

Wpływ sposobu mineralizacji odcieków składowiskowych zawartość wybranych pierwiastków oznaczanych metodą ICP-OES

Effect of landfill leachate mineralization method on the content of selected elements determined by ICP-OES method

Joanna Muszyńska, Jarosław Gawdzik^{*)}

Słowa kluczowe: odcieki składowiskowe, proces Fentona, metody mineralizacji

Streszczenie

W pracy przedstawiono badania zawartości metali ciężkich w odciekach składowiskowych, po mineralizacji na mokro wg dwóch metod – metodą referencyjną z wodą królewską (A) oraz dla porównania – metodą mikrofalową (108 kJ/cm³) (B) w mineralizatorze mikrofalowy MW-3000 firmy Perkin Elmer. Celem badań było porównanie wpływu zastosowanej metody mineralizacji na wyniki zawartości metali ciężkich, w próbach odcieków pobranych ze składowiska odpadów komunalnych w Barczy (woj. świętokrzyskie) i poddanych procesowi oczyszczania metodą Fentona.

Keywords: landfill leachate, Fenton process, mineralisation methods

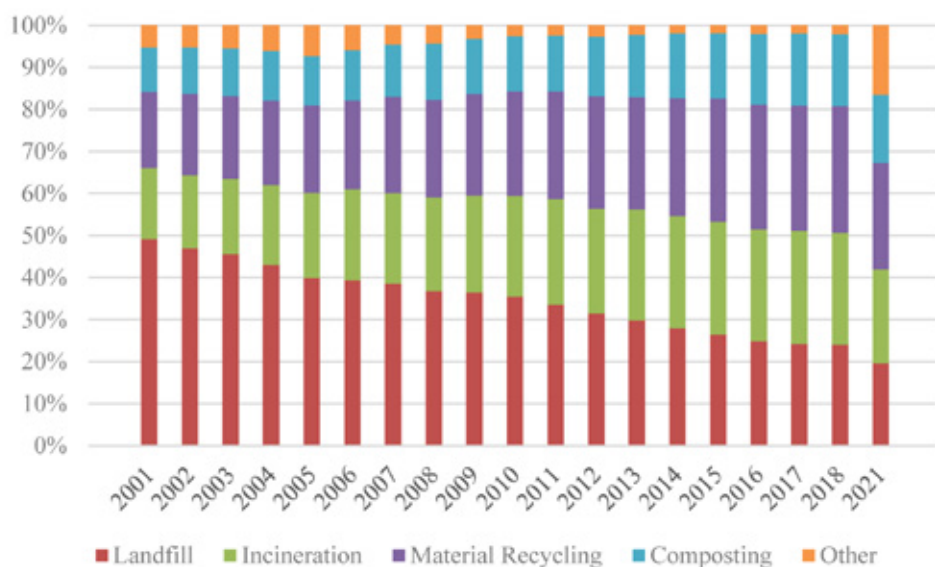
Abstract

This paper presents a study of the content of heavy metals in landfill leachates after wet mineralization according to two methodologies – the reference method with royal water (A) and, for comparison, the microwave method (108 kJ/cm³) (B) in a Perkin Elmer MW-3000 microwave mineralizer. The purpose of the study was to compare the effect of the applied mineralization method on the results of heavy metal content in leachate samples taken from the municipal landfill in Barcza (Swietokrzyskie voivodeship) and subjected to Fenton treatment.

Wstęp

Liczba czynnych składowisk odpadów z roku na rok zmniejsza się i tak na koniec 2021 r. w Polsce funkcjonowało 265 składowisk, przyjmujących odpady komunalne (o 6 mniej niż w 2020 r.), a w 2021

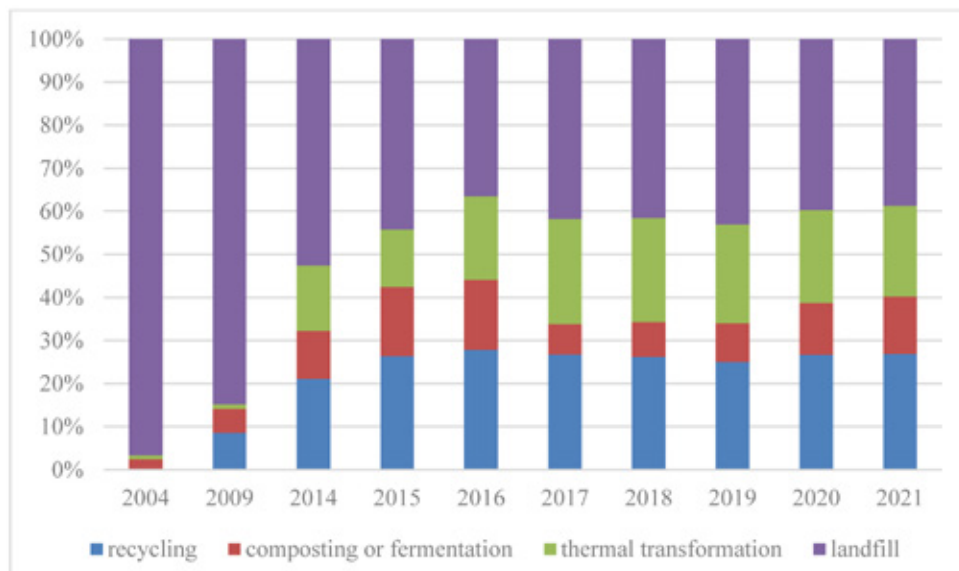
r. zamkniętych zostało kolejnych 8 składowisk. [20]. Mimo to ciągle powszechnie stosowaną metodą gospodarowania odpadami zarówno w UE (rys. 1), jak i w Polsce (rys. 2) jest składowanie.



Rys.1 Sposoby zagospodarowania odpadów komunalnych w UE w latach 2001-2021 [8]

Fig. 1 Ways of managing municipal waste in the EU from 2001 to 2021 [8]

* Joanna Muszyńska – Politechnika Świętokrzyska, Wydział Inżynierii Środowiska, Geodezji i Energetyki Odnawialnej, Al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, jdlugosz@tu.kielce.pl; Jarosław Gawdzik – Politechnika Świętokrzyska, Wydział Inżynierii Środowiska, Geodezji i Energetyki Odnawialnej, Al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, jgawdzik@tu.kielce.pl



Rys. 2 Sposoby zagospodarowania odpadów komunalnych w Polsce w latach 2004-2021 [21-30]

Fig. 2 Ways of managing municipal waste in Poland in 2004-2021 [21-30]

W wyniku funkcjonowania oraz przemian (fizycznych, chemicznych i biologicznych), zachodzących w czaszy składowiska, powstaje szereg zagrożeń środowiska, w tym emisje: gazów składowiskowych, mikroorganizmów, odorów, hałasu, czy też odcieków [9,11,19]. Ocieki składowiskowe to wody infiltracyjne przepływające przez bryłę składowiska wraz z wymytymi, a także rozpuszczonymi w nich składnikami odpadów i produktami reakcji biochemicznych, zachodzących w złożu odpadów [6,10,33]. Szacunkowo, w wyniku składowania 1 Mg odpadów komunalnych powstaje od 0,05 do 0,2 Mg odcieków składowiskowych [35]. Analizując skład odcieków, należy uwzględniać nie tylko jego natężenie przepływu (infiltracja wód gruntowych, opady atmosferyczne, spływy powierzchniowe), ale także rodzaj składowanych odpadów, a w tym ich stopień zagęszczenia, a także zawartość wody. Jeżeli deponowaniu poddawane są odpady o dużej zawartości frakcji organicznych, to ocieki powstające w czasie składowania charakteryzują się wyższą zawartością parametrów tlenowych oraz wyższym stężeniem azotu amonowego i organicznego. Zagęszczanie odpadów prowadzi do podwyższania stężeń wielu parametrów odcieków, zaś w przypadku słabego zagęszczania, substancje organiczne ulegają rozkładowi w warunkach tlenowo-beztlenowych [5]. Poza wymienionymi parametrami, wpływającymi na ilość oraz jakość odcieków ze składowisk, podaje się między innymi również wiek składowisk, a także klimat terenu [5,16,36,37]. Ocieki charakteryzuje znacznie wyższe stężenie organicznych i nieorganicznych związków chemicznych, w porównaniu ze ściekami komunalnymi, a ponadto mogą się w nich znajdować niebezpieczne substancje organiczne, np. EDC (Endocrine Disrupting Compound), m.in. wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), polichlorowane bifenole (PCB), związki fenolowe i in. [3,14,19]. Wysoka toksyczność odcieków składowiskowych wynika również z podwyższonej zawartości metali ciężkich. Metale te występują w odciekach, zarówno w postaci koloidalnej, zawieszanej, jak i rozpuszczonej [4]. Procesy bioakumulacji przez mikroorganizmy oraz procesy ekstrakcji sprzyjają migracji metali ciężkich ze składowisk do odcieków. Takie mechanizmy istotnie wpływają na różnorodność form chemicznych metali ciężkich w odciekach, z których znaczna część może bezpośrednio przedostawać się do środowiska gruntowego. Metale ciężkie, w zależności od wielu kryteriów (rodzaj, forma, stężenie), mogą oddziaływać na organizmy żywe stymulująco (niezbędne do metabolizmu, np. Fe, Mn, Cu), obojętnie (ich rola w metabolizmie nie została jeszcze do końca poznana), toksycznie (toksyczne już w niewielkich stężeniach, np. Hg, Pb) [13]. Ponadto metale ciężkie można podzielić ze względu na stopień powodowanego w środowisku biologicznym zagrożenia o [12]:

- bardzo wysokim stopniu potencjalnego zagrożenia (np. Zn, Pb, Cu),
- wysokim stopniu potencjalnego zagrożenia (np. Mn, Fe),
- średnim stopniu potencjalnego zagrożenia (np. Ni, Co),
- niskim stopniu potencjalnego zagrożenia (np. Sr, Zn).

Najwyższe stężenie metali ciężkich występuje w przypadku składowisk młodych, w których zachodzi faza fermentacji kwasnej. W późniejszym etapie eksploatacji, gdy odczyn pH staje się obojętny to rozpuszczalność metali stopniowo zmniejsza się [7] i w przypadku składowisk zamkniętych, np. stężenie cynku w odciekach zawiera się w przedziale od 200 do 4800 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ [1]. Wyniki badań stężenia cynku w odciekach z polskich składowisk, również mieszczą się w podanym zakresie [15]. Na zmienność stężenia metali ciężkich w odciekach niewielki wpływ ma zmienność pór roku. Szacuje się, że ilość metali ciężkich zdeponowanych na składowisku, która przedostaje się do odcieków jest mniejsza niż 0,05% [34].

Od wielu lat prowadzi się badania nad zawartością metali ciężkich w środowisku. Badania składu pierwiastkowego w odciekach składowiskowych wymagają przeprowadzenia mineralizacji, w wyniku której substancje złożone zostaną rozłożone na proste związki nieorganiczne. Wśród metod mineralizacji prób stałych i ciekłych wymienić należy mineralizację z wykorzystaniem ultradźwięków, mineralizację promieniami UV, mineralizację ciśnieniową wspomaganą promieniowaniem mikrofalowym, spalanie czy też ogrzewanie z utleniaczami. Proces mineralizacji jest bardzo istotnym etapem przeprowadzania analizy pierwiastkowej badanej matrycy oraz niekiedy ma bezpośredni wpływ na uzyskane wyniki badań [2,10].

Celem badań prowadzonych przez autorów było porównanie wpływu zastosowanej metody mineralizacji na wyniki zawartości metali ciężkich w próbach odcieków pobranych ze składowiska odpadów komunalnych w Barczy i poddanych procesowi oczyszczania metodą Fentona, która jest zaliczana do metod klasy AOP (Advanced Oxidation Processes).

Zaawansowane procesy utleniania (AOP) to zestaw procedur obróbki chemicznej, zaprojektowanych w celu usuwania materii organicznej (czasem również nieorganicznej) z wody i ścieków poprzez ich utlenianie w reakcjach z rodnikami hydroksylowymi $\text{HO}\cdot$. Jednak w rzeczywistych zastosowaniach oczyszczania ścieków termin ten zwykle odnosi się bardziej szczegółowo do procesów chemicznych, które wykorzystują ozon (O_3), ditlenek diwodoru (H_2O_2) oraz światło UV. Jednym z takich procesów jest utlenianie chemiczne *in situ*.

2. Materiały i metody

Próby odcieków (pH=8,12, BZT₅=39gO₂/m³, ChZT=824gO₂/m³) pobrano ze składowiska odpadów komunalnych w Barczy (woj. świętokrzyskie, gm. Zagnańsk), które powstało w wyniku zagospodarowania dolnego wyrobiska kamieniołomu Barcza Zachodnia. Na teren składowiska (2,2ha) od 1972r. trafiały odpady komunalne z terenu miasta Kielce, a w wyniku nie spełnienia wymagań dot. budowy składowiska, określonych w przepisach, zostało ono zamknięte w 1985 r. W latach 2010-2022 powstało 9462-35413 m³ odcieków, które są zbierane do dwóch zbiorników Z1 i Z2 (rys.3), a następnie wywożone na oczyszczalnię ścieków w Barczy, pracującą w systemie MBBR (ang. Moving Bed Biofilm Reactor). Pod wieloma względami jest ona wysoce konkurencyjną alternatywą dla tradycyjnego sposobu oczyszczania ścieków – metody osadu czynnego.



Rys.3 Zbiornik odcieków na terenie składowiska Barcza k/Kielce
Fig. 3 The leachate tank at the Barcza landfill near Kielce

Pobór prób odcieków oraz ich przechowywanie i badania składu chemicznego wykonano zgodnie z obowiązującymi normami PN-ISO 5667-10:2021-11 [31]. Mineralizację prowadzono wg dwóch metodyk: wodą królewską według PN-EN ISO 15587-1:2005 [32] oraz mineralizatorem mikrofalowym MW-3000 firmy Perkin Elmer z zastosowaniem stężonego kwasu azotowego cz.d.a. Zawartość metali ciężkich w analitach określono z wykorzystaniem spektrometru emisyjnego ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej Optima 8000 firmy Perkin-Elmer (rys. 4) wyposażonej w nebulizer krzyżowy oraz optykę Echelle.



Rys. 4 Optyczny spektrometr emisyjny Perkin-Elmer Optima 8000
Fig. 4 Optical Emission Spectrometer Perkin-Elmer Optima 8000 ¹⁾

¹⁾ Perkin-Elmer Optima 8000 ICP-OES – zakup został sfinansowany z programu MOLAB – „Rozwój bazy badawczej specjalistycznych laboratoriów uczelni publicznych regionu świętokrzyskiego”, finansowanego z Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka.

Proces Fentona prowadzono w sześciostanowiskowym flokulatorze Conbest JLT 6. w próbach odcieków o objętości 0,6dm³ (objętość próby dobrano w taki sposób, aby można było wykonać analizę wszystkich oznaczanych parametrów). W badaniach laboratoryjnych zastosowano odczynniki czyste do analiz: FeSO₄ x7H₂O (stosowany jako roztwór 5% i przeliczany na dawkę Fe²⁺), H₂O₂ o stężeniu 30%. Proces Fentona prowadzono przy pH 4 (korekta stęż. H₂SO₄), dla różnych dawek katalizatora Fe²⁺ (50÷300 gFe/m³ co 50 gFe/m³) i przy relacji Fe²⁺ : H₂O₂ 1 : 10 w temperaturze 20°C±1°C. Po zadanym czasie utleniania (120 min., prędkość mieszania 50 obrotów/min) w reaktorze Conbest JLT6, próby neutralizowano za pomocą KOH (o stężeniu 5%) do pH=8,0. Następnie odcieki mieszano przez 30min (10obrotów/min), a później poddano 30min sedimentacji. Tak uzyskane odcieki poddano następnie mineralizacji na mokro wg dwóch metodyk – metodą referencyjną z wodą królewską (A) oraz dla porównania – metodą mikrofalową (108 kJ/cm³) (B) w mineralizatorze mikrofalowym MW-3000 firmy Perkin Elmer (rys.5):

A. Metoda mineralizacji z wodą królewską [32]:

- Do próby odcieków o objętości 100 cm³ dodano: 30 cm³ HCl cz.d.a. (1,19 g/cm³, 38%) oraz 10 cm³ HNO₃ cz.d.a. (1,40 g/cm³, 65%);
- Próbę ogrzewano przez około 30 minut pod szkiełkiem zegarkowym;
- Następnie odparowano prawie do sucha, pozostałość zalano 20cm³ HNO₃ cz.d.a. o stężeniu 5%;
- Schłodzony roztwór przeniesiono ilościowo do kolby miarowej 100 cm³ i uzupełniono wodą redestylowaną do 100 cm³;
- Próbkę odcieków po mineralizacji była mętna, barwy słomkowej.

B. Metoda mineralizacji mikrofalowej (metodyka własna):

- Próbę odcieków o objętości 5 cm³ wprowadzono do „bomby teflonowej” i dodano 5 cm³ HNO₃ cz.d.a. (1,40 g/cm³, 65%);
- Oczekano ok. 60 s i aktywowano w urządzeniu mikrofalowym;
- Parametry procesu: moc_{max}=900W, wzrost ciśnienia = 0,2bar/min, ciśnienie_{max} = 60bar, czas procesu = 50min, temperatura_{max} = 240 °C;
- Schłodzony roztwór przeniesiono ilościowo do kolby miarowej 100 cm³ i zalano 20cm³ HNO₃ cz.d.a. o stęż. 5% oraz uzupełniono wodą redestylowaną do 100 cm³;
- Próbkę po mineralizacji była bezbarwna i klarowna.



Rys. 5 Mineralizator mikrofalowy MW-3000 firmy Perkin Elmer

Fig. 5 Perkin Elmer's MW-3000 microwave mineralizer

3. Dyskusja

Badaniom instrumentalnym poddano łącznie 56 próbek odcieków, a wyniki przedstawiono w tab. 1 oraz 2.

W tab.1 zebrano wyniki badań metali ciężkich oraz glinu uzyskane w analitach po mineralizacji odcieków wodą królewską. Uzyskane rezultaty wskazują na nieznaczne obniżenie koncentracji metali ciężkich w odciekach po remediacji, przy czym wartość odnotowania jest pewnie skorelowana z dawką katalizatora Fe^{2+} . Mianowicie ze wzrostem dawki obserwujemy obniżenie zawartości metali ciężkich w odciekach składowiskowych poddanych podczyszczaniu z wykorzystaniem odczynnika Fentona, a dla kadmu i ołowiu wartość ta spada poniżej granicy wykrywalności metody.

Tabela 1 Zawartość pierwiastków $mg\cdot L^{-1}$ w analitach po mineralizacji odcieków wodą królewską dla $P = 95\%$; test wartości średniej wg Dixona

Table 1 Elemental content $mg\cdot L^{-1}$ in analytes after mineralization of leachate with royal water for $P = 95\%$; Dixon mean value test.

	kadm	miedź	chrom	nikiel	ołów	cynk	glin
SUOWE	0,0063	0,4799	0,0874	0,367	0,1264	0,9942	0,6875
Fe 50	0,0053	0,2715	0,0398	0,0428	0,0326	0,5967	0,6325
Fe 100	0,0056	0,0535	0,034	0,0742	0,0593	0,4868	0,4978
Fe 150	0,0012	0,0393	0,0367	0,0613	0,0332	0,3937	0,4325
Fe 200	0,001	0,0247	0,0293	0,0688	0,0289	0,4039	0,5063
Fe 250	0	0	0,027	0,0746	0,0076	0,5063	0,3988
Fe 300	0	0	0,0266	0,0717	0,0178	0,3007	0,3817

W tab.2 zebrano wyniki badań metali ciężkich uzyskane w analitach po mineralizacji mikrofalowej odcieków. Rezultaty badań wskazują na istotne obniżenie koncentracji metali ciężkich w odciekach po remediacji, przy czym wartość do odnotowania jest ujemna korelacja zawartości metali ciężkich oznaczonych metodą ICP-OES względem dawki katalizatora Fe^{2+} oraz – co bezpośrednio się z tym wiąże – utleniacza H_2O_2 . Wynika to z faktu, iż dawka utleniacza była w tym eksperymencie arbitralnie ustalona i o rząd wyższa niż Fe^{2+} dla każdego przypadku. Podobnie jak to było odnotowane dla metody referencyjnej z wodą królewską powyżej, ze wzrostem dawki odczynnika Fentona obserwujemy poprawę efektów remediacji (tab. 2).

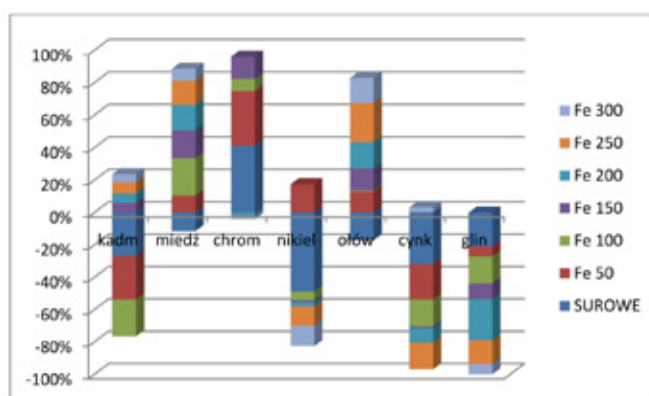
Analiza porównawcza wyników dla 7 różnych dawek katalizatora Fe^{2+} pozwala na walidację metod dla 7 klas odcieków, różniących się rezydualną zawartością materii organicznej, jak to przedstawiono w opracowaniach dotyczących wykorzystania procesu Fentona do podczyszczania odcieków składowiskowych [17,18]. Takie podejście przekłada się na pełniejszy obraz całości i pozwala na wybór właściwej metody analitycznej która w konsekwencji może być przydatna do oceny postępów denudacji odcieków składowiskowych w procesie AOP. Różnice pomiędzy wynikami uzyskanymi metodą referencyjną z wodą królewską oraz metodą mineralizacji mikrofalowej, dogodnie jest przedstawić w formie graficznej. W tym celu sporządzono wykres znormalizowanych procentowo sygnałów różnicowych dla badanych przypadków (rys.6). Ideałem byłoby, aby wartości sygnałów różnicowych dążyły do zera dla każdego pierwiastka poddanego oznaczeniu metodą ICP-OES. Tak się jednak nie dzieje. Trudno spekulować, aby różnice koncentracji metali dla poszczególnych odcieków miały jedynie losowy charakter, gdyż w większości przypadków znacznie przekraczają 20%. Porównując warunki prowadzenia mineralizacji należy w tym miejscu wskazać, iż w metodzie referencyjnej źródłem sygnału jest próbka o objętości 100 cm^3 , podczas gdy w metodzie z mineralizacją mikrofalową – jedynie 5 cm^3 . Ta istotna rozbieżność może w pewnym stopniu wyjaśniać uzyskane wartości różnic zilustrowanych na rys. 6.

Tabela 2 Średnie koncentracje pierwiastków $mg\cdot L^{-1}$ w analitach po mineralizacji mikrofalowej odcieków dla $P = 95\%$; test wartości średniej wg Dixona

Table 2 Average elemental concentrations $mg\cdot L^{-1}$ in analytes after microwave mineralization of leachate for $P = 95\%$; Dixon's mean value test

	kadm	miedź	chrom	nikiel	ołów	cynk	glin
SUOWE	0,0031	0,3724	0,1263	0,256	0,0896	0,4804	0,5573
Fe 50	0,0021	0,3693	0,0715	0,0824	0,0601	0,2479	0,5936
Fe 100	0,0029	0,2703	0,0411	0,0623	0,0608	0,2216	0,3944
Fe 150	0,0019	0,1991	0,0496	0,0589	0,0624	0,3761	0,3711
Fe 200	0,0017	0,1716	0,0276	0,0625	0,0638	0,26	0,3496
Fe 250	0,0008	0,1404	0,0268	0,0473	0,0591	0,2417	0,3062
Fe 300	0,0006	0,0693	0,0247	0,0429	0,0509	0,3501	0,3423

Przeprowadzone badania i wyniki analiz jednoznacznie wskazują, że sposób mineralizacji ścieków wpływa na wyniki analiz metali ciężkich w odciekach składowiskowych.



Rys.6 Wartości sygnałów różnicowych w zależności od dawki katalizatora Fe^{2+}
Fig. 6 Values of differential signals depending on the dose of Fe^{2+} catalyst

Z przeprowadzonych badań można wyciągnąć wniosek, iż nie ma jednej uniwersalnej metody mineralizacji. Metoda mineralizacji z wodą królewską (referencyjna) będzie szczególnie przydatna przy oznaczaniu pierwiastków w szerokim zakresie zawartości metali ciężkich i w wielu zastosowaniach może okazać się skuteczna ze względu na wysoką czułość dla kadmu, niklu, cynku oraz glinu.

Mineralizację z udziałem mikrofal można szczególnie polecić przy detekcji odcieków, zawierających podwyższone koncentracje metali ciężkich, w tym ołowiu, miedzi oraz chromu. Można ją polecić także przy oznaczeniach zawartości kadmu, gdzie sprawdzi się równie dobrze, jak metoda referencyjna. Metoda mineralizacji mikrofalowej wykazuje szereg zalet, co jest wyraźnie widoczne przy bezpośrednim porównaniu z metodą referencyjną. Należy podkreślić tu stosunkowo krótki czas mineralizacji oraz niewielkie zużycie utleniaczy oraz próbki do badań. Jest to szczególnie istotne przy simultanicznej kontroli stopnia przemiany w badaniach nad kinetyką denudacji. Przewiduje się rozszerzenie badań na odcieki z innych składowisk w celu potwierdzenia poczynionych obserwacji.

4. Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzony eksperyment na próbkach odcieków pobranych ze składowiska w Barczy k.Kielc pozwala na stwierdzenie, iż dla miedzi, chromu i ołowiu mineralizacja mikrofalowa daje wyraźnie wyższe wyniki zawartości tych pierwiastków. W przypadku pozostałych metali ujawnia się niewielka tendencja przewagi metody mineralizacji wodą królewską, jednak nie tak jednoznaczna jak w pierwszym przypadku. Warto zauważyć, że mineralizacja mikro-

falowa posiada wiele zalet, w tym krótki czas przebiegu, niewielkie zużycie odczynników, małe odważki analizowanego materiału oraz prostota wykonania. Przy braku wyraźnej przewagi dla wszystkich pierwiastków niezbędne jest przeprowadzenie kolejnych analiz porównawczych. Mając na uwadze powyższe wyciągnięto poniższe wnioski:

1. Rezultaty badań wskazują na istotne obniżenie koncentracji metali ciężkich w odciekach składowiskowych po remediacji metodą Fentona. Wraz ze wzrostem dawki katalizatora Fe^{2+} następuje obniżenie koncentracji metali ciężkich w odciekach składowiskowych względem wartości początkowej, co może być problematyczne w aspekcie ich detekcji.
2. Przyjęta procedura mineralizacji z wodą królewską nadaje się do oznaczeń metali w odciekach składowiskowych, szczególnie niklu, cynku oraz glinu. Warunkowo można ją stosować także do oceny zawartości kadmu.
3. Alternatywna procedura mineralizacji mikrofalowej umożliwia uzyskanie wiarygodnych wyników oznaczeń miedzi, chromu oraz ołowiu w badanych odciekach składowiskowych. Można ją z powodzeniem stosować także do oceny zawartości kadmu.

LITERATURA

- [1] Al-Yagout Abdulkarim, Hamoda Mohamed. 2003. Evaluation of landfill leachate in arid climate – a casestudy. *Environmental International*. 29: 593-600
- [2] Bezak-Mazur Elżbieta, Dąbek Lidia, Gawdzik Jarosław. 2001. Wpływ sposobu mineralizacji metody oznaczania na wynik analizy zawartości metali ciężkich w ściekach przemysłowych. *Polish Journal of Environmental Studies*. 10(1): 63-66
- [3] Bodzek Michał. 2013. Przegląd możliwości wykorzystania technik membranowych w usuwaniu mikroorganizmów i zanieczyszczeń organicznych ze środowiska wodnego, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*. 16(1): 5-37.
- [4] Christensen Eric. 2007. Metals, acid-volatile sulfides organics, and particle distributions of contaminated sediments. *Water Science Technology*. 37(6-7): 149-156
- [5] Czop Monika, Pieniżek Krzysztof. 2010. Analiza jakościowa odcieków ze składowisk miejskich w czasie ich eksploatacji. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*. 12(3): 19-28.
- [6] Długosz Joanna. 2012. Characteristics of the composition and quantity of leachate from municipal landfills – a review. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*. 14(4): 19-30.
- [7] Eses Suna. 2003. Onay Turgut, In situ heavy metal attenuation in landfills under methanogenic conditions. *Journal of Hazardous Materials*. B99: 159-175
- [8] Eurostat Statistics Explained, Municipal waste statistics, https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Municipal_waste_statistics#Municipal_waste_treatment
- [9] Frączek Krzysztof, Różycki Henryk, Ropek Dariusz. 2014. Statistical analyses of bioaerosol concentration AT municipal landfill site, *Ecological Chemistry and Engineering S*. 21(2): 229-243. doi: 10.2478/eces-2014-0018
- [10] Gawdzik Jarosław. 2009. Wpływ mineralizacji próbki odcieków składowiskowych na wyniki oznaczeń niklu i cynku uzyskane metodą AAS. *Proceedings of ECOpole*. 3(2): 457-460.
- [11] Jurczyk Łukasz, Koc-Jurczyk Justyna, Różalska Paulina. 2011. Dynamika ilościowa AOB w procesie biologicznego oczyszczania odcieków składowiskowych, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*. 14(4): 309-322.
- [12] Kabata-Pendias Alina, Pendias Henryk. 1999. Biogeochemia pierwiastków śladowych, Wyd. Naukowe PWN.
- [13] Kacprzak Małgorzata. 2007. Wspomaganie procesów remediacji gleb zdegradowanych. Monografie nr 128. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej. ISBN 978-83-7193-346-2:17-19.
- [14] Koc-Jurczyk Justyna, Jurczyk Łukasz, Micał Paulina. 2011. Wpływ wypełnienia w reaktorze sekwencyjnym na efektywność usuwania substancji organicznych i azotu z odcieków składowiskowych. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*. 14(1):59-71
- [15] Koc-Jurczyk Justyna, Różak Justyna. 2011. Skład odcieków pochodzących z rekultywowanego składowiska odpadów komunalnych. *Inżynieria Ekologiczna*. 27: 72-80.
- [16] Mavakala Biennvenu, Faucheur Severine, Mulaji, Laffite Amandine, Devaraja Naresh, Biey Emmanuel, Giuliani Gregory, Otamonga Jeab-Paul, Kabatusuila Prosper, Mpiana Pius, Pote John. 2016. Leachates draining from controlled municipal solid waste landfill: Detailed geochemical characterization and toxicity tests. *Waste Management*. 55: 238-248. doi:10.1016/j.wasman.2016.04.028
- [17] Muszyńska Joanna, Bąk Łukasz, Górski Jarosław, Górka Katarzyna, Sałata Aleksandra, Gawdzik Jarosław. 2021. Fenton proces optimization with landfill leachate in Janczyce as an example. *Polish Journal of Environmental Studies*. 30(4): 1-7. doi: 10.15244/pjoes/130909
- [18] Muszyńska Joanna, Gawdzik Jarosław, Bąk Łukasz, Górski Jarosław, Górka Katarzyna, Sałata Aleksandra. 2020. Application of a modified Fenton method for landfill leachate treatment – a case study. *Desalination and Water Treatment*. 199: 33-40. doi: 10.5004/dwt.2020.25797
- [19] Nowak Rafał, Włodarczyk-Makuła Maria. 2016. Porównanie efektywności procesów podczyszczania odcieków składowiskowych. *Rocznik Ochrony Środowiska*. 18: 122-133.
- [20] Ochrona środowiska 2022, Analizy statystyczne, Warszawa 2022, s. 161
- [21] Ochrona środowiska 2005 r., Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2005, s. 349, Tab. 30(348).
- [22] Ochrona środowiska 2009 r., Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2009, s. 363, Tab. 33(287).
- [23] Ochrona środowiska 2015 r., Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2015, s. 338, Tab. 10(258).
- [24] Ochrona środowiska 2016 r., Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2016, s. 333, Tab. 9(254).
- [25] Ochrona środowiska 2017 r., Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2017, s. 331, Tab. 9(248).
- [26] Ochrona środowiska 2018 r., Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2018, s. 148, Tab. 2.
- [27] Ochrona środowiska 2019 r., Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2019, s. 156, Tab. 2.
- [28] Ochrona środowiska 2020 r., Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2020, s. 157, Tab. 2
- [29] Ochrona środowiska 2021 r., Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2021, s. 158, Tab. 2
- [30] Ochrona środowiska 2022 r., Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2022, s. 157, Tab. 2
- [31] PN-ISO 5667-10:2021-11 Jakość wody – Pobieranie próbek – część 10: Wytyczne dotyczące pobierania próbek ścieków.
- [32] PN-EN ISO 15587-1:2005 Jakość wody – Mineralizacja w celu oznaczenia wybranych pierwiastków w wodzie – część 1: Mineralizacja wodą królewską.
- [33] Raghav Safaa, Abd El Meguid Ahmed, Hegazi Hala Ahmed. 2013. Treatment of leachate from municipal solid waste landfill. *Housing and Building National Research Center*. 9: 187-192. doi: 10.1016/j.hbcj.2013.05.007.
- [34] Slacks Rebecca., Gronow Jan, Voulvoulis Nikolaos. 2005. Household hazardous waste in municipal landfills: contaminants in leachate. *Science of the Total Environment*. 337: 119-137.
- [35] Syeed Md Iskander, Zhao Renzun, Pathak Ankut, Gupta Abhinav, Pruden Amy, Novak John, Zhen He. 2018. A review of landfill leachate induced ultraiolet quenching substances: Sources, characteristics and treatment. *Water Research*. doi: 10.1016/j.watres.2018.08.035.
- [36] Szycc Jan. 2003. Odcieki ze składowisk odpadów komunalnych, Wyd. Dział Wydawnictw IOŚ.
- [37] Żygadło Maria. 2002. Gospodarka odpadami komunalnymi. Skrypt nr 384. Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej.