

# **Stanovení BTEX a některých chlorovaných uhlovodíků v skládkovém plynu**

Bc. Přemysl Moučka

---

Diplomová práce  
2009



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

akademický rok: 2008/2009

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Přemysl MOUČKA**

Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**

Téma práce: **Stanovení BTEX a některých chlorovaných uhlovodíků v skládkovém plynu**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární studii týkající se problematiky vývinu skládkového plynu, chemického složení plynu a metod stanovení jednotlivých složek plynu se zaměřením na chlorované uhlovodíky a BTEX.
2. Na základě rešerše navrhněte postup stanovení těchto látek na zařízení GC a metodiku uveďte do provozu.
3. Proveďte ve spolupráci s firmou luT Czech odběry plynů. Proveďte analýzu odebraných vzorků dle navržené metodiky.
4. Získané výsledky přehledně zpracujte a diplomovou práci odevzdejte v písemné i elektronické formě v požadovaném termínu. Zhodnoťte význam dosažených výsledků pro technickou praxi.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

1. STRAKA, F. Bioplyn. Říčany: GAS, 2003. 517 s. ISBN 80-7328-029-9.
2. STRAKA, F. -- DOHÁNYOS, M. a kol. Bioplyn : [příručka pro výuku, projekci a provoz bioplynových systémů]. 2. vyd. Praha lí.e. Říčany u Prahy: GAS, 2006. 706 s. ISBN 80-7328-090-6.
3. Vědecké práce zahrnuté v databázích Web of Science, ScienceDirect, SpringerLink, InterScience, Medline nebo SciFinder Scholar, případně práce dostupné z dalších zdrojů vědecké literatury

Vedoucí diplomové práce:

**Ing. Marie Dvořáčková, Ph.D.**

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

Datum zadání diplomové práce:

**9. února 2009**

Termín odevzdání diplomové práce:

**15. května 2009**

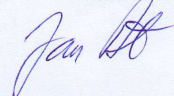
Ve Zlíně dne 10. února 2009



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.  
*děkan*



doc. RNDr. Jan Růžička, Ph.D.  
*ředitel ústavu*



## **ABSTRAKT**

Cílem diplomové práce bylo zjištění koncentrací chlorovaných uhlovodíků (chloroform, tetrachloretylen, trichloretylen) a BTEX ve skládkovém plynu na skládce komunálního odpadu Suchý důl ve Zlíně. Vzorový skládkového plynu byly odebírány na trubičky s aktivním uhlím (SKC 226 – 121), průtokem 200ml/min, extrahovány do 1ml sirouhlíku a analyzovány plynovou chromatografií s detektorem FID. Koncentrace chlorovaných uhlovodíků se pohybovala od 0,5 do 30 mg/Nm<sup>3</sup>, koncentrace BTEX se pohybovala od 15 do 900 mg/Nm<sup>3</sup>. Výsledné hodnoty byly závislé na místě odběru a stáří skládky.

Klíčová slova: skládkový plyn, GC FID, těkavé organické látky, BTEX, chlorované uhlovodíky

## **ABSTRACT**

The aim of thesis was to determine concentrations of chlorinated hydrocarbons (chloroform, tetrachlorethylene, trichlorethylene) and BTEX in the landfill gas at the landfill of municipal waste Suchý důl in Zlín. Landfill gas samples were taken at the tube with activated charcoal (SKC 226 - 121), flow rate 200ml/min, extracted in 1 ml carbon disulphide and analyzed by gas chromatography with FID. Concentrations of chlorinated hydrocarbons ranged from 0.5 to 30 mg/Nm<sup>3</sup>, BTEX concentrations ranged from 15 to 900 mg/Nm<sup>3</sup>. The resulting values were dependent on the place of sampling and age of the landfill.

Keywords: landfill gas, GC FID, volatile organic compounds, chlorinated hydrocarbons

Děkuji vedoucímu mé diplomové práce Ing. Marii Dvořáčkové, Ph.D. za poskytnuté rady a četné konzultace, které mi velmi pomohly ve vypracování mé diplomové práce a také všem pracovníkům analytické laboratoře za ochotu a pomoc při práci na experimentální části. V neposlední řadě děkuji svým rodičům za podporu, kterou mi po celou dobu studia poskytovali.

Prohlašuji, že jsem na diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků, je-li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uveden jako spoluautor.

Ve Zlíně, dne 15.5.2009

.....

Podpis

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>8</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>9</b>
<b>1 BIOPLYN</b> .....	<b>10</b>
1.1    OBECNÉ PROCESY VEDOUcí KE VZNIKU BIOPLYNU .....	10
1.2    PŘEHLED BIOCHEMICKÝCH PRINCIPŮ TVORBY METAHNU .....	12
1.2.1    Vliv teploty a tlaku .....	15
1.2.2    Vliv pH.....	16
1.2.3    Požadavky na nutrienty a substrát.....	16
1.2.3.1    Požadavky na dusík .....	16
1.2.3.2    Požadavky na síru .....	17
1.2.3.3    Požadavky na fosfor.....	17
1.2.3.4    Ostatní požadavky.....	17
1.3    ROSTLINÁ BIOMASA JAKO SUROVINA PRO BIOMETHANIZACI .....	17
<b>2 CHEMICKÉ SLOŽENÍ BIOPLYNU</b> .....	<b>18</b>
2.1    MAJORITNÍ SLOŽKY V BIOPLYNECH.....	18
2.1.1    Složení skládkových plynů .....	19
2.2    MINORITNÍ SLOŽKY V BIOPLYNECH.....	20
2.2.1    Bioplyn a halogeny .....	22
2.2.1.1    Freony .....	22
2.2.1.2    Agropřípravky – herbicidy, pesticidy, fungicidy.....	22
2.2.1.3    Barvy, tmely, ředidla, rozpouštědla .....	23
2.2.1.4    Polymery .....	23
<b>3 VLASTNOSTI VYBRANÝCH LÁTEK</b> .....	<b>27</b>
3.1    BTEX .....	27
3.1.1    Benzen.....	27
3.1.2    Toluen .....	27
3.1.3    Xylen .....	28
3.2    ETHYLBENZEN.....	29
3.2.1    Trichloretylen – TCE .....	29
3.2.2    Tetrachloretylen .....	30
3.2.3    Chloroform CHCl <sub>3</sub> .....	31
<b>4 SKLÁDKY</b> .....	<b>32</b>
<b>5 SKLÁDKA SUCHÝ DŮL</b> .....	<b>36</b>
5.1    PRVNÍ ETAPA .....	36
5.2    DRUHÁ ETAPA .....	37
5.3    TŘETÍ ETAPA .....	42
<b>6 METODY STANOVENÍ TĚKAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTEK VE SKLÁDKOVÉM PLYNU</b> .....	<b>44</b>
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>47</b>
<b>7 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A MĚŘICÍ PŘÍSTROJE</b> .....	<b>48</b>

7.1	PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ A POMŮCKY .....	48
7.2	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE: .....	48
<b>8</b>	<b>PRACOVNÍ POSTUPY .....</b>	<b>49</b>
8.1	PŘÍPRAVA KALIBRAČNÍCH ROZTOKŮ. ....	49
8.2	KALIBRACE A ANALÝZA VZORKŮ .....	49
8.3	ODBĚR VZORKŮ.....	49
8.4	PŘÍPRAVA VZORKŮ K ANALÝZE NA GC .....	50
8.5	POPIS ODBĚROVÝCH MÍST.....	50
<b>9</b>	<b>VÝSLEDKY A MĚŘENÍ .....</b>	<b>52</b>
9.1	VOLBA VHDNÉ ANALYTICKÉ METODIKY .....	52
9.1.1	Kalibrační křivky .....	52
9.1.2	Výpočty .....	56
9.2	ODBĚRY A ANALÝZA VZORKŮ SKLÁDKOVÉHO PLYNU .....	57
9.2.1	Testování vhodné metodiky odběru vzorku skládkového plynu.....	57
9.2.2	Odběrové místo pro směsné vzorky ze II etapy na výstupu.....	57
9.2.3	Odběrové místo pro směsné vzorky ze III etapy na výstupu .....	57
9.2.4	Odběrové místo pro vzorky z tělesa III etapy skládky.....	58
9.2.5	Naměřené hodnoty a diskuze .....	60
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>66</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>	<b>68</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>70</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>71</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>72</b>

## ÚVOD

Tato diplomová práce je zaměřena na stanovení minoritních složek ve skládkovém plynu pocházejícího ze skládky komunálního odpadu. Tyto látky mají toxické vlastnosti některé s prokázanými karcinogenními účinky a jsou na skládkách odpadů nalézány často ve velmi významných koncentracích.

Minoritní složky jsou brány jako bezvýznamná složka skládkového plynu a hlavní zřetel je brána na množství metanu jakožto hlavní složku skládkového plynu. Metan je skleníkový plyn, proto je nutno ho likvidovat. Hojně využívanou likvidací je jeho spalování, buď to přímo na skládkách, nebo se prodává jako energetická surovina na spalování do elektráren pro výrobu elektrické energie. To se sebou přináší řadu negativních vlivů, které jsou opomíjené. Skládkový plyn obsahuje řadu chlorovaných látek působících korozivně na spalovací zařízení. Dalšími negativními vlivy působící na životní prostředí a zdraví člověka jsou díky své silné sorpci IR – záření typickými skleníkovými plyny a jednak velmi účinně poškozují ozonovou svrchní vrstvu atmosféry.

Monitoring těchto minoritních složek skládkových plynů je v České republice opomíjen, naproti tomu např. v Německu a USA jsou tyto plyny sledovány již řadu let.

Součástí diplomové práce je odzkoušení vhodné metodiky pro analýzu některých minoritních plynů ve vzorcích skládkového plynu pomocí plynové chromatografie. Dalším úkolem této práce je prozkoumání a nalezení optimální vzorkovací metodiky odebíraného skládkového plynu.



## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 BIOPLYN

Bioplyn je v současné době chápán především jako plynný produkt anaerobní methanové fermentace organických látek uváděné též pod pojmy anaerobní digesce, biomethanizace nebo biogasifikace. Názvem bioplyn je obecně míněná plynná směs methanu a oxidu uhličitého. V plynném produktu dobře prosperujících mikroorganismů představuje suma  $\text{CH}_4$  a  $\text{CO}_2$  hodnoty velmi blízké 100% obj., vždy s výraznou převahou obsahu methanu. Ne vždy se však setkáme s tímto „ideálním“ bioplynem je zde ještě celá další škála plynů, které můžeme bioplyn obsahovat. Mohou to být zbytky vzdušných plynů ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , Ar), neúplně spotřebované produkty acidogeneze ( $\text{H}_2$ , přebytek  $\text{CO}_2$ ) anebo další minoritní a stopové příměsi z předcházejících anebo simultánních reakcí organické hmoty ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , HCN, uhlovodíky i jejich deriváty a většinou kyslíkaté i sirné).

### 1.1 Obecné procesy vedoucí ke vzniku bioplynu

Methanová fermentace musí být chápána vždy jako soubor na sebe navazujících procesů, v nichž vlastní methanogeny představují pouze poslední článek v řetězci biochemické konverze.

Prvé fáze rozkladu organické hmoty nejsou uskutečňovány vlastními methanogeny a začínají často ještě v přítomnosti kyslíku. Hydrolytické rozklady makromolekulárních látek především typu polysacharidů, lipidů a proteinů mohou probíhat jak v přítomnosti, tak i v nepřítomnosti vzduchu činností fakultativních anaerobů a později i ryzích anaerobů v takzvané kyselinové či kyselinotvorné (acidogenní) fázi. Primární štěpení polysacharidů, hydrolyza triglyceridů i hydrolyza a deaminace peptidů poskytující hlavně jednoduché cukry a alifatické karbonové kyseliny. Jednoduché cukry, nižší alifatické kyseliny a alkoholy jsou pak společenstvy dalších acidogenních a tzv. syntrofních mikroorganismů dále zpracovávány na kyseliny s kratšími řetězci, alkoholy a plyny zastoupené hlavně oxidem uhličitým a vodíkem. Protože tato fáze, někdy též souhrnně nazývána jako „kyselá“, je uskutečňována mikrobiálními společenstvy, která již jsou schopna činností i ve zcela bezkyslíkatém prostředí, vytvářejí se v jejím průběhu podmínky pro současný rovnovážný rozvoj symbiotických methanogenů, přičemž i primární hydrolytické procesy se pak realizují v plně anaerobních podmínkách.

Fakultativní anaeroby, představované početnými hydrolytickými a acidogenními mikroorganismy, schopnými činnosti v přítomnosti i nepřítomnosti kyslíku, zajistí poměrně rychle

vytvoření plně anaerobního prostředí, v němž se pak mohou rozvíjet také methanogeny. Acidogeny přitom produkují oba hlavní substráty pro tvorbu methanu. Těmito substráty je jednak kyselina octová, která je zpracována na methan tzv. acetotrofními methanogeny a jednak směs vodíku a oxidu uhličitého, která je ještě rychleji konvertována na methan hydrogenotrofními methanogeny. Velmi rychle se generující hydrogenotrofy způsobují prakticky úplné vymizení vodíku z produkovaného bioplynu .

Objevení se vodíku v bioplynu vždy svědčí o narušení rovnováhy mezi acido a methanogenními procesy, které je obvykle provázeno i poklesem pH a může mít četné příčiny dané například přetížením reaktoru, nevhodnou skladbou substrátu anebo inhibicí činnosti hydrogenotrofních bakterií.

Proces anaerobní fermentace postupuje přes několik stádií, která ve většině technických zařízení probíhají simultánně. Při dosažení stadia tzv. stabilizované melanogeneze jde vlastně o dlouhodobě udržovanou rovnováhu mezi navazujícími procesy, hlavně pak mezi procesy acidogenními a methanogenními.

Charakteristickým rysem probíhající melanogeneze je nárůst pH. V kulturách, kde jsou aktivní pouze acidogeny, může být pH relativně velmi nízké, v rozmezí 4,0 – 5,0, rozvoj methanogenů pak přináší vzestup pH do oblastí 6,0 – 7,0 i výše, přičemž některé druhy methanogenů mohou být aktivní i v biologicky silně alkalických prostředí s pH 8,0 – 9,0.

Podobně, jak je tomu i u jiných mikrobiologických specií, můžeme methanogeny rozlišit i podle jejich požadavků na teplotu prostředí.

Pro současnou technickou a technologickou praxi jsou chladnomilné (psychrofilní) mikroorganismy jen málo významné, neboť jejich kultivační, respektive produkční rychlosti, jsou nízké. Naprostá většina reaktorových procesů se dnes uskutečňuje v pásmu středních teplot (s mesofilními kulturami) v rozmezí zhruba 25 – 39 °C. co do produkce plynu jsou nejvýkonnější organismi termofilní, běžně se množící za teplot 40 – 50 °C, avšak snášející i významně vyšší teploty.

Přesto, že se původně předpokládala velmi pestrá paleta látek, z nichž jsou methanogeny schopny methan produkovat, ukazují nejnovější výzkumy, že tyto mikroorganismy jsou ve výběru substrátu značně specializované. Jako prakticky majoritní zdroje methanu jsou prokázány právě jen kyselina octová a směs CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>. Korky vedoucí od vyšších karbových kyselin až ke kyselině octové, jsou pokrývány činností specializovaných (tzv. syntrofních) acidogenů, které zkracují řetězce karbových kyselin za tvorby vodíku a CO<sub>2</sub>

U mnoha běžných organických substrátů, ať již jde o odpady, rostlinou biomasu anebo různé kaly, pochází majoritní podíl methanu z rozkladu polysacharidů, většinou celulózo- vých typů. Tuky (lipidy) vynikají vysokou výtěžností bioplynu, avšak obvykle nebyvají v diferované surovině většinou zastoupeny.

Proteiny jsou rovněž dobře rozkládány až na bioplyn, avšak jejich zásadním problémem je obsah síry v původních strukturách. Tato síra se dostává do bioplynu v naprosté většině jako sulfan ( $H_2S$ ) a může být zdrojem následných problémů. Tvorba methanu je rovnováž- ný proces, kde trvale spolupracují acidogenní a methanogenní organismy, proto není vy- produkovaný methan čistý, ale bioplyn je vždy směsí methanu a oxidu uhličitého. Obsahy methanu se mohou pohybovat v rozmezí 50 – 80% obj., přičemž zbytek složení do 100% je téměř výlučně tvořen oxidem uhličitým. Kvalitní bioplyn obsahuje jen zlomky procenta dusíku, prakticky žádný vodík (méně než desetiny %) ani žádný kyslík. Typické produkce bioplynu a obsahy methanu v něm uvádí následující tabulka (I).

Tab. I Produktivita různých substrátů v procesu biomethanizace [1]

Zdrojová skupina	Produkce bioplynu [m <sup>3</sup> /kg rozložené sušiny]	Obsah methanu [% obj.]
Polysacharidy a jednoduché cukry	0,75 – 0,90	50 – 60
Proteiny	0,55 – 0,75	70 – 85
lipidy	1,10 – 1,55	60 – 70

V přírodních materiálech obsažený lignin (dřevo, rostlinný odpad, papírenské výrobky) není v biomethanizaci konvertován vůbec a prochází celým procesem prakticky nedotčen.

## 1.2 Přehled biochemických principů tvorby metahnu

Methan produkující mikroorganismy stojí na samém konci rozkladného řetězce znázorně- ného na obr. 2. 1. V řadě procesů končících u plynného methanu se uplatňují postupně tyto dílčí pochody:

Hydrolyza vysokomolekulárních látek z hlavních skupin lipidů, proteinů a polysacharidů se uskutečňuje pomocí mimobuněčně působících hydrolytických enzymů. Vedle hydrolyzy probíhá obvykle i acidogeneze.

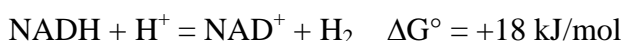
Acidogeneze vede k nižším nasyceným karbovým kyselinám po primární destrukci sacharidů, lipidů i proteinů. Hydrolyzu a acidogenezi zajišťují velmi pestré a početné kultury příslušející k čeledím *Streptococcaceae* a *Enterobacteriaceae* a k rodům *Clostridium*, *Lactobacillus*, *Bifidobacterium*, *Eubacterium* a další. Zvláštním případem acidogeneze je acetogeneze. Acetogeneze je tvorba kyseliny octové, obecně je to syntrofní acidogeneze. Bakterie tzv. syntrofních druhů jsou velmi důležité pro anaerobní rozklady. Vystupují jako funkční mezičlánky poskytující jednak krok za krokem kratší alifatické kyseliny, a jednak přitom produkují směs vodíku a oxidu uhličitého.

K anaerobním procesům biometanizace musíme připočítat i důležité další doprovodné pochody, které se aktivizují v anaerobních podmínkách. Tyto důležité procesy se uskutečňují činností mikroorganismů nazývaných souhrnně: Homoacetogeny, sulfátreduktory, nitrátreduktanty.

Homoacetogeny tvoří kyselinu octovou, ale bez doprovodné tvorby vodíku. Sulfátreduktanty a nitrátreduktanty jsou v procesu vzniku bioplynu velice důležitými minoritními skupinami.

Tyto mikroorganismy rostou na víceuhlíkatých substrátech a spotřebovávají i anorganické anionty síranové a dusičnanové. Produktem jejich činnosti je pak vedle kyseliny octové a vodíku i sulfan a dusík.

Methanogeny jsou hlavní finální článek rozkladného řetězce. Pro činnost methanogenů a pro průběh reakcí směřujících k methanu má velký význam stav a pohyb vodíku ve sledovaném prostředí. Systémy redukce a oxidace elektronových přenašečů jsou silně ovlivňovány vodíkem, neboť přenosové reakce se odehrávají jako u nikotinamidadenindinukleotidu (NADH).



Kladná hodnota  $\Delta G^\circ$  znamená, že reakce za standardních podmínek nemůže probíhat. Reakce se může realizovat pouze za velice nízkého parciálního tlaku vodíku. Vodík přitom neovlivňuje a anaerobních redukcích pouze jejich rychlost, nýbrž i směry, kterými se reakce ubírají.

Rozklad glukózy například probíhá s ovlivněním rovnováhy přítomným vodíkem od procesů, které vodík produkují až k jeho spotřebě.

Syntrofní acetogeny kyseliny máselnou či propionovou jsou ve svých růstech pomalé a protože při jejich reakcích je vodík produkován, jsou tyto reakce v přítomnosti vodíku silně brzděny.

Energeticky nejméně výhodným je rozklad kyseliny propionové a také proto jsou propionové bakterie pomalejší a nejvíce citlivé. U reaktorového bioplynu signalizuje přítomnost vyšších koncentrací kyseliny propionové velkou zátěž reaktoru. Pro svůj nejpomalejší rozklad je kyselina propionová typickým pachovým nositelem i ve skládkových plynech, kde rozsah a změny acidogeneze jsou dobře vysledovatelné již právě pouze podle zápachu plynu. V mladé části převládá ve směsi zápach kyseliny máselné, plyn ze stabilizovaných částí, kde dobře funguje melanogeneze je typicky cítit po kyselině propionové.

Celkovou rychlost anaerobní biomethanizace tedy neurčují pouze methanogeny, nýbrž i pochody předešlé. Odstraňování nízkomolekulárních karbonových kyselin je právě takovým krokem s klíčovou funkcí spočívající v rozkladu kyseliny propionové.

Rozklad kyseliny propionové může probíhat nejméně dvěma způsoby, obě cesty jsou však díky pozitivním hodnotám  $\Delta^{\circ}G$  silně znevýhodněny v přítomnosti vodíku a v prostředí nízkých pH.

Proto musí hydrogenotrofní methanogeny nejprve velmi snížit parciální tlaky vodíku v systému a zároveň snížit i koncentrace vodíkových iontů tak, aby syntrofní autogeny mohly dokončit rozklad kyseliny propionové jako zhruba předposlední krok na cestě k bioplynu.

Opačná situace způsobená například intoxikací hydrogenotrofních methanogenů kyslíkem vede k výraznému zbrzdění rozkladu karbonových kyselin a k nárůstu koncentrace vodíku. Okyselené prostředí a přítomnost vodíku jsou ty nejcitlivější indikátory průběhu a stavu biomethanizačních procesů jako celku. Systém biochemických procesů celého komplexu biomethanizace je na pH a na přítomnost vodíku velmi choulostivý a okyselené prostředí spolu s nálezem vodíku v plynu signalizuje většinou rychle končící tvorbu methanu.

Methanogeny většinou metabolizují substráty simultánně podle energetické výhodnosti. Vodík sice brzdí rozklady alifatických karbonových kyselin, avšak je-li v prostředí přítom-

na směs H<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub>, pak souběžně probíhá „methanizace“ kyseliny octové i oxidu uhličitého. Většina methanogenů není substrátově zcela vázána na jediný zdroj.

### 1.2.1 Vliv teploty a tlaku

Rozdělení mikroorganismů do teplotních skupin psychofilů, mesofylů a termofilů bylo již mnohokrát upravováno, případně jsou vkládány meziskupiny jako termotolerantní druhy.

Pro technickou praxi bioplynů nemají podstatný význam extrémy v mezních teplotách pro ty které mikroorganismy. Přežívání mikroorganismů v ledu nebo aktivity za teplot do 15 °C nejsou otázky zajímavící technology bioplynových systémů. Aktivita psychofilních organismů je nízká a v praxi se uplatňují nanejvýše při tvorbě plynu v některých skládkách odpadů.

Praktické aplikace extrémních termofilů rovněž zatím nebyly popsány, speciálně pak těch, které překračují ve své odolnosti meze 70 – 100 °C.

Četné druhy bakterií se dokáží adaptovat na nové podmínky, např. jsou schopny termostabilizovat své enzymy i veškeré vlastní stavební prvky.

Růstové rychlosti se při adaptaci na termofilní podmínky zvyšují, většinou výrazně a někdy až několikanásobně (30 – 500%).

Termofilní procesy tedy rychle dosahují vysoké účinnosti rozkladu zpracovávaného materiálu, a tím vyšší produkce bioplynu, avšak tento pozitivní efekt je vyvažován pro praxi významnými negativy:

- Vyšší náklady na ohřev reaktorů, event na jejich izolaci
- Vyšší koncentrace těkavých alifatických karbonových kyselin ve fugátu
- Vyšší transfer volného amoniaku a sulfanu do fúgátů

Z pozitiv je ještě třeba zmínit hlubokou destrukci patogenů v průběhu termofilních procesů, tedy dosažení vysokého stupně hygieničce u zpracované suspenze i u tuhého zbytku a lepší podmínky pro filtraci a sedimentaci zpracovaných suspenzí.

Vliv tlaku na procesy biomethanizace nebyly předmětem rozsáhlých výzkumů. Aplikační výzkum však ověřil vysokou tolerantnost methanogenů vůči tlakovým podmínkám. Proces biomethanizace za vysokých tlaků byl doveden až k poloprovoznímu ověření. Výsledky tohoto výzkumu a vývoje jsou povzrovány i nálezy aktivních kultur v horkých anoxických prostředích hluboko na oceánských dnech, dobře prosperujících za velmi vysokých tlaků.

### 1.2.2 Vliv pH

Koncentrace vodíkových iontů (přesněji iontů  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) ovlivňuje biochemické procesy jednak přímo a jednak nepřímo acidobasickými rovnovahami anorganických i organických iontů, které se ve sledovaném vodném prostředí vyskytují. Pro procesy biomethanizace jsou zvláště významné rovnováhy  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ , kyseliny octvé a propionové.

Důvody, proč jsou některé bakterie velmi citlivé na změny pH, spočívají právě v acidobasických rovnováhách, resp. v tom že jen určitá ionizovaná nebo volná forma sledované látky je pro reakci důležitá ať v pozitivní či negativním smyslu.

Většina biologických systémů pracuje v oblastech pH 6-8, když z tohoto rozmezí jsou časté výjimky. Některé acidogeny pracují běžně při pH = 4 a některé methanogeny tolerují nárůst pH až k hodnotám 9.

Bakterie produkující methan mají svá optima většinou v oblasti pH 6,2 – 7,8. některé methanogeny vyžadují úzká rozmezí pH, např. *Methanospirillum* (6,5 – 7,5), jiné např. *Methanobacterium* kultivují v podstatně širším rozpětí pH 5,0 – 8,1. obecně je však pokles pH pod 6,0 doprovázen inhibicí díky vzniku neionizovaných kyselin a nárůst nad pH = 7,6 může procesy inhibovat nárůstem volného amoniaku.

### 1.2.3 Požadavky na nutrienty a substrát

#### 1.2.3.1 Požadavky na dusík

Methanogeny využívají jako zdroj dusíku amonný ion a pokud mají dost energetických zdrojů ke svému růstu tak vyžadují prostředí s koncentrací  $\text{NH}_4^+$  alespoň  $10^{-3}$  až  $10^{-4}$  M. jako zdroj dusíku pro methanogeny ovšem mohou posloužit i aminokyseliny. Methanogeny jsou však při nedostatku dusíku schopné fixovat i dusík molekulární (*Methanosarcina barkeri* a *Methanococcus thermolithotrophicus*) nárůst je 3x pomalejší oproti nárůstu v přítomnosti amonných iontů. Nedostatek  $\text{NH}_4^+$  může snížit produktivitu anaerobních reaktorů. Ovšem i nadbytek brzdí anaerobní fermentaci. Toto zpomalení není dané koncentrací amonných iontů, nýbrž příliš vysokými hladinami volného  $\text{NH}_3$ . Je-li v prostředí anaerobní digesce přítomen i dusičnan, jsou přítomná společenstva schopna jej redukovat na elementární dusík.



### 1.2.3.2 Požadavky na síru

Methanogenní bakterie potřebují samozřejmě i síru pro svůj růst. Ta může být odebírána z nejrůznějších zdrojů jako síra elementární, siřičitany, thiosírany, sírany anebo síru obsahující aminokyseliny. Sulfát jakožto produkt redukujících bakterií může inhibovat methanogenezi, platí to pouze při velkých přebytecích. Nízké koncentrace sulfidů jsou naopak pro methanogeny žadaným optimem (v rozmezí  $1 - 3 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ).

### 1.2.3.3 Požadavky na fosfor

Potřebný poměr uhlíku ku fosforu v substrátu je  $C : P = 100 : 1$

### 1.2.3.4 Ostatní požadavky

Podobně jako jiné živé organismy potřebují methanogeny i četné stopové prvky. Ustavování rovnovážných stavů mezi kovovými ionty a sulfidy může být velmi významným faktorem ovlivňující průběh methanogeneze, neboť velká část stopových kovů, které methanogeny potřebují, poskytuje v daných rozmezích pH se sulfidy nerozpustné formy. Ovlivnění dodávek stopových prvků koncentracemi sulfidů se netýká Na, K, Mg a prakticky též nejsou ovlivněny přísuny Mo, W, Se. Naproti tomu dodávky Ni, Co, Cu, a Fe jsou silně závislé na hodnotách pH a koncentracích sulfidu.

## 1.3 Rostliná biomasa jako surovina pro biomethanizaci

Hlavní zdroje poskytující v biologicky rozložitelných podílech odpadů či biomasy methan jsou polysacharidy, proteiny a lipidy. Jen v několika případech nejsou polysacharidy hlavním zdrojem a v produkci methanu jsou méně významné než proteiny nebo lipidy. Tato situace nastává při zpracování některých druhů odpadních vod a při zpracování průmyslových odpadů, např. z jatečních výrob. Ve většině ostatních případů je hlavním zdrojem pro vznik methanu skupina polysacharidů. U skládkových plynů a u anaerobní fermentace rostliné biomasy jsou to jednoznačně polysacharidy typu celulózy a hemicelulózy. V rostlinných materiálech se je dále velmi důležitou skupinou polysacharidů a to se škrobem. Tyto polysacharidy slouží jako rostlinná energetická rezerva a jsou velmi snadno rozložitelné. Poskytují D-glukózu jako koncový produkt depolymerace.[1]

## 2 CHEMICKÉ SLOŽENÍ BIOPLYNU

Bioplyn je svým chemickým složením jednoduchým i komplikovaným systémem současně. Jednoduché je vždy majoritní (většinové) složení bioplynu, tedy zastoupení složek v jednotkách objemových procent a výše. Reaktorové bioplyny jsou prakticky tvořeny pouze binární směsí methanu a oxidu uhličitého v různých poměrech podle podmínek biomethanizace a podle kvality substrátu. Velmi komplikované je ale složení stopových příměsí v bioplynech. Ve stopových složkách je též zřetelná diference mezi bioplyny reaktorovými a skládkovými. Obvykle se do majoritních složek bioplynů ještě zahrnují i další anorganické plyny přítomné v malých množstvích v desetinách objemového procenta.

### 2.1 Majoritní složky v bioplynech

Majoritní složky bioplynu jsou v nejužším hodnocení u kvalitních plynů pouze dvě: methan a oxid uhličitý. Obsahy veškerých dalších plynů jsou více než o jeden řád nižší, tedy jsou v úrovních nejvýše desetin procenta (u kvalitního bioplynu). Z biologických pochodů může však také pocházet malé množství elementárního dusíku, oxidu dusného. Bioplyn obsahuje někdy i relativně velmi vysoké obsahy sulfanu. V tabulce II jsou shrnuty měrné hmotnosti a molární objemy plynů, s nimiž je v bioplynu nutno počítat.

Tab. II. Hmotnost normálního krychlového metru plynu (suchý, 0°C, 101,325 kPa)[1]

Plyn	Molekulová hmotnost	Měrná hmotnost [kg/m <sup>3</sup> (V <sub>n</sub> )]	Objem 1 kmolu za norm. podmíněk [m <sup>3</sup> (V <sub>n</sub> )/kmol]
Methan CH <sub>4</sub>	16,0430	0,7168	22,36
Oxid uhličitý CO <sub>2</sub>	44,0100	1,9768	22,26
Vzduch bez CO <sub>2</sub>	28,96	1,2928	22,40
Vzdušný dusík	28,016	1,2567	22,40
Dusík čistý N <sub>2</sub>	28,0134	1,2505	22,40
Argon Ar	39,948	1,7839	22,39
Kyslík O <sub>2</sub>	31,9988	1,42895	22,39
Vodík H <sub>2</sub>	2,0159	0,08987	22,43
Oxid dusný N <sub>2</sub> O	44,0128	1,9780	22,25
Sulfan H <sub>2</sub> S	34,0800	1,5392	22,14
Amoniak NH <sub>3</sub>	17,0306	0,7717	22,08
Chlorovodík HCl	36,461	1,6391	22,25

V majoritních složkách je poměrně velký rozdíl mezi reaktorovým a skládkovým bioplynem. Skládku odpadů, na rozdíl od reaktoru, není tělesem ideálně plynotěsným a procesy difúzní i vlivy měnicího se barometrického tlaku téměř vždy způsobí, že v plynu je naředěn zůstatek ze zreagovaného vzduchu anebo dokonce, že plyn obsahuje určitý podíl nezměněného přísátého vzduchu. Skládkový plyn tedy na rozdíl od plynu reaktorového obsahuje vedle methanu a  $\text{CO}_2$  i podíly vzdušného dusíku, může se v něm nalézat i argon (původem rovněž ze vzduchu) a nezreagovaný kyslík.

### 2.1.1 Složení skládkových plynů

Měnicí se poměrná zastoupení jednotlivých složek bioplynu lze dobře ukázat na Faquhar-Roversově diagramu vývoje jednotlivých plynů, který byl sestaven pro skládkové plyny .

Prvotní rozklad biologicky rozložitelné hmoty odpadů započíná již během sběru a svozu odpadů, většinou jako hydrolytické aerobní procesy. Po zavezení odpadů na skládku a po zkompaktování vrstvy dojde v právě uložené hmotě k poměrně rychlému vyčerpání kyslíku a aerobní procesy začnou přecházet do anaerobních procesů. Vzhledem k tomu že ve skládkách není tak dokonalý styk fází jako v reaktorech, probíhají zde procesy acidogeneze a melanogeneze mnohem pomaleji a zpočátku bez vzájemného souběhu. Díky tomu můžeme ve skládkách v jejich nejmladších partiích zachytit stav dobře rozvinuté acidogeneze, avšak dočasně fungující bez biomethanizace. Nástup methanogenních procesů relativně pomalý (někdy i více než 2 roky) a vyžaduje především změnu pH a úplné odstranění i jednotlivých stop kyslíku. V počátečních obdobích, v tzv. acidogenní fázi, můžeme v plynech odčerpaných z daných zón nalézt zcela atypické složení bioplynu. Plyn může obsahovat i vysoko přes 50% obj.  $\text{CO}_2$  (často i přes 80% obj.) a lze v něm najít i vodík, většinou pouze v jednotkách procent.

Proces biomethanizace ve skládce se spolu s acidogenezí ustavuje do rovnováhy pomalu a tato různě dlouhá mezidobí se označují jako methanogenní fáze nestabilizovaná.

Nestabilizovaná protože biodegradační procesy ve skládce ovlivňuje ještě více faktorů než procesy reaktorové. Rozvoj methanizačních procesů může být omezen a eventuálně i prakticky úplně zastaven, například omezením přísunu vody. Nevhodně uspořádané drenáže mohou do tělesa skládky zavádět vzduch, který rovněž způsobí zbrzdění či úplné zastavení rozvoje methanogenů a návrat z nestabilizované fáze methanogenní do fáze acidogenní.

Z těchto hledisek můžeme konstatovat, že skládkový plyn je v majoritním složení většinou tříložkovou směsí  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  s možnými nárůsty i obsahu  $\text{O}_2$  a výjimečně i  $\text{H}_2$ . Typické příklady složení plynů v různých vývojových stavech skládkového tělesa jsou uvedeny v tabulce III. Tato tabulka též ukazuje, jakým směrem se mění složení plynu, pokud je odsáván s příliš velkou rychlostí a do systému odplynění je přisáván vzduch.

Tab. III. Složení plynů ve skládkách odpadů [% obj.] jako příklady různých stavů tělesa [1]

Fáze skládky	$\text{CH}_4$	$\text{CO}_2$	$\text{O}_2$	$\text{N}_2$	$\text{H}_2$
Acidogenní fáze („mladý“ odpad)	0	80	0	18	2
Methanogenní fáze nestabilizovaná	20	64	0	16	0
Methanogenní fáze nestabilizovaná	40	55	0	5	0
Methanogenní fáze stabilizovaná	62	37	0	1	0
Methanogenní fáze stabilizovaná (skládky přetížené odsáváním)	47	33	0	20	0
Skládka dlouhodobě přetížená, systém odplynění aerobizován	40	27	3	30	0

Prvé změny ve skládce postižené aerobizací vedou vždy k poklesu methanu a nárůstu obsahu dusíku, aniž by se však objevil volný kyslík. Teprve delší přetěžování tělesa vede k nárůstu obsahu kyslíku v plynu a spolu s tím pak velmi rychle klesá obsah methanu a souběžně stále roste i obsah dusíku. Za stavů, kdy obsah kyslíku v plynu překročí 3 % obj. sice ještě nehrozí akutní nebezpečí exploze, avšak je to signál, že obsah methanu bude velmi rychle klesat, pokud přisávání vzduchu do tělesa nebude omezeno.

## 2.2 Minoritní složky v bioplynech

Oproti majoritnímu složení je chemická skladba minoritních komponent bioplynu velice pestrá. Chemické sloučeniny, které byly v bioplynech identifikovány a stanoveny v řádech stovek miligramů na krychlový metr a menších, se počítají na stovky v mnoha skupinách a typech derivátů. Jednotlivá chemická individua nalézána někdy i ve velmi širokém rozsahu

koncentrací. Problém analýzy takto pestrého spektra organických látek bude v mnoha případech spočívat i ve správné identifikaci a správném rozlišení chromatografických píků.

Skutečně analyzovaných stopových individuí v bioplynech a skládkových plynech jsou dnes již stovky a možná i tisíce. Počet identifikovaných látek lze v současnosti odhadnout na 400 – 500.

Minoritní složky uhlovodíkového typu mohou mít význam např. Při pokusech o ocenění toxicity skládkových plynů, například podle obsahu benzenu vynášeného do atmosféry. Svůj význam mohou mít tyto analýzy pochopitelně při studiu metabolismů různých methan produkujících bakterií.

Minoritní složky vyskytující se v bioplynech můžeme rozdělit na látky přirozené, pocházející z rozkladů přírodních materiálů a na složky pocházející z materiálů uměle vyrobených. O původu mnoha chemických individuí, která se ve stopách v bioplynu vyskytují, je často velmi obtížné až nemožné rozhodnout.

Četné látky, které analýza v bioplynu nalézá, nejsou již „původními“ příměsmi, nýbrž metabolity, často i vícenásobnými. U mnoha individuí se musíme spoléhat pouze na odhadovaný či předpokládaný původ. Sledování metabolických změn je nesmírně náročným a nákladným výzkumem, je však schopno vysvětlit i přítomnost některých velmi přísně sledovaných škodlivin.

Skládky jsou poměrně významně kontaminovány nejrůznějšími ftaláty, které se sem dostávají jako vyloužená změkčovadla z PVC. Tyto kontaminanty mají většinou velmi vysoké body varu a tak se nalézají převážně jen ve vodných výluzích. Byl již potvrzen i jejich mikrobiologický rozklad na monoestery, nicméně i ty mají vysoké body varu a tak nejsou běžně v bioplynu nalézány.

Typický bioplyn obsahuje také sirovodík a další sloučeniny síry, sloučeniny křemíku, aromatických a halogenovaných uhlovodíků. Ačkoliv množství stopových látek je nízké ve srovnání s majoritními složkami, mohou mít dopady na životní prostředí, jako je poškozování ozónové vrstvy, skleníkový efekt anebo snížení kvality ovzduší v daných lokalitách. Mnoho těkavých organických sloučenin (VOC), škodlivé pro životní prostředí i na lidský organismus se může vyskytovat v bioplynu. Aromáty, heterocyklické sloučeniny, ketony, terpeny, alkoholy a halogenované uhlovodíky se nacházejí zejména ve skládkovém plynu. Mnoho toxických těkavých organických sloučenin (VOC) pochází z komunálního odpadu, který obsahuje čisticí látky, pesticidy, léčiva, plasty, syntetické textilie a nátěrové hmoty.

Aromatické a chlorované uhlovodíky jsou běžně používána v průmyslu jako rozpouštědla. Fluorované uhlovodíky byly používány jako chladicí agregáty, pěnотvorné činidla, rozpouštědla a pohonné hmoty.

Pokud se bioplyn využívá k výrobě energie, sloučeniny obsahující organickou síru, nebo organický chlorid přispívají ke korozi spalovacích zařízení. Bioplyn obsahující organické sloučeniny křemíku, je škodlivý pro spalovací prostory motorů aut, které jsou poháněny bioplymem. Po jehož spálení dojde ke vzniku  $\text{SiO}_2$ , který může přispívat k opotřebování vnitřních částí motoru. [1,2]

### 2.2.1 Bioplyn a halogeny

Halogenované deriváty uhlovodíku patří mezi nejrozšířenější a také nejvíce sledovaná xenobiotika. V odpadech nejrozličnějších typů se mohou najít velmi pestré škály halogenderivátů, z nichž četná individua podléhají rozkladu v anaerobním prostředí biometanizace. Vzhledem k povaze halogenovaných materiálů a ke způsobům jejich použití se s nimi setkáváme častěji ve skládkách odpadů, než v odpadech zpracovaných v reaktorové digesci.

#### 2.2.1.1 Freony

Velmi běžným kontaminantem odpadu byly freony z hnacích náplní sprejů a z agregátů chladicích zařízení. Tyto většinou chlor-fluorované uhlovodíky se však téměř nedostávaly do kapalných odpadů, resp. do splaškových vod. Naprostá většina těchto látek unikla do ovzduší a jejich zbytky v použitých obalech či nevyprázdněných agregátech skončily na skládkách odpadů. Zde se freony dostávaly do skládkových plynů poté, co obaly prokorovaly nebo byly rozdrceny při hutnění skládky. Tento podíl organohalogenových látek však velmi poklesl díky omezení výroby a díky opatření k omezení úniků těchto látek do atmosféry.

#### 2.2.1.2 Agropřípravky – herbicidy, pesticidy, fungicidy

Další, spíše historickými zdroji organochlorových látek byly různé agropřípravky : insekticidy či fungicidy na bázi 1,1,1-trichlor 2,2bis(p-chlorfenyl)ethanu (DDT) anebo 1,2,3,4,5,6-hexachlorcyklohexanu (HCH) anebo pentachlorfenolu (PCP). Nejjedovatější z těchto látek se již dávno nevyrábí, není ale vyloučeno že je ve skládkách najdeme např. ve skládkách komunálního odpadu. Relativně nejméně nebezpečný PCP je na listině přísně sledovaných látek a na skládkách je nalézán.

### 2.2.1.3 *Barvy, tmely, ředidla, rozpouštědla, lepidla*

Oproti výše uvedenému však mnohem déle přetrvávala výroba a spotřeba barviv, tmelů a lepidel na bázi chlorkaučuku a ředidel v podobě chlorovaných uhlovodíků, např. 1,1,1-trichlorethanu. Výskyt ředidel či rozpouštědel je již velmi nepravděpodobný, stejně jako výskyt velmi toxického tetrachlormetanu  $\text{CCl}_4$ , který se používal například v hasících přístrojích. Pokud z této skupiny organochlorových látek vyčleníme polymerní chlorkaučuk, pak získáme prakticky jen jedno a dvouuhlíkové molekuly s obsahem halogenů. K této skupině musíme ještě připočíst trichlorethen (TCE) a tetrachlorethen (PCE).

Tato obecně rozšířená chlorovaná rozpouštědla se používala zcela běžně v průmyslu i v komunálních službách. Aniž by bylo jakkoliv řešeno nakládání s odpady, které obsahovaly tyto látky. Jedním z hlavních účelů bylo odmašťování materiálů a tzv. chemické nebo též „suché“ čištění textilií, pochází většina odpadů tohoto typu právě ze strojírenských výrob, prádelen a čistíren. Tyto odpady, když pocházejí z „regenerce“ rozpouštědel, je stále ještě obsahují ve velmi vysokých koncentracích. Zvláště odpad z prádelen a čistíren byl hlavním druhem kontaminace jak ve skládkách tak i v podzemních vodách. Tento odpad je obvykle mazlavá až prstovitá směs tuků, tkaninových vláken, mechanických nečistot a značného podílu TCE/PCE.

Většina „chlorových“ kontaminantů pochází právě z těchto zdrojů, ostatní příspěvky jsou málo významné. Bohužel právě skupina chlormethanů, chlorethenů a chlorethanů je biologicky v anaerobním prostředí nejvíce rozkládána a poskytuje do bioplynu zdaleka nejvíce minoritních kontaminantů s obsahem chloru.

### 2.2.1.4 *Polymery*

Polymery obsahující halogeny jsou dnes v technické praxi zcela běžné a byly též podrobeny zvláštním testům odolnosti. Speciálně PVC byl intenzivně testován, neboť je některými výrobci doporučován jako materiál na izolační bariéry skládek a je též zcela běžnou součástí komunálních odpadů. Tato potřeba vzrostal když byl ve skládkových bioplynech nalezen velmi nebezpečný a karcinogenní vinylchlorid VCM (monomer). Naštěstí se výzkumem potvrdilo, že je PVC v procesu biomethanizace naprosto inaktivní a není vůbec jakkoliv významně biochemicky atakováno[3]. Původ VCM byl naproti tomu jednoznačně potvrzen jako poslední mezistupeň rozkladu chlorovaných derivátů ethenu [4,5,6].

Podobné testy zatím nebyly prováděny s chlorkaučukem, nicméně lze předpokládat že jako mnohem nebezpečnější kontaminanty budou působit ředidla, která tyto typy nátěrů a lepidel doprovázela.

Polymerní chlorované a fluorované deriváty polyolefinů, například polytetrafluorethen (Teflon), jsou taky vysoce odolnými látkami, že se vůbec nepředpokládá jakákoliv biologická degradabilita.

Halogenuhlovodíky hrají roli v ohrožení životního prostředí hned dvakrát. Jednak jsou svou silnou sorpcí IR-zářením typickými skleníkovými plyny a jednak velmi účinně poškozují ozonovou svrchní vrstvu atmosféry. Dále jsou sledovány z důvodů korozních, dané chlorovodíkem vzniklým jak hydrolyzou, tak i po spálení plynu. Zcela zvláštní pozornost je věnována chlorethenu VCM (vinylchloridu), který má karcinogenní účinky a byl v bioplynech nalezen často i ve velmi významných množstvích.

Obsahy o organicky vázaného chloru ve skládkových bioplynech často překračovaly hodnoty  $200 \text{ mg Cl/m}^3$ , a tak není divu, že jsou tyto látky již dlouho pečlivě sledovány.

Na našich skládkách bylo systematicky prováděno sledování organicky vázaného chloru (jako sumy) na 21 plynosběrných vrtech skládky TKO Dolní Chabry. Nalezená množství se zde pohybovala v rozmezí  $80 - 200 \text{ mg/m}^3$  při průměrné hodnotě  $120 \text{ mg Cl/m}^3$ . vyšší obsahy byly pozorovány u mladších partií skládky a opakování měření po dvou letech prokázalo snížení obsahů chloru na průměrnou hodnotu  $80 \text{ mg Cl/m}^3$ .

Přítomnost některých halogenderivátů v plynu ukazuje, že v procesu biomethanizace dochází k výrazným chemickým změnám. Prokázané koncentrace vinylchloridu (VCM) a dichlorethenů (DCE) tomu nasvědčují, neboť tyto látky nejsou obsaženy v žádném typu odpadu, který do biomethanizace vstupuje. Vzhledem k chemickým vlastnostem halogenuhlovodíků však nemůžeme trvat pouze na biologickém odbourávání. Významná část procesů se může odehrávat i ryze chemickými pochody, tj. abioticky.



Tab. IV. Halogenderiváty uhlovodíků C1 a C2 nalezené ve skládkových plynech  
[1]

Sloučenina	Maximální nalezená hodnota mg/m <sup>3</sup>	Střední nalezená hodnota mg/m <sup>3</sup>
dichlormethan (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	299	15,7
trichlormethan (chloroform) (CHCl <sub>3</sub> )	5,86	0
tetrachlormetan (CCl <sub>4</sub> )	0,014	0
vinylchlorid (chlorethen) (CH <sub>2</sub> CHCl)	167	2,8
1,2 dichlorethen (CHClCHCl)	8,7	0
trichlorethen (TCE)	156	1,8
tetrachlorethen (PCE)	122	2,1
1,1,1 trichlorethan (CCl <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub> )	50,6	0,29

### Hydrolyza

Hydrolytické rozklady halogenovaných uhlovodíků jsou předmětem zájmu především proto, že v bioplynech lze zjistit stopy chlorovodíku. Nicméně přímá hydrolyza, pokud není prováděna z extrémních hodnot pH (nad 11), poskytuje jen nepatrné výtěžky. Údaje různých autorů o poločasech rozpadu TCE a PCE ve vodném prostředí se liší velmi dramaticky od 2,5 a 6 let až k hodnotám 10<sup>6</sup> a 10<sup>9</sup> let [7].

### Redukční dechlorace

Je mnohem nadějnější cestou abiotické reakce halogenuhlovodíků. Jako dechlorační činidlo působí sulfidy a v případě H<sub>2</sub>S byla prokázána sice pomalá, ale měřitelná dechlorace PCE na DCE, uskutečňována v ryze sterilním prostředí. Sulfidy jsou přítomny v anaerobních prostředích běžně přítomny a současně byl prokázán i urychlující vliv různých křemičitanů a iontů Fe<sup>2+</sup>. Tak byl dechlorován CCl<sub>4</sub> až na H<sub>2</sub>S a CO<sub>2</sub> s mezistupněm tvorby CS<sub>2</sub>. dobrou úroveň dechlorace se podařilo prokázat i v přítomnosti pyritu FeS<sub>2</sub> tak, že z 36 dnů bylo dechlorováno více než 90% na CHCl<sub>3</sub>.

Předmětem zájmu v oboru abiotických dechlorací byly i reakce s vitamínem B<sub>12</sub>. Vliv vitamínu B<sub>12</sub> je bezpečně prokázán a ten v ryze abiotických reakcích dechloruje PCE na TCE

i hexachlorethan na PCE a TCE. Rovněž penta a tetrachlorové deriváty ethanu jsou dechlorovány na TCE, cis 1,2 DCE, trans 1,2 DCE, 1,1 DCE a vinylchlorid, tedy na nové typy halogenuhlovodíků, které se v původních materiálech nevyskytovaly.

Redukční dehalogenace může také probíhat působením čistých kovů, například železa, zinku, hořčíku či cínu. Při těchto reakcích se opět v produktech objevují nížechlorované deriváty až po vinylchlorid a někdy i acetylen.

Halogenuhlovodíky jsou rozkládány i při aerobních procesech prostřednictvím methylotrofních bakterií (methan konzumující).

Anaerobní procesy uskutečňující se při biometanizaci jsou však rovněž prokázány jako velmi účinné při dehalogenacích. A aby situace byla ještě komplikovanější, bylo prokázáno, že na biodegradaci halogenuhlovodíků se mohou podílet i sulfát redukující bakterie.

Deipser a Stegmann [8] potvrdili anaerobní odbourávání halogenuhlovodíků jak v acidogenních, tak i v methanogenních fázích procesu biometanizace a změřili i degradační rychlosti pro různé látky (tab.V) [1].

Tab. V. Rozklad některých halogenuhlovodíků v anaerobních procesech [8]

Rozkládaná látka	Produkty	Rozkladná rychlost mg/m <sup>3</sup> *h	Fáze A=acidogenní Fáze M=methanogenní
1,1,1 trichlorethan	Chlorethan	0,6	A
tetrachlorethen (PCE)	Trichlorethen (TCE) 1,1 DCE	Neurčena	A
CCl <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CHCl <sub>3</sub>	7,4	A
CCl <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CHCl <sub>3</sub>	15	M
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> Cl	0,6	M
PCE	TCE 1,1 DCE c1,2 DCE t1,2 DCE	neurčena	M

### 3 VLASTNOSTI VYBRANÝCH LÁTEK

#### 3.1 BTEX

Pod pojmem BTEX se rozumí zkratka pro benzen, toluen, etylbenzen a xylen.

##### 3.1.1 Benzen

Benzen je čirá a bezbarvá kapalina s charakteristickým zápachem. Je těkavý a hořlavý. Dobře rozpustný je ve většině organických rozpouštědel.

Benzen se hlavně používá jako surovina pro výrobu celé řady chemických látek (barviva, detergenty, syntetická vlákna a tkaniny (nylon, polyester), pryskyřice, plastové hmoty, výbušniny, léčiva, insekticidy, přísady do maziv, nátěry a některé typy pryže). Benzen se také používá jako rozpouštědlo pro tuky, vosky, pryskyřice, inkousty, nátěry, plasty a pryž. Dále slouží jako odmašťovací prostředek. Benzen se také využívá v tiskařství a litografii, v obuvnickém průmyslu a při výrobě pneumatik. Je součástí automobilového benzínu.

Benzen je velmi toxická látka. S prokazatelnými karcinogenními účinky. Je toxický akutně i chronicky. Při dlouhodobé expozici může způsobovat leukémii. Negativní je i jeho příspěvek ke vzniku fotochemického smogu.

V České republice platí pro koncentrace benzenu následující limity v ovzduší pracovišť: PEL (přípustný expoziční limit pro dlouhodobou expozici) -  $3 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ , NPK – P (nejvyšší přípustná koncentrace) -  $10 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

##### 3.1.2 Toluén

Toluén je čirá bezbarvá kapalina s aromatickým zápachem. Při pokojové teplotě je těkavý a hořlavý. Může se rozpouštět v tucích a dobře se rozpouští v organických rozpouštědlech. Přirozeně se vyskytuje v ropě. Benzín obsahuje 5 – 7% toluenu. Toluén patří mezi těkavé organické látky (VOC).

Toluén se používá jako rozpouštědlo v průmyslu (náhrada za toxičtější benzen). Slouží jako rozpouštědlo v barvách, nátěrech, syntetických vůních, lepidlech, inkoustech a čisticích prostředcích. Používá se také při tiskařských pracích, barvení kůží a k výrobě benzenu a dalších chemikálií. Toluén se také používá jako výchozí surovina při výrobě polymerů, ze kterých se potom vyrábí nylon, plastové lahve a polyuretany. Mezi další využití patří

výroba léčiv, barviv a laků na nehty. Přidává se do benzínu ke zvyšování oktanového čísla. Z hlediska toxicity toluenu je významná hlavně profesionální chronická expozice. Koncentrace toluenu ve venkovním ovzduší není výrazné poškození zdraví nebo ekosystému pravděpodobné. Rovněž rizika pro kvalitu životního prostředí nepatří mezi nejvyšší.

### 3.1.3 Xylen

Xylen je bezbarvá hořlavá kapalina s aromatickým zápachem. Vyskytuje se ve třech izomerech, orto- (1,2), meta-(1,3) a para-(1,4) xylen. Technický xylene je směs těchto tří izomerů, které se vyskytují v různém poměru, přičemž meta-xylen je obvykle zastoupen v největším množství (60 – 70%). Xyleny jsou jen nepatrně rozpustné vodě, v nepolárních rozpouštědlech jsou rozpustné dobře.

Přes 90% vyprodukovaných směsí xylenových isomerů se přidává do benzínu pro zvýšení oktanového čísla. Zbývající část se používá jako rozpouštědla pro nejrůznější účely a k výrobě jednotlivých izomerů. Rozpouštědla na bázi xyleny se používají v tiskařském a kožedělném průmyslu a při výrobě barev, pesticidů, léčiv, lepidel, parfémů, gumy, plastů, polyesterových vláken a filmů. Vyskytují se také v prostředcích pro domácnost, jako jsou barvy a laky. Používá se také jako čisticí a odmašťovací prostředek a ředidlo pro barvy a fermeže.

Nejvýznamnějším izomerem je para-xylen. Tento izomer slouží k výrobě vláken, filmů a pryskyřic, které se vyskytují v kobercích, tkaninách a oděvech. Orto-xylen se používá jako výchozí surovina pro výrobu ftalanhydridu a dalších látek (pro výrobu plastů a pigmentů). Meta-xylen slouží k výrobě polyesterových pryskyřic a fungicidů.

Xylen se uvolňuje do prostředí při výrobě, transportu a použití xyleny a výrobků s obsahem xyleny. Hlavním zdrojem znečištění je automobilová doprava. Xylen se přidává do benzínu, proto se uvolňuje při jeho spalování. Velké množství xyleny odtéká do atmosféry při jeho použití jako rozpouštědla. Přirozeně se xylen vyskytuje v ropě a asfaltu a vzniká při lesních požárech.

Toxicita xylenů není příliš velká. Nebezpečí hrozí při náhlém úniku xyleny do prostředí.

V České republice platí pro koncentrace xylenů následující limity v ovzduší pracovišť: PEL: 200 mg.m<sup>-3</sup>, NPK - P: 400 mg.m<sup>-3</sup>. Kapalina i páry xyleny jsou hořlavé, ve směsi se vzduchem i výbušné. Při vyšších teplotách se xylen může rozkládat za vzniku toxických plynů.

## 3.2 Ethylbenzen

Ethylbenzen je bezbarvá hořlavá kapalina s charakteristickým zápachem. Ethylbenzen je dobře rozpustný v organických rozpouštědlech. Vyskytuje se v přírodních produktech (ropa, kamenouhelný dehet) i ve výrobcích (inkousty, insekticidy, barvy). Řadí se mezi těkavé organické látky (VOC).

Ethylbenzen se primárně (z 95%) používá jako surovina při výrobě styrenu. Ze styrenu se následně polymerací vyrábí polystyren. Slouží také k výrobě dalších chemikálií (acetofenon, diethylbenzen), gumy a plastových obalů. Používá se jako rozpouštědlo a ředidlo barev a laků a přidává se do paliv a do asfaltů. Reformovaný benzín obsahuje přibližně 4% obj. ethylbenzenu. Ethylbenzen je složkou (15 – 20% obj.) komerčního produktu xylenů, které se používají jako rozpouštědla.

Největším zdrojem ethylbenzenu v prostředí je těžba a zpracování ropy a používání ropných produktů, hlavně spalování benzínu a jiných paliv. Významným znečišťovatelem je také chemický průmysl. Ethylbenzen se uvolňuje při používání produktů jako jsou ředidla, nátěry, barvy a laky. Může se dostávat do prostředí vypouštěním průmyslových odpadních vod a únikem ethylbenzenu ze zásobních tanků. Vzniká také při spalování přírodních produktů (lesní požáry). Vyskytuje se i v cigaretovém kouři. Kapalina i páry ethylbenzenu jsou hořlavé. Kapalina může akumulovat statický elektrický náboj.

Ethylbenzen v nižších koncentracích nezpůsobuje významné poškození životního prostředí. Výjimkou jsou úniky velkého množství ze zásobních tanků.

V České republice platí pro koncentrace ethylbenzenu následující limity v ovzduší pracovišť: PEL:  $200 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ , NPK – P:  $500 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

### 3.2.1 Trichlorethylen – TCE

Trichlorethylen je bezbarvá viskóznější kapalina. Vyznačuje se nasládlým zápachem podobným chloroformu. Je mírně hořlavý, přičemž bod vzplanutí činí  $32^\circ\text{C}$  a samozápalná teplota  $410^\circ\text{C}$ . Rozpouští se dobře v organických rozpouštědlech (ether, chloroform, aceton). Vzhledem k tomu, že se jedná o látku těkavou, zařazujeme trichlorethylen do skupiny těkavých organických látek (VOC).

Trichlorethylen se ve světovém měřítku využívá více než 50 let. V minulosti se využíval v celé řadě odvětví, například jako vykuřovací pesticid pro obilí, anestetikum v medicíně, extrakční činidlo pro rostlinné oleje (sojový, kokosový, palmový). Sloužil i pro odstraňo-

vání kofeinu z kávy a pro přípravu kořenících extraktů z rozličných druhů koření. Trichlorethylen se také užíval k odstranění posledních zbytků vody při výrobě 100% ethanolu. Tato využití v potravinářském průmyslu byla kvůli podezření na jeho škodlivost pro zdraví člověka zakázána v sedmdesátých letech dvacátého století. Vzhledem k tomu, že je trichlorethylen velmi dobré rozpouštědlo a je stabilní a nekorozivní, byl během své historie nejvíce využíván jako odmašťovací činidlo. Jeho využití lze nalézt jak v průmyslovém odmašťování kovových obrobků, tak v odmašťování vodní páry. Trichlorethylen se také používá v některých lepidlech, pro syntézy v chemickém průmyslu, jako surovina pro výrobu hydrochlorofluorouhlovodíků (HCFC) a jako rozpouštědlo pro různé výrobky.

V České republice platí pro koncentrace trichlorethylenu následující limity v ovzduší pracovišť: PEL – 250 mg.m<sup>-3</sup>, NPK – P – 750 mg.m<sup>-3</sup>.

### 3.2.2 Tetrachlorethylen

Tetrachlorethylen bývá zkráceně označován jako PCE. Tetrachlorethylen je bezbarvá nehořlavá kapalina nasládlé vůně. Jedná se o látku velmi těkavou, proto tetrachlorethylen řadíme do skupiny těkavých organických látek (VOC).

Tetrachlorethylen je díky svým vlastnostem vynikající čistící prostředek. Rozpouštějí se v něm mnohá organická nežádoucí znečištění (například povrchů), ať už se jedná o různé druhy maziv či olejů, nebo o přirozené znečištění například u oděvů. Dále je v menších množstvích používán při regeneraci katalyzátorů v rafineriích ropy a pro čištění kinofilmů. Tetrachlorethylen může být nalezen ve stopových množstvích také v některém spotřebitelském zboží jako jsou inkousty do tiskáren, lepidla, nosiče barev a silikonová maziva. Přes snahu chemického průmyslu nebyla dosud získána za tetrachlorethylen plnohodnotná náhrada. V současné době existuje velké množství odmašťovacích prostředků, které nejenom nezajišťují potřebnou jakost odmaštění povrchů srovnatelnou s tetrachlorethylenem, ale navíc mnohdy nejsou ani „ekologicky nezávadné“, jak o nich tvrdí jejich výrobci a distributoři.

Dále lze stabilizovaný tetrachlorethylen použít jako rozpouštědlo nebo jako extrakční činidlo pro tuky, pryskyřice, oleje, vosky atd. Zvláště vhodný je v operacích vyžadujících vysoký bod varu. Snadná destilace a zachycování par na aktivním uhlí přitom nejsou poslední přednosti tetrachlorethylenu. Jeho výhodné vlastnosti lze ovšem plně využít jen v technologicky dokonalém zařízení a při dodržení aplikačních postupů.

Jedná se o látku syntetickou, vyráběnou a užívanou člověkem, proto její přirozené zdroje neexistují.

Tetrachlorethylen je látka spíše méně nebezpečná pro životní prostředí, ohrožuje však zdravý život volně žijících organismů a má negativní vliv na zdraví člověka. Její toxikologické riziko je však podtrženo karcinogenitou a rizikem ohrožení vývoje plodu.

V České republice platí pro koncentrace tetrachlorethylenu následující limity v ovzduší pracovišť: PEL – 250 mg.m<sup>-3</sup>, NPK – P – 750 mg.m<sup>-3</sup>.

### 3.2.3 Chloroform CHCl<sub>3</sub>

Trichlormethan je bezbarvá nehořlavá kapalina nasládlého zápachu podobně jako ether. Teplota varu činí 61°C a teplota tání -63°C. Hustotou 1483 kg.m<sup>-3</sup> je trichlormethan těžší než voda. Je částečně rozpustný ve vodě (8,2 g.l<sup>-1</sup> při 20°C) a dobře mísitelný s organickými rozpouštědly. Trichlormethan řadíme mezi těkavé organické látky (VOC) (tenze par: 21 300 Pa při 20°C). Strukturu molekuly znázorňuje obr. 1.

Trichlormethan je díky svým vlastnostem široce užívaná látka. V minulosti byl využíván jako anestetikum v medicíně, což bylo ale díky prokázání toxických vlivů zakázáno. Nejvýznamnější využití trichlormethanu je jako rozpouštědla, například v chemickém průmyslu organických látek, při výrobě barviv, ve fotochemii, ve farmaceutickém průmyslu (extrakční činidlo při čištění antibiotik, alkaloidů a vitamínů), při výrobě pesticidů a v neposlední řadě při výrobě parfémů. Dále se trichlormethan používá při výrobě chladiv (chlorodifluoromethan – HCFC 22), plastů a dalších chemických sloučenin.

Jedná se o syntetickou látku vyrobenou a užívanou člověkem, proto její přirozené zdroje emisí neexistují. Zdroje trichlormethanu proto spojujeme výhradně s lidskou činností.

Trichlormethan je látka, která ve vyšších koncentracích ohrožuje zdraví živočichů i člověka. Může přispívat ke tvorbě přízemního ozonu a nebezpečný je zejména karcinogenitou (resp. podezřením) a možným ohrožením zdravého vývoje plodu.

V České republice platí pro koncentrace trichlormethanu následující limity v ovzduší pracovišť: PEL : 10 mg.m<sup>-3</sup>, NPK - P : 20 mg.m<sup>-3</sup>. [15]

## 4 SKLÁDKY

Skládka odpadů = technické zařízení určené k odstraňování odpadů, jejich trvalým a řízeným uložením na zemi nebo do země.

Mnoho druhů tuhých odpadů i kalů, včetně některých druhů průmyslových i stavebních odpadů se doposud zneškodňuje pouze skládkováním. Komunální a jim podobné odpady lze sládkovat bez předběžné úpravy za předpokladu, že jsou učiněna vhodná opatření k zabránění znečištění životního prostředí. Tímto způsobem se dnes zneškodňuje převážná část odpadů. Ekonomicky nejvýhodnější jsou velkorozměrové skládky, kde investiční náklady na zakládání skládky lze rozložit na větší objemy zneškodňovaného materiálu, lépe se využije dané lokality dosáhne lepšího využití provozní mechanizace. Jediným zařízením na ukládání odpadů, které plně vyhovuje zásadám ochrany životního prostředí je řízená sládka. Řízená skládka je technické zařízení určené k ukládání určitých druhů odpadů za daných technických a provozních podmínek a při průběžné kontrole jejich vlivu na životní prostředí. Každá řízená skládka musí být vybavena: a) dokonalým těsnícím systémem, či jinými bariérami oddělujícími skládku od okolního prostředí. b) drenážním systémem a zařízením na zneškodňování odvedených škodlivin. c) zařízením na jímání skládkového plynu, pokud na skládce plyn vzniká. d) zařízením na příjem, hutnění a ošetření odpadu.

Projekt skládky musí zahrnovat i podmínky a způsoby její rekultivace. Zásady řízeného skládkování se vyznačuje tím že: odpady jsou plánovitě naváženy do vhodně upravených prostor, jsou rozhrnovány a zhutňovány asi v půlmetrových vrstvách a v mírném sklonu až do výše přibližně 2 m, tento zhutněný odpad je denně shora i ze stran pokrýván asi 20 cm silnou vrstvou vhodné zeminy, skládka se po konečném zaplnění rekultivuje což umožňuje její následné využití. Druhy odpadů, které lze na skládky ukládat. Druhy odpadů, které lze skládkovat, závisí především na stupni zajištění skládky. Na speciálně zajištěné skládky lze ukládat prakticky libovolné nebezpečné odpady, s výjimkou odpadů zásadně vyloučených normou ČSN 83 8030 a dalšími obecně platnými předpisy. Komunální odpady lze ukládat na běžné řízené skládky i četné druhy průmyslových odpadů, včetně kalů. Na skládky nelze ukládat takové odpady, které mohou vyvolávat dlouhodobé ekologické problémy nebo znehodnocovat půdu. Proto je z nich nutno vyloučit radioaktivní, toxické, výbušné a hořlavé látky, rovněž odpady hygienicky závadné. Odpady s vysokou toxicitou mohou zpomalit nebo úplně znemožnit normální biologický rozklad na skládkách nebo zvýšit nebezpečí ohrožení vod.



Druhy skládek:

podle vyhlášky č. 294/2005 Sb. se skládky odpadů dělí podle technického

zabezpečení na skupiny:

- a) skupina S - inertní odpad - určená pro inertní odpady. S-IO
- b) skupina S - ostatní odpad - určená pro odpady kategorie ostatní odpad. S-OO
  - S-OO1 - skládky nebo sektory skládek určené pro ukládání odpadů kategorie ostatní odpad s nízkým obsahem organických biologicky rozložitelných látek a odpadů z azbestu
  - S-OO2 - skládky nebo sektory skládek určené pro ukládání odpadů kategorie ostatní odpad s nízkým obsahem organických biologicky rozložitelných látek, nereaktivních nebezpečných odpadů a odpadů z azbestu
  - S-OO3 - skládky nebo sektory skládek určené pro ukládání odpadů kategorie ostatní odpad včetně odpadů s podstatným obsahem organických biologicky rozložitelných látek, odpadů, které nelze hodnotit na základě jejich vodného výluhu, a odpadů z azbestu. Na tyto skládky nebo sektory nesmějí být ukládány odpady na bázi sádry
- c) skupina S - nebezpečný odpad - určená pro nebezpečné odpady. S-NO

Odpady se rozlišují podle jejich vyluhovatelnosti odpadů na skládku ukládaných. Výluhem se rozumí vodný průsak, který se kontaminoval při průchodu vody skládkou, kontaminovaným sedimentem či půdou. V mnoha případech se výluhy vyskytují přirozeně, když průsaky srážkové či podzemní vody infiltrují kontaminovanou oblastí a adsorbují rozpustné či pohyblivé látky.

Skupiny skládek jsou následující:

1. skupina-zeminy a hlušiny. Jedná se o netěsněné sládky lze zde ukládat odpad třídy vyluhovatelnosti I.
2. skupina-ostatní odpad. Skládky s málo propustným geologickým podložím bez dalších těsnících prvků lze ukládat odpad vyhovující třídě vyluhovatelnosti IIa. V některých případech je třeba vybudovat těsnící prvek ve dně a bocích skládky, lze ukládat odpad vyhovující třídě vyluhovatelnosti IIb.

3.skupina-tuhý komunální odpad. Na skládky této skupiny se ukládá odpad, který vzhledem ke své různorodosti nelze hodnotit na základě vyluhovatelnosti. Skládka musí být umístěná na přirozeném nebo umělém málo propustném podloží a musí být opatřena zemním těsněním. 4. skupina-zvláštní odpady. Smí být ukládány jen odpady s hodnotou výluh 3a,b. Skládka musí být umístěna na přirozeném nebo uměle vybudovaném málo propustném podloží. 5.skupina-nebezpečné odpady. Jejich vlastnosti neumožňují jejich ukládání na skládkách skupin 1,2,3,4-musí být ukládány na zabezpečených skládkách.

Tyto skládky musí být opatřeny kombinovaným dnovým těsnícím prvkem tj.postupně hutněným minerálním těsněním min. tloušťky 1m , vhodným fóliovým pláštěm nebo jiným stejně účinným těsnícím systémem.Vedle toho musí být jednotlivé skládky opatřeny následujícím zařízením:

- zařízením pro odvádění vnitřních vod a bezodtokou jímku umožňující sledování kvality nebo nakládání s těmito odpady (skládky skupiny 2až5),
- zařízením pro jímání a nakládání se skládkovým plynem, v případě možného vývinu skládkového plynu (skládky skupiny 2 až 5)
- zemním těsněním o mocnosti nejméně 0,6 m (3x0,2 samostatně hutněných) skládky skupiny 3a4
- povrch skládky musí být opatřen krycím těsnícím prvkem s možností odvedení srážkových vod a následné rekultivace (skládky skupiny 3až5).

Společné ukládání různých druhů odpadů musí být posouzeno pro každou kombinaci druhů odpadů samostatně, přičemž musí být zhodnoceny i možné chemické, fyzikální a biologické vlastnosti. Skládky lze posuzovat i podle jiných kritérií např. podle vztahu k úrovni terénu, z hlediska stavebního nebo časového průběhu skládkové činnosti.

Ve vztahu k úrovni terénu rozlišujeme skládky podúrovňové) nebo nadúrovňové zakládáné nad úrovní terénu či kombinované (se základem pod úrovní terénu s převýšením nad jeho úroveň). Zvláštním případem jsou skládky podzemní- využívají přirozené nebo uměle vytvořené dutiny pod povrchem země, přístupné pro ukládání tuhých, kašovitých, či řídkých kapalných odpadů, nebo využívající schopnost nasáklivosti hornin pro injektované či volně nalévané kapaliny.

Z hlediska stavebního provedení lze podle způsobů zabezpečení skládky rozlišovat skládky netěsněné (zvláštní případ skládky na nepropustném podloží, či skládky inertního materiá-

lu) a skládky těsněné přírodním materiálem (nejčastěji upravenými zeminami s příměsí jílové složky případně betonitu) nebo syntetickým materiálem (např. fólie z PVC či polyethylenu, asfaltová suspenze) či jejich kombinací. Skládky je možno rozlišovat např. i podle systému jejich stavebního provedení, odvodu průsakové vody a odplynění. Zejména důležitá je jejich klasifikace podle druhu odplynění. Zejména důležitá je jejich klasifikace podle druhu ukládaného materiálu.

Zásadní význam má třídění podle nebezpečnosti odpadů ukládaných na skládku. Mimořádně zajištění vyžadují především skládky nebezpečného odpadu i skládky jiného zvláštního odpadu. Tyto odpady ovšem mohou vznikat i v rámci komunálního odpadu, průmyslového i zemědělského odpadu a odpadu z provozu dopravních zařízení.

Zcela zvláštní zacházení vyžaduje radioaktivní odpad, který vzniká při využívání zdrojů záření nebo při těžbě a úpravě surovin obsahujících radioaktivní látky, nebo jimi znečištěných. Pro zacházení s radioaktivními odpady platí zvláštní předpisy.

Z hlediska časového průběhu skládkové činnosti rozlišujeme skládky připravované, provozované a skládky s ukončenou činností.[14]

## 5 SKLÁDKA SUCHÝ DŮL

Ukládání odpadů na skládce suchý důl má svůj původ již v sedmdesátých letech. V roce 1973 byla výzkumným a vývojovým ústavem místního hospodářství v Praze zpracována „koncepte likvidace městského odpadu v Gottwaldovské městské aglomeraci“. V tomto materiálu byla pro Zlínsko doporučena pro skládku odpadů lokalita Suchý důl.

Provoz na skládce byl zahájen v roce 1982 na základě schválené projektové dokumentace. Skládka byla v prvních letech provozována průmyslovými podniky, největšími producenty průmyslových odpadů a současně investory této stavby – Svit, Barum, ZPS a službami Gottwaldov. Skládka sloužila k ukládání TKO aglomerace Zlín a průmyslových odpadů ze Zlína, Otrokovic, Napajedel a dalších obcí regionu.

O množství, skladbě a kvalitě uložených odpadů nebyly vedeny až do počátku devadesátých let dostatečně průkazné a systematické záznamy. Jednotlivým organizacím provozujícím skládku jsou přiděleny sektory, kde ukládají své odpady. Skládka není celá oplocena, není zde vážnice, odpady jsou evidovány pouze nahodile. Skládka nemá dostatečné technické zabezpečení, odpady jsou rozhrnovány buldozerem, na skládce dochází k požárům.

Tato situace se mění na počátku devadesátých let. Skládka byla převedena do vlastnictví Města Zlína, jediným provozovatelem se staly Technické služby Zlín. Na základě zákona o dopadech č. 238/1991 SB. a následujících předpisů bylo umožněno ukládat odpady na první etapu skládky do 31.7.1996.

Areál skládky Suchý důl se nachází v nejvyšším bodě údolí. Obsahuje původní deponii odpadů - I. etapu a v roce 1998 vybudovanou deponii odpadů - II. etapu skládky, která byla v roce 2000 rozšířena o další 2 sekce, tzv. doskládkování I. etapy. Poslední III etapa je v provozu od roku 2002. Lokalita areálu Suchého dolu slouží k ukládání odpadů již od roku 1982, kdy zde byla otevřena I. etapa.

Skládka odpadů Suchý důl, se dělí na tři etapy:

### 5.1 První etapa

Provozu započal roku 1982, kdy dochází ještě k ředění kontaminantů přímo do ekosystému. Jedná se o oficiálně povolenou skládku, o skládku řízenou. Tato skládka je ve vztahu k ochraně životního prostředí vhodně umístěna. Jedná se o lokalitu na kopci, kde je málo podzemní vody a jsou zde vhodné geologické podmínky – jílovité půdy. V roce 1993 –

1994 proběhla nutná ekologizace, zbudovala se zátěžová lavice, která zabránila sesouvání navezeného odpadu, průsakové vody jsou odváděny speciálním kanalizačním sběračem na ČOV do Tečovic. V roce 2000-2001 byla uzavřena a proběhla rekultivace ve dvou bodech:

- a) skládka se uzavřela a dorovnal se figura (navezení hlíny a zarovnání do roviny)
- b) proběhlo následné odplynění. Bioplyn se odvádí do Atel Energetika Zlín s.r.o..

Podloží skládky není nijak těsněno je pouze utěsněno přírodním jílovitým podložím.

## 5.2 Druhá etapa

je již plně v souladu se zákonem o odpadech a s technickými podmínkami a nároky na skládku a skládkování odpadů.

### **Projektovaná kapacita:**

skládka Suchý důl 2.etapa je samostatná deponie, nezávislá na 1.etapě.půdorys je nepravidelný,rozdělený na pět sekcí (kazet) o celkové šířce cca 215 metrů. První tři kazety byly vybudovány v roce 1998, další dvě kazety, které se nacházejí mezi 1.etapou skládky Suchý důl a první stavbou 2.etapy byly postaveny v roce 2000. Objem navrženého skládkového tělesa je 227946 m<sup>3</sup>. Při předpokládané objemové hmotnosti zhutněných odpadů 1.100kg/m<sup>3</sup> je celková kapacita skládky 273535 tun uložených odpadů.

Životnost 2.etapy je 5 let.

### **Umístění skládky:**

Lokalita 2. etapy se nachází jižně od stávající skládky 1.etapy, která je umístěna v zářezu údolí bezejmenného, pravostranného přítoku Dřevnice mezi Prštenským a Chlumeckým potokem 2.etapa je vybudována na levém břehu výše uvedeného bezejmenného potoka, přičemž údolí tohoto potoka je výrazně asymetrické. Prává strana je strmější, levá strana je mírnější. Ve dně údolí je stržovitě koryto s příkrými svahy 3-8 m vysokými. Nadmořská výška vlastní zájmové lokality na levé straně údolnice je mezi hodnotami 260-290m nadmořské výšky. Severním směrem od skládky se orientuje krátkodobá i dlouhodobá rekreace místních obyvatel i obyvatel z blízké aglomerace Zlína. Podle územního plánu města Zlína se nepředpokládá využití okolí Suchý důl jiným než stávajícím způsobem. Ve vzdá-

lenosti asi 500 m od skládky se nachází nejbližší obydlená osada Zbožensko, která má jak trvalé, tak i rekreační osídlení.

#### **Klimatické a hydrologické údaje:**

Klimaticky se zájmové území řadí do mírně teplé oblasti s dlouhým létem, teplým a mírně suchým, krátkým přechodným obdobím s mírně teplým jarem a mírně teplým podzimem. Zima je krátká, mírně teplá a velmi suchá, s krátkým trváním sněhové pokrývky. Dle srážkoměrné stanice Mladcová dosahuje dlouhodobý průměrný roční úhrn srážek výše 711 mm s maximem v letních a minimem srážek v zimních obdobích. Výpar pro zlínskou oblast dosahuje hodnot až 475 mm.

#### **Odplynění skládky, budování studní na odsávání skládkového plynu:**

Na skládce je použit systém budování odplyňovacích studní současně s navážením odpadů (obr. 1 – 4). Plyn je veden přes stanici sledování kvality a množství bioplynu (obr. 5) do Atel Energetika Zlín s.r.o. za účelem spálení při výrobě elektrické energie.

Jednotlivé plynové studny jsou od sebe vzdáleny od 30 do 40 m. Studna je vytvářena ocelovou výpažnicí, která je vysypána kamenivem frakce 16/32. V ose ocelové výpažnice je uložen komín z polyethylenové perforované trouby o průměru 110 mm. Výpažnice má výšku tři metry. Po zaplnění skládky pod její horní okraj je vytažena za oka opět nad niveltu skládky. PEHD trouba je nastavena a opět obsypána kamenivem. Takto se postupuje až na povrch skládky.

Na skládce je plyn jímán pomocí 15-ti vertikálních plynových studní (obr.1 – 4).



Obr. 1 Systém odplynění skládky Suchý důl - II etapa (2002)



Obr. 2 Systém odplynění skládky Suchý důl - II etapa



Obr. 3 Systém odplynění skládky Suchý důl - II etapa



Obr. 4 Systém odplynění skládky Suchý důl - II etapa





Obr. 5 Zařízení na jímání, sledování kvality a množství skládkového plynu - Suchý důl



Obr. 6 mapa umístění skládky





Obr. 8 Systém odplynění skládky Suchý důl - III etapa (2009)

## 6 METODY STANOVENÍ TĚKAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTEK VE SKLÁDKOVÉM PLYNU

Rasi, Veijanen, Rintala porovnávali množství těkavých organických sloučenin ze třech různých provozů kde se bioplyn produkuje. A to ze skládky komunálního odpadu, vyhnívací nádrže ČOV, a z farmy která produkuje bioplyn ze zbytků zemědělské produkce.

Vzorky těkavých organických sloučenin (volatile organic compounds - VOC) byly pro měření sbírány v pytlích vyrobených z materiálu Nalophan Na. Z pytlů byly čerpány do vzorkovacích trubic rychlostí 90 ml/min pomocí příručního čerpadla. Absorpční materiál ve vzorkovací trubici byl TENAX GR. Vzorkovací trubice byly uzavřeny a skladovány při teplotě 18 °C až do analýzy. Adsorbované vzorky těkavých organických sloučenin byly tepelně desorbovány (Tamar Purge & Trap Concentrator 3000), a analyzovány na plynovém chromatografu a hmotnostního spektrometru (Agilent 6890+/5973 N MSD) [2].

Davoli a spol stanovovali pachové látky z různých skládek pomocí plynové chromatografie s hmotnostním spektrometrem. Identifikovali cca. 100 různých těkavých organických látek. K analýze použili plynový chromatograf Varina 3800 a hmotnostní spektrometr Varian Saturn 2000. Hmotnostní spektrometr byl použit v programu elektronového nárazu s ionizační energií 70 eV. Plynový chromatograf byl vybaven split/splitnes dávkovačem.

Analyty byly tepelně desorbovány skrz přímou expozici v dávkovacím zařízení po dobu třech minut při teplotě 250°C. Desorpční čas tři minuty byl zvolen jako doba po kterém sorbent již neobsahuje žádnou stanovovanou látku.

Byla použita kolona HP5. Délka kolony 30m. nosným plynem bylo hélium, při průtoku 1ml/min při konstantním tlaku. Teplotní program termostatu byl následující: do dvou minut zahřátí na 40°C, postupné zvyšování teploty rychlostí 2°C za minutu až na teplotu 80°C při této teplotě setrvat 2 minuty, následně rychlostí 20°C za minutu až na teplotu 140°C při této teplotě opět setrvat 2 minuty.

Sloučeniny byly identifikovány na základě srovnání hmotnosti spekter s těmi, které jsou v knihovně NIST (USA). Teplotní program pece byl stanoven na základě poznatků získaných z úplné separace těkavých organických látek ze standardního roztoku a plynného vzorku nejhojnějších těkavých organických látek pocházejícího ze skládky [10].

Martin Schweigkoflerand a Reinhard Niessner se zabývali stanovením obsahu organických těkavých látek v bioplynu z důvodu jejich korozivního účinku na spalovací zařízení, ke kterému dochází, když se bioplyn používá jak energetická surovina. K odběru vzorků použili nerezové kanystry, které jsou chemicky netečné, umožňují stabilní skladování plyných vzorků, díky jejich objemu se dají použít na více analýz, v neposlední řadě jsou použitelné víckrát. Vzorky byly odebrány ze skládky v Augsburgu a v Mnichově a ze dvou čistíren odpadních vod, taktéž v Mnichově. Vzorky byly odebírány přímo do nerezových kanystrů o objemu 15 l. Analýza byla provedena pomocí plynového chromatografu Hewlett-Packard 5890 řady II spojenou s hmotnostní detektorem (HP 5971 A). Plynový chromatograf byl dále vybaven termální desorpční jednotkou (Tekmar 6000) a modulem na odběr z kanystrů (Tekmar Aerocan).

Definovaný objem vzorku bioplynu (obvykle 50-200 ml) byl čerpán z nerezových kanystrů a koncentrován na nízkoteplotním sorbentu, který byl provozován při teplotě  $-85^{\circ}\text{C}$ . nízkoteplotní sorpční zařízení se sestávalo z niklové trubice naplněné jemnými skleněnými kuličkami. Relativní vysoká teplota koncentračního zařízení byla nutná v tom, aby se zabránilo zmrazení  $\text{CO}_2$  jakožto hlavní složky skládkového plynu. Analyty byly uvolněny z koncentračního zařízení zahřáním na teplotu  $250^{\circ}\text{C}$ , po té již putovaly k vlastní analýze.

Chromatografie byla provedena na kapilární koloně o délce 60m, vnitřním průměru 0,32mm kde vnitřní stěny kolony pokrývala 1,5 $\mu\text{m}$  tlustá vrstva absorbéru RTX-1 (Restek, Bad Solden, Německo) [11].

Rodolfo Sosa a kolektiv se zaměřili na kvantifikování, rozložení a srovnávání těkavých organických sloučenin, které byly měřeny na třech místech v jihozápadním městě Mexiko City. Vzorky byly odebírány na benzínové stanici, obytné části, a na Univerzitě atmosférických věd do 6 litrových nerezových leštěných kanistrů. Tyto kanystry prošli nejprve „plynotěsnou zkouškou“ kdy v kanistrech bylo utvořeno vakuum vyčerpáním vzduchu na 21,5 kPa poté byly zahřívány na  $94^{\circ}\text{C}$  následně čtyřikrát propláchnuty dusíkem o čistotě třídy 5 (99,999%), a testovány na přítomnost těkavých organických sloučenin. Po této zkoušce bylo v kanistrech opět utvořeno vakuum a byly připraveny pro odběr vzorků.

Koncentrace těkavých organických látek byla analyzována pomocí plynového chromatografu vybaveného plamenovým ionizačním detektorem. Celkové detekční limity pro každou ze složek byly 0,1 ppb pro každou stanovovanou složku. Systém se skládal z těchto částí: dynamický ředící systém (dvě pumpy s hmotnostní kontrolou pro ředící plyn a stan-

dardní plyn), kontrolou vlhkosti, koncentrátoru vzorku a plynového chromatografu. Nejprve byl vzorek zakoncentrován na sorbentu který obsahoval Tenax, aktivovaný hliník a aktivované uhlí při 10 °C (chlazení probíhalo pomocí kapalného CO<sub>2</sub>). Těkavé organické látky byl desorbovány při teplotě 250°C s héliem jako nosným plynem, při průtoku 5,98ml/min po dobu 4 minut. V analyzátoru byly použity dvě kolony jedna z hliníku (vnitřní průměr byl 0,53mm, délka 30m) druhá z metylsilikonu (vnitřní průměr 0,5mm, délka 30m). Pec byla vyhřátá nejdříve na 40°C za 4 minuty, po té se začala ohřívat rychlostí 8°C za minutu až do teploty 100°C po které následovala rychlost ohřevu 6°C za minutu až do teploty 240°C, tato teplota byla udržována po dobu 10 minut. Celkový objem vzorku byl 84 ml a celkový čas analýzy byl 60 min. [12].

Ki-Hyun Kim a Min-Young Kim měřili těkavé organické sloučeniny společně s BTEX na skládce komunálního odpadu Nan-Ji-Do v Soulu. Vzorky byly odebírány na trubičky obsahující aktivní uhlí, desorbovány v 1ml CS<sub>2</sub> a analyzovány pomocí GC FID. Vzorky byly odebírány ve dvou obdobích na podzim a na jaře. Podle naměřených hodnot byly vypočítány dvě koncentrace, střední (a průměrná) koncentrace pro tyto těkavé organické látky 1,65 (1,12)ppb pro benzen, 9.62 (6.63) ppb pro toluen, 1,84 (1,08) ppb u m, p-xylen, 0,83 (0,46) ppb k o-xylen, a 1,17 (0,78) ppb pro etylbenzen [13]

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 7 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A MĚŘICÍ PŘÍSTROJE

### 7.1 Přístrojové vybavení a pomůcky

- Plynový chromatograf Hewlett Packard 5890 Series II s FID detektorem
- Integrátor Hewlett Packard
- Injekční stříkačka Hamilton o objemu 10 $\mu$ l
- Čerpadlo Pocket Pump rozsah: 20 – 225 ml/min SKC, United Kingdom
- Čerpadlo Airchek sampler 224 - PCXR7 rozsah: 5 – 5000 ml/min, SKC, United Kingdom
- Teploměr a vlhkoměr Hygropalm, Rotronig AG Švýcarsko
- Laboratorní váhy Sartorius, Německo
- Trubičky s aktivovaným uhlím 226 – 121 (Anasorb CMS), 75/150mg, SKC, United Kingdom
- Vialky o objemu 1,8 ml opatřeny septem z PTFE
- Běžné laboratorní pomůcky a vybavení

### 7.2 Použité chemikálie:

Použité chemikálie byly čistoty p.a., pocházející od firmy Lachema a.s., Česká Republika, Sigma – Aldrin, Penta a Fluka.

- $\text{CHCl}_3$  chloroform
- $\text{CS}_2$  sirouhlík, pro GC
- $\text{C}_2\text{HCl}_3$  Trichloretylen (TCE)
- $\text{C}_2\text{Cl}_4$  tetrachloretylen (PCE)
- $\text{C}_6\text{H}_6$  benzen
- $\text{C}_7\text{H}_8$  toluen
- $\text{C}_8\text{H}_{10}$  xyleny
- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  síran sodný bezvodý, vyžíhaný po dobu 2 hodin při teplotě 550°C
- $\text{N}_2$  dusík



## 8 PRACOVNÍ POSTUPY

### 8.1 Příprava kalibračních roztoků.

Kalibrační zásobní roztoky byly připraveny vážkově. Do 10ml odměrné baňky se zabroušenou zátkou bylo nadávkováno cca. 9,8ml CS<sub>2</sub> sirouhlíku a nadávkováno cca. 0,02g dané chemické látky, kterou jsem chtěl stanovovat ve skládkovém plynu a následně doplněno po rysku. Ředěním tohoto základního roztoku jsem si postupně připravil řadu kalibračních standardů o různé koncentraci. Po proměření těchto standardů, jsem sestavil kalibrační křivky. Kalibrační křivky (obr. 9 – 11) byly sestaveny z ploch píku a k nim příslušných koncentrací stanovované látky.

### 8.2 Kalibrace a analýza vzorků

Měření kalibračních roztoků a vzorků bylo prováděno na plynovém chromatografu Hewlett Packard HP 5980 s kapilární kolonou Vocol (firma Supelco) délky 105m, vnitřním průměru 0,53mm a 3μm tlusté vrstvě filmu zakotveném na vnitřní stěně kapiláry. Jako nosný plyn byl použit dusík (N<sub>2</sub>), jehož průtok byl nastaven na 6,5 ml.min<sup>-1</sup>. Termostat byl nastaven v následujícím režimu, pec byla zprvu vyhřátá na 35°C, na této teplotě setrval 10 minut, poté začal ohřev rychlostí 4°C za minutu až do teploty 150°C tato teplota byla udržována po dalších 5 minut. Celková doba analýzy byla 50,5 minuty. K detekci byl používán plamenový ionizační detektor (FID) o teplotě 230°C. Injektor byl vyhříván na teplotu 200°C a nastaven v módu splitless. Dávkované množství pro analýzu bylo 1 μl kalibračního roztoku nebo vzorku v CS<sub>2</sub>. Mez detekce analyzátoru byla stanovena na 2μg/ml

### 8.3 Odběr vzorků

Odběr byl prováděn na sorpční trubičky firmy SKC model 226 – 121. Odběr byl proveden tak že trubička byla vždy na začátku hadičky a vsunuta do sběrného plynového potrubí nebo do jednotlivých studní, ze kterých se jímá plyn. Tímto se omezil možný vliv materiálu hadičky, který by mohl ovlivnit po interakci se skládkovým plynem naměřené hodnoty. Rychlost průtoku plynu a množství odebraného plynu pro jednotlivé odběry se lišil. Toto bylo zapříčiněno hledáním optimálního množství odebíraného plynu. Odběr je zachycen na fotografiích č.15 – 16.

## 8.4 Příprava vzorků k analýze na GC

Po odebrání vzorků plynu na skládce byly tyto trubičky utěsněny a ještě ten den byly tyto vzorky extrahovány do  $\text{CS}_2$ . Obsah trubiček, obsahující dvě vrstvy byl převeden do dvou vialek o objemu 1,8 ml a doplněn 1ml  $\text{CS}_2$ . Extrakce vzorku byla prováděna ručním třepáním po dobu 30 minut. K odstranění vlhkosti bylo do vialky přidáno 0,5g bezvodého  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Vialky byly pro analýzu uchovávány při teplotě  $4^\circ\text{C}$ , ve tmě. Po té již následovala analýza na plynovém chromatografu. Desorbční účinnost pro stanovované látky a daný typ sorbentu v trubičce 226 - 121 byla použita dle katalogu firmy SKC.

## 8.5 Popis odběrových míst

Všechny vzorky jsou odebírány na skládce suchý důl. Tato lokalita i její jednotlivé sekce byly popsány výše v textu. Vzorky pochází ze II a III etapy. Jednotlivé vzorky byly odebrány buď ze spojeného toku všech plynosběrných studní na dané etapě skládky nebo samostatně na jednotlivých odplynovacích studních. Každá studna je opatřena ventilem pro odběr vzorků, nebo měření koncentrace majoritních složek skládkového plynu. Tyto ventily se nacházejí na vrcholu perforovaných trubek která odvádí plyn z tělesa skládky nebo v nějakém přístupném místě plynosběrného potrubí z celé skládky. Toto přístupné místo bývá většinou ve formě studny, která umožňuje přístup k jednotlivým odplynujícím trubkám přímo na tělese skládky. Nejhůře je na tom I etapa skládky kde jsou ventily i 12 metrů pod povrchem a odběr je zde velmi nebezpečný, nejlépe naopak III etapa kde jsou ventily přímo na povrchu skládky. II etapa má ventil v hloubce něco mezi 2 - 4 metry pod povrchem. Vzorky z II etapy byly pouze ze spojeného toku. III etapa byla proměřena jak celkově tak i z jednotlivých studní. Na III etapě jsou v provozu zatím 4 studny, které jsou začleněny do systému odplynění. Zbylé studny jsou ve výstavbě.



Obr. 9. Fotografie odběru směšného vzorku č.1 z II etapy skládky Suchý důl ve studni před plynosběrnou stanicí



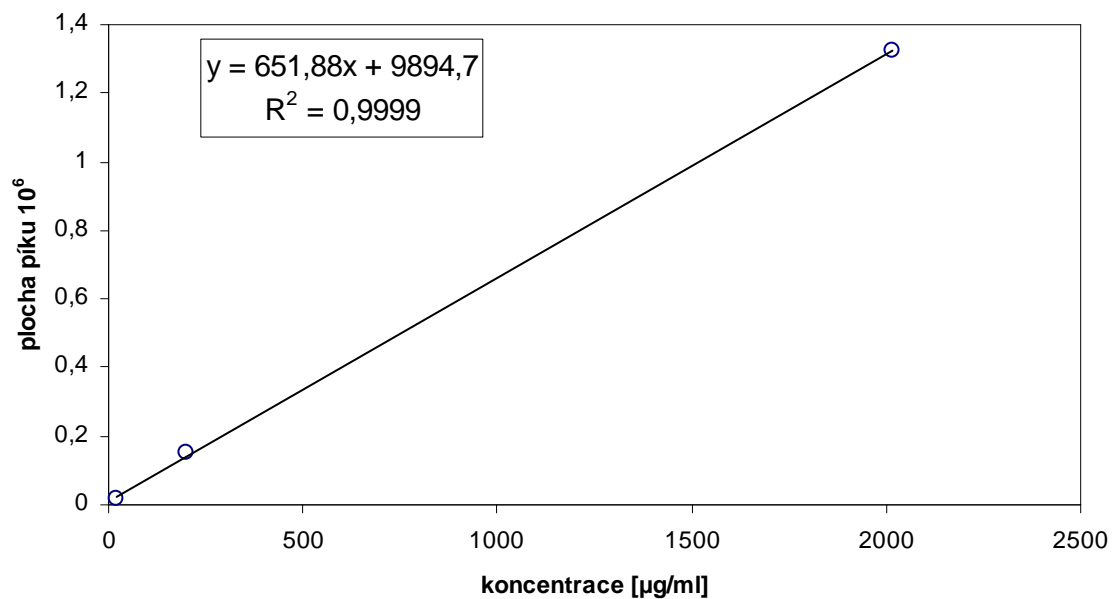
Obr. 10. Fotografie odběru směšného vzorku č.2 z II etapy skládky Suchý důl u plynoměrné stanice

## 9 VÝSLEDKY A MĚŘENÍ

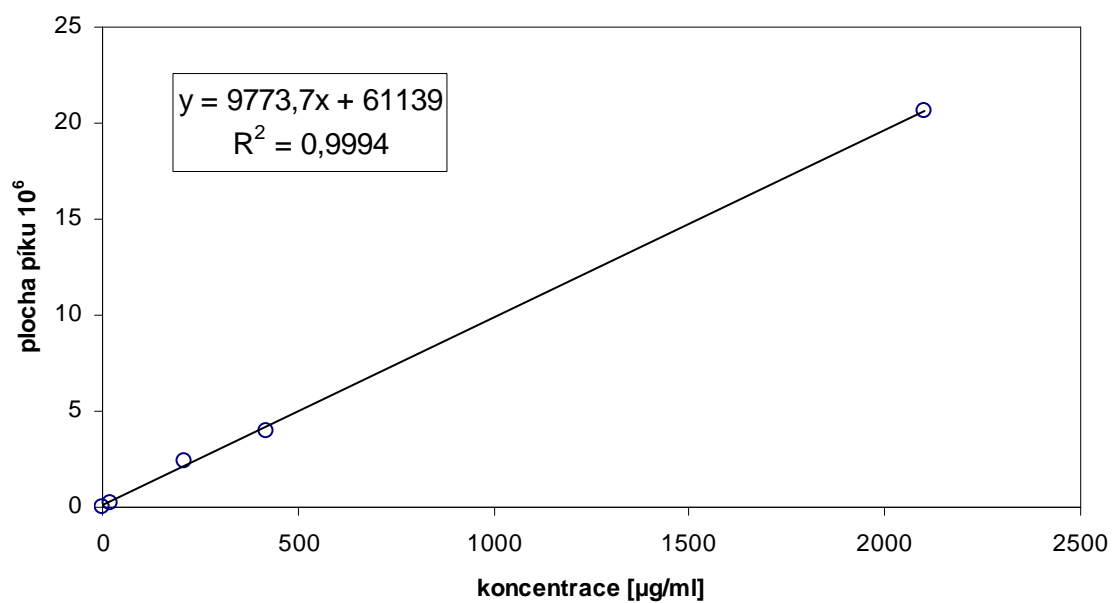
### 9.1 Volba vhodné analytické metodiky

Na základě literárního průzkumu a konzultací byla pro stanovení benzenu, toluenu, xylenů, chloroformu, TCE a PCE navržena metodika, která je popsána v kapitole 9.2

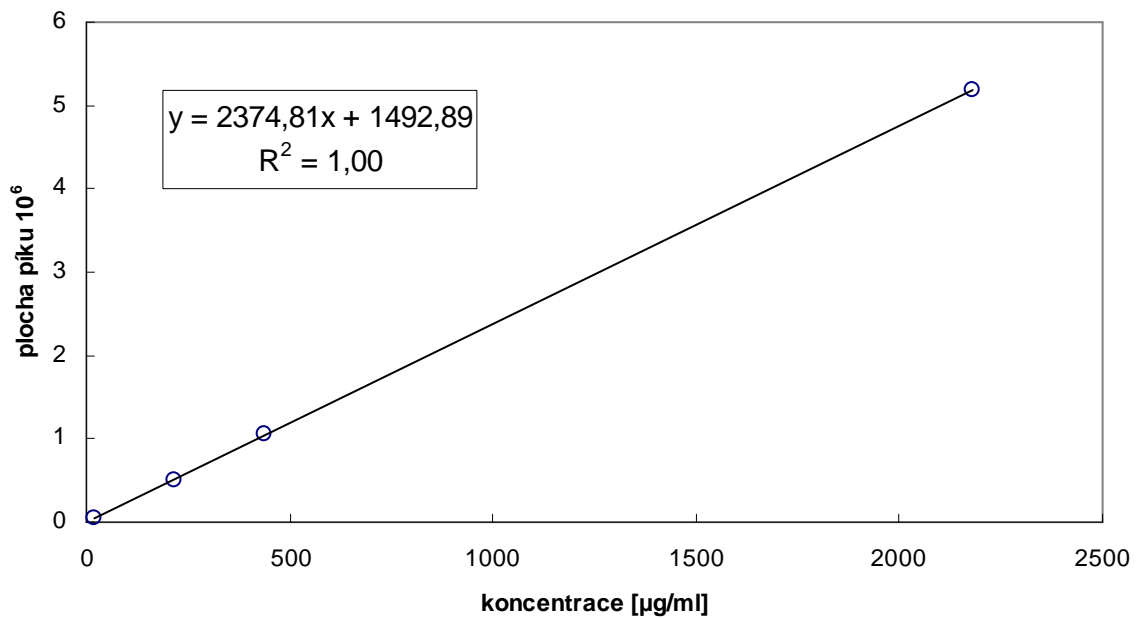
#### 9.1.1 Kalibrační křivky



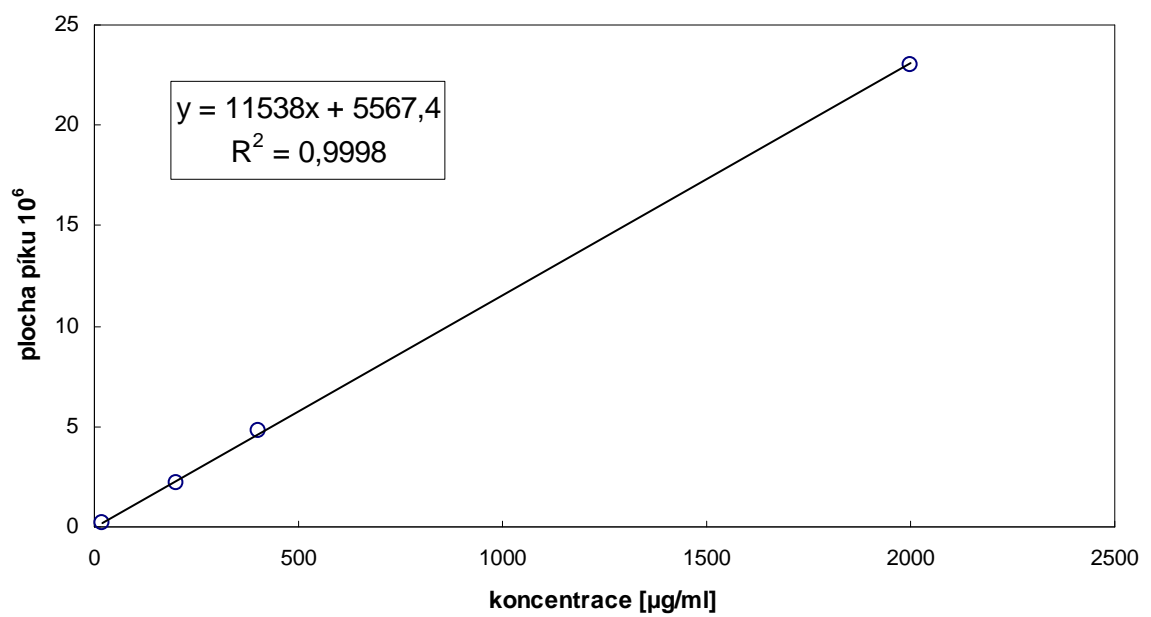
Obr. 11. Průběh kalibrační křivky pro chloroform



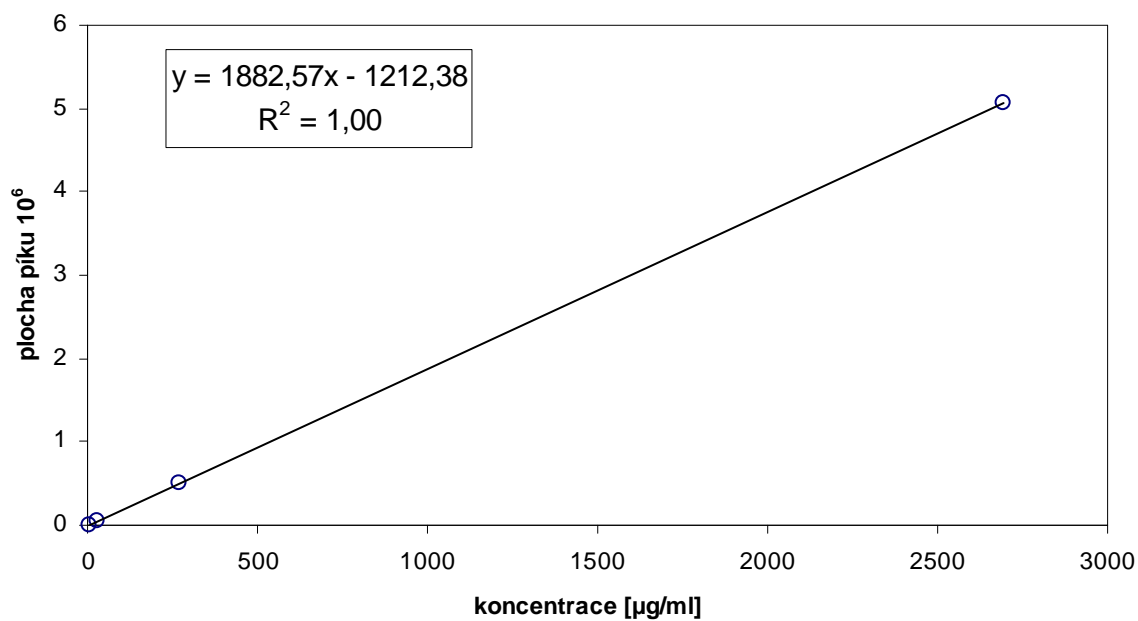
Obr. 12. Průběh kalibrační křivky pro benzen



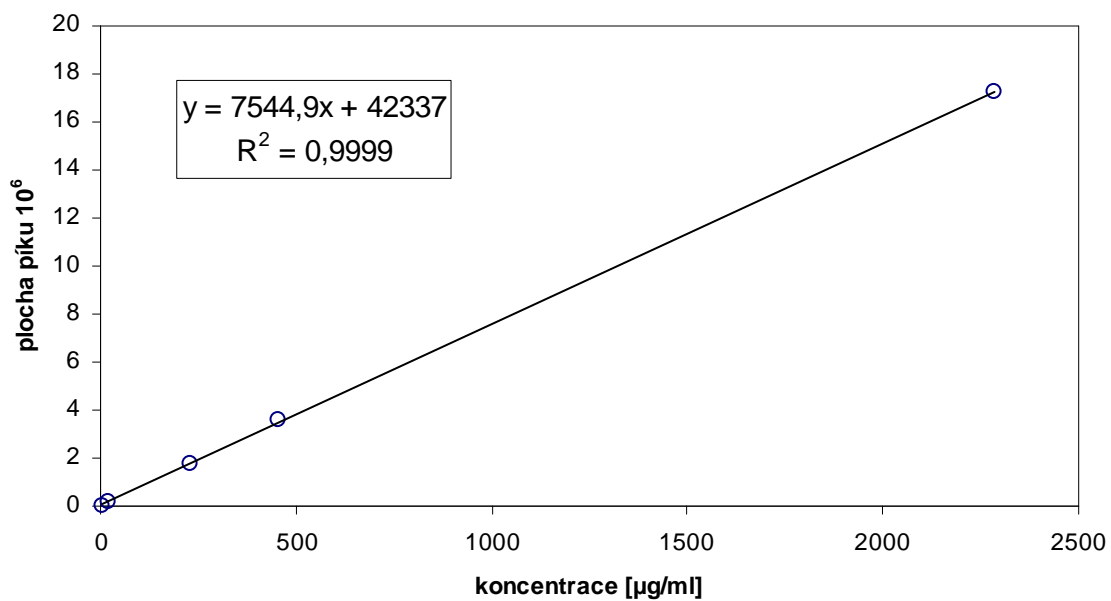
Obr. 13. Průběh kalibrační křivky pro trichloretylen (TCE)



Obr. 14. Průběh kalibrační křivky pro toluen



Obr. 15. Průběh kalibrační křivky pro tetrachloretylen (PCE)



Obr. 16. Průběh kalibrační křivky pro sumu xylenů



Na obrázku č.17 je zřetelně vidět že kromě stanovovaných látek byla ve skládkovém plynu obsažena velké spektrum těkavých organických látek. Které však v této diplomové práci nebyly stanovovány.

### 9.1.2 Výpočty

Koncentrace jednotlivých stanovovaných látek byly vypočítány z lineární regrese kalibračních křivek viz obr. 11 - 16

přepočet množství odebraného plynu na normální podmínky:

$$V_n = V_z * \frac{T_n * P_a}{P_n * T}$$

kde:

$V_N$ ...objem odebraného plynu za normálních podmínek [l]

$V_z$ ...odebraný objem [l]

$T_N$ ...teplota za normálních podmínek 273,15 [K]

$T$ ... teplota plynu při odběru [K]

$p_N$ ...tlak za normálních podmínek 101325 [Pa]

$p$ ...tlak při odběru [Pa]

přepočet koncentrace stanovované látky na 1 m<sup>3</sup> skládkového plynu za normálních podmínek:

$$c = \frac{c_{CS_2}}{V_n * 10^3}$$

kde:

$c$ ...koncentrace stanovované látky ve skládkovém plynu [mg/m<sup>3</sup>]

$c_{CS_2}$ ...koncentrace stanovované látky v CS<sub>2</sub> [μg/ml]

$V_n$ ...množství odebraného plynu za normálních podmínek v m<sup>3</sup>



## 9.2 Odběry a analýza vzorků skládkového plynu

### 9.2.1 Testování vhodné metodiky odběru vzorku skládkového plynu

Vzhledem k tomu že nebyla známa ani přibližná koncentrace chlorovaných uhlovodíků ve skládkovém plynu na skládce Suchý důl, bylo v prvním vzorkování (vzorek 1-4) odebráno větší množství plynu. Čerpadlem SKC Airchek sampler 224-PCXR7. jednotlivé objemy odebraných vzorků a jejich průtoky jsou uvedeny v tabulce 7.

Vzhledem k vysoké koncentraci sledovaných látek v pomocné sekci trubičky jsem navrhl odběr vzorků s nižšími objemy a průtoky.

### 9.2.2 Odběrové místo pro směsné vzorky ze II etapy na výstupu

Toto místo se nachází ve studni před plynosběrnou stanicí. Vzorky byly odebrány ze spojeného toku plynu ze II etapy skládky.

Na tomto místě byly odebrány dva směsné vzorky, a to vzorek č.1 a 4

#### Vzorek č. 1:

Čerpadlo: SKC Airchek sampler 224-PCXR7, průtok 1l za minutu, množství odebraného plynu 100 litrů.

Den odběru: 1. 4. 2009, začátek odběru: 11.25 konec odběru: 13.05

#### Vzorek č. 4:

SKC Airchek sampler 224-PCXR7, průtok 480ml za minutu, množství odebraného plynu 50 litrů, doba odběru 104 minut.

Den odběru: 7. 4. 2009, začátek odběru: 12.18, konec odběru: 14.02

### 9.2.3 Odběrové místo pro směsné vzorky ze III etapy na výstupu

Vzorek byl odebrán na výstupu u plynosběrné stanice. Vzorky pochází ze třetí etapy skládky. Na tomto místě byly odebrány směsné vzorky č. 2,3,5,6,7.

#### Vzorek č. 2:

Čerpadlo: SKC Airchek sampler 224-PCXR7, průtok 1l za minutu, množství odebraného plynu 100 litrů.

Den odběru: 1. 4. 2009, začátek odběru: 9.30 konec odběru: 11.10

Vzorek č. 3:

SKC Airchek sampler 224-PCXR7, průtok 480ml za minutu, množství odebraného plynu 50 litrů, doba odběru 104 minut.

Den odběru: 7. 4. 2009, začátek odběru: 10.22 konec odběru: 12.06

Vzorek č. 5:

SKC pocket pump, průtok 200ml za minutu, množství odebraného plynu 10 litrů. Doba odběru 50 minut.

Den odběru: 16. 4. 2009, začátek odběru: 9.50 konec odběru: 10.40

Vzorek č. 6:

SKC pocket pump, průtok 200ml za minutu, množství odebraného plynu 15 litrů. Doba odběru 75 minut.

Den odběru: 16. 4. 2009, začátek odběru: 10.46 konec odběru: 12.01

Vzorek č. 7:

SKC pocket pump, průtok 200ml za minutu, množství odebraného plynu 20 litrů. Doba odběru 100 minut

Den odběru: 16. 4. 2009, začátek odběru: 12.07 konec odběru: 13.47

**9.2.4 Odběrové místo pro vzorky z tělesa III etapy skládky**

Vzorky byly odebrány v jednotlivých odplynovacích studních na III etapě skládky

Vzorek skládkového plynu č. 8

Vzorek odebraný na 3 etapě skládky s plynosběrné studny č. 3.

SKC pocket pump, průtok 250ml za minutu, množství odebraného plynu 10 litrů. Doba odběru 40 minut.

Den odběru: 16. 4. 2009, začátek odběru: 10.22 konec odběru: 12.06

Vzorek č. 9

Vzorek odebraný na 3 etapě skládky s plynosběrné studny č. 4.

SKC pocket pump, průtok 250ml za minutu, množství odebraného plynu 10 litrů. Doba odběru 40 minut.

Den odběru: 16. 4. 2009, začátek odběru: 10.22 konec odběru: 12.06

Vzorek č. 10

Vzorek odebraný na 3 etapě skládky s plynosběrné studny č. 5.

SKC pocket pump, průtok 250ml za minutu, množství odebraného plynu 10 litrů. Doba odběru 40 minut.

Den odběru: 16. 4. 2009, začátek odběru: 10.22 konec odběru: 12.06

Vzorek č. 11

Vzorek odebraný na 3 etapě skládky s plynosběrné studny č. 6.

SKC pocket pump, průtok 250ml za minutu, množství odebraného plynu 10 litrů. Doba odběru 40 minut.

Den odběru: 16. 4. 2009, začátek odběru: 10.22 konec odběru: 12.06

Podmínky odběrů vzorků skládkového plynu jsou uvedeny v tabulce VII. Tabulka shrnuje podmínky, za kterých byly jednotlivé vzorky skládkového plynu odebírány.

Tab. VII Podmínky odběru vzorků skládkového plynu k analýze

vzorek	Teplota skládkového plynu [°C]	Teplota skládkového plynu [K]	Tlak [Pa]	Vlhkost [%]	Odebírané množství [l]	Průtok [ml/min]
1	15	288,15	102120	77,3	100	1000
2	17,2	290,35	102120	63,7	100	1000
3	16,4	289,55	101530	77,3	50	480
4	17,2	290,35	101040	63,7	50	480
5	16,4	289,55	100870	61,7	10	200
6	15,7	288,85	100870	57	15	200
7	17	290,15	100870	48	20	200
8	27	300,15	100650	77,3	10	250
9	24,4	297,55	100650	63,7	10	250
10	34,4	307,55	100650	77,3	10	250
11	20,5	293,65	100650	63,7	10	250

Vzorky č. 1 a 2 byly odebrány za účelem zjištění zda – li jsou, a popřípadě v jakém množství na skládce minoritní plyny. Toto se potvrdilo a výsledek testu byl pozitivní. Skládka Suchý důl obsahuje velkou škálu minoritních plynů.

Vzhledem k tomu, že byly nalezeny významnější koncentrace v pomocné sekci odběrové trubičky s aktivovaným uhlím bylo nutné upravit postup odběru vzorku, protože zvolený objem a průtok byl vysoký, nebylo možno stanovit kolik plynu uniklo bez zachycení na aktivovaném uhlí. Po vyhodnocení těchto dvou vzorků jsem se rozhodl upravit objem a průtok odebíraného skládkového plynu na polovinu tj. 50l skládkového plynu při průtoku 480ml za minutu (vzorky č. 3,4). Po vyhodnocení těchto dvou vzorků se opět prokázal průnik do pomocné sekce trubičky s aktivovaným uhlím. Proto opět následovala úprava odběru vzorků, tentokrát byly odebrány tři vzorky (č. 5,6,7) ze stejného odběrového místa. Průtok jsem upravil na 200 ml za minutu a množství každého vzorku se lišilo, a to tak že jsem odebral postupně 20, 15 a 10 litrů skládkového plynu. Po analýze a následném vyhodnocení, kdy nejmenší průnik do pomocné sekce trubičky byl zaznamenán při odebraném množství 10 litrů skládkového plynu, jsem se rozhodl odebírat další vzorky rychlostí 250 ml za minutu při objemu 10l odebraného vzorku skládkového plynu. Jelikož další vzorky již byly odebírány na vlastním tělese skládky v jednotlivých odplyňovacích studních a nebylo známo, jaká koncentrace stanovovaných látek se nachází v jednotlivých odběrových místech, rozhodl jsem se pro tento objem (10 litrů) i když byl zaznamenán průnik do pomocné sekce trubičky s aktivovaným uhlím. Analýza posledních čtyř vzorků ukázala, že koncentrace stanovovaných látek na jednotlivých studních je dostatečně vysoká a při odběru na komerční trubičky SKC 226 - 121 byl zaznamenán již jen nepatrný průnik do pomocných sekcí této trubičky.

### 9.2.5 Naměřené hodnoty a diskuze

V tabulce VIII jsou uvedeny naměřené hodnoty koncentrací stanovovaných látek ve vzorcích skládkového plynu které byly extrahovány v 1ml CS<sub>2</sub>, koncentrace je udávána v µg/ml CS<sub>2</sub>. Toto jsou hodnoty z obou sekcí trubičky. Jednotlivé sekce trubičky byly analyzovány samostatně, v první sekci byla zachycena podstatná část stanovovaných látek. Xyleny (o – xylen, m – xylen, p – xylen) jsou sumarizovány.

Tab. VIII Stanovené koncentrace sledovaných látek ve vzorcích v  $\mu\text{g/ml CS}_2$ 

vzorek	Chloroform	benzen	TCE	Toluen	PCE	xyleny
1	49,14	11,73	10,93	2409,44	59,72	982,33
2	474,00	229,17	98,97	31633,81	323,66	5730,87
3	454,87	63,74	72,88	6461,01	255,97	1207,17
4	401,76	17,49	79,98	782,90	193,67	259,73
5	439,24	54,81	72,65	522,89	328,05	1156,75
6	802,11	139,44	141,58	12679,56	391,66	2246,93
7	857,21	138,26	111,99	12317,45	368,08	2055,56
8	211,55	59,39	35,28	4733,39	186,49	1257,80
9	211,30	58,26	43,78	4480,26	188,35	1195,16
10	189,90	53,90	45,29	4500,22	188,10	1115,57
11	251,33	96,45	75,02	2696,39	278,56	1066,74

Tab. IX Stanovené koncentrace chlorovaných uhlovodíků a BTEX ve skládkovém plynu  $\text{mg/Nm}^3$  skládkového plynu za normálních podmínek

vzorek	Chloroform	Benzen	TCE	Toluen	PCE	Xyleny
1	0,51	0,12	0,11	25,22	0,63	10,28
2	5,00	2,42	1,04	333,64	3,41	60,44
3	9,62	1,35	1,54	136,70	5,42	25,54
4	8,57	0,37	1,71	16,69	4,13	5,54
5	46,77	5,84	7,32	555,82	25,73	101,57
6	56,80	9,87	10,03	897,92	27,74	159,12
7	45,73	7,38	5,98	657,15	19,64	109,67
8	23,40	6,57	3,90	523,62	20,63	139,14
9	23,17	6,39	4,80	491,32	20,65	131,06
10	21,52	6,11	5,13	510,09	21,32	126,45
11	27,20	10,44	8,12	291,82	30,15	115,45

Tabulka IX udává hodnoty stanovovaných látek ve skládkovém plynu přepočítané na mg v m<sup>3</sup> za normálních podmínek.

V uvedené tabulce jsou naměřené hodnoty jednotlivých stanovovaných látek přepočítané na normální podmínky. Hodnoty jednotlivých vzorků se liší jednak kvůli množství odebraného plynu, jednak kvůli podmínkám za kterých byly tyto vzorky odebrány. První dva vzorky (vzorek č. 1,2) byly odebrány, jak již bylo uvedeno výše v textu především kvůli zjištění, zdali jsou ve skládkovém plynu přítomny minoritní složky plynu a stanovení optimální metodiky vzorkování, tj. množství odebraného skládkového plynu a rychlosti jeho průtoku.

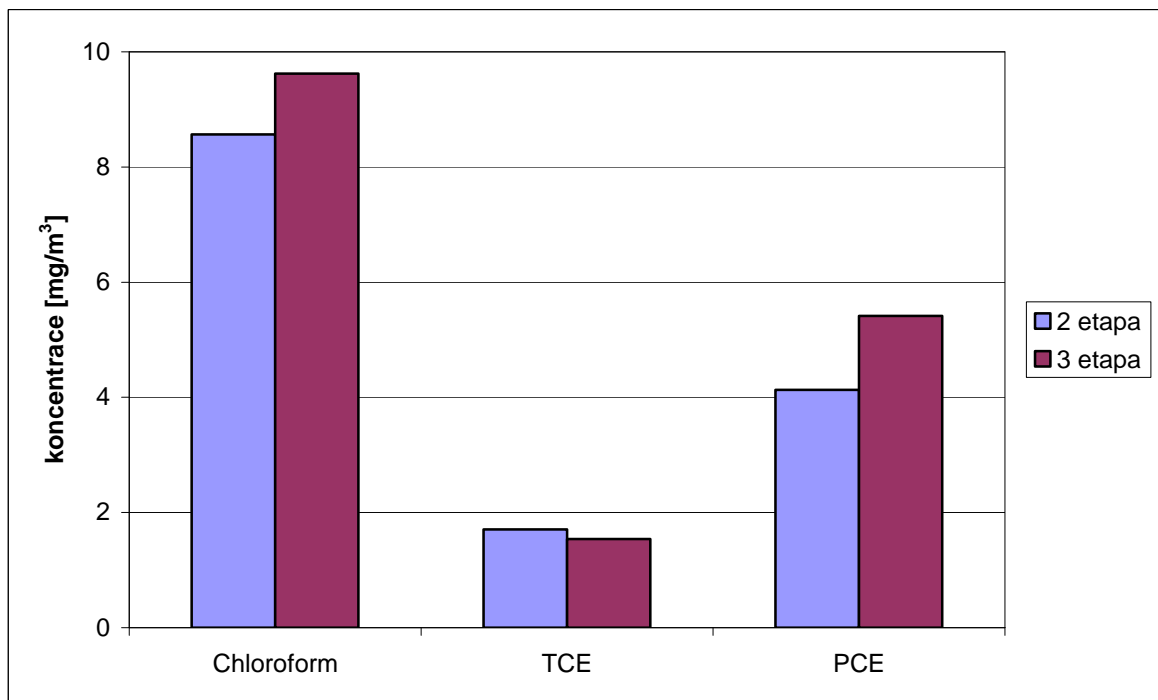
Další dva vzorky (3,4) byly odebrány po úpravě množství odebraného skládkového plynu. Vzorek č. 3 pochází z III etapy, kdežto vzorek č. 4 z II etapy. Z tabulky je vidět že vzorek č. 3, který pochází z III etapy skládky obsahuje vyšší koncentrace minoritních složek než vzorek č. 4. To je zapříčiněno různým stářím uloženého odpadu na skládce. III etapa je nejmladší a odpad se zde pořád naváží, oproti II etapě, která je již od roku 2002 uzavřená, odpad se sem nenaváží, a je rekultivovaná. Podrobnější a přehlednější srovnání nám přináší graf na obrázku č. 18, který srovnává koncentrace směsných vzorků pro stanovované chlorované uhlovodíky. Z tohoto grafu je zřejmé že ze stanovovaných chlorovaných látek na skládce jasně převažuje chloroform. Další graf (obr. 19), který srovnává koncentraci BTEX v odebraných vzorcích na II a III etapě ukazuje jasnou dominanci toluenu ve vzorcích a to především na III etapě. Toto je pravděpodobně zapříčiněno především širokým spektrem použitím toluenu, který se hojně využívá v domácnostech jako rozpouštědla.

Vzorky č. 5,6,7 pocházejí ze spojeného toku skládkového plynu ze III etapy skládky. Opět ukazují vysoké koncentrace některých minoritních plynů a to především toluenu, zanedbatelné nejsou ani koncentrace xylenů, tetrachloretylenu a chloroformu. Znepokojivé jsou hodnoty koncentrací benzenu jelikož u něj chronická expozice způsobuje leukémii a je prokázán i jeho karcinogenita. Skládka byla v době odběrů vzorků odplyňována.

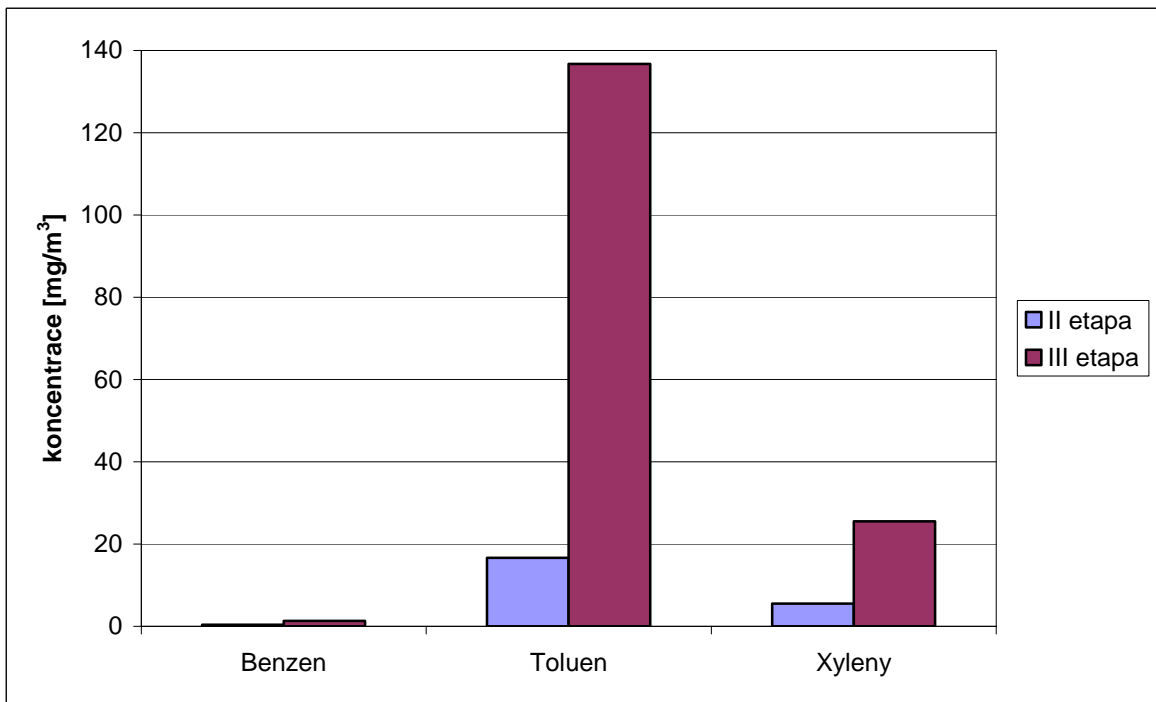
Vzorky č. 8 – 11 pocházejí z jednotlivých studní III etapy skládky. V těchto vzorcích byly nalezeny vyšší koncentrace jednotlivých minoritních složek skládkového plynu viz tabulka č. IX. Pro jednotlivé chlorované uhlovodíky je to názorně uvedeno na obrázku č. 20, kde byly opět naměřeny v průměru nejvyšší koncentrace chloroformu (20 - 30 mg/Nm<sup>3</sup>) a tetrachloetylenu (20 - 30 mg/Nm<sup>3</sup>). Trichloretylen je zde vzhledem k ostatním stanovovaným chlorovaným látkám zastoupen v nižších koncentracích (3 - 9 mg/Nm<sup>3</sup>). Srovnání

koncentrací BTEX u vzorků 8 - 11 (obr.21) dopadlo podobně jako srovnání předešlých vzorků pro tyto stanovované látky. Nejvyšší koncentrace, jež se nacházely v rozmezí od 300 do 600 mg/Nm<sup>3</sup>, byly jasně naměřeny u toluenu. Xyleny zde byly taky hojně zastoupeny, všechny vzorky z jednotlivých studní se vlezly do 150 mg/Nm<sup>3</sup>. Nezanedbatelný je opět i příspěvek benzenu, který se pohyboval v hodnotách od 6 do 10 mg/Nm<sup>3</sup>.

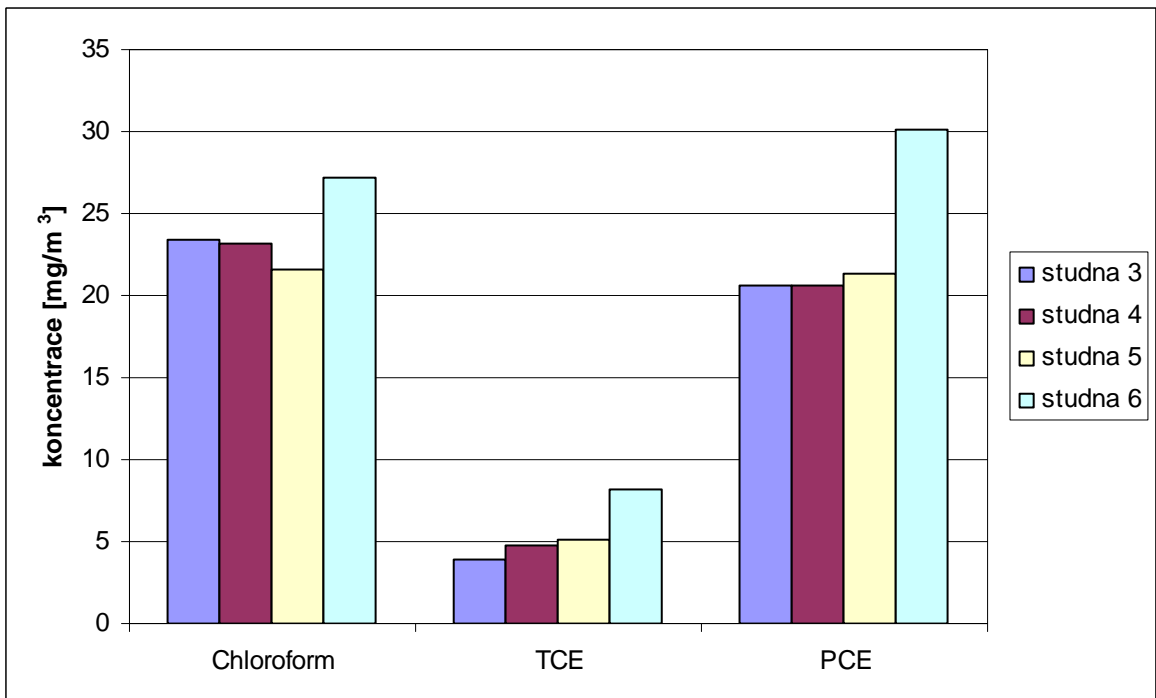
Skládka byla pravidelně odplyňována, což mělo pravděpodobně vliv na nalezené hodnoty jednotlivých stanovovaných složek ve skládkovém plynu.



Obr. 18 Porovnání koncentrací BTEX ve vzorcích skládkového plynu z II a III etapy

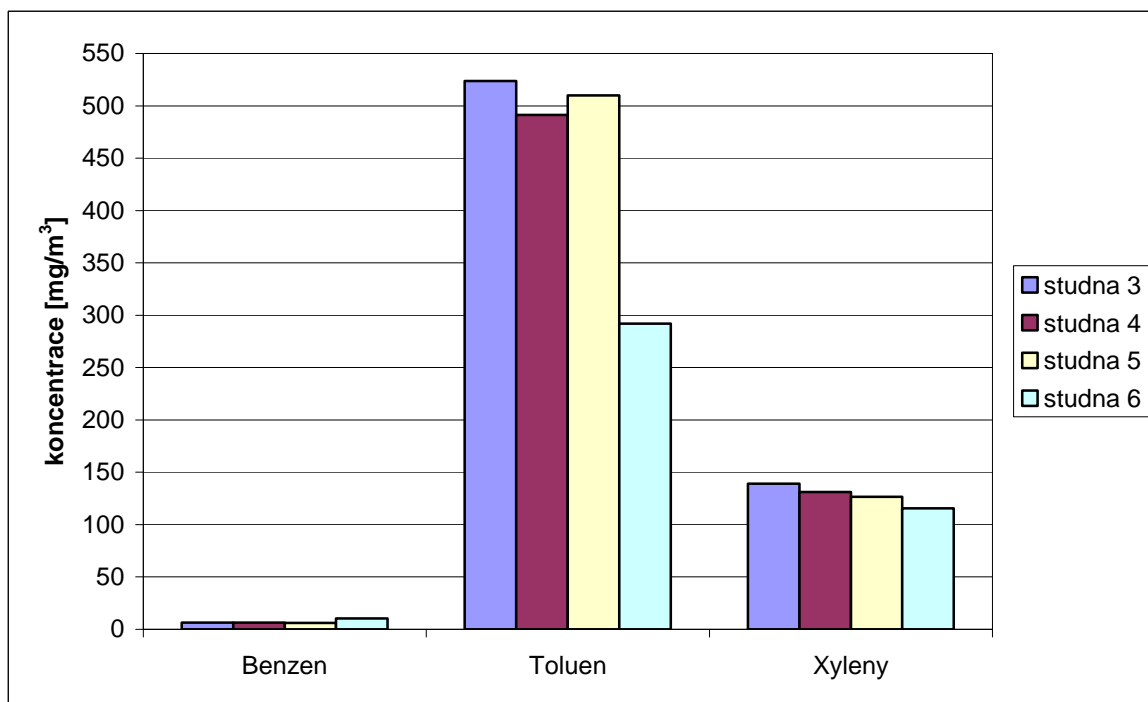


Obr. 19 Graf srovnání směsných vzorků BTEX skládkového plynu č. 3 a 4 z druhé a třetí etapy skládky



Obr. 20 Koncentrace chlorovaných uhlovodíků ve vzorcích skládkového plynu na jednotlivých odplyňovacích studních z III etapy skládky Suchý důl





Obr. 21 Koncentrace BTEX ve vzorcích skládkového plynu na jednotlivých odplyňovacích studních z III etapy skládky Suchý důl

## ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo zjištění množství vybraných minoritních složek ve skládkovém plynu ze skládky komunálního odpadu. Všechny odběry vzorků skládkového plynu probíhaly na skládce Suchý důl. Tyto minoritní složky stojí v České republice v pozadí zájmu při ochraně životního prostředí a zdraví člověka, na rozdíl od Německa nebo USA kde jsou tyto látky bedlivě sledovány. Skládkový plyn je brán především jako směs dvou hlavních složek a to metanu  $\text{CH}_4$  a oxidu uhličitého  $\text{CO}_2$ . Nikdo se již nezabývá dalšími složkami v tomto skládkovém plynu. Přitom řada látek nalézáných ve skládkovém plynu jsou velmi toxické látky s neblahými účinky na lidské zdraví a životní prostředí.

Součástí práce byla úprava pracovního postupu odběru vzorku skládkového plynu na aktivní uhlí, hledání optimálního odebrané množství a průtok skládkového plynu. Tyto optimální podmínky byly stanoveny po odebrání a proměření několika vzorků o různém objemu a průtoku skládkového plynu na komerční trubičky 226 – 121 od firmy SKC. Trubička se skládá ze dvou sekcí aktivního uhlí o různé gramáži: 150/75mg. Za optimální podmínky odběru byl zvolen průtok 250 ml a objem 10l odebraného skládkového plynu.

Odebrané vzorky skládkového plynu adsorbované na aktivním uhlí byly extrahovány v 1ml  $\text{CS}_2$ . Pro dobrou desorpci bylo prováděno ruční třepání po dobu 30 minut. Koncentrace minoritních složek skládkového plynu byla stanovována pomocí plynové chromatografie s detektorem FID. Analýza na plynovém chromatografu probíhala na koloně Vocol 105 od firmy Supelco (délka 105m, vnitřním průměr 0,53mm, 3 $\mu\text{m}$  film). Termostat pracoval v teplotním programu: 35°C (10min.), 4°C/min do 150°C, 150°C (5min.). Nástřik vzorku byl 1 $\mu\text{l}$  do injektoru split/splitless v režimu splitless, teplota byla 200°C, detektor FID 230°C.

Koncentrace jednotlivých stanovovaných látek ve skládkovém plynu se lišily podle etapy, ze které vzorky pocházely. Nižší koncentrace pro jednotlivé stanovované látky byly zaznamenány na II etapě skládky Suchý důl.

Na II etapě skládky byly naměřeny nejvyšší hodnoty u chlorovaných uhlovodíků pro chloroform, jehož hodnoty byly od 0,5 do 9  $\text{mg}/\text{Nm}^3$  o něco nižší hodnoty byly naměřeny u tetrachloretylenu 0,5 - 5  $\text{mg}/\text{Nm}^3$ . Nejvyšší hodnoty pro BTEX byly naměřeny pro toluen. Rozmezí nalezených koncentrací toluenu se nacházelo mezi 15 - 25  $\text{mg}/\text{Nm}^3$  skládkového plynu.

Mezi nejvýznamnější naměřené koncentrace na III etapě patřily z chlorovaných látek tetrachloretylen jehož koncentrace byly od 20 - 30 mg/Nm<sup>3</sup> a chloroform kde se stanovené koncentrace pohybovaly od 20 do 60 mg/Nm<sup>3</sup>. Mezi BTEX, stejně jako na II etapě, byly nejvyšší koncentrace ve III etapě pravidelně naměřeny u toluenu, pro něhož se koncentrace pohybovaly v rozmezí 300 až 900 mg/Nm<sup>3</sup>. Koncentrace s nižšími hodnotami byly nalezeny na jednotlivých odplyňovacích studních, vyšší koncentrace byly nalezeny před vstupem do plynoměrné stanice.

Nižší hodnoty stanovovaných látek naměřené na II etapě skládky jsou zapříčiněny stářím tohoto odpadu. Tato skládka je od roku 2002 uzavřená a rekultivována a již se jen odplyňuje, kdežto na III etapě je čerstvý odpad, který je neustále navážen.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] STRAKA, F., et al. Bioplyn : příručka pro výuku, projekci a provoz bioplynových systémů. [s.l.] : [s.n.], 2003. 514 s.
- [2] RASI, S., VEIJANEN, A., RINTALA, J. Trace compounds of biogas from different biogas production plants, *Energy* 32 (2007) 1375–1380
- [3] MERSIWSKY I., STEGMANN R., EJRETTSSON J., SVENSSON B. Long-term Behaviour of PVC products and fate of Phtalate Plasticisers under Landfill Conditions. Proc. Vith Int. Syp. Sardinia 99, 4. – 8.10., vol. 1, 185 – 192, S. Margherita di Pula, Sardinia, Italy (1999)
- [4] BERTACCHI M. a sp. Control of the Air Quality and Research of Smelling Substances in Landfills. Proc. Vith Int. Syp. Sardinia 97, 13. – 17.10., vol. 1, 155 – 169, S. Margherita di Pula, Sardinia, Italy (1997)
- [5] SCHWARZE S., SOLLARS C.J., Identification of VOC's in Landfill Gas to Indicate Exten of Waste Degeradation. Proc. Vith Int. Syp. Sardinia 97, 13. – 17.10., vol. 1, 145 – 154, S. Margherita di Pula, Sardinia, Italy (1997)
- [6] BOGNER J. a sp. Emission of non/methane Organic Compounds a tan Illinois (USA) Landfill Site Preliminary Field measments. Proc. Vith Int. Syp. Sardinia 97, 13. – 17.10., vol. 1, 127 – 138, S. Margherita di Pula, Sardinia, Italy (1997)
- [7] HŘEBÍKOVÁ M. Biodegradační přeměny chlorovaných ethenů v prostředí směsné methanogenní kultury. Disertační práce VŠCHT Praha, FTOP, Ústav chemie ochrany prostředí (1999).
- [8] DEIPSER A., STEGMANN R. Investigations on the Aerobic and Anaerobic Biodegradation of Volatile CCs and CFRCs Under Landfill Milien Conditions. Proc. Vith Int. Syp. Sardinia 97, 13. – 17.10., vol. 1, 207 – 218, S. Margherita di Pula, Sardinia, Italy (1997)
- [9] DAVOLI, E., et al., Characterisation of odorants emissions from landfills by SPME and GC/MS, *Chemosphere* 51 (2003) 357–368
- [10] SCHWEIGKOFER, M., NIESSNER, R., Determiation of Siloxanes and VOC. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33 (20), pp 3680–3685
- [11] SOSA, Rodolfo, et al. Levels and source apportionment of volatile organic compounds. *Environmental Pollution* 157 (2009) 1038–1044

- [12] Kim-Hyun Kim, Min-Young Kim, The distributions of BTEX compounds in the ambient atmosphere of the Nan-Ji-Do abandoned landfill site in Seoul , Atmospheric Environment 36 (2002) 2433–2446
- [13] Alois Jurnik: Ekologické skládky, 1. vydání, JPM Tisk Praha 2000,s. 120.
- [14] Technická zpráva: Skládka pevných odpadů Suchý důl,
- [15] Integrovaný registr znečišťování [online]. [cit. 25.4.2009]. dostupné na www: <http://www.irz.cz/obsah/ohlasovane-latky#seznam>

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

BTEX	benzen, toluen, etylbenzen, xyleny
VOC	těkavé organické látky
TCE	trichloretylen
PCE	tetrachloretylen
PEL	přípustný expoziční limit pro dlouhodobou expozici
NPK - P	nejvyšší přípustná koncentrace

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obr. 1 Systém odplynění skládky Suchý důl - II etapa (2002).....	39
Obr. 2 Systém odplynění skládky Suchý důl - II etapa .....	39
Obr. 3 Systém odplynění skládky Suchý důl - II etapa .....	40
Obr. 4 Systém odplynění skládky Suchý důl - II etapa .....	40
Obr. 5 Zařízení na jímání, sledování kvality a množství skládkového plynu - Suchý důl.....	41
Obr. 6 mapa umístění skládky .....	41
Obr. 7 Schéma skládky Suchý důl.....	42
Obr. 8 Systém odplynění skládky Suchý důl - III etapa (2009) .....	43
Obr. 9. Fotografie odběru směsného vzorku č.1 z II etapy skládky Suchý důl ve studni před plynosběrnou stanicí.....	51
Obr. 10. Fotografie odběru směsného vzorku č.2 z II etapy skládky Suchý důl u plynoměrné stanice.....	51
Obr. 11. Průběh kalibrační křivky pro chloroform .....	52
Obr. 12. Průběh kalibrační křivky pro benzen.....	52
Obr. 13. Průběh kalibrační křivky pro trichloretylen (TCE) .....	53
Obr. 14. Průběh kalibrační křivky pro toluen .....	53
Obr. 15. Průběh kalibrační křivky pro tetrachloretylen (PCE).....	54
Obr. 16. Průběh kalibrační křivky pro sumu xylenu.....	54
Obr. 17 Chromatografický záznam vzorku skládkového plynu č.9 .....	55
Obr. 18 Porovnání koncentrací BTEX ve vzorcích skládkového plynu ze II a III etapy .....	63
Obr. 19 Graf srovnání směsných vzorků BTEX skládkového plynu č. 3 a 4 z druhé a třetí etapy skládky .....	64
Obr. 20 Koncentrace chlorovaných uhlovodíků ve vzorcích skládkového plynu na jednotlivých odplyňovacích studních ze III etapy skládky Suchý důl .....	64
Obr. 21 Koncentrace BTEX ve vzorcích skládkového plynu na jednotlivých odplyňovacích studních ze III etapy skládky Suchý důl .....	65

**SEZNAM TABULEK**

Tab. I Produktivita různých substrátů v procesu biomethanizace [1].....	12
Tab. II. Hmotnost normálního krychlového metru plynu (suchý, 0°C, 101,325 kPa)[1] .....	18
Tab. III. Složení plynů ve skládkách odpadů [%obj.] jako příklady různých stavů tělesa [1] .....	20
Tab. IV. Halogenderiváty uhlovodíků C1 a C2 nalezené ve skládkových plynech [1].....	25
Tab. V. Rozklad některých halogenvodíků v anaerobních procesech [8] .....	26
Tab. VI Retenční časy vybraných látek stanovovaných ve skládkovém plynu.....	55
Tab. VII Podmínky odběru vzorků skládkového plynu k analýze .....	59
Tab. VIII Stanovené koncentrace sledovaných látek ve vzorcích v $\mu\text{g/ml CS}_2$ .....	61
Tab. IX Stanovené koncentrace chlorovaných uhlovodíků a BTEX ve skládkovém plynu $\text{mg/Nm}^3$ skládkového plynu za normálních podmínek .....	61