

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Geologie

Studijní obor: Geologie



Jiří Janko

Koloidy ve skládkových vodách a výluzích

Colloids in landfill waters and leachates

Bakalářská práce

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

Praha 2013

Prohlášení

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

V Praze, 5. 7. 2013

Podpis

Poděkování

Za cenné připomínky, za ochotu a poskytnutou pomoc při zpracování této bakalářské práce děkuji doc. RNDr. Vojtěchu Ettlérovi, Ph.D.

Abstrakt

Kontaminace povrchových a podzemních vod kovy a polokovy prostřednictvím úniku skládkových výluhů představuje největší riziko pro životní prostředí v blízkosti skládek tuhého komunálního odpadu (TKO). Bylo zjištěno, že organické polutanty i kovy/polokovy jsou asociovány s koloidními částicemi o velikosti 1 nm-1 μ m, zejména díky jejich velkému specifickému povrchu a schopnosti adsorpce kontaminantů přítomných ve vodním prostředí. Pro frakcionaci kovů/polokovů (vazbě na koloidy různé velikosti) se používá například metoda kaskádové filtrace/ultrafiltrace.

K následnému studiu mineralogického a chemického složení koloidních částic mohou být částice získané při této frakcionaci dále analyzovány pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) nebo transmisního elektronového mikroskopu (TEM) spojeného s energiově disperzním spektrometrem (EDS).

Příkladem může být skládka Vejen (Dánsko), která byla v minulosti detailně studována, kde ve vzorcích výluhů vykazovaly kovy významný podíl z celkového obsahu vazbu na koloidní částice – Cd: 38-45%, Ni: 27-56%, Zn: 24-45%, Cu: 86-95% a Pb: 96-99%. Zatímco Cd, Ni a Zn se převážně vázaly na frakce nejmenších koloidů (1-10 nm), další kovy jako Cu a Pb byly asociovány s většími koloidy (> 10 nm). Také další studie provedené na skládkových výluzích dokumentují podobné výsledky.

Abstract

Contamination of surface water or groundwater by metals and/or metalloids, originating from landfill leachates is environmental concern in the vicinity of landfills designed for disposal for municipal solid waste (MSW). It is known that many organic compounds and metals/metalloids can be associated with colloids of the size 1 nm-1 μ m. This relationship is mainly caused by the total surface area of colloids and consequently their binding capacity for contaminants occurring in the aqueous environment. In order to identify these associations in landfill leachates a cascade frontal filtration/ultra filtration is often adopted. Colloids obtained by this size-fractionation can be further studied by scanning electron microscope (SEM) or transmission electron microscope (TEM) coupled to energy dispersive spectroscopy (EDS).

Typical example is a Vejen landfill in Denmark, which has been extensively studied, where leachate samples exhibited significant proportion of total metal content to be associated to colloids - Cd: 38-45%, Ni: 27-56%, Zn: 24-45%, Cu: 86-95% a Pb: 96-99%. Whereas Cd, Zn and Ni were mostly associated with smaller colloids (1-10 nm), other metals like Pb and Cu were bound to colloids of the size > 10 nm. A number of investigations from other landfill sites indicated similar results.

OBSAH

1. ÚVOD	1
2. DEFINICE KOLOIDNÍ SOUSTAVY	2
2.1 Charakteristické vlastnosti koloidů.....	3
3. SKLÁDKY ODPADŮ	5
3.1 Tuhý komunální odpad	5
3.2 Nakládání s TKO v České republice	5
3.3 Právní legislativa skládek	6
4. SKLÁDKOVÉ VÝLUHY A PROCESY PROBÍHAJÍCÍ VE SKLÁDKOVÉM TĚLESE	7
4.1 Vznik skládkového výluhu	7
4.2 Dělení skládkových výluhů na základě charakteristických polutantů	8
4.3 Samovolné látkové přeměny probíhající ve skládkovém tělese.....	9
4.3.1 Počáteční fáze	10
4.3.2 Fáze tvorby těkavých mastných kyselin (kyselá fáze).....	10
4.3.3 Methanogenní fáze	10
4.3.4 Fáze dozrávání (stabilizace)	10
5. ÚNIK SKLÁDKOVÉHO VÝLUHU DO OKOLNÍHO PROSTŘEDÍ	11
5.1 Koncept redoxních zón.....	11
6. METODY STUDIA KOLOIDŮ.....	13
6.1 Membránová filtrace a ultrafiltrace.....	14
6.2 Metody užívané ke studiu morfologie, struktury a chemismu koloidů.....	15
7. KOLOIDY VE SKLÁDKOVÝCH VÝLUZÍCH.....	15
7.1 Distribuce koloidů ve výluzích	15
7.1.1 Distribuce koloidů podle velikosti.....	16
7.1.2 Fyzikálně-chemické složení koloidů	18
7.2. Kovy ve výluzích.....	20

7.2.1 Vliv koloidních částic na chování kovů.....	21
7.2.2 Koloidy s obsahem kovů ve výluzech.....	21
7.2.3 Procesy atenuace kovů v prostředích kontaminovaných skládkovým výluhem	22
8. ZÁVĚR	24
9. POUŽITÁ LITERATURA.....	25

1. ÚVOD

Skládkování tuhého komunálního odpadu (TKO) patří mezi významné zdroje potenciální kontaminace životního prostředí. Cílem této bakalářské práce je formou rešerše zhodnotit vliv koloidů na distribuci, transport a chování polutantů (zejména kovů a polokovů) obsažených ve výluzích ze skládek TKO.

Studium koloidů je velmi komplexní disciplína zasahující do mnoha vědních oborů, jako jsou geochemie, fyzika, biologie a další. První část této práce je proto zaměřena na některé specifické vlastnosti a zákonitosti týkající se koloidů. Jsou zmíněny zejména ty charakteristiky, které jsou úzce spjaty s chováním anorganických kontaminantů ve vodním prostředí.

Následující kapitoly se pak zabývají problematikou skládkových výluhů od popisu produkce průmyslových a komunálních odpadů, skládkování a procesů probíhajících uvnitř tělesa skládky, se zaměřením na tvorbu a charakteristiku skládkových výluhů, které představují hlavní riziko kontaminace prostředí v blízkosti skládek.

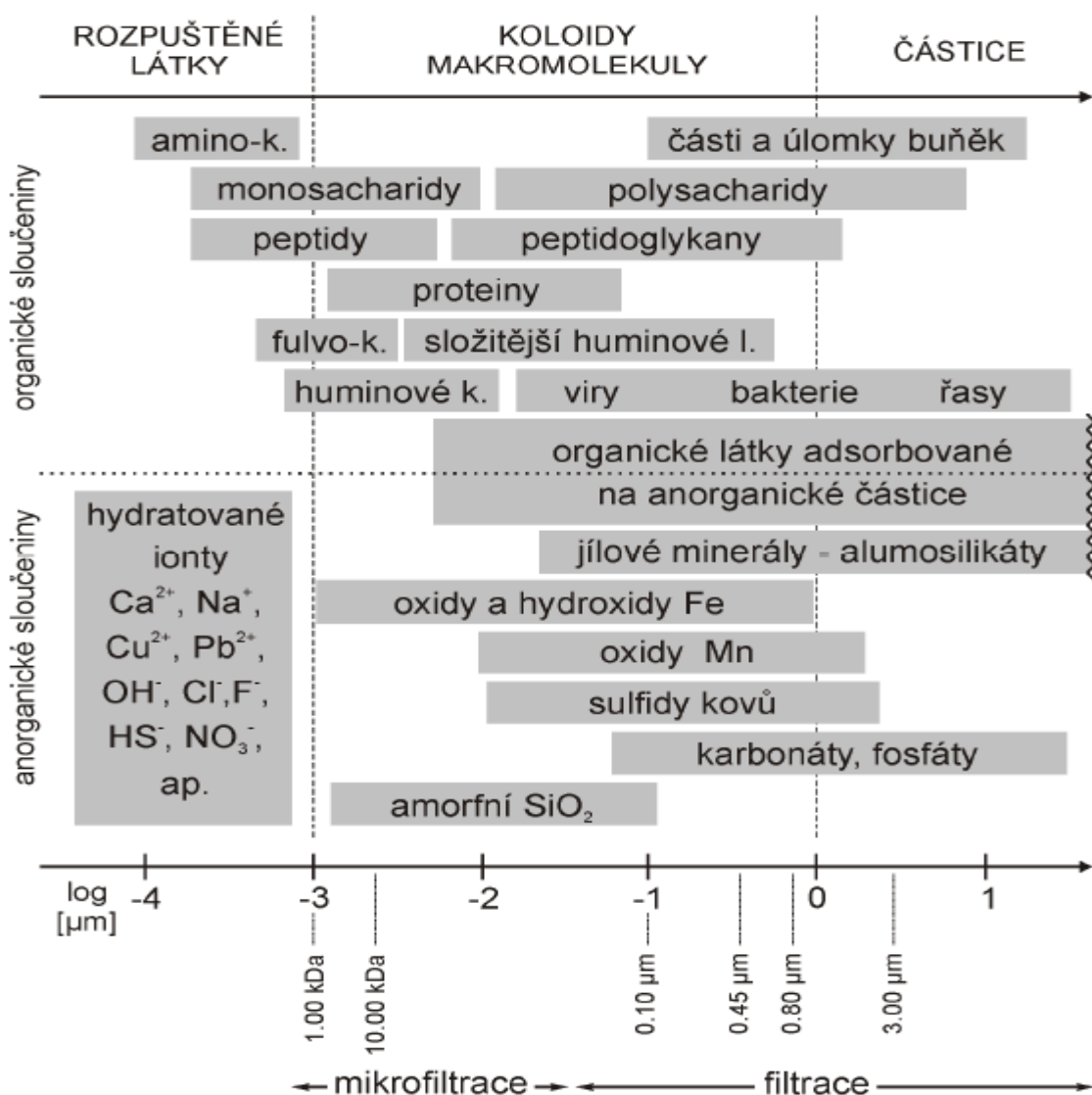
Dále tato práce poukazuje na nejběžnější analytické metody používané pro studium vodných vzorků s obsahem koloidního materiálu, které nám umožňují nejen kvantitativně a kvalitativně charakterizovat distribuci koloidů, ale také odhalují další fyzikálně chemické vlastnosti (např. morfologii či strukturu). Na základě dostupných dat je poté popsán výskyt koloidů ve skládkových výluzích a jejich vliv na mobilitu a chování anorganických polutantů.

2. DEFINICE KOLOIDNÍ SOUSTAVY

Jednoduchá definice termínu “koloid” neexistuje, částečně se mění v závislosti na oboru, ve kterém se používá (Matura 2010). Všeobecně nám popisuje systém, ve kterém je disperzní fáze rozptýlena v disperzním prostředí. Disperzní částice mohou být malé pevné částice, organické makromolekuly, malé bubliny plynu nebo drobné kapky kapaliny. Fáze, ve které jsou tyto částice rozptýleny, mohou být skupenství pevného, plynného či tekutého (Wilkinson a Lead 2007).

Velikost částic se jeví jako klíčová vlastnost při rozdělování chemických entit v roztoku, i když ji vždy nelze přesvědčivě použít (Matura 2010). Přesto definice koloidů, podle Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii (IUPAC) zní takto: koloidní částice jsou molekuly či polymolekulární částice rozptýlené v médiu, které mají alespoň v jednom svém směru přibližnou velikost mezi 1 nm a 1 μm (Wilkinson a Lead 2007).

Koloidní soustava, vedle pravých roztoků a hrubých disperzí, představuje jednu ze tří základních vícesložkových soustav. Mezi jednotlivými typy existuje plynulý přechod, nejedná se o ostře oddělené skupiny (Obr. 1). Koloidní soustava se tedy již nechová jako pravý roztok a rovněž se svými vlastnostmi odlišuje od hrubých disperzí, kde je velikost rozptýlených částic větší než koloidů a je často pozorována pouhým okem (Kvítek 2006, Bartovská a Šišková 2005).



Obr. 1 Schematické rozdělení nejběžnějších fází, které se vyskytují v přírodních vodách a ve výluzích ze skládek TKO, podle velikosti. Upraveno podle Wilkinson a Lead, 2007 (Matura 2010).

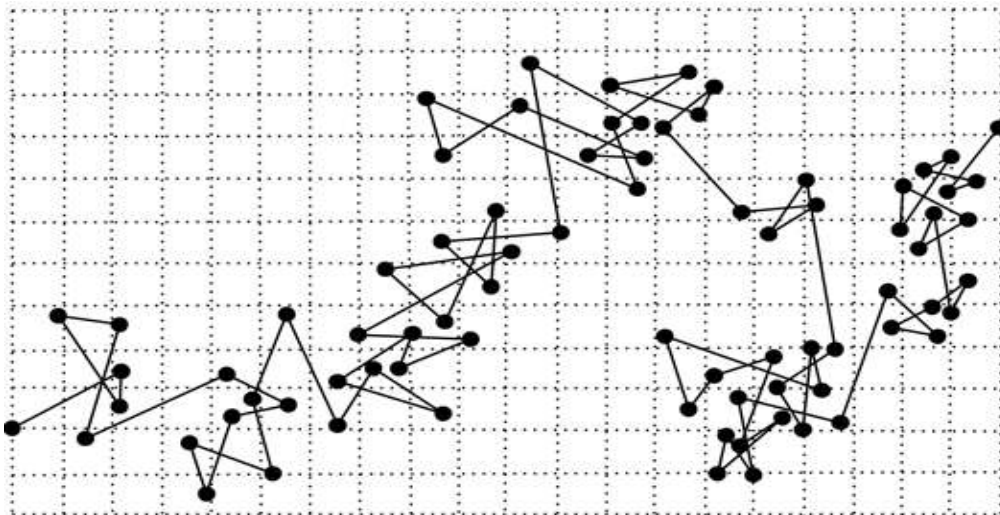
2.1 Charakteristické vlastnosti koloidů

Unikátní fyzikálně chemické vlastnosti koloidů se odrážejí v jejich reálném chování, značně v mnoha směrech odlišném od ostatních typů soustav (Kvítek a Panáček 2007). Koloidní soustavy se vyznačují vysokým specifickým povrchem, který je výrazně zodpovědný za osobité chování koloidů. Jako nejdůležitější vlastnost se jeví schopnost adsorbovat jiné látky v iontové formě (Kvítek 2006).

Proces, při němž se malé částice shromažďují do větších útvarů (agregátů), aniž při tom dochází ke zrušení fázového rozhraní mezi jednotlivými částicemi a disperzním prostředím,

se nazývá koagulace (Bartovská a Šišková 2005). Způsobí ji již malá změna systému. Mezi podněty vyvolávající koagulaci lze uvést teplotu, míchání či jiný mechanický podnět a přidavek elektrolytů (Kvítek 2006). Ředění roztoků tedy obecně zvyšuje stabilitu koloidů v nich obsažených a tento mechanismus může přispívat k mobilizaci některých polutantů vázaných na koloidní frakci i ve skládkových výluzích (Matura 2010). Při koagulaci obecně dochází ke zmenšení celkového specifického povrchu a tedy i energie koloidní soustavy, soustava tak spěje do rovnovážného stavu (Kvítek 2006).

Pro koloidní částice je typický tzv. Brownův pohyb (Wilkinson a Lead 2007), který vzniká vlivem tepelného pohybu molekul disperzního prostředí. Ač jsou nárazy molekul na koloidní částice náhodné, vzniká obvykle nenulový moment síly, který částici posune v prostoru o náhodnou dráhu v náhodném směru (Kvítek 2006). Tento pohyb (Obr. 2) má za určité situace jakýsi smysl či směr daný koncentračním gradientem v soustavě a je tím intenzivnější, čím menší jsou rozměry částic a čím vyšší je teplota prostředí (Kvítek a Panáček 2007). Projevuje se zejména v koagulaci a následné sedimentaci (Kvítek 2006, Wilkinson a Lead 2007).



Obr. 2 Brownův pohyb částice. Každá ze zakreslených úseček reprezentuje přibližně 10^{23} nepozorovatelných posunutí jedné částice (strana čtverce má délku $3\mu\text{m}$) (převzato z www.techmania.cz).

3. SKLÁDKY ODPADŮ

Neustále se zvyšující světová populace, nároky na lepší životní styl a pokračující ekonomický rozvoj v mnoha zemích má za následek dramatický nárůst průmyslového a tuhého komunálního odpadu (dále jen TKO). Provedené srovnávací studie zaměřené na eliminaci TKO (skládování, kompostování, spalování a další) dokládají, že ukládání odpadů na skládky stále představuje nejběžnější způsob jejich likvidace (Renou a kol. 2008).

3.1 Tuhý komunální odpad

Migrace kontaminantů antropogenního původu v horninovém prostředí z různých typů zdrojů, jako jsou například skládky komunálního odpadu, důlní činnost a průmyslové odpady, představuje v současnosti jedno z nejvýznamnějších ohrožení životního prostředí, zejména podzemních vod (Ondrašíková 2011).

TKO je veškerý odpadový materiál vznikající v sídelních útvech zahrnující následující hlavní skupiny (Ochodek a kol. 2006):

- tuhé odpady z domácností
- uliční odpady a smetky (včetně zeleného odpadu z parků a zahrad)
- odpady ze služeb a malých výroben (tzv. malý průmyslový odpad)
- odpady ze škol, úřadů, obchodů a institucí
- případně kaly z čistíren odpadních vod

3.2 Nakládání s TKO v České republice

Přestože celková produkce odpadního materiálu v České republice dlouhodobě klesá, mezi roky 2003 a 2011 poklesla o 15%, od roku 2003 dochází k nárůstu produkce komunálních odpadů (zatímco v roce 2003 činil objem produkce TKO 451 kg/osobu/rok, v roce 2011 to již bylo 513 kg/osobu/rok). Řízené skládky odpadů patří i nadále k nejrozšířenějšímu způsobu nakládání s TKO (Odpady a materiálové toky <http://issar.cenia.cz/issar/page.php?id=1610>). Důvodem je především výše poplatků za ukládání odpadů na skládky, nedostatečně vybudovaná infrastruktura a kapacity jiných technických zařízení určených k nakládání s odpady (Plavec 2006). Na základě údajů Ministerstva životního prostředí ČR bylo v roce 2007 pouhých 9% vyprodukovaného TKO zpracováno ve spalovnách. Naproti tomu celých

80% bylo uloženo na skládkách (zbytek byl použit k recyklaci). V ČR je v provozu 31 malých a 3 velké spalovny TKO (převážně situovaných v blízkosti velkých měst) s celkovou roční kapacitou 731 000 t. Na druhé straně je stále 265 skládek funkčních s celkovou kapacitou 124 milionů m³ TKO. Z toho více než 250 skládek bylo vybudováno v posledních 30 letech (Matura a kol. 2010).

3.3 Právní legislativa skládek

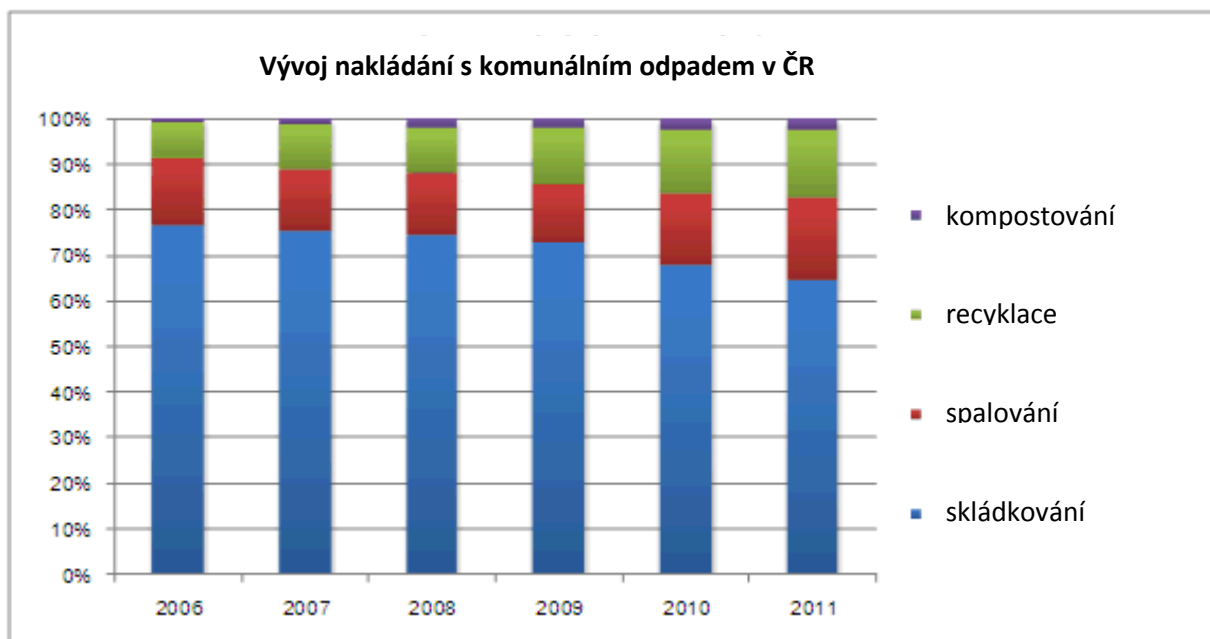
Z právního hlediska je třeba zdůraznit, že celá oblast skládkování odpadů je v ČR v souladu s legislativou Evropského společenství. Již zákonem č. 185/2001 Sb., o odpadech a o změně některých dalších zákonů, ve znění pozdějších předpisů a prováděcí vyhláškou č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady, ve znění vyhlášky MŽP č. 41/2005 byla do národní právní úpravy implementována směrnice Rady 1999/31/ES, o skládkách odpadu (Plavec 2006).

Technické požadavky na skládky odpadů, včetně podmínek pro jejich umístění, technické zabezpečení provozu skládek, těsnění, monitorování a podmínek jejich uzavření a rekultivace se pokládají za splněné, odpovídají-li následujícím technickým normám (Plavec 2006):

- ČSN 83 8030 Skládkování odpadů - Základní podmínky pro navrhování a výstavbu skládek
- ČSN 83 8032 Skládkování odpadů – Těsnění skládek
- ČSN 83 8033 Skládkování odpadů - Nakládání s průsakovými vodami ze skládek
- ČSN 83 8034 Skládkování odpadů - Odplynění skládek
- ČSN 83 8035 Skládkování odpadů - Uzavírání a rekultivace skládek
- ČSN 83 8036 skládkování odpadů - Monitorování skládek.

Je ovšem třeba podotknout, že značná část skládek na území ČR této směrnicí Rady 1999/31/ES neodpovídá. Zejména lze poukázat na nedostatečné technické zabezpečení a bariéry zabraňující migraci výluhů nebezpečných látek do okolí (Matura a kol. 2010).

Obr. 3 ukazuje vývoj nakládání s komunálním odpadem v ČR v letech 2006-2011. Je vidět postupná tendence ve zvyšování podílu kompostování, recyklace a spalování. Tento trend vedl v tomto období k poklesu ukládání TKO na skládky z 77% na 65%.



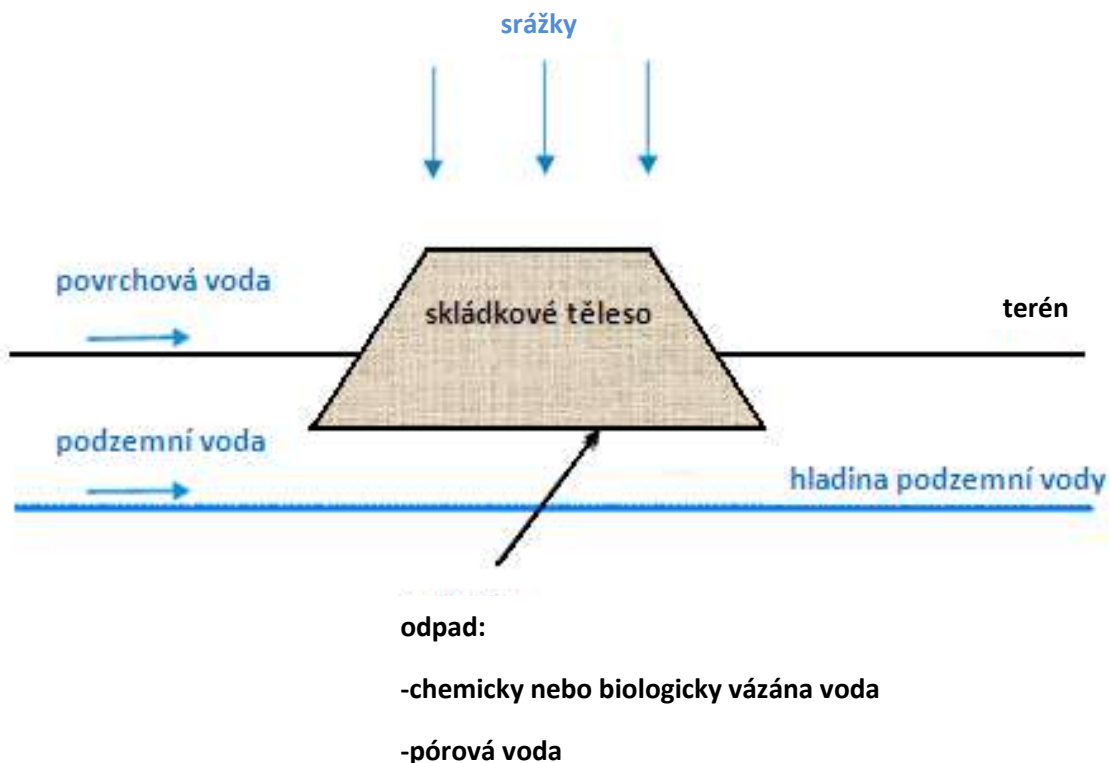
Obr. 3 Vývoj nakládání s komunálním odpadem v ČR v letech 2006-2011 (převzato z <http://www.czso.cz/csu/2012edicniplan.nsf/p/2001-12>)

4. SKLÁDKOVÉ VÝLUHY A PROCESY PROBÍHAJÍCÍ VE SKLÁDKOVÉM TĚLESE

Největší nebezpečí, jež skládky pro své okolní prostředí představují, spočívá v produkci a úniku průsakových vod s vysokým obsahem anorganických i organických látek a plynnými exhalacemi. Skládkové výluhy navíc mohou ohrožovat životní prostředí ještě dlouhou dobu po ukončení aktivity skládkování (Ondrašíková 2011).

4.1 Vznik skládkového výluhu

Vstupem vody do skládky (Obr. 4) a následnou kombinací chemických, fyzikálních a mikrobiologických procesů, které probíhají uvnitř tělesa skládky, jsou kontaminanty transportovány z uloženého materiálu do právě prosakující vody a tím vznikají skládkové výluhy (Christensen a kol. 2001).



Obr. 4 Schematické znázornění možných způsobů průniku vody do skládky (upraveno dle Ondrašíkové 2011).

4.2 Dělení skládkových výluhů na základě charakteristických polutantů

Skládkové výluhy u běžných typů skládek obsahující městský, komerční a směsný průmyslový odpad můžeme rozdělit do čtyř skupin. Tyto skupiny se navzájem liší charakteristickým obsahem polutantů (Christensen a kol. 2001):

- rozpuštěné organické látky * (vyjádřené jako chemická spotřeba kyslíku (CHSK) nebo celkový organický uhlík (TOC)) zahrnující CH_4 , mastné kyseliny a další organické kyseliny (humínové a fulvokyseliny)
- anorganické prvky (makrosložky) *: Ca, Mg, Na, K, NH_4^+ , Fe, Mn, Cl^- , SO_4^{2-} a HCO_3^-
- kovy: Cd, Cr, Cu, Pb, Ni a Zn
- volatilní organické látky (výskyt ve výluzích pouze v nízkých koncentracích < 1 mg/l).

* koncentrace ve výluzích **1000-5000x** vyšší než u běžné podzemní vody

Ve výluzích se nacházejí i další komponenty (např. B, As, Se, Ba, Li, Hg, Co), avšak pro svou velmi nízkou koncentraci nepředstavují velké riziko a nepatří tedy mezi hlavní sledované

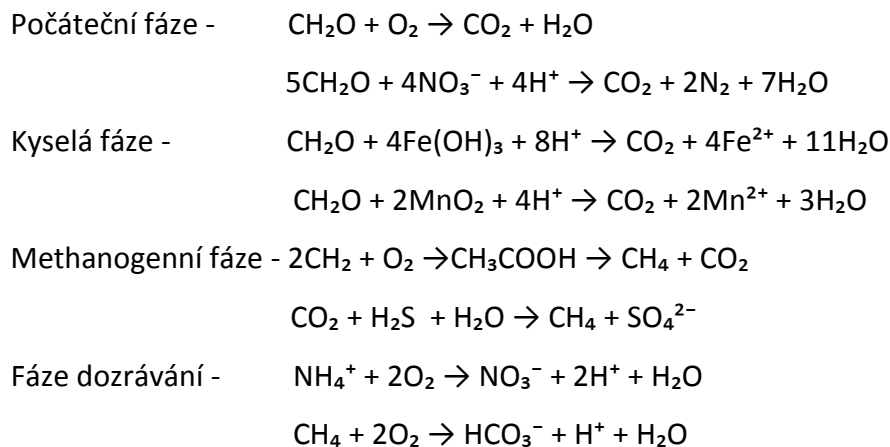
polutanty (Christensen a kol. 2001). Přesto bychom měly věnovat pozornost i těmto potenciálně škodlivým prvkům, např. As, který se ve skládkovém výluhu převážně vyskytuje ve zcela rozpuštěné frakci a tedy vykazuje vysokou mobilitu v prostředí (Matura a kol. 2010).

4.3 Samovolné látkové přeměny probíhající ve skládkovém tělese

Během stabilizace uloženého odpadu se koncentrace jednotlivých komponent ve výluhu významně mění (Christensen a kol. 2001). Největší roli v těchto změnách hrají rozkladné procesy organické hmoty, spojené s přeměnami sloučenin dusíku a síry, dále pak procesy srážení a rozpouštění, adsorpce a desorpce, redoxní děje a další (Malý a Šálek 2002).

Postupné biologické odbourávání organického materiálu v odpadech uložených ve skládce je charakterizováno sledem několika oddělených fází probíhajících zcela samovolně (Kuraš a kol. 2008). Doba trvání jednotlivých fází procesu je podmíněna mnoha faktory, např. teplotou, obsahem vody, recirkulací, složením substrátu, mocností skládky, jejího zhutnění aj. (Kuraš a kol. 2008, Malý a Šálek 2002).

Procesy probíhající ve skládkovém tělese lze zapsat také pomocí chemických rovnic (Christensen a kol. 2001):



4.3.1 Počáteční fáze

Procesy probíhající v této fázi (nazývané také aerobní) nejsou dostatečně známy, protože tato fáze po uložení odpadů rychle ustává v průběhu několika týdnů následkem poklesu koncentrace kyslíku, který je spotřebováván aerobními mikroorganismy, popř. je vytěsněn produkovaným CO₂, jehož koncentrace ve skládkovém plynu může dosáhnout až 20.8%. Také v této fázi dochází k denitrifikaci (Obr. 5) (Östman 2008, Kuraš a kol. 2008, Malý a Šálek 2002, Ondrašíková 2011).

4.3.2 Fáze tvorby těkavých mastných kyselin (kyselá fáze)

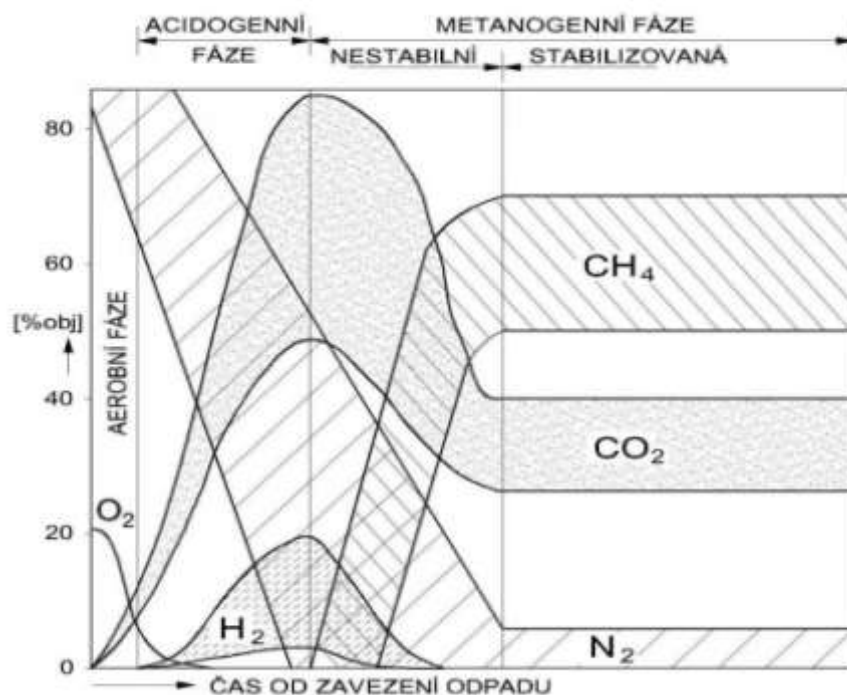
Tzv. kyselá fáze, kdy tuky, celulóza a bílkoviny jsou nejprve odbourávány na aminokyseliny, nižší alifatické kyseliny a jednoduché cukry, které se v dalších krocích přeměňují na nižší alifatické kyseliny, převážně o 2-4 atomech uhlíku (kyselina octová, propionová a máselná). Následující pokles pH prostředí způsobený hromaděním produktu vytváří předpoklady pro vyluhování kovů a pro pozvolné postupné rozmnožení methanogenních organismů. Objevuje se i měřitelné množství vodíku, který je pro četné methanogenní bakterie výchozím substrátem pro tvorbu methanu. Již v této fázi je uvolňován do průsakové vody amoniak, který tvoří hlavní dusíkatou sloučeninu s koncentracemi dosahujícími obvykle ve stovkách mg/l (Kuraš a kol. 2008, Malý a Šálek 2002, Ondrašíková 2011).

4.3.3 Methanogenní fáze

Během této fáze dochází k produkci methanu z kyseliny octové (CH₃COOH), oxidu uhličitého (CO₂) a sirovodíku (H₂S) pomocí anaerobních bakterií. Jeho koncentrace ve skládkovém plynu narůstá až na 60-70% (zbytek je tvořen CO₂), (Obr. 5). Koncentrace rozpuštěných kovů ve výluhu klesá na úkor vzniku kovových sulfidů (Östman 2008, Ondrašíková 2011).

4.3.4 Fáze dozrávání (stabilizace)

Při fázi stabilizace dochází k poklesu produkce bioplynu. Možný je i nárůst koncentrace kyslíku ve svrchních vrstvách uloženého materiálu. Pokračuje pomalý rozklad organické hmoty (Ondrašíková 2011).



Obr. 5 Průběh složení skládkového plynu v různých stádiích skládky (Kuraš a kol. 2008).

5. ÚNIK SKLÁDKOVÉHO VÝLUHU DO OKOLNÍHO PROSTŘEDÍ

Vstup silně redukováného výluhu do horninového prostředí, které je často oxidované a zvodnělé, vede ke vzniku velmi komplexního redukčně-oxidačního prostředí. Odehrávají se zde důležité procesy zahrnující rozklad organické hmoty, abiotické redoxní procesy, rozpouštění a vysrážení minerálů, tvorba komplexů, iontová výměna a sorpce. Výsledné prostředí má velký dopad na biogeochemické vlastnosti zvodnělého horninového prostředí, do kterého proniká (Christensen a kol. 2001).

5.1 Koncept redoxních zón

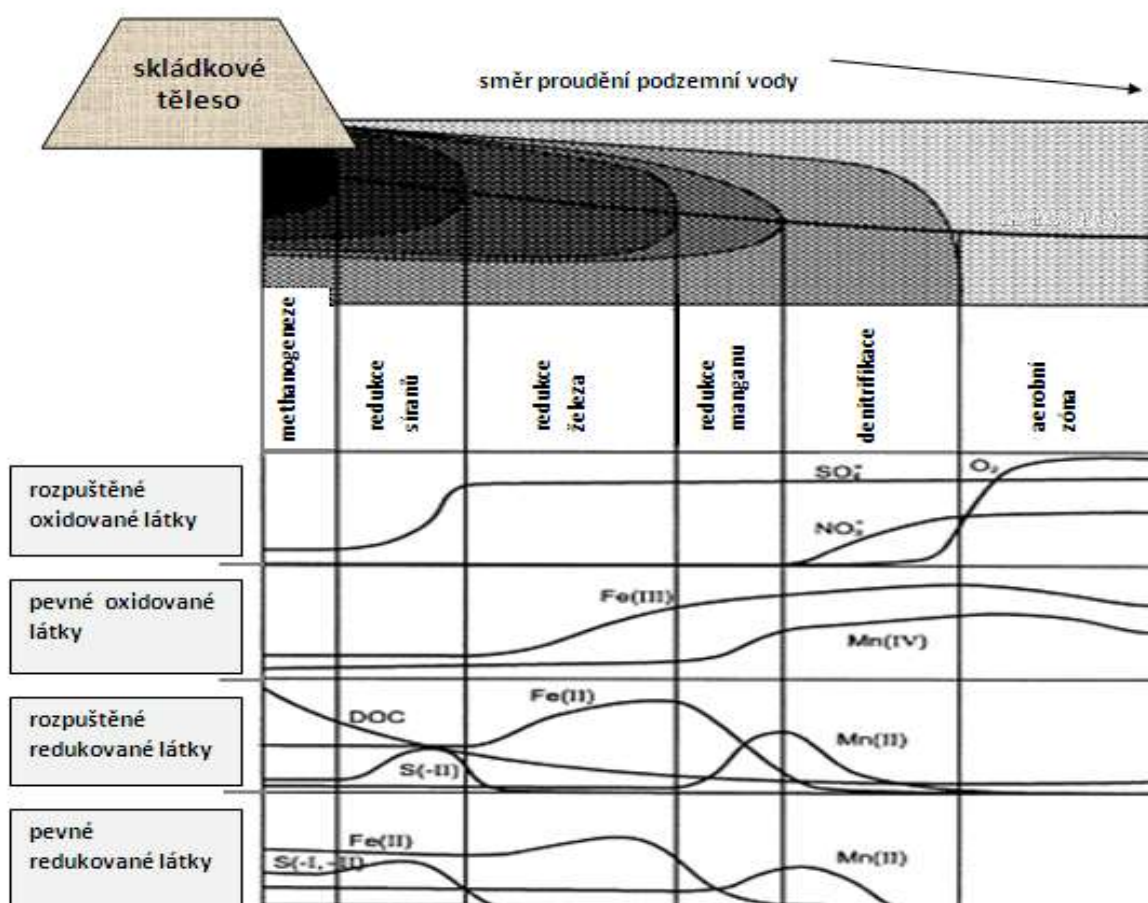
Správné stanovení redoxních podmínek v kontaminačním mraku podzemní vody je důležitým předpokladem k porozumění chování přítomných polutantů a prvním krokem ke zvolení správného postupu při jejich odstraňování, mapování a odhadu případných rizik.

Koncept redoxních zón ve výluhu byl poprvé navržen Baedeckerem a Backem v roce 1979. (Christensen a kol. 2000).

V místech s nepřetržitým únikem výluhu do okolního prostředí se nejprve vytvoří v bezprostřední blízkosti skládky tzv. zóna methanogeneze (Obr. 6). Již v této oblasti se objevuje další, na ní navazující, zóna redukce síranů. Dále po směru šíření kontaminačního mraku se nachází zóna redukce železa. Zde se horninové prostředí stává méně redukčním oproti předchozím zónám. Byly pozorovány také zóny redukce Mn a NO_3^- , které se někdy překrývaly se zónou redukce železa. Nakonec, se na okraji kontaminačního mraku vyskytují aerobní podmínky, kde je prostředí oxidované a obsahuje dostatečné množství rozpuštěného O_2 (>1 mg/l) (Christensen a kol. 2001).

Po směru proudění podzemní vody nám tím klesá obsah redukovaných forem (organické látky a NH_4^+). S rostoucí vzdáleností od skládky se ve výluhu naopak zvyšuje hodnota redoxního potenciálu (Eh). Také zastoupení a redoxní speciace pevných forem je závislá na vzdálenosti od skládkového tělesa (Christensen a kol. 2001).

K odhadnutí skutečné délky kontaminačního mraku a jednotlivých redoxních zón je důležité vycházet z rychlosti proudění podzemní vody, geochemických vlastností zvodnělého prostředí, objemu a koncentraci výluhu unikajícího ze skládky, které jsou přímo úměrné rozsahu postiženého území daným výluhem (Christensen a kol. 2000).



Obr. 6 Schéma redoxní zonality pod skládkovým tělesem v původním zvodnělém a aerobním prostředí a distribuce složek citlivých na změny Eh v kontaminačním mraku; bez měřítka (modifikováno dle Christensena a kol. 2001).

6. METODY STUDIA KOLOIDŮ

Jak bylo uvedeno v kapitole 1, od velikosti koloidů se primárně odvíjí i jejich další vlastnosti a parametry. Z těchto příčin je správná separace velikostních koloidních frakcí základním předpokladem pro jejich studium (Matura 2010). V zásadě existují dva různé přístupy, jak provést speciální prvky v závislosti na velikostní frakcionaci částic a koloidů ve vodním prostředí. Jedná se o experimentální metody a výpočet pomocí počítačových modelů (např. WHAM, MINTEQA2, GEOCHEM, ECOSAT a SOILCHEM). Experimentální metody dále dělíme na dvě skupiny v závislosti na požadavcích výzkumů, na tzv. metody fyzikální a chemické speciace (Tab. 1) (Baun a Christensen 2004).

Tab. 1 Přehled některých experimentálních speciálních metod pro kovy ve vodném vzorku (Baun a Christensen 2004).

Metoda	Princip
Fyzikální speciace	
Filtrace	Frakcionace částic do velikosti 0.015 μm
Ultrafiltrace	Frakcionace malých částic: 0.001-0.015 μm
Centrifugace/ultracentrifugace	Gravitační frakcionace (velikost, hustota)
Dialýza	Separace podle molekulární hmotnosti
Chromatografie na gelu	Separace podle molekulární velikosti
Chemická speciace pevné fáze	
Rozklad pevné fáze v kyselině	Celkový obsah kovů v pevné fázi
Povrchové metody	Identifikace kovů v pevné fázi
Rentgenové metody	Identifikace kovů v pevné fázi
Chemická speciace rozpuštěné fáze	
Kationtová výměna	Frakcionace na základě stability komplexů
Aniontová výměna	Frakcionace v organických a anorg. komplexech
Chromatografie	Frakcionace na základě náboje a polaritý
Iontově selektivní elektrody	Frakcionace volných kovových iontů
Elektrochemická rozpouštěcí voltametrie	Frakcionace na základě stability komplexů

6.1 Membránová filtrace a ultrafiltrace

Kaskádová membránová filtrace a ultrafiltrace jsou metody široce používané i pro vzorky skládkových výluhů (např. Jensen a Christensen 1999). Vzorek výluhu, obsahující koloidy, je pod tlakem filtrován přes membránu, na které jsou částice a koloidy následně zachyceny v závislosti na velikosti pórů membrány (Matura 2010). Baumann a kol. (2006) při filtraci skládkových výluhů v Německu použili membrány se spodní hranicí velikosti pórů 0.1 μm . Následným ultrafiltračním krokem oddělili nejmenší koloidní frakci od pravého roztoku membránou s velikostí oka 0.001 μm . Je tedy velmi důležité používat membrány s jasně definovanou velikostí pórů, které jsou vyrobeny z vhodného materiálu, u kterého nedochází k sorpci iontů na materiál filtru a případnému uvolňování či desorpci jiných iontů z filtru (Baun a Christensen 2004).

6.2 Metody užívané ke studiu morfologie, struktury a chemismu koloidů

Transmisní (TEM) a rastrovací (SEM) elektronová mikroskopie jsou vhodné metody k přímému studiu koloidů a částic, chceme-li prozkoumat jejich morfologii a strukturu (Matura 2010). Pro stanovení chemismu je možné použít zejména v kombinaci s energiově disperzní spektrometrií (EDS) a pro zjištění krystalové struktury lze použít elektronové mikrodifrakce (SAED), kterou lze provést pomocí TEM (Baun a Christensen 2004). Také Matura a kol. (2010, 2012) se své studii zabývali morfologií, strukturou a chemickým složením koloidů ze skládkových výluhů. K tomu použili TEM v kombinaci s EDS a SAED, což jim umožnilo získat úplnou identifikaci studovaných fází.

7. KOLOIDY VE SKLÁDKOVÝCH VÝLUŽÍCH

Ze skládky běžné velikosti (20 000 – 300 000 m³) unikají relativně velká množství výluhů, tedy i koncentrace potenciálních kontaminantů v hodnotách ppb mohou způsobit vážná zatížení vodního ekosystému, který je kontaminován daným výluhem (Øygard a Opedal 2007).

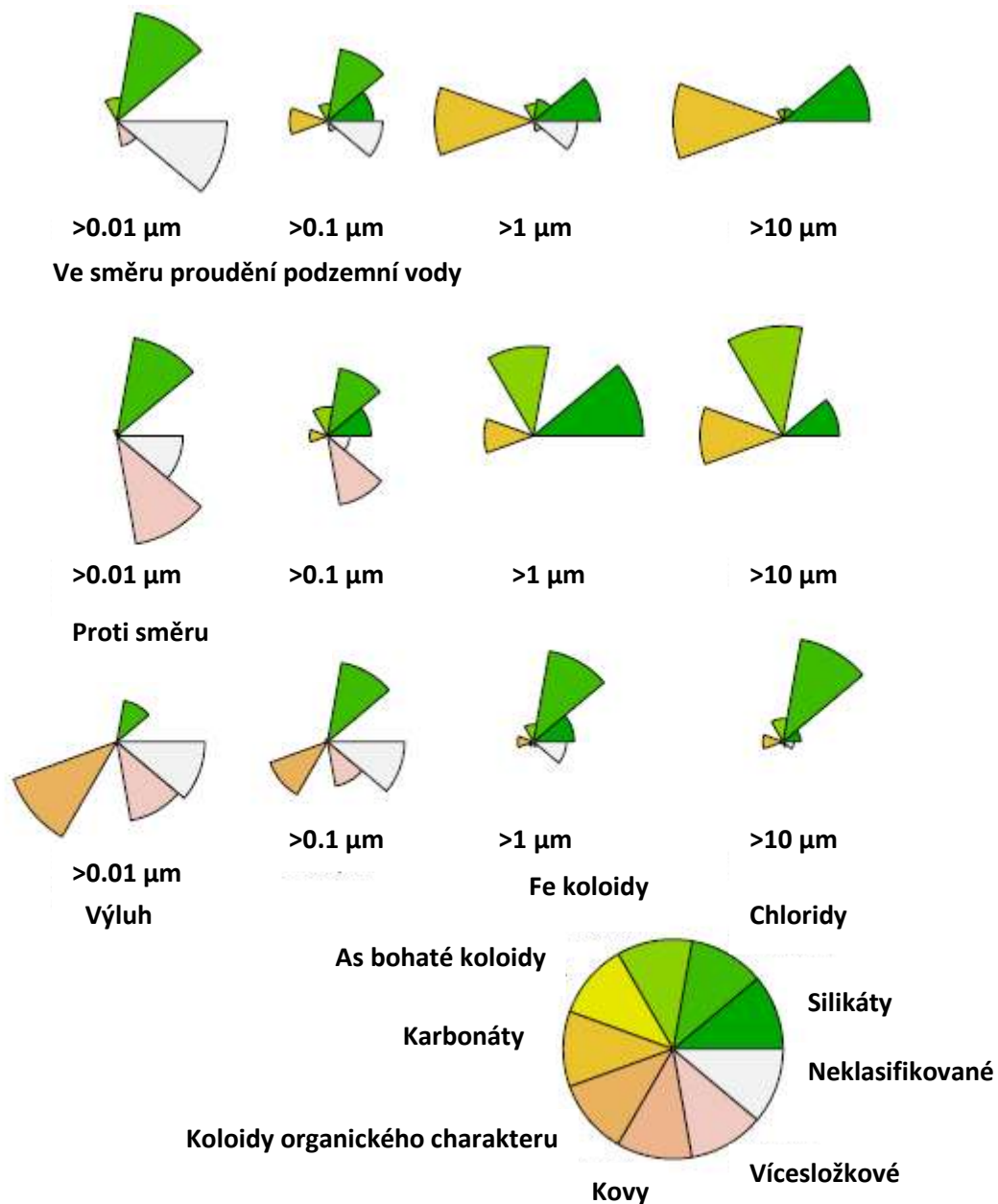
Schopnost kontaminantů pohybovat se ve vodním prostředí záleží nejen na chemickém složení vody, ale zejména na fyzikálně-chemických a mineralogických vlastnostech koloidů a jejich povrchovém napětí (Zhang a kol. 2005). Z těchto vlastností se jeví jako nejdůležitější jejich velký specifický povrch a potenciální adsorpční kapacita, které ovlivňují distribuci, mobilitu a vystupování daného polutantu (Sojitra a kol. 1994, Øygard a Opedal 2007).

Mobilita zcela rozpuštěné frakce polutantu může být omezena, adsorbuje-li se na pevnou nemobilní fázi, naproti tomu k usnadnění transportu dochází, je-li adsorbována na koloid, který se v pórovém prostředí může snáze pohybovat. Sorpci a desorpci koloidů také značně ovlivňuje pH vody a její iontová síla (Sojitra a kol. 1994).

7.1 Distribuce koloidů ve výlužích

Nad skládkou, proti směru proudění podzemní vody, vykazují koloidy přítomné v podzemní vodě mineralogické složení odpovídající geologickému prostředí. Uvnitř skládkového tělesa naopak odrážejí chemické složení deponovaného materiálu a ve výluhu uniklém pod

skládkou se zvyšuje množství koloidů s obsahem solí společně s koloidy na bázi organické hmoty (Obr. 7) (Baumann a kol. 2006).



Obr. 7 Chemická a velikostní charakteristika koloidů a částic v blízkosti na lokalitě skládky Mnichov (Baumann a kol. 2006).

7.1.1 Distribuce koloidů podle velikosti

Účelem mnoha studií provedených na skládkových výluzích zaměřených na koloidy a částice bylo kromě jiného kvantifikovat celkový obsah koloidů, rozdělit je podle velikosti do skupin, ke kterým bylo možné přiřadit polutanty, zejména kovy a polokovy, které se vyznačovaly

výraznou afinitou k dané velikosti koloidů (např. Jensen a Christensen 1999, Jensen a kol. 1999, Matura a kol. 2010, Gounaris a kol. 1993, Baumann a kol. 2006 a další).

Pomocí separační metody zvané kaskádová filtrace/ultrafiltrace studovali Matura a kol. (2010) souvislost mezi prvky a koloidními částicemi dané velikosti na výluzích dvou skládek TKO z okolí Prahy. Z pozorovaných výsledků, zejména trendu měnící se koncentrace prvků v závislosti na velikosti pórů daného filtru, uvádí následující rozdělení do třech skupin:

- Bez poklesu koncentrace (např. As, Se, Rb, Na, K, Mg), tedy zůstávají v iontové formě v pravém roztoku.
- Výrazný pokles během poslední filtrace dokazující vazbu k nejmenším koloidům (např. Co, V), zejména velikosti 1 kDa – 10 kDa.
- Kontinuální pokles či složitější trend ukazující vazbu na koloidní částice různých velikostí (např. Zn, Cr, Mn, Ni, Pb, Cu, Fe).

Øygard a Opedal (2007) analyzovali výluhy z osmi skládek TKO v západním Norsku. Jejich práce ukazuje distribuci kovů v rozpuštěné a koloidní formě, kdy velikostní hranici mezi těmito formami stanovili na 0.45 μm . Důvodem takto stanovené hranice je domněnka, že částice menší než 0.50 μm se ve vodě pohybují téměř jako rozpuštěné komponenty, a tedy jen velmi obtížně sedimentují. Mezi 70-80% celkového množství Pb, Cd, Zn a Cu bylo ve studovaných výluzích ve frakci velikosti $>0.45 \mu\text{m}$, zatímco Ni, Cr, B a Mn se vyskytovaly převážně v úplně rozpuštěné formě (Øygard a Opedal 2007).

Jensen a Christensen (1999) ve své práci o skládkových výluzích z Dánska uvádějí, že největší podíl z celkového objemu koloidů se nacházel ve frakci nejmenší velikosti (0.001-0.40 μm) s celkovým organickým uhlíkem (TOC) jako hlavní komponentou koloidních částic této velikosti. Navíc obsah koloidního materiálu byl v porovnání k celkové pevné složce relativně nízký 5-22% (pevnou složku si stanovili jako součet koncentrace koloidních částic s částicemi v iontové formě pravého roztoku). Rozpuštěná frakce chloridu (Cl^-), amonného iontu (NH_4^+), sulfátu (SO_4^{2-}), hořčíku (Mg), draslíku (K) a sodíku (Na) byla zpravidla větší než 95% celkové pevné složky. Distribuce vápníku (Ca) a manganu (Mn) byla zhruba rovnoměrně rozdělena mezi koloidní částice a pravý roztok, naproti tomu železo (Fe) bylo téměř všechno přítomno v koloidní frakci. Toto koresponduje s pozorováním Gounarise a kol. (1993), kteří ve vzorcích výluhů ze skládky v USA dospěli k podobnému závěru, kdy TOC tvořil hlavní

složku koloidních částic spolu s Fe a Mg, které se z více než z 80% vyskytovaly v koloidní frakci.

7.1.2 Fyzikálně-chemické složení koloidů

Matura a kol. (2010) ve své studii použili TEM k bližšímu zkoumání morfologie, chemismu a struktury koloidních částic větších než 100 nm. Většina pozorovaných koloidních částic byla anorganického původu. Z toho největší objem tvořily fáze karbonátů, nejvíce byl zastoupen kalcit - CaCO_3 , rodochrozit - MnCO_3 , stroncianit - SrCO_3 a witherit - BaCO_3 , ve formě samostatných krystalů či agregátů (často doprovázených jílovými minerály) velikosti 200 nm - 2 μm . Právě karbonáty se jeví jako hlavní fáze pro vazbu stopových prvků včetně kovů a metaloidů, ať již procesy adsorpce či zabudováním do své struktury. Také mnoho dalších výzkumů provedených na skládkových výluzích poukazuje na fakt, že zejména kalcit (CaCO_3) je klíčová nově tvořená fáze ve skládkovém tělese (Baun a Christensen 2004, Gounaris a kol. 1993). Matura a kol. 2010 také pozorovali koloidní částice křemene (SiO_2), které tvořily samostatná zrna velikosti <500 nm, a jílových minerálů, které se převážně shlukovaly do agregátů velikosti <2 μm a pravděpodobně pocházely z geologického prostředí a nebyly tudíž nově vysrážené ze skládkového výluhu, jako tomu je u kalcitu (Obr. 8). Na přítomnost jílových minerálů ve skládkových výluzích bylo také poukázáno řadou autorů. Jensen a Christensen (1999) se domnívají, že zvýšené obsahy Si, Al, Ca, Fe a S, které byly nalezeny v koloidní frakci, indikuje přítomnost částic jílových minerálů, organické hmoty a sraženin sulfidů. Jensen a Christensen (1999) ukázali na základě výsledků difrakční analýzy, že koloidy >0.4 μm mohou být právě jílové minerály.

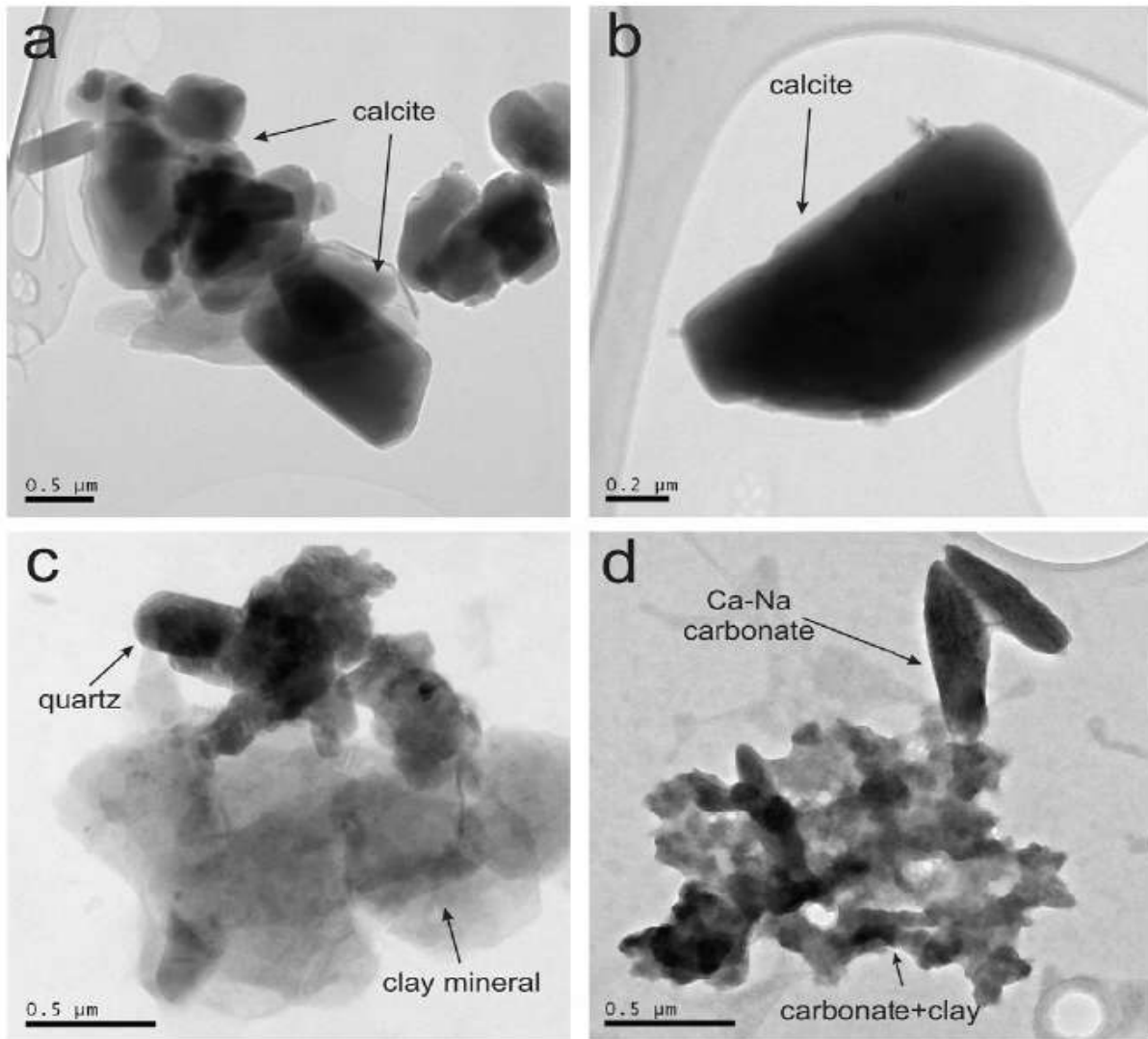
Nicméně u těchto koloidů silikátové povahy nebyla prokázána významná souvislost s vazbou na kontaminanty, tedy bez specifického efektu na kontrolu mobility stopových prvků (kovů a metaloidů), možným důvodem jsou zejména relativně vysoké detekční limity pro jednotlivé prvky u použitých přístrojů (Matura a kol. 2010, Baun a Christensen 2004).

Výzkumné práce Maturovy a kol. (2010, 2012), zaměřené na skládkové koloidy a částice, dokládají zajímavé porovnání výluhů z aktivní a uzavřené skládky. Pomocí transmisní elektronové mikroskopie, disperzní spektrometrie a elektronové mikrodifrakce tyto autoři identifikovali chemické složení filtrátů pořízených filtrací (do 0.1 μm) a ultrafiltrací (do ~ 1

nm) vzorků ze skládkových výluhů a některé další jejich specifické parametry (např. morfologie a vnitřní struktura).

Výluhy z aktivní skládky měly zhruba 6x vyšší specifickou konduktivitu, což bylo důsledkem vysoké koncentrace alkálií (Na, K), Cl, rozpuštěného organického uhlíku (DOC) a HCO_3^- . Také koncentrace stopových prvků kovů, zejména kovů a polokovů (s výjimkou Mn a Sr) byla mnohem větší, než na uzavřené skládce. Pomocí EDS byly některé stopové prvky pozorovány při analýze kalcitu (Fe, Mn, Mg), indikující možnou vazbu substitucí do struktury nebo adsorpcí na povrch této fáze.

Fylosilikáty (jílové minerály a slídy) se na uzavřené skládce vyskytovaly v agregátech větších než 200 nm, často utvářely větší částice velikostí až několika mikrometrů (Obr. 8). Ve výluzích z aktivní skládky měly rozměry menší než 200 nm, většinou se nacházely v intervalu od 20 do 50 nm a jen zřídka se shlukovaly ve větších agregátech (do velikosti 1 μm) (Matura a kol. 2012).



Obr. 8 Fotografie koloidních částic ze skládkových výluhů pořízených pomocí TEM: (a) kalcit (CaCO_3) krystaly velikosti 0.2-1.5 μm (EDS analýza indikuje Ca a O jako hlavní složky a stopové zastoupení P a Si); (b) krystal kalcitu o velikosti přibližně 1 μm (EDS analýza indikuje převážně Ca a O s menším podílem Si); (c) agregáty jílových minerálů (pomocí EDS zjištěn obsah Si, Al, O a K) asociovaných s krystaly křemene (EDS ukazuje obsah Si a O); (d) krystaly Ca-Na karbonátů velikosti do 0.7 μm (EDS analýza indikuje převážně Ca, O s menším podílem Na a stopové zastoupení Mg, Mn a Si) asociovaných se směsí karbonátů a jílu. Všechny zjištěné fáze byly také potvrzeny pomocí SAED (Matura a kol. 2010).

7.2. Kovy ve výluzích

Kovy jako jsou kadmium (Cd), nikl (Ni), zinek (Zn), měď (Cu), chrom (Cr) a olovo (Pb) se ve skládkových výluzích vyskytují v následujících koncentracích: Cd 3.8-55 $\mu\text{g/l}$, Ni 32.7-1160 $\mu\text{g/l}$, Zn 900-4200 $\mu\text{g/l}$, Cu 44-630 $\mu\text{g/l}$, Cr 24-818 $\mu\text{g/l}$ a Pb 30-723 $\mu\text{g/l}$, přesto se ale na některých lokalitách mohou vyskytnout i ve vyšších obsazích (Baun a Christensen 2004).

7.2.1 Vliv koloidních částic na chování kovů

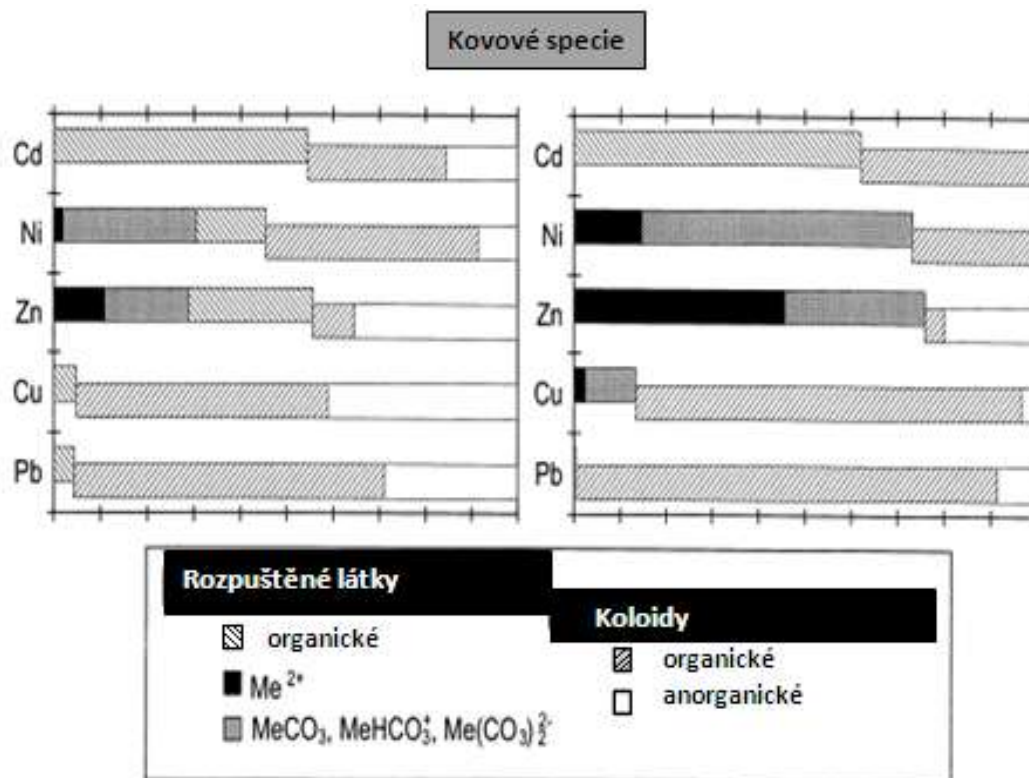
Obecně platí, že v přírodě jsou kovy více resistantní v porovnání s některými kontaminanty organického původu, které jsou často biologicky odbouratelné. Stávají se mobilními také v závislosti na jejich speciaci - formě existence (Hashim a kol. 2011). V kontaminovaném vodním prostředí se kovy vyskytují jak ve formě volných iontů a organických a anorganických komplexů tak i ve formě, která je vázána na koloidy (Gounaris a kol. 1993).

Zastoupení jednotlivých specií částečně záleží na vlastnostech každého kovu/metaloidu a také částečně na chemických parametrech prostředí (pH, redoxní podmínky, primární koncentrace kationtů a aniontů, které mohou fungovat jako ligandy při komplexaci) (Ure a Davidson 1995).

Koloidní částice jsou v tomto kontextu velmi důležitým faktorem, jelikož vykazují větší afinitu ke kovům sorpcí na svůj povrch (Gounaris a kol. 1993). Z toho vyplývá, že přítomnost koloidně vázaných kovů nejen zvyšuje jejich koncentraci ve výluzích, ale také má velký vliv na jejich chování. Je velice pravděpodobné, že koloidní částice kovů budou obtížněji technologicky upravovatelné a mobilnější než ionty kovů v pravém roztoku (Jensen a Christensen 1999).

7.2.2 Koloidy s obsahem kovů ve výluzích

Jensen a kol. (1999) se pokusili prozkoumat výše zmíněnou afinitu kovů (Cd, Ni, Zn, Cu a Pb) ke koloidům na dvou vzorcích ze skládky Vejen (Dánsko). Jejich závěry byly v souladu s tvrzením Gounarise a kol. (1993), kteří na tuto afinitu upozornili jako jedni z prvních. Velká část z celkového obsahu kovů zjištěných ve výluzích vykazovala vazbu na koloidy (Cd: 38-45%, Ni: 27-56%, Zn: 24-45%, Cu: 86-95%, Pb: 96-99%). Kadmium, Ni a Zn se převážně vázaly na frakce nejmenších koloidů (1-10 nm), zatímco Cu a Pb byly pozorovány u větších koloidů (>10 nm) (Obr. 9). Podobně Jensen a Christensen (1999) dokládají vazbu mezi koloidy a kovy na výluzích u čtyř skládek v Dánsku, kde byla zjištěna u více než 60% z celkové koncentrace kovů obsažených ve zkoumaných výluzích.



Obr. 9 Speciace Cd, Ni, Zn, Cu, a Pb ze dvou vzorků výluhu na skládce Vejen (Dánsko) ukazující volné ionty kovů, karbonátové a organické komplexy ve zcela rozpuštěné frakci ($< 0.001 \mu\text{m}$) a organické a anorganické kovy vázané na koloidy ($0.001 - 0.400 \mu\text{m}$) (Jensen a kol. 1999, upraveno dle Christensen a kol. 2001).

7.2.3 Procesy atenuace kovů v prostředích kontaminovaných skládkovým výluhem

V podloží dochází k řadě procesů jako například k srážení, které napomáhají zmírnit následky případné kontaminace. Tyto procesy atenuace na základě mnoha pozorování dokumentují, proč jsou koncentrace kovů jen velmi výjimečně vysoké ve větších vzdálenostech od skládek (Claret a kol. 2011, Christensen a kol. 2001).

Arneeth a kol. (1989) ve své studii provedené v bezprostředním okolí 92 skládek uvádí, že Cd v 78% a Pb v 85% vzorcích podzemní vody odebraných po směru proudění podzemní vody od skládek bylo pod detekčním limitem (Cd: $1 \mu\text{g/l}$, Pb: $10 \mu\text{g/l}$) a pouze 3% vzorků koncentrace těchto polutantů překračovala povolené limity pro pitnou vodu (Cd: $5 \mu\text{g/l}$, Pb: $50 \mu\text{g/l}$).

Hlavní procesy probíhající při atenuaci kovů v kontaminačním mraku skládkového výluhu jsou znázorněny v Tab. 2 (Christensen a kol. 2001).

Tab. 2 Souhrn procesů ovlivňujících atenuaci kovů v kontaminačním mraku skládkového výluhu (++ velmi důležitý, + důležitý, (+) menší význam, - bez významu) (Christensen a kol. 2001).

Procesy	Kadmium (Cd)	Měď (Cu)	Olovo (Pb)	Nikl (Ni)	Zinek (Zn)
Naředění	+	+	+	+	+
Vznik komplexů*	+	++	++	+	+
Redoxní procesy	-	-	-	-	-
Sorpce	+	+	+	+	+
Srážení					
Sulfidů	+	+	+	+	+
Karbonátů	(+)	-	+	-	(+)
Jiné	+	+	+	-	-

*Tvorba komplexů nepatří mezi atenuační procesy, nicméně některé komplexy mohou snížit rozpustnost a tím i mobilitu daného prvku.

8. ZÁVĚR

Tato práce ukazuje na důležitost znalosti procesů a zákonitostí mezi koloidními částicemi a polutanty ve vodním prostředí skládkového výluhu, která se nabízí k využití při nakládání s kontaminovanou povrchovou a podzemní vodou. Různorodost lokalit skládkových těles co do chemického složení deponovaného materiálu, tak i geologického prostředí, do kterého jsou zasazeny, bohužel neumožňuje univerzální postup k odstranění kontaminantů ze skládkových výluhů.

Øygaard a Opedal (2007) se například zaměřili na účinnost provzdušňování skládkových výluhů za účelem agregace koloidů a jejich následné sedimentace včetně zachytu. Očekávali, že provzdušňování bude mít vliv zejména na Fe, kdy se Fe(II) oxiduje na Fe(III) a vzniknou tak koloidy a částice hydroxidů či oxidů Fe s velkým adsorpčním potenciálem. Předpokládalo se, že takto nově vzniklé koloidy a částice na sebe budou vázat některé polutanty a poté budou agregovat a sedimentovat. Vliv srážení fází s Fe na koncentraci ostatních kovů se však příliš neprojevil (Øygaard a Opedal 2007).

Všeobecně je důležité konstatovat, že obecným trendem v dekontaminaci skládkových výluhů by mohlo být zajištění zvýšení koncentrace koloidů/částic ve skládkovém výluhu, zejména z důvodu jejich klíčové role při adsorpci přítomných rozpuštěných kontaminantů. Následná sedimentace těchto vytvořených agregátů v dekantačních jímkách by pak mohla vést k reálnému snížení koncentrací rizikových prvků ve výluhu.

9. POUŽITÁ LITERATURA

- Arneth J.-D., Milde G., Kerndorff H., Schleyer R., 1989. Waste deposit influences on groundwater quality as a tool for waste type and site selection for final storage quality. In: Bacini P. (Ed.), *The landfill* vol. 20. Springer, Berlin, pp. 399-424, (Lecture Notes in Earth Sciences).
- Baedecker M. J., Back W., 1979. Hydrogeologic processes and chemical reactions at a landfill. *Ground Water* 9: 429-437.
- Bartovská L. a Šišková M., 2005. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*, 5. vydání. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze.
- Baumann T., Frühstorfer 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. a Christensen T.H., 2004. Speciation of heavy metals in landfill leachate: a review. *Waste Management & Research* 22: 3-23.
- Claret F., Tournassat Ch., Crouzet C., Gaucher E.C., Schäfer T., Braibant G., Guyonnet D., 2011. Metal speciation in landfill leachates with a focus on the influence of organic matter. *Waste Management* 31: 2036-2045.
- Gounaris V., Anderson P.R., Holsen T.M., 1993. Characteristics and environmental significance of colloids in landfill leachate. *Environmental Science and Technology* 2: 1381-1387.
- Hashim M.A., Mukhopadhyay S., Sahu J.N., Sengupta B., 2011. Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater. *Journal of Environmental Management* 92: 2355-2388.
- Christensen T.H., Bjerg P.L., Banwart S.A., Jakobsen R., Heron G., Albrechtsen H.-J., 2000. Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plums. *Journal of Contaminant Hydrology* 45: 165-241.
- 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.
- Jensen D.L. a Christensen T.H., 1999. Colloidal and dissolved metals in leachates from four Danish landfills. *Water Research* 33: 2139-2147.

- Jensen D.L., Ledin A., Christensen T.H., 1999. Speciation of heavy metals in landfill-leachate polluted groundwater. *Water Research* 33: 2642-2650.
- Kuraš M., Slivka V., Březina M., Dirner V., 2008. Odpadové hospodářství, str. 143, Vodní zdroje Ekomonitor, Chrudim, ISBN 978-80-86832-34-0.
- Kvítek L., 2006. Metody studia koloidních soustav, str. 32, Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, Katedra fyzikální chemie.
- Kvítek L. a Panáček A., 2007. Základy koloidní chemie, str. 52, Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, Katedra fyzikální chemie.
- Malý J. a Šálek J., 2002. Vodní hospodářství skládek odpadu a čištění průsakových vod, str. 124, VUT Brno, Fakulta stavební, ISBN 80-214-2296-3.
- Matura M., 2010. Disertační práce – Vazba stopových prvků na koloidy ve výluzích ze skládek TKO, str. 120, Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů.
- 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.
- Matura M., Ettler V., Klementová M., 2012. Transmission electron microscopy investigation of colloids and particles from landfill leachates. *Waste Management & Research* 30: 530-541.
- Ochodek T., Koloničný J., Janásek P., 2006. Potenciál biomasy, druhy, bilance a vlastnosti paliv z biomasy. <http://www.biomasa-info.cz/cs/doc/prirucka1.pdf>, 20.1.2013.
- Cenia, Odpady a materiálové toky. <http://issar.cenia.cz/issar/page.php?id=1610>, 17.7.2013.
- Ondrašíková I., 2011. Disertační práce - Geochemie šíření kontaminantů v reálném horninovém prostředí, str. 130, Masarykova univerzita v Brně, Přírodovědecká fakulta.
- Östman M., 2008. Ageing Landfills – Development and Processes. Doctoral Thesis, Swedish University of Agricultural Science, Uppsala.
- Øygard J.K. a Opedal E.H., 2007. Assessment of dissolved and non-dissolved metals in aerated landfill leachate. *Fresenius Environmental Bulletin* 16: 1451-1456.
- Plavec J., 2006. Problematika skládkování odpadů v ČR z pohledu nové legislativy. Ministerstvo životního prostředí, odbor odpadů. <http://www.bipro.de/waste-events/land/events07/cz.htm>, 28.12.2012.

- Renou S., Givaudan J.G., Poulain S., Dirassouyan F., Moulin P., 2008. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials* 150: 468-493.
- Sojitra I., Valsaraj K.T., Reible D.D., Thibodeaux L.J., 1995. Transport of hydrophobic organics by colloids through porous media: 1. Experimental results. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* 94: 197-211.
- Ure A.M. a Davidson C.M., 1995. Chemical speciation in the environment. Department of pure and applied chemistry, University of Strathclyde, Glasgow, 1-4.
- Wilkinson K.J. a Lead J.R., 2007. *Environmental Colloids and Particles: Behaviour, Separation and Characterisation*. IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, Volume 10: 17-42.
- Zhang M., Li W., Yang Y., Chen B., Song F., 2005. Effects of readily dispersible colloid on adsorption and transport of Zn, Cu, and Pb in soils. *Environment International* 31: 840-844.

Směrnice Rady 1999/31/ES, o skládkách odpadů

Vyhláška č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady

Vyhláška č. 41/2005 Sb., vyhláška, kterou se mění vyhláška Ministerstva životního prostředí č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady

Zákon č. 185/2001 Sb., Zákon o odpadech a o změně některých dalších zákonů

www.techmania.cz, 6.1.2013