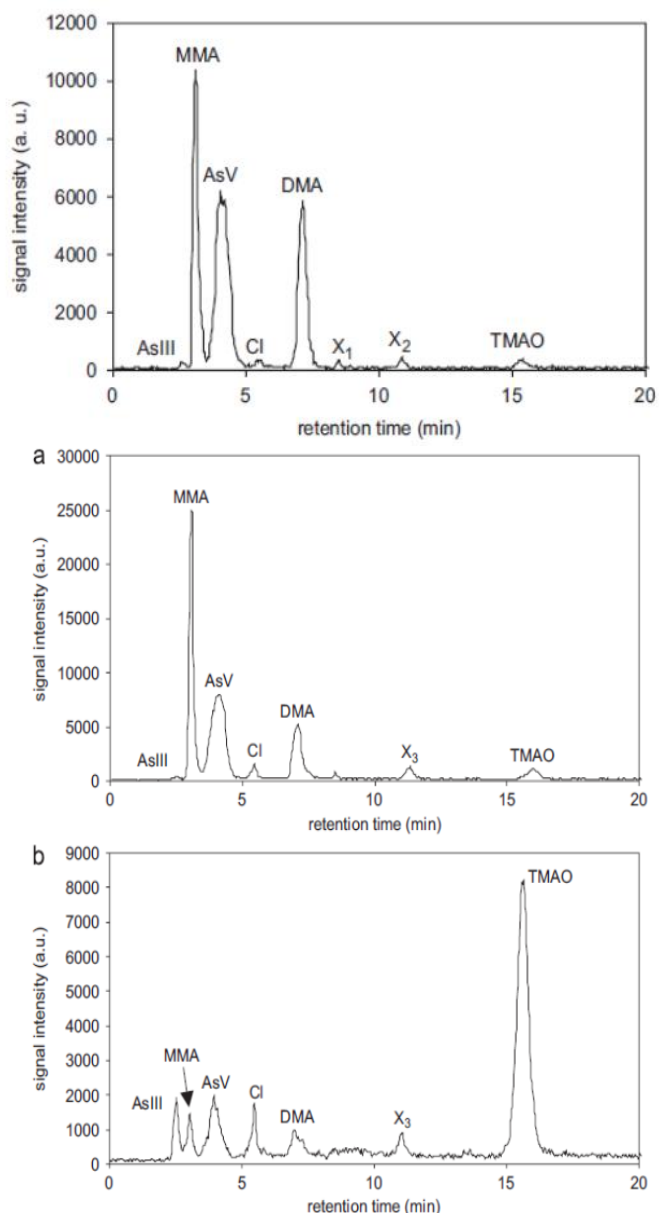
Ke stabilizaci polokovů ve vzorcích se používají různé metody. Pro skládkové výluhy je doporučen následující postup: Vzorky jsou volně odebrány z drenáže ze skládkového tělesa. Poté jsou v chladu transportovány do laboratoře, kde jsou přelity do polypropylenových lahvíček a takto jsou uskladněny při teplotě -20°C až do analýzy. Toto zmrazení chrání arsenové formy před další mikrobiální aktivitou. Před analýzou jsou vzorky zředěny destilovanou vodou. Zředění vzorku závisí na celkové koncentraci arsenu, určené hmotnostní spektrometrií, a na optimálním rozsahu pro metody HPLC-ICPMS. Vzorky jsou před vložením do HPLC systému filtrovány přes filtr s velikostí pórů 0,45 μm za účelem separace hrubé koloidní frakce (Ponthieu et al., 2007).

3.3.2. Separační a detekční techniky

Nejpoužívanější separační metodou je v případě skládkových výluhů, ale i jiných roztoků metoda HPLC – vysoce účinná kapalinová chromatografie (Ponthieu et al., 2007). Touto technikou je možné během krátké doby separovat šest arsenových forem a k tomu jsou identifikovány další dvě formy. Obr. 4 představuje typický chromatogram pro standardní roztok s koncentrací arsenu 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pro As^{III} , MMA, As^{V} , DMA, AsB, AsC a TMAO a koncentrací 5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pro TMA^{s} . Dva peaky označené šipkami jsou záznamy AsC a TMAO, které byly injektovány samostatně a v menších koncentracích. Na Obr. 5 následují chromatogramy výluhů ze tří francouzských skládek (Ponthieu et al., 2007).



Obr. 4. Chromatogram připraveného standardního roztoku As. Samostatné peaky AsC a TMAO jsou naznačeny šipkami (Ponthieu et al., 2007).



Obr. 5. Chromatogramy separace arsenových forem ze tří francouzských skládek(A, B, C) (Ponthieu et al., 2007).

K určení speciace arsenu ve vzorku je při jeho relativně nízkých koncentracích potřeba technika měření s vysokou citlivostí. Pro detekci arsenu ve výluzích se nejčastěji používá metoda ICPMS – hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, která má požadovanou citlivost a je jí možné kombinovat se separačními metodami pro speciální analýzu (Ponthieu et al., 2007).

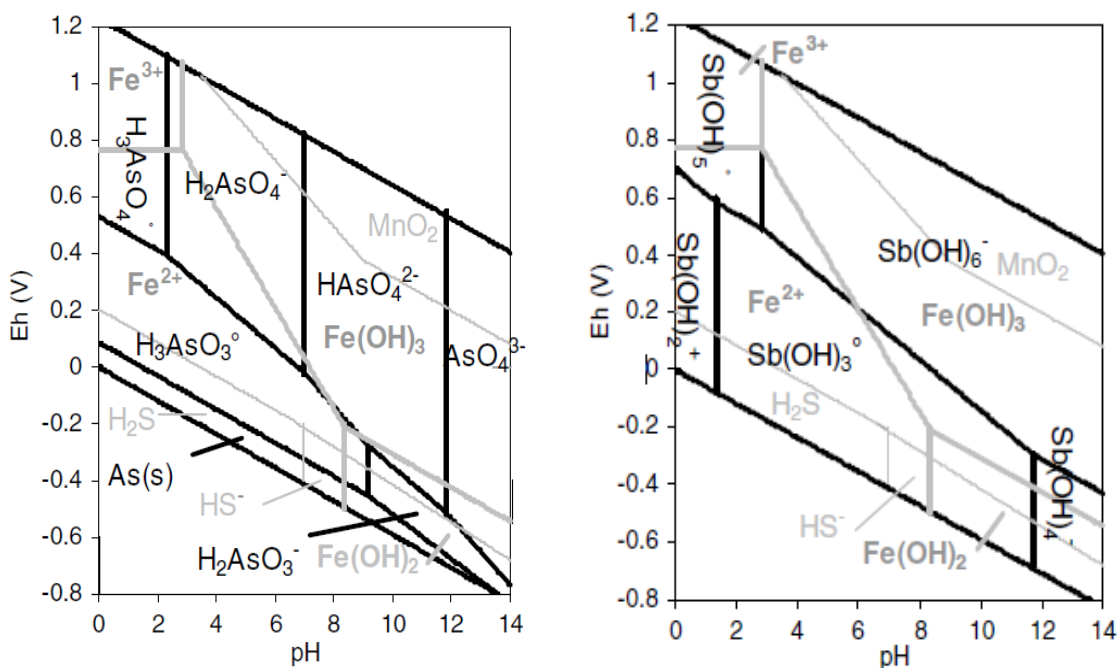
Kombinace HPLC-ICPMS je v současnosti nejefektivnější nástroj pro analýzu arsenu, používaný v mnoha laboratořích (Gong et al. 2002).

3.4. Speciace polokovů

Speciaci polokovů můžeme chápat jako fyzickou nebo chemickou.

3.4.1. Chemická speciace

Chemická speciace určuje, zda je polokov přítomen jako organický nebo anorganický komplex, či jako volný iont. Forma, ve které se prvek vyskytuje, bude ovlivněna též fyzikálně-chemickými parametry prostředí jako jsou Eh a pH. Na Obr. 6 jsou Eh-pH diagramy pro některé formy As a Sb.



Obr. 6. Eh-pH diagramy pro rozpustné formy arsenu a antimonu při 25°C a koncentraci 10^{-6} mol.L⁻¹. Na obrázku jsou zároveň šedě znázorněny stabilní pole sloučenin Fe, S a Mn při teplotě 25°C a koncentracích 10^{-5} , 10^{-2} respektive 10^{-7} mol.L⁻¹ (Cornelis et al., 2008).

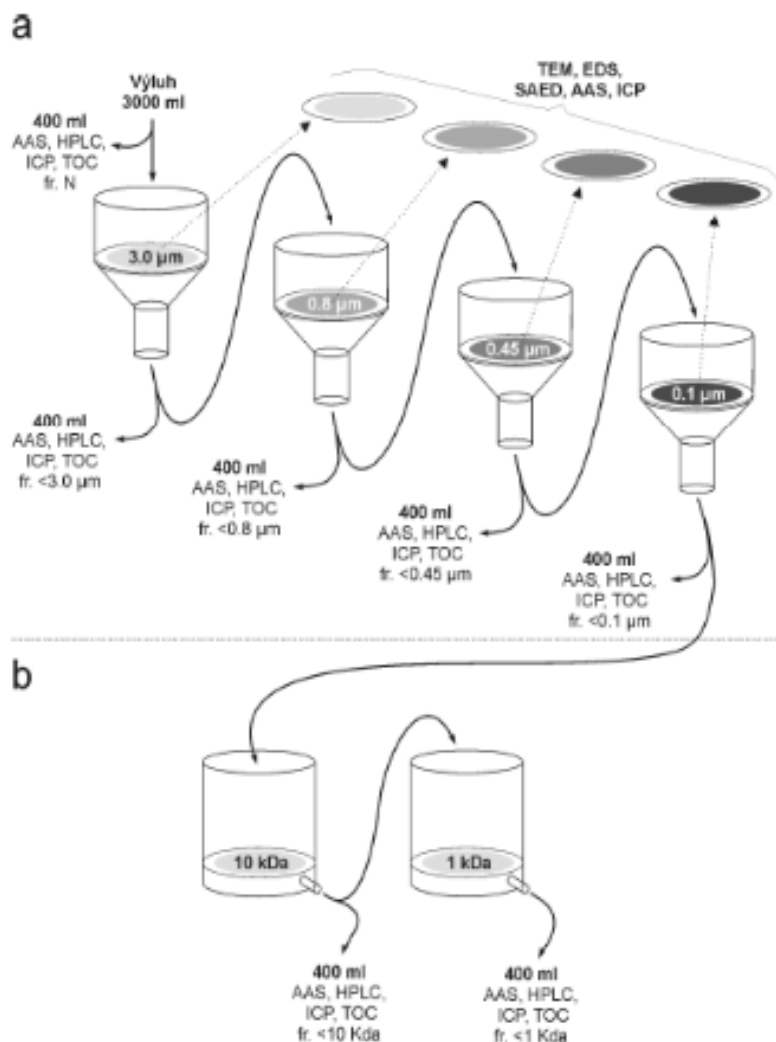
3.4.2. Fyzická speciace

Fyzická speciace určuje, zda je látka přítomna ve formě větších částic, koloidů, případně pravého roztoku. Distribuce polokovů v jednotlivých kategoriích bude částečně záviset na vlastnostech konkrétního polokovu a částečně na dalších chemických vlastnostech prostředí jako je pH, redoxní podmínky, koncentraci primárních kationtů a aniontů a na typu a množství organické hmoty a

koloidních částic. Velikost jednotlivých forem je různá - od 0,001 μm pro volné ionty až po desítky mikrometrů pro velké organické sloučeniny a koloidy (Baun, Christensen 2004).

Fyzická speciace polokovů souvisí s velikostí prvku anebo s molekulární hmotností sloučeniny. K oddělení jednotlivých frakcí se nejčastěji používají metody kaskádové filtrace a ultrafiltrace (Obr. 7) (Baun, Christensen 2004).

- Kaskádová filtrace je metoda, používaná k oddělení jednotlivých forem podle jejich velikosti. Použitím několika filtrů s různou velikostí pórů sestupně až po 0,015 μm je možné ze vzorku oddělit sloučeniny podle jejich velikosti. Jako hranice mezi koloidní a částicovou formou se většinou považuje velikost 1 μm , ale v literatuře se často setkáváme i s hranicí 0,45 μm (Ponthieu et al., 2007), jinde se naopak používá pojem koloid i pro částice větší než 1 μm (Baun, Christensen, 2004; Baumann et al., 2006).
- Ultrafiltrace se často používá pro frakcionaci sloučenin s rozměry menšími než 0,015 μm . Vzorek je pod tlakem přefiltrován přes systém membrán až do velikosti pórů 1 nm. Tato technika odděluje koloidní formy od forem rozpuštěných (Baun, Christensen 2004).



Obr. 7. Příklad možného schématu kaskádové filtrace (a) a ultrafiltrace (b) u skládkového výluhu (Matura, 2010).

Arsen se ve výluzích vyskytuje především vázán na větší anorganické koloidy o rozměrech 10-100 μm (63,3%), nebo ve frakci 0-0,001 μm jako volný aniont (26,5%). V ostatních frakcích je zastoupen podstatně méně, konkrétně 1,2% pro 0,001-0,01 μm , 0,8% pro 0,01-0,1 μm , dále 3,9% pro 0,1-1 μm a 4,3% pro frakci 1-10 μm (Tab. 5). Z anorganických koloidů je pravděpodobně nejvýznamnější arseničnan železa, rozpuštěný arsen je v redukčních podmínkách skládkového výluhu zastoupen hlavně jako kyselina trihydrogenarsenitá (H_3AsO_3) a její disociáty (Baun, Christensen, 2004).

Tab. 5. Distribuce arsenu v jednotlivých velikostních frakcích v šesti vzorcích, odebraných z německé skládky (Baun a Christensen, 2004).

	Distribuce arsenu (%)
Frakce 0-0,001 μm	26,5
Frakce 0,001-0,01 μm	1,2
Frakce 0,01-0,1 μm	0,8
Frakce 0,1-1 μm	3,9
Frakce 1-10 μm	4,3
Frakce 10-100 μm	63,3

3.4.3. Význam koloidů pro distribuci polokovů ve skládkových výluzích

3.4.3.1. Důležitost koloidů

Pojem „koloidní“ zahrnuje velikostní rozmezí 1 nm až 1 μm (Dubascoux et al., 2008). V jiných zdrojích však tento pojem zahrnuje i částice větší než 1 μm (Baumann et al., 2006; Baun, Christensen, 2004). Mezi koloidní materiál se řadí makromolekuly, molekulové agregáty a mikroorganismy, případně částice větší než 1 μm . Význam koloidů pro mnoho přírodních procesů je tak velký i proto, že jsou v životním prostředí prakticky všudypřítomné. Mají nejrůznější chemické a mineralogické složení i velikost a určují míru transportu a biodostupnosti polutantů v životním prostředí (Dubascoux et al., 2008).

Koloidy jsou přítomny ve výluhem znečištěné podzemní vodě ve velikosti od 1 nm do hranice, oddělující rozpuštěnou a suspendovanou frakci, některé zdroje uvádějí až 1 μm (Dubascoux et al., 2008), často se ale můžeme setkat i s rozměrem 0,45 μm (Pinel-Raffaitin et al., 2006; Øygard et al., 2007; Metreveli et al., 2010).

Koloidy hrají hlavní roli v biogeochemickém cyklu prvků. Ve vodním prostředí je distribuce prvků ovlivněna nejenom vlastnostmi prvků samotných, ale záleží i na velikosti a povaze koloidů, na které jsou tyto prvky vázány. V souvislosti s kontaminací v blízkosti skládek mohou tyto parametry ovlivnit také reaktivitu a tím i mobilitu koloidů při případném vstupu výluhů do podzemní vody. Z těchto důvodů je velmi žádoucí koloidy ve výluhu charakterizovat a určit jejich asociaci s jednotlivými prvky (Dubascoux et al., 2008).

Znalost vazby stopových prvků (mezi něž se řadí i polokovy) na koloidy ve výluhu také pomáhá zvolit vhodný postup pro nakládání s výluhem a v případě prosakování výluhu do okolí skládky zhodnotit mobilitu stopových prvků (Matura et al., 2010).

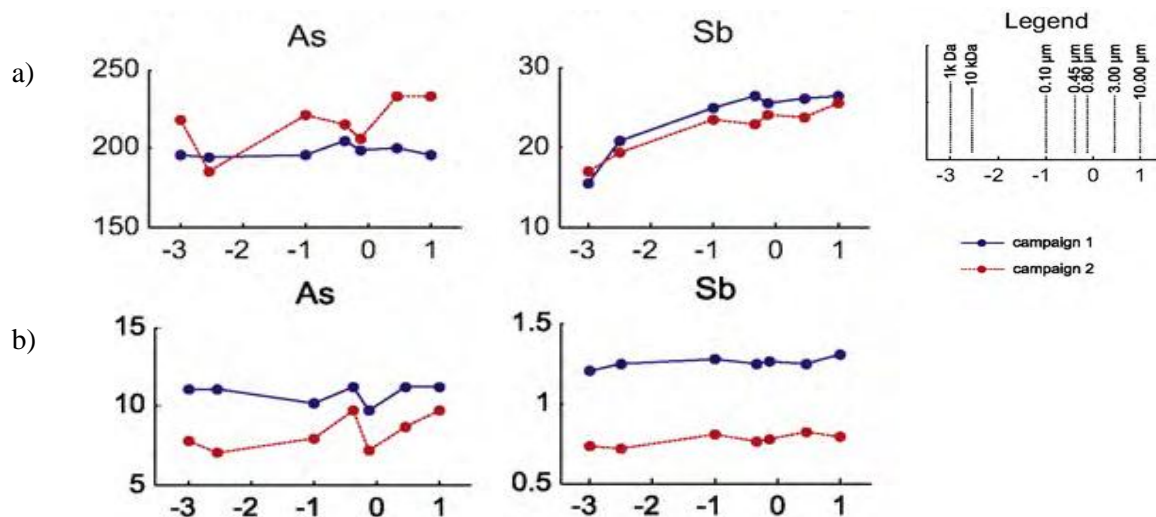
3.4.3.2. Metody frakcionace koloidů

K frakcionaci koloidů podle jejich velikosti se hojně využívá technika asymetrické frakcionace tokem ve fyzikálních polích (As-FI-FFF), která má vysoké rozlišení, velký velikostní rozsah určených koloidů a může být jednoduše kombinována s různými detekčními technikami, včetně ICPMS. Tato kombinace poskytuje relevantní informace o velikosti koloidů a distribuci a koncentraci prvků na ně vázaných. Dubascoux et al. (2008) touto metodou zkoumali vztahy koloidů a některých prvků s významným negativním dopadem na životní prostředí, mezi nimi i As a Sb. Koloidy zde vykazují různou afinitu v závislosti na prvku a typu koloidu. Arsen je zde se záporným nebo neutrálním nábojem a je preferenčně vázán především na velké anorganické částice velikosti 100-250 nm. Antimon je také přítomný v podobě aniontů a neutrálně nabitých komplexů, ale žádný charakteristický signál nevykazoval, a tedy nemusí být nijak významně s koloidními částicemi asociován.

3.4.3.3. Vazby polokovů na koloidy

Matura et al. (2010) zkoumali vzorky výluhů a jejich vazby na koloidy ze dvou skládek v blízkosti Prahy – aktivní skládka v Ďáblicích (D) a uzavřená skládka v Dolních Chabrech (CH). Vzorky byly nejdříve filtrovány přes filtry se zmenšující se velikostí pórů – 3 μm , 0,8 μm , 0,45 μm a 0,1 μm a pak ještě ultrafiltrovány přes membrány s velikostí pórů 10 kDa (~ 3 nm) a konečně 1 kDa (~ 1 nm). Byly určeny hlavní anionty, kationty a stopové prvky, mezi nimi i As a Sb. Naměřené hodnoty polokovů byly v obou případech výrazně vyšší na aktivní skládce D. Na uzavřené skládce CH byly hodnoty nižší a dokonce svojí koncentrací na rozdíl od aktivní skládky D splňují limity směrnice Evropské unie pro pitnou vodu. Tento limit je 10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pro arsen a 5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pro antimon (Směrnice Rady 98/83/EC).

Změny koncentrací obou prvků během kaskádové filtrace a ultrafiltrace pro skládky D a CH jsou znázorněny na Obr. 8a a 8b. Strmost křivky mezi jednotlivými filtry nám ukazuje efektivitu zachytu prvků koloidy dané velikosti. Arsen nevykazuje žádný pokles koncentrací během filtrace a antimon pak vykazuje postupný a víceméně mírný rovnoměrný pokles, který ukazuje vazbu antimonu na koloidy různých velikostí. Tento prvek je tedy rovnoměrně rozložen mezi jednotlivé koloidní frakce.



Obr. 8a a 8b. Koncentrace arсенu a antimonu v jednotlivých koloidních frakcích, naměřené na aktivní (a) a uzavřené (b) skládce TKO. Červené a modré body představují jednotlivé vzorkovací kampaně. Osa X představuje velikost použitých filtrů a je vysvětlena v legendě. Osa Y udává koncentraci prvků v $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Matura et al., 2010).

Při porovnání koncentrace prvků v původním výluhu a frakce pod 1 kDa (~1 nm), představující pravý roztok, lze získat procento efektivnosti zachytu jednotlivých prvků koloidy. Pro Sb je toto procento relativně velké – mezi 25% a 70%. Naproti tomu arsen byl přítomen pouze v úplně rozpuštěné frakci a jeho vazba na koloidy je téměř zanedbatelná (Matura et al., 2010).

Baumann et al. (2006) ve svém výzkumu spojují významné obsahy arsenu s koloidy většími než 10 μm . Arsen je podle těchto autorů vázán na anorganické částice nad 10 μm , nebo přítomen v pravém roztoku, což je v souladu s dalšími studiemi. Koloidy nad 1 μm jsou obecně méně mobilní a je tedy vhodné věnovat pozornost spíše kontaminantům, které se vážou na koloidní frakci mezi 10 nm a 1 μm , která může představovat výrazně větší riziko pro životní prostředí.

3.4.3.4. Distribuce koloidů v okolí skládky

Koloidní částice jsou známy svojí vlastností vázat ionty na svůj povrch a pro pohyb arsenu ve výluzích i ve vodním prostředí jsou velice významné. Koncentrace koloidů v okolí skládky a ve skládce se liší – v okolí skládky proti směru proudění podzemní vody jsou jejich koncentrace nejnižší (v řádu jednotek až prvních desítek $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), po směru proudění podzemní vody jsou několikanásobné (obecně v řádu desítek $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), v samotném prostředí skládky jsou pak nejvyšší – jejich koncentrace se pohybují ve stovkách $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Velikost koloidů a částic se také různí, u skládky proti směru proudění jsou hojně zastoupeny částice o velikosti od 1 do 10 μm . Pod skládkou jsou částice obecně větší, jejich velikost se pohybuje od 1 μm výš, významné procento (více než 60%) tvoří částice nad 10 μm . Velikost koloidů v samotném prostředí skládky je významně ovlivněna jejím stářím, se zvyšujícím se stářím jsou koloidy menší, záleží tedy významně na stupni rozkladu odpadu (Baumann et al., 2006).

3.5. Vliv speciace polokovů na toxicitu

Speciace arsenu v environmentálních vzorcích je důležitá, protože fyzikální a chemické vlastnosti, toxicita a biologická dostupnost jsou závislé na chemické formě. Anorganické formy As^{III} a As^{V} jsou považovány za rakovinotvorné, ze všech sloučenin arsenu jsou tyto formy pro člověka a životní prostředí nejnebezpečnější (Ponthieu et al., 2007). Toxicita organických forem je značně variabilní. Například TMA^{S^+} , MMA, DMA a TMAO jsou toxické, ale výrazně méně, než anorganické sloučeniny, zatímco AsB a AsC jsou považovány za netoxické. Například LD_{50} (smrtelná dávka, která způsobuje úmrtí 50% populace testovaných organismů, zejména u myši) činí 8 a 22 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ pro As^{III} a As^{V} . Oproti tomu pro organické sloučeniny MMA a TMAO jsou tyto dávky 916 a 5500 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Ponthieu et al., 2007). Pinel-Raffaitin et al. (2007) pak uvádí LD_{50} pro As^{III} 5-45 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a 20000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pro TMAO. Z této studie také vyplývá, že biometylace arsenu může být jedním z detoxikačních mechanismů, nejen ve skládkovém systému.

3.6. Obsah polokovů ve skládkových výluzích a zastoupení jejich jednotlivých forem

Celkový obsah arsenu i koncentrace jednotlivých forem vždy záleží na podmínkách dané skládky. Ponthieu et al. (2007) provedli analýzu vzorků ze tří různých skládek komunálního odpadu ve Francii (A, B, C). Skládky A, B, C byla dále členěna na jednotlivé buňky, očíslované C1 až C6. V Tab. 6 jsou uvedeny naměřené koncentrace pro jednotlivé formy i celkový obsah arsenu. Převažující formy pro skládky A, B, C2 a C5 jsou As^{V} a MMA. Reprezentují 68%, 57%, 26%, respektive 34% celkového obsahu arsenu pro tyto skládky či jejich segmenty. Anorganické formy dominovaly v segmentech C3 a C4 – 24% a 59% celkové koncentrace As. Organická forma TMAO vykazovala nejvyšší zastoupení v C1 a C6 – a to 33%, respektive 56% celkové koncentrace As. Dvě nejtoxičtější formy arsenu – arsenitan a arseničitan (As^{III} a As^{V}) se pohybovaly v rozsahu 9% až 59% z celkového As. Limit pro

celkovou koncentraci arsenu, stanovený evropskou směrnicí (1999/31/CE) je $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ pro výluhy po úpravě. Kromě skládky A, ostatní studované lokality tento limit splňovaly (Ponthieu et al., 2007).

Podle Pinel-Raffaitin et al. (2007) je ve skládkovém výluhu hlavní formou arseničnan s průměrem 23% celkové koncentrace arsenu. Druhá převládající forma je MMA s průměrem 15%. Formy As^{III} a As^{B} jsou pokaždé vedlejšími složkami, do 5% celkového As. Podíl anorganického a celkového arsenu je velmi variabilní - od 5% do 98%.

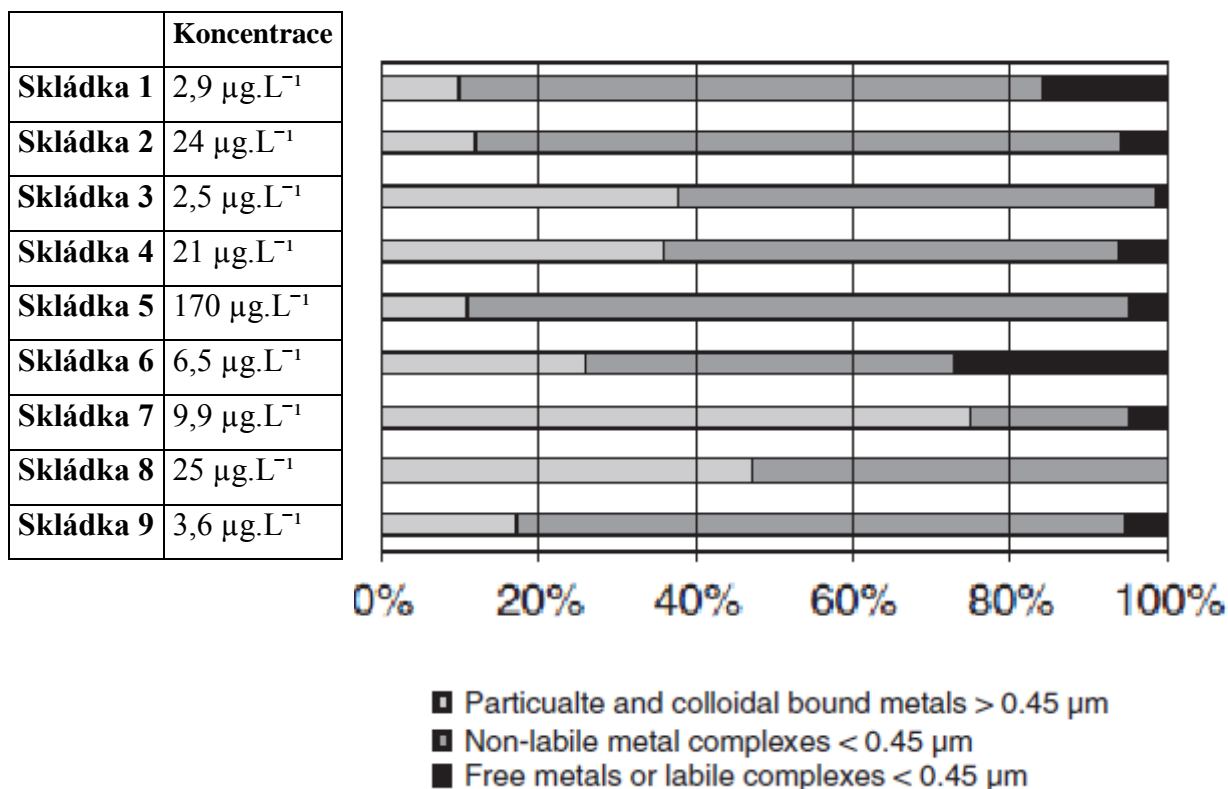
Tab. 6. Příklady distribuce forem As ve výluzích ze tří francouzských skládek (A, B a šest buněk skládky C: C1-C6). Koncentrace jsou v $\mu\text{g.L}^{-1}$, n.d. = nedetekováno (Ponthieu et al., 2007).

	Skládka A	Skládka B	Skládka C1	Skládka C2	Skládka C3	Skládka C4	Skládka C5	Skládka C6
As^{III}	4,0 ±0,1	0,3 ±0,1	0,8 ±0,1	1,9 ±0,1	1,9 ±0,1	4,4 ±0,4	3,4 ±1,5	0,2 ±0,1
MMA^V	158 ± 2	23,2 ±0,7	0,5 ±0,1	4,1 ±0,3	0,5 ±0,1	0,2 ±0,1	6,1 ±1,3	0,2 ±0,1
As^V	233 ± 3	20,9 ±0,1	1,9 ±0,2	5,1 ±0,5	2,7 ±0,1	5,6 ±1,1	16,7 ±0,1	0,9 ±0,7
DMA^V	134 ± 2	8,6 ±0,5	0,6 ±0,1	3,3 ±0,4	0,3 ±0,1	n.d.	2,0 ±0,6	0,6 ±0,1
AsB	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,3 ±0,9	n.d.
TMAO	n.d.	2,2 ±0,1	10,5 ±0,7	0,9 ±0,1	n.d.	n.d.	0,8 ±0,1	2,9 ±0,5
Suma všech forem	529 ± 6	55,1 ±0,1	14,3 ±0,5	14,8 ±0,2	5,6 ±0,2	10,2 ±0,7	30,9 ±1,8	4,9 ±0,5
% rozdíl mezi sumou forem a celkovým arsenem	92	71	46	42	30	60	46	94
Celkový arsen	578 ±69	77,4 ±0,5	31,4 ±0,4	35,3 ±0,1	18,9 ±0,7	16,9 ±0,6	67,6 ±1,7	5,2 ±0,5

Podle Ponthieu et al. (2007) a Pinel-Raffaitin et al. (2007) je arsen přítomen především ve svých metylovaných formách a jako arseničnan. Vazba arsenu na povrchy pevných fází v kontaminované zvodni je také ovlivněna pH - při vyšším pH, typickém pro skládkové výluhy je vazba na povrchy nižší. Ačkoliv metylované (organické) formy a arseničnany jsou méně toxické formy než sloučeniny As^{III} primárně přítomné v samotném odpadu, může být arsen považován za nejrizikovější anorganický

kontaminant ve skládkových výluzích a další úprava výluhu by tedy měla být samozřejmostí (Matura et al., 2010).

Øygaard et al. (2007) zkoumali ve výluzích z devíti norských skládek vazbu kovů a As na částice a rozděluje je do tří skupin – koloidní a částicová část frakce nad 0,45 µm, volné kationty nebo „labilní“ sloučeniny pod 0,45 µm a volné anionty nebo „stabilní“ sloučeniny pod 0,45 µm. Pod pojmy „labilní“ a „stabilní“ jsou míněny ty sloučeniny, které snadno, respektive špatně disociují. Do poslední jmenované skupiny se řadí i As, který je ze 70-90% přítomen právě ve formě aniontů. Ve formě kationtů a „labilních“ sloučenin, separovaných pomocí vazby na katex bylo přítomno pouze asi 10%. Vzájemné zastoupení těchto skupin ve všech devíti vyšetřovaných skládkách je zobrazeno na Obr. 9.



Obr. 9. Distribuce a koncentrace arsenu ve výluzích z 9 norských skládek (Øygaard et al., 2007).

V průměru 60% arsenu bylo přítomno buď ve formě volných aniontů, nebo stabilních sloučenin, jejich vzájemné proporce ale v této studii vyhodnoceny nebyly. Zároveň se ve studii poukazuje na to, že variabilita koncentrace arsenu je pro různé skládky opravdu vysoká a případné zobecnění poznatků pro jiné skládky by tedy mělo být pro tento prvek prováděno opatrně (Øygaard et al., 2007).

Pinel-Raffaitin et al. (2007) provedli ve své studii několik vzorkovacích kampaní na dvou francouzských skládkách A (4 buňky A1 až A4) a B. Hodnoty koncentrace jednotlivých forem arsenu byly v rozmezí 0,1 a 80 µg.L⁻¹ (Tab. 7).

Tab. 7. Koncentrace forem arsenu (v $\mu\text{g.L}^{-1}$) ve vyluzích ze skládek A (4 buňky) a B. Uvedeny jsou základní statistické veličiny (průměr, medián, rozmezí). Všechny hodnoty jsou v $\mu\text{g.L}^{-1}$, n.d. = nedetekováno (Pinel-Raffaitin et al., 2007).

Forma	Průměr (Medián)	LA1	LA2	LA3	LA4	LB
AsIII	1,4 (0,8)	0,4-0,9	0,3-1,9	0,3-1,9	3,6-4,2	0,1-2,6
MMAV	6,5 (3,1)	0,4-10,5	0,1-4,3	0,5-3,2	0,2-28	2,9-23
AsV	7,2 (4,8)	0,3-8,1	1,7-5,6	0,5-21	6,4-13	2,2-21
DMAV	4,6 (1,5)	0,6-13,9	n.d.-3,6	n.d.-2,5	n.d.-22	0,8-8,6
AsB	0,2 (n.d.)	n.d.-0,7	n.d.-0,4	n.d.-0,5	n.d.-0,6	n.d.
TMAO	5,7 (0,9)	0,3-82	n.d.-1,0	n.d.-0,3	n.d.-2,0	0,5-2,4
Suma všech forem (průměr)	41	-	8	14	42	24
Celkový arsen (průměr)	42	-	18	24	51	35

3.7. Faktory, ovlivňující vnik a koncentraci jednotlivých forem polokovů

Pinel-Raffaitin et al. (2007) provedli ve své studii speciální analýzu arsenu pomocí HPLC-ICPMS a zkoumali hlavní faktory, vedoucí k vzniku zjištěných forem ve výluhu.

Sezónní variace: Koncentrace celkového množství arsenu ve vyluzích je pro většinu forem ovlivněna hydrologickými podmínkami, nejvíce však srážkovým úhrnem. Vzorky odebrané po srážkově bohatých obdobích byly méně koncentrované, než po odběru v sušších obdobích. Výjimkou je As^{III} , jehož koncentrace nekoreluje s ostatními, jeho maximum se vyskytuje koncem léta, pravděpodobně díky vysoce redukčním podmínkám (Pinel-Raffaitin et al., 2007).

Stupeň degradace odpadu: V této studii byla zkoumána skládka tvořená z několika buněk, z nichž ta nejstarší se vyznačovala nízkou produkcí výluhu, což indikuje vysoký stupeň degradace odpadu. Takto nízká produkce může vést k nabohacení forem ve výluhu (Pinel-Raffaitin et al., 2007).

Antropogenní zdroje: Ve třech hlavních zdrojích arsenu (sklo, kovové součástky a zemědělské produkty) je arsen především v anorganické formě a z malé části jako organické mono- nebo dimetylované formy. K tomu se může vyskytnout i forma AsB , je-li ve skládce větší množství odpadu z mořských produktů, jako mořské řasy, měkkýši a ryby (Pinel-Raffaitin et al., 2007).

Metylace jako proces ovlivňující speciální As: Antropogenní zdroje arsenu v odpadu nevysvětlují přítomnost všech jeho forem ve výluhu. Během degradace je odpad v anaerobních redukčních podmínkách, v kterých může jednoduše docházet ke změně As^{V} na As^{III} . Kromě toho jsou ve skládce také vhodné podmínky pro biometylaci. Byla pozorována korelace mezi postupem biometylace a množstvím metylovaných sloučenin. Postupující biometylace zároveň snižuje množství anorganického As ve prospěch TMAO, který je potom nejstabilnějším koncovým produktem biometylace (Pinel-Raffaitin et al., 2007).

Skládky odpadu jsou vysoce komplexním prostředím, ve kterém může docházet k redukci, metylaci, ale i oxidaci. Vzorky skládkových výluhů proto obsahují formy redukované, metylované i oxidované. Výskyt nejredukovanější anorganické formy As^{III} může indikovat, že procesy, probíhající ve výluhu

jsou již stabilizované. Metylované formy naopak ukazují, že ve skládce jsou podmínky, potřebné pro proces biometylace. Oxidační procesy pak ukazují, že došlo ke kontaktu výluhu se vzduchem, například při odběru vzorku z drenáže (Ponthieu et al., 2007)

3.8. Implikace pro životní prostředí

3.8.1. Mobilita polokovů ve skládkových výluzech

Ve výluhu z aktivní i z uzavřené skládky v blízkosti hlavního města Prahy vykazoval As značnou mobilitu (Matura et al., 2010). Pohyb kontaminantů z výluhu do podzemní vody je ovlivněn i vlastnostmi zvodně, v sedimentech jsou koloidy filtrovány přes porézní horninu a nemusejí tedy migrovat do větších vzdáleností od skládky. V rozpukaném masivu však budou zvodní postupovat rychleji (Bauman et al., 2006). Rozptýl výluhu v prostředí je ovlivněn stupněm heterogenity zvodně, neprojevuje se pak příliš ve vertikálním směru (Christensen et al., 2001). Všechny složky skládkového výluhu jsou při kontaktu s podzemní vodou zředěny. Při interakci výluhu a podzemní vody může docházet k řadě reakcí, navíc výsledný směr pohybu může být ovlivněn sezónními výkyvy. Hustota výluhu bude záležet na množství rozpuštěných látek a teplotě, ale obecně bude asi o 1% vyšší, než hustota podzemní vody. Rozdíly obou hustot pak budou ovlivňovat vertikální rozložení kontaminačního mraku, ve větších hloubkách se budou nacházet výluhy s vyšší hustotou (Christensen et al., 2001).

Fyzikálně chemické vlastnosti daného prvku jsou klíčovým faktorem, který ovlivňuje jeho mobilitu, biodostupnost a toxicitu. Volné ionty jsou relativně mobilní a mohou snadno prostupovat a být absorbovány například do tkání organismů. Příkladem mohou být mořské organismy a jejich zbytky - ty mohou být významným zdrojem těchto polutantů ve skládkách, jsou-li na skládku ukládány ve větším množství (Ponthieu et al., 2007).

Metreveli et al. (2010) studovali interakce přírodní organické hmoty (NOM) s kovy a polokovy včetně As, a jejich roli při transportu v porézních horninách. Na rozdíl od ostatních kovů nebyla zjištěna žádná tvorba komplexů s organickou hmotou. Zároveň nebyl pozorován žádný vliv NOM na transport tohoto prvku. Byly však zjištěny silné interakce As s křemenným pískem, zejména díky adsorpčním procesům.

Při skládkování, neboli rozkladu odpadu, jsou nebezpečné formy As přeměňovány na ty, které jsou pro životní prostředí méně škodlivé. Pinel-Raffaitin et al. (2007) porovnávají množství arsenu, uvolněného do prostředí ze skládek ve Francii s množstvím, které se dostane do prostředí prostřednictvím globální produkce odpadní vody z domácností. Bylo spočítáno, že z francouzských skládek TKO se ročně uvolní 10 kg anorganického As a 20 kg organického As, světová produkce z odpadních vod je potom $2 \cdot 10^6$ kg a $8 \cdot 10^6$ kg anorganického a organického arsenu za rok. Z tohoto pohledu je tedy příspěvek ze skládek zanedbatelný, nicméně jeho produkce je soustavná a trvá po mnoho let (Pinel-Raffaitin et al., 2007).

3.8.2. Návrhy dekontaminačních technologií

Efektivní pro odstranění úplně rozpuštěné frakce, tedy i arsenu by mohla být koagulace (vločkování) v sedimentární nádrži za použití chloridu železitého (FeCl_3), který se běžně používá jako vločkovací přísada při čištění odpadních vod. Případným přidáním železitých solí by se navíc zrychlil proces srážení železitých oxidů a tím vznik dalších sorpčních povrchů pro polokovy (Matura et al., 2010).

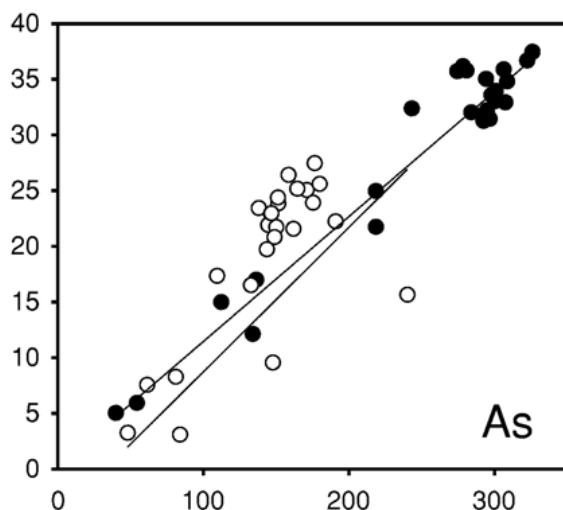
Øygard et al. (2007) zkoumali možné změny výluhu v oxidačních podmínkách sedimentačních nádrží. Provozdušnění výluhu a sedimentace v nádržích jsou na skládkách za účelem snížení koncentrace polutantů prováděny běžně. V tomto výzkumu byly vzorky čerstvě odebraného výluhu nejdříve skladovány po dobu 48 hodin za přístupu vzduchu, což umožnilo pasivní difúzi kyslíku do vzorků. Následně byly vzorky homogenizovány a analyzovány (Tab. 8). Pro As byl zaznamenán výrazný pokles koncentrace volných aniontů ve frakci pod 0,45 μm a zároveň nárůst koncentrace ve frakci nad 0,45 μm , která je z hlediska toxicity nejméně nebezpečná. Vzhledem k tomu, že „labilní“ sloučeniny arsenu se vyskytovaly ve stejné frakci spolu s těmi „stabilními“, dá se očekávat, že během skladování došlo zároveň i k poklesu těchto toxických labilních sloučenin (Øygard et al., 2007).

Tab. 8. Distribuce arsenu z devíti norských skládek ve třech zkoumaných třídách (viz kapitola 2.6.) po 48 hodinách skladování. Údaje i změna (v závorce – kladné číslo značí nárůst, záporné úbytek) jsou uvedeny v procentech (Øygard et al., 2007).

	Částicová a koloidní frakce nad 0,45 μm	Volné anionty nebo stabilní komplexy pod 0,45 μm	Volné kationty nebo labilní komplexy pod 0,45 μm
Skládka 1	32,4 (15)	56,4 (-21)	11,2 (5,7)
Skládka 2	53,4 (6,4)	41,6 (-11)	5,0 (5,0)
Skládka 3	75,0 (0,0)	22,9 (2,9)	21 (-2,9)
Skládka 4	42,4 (16)	48,0 (1,0)	9,6 (-17)
Skládka 5	16,4 (5,4)	66,5 (-19)	17,1 (12)
Skládka 6	68,9 (33)	29,9 (-28)	1,1 (-5,2)
Skládka 7	39,9 (1,9)	59,9 (-1,1)	0,2 (-1,0)
Skládka 8	56,0 (44)	43,5 (-39)	0,5 (-5,4)
Skládka 9	77,7 (68)	17,5 (-57)	4,8 (-11)

Skládkové výluhy jsou často přesycené vůči kalcitu (CaCO_3), který se z nich samovolně sráží. Ettler et al. (2006) ve své studii provedli experiment, při kterém zkoumali vliv samovolného srážení kalcitu na pokles koncentrací některých stopových prvků. Vzorky výluhu byly odebrány z drenážní trubky skládky TKO v Dolních Chabrech a mezi sledovanými prvky byl studován i As. Vzorky byly ponechány po dobu 6 měsíců při teplotě 10°C. Po expozici a vysrážení CaCO_3 byly vzorky znovu

analyzovány. V kalcitu bylo zjištěno po experimentu $8,75 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ As}$. Zároveň došlo k výraznému poklesu koncentrace As ve výluhu. Arsen byl imobilizován pravděpodobně procesem adsorpce na povrch kalcitu. Koncentrace As ve výluhu se po sorpci snížila o více než $10 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ (Obr. 10). Z výzkumu dále vyplývá, že spontánní srážení kalcitu je pravděpodobnější v koncentrovanějším výluhu, například v suchých obdobích. Srážení kalcitu tak může být nejen vhodnou metodou pro odstraňování stopových prvků přímo v sedimentačních nádržích, ale probíhá i v přirozeném prostředí, které bylo výluhem kontaminováno (Ettler et al., 2006).



Obr. 10. Koncentrace arsenu před a po experimentu (před – černé body, po – bílé body). Osa X představuje celkovou koncentraci anorganického uhlíku v mg.L^{-1} (TIC), osa Y potom celkovou koncentraci arsenu v $\mu\text{g.L}^{-1}$ (Ettler et al., 2006).

4. Závěr:

Speciace polokovů ve skládkových výluzích ovlivňuje jejich mobilitu a toxicitu. Celková koncentrace polokovů i zastoupení jejich jednotlivých forem se pro každou skládku značně liší, tyto hodnoty jsou ovlivněny celou řadou faktorů, jako například sezónními variacemi, stupněm degradace odpadu a dalšími. Pro dosažení co nejpřesnějších výsledků analýzy je důležitý výběr vhodných technologií, ale i správné uchování a příprava vzorku. Během rozkladu odpadu na skládce dochází k přeměně nebezpečných forem arsenu na ty, které jsou pro životní prostředí méně nebezpečné, přesto je žádoucí skládkový výluh upravovat pomocí dekontaminačních technologií, například koagulací nebo srážením kalcitu v sedimentárních nádržích.

5. Použitá literatura:

Baumann T., Fruhstorfer P., Klein T., Niessner R., 2006: Colloid and heavy metal transport at landfill sites in direct contact with groundwater. *Water Research*, 40: 2776-2786.

Baun D. L., Christensen T. H., 2004: Speciation of heavy metals in landfill leachate: a review. *Waste Manage Res*, 22: 3-23.

Cornelis G., Johnson A. C., Van Gerven T., Vandecasteele C., 2008: Leaching mechanism of oxyanionic metalloids and metal species in alkaline solid wastes: A review. *Applied Geochemistry*, 23: 955-976.

Dubascoux S., Le Hécho I., Potin Gautier M., Lespes G., 2008: On-line and Off-line quantification of trace elements associated to colloids by As-FI-FFF and ICP-MS., *Talanta*, 77: 60-65.

Dubascoux S., Heroult J., Le Hécho I., Potin-Gautier M., Lespes G., 2008: Evaluation of a combined fractionation and speciation approach for study of size-based distribution of organotin species on environmental colloids. *Anal Bioanal Chem*, 390: 1805-1813.

Ettler V., Zelená O., Mihaljevič M., Šebek O., Strnad L., Coufal P., Bezdička P., 2006: Removal of trace elements from landfill leachate by calcite precipitation. *Journal of Geochemical Exploration*, 88: 28-31.

Gong Z., Lu X., Ma M., Watt C., Le C., 2002: Arsenic speciation analysis. *Talanta*, 58: 77-96.

Christensen T. H., Kjeldsen P., Bjerg P. L., Jensen D. L., Christensen J. B., Baun A., Albrechtsen H. J., Heron G., 2001: Biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Applied Geochemistry*, 16: 659-718.

Matura M., 2010. *Vazba stopových prvků na koloidy ve vyluzích ze skládek TKO*. Disertační práce, Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů PřF UK, Praha, 73 str., 3 příl.

Matura M., Ettler V., Ježek J., Mihaljevič M., Šebek O., Sýkora V., Klementová M., 2010: Association of trace elements with colloidal fractions in leachates from closed and active municipal solid waste landfills. *Journal of Hazardous Materials*, 183: 541-548.

Metreveli G., Abbt-Braun G., Hartmann Frimmel F., 2010: Influence of NOM on the mobility of metal(oid)s in water-saturated porous media. *Aquat Geochem*, 16: 85-100.

Øygard J. K., Gjengedal E., Royset O., 2007: Size charged fractionation of metals in municipal solid waste landfill leachate. *Water Research*, 41: 47-54.

Pinel-Raffaitin P., Ponthieu M., Le Hecho I., Amouroux D., Mazeas L., Donard O. F. X., Potin-Gautier M., 2006: Evaluation of analytical strategies for the determination of metal concentrations to assess landfill leachate contamination. *J. Environ. Monit.*, 8: 1069-1077.

Pinel-Raffaitin P., Le Hecho I., Amouroux D. and Potin-Gautier M., 2007: Distribution and fate of inorganic and organic arsenic species in landfill leachates and biogases. *Environ. Sci. Technol.*, 41: 4536-4541.

Ponthieu M., Pinel-Raffaitin P., Le Hecho I., Mazeas L., Amouroux D., Donard O. F. X., Potin-Gautier M., 2007: Speciation analysis of arsenic in landfill leachate. *Water Research*, 41: 3177-3185.

SMĚRNICE RADY 1999/31/ES ze dne 26. dubna 1999 o skládkách odpadů