

Příloha 3

Problematika emisí a monitoringu rtuti

Projekt Ministerstva životního prostředí VaV SM 9/14/04

MONITORING A HODNOCENÍ ZDROJŮ ZNEČIŠŤOVÁNÍ OVZDUŠÍ

odpovědný řešitel projektu:
Ing. Vladimír Bureš
TESO Praha, a.s.

Kapitola I:

PROBLEMATIKA EMISÍ A MONITORINGU RTUTI (REŠERŠNÍ STUDIE)

odpovědný řešitel kapitoly:
RNDr. Milan Fara, CSc.
EGÚ Praha Engineering, a.s.

Autoři studie:

RNDr. Milan Fara, CSc.
EGÚ Praha Engineering, a.s.

RNDr. Jiří Píša
Analytická laboratoř TESO

Schválil: Ing. Richard Habrych
ředitel společnosti a předseda představenstva
EGÚ Praha Engineering, a.s.

EGÚ: 9258/2006

listopad 2006

PROBLEMATIKA EMISÍ A MONITORINGU RTUTI

Objednatel:	TESO Praha, a.s. Jenečská 146/44 161 00 Praha 6 zastoupený: ředitelem Ing. V. Burešem číslo smlouvy objednatele: objednávka 108/E/426/06/00	
Zhotovitel:	EGÚ Praha Engineering, a.s. statutární orgán: pracovník odpov. za věci smluvní: odpovědný řešitel: číslo smlouvy řešitele:	Ing. Richard Habrych, ředitel a předseda představenstva Soňa Dudková tel. 267 193 323 e-mail: dudkova@egu-prg.cz RNDr. Milan Fara, CSc. tel.: 267 193 515 e-mail: fara@egu-prg.cz 9258/2006
autoři studie:	RNDr. Milan Fara, CSc. RNDr. Jiří Píša	EGÚ Praha Engineering, a.s. Analytická laboratoř TESO, Oldřichova 25, Praha 2 tel.: 224 936 917 e-mail: tesolab@mbox.vol.cz
asistence:	Hana Vokurková	EGÚ Praha Engineering, a.s.

Anotace

V současné době je ze všech těžkých kovů největší pozornost věnována rtuti, a to v globálním, celosvětovém měřítku. Proto i předkládaná studie, která byla zpracována v rámci projektu zabývajícím se monitoringem a hodnocením zdrojů znečišťování ovzduší v letech 2004 až 2006, má své těžiště v problematice rtuti. Téma je ale pojednáno z hlediska sledovaných těžkých kovů, jejich zdrojů i toxických vlastností, aby byly konfrontovány odlišné vlastnosti rtuti. Zvláště pak jsou pojednány analytické aspekty rtuti a možnosti jejího stanovení v emisích i v imisích, a to jak metodami diskontinuálními, tak i automatickými analyzátory pracujícími v sekvenčním režimu. Současný emisní i imisní monitoring rtuti si klade za úkol postihnout její speciaci a také nalézt proporcionalitu mezi přírodními a antropogenními emisemi rtuti. Důležitá jsou ustanovení právních předpisů a mezinárodních dohod, jež se k těžkým kovům a ke rtuti zvláště vztahují, neboť snižování zátěže životního prostředí rtutí má vysokou prioritu v zájmu lidského zdraví i udržení reprodukce složek životního prostředí.

Jak bylo zmíněno, studie byla postupně zpracovávána v průběhu tříletého projektu. To se pochopitelně odráží ve struktuře této závěrečné zprávy, která se snaží rešeršní poznatky soustředit, někdy ovšem za cenu opakování určitých partií v místech uvádějících jednotlivé kapitoly. Na druhou stranu ale jednotlivé kapitoly tvoří tematické celky, na něž bude možné navázat v dalších projektech.

OBSAH

	str.
1. Obecná charakteristika těžkých kovů	5
2. Zdroje emisí těžkých kovů	9
2.1 Přírodní zdroje emisí těžkých kovů	9
2.2 Antropogenní zdroje emisí těžkých kovů	11
3. Toxické vlastnosti těžkých kovů	15
3.1 Obecná toxicita	15
3.2 Toxické vlastnosti sledovaných těžkých kovů	17
4. Problematika emisí rtuti	24
4.1 Vlastnosti rtuti	24
4.1.1 Výskyt rtuti a její výroba	24
4.1.2 Vlastnosti rtuti vyplývající z elektronové struktury	25
4.1.3 Sloučeniny rtuti	26
4.1.4 Použití rtuti	32
4.1.5 Toxické vlastnosti rtuti	32
4.2 Emise rtuti	38
4.2.1 Přírodní zdroje emisí rtuti	38
4.2.2 Antropogenní zdroje emisí rtuti	42
4.2.3 Vstup rtuti do kategorií zdrojů znečišťování ovzduší	45
4.2.4 Obsah rtuti a těžkých kovů v palivu	49
4.2.5 Rtuť v emisích ze spalovacích procesů	50
4.2.6 Rtuť a tuhé znečišťující látky	51
4.2.7 Rtuť ve výrobcích	55
4.3 Emise rtuti a těžkých kovů v mezinárodních dohodách a v českém právním řádu	57
4.3.1 Úmluva OSN/EHK o dálkovém znečišťování ovzduší přesahujícím hranice států a její protokoly	57
4.3.2 Protokol o těžkých kovech a závazky z něho vyplývající	63
4.3.3 Plnění Protokolu o těžkých kovech v České republice	71
4.3.4 Těžké kovy v českém právním řádu	74
4.3.5 Návaznost Protokolu o těžkých kovech na jiné mezinárodní úmluvy a směrnice	84

4.4	Návrh revize Protokolu o těžkých kovech ve vztahu ke rtuti	98
4.4.1	Příprava revize Protokolu o těžkých kovech	98
4.4.2	Návrhy na revizi Protokolu o těžkých kovech	101
4.5	Metody stanovení rtuti v emisích a v imisích (*)	105
4.5.1	Úvod	105
4.5.2	Metody pro stanovení rtuti v emisích	105
4.5.3	Metody pro stanovení rtuti v imisích	107
4.5.4	Stanovení organických sloučenin rtuti v různých materiálech	108
4.5.5	Analytické koncovky a další metody použitelné i pro stanovení rtuti v emisích a imisích	109
4.5.6	Analyzátorová technika, kontinuální a kvazikontinuální monitorovací systémy	111
4.5.7	Použité zkratky	113
4.5.8	Odkazy	113
4.6	Automatizované monitorovací systémy pro sledování imisních a emisních koncentrací rtuti	119
4.6.1	Metody spektrální analýzy	121
4.6.2	Generování studených par rtuti a její prekoncentrace na amalgamátorech	122
4.6.3	Vybraná přístrojová technika pro automatizovaný monitoring rtuti	124
4.6.4	Korekce pozadí v AAS využívající Zeemanova jevu	165
4.6.5	Závěry	170
4.6.6	Literatura	171
4.7	Přehled právních předpisů EU vztahujících se k problematice rtuti a jejích sloučenin	172
5.	Závěry	178
6.	Literatura	179

(*) Autorem kapitoly 4.5 je **Dr. Jiří Píša**

1. OBECNÁ CHARAKTERISTIKA TĚŽKÝCH KOVŮ

Kovy můžeme velmi zjednodušeně definovat jako prvky schopné tvořit jednoatomové kationty. V periodické tabulce tvoří jakousi neurčitou hranici mezi kovy a nekovy prvky bor, křemík, arsen a telur, které označujeme jako polokovy. Prvky v periodické tabulce napravo od této hranice až k vzácným plynům jsou nekovy, kdežto nalevo od této hranice jsou kovy. Tuto hranici nemůžeme ovšem pokládat za jednoznačnou, což vyplývá i z podobnosti vlastností jednotlivých prvků. Podobnost vlastností můžeme dobře sledovat ve skupinách prvků podle periodického systému, tedy ve sloupcích jako např.

Cu	Zn	As
Ag	Cd	Sb
Au	Hg	Bi

Pro objasnění souvislostí mezi prvky, vyplývající z jejich elektronové struktury, jsou ovšem důležité i vztahy v příčných řadách, tedy např.

K Ca Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Ga As Se Br Kr.

Vztahy mezi kovy vyniknou, seřadíme-li je do dlouhých period. Pak můžeme podle elektronové konfigurace kovových atomů rozlišovat

- prvky skupiny *a*, u nichž atomům přebývá malý počet elektronů nad strukturu vzácného plynu (a proto mnoho elektronů chybí do počtu elektronové struktury nejbližšího těžšího vzácného plynu)
- prvky skupiny *b*, u nichž atomům velký počet elektronů přebývá nad elektronovou strukturu vzácného plynu (a jen málo chybí do elektronové struktury nejbližšího následujícího vzácného plynu).

K těmto kovům je třeba ještě přiřadit pět nejlehčích kovů z první a druhé krátké periody: lithium, berylium, sodík, hořčík a hliník. Z nich lithium a sodík patří podle příbuzenských vztahů zřetelně ke kovům alkalickým (K, Rb, Cs) ve skupině *1a*, berylium a hořčík mají blízký vztah nejen ke skupině *2a*, ale i ke skupině *2b* a hliník je příbuzný jak kovům ze skupiny *3a*, tak i *3b*.

Krystaly většiny kovů jsou tvořeny atomy, které jsou uspořádány v pravidelnou prostorovou mřížku, v níž jsou jednotlivé atomy v podstatě rovnocenné. Např. u mědi má každý atom dvanáct rovnocenných sousedních atomů. U některých kovů (a zejména tzv. polokovů) je ale mřížka stavěna z určitých útvarů, z nichž pak je krystalická struktura budována. Např. u arsenu je krystal stavěn z dvojvrstev, v nichž má každý atom tři rovnocenné sousedy, u teluru je krystal stavěn z řetězců, v nichž má každý atom dva rovnocenné sousedy.

Z hlediska chemické vazby převažuje u kovů vazba iontová (heteropolární) v anorganických sloučeninách, případně koordinační u sloučenin komplexních.

Zvláštní je tzv. vazba kovová, u níž dochází k odpoutání určitého počtu elektronů od atomu kovu, který se tak stane kationem a volné elektrony se pohybují mezi takto vzniklými kationty. Formálně lze takovou látku pokládat za iontovou sloučeninu, v níž funkci aniontů za-

stávají samotné elektrony. Volnou pohyblivostí elektronů se pak vysvětluje elektrická vodivost kovů.

Tzv. přechodnost kovů souvisí s obsazováním vnitřních elektronových sfér (vrstev) a projevuje se určitým vybočením z periodické soustavy tvorbou jiných kationtů, než odpovídá číslu skupiny. Tato vlastnost se nejsilněji projevuje u kovů na rozhraní mezi skupinami *a* a *b*, tedy u kovů tzv. triád (8*a* až 10*a*, tedy Fe, Co, Ni, dále Ru, Rh, Pd a konečně Os, Ir, Pt) a u kovů skupiny 1*b* (Cu, Ag, Au).

Ke kovům se řadí přibližně osmdesát prvků periodické soustavy, z nichž je přibližně třicet označováno jako kovy těžké. Název *těžké kovy* nutno pokládat za historicky vzniklý, který měl a dodnes může mít odlišné významy v chemii anorganické, organické a také analytické, kde dříve korespondoval s určitými postupy kvalitativní analýzy, zejména v případě tzv. sirovodíkového systému.

Pod názvem těžké kovy rozumíme dnes kovy nebo metaloidy, které jsou stabilní a mají měrnou hmotnost větší než 4,5 g/cm³. Tuto definici, spíše pro její jednoduchost a pragmatičnost než z pohledu chemie, převzaly i legislativní předpisy¹ nebo mezinárodní dohody². Z hlediska posuzování životního prostředí přiřazujeme do této skupiny (v níž jsou pak zahrnuty i kovy „lehčí“ jako např. hliník s hustotou $h = 2,7$, berylium s hustotou $h = 1,85$ nebo selen s hustotou práškové modifikace $h = 4,26$, amorfni modifikace $h = 4,28$ a červené krystalické modifikace $h = 4,46$) i sloučeniny těžkých kovů, především anorganického původu, kdežto organokovové sloučeniny zpravidla posuzujeme jako organické polutanty. Název těžké kovy tak pokrývá určitou skupinu látek, jejichž vlastnosti, zdroje a účinky na životní prostředí a lidský organismus jsou zpravidla posuzovány souběžně.

Pro skupinu těžkých kovů se také někdy používá název toxické kovy, což je ale vzhledem k jejich esencialitě v rostlinných i živočišných organismech zavádějící, neboť jako toxickou můžeme označit v podstatě jakoukoliv látku, je-li míra jejího působení (koncentrace, doba expozice, akumulace apod.) překročena směrem ke škodlivým účinkům.

Těžké kovy jsou někdy také zařazovány mezi tzv. stopové prvky, což je odraz jejich obsahu ve sledovaných biologických matricích. K tomu se váže i termín stopová analýza při obsahu analytu až po hranici řádu ppb včetně, případně ultrastopová analýza při obsahu analytu řádu ppb a méně.

Ekotoxikologické studie zahrnují pod pojmem těžké kovy především měď, zinek, kadmium, rtuť, olovo, chrom, nikl, mangan a železo a dále „polokovy“ arsen a selen. Sledovanost těchto prvků je různá podle zaměření studií, zda jde např. o studium esenciality a působení kovů v organismech, nebo jde o studie škodlivosti účinků, zejména ve spojení s překročením určité zátěžové hranice pro lidské zdraví nebo životní prostředí.

Mapováním tzv. kritických zátěží těžkými kovy se zabývají studie České geologické služby, která dlouhodobě sleduje obsahy těžkých kovů v půdách s cílem vyhodnotit depozice těžkých kovů a jejich další pohyb.

¹ Vyhláška Ministerstva životního prostředí č. 356/2002 Sb., §2, odst. o).

² Protokol o těžkých kovech k Úmluvě o dálkovém znečišťování ovzduší přesahujícím hranice států. OSN/EHK, 1998.

Organokovové sloučeniny vznikají jednak přírodními pochody (např. působením anaerobních bakterií), jednak jsou to umělé produkty s širokým využitím, zejména v zemědělství nebo v lékařství. Příklad uvádí následující tabulka.

Příklad použití některých organokovových sloučenin

organokovové sloučeniny	použití
organortuťnaté	
dimethylrtuť	ošetřování semen, fungicid
diethylrtuť	ošetřování semen
difenylrtuť	ošetřování semen, fungicid, slimicid, výroba buničiny a papíru, barviva
methoxyethylrtuť	ošetřování semen
RHgX	katalyzátor při výrobě urethanu a vinilacetátu
THIOMERSAL (ethyl Hg derivát)	antiseptikum
organoolovnaté	
tetraalkylolovo /-methyl, -ethyl - TAL (*)	přídavek k benzinovým směsím (o bodu varu 30 – 210 °C) k usnadnění hoření palivové směsi (po zážehu se snadno oxidují na oxidy Pb a v čele plamene vytvářejí peroxyradikály, které hoření usnadňují) alkylační činidlo pro výrobu organortuťnatých fungicidů, protihnilobných nátěrů k ošetřování dřeva, pesticidů, maziv, katalyzátoru
organoarseničné	herbicity, ošetřování bavlny při léčbě rakoviny
organocíníčitě	
tetraorganocíníčitě R ₄ Sn triorganocíníčitě R ₃ SnX diorganocíníčitě R ₂ SnX ₂ monorganocíníčitě RSnX ₃ R = butyl, fenyl, oktyl, methyl X = chlorid, fluorid, oxid, hydroxid, karboxylát, thiolát např. tributylcín (TBT) chlorid, trifenylcín (TPT) chlorid	PVC stabilizátory (odolnost vůči teplu, 5 - 20 g/kg PVC, zejména mono- a di-organocíníčitě sloučeniny) biocidy – fungicidy, akaricidy, protihnilobné nátěry, ošetřování dřeva, moluskocidy, slimacidy, průmyslové katalyzátory (PUF, silikon) <i>organocíníčitě sloučeniny se vyznačují:</i> – nízkou mobilitou (nízká tenze par 10 ⁻⁴ až 10 ⁻¹¹ mm Hg při 20 °C), – nízkou rozpustností ve vodě (5 – 50 mg/l), – vysokou afinitou k půdám a organickým sedimentům, – persistencí v zemědělských ekosystémech.
organokřemičité	
silikony (oligomerní siloxany) – alternativní střídání atomů Si a O	široké použití v technice a v lékařství
polydimethylsiloxany (PDMS)	kapalné – dielektrika, hydraulické a brzdové kapaliny, syntetická maziva, leštidla, barvy tuhé – lékařské nástroje, roury, uzávěry, kolátory, lamináty (odolné vůči biodegradaci, ale rozložitelné chemicky)

(*) označováno jak TAL – podle angl. tetraalkyllead

Obsah olova v pohonných hmotách je v České republice dán ustanovením vyhlášky Ministerstva průmyslu a obchodu č. 229/2004 Sb. ze dne 20. dubna 2004, kterou se stanoví požadavky na pohonné hmoty pro provoz vozidel na pozemních komunikacích a způsob sledování a monitorování jejich jakosti. Obsah olova v motorovém benzínu má mezní hodnotu 5,0 mg/l.

Jedním z nejdůležitějších procesů při vzniku organokovových sloučenin je proces methylace, tj. přeměna anorganických forem kovů na organokovové sloučeniny, které mají lipofilní charakter, což umožňuje jejich vstup do organismu a pohyb v něm. Methylace probíhá v anaerobních i aerobních podmínkách, v redukčním i oxidačním prostředí. Jako příklad lze uvést methylaci arsenu, která na dimethylarsin $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$ probíhá v redukčním prostředí, kdežto na trimethylarsin $(\text{CH}_3)_3\text{As}$ probíhá v oxidačním prostředí.

Některé kovy, např. rtuť, cín nebo olovo, snadno podléhají methylaci. Přenos methyly při environmentální biomethylaci lze schematicky znázornit:



přičemž reakční směr vpravo představuje proces methylace, biochemický transfer C-1, směr vlevo pak proces demethylace, především nesespecifické enzymatické reakce.

Nebezpečnost organokovových sloučenin pro lidský organismus spočívá především v jejich lipofilním charakteru, což umožňuje jejich průnik do organismu, transport v něm a bioakumulaci. Některé organokovové látky mohou ohrozit nebo blokovat působení důležitých organoenzymů.

2. ZDROJE EMISÍ TĚŽKÝCH KOVŮ

2.1 Přírodní zdroje emisí těžkých kovů

Těžké kovy jsou přirozenou součástí zemské kůry a nemohou být z životního prostředí odstraněny nebo degradovány, může být ovlivněn pouze jejich kvantitativní parametr ve sledovaných složkách životního prostředí

Odhadované obsahy některých kovů v zemské kůře a ve svrchní kontinentální vrstvě se podle údajů v literatuře³ v některých případech dosti liší, jak dokládá následující tabulka.

**Rozpětí odhadu obsahu kovů v zemské kůře
a ve svrchní kontinentální vrstvě**

kov	jednotka	rozpětí odhadu
arsen	ppm	2 – 61
kadmium	ppm	0,1 – 0,2
chrom	ppm	35 – 110
měď	ppm	25 – 63
nikl	ppm	20 – 89
olovo	ppm	12 – 20
zinek	ppm	70 – 94
rtuť	ppb	80 - 90

Do ovzduší vstupují těžké kovy jako plyny nebo vázané na tuhé částice, jejichž přírodními zdroji jsou velké vodní plochy (mořský aerosol), anorganická hmota z povrchu pevnin (částice půdy a zvětralých hornin), organická hmota z povrchu pevnin (částice biologického původu, produkty lesních požárů) nebo hmota vulkanického původu.

Hlavním zdrojem plynné formy těžkých kovů je proces suché destilace komponent zemské kůry, vulkanická činnost a methylační reakce. Přirozená půdní eroze a prašnost mohou spolu s meteorologickými podmínkami ovlivnit výskyt těžkých kovů v určitých lokalitách.

Za přírodní zdroje jsou pokládány i chemické reakce, jejichž produktem jsou plynné nebo tuhé látky s obsahem kovů a schopné setrvat v atmosféře, dále přírodní radioaktivita a vstup kosmických částic do atmosféry.

Výsledky pokusů systematicky kvantifikovat přírodní emise těžkých kovů se začaly objevovat v literatuře od konce sedmdesátých let^{4,5,6}, ovšem jen na úrovni odhadů a pro užší výběr kovů.

³ The Significance of Natural Sources of Metals in the Environment. Report of the Geological Survey of Canada, UN/ECE, CLRTAP, May 1995.

⁴ J. O. Nriagu: Global inventory of natural and antropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. Nature, **279**, 409-411 (1979).

⁵ J. M. Pacyna: Atmospheric trace elements from natural and antropogenic sources. Adv. Environ. Sci. Technol. **17**, 33-52 (1986).

⁶ J. O. Nriagu, J. M. Pacyna: Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils with trace metals. Nature, **333**, 134-139 (1988).

Tuhý aerosol, na který jsou těžké kovy vázány, je především přírodního původu – mořská sůl, prachové částice půdy a zvětralých hornin, částice biologického a vulkanického původu, částice z lesních požárů. Poměr objemu tuhého aerosolu původu přírodního k objemu aerosolu původu antropogenního je uváděn různě a některé literární údaje dokonce uvádějí poměry sobě právě opačné (9:1 versus 1:9).

Přírodní emise těžkých kovů v atmosféře jsou do značné míry vázány na působení fyzikálních sil, především sil způsobujících erozi svrchní vrstvy zemského povrchu (přitom ale nelze opomíjet emise kovů z mořského aerosolu). Stávají se tak součástí prašnosti, která je charakteristická větším průměrem částic, jimž se přisuzují vlastnosti hrubého aerosolu. Doba setrvání hrubého aerosolu v atmosféře je dána rovnováhou mezi sedimentací a turbulentním prouděním v přízemní vrstvě atmosféry.

Přirozeným procesem odstraňování částic a hrubého aerosolu z atmosféry je atmosférická depozice, která de facto zabráňuje hromadění částic v atmosféře. Atmosférická depozice je ovšem složitý proces, na němž se podílejí jednak vlivy meteorologické, jednak chemické reakce v atmosféře, než dojde k vlastní sedimentaci. Je to proces samočištění atmosféry, jimiž jsou odstraňovány četné látky, včetně těžkých kovů.

Atmosférická depozice, jakkoliv ji můžeme pokládat za přirozený proces, může být ovšem zátěží pro jiné složky životního prostředí, hydrosféru, pedosféru, kryosféru nebo biosféru. Z hlediska těžkých kovů (aniž bychom rozlišovali přírodní a antropogenní zdroje) platí, že jsou identifikovány a samozřejmě analyticky stanovovány jak v tzv. mokré atmosférické depozici (tj. v dešti, sněhu, kroupách), tak i v tzv. suché atmosférické depozici (tj. v plynech a pevných látkách). Pro účely modelování atmosférické depozice a dalších nástrojů používaných pro mapování např. kritické zátěže těžkými kovy jsou používány některé konstanty, které jsou např. uváděny jako depoziční rychlost. Podle studie ČHMÚ⁷ je např. depoziční rychlost olova a kadmia v následující tabulce.

Depoziční rychlosti aerosolových částic

kov	lesní oblasti	nezalesněné oblasti
olovo	0,25 cm/s	0,08 cm/s
kadmium	0,3 cm/s	0,1 cm/s

Osud těžkých kovů v atmosféře je poznamenán i tzv. kyselou atmosférickou depozicí. Pokud se týká přírodní emise anorganických kyselin, tak ta je především původu vulkanického, kdy jsou do ovzduší emitovány oxidy síry nebo chlorovodík. Dále pak fytoplankton v oceánech emituje značná množství dimethylsulfidu v plynné formě, který je v atmosféře oxidován na oxid siřičitý. Hlavním přírodním zdrojem kyseliny dusičné v plynné formě je oxidace přírodního oxidu dusného N₂O. Příspěvek kyselin vznikajících přírodní cestou spolu s obsahem kyseliny uhličitě vede ke snížení hodnoty pH ve srážkových vodách na hodnotu 5,0 až 5,6. Pokles hodnoty pH obecně způsobuje uvolňování kovů do prostředí, zvýšený příjem kovů rostlinami a vyluhování kovů do podzemních vod, neboť jen malý podíl těžkých kovů je ve formě málo rozpustných sulfidů, fosfátů nebo oxidů.

⁷ M. Dvořáková, J. Fiala, H. Livorová, R. Brněnský: Zdokonalení metod územního a časového hodnocení kvality ovzduší. Projekt č. 6.1: Informační zabezpečení ochrany ovzduší Státního programu péče o životní prostředí ČR. ČHMÚ, Praha 2000.

2.2 Antropogenní zdroje emisí těžkých kovů

Antropogenní emise těžkých kovů nabývají na významu od doby rozvoje průmyslu, souvisejícího se zavedením parního stroje a s přechodem manufakturní výroby na průmyslovou velkovýrobu, ve značné míře exploatující tuhá paliva. Experimenty založené na stanovení kovů v ledovcových vrstvách, v nichž se kovy ukládaly díky dálkovému přenosu emisí, toto časové rozlišení jednoznačně potvrzují.

Pořadí významnosti jednotlivých zdrojů kontaminace životního prostředí těžkými kovy se může lišit v různých zemích nebo oblastech, především podle stupně industrializace. Nejdůležitější zdroje kontaminace životního prostředí těžkými kovy podle některých autorů⁸ shrnuje následující tabulka.

Zdroje kontaminace životního prostředí těžkými kovy

kov	zdroje kontaminace
Pb	úpravny rud, hutě, rafinerie, chemický průmysl, akumulátory, pigmenty do barev, olovnaté sklo, přídavky do glazur, zemědělství (hnojiva, insekticidy), spalování fosilních paliv, doprava (v zemích, kde je povoleno užívání olovnatého benzínu)
As	spalování fosilních paliv, zpracování rud, aditiva do skla, zemědělství (hnojiva, insekticidy), léčiva pro veterinární medicínu, ochranné prostředky na dřevo, tabákový kouř
Cu	elektrotechnický materiál, povrchové úpravy kovů, slitiny (mosazi, bronzy), chemický průmysl, spalování fosilních paliv, zemědělství (fungicidy), měděné vodiče a plechy, technický a komunální odpad
Cd	spalování fosilních paliv, doprovodný kov v zinkových a olověných rudách, zemědělství (fosfátová hnojiva), pigmenty pro barvy a plasty, elektrické baterie a články, tabákový kouř
Hg	spalování fosilních paliv, zpracování rud, zemědělství (herbicidy, fungicidy), elektrotechnický průmysl, výroba chloru a alkálií (s použitím rtuťových elektrod), katalytické procesy, elektrické baterie a články, měřicí přístroje (teploměry, barometry), osvětlovací technika
Cr	spalování fosilních paliv, chemický průmysl, pigmenty do barev, ochranné prostředky na dřevo, zpracování kůže, galvanotechnika, výroba cementu, slitiny
Ni	spalování fosilních paliv, zpracování rud, hutě, rafinerie, slitiny, kosmetické přípravky (šampony, laky na vlasy), tabákový kouř
Se	zpracování rud, spalování fosilních paliv, povrchové úpravy kovů, polovodiče, komunální odpad
Zn	spalování fosilních paliv, povrchové úpravy kovů, pigmenty do barev a keramických glazur, slitiny (mosazi, bronzy), zemědělství, doprava (obroušení vozovek a pneumatik)

Snaha kvantifikovat emise znečišťujících látek vedla ke kategorizaci zdrojů podle složení polutantů. Pro případ emisí těžkých kovů byly podle Protokolu o těžkých kovech podrobně klasifikovány různé technologické procesy z hlediska emisí kovů a byly určeny následující hlavní zdroje:

⁸ Zdeněk Kafka, Jana Punčochářová: Chem. Listy 96, 611-617 (2002).

- výroba energie spalováním fosilních paliv
- primární výroba železa a oceli
- sekundární výroba železa a oceli
- primární výroba neželezných kovů
- sekundární výroba neželezných kovů
- výroba ferrosilitin
- chemický průmysl (výroba chloru a alkálií elektrolytickým procesem se rtuťovými elektrodami)
- výroba skla
- těžba uhlí a nerostů
- aglomerace rud
- spalování odpadů.

Uvedené kategorie lze dále dělit do podskupin podle konkrétních technologií. Zvláštní kategorie zůstávají výrobky s obsahem těžkých kovů, které samy o sobě nejsou zdroji emisí, pokud se nestanou odpadem.

Za nejmocnější zdroje emisí těžkých kovů jsou pokládány spalovací procesy, především pro výrobu elektrické energie a tepla spalováním fosilních paliv. Emise těžkých kovů u těchto zdrojů je určována řadou faktorů:

- matrice uhlí (minerály, obsah chloru, obsah síry, obsah alkalických kovů apod.),
- spalovací technologie (teplota spalování, oxidační podmínky, reakční mechanismy apod.)
- fyzikální vlastnosti popelovin (velikostní frakce popela, schopnost úletu aj.)
- doplňující technologie (např. odsíření, zejména mokřými technologiemi).

Při spalování odpadu je určující obsah chloru, s jehož vzrůstem (např. vlivem přítomného PVC) se výrazně zvyšují emise těžkých kovů.

Spalování topných olejů se vyznačuje emisemi submikronových částic s obsahem zejména niklu a vanadu, zatímco ostatní kovy jsou v emisích méně zastoupené.

Aglomerace rud a metalurgie jsou významnými zdroji emisí těžkých kovů, především prioritně a nejdéle sledovaných kovů olova, kadmia, rtuti a arsenu.

Mezi průmyslovými technologiemi je jedním z nejvýznamnějších zdrojů emisí rtuti výroba chloru a alkálií elektrolytickým procesem se rtuťovými elektrodami. U této technologie lze jen s velkými náklady zavést účinná opatření pro omezení emisí, a proto se předpokládá její nahrazení technologií, kde rtuť není přítomna. Takovou technologií je buď technologie diafragmová, u níž je roztok solanky (anolyt) oddělen od roztoku louhu (katolytu) diafragmou zhotovenou zpravidla z asbestu, nebo technologie membránová s ionexovými membránami, která byla vyvinuta v Japonsku počátkem sedmdesátých let minulého století a v současné době se jeví jako jediný perspektivní způsob pro výrobu chloru a alkálií. Hlavní charakteristiky výše zmíněných metod výroby chloru a alkálií shrnuje následující tabulka.

Hlavní charakteristiky procesů výroby chloru a alkálií
(podle dokumentu BREF/výroba chloru a louhu, EuroChlor, 2000)

ukazatel	rtuťový proces	diafragmový proces	membránový proces
kvalita louhu	vysoká, < 30 ppm NaCl 5-150 µg Hg/l (před úpravou je úroveň Hg mezi 2,5-25 mg Hg/l)	1,0-1,5 hmot. % NaCl (před úpravou je obsah NaCl cca 18 %) 0,1 % NaClO ₃ Není vhodný pro některé aplikace	vysoká, <50ppm NaCl
koncentrace louhu	50 %	12 %, pro některé aplikace je požadována koncentrace 50 %	33 %, pro některé aplikace je požadována koncentrace 50 %
kvalita chloru	obsahuje kyslík (< 0,1 %) a vodík	obsah kyslíku mezi 1,5-2,5 %	obsah kyslíku mezi 0,5 až 2 % v závislosti na tom, zda je použit okyselený elektrolyt
solanka jako vstupní surovina	někdy je požadováno čištění v závislosti na čistotě soli a použité solanky	někdy je požadováno čištění v závislosti na čistotě soli a použité solanky	požadována vysoká čistota solanky, protože nečistoty ovlivňují výkon membrány
variabilita elektrického zatížení	dobrá, možné snížení až na 30 % plného výkonu pro některé elektrolyzéry; velmi důležité pro některé evropské země	dovoluje pouze malé kolísání elektrického zatížení a průtoku solanky, aby se udržel výkon	variabilita el. zatížení ovlivňuje kvalitu produktu a účinnost při nižších zatíženích méně než u rtuťového elektrolyzéry (40-60 % v závislosti na projektovaném zatížení)

Na základě podrobných analýz emisí a imisí lze v určitých případech z poměrného zastoupení některých kovů identifikovat emisní zdroj, zejména u spalovacích procesů^{9,10} (např. poměry Mn:V, Mn:Sn nebo Mn:Ni). Obecně je ale u dálkového přenosu emisí těžkých kovů obtížné rozlišit, zda jejich původcem je antropogenní nebo přírodní zdroj; v některých případech se ale může rozlišení úspěšně opírat o morfologický rozbor, kdy např. tuhé částice pocházející ze spalovacích zdrojů mají zpravidla kulovitý tvar.

Zjišťované depozice těžkých kovů nebo jejich nabohacení v půdách či ve vodách mohou mít původ i v regionální geochemické variabilitě a míru zvýšení jejich obsahu způsobené antropogenními zdroji lze jen těžko odhadnout. Relace mezi přírodními a antropogenními emisemi těžkých kovů jsou v kvantitativních globálních poměrech vyjadřovány různě, vesměs se ale spektrum kovů zužuje na kovy uvedené v následující tabulce.

Příklad rozpětí relací přírodních a antropogenních emisí těžkých kovů do ovzduší^{11,12}

kov	emise [x 10 ³ t/rok]	
	přírodní	antropogenní
Ag	0,06	
As	12 – 28	19 – 78
Cd	0,29 – 1,3	5,5 – 6,6
Co	6,1 – 7	5
Cr	44 – 58	30 – 84

⁹ K. A. Rahn, D. H. Lowenthal: Elemental tracers of distant regional pollution aerosols. Science, **223**, 132-139 (1984).

¹⁰ L. Husain: Chemical elements as tracers of pollutants to rural area. Adv. Environ. Sci. Technol. **17**, 295-317 (1986).

¹¹ J. O. Nriagu: Natural versus anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. Ve sborníku Control and Fate of Atmospheric Trace Metals (ed. J. M. Pacyna, B. Ottar), NATO ASI Series, Vol. 368, Kluwer Academic Publishers, 1989.

¹² V. Rusek, T. Bajert, J. Libotovská: Chem. listy **85**, 1078-1089 (1991).

kov	emise [$\times 10^3$ t/rok]	
	přírodní	antropogenní
Cu	19 – 28	35 – 260
Hg	0,04 – 2,5	3,6 – 11
Mn	317 – 610	38 – 320
Mo	1 – 3	3,2 – 51
Ni	28 – 30	56 – 98
Pb	4 – 12	332 – 400
Sb	2,4	3,5
Se	9,3	3,8 v tuhém aerosolu 6,3 spolu s těkavými formami
Sn		6,2
V	28 – 65	86 – 210
Zn	36 – 45	132 – 840

Jak uvádí tabulka, zajímavá je podle citované literatury situace u manganu, u něhož odhad přírodních emisí převyšuje emise antropogenní. Někteří autoři rovněž pokládají za souměřitelné emise přírodní a antropogenní u rtuti, a to z důvodu těžko kvantifikovatelných zdrojů vulkanických a z mořského aerosolu. Literární odkazy jsou ale z doby, kdy se přírodní a antropogenní emise těžkých kovů studovaly paralelně a obě metodiky měly přibližně stejné zdroje nejistot. V současné době jsou antropogenní emise vyhodnocovány na základě mezinárodně dohodnutých metodik a údajů poskytovaných národními institucemi pověřenými sběrem a vyhodnocováním dat. Postupně se také zlepšuje odhad nejistot dat, k čemuž přispívají metodické postupy mezinárodních dohod. Pro těžké kovy je to především Úmluva o dálkovém znečištění ovzduší přesahujícím hranice států a k ní se vážící Protokol o těžkých kovech, v němž je i závazek předávat výkonnému orgánu Úmluvy údaje o národních emisích ve stanovených formátech.

3. TOXICKÉ VLASTNOSTI TĚŽKÝCH KOVŮ

3.1 Obecná toxicita

Těžké kovy jsou obecně pokládány a někdy i označovány jako toxické, ač je toto označení velmi zavádějící. Vesměs jde o kovy esenciální povahy, tedy součást organismů, a jen ojediněle nacházíme výjimku z esenciality, jako např. u olova, alespoň podle dosavadních znalostí.

Projevy intoxikace těžkými kovy jsou velmi různé a v některých případech i dlouhodobě latentní nebo zaměnitelné s jinými diagnózami. Jde především o zažívací potíže, různé dermatitidy, změny krevního obrazu, poškození mozku, jater, ledvin nebo plodu, ale i o projevy onkologických procesů.

Primární působení těžkých kovů na organismus jde cestou prostupu buněčnou stěnou a vazbou nebo sorpcí na vnitrobuněčné struktury. Přitom může dojít k poškození buněčné stěny, což může ovlivnit řadu biochemických procesů. Současně může dojít k narušení nebo zastavení některých enzymatických reakcí.

Toxický účinek kovu na celulární úrovni je podmíněn chemickou formou kovu, resp. jeho iontu. Svoji roli tu hraje i velikost atakujícího iontu. Některé ionty, např. mědi, kadmia, rtuti nebo olova, blokují prostupnost buněčných stěn pro živiny nebo vytvářejí molekuly tvarově podobné s molekulou látky potřebné pro výživu nebo funkci buňky, což se někdy označuje jako molekulární mimikry.

Jak vyplývá ze základních vlastností kovů, je jejich společnou vlastností tvorba elektrofilních kationtů. Jako takové projevují silnou afinitu k síře, a proto atakují např. thiolové –SH skupiny v enzymech. Podobně se snadno váží na karboxylovou skupinu –COOH nebo aminoskupinu –NH₂, které jsou důležité v hierarchii látek nesoucích genetické informace. Rovněž afinita k fosfátové skupině způsobuje srážení fosfátových biosloučenin v organismu nebo alespoň katalyzuje jejich rozklad.

Již zmíněná bioakumulace kovů je zvláště nebezpečná v kostech, kde dochází k dlouhodobé retenci zejména olova nebo kadmia.

Vedle toxického působení anorganických forem kovů, kationtů, je ale zpravidla mnohem intenzivnější působení látek organokovových, které se navenek projevuje výraznějšími kvalitativními znaky. Organokovové sloučeniny patří mezi nejvíce toxické látky, což je způsobeno jejich lipofilním charakterem, který jim umožňuje snadno a rychle procházet beze změn buněčnými membránami. Dealkylační proces jejich přeměny na látky anorganické, k nimž v některých orgánech dochází (např. v ledvinách, což umožňuje jejich vyplavení z organismu), je ale velmi pomalý a s malou výtěžností.

Toxicita kovů je ovlivňována různými faktory, které lze v zásadě rozlišovat na faktory fyzikálně chemické a faktory fyziologické, k nimž se dále pojí obecné faktory synergické, které mohou mít efekt aditivní nebo antagonistický, ale také mohou zůstat bez interakce.

K těžším otravám těžkými kovy dochází prakticky pracovními riziky, tedy jako otravami profesními. Jde zejména o poškození plic (plicní fibrózy), vznik dermatitid (např. působením

iontů chromu nebo niklu) nebo o zažívací potíže. Přestup kovu do organismu *per os* je urychlen kyselým prostředím v žaludku.

Jedním z nejzávažnějších působení těžkých kovů je jejich karcinogenita. Na ní je někdy dokonce vázáno přiřazení kovu mezi kovy těžké. Kationty kovů ale zpravidla karcinogenní procesy nevyvolávají, působí jako promotory nebo karcinogeny v součinnosti s organickými látkami, jejichž karcinogenní vlastnosti tak posilují. Karcinogenita je často doprovázena i účinky mutagenními (kadmium, olovo, selen, arsen, chrom, nikl) nebo embryotoxickými (rtuť ve formě methylrtuti, olovo).

V klasifikaci karcinogenních účinků je uváděna riziková stupnice:

karcinogenní pro člověka:	As, Cr ^(VI) , Ni
pravděpodobně karcinogenní pro člověka:	Cd
potenciálně karcinogenní pro člověka:	Pb

Toxické, zejména karcinogenní a mutagenní účinky kovů mohou být významně posíleny přítomností jiných látek, např. polycyklických aromatických uhlovodíků (PAH). Ty jsou podobně jako kovy vázány na tuhé částice emitované ze spalovacích procesů. Tak např. synergický efekt PAH a oxidů železitého a arsenitého zvyšuje riziko tvorby tumorů v dýchacím ústrojí. Naproti tomu selen působí proti karcinogennímu účinku PAH, v případě benzo-a-pyrenu snižuje jeho účinky mutagenní¹³.

Odolnost organismu proti toxickým účinkům kovů při jejich proniknutí do buněčných struktur souvisí zejména se schopností bílkovinných látek vypořádat se s atakem kovu. Významnou roli zde hrají metalothioneiny, které patří do skupiny metaloproteinů¹⁴. Metalothioneiny jsou nízkomolekulární proteiny s obsahem kovů (Cu, Zn), které odpovídají za homeostatickou regulaci intracelulárních kovů, tzn. regulují dostupnost kovů pro funkce, které na přítomnosti kovů závisí. Předpokládá se, že metalothioneiny regulují tok některých esenciálních iontů buňkou a podílejí se jako donor/akceptory kovu na biosyntéze a degradaci odpovídajících metaloenzymů a metaloproteinů. Kovy vázané v metalothioneinech mají tendenci k bioakumulaci v buňkách vnitřních orgánů.

Rezistence buněk vůči průniku kovů je odvislá jednak od prostupnosti buněčné stěny pro konkrétní kov (ion) a jednak od intracelulárních reakčních mechanismů, jimiž může být kov vytěsněn a případně převeden na jinou formu (iontovou, molekulární) nebo intracelulárně sekvestrován. Tyto mechanismy se ovšem liší u různých organismů.

Bioakumulace kovu v organismu, resp. v jeho konkrétních orgánech, je ale také přirozeným mechanismem regulujícím nezbytnou koncentraci prvku pro organismus. Pro hodnocení bioakumulace se používají biokoncentrační a bioakumulační faktory, podle nichž se dají hodnotit stavy deficiencie kovu a jeho toxicity. Rozsah bioakumulace závisí na biodostupnosti kovu, na druhu organismu, na expoziční koncentraci a na vlastnostech prostředí, v němž k bioakumulaci dochází. Bioakumulace kovů se projevuje jak ve vodních, tak i v terestrických

¹³ Vedle selenu působí proti karcinogennímu efektu PAH řada přírodních látek, např. rostlinné flavonoidy, rostlinné fenoly, antioxidanty, retinoidy (vitamin A), česnekový olej, čínské byliny aj.

¹⁴ Metaloproteiny jsou konjugované bílkoviny, k nimž dále patří fosfoproteiny, lipoproteiny, nukleoproteiny, glykoproteiny a chromoproteiny.

potravních řetězcích a k hodnocení potenciálu přenosu kovu z kořisti na predátora se používá koeficient trofického přenosu

Akumulovaná toxická látka podléhá v prostředí nebo v organismu degradačním procesům. Rychlost degradace je různá, např. poločas života dimethylrtuti v biologických strukturách je řádově stovky dnů, v oceánických sedimentech ale řádově stovky let.

3.2 Toxické vlastnosti sledovaných těžkých kovů

Dále jsou uvedeny toxické vlastnosti těžkých kovů olova, kadmia, arsenu, mědi, chromu, niklu, selenu a zinku, tedy kovů, jejichž emise jsou sledovány a jsou i předmětem reportingu v rámci mezinárodních úmluv. K těmto kovům se řadí i rtuť, jejíž toxické vlastnosti jsou popsány v kapitole 4, která se problematikou rtuti zabývá podrobněji.

Olovo

U olova nebyl dosud zjištěn žádný esenciální význam. V lidském organismu se chová jako antagonist vápníku, neboť až 90 % olova přijatého organismem se kumuluje v kostech, kde negativně ovlivňuje syntézu hemoglobinu. Intoxikace se projevuje anemickými stavy. V případě, že má organismus nedostatek vápníku, např. v době těhotenství, může se olovo akumulované v kostech mobilizovat, vstupovat do krevního řečiště a tak toxicky působit na další orgány, např. na játra, ledviny a reprodukční systém. Olovo působí toxicky též na nervový systém, zejména u dětí, u nichž může být příčinou mentální retardace.

Olovnaté ionty jsou karcinogenní. Mohou prostupovat placentou a tak poškozovat nervový systém plodu nebo dokonce způsobit potrat.

Pro lidský organismus je nejvíce rizikový vstup olova *per os*, protože vede k zadržení až 60 % přijatého množství. Naproti tomu cestou inhalace je zadrženo přibližně jen 30 % přijatého množství.

Do trofických řetězců se olovo dostává především z půdy absorpcí organismy, a to obtížněji než např. kadmium. Některé typy rostlin jsou ale přístupné příjmu značného množství olova, aniž by byl poškozen jejich vývoj. V potravním řetězci je olovo zvláště toxické pro divoká zvířata.

Olovo vykazuje ze všech kovů nejnižší toxické vlastnosti vůči dafniím (drobným korýšům), které jsou považovány za hlavní testovací organismy v monitoringu životního prostředí.

Kadmium

Podobně jako olovo, ani kadmium není přiřazováno k esenciálním prvkům a na biotiku působí toxicky. Kadmium má podobný atomový poloměr jako zinek a tak ho může nahrazovat v biochemických strukturách, např. v enzymech, čímž dochází k jejich inaktivaci.

Intoxikace se projevuje zvýšením krevního tlaku, poškozením ledvin a reprodukčních orgánů a destrukcí červených krvinek. Kadmium má rovněž účinky karcinogenní (může vyvolat např.

rakovinu plic, což je vzhledem k poměrně vysokému obsahu kadmia v cigaretovém kouři zvláště kritické pro kuřáky). Průnik kademnatých iontů do struktury kostí může vést při vyšší akumulaci kadmia až ke zborcení kostního skeletu.

Do půdy se kadmium dostává především s hnojivy a některé pěstované rostliny mají schopnost akumulovat kadmium ve svých pletivech (např. sója, pšenice, některé druhy zeleniny, ale také tabák). Kadmium akumulují také některé vyšší houby (podobně jako jiné kovy), především houby hřibovité.

Z půd se kadmium snadno vymývá do vodního prostředí, kde projevuje vysoké toxické účinky vůči vodní biotice. Kadmium akumulují někteří mořští živočichové, zejména mušle, ústřice a krabi, méně ale ryby.

V organismu působí antagonisticky na kadmium zinek a selen, čímž se toxické účinky kadmia snižují.

Arsen

Arsen se v životním prostředí vyskytuje v ovzduší, v půdě i ve vodách. V pitné vodě je přítomen ve formě rozpustných anorganických sloučenin. Používání pesticidů je příčinou výskytu arsenu v kulturních rostlinách nebo ve vínu.

Sloučeniny arsenu jsou vysoce toxické a mají schopnost vysoké kumulace v organismech. Ukládají se v játrech a v ledvinách a charakteristická je jejich akumulace ve vlasech, nehtech a v kůži. Mohou prostoupit bariéru placenty a způsobovat tak teratogenní poškození plodu. Zasahují rovněž nervový systém.

Otravu arsenem lze identifikovat i senzoričky, neboť je spojená s nadměrným rohovatěním kůže a její charakteristickou šedozelenou pigmentací. Při otravě se objevují bílé proužky na nehtech a z dechu je cítit česnekový zápach.

Z forem arsenu jsou více toxické rozpustné anorganické sloučeniny než sloučeniny organické a trojmocný arsen je nebezpečnější než arsen pětímocný.

Podobně jako je tomu i u jiných kovů, arsen v trojmocné formě reaguje s triolovými skupinami enzymů, což způsobuje narušení metabolismu tuků a cukrů a následně zablokování tvorby metabolické energie.

Arsen působí rovněž jako protoplazmatický jed, protože může pronikat buněčnými membránami do protoplazmatického prostoru a tak těžce postihovat živou hmotu. Arsen působí také jako jed kapilární, neboť způsobuje propustnost stěn krevních kapilár.

Otravy arsenem se projevují bolestmi hlavy, závratěmi, někdy bouřlivými zažívacími potíže, které mohou vyústit v selhání krevního oběhu a způsobit smrt. Chronické otravy způsobují záněty kůže, trvalé zažívací potíže, plastickou anémii a poškození nervového systému s projevy mravenčení v končetinách. Nejvážnějšími důsledky otrav arsenem je rakovina kůže a plic a účinky mutagenní a teratogenní.

Ve vyšších koncentracích je arsen toxický i pro rostliny. Na polích ošetřovaných opakovaně pesticidy s obsahem arsenu se arsen váže do půdy a způsobuje snížení úrodnosti kulturních rostlin, např. u ječmene nebo vojtěšky. Na arsen rovněž citlivě reagují stromy. Na zvířata má škodlivé účinky zejména trojmocný arsen a byl prokázán i jeho škodlivý účinek na včely.

Nedávná studie amerického ministerstva zemědělství uvádí¹⁵, že průměrný obsah arsenu v kuřatech je třikrát až čtyřikrát vyšší než u jiné drůbeže. Je tomu zřejmě proto, že je organicky vázaný arsen přítomen ve zkrmovaném aditivu Roxarsonu, kterým se stimuluje růst a odolnost vůči chorobám. Americký úřad *Food Safety and Inspection Service National Residue* sledoval výskyt arsenu v játrech kuřat, krůt, prasat a skotu v letech 1994 – 2000. Celkový obsah arsenu – v anorganické i organické formě – byl nejvyšší u kuřat a dosahoval až 0,38 µg/ks. Při průměrné konzumaci kuřat v některých státech tak mohou lidé přijímat až 1,38 – 5,24 µg arsenu denně, což sice nepřekračuje limit doporučený Mezinárodní zdravotnickou organizací WHO 2µg na kilogram tělesné hmotnosti za den, přesto tvoří takové množství podstatný podíl přípustného denního příjmu arsenu. Problém je v tom, že organicky vázaný arsen, který je zkrmován kuřaty, je transformován na anorganickou formu, která tak přechází do potravního řetězce.

Některé příznaky otravy arsenem, které byly v minulosti zaznamenávány, jsou dnes vysvětlovány obsahem sloučenin arsenu v tapetách. Prokázala to analýza tapet z 18. a 19. století¹⁶, v nichž jako zelená barva byla používána švédská zeleň¹⁷ (arsenitan měďnatý) nebo zeleň svinibrodská (octoarsenitan měďnatý¹⁸), zvaná též zeleň anglická, vídeňská nebo císařská. Do roku 1863 bylo v Anglii vyrobeno odhadem 500 až 700 tun švédské zeleně a použito především pro výrobu dekoračních textilií. Konec výroby barev s obsahem arsenu (a používání sloučenin jiných kovů jako pigmentů) přinesl teprve objev anilinových barev Williamem Perkinem v r. 1850.

Podezření na otravu arsenem uvolňovaným z tapet zřejmě poprvé vyslovil německý chemik Gmelin v r. 1839, když si všiml „myšlho“ zápachu ve vlhkých místnostech opatřených tapetami se švédskou zelení a domníval se, že jde o kakodylovodík (dimethylarsin, $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$). Koncem 19. století tento zápach izoloval italský chemik Gosio a připsal mu „česnekový“ zápach. Domníval se, že houby, které se na tapetách vyskytovaly, převedly anorganicky vázaný arsen do plynné formy. Teprve v roce 1930 Frederic Challenger identifikoval Gosiův plyn jako vysoce toxický trimethylarsin. Působení tohoto plynu se přičítá řada úmrtí, zejména malých dětí, jejichž ložnice byly opatřeny tapetami se švédskou zelení.

Ve Velké Británii byly provedeny analýzy vzorků tapet z kolekce firmy Morris & Co., která byla renomovaným závodem produkujícím od roku 1864 krásné ručně tištěné tapety. Zakladatel závodu William Morris (1834 – 1896) byl vyznavačem umění a ruční práce, a tak odmítal používat jiné barvy než přírodní pigmenty. Dokonce se vyjádřil, že syntetické barvy, jakkoliv jsou pýchou novodobé chemie, těžce poškozují barvířské umění a odsuzují ho k zániku. Analýzy tapet v některých britských muzeích, např. Victoria and Albert Museum, potvrdily používání barev s obsahem arsenu a kromě toho bylo i potvrzeno, že např. švédská zeleň byla používána i k barvení látek nebo při kolorování obrázků, které byly tištěny černobíle (např. v módních katalogích).

¹⁵ Environment, 46, 1/2003; cit. <http://www.agronavigator.cz/service.asp?act=print&val=23161>.

¹⁶ Andy Meharg: Killer wallpaper. Spectroscopy Europe, 16, No 5, October/November 2004.

¹⁷ Zvaná též Scheelova zeleň podle jejího objevitele švédského chemika Karl Scheeleho, mimochodem objevitele kyslíku nezávisle na Josephu Priestlym. Zeleň připravil v r. 1778.

¹⁸ $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot 3(\text{AsO}_2)_2\text{Cu}$, smaragdově zelený prášek nerozpustný ve vodě.

Otravy arsenem vstoupily do historie soudní chemie v řadě kriminálních kauz. Bylo to především díky arseniku, oxidu arsenitému, což je látka ve vodě sice málo rozpustná, ale jinak bez chuti a přitom mimořádně jedovatá. Tyto vlastnosti byly oceňovány nejen ve středověku, ale ještě dlouho v novověku, než se prosadila tzv. Marshova zkouška¹⁹, kterou bylo možno s dostatečnou citlivostí pro forenzní účely detekovat přítomnost arsenu. Ještě koncem 18. století doznala pochybné popularity tinktura *Aqua Tofana* pojmenovaná podle Siciliánky Tofy a obsahující zřejmě některou z kyselin arsenu s přídavkem trávy *Herba Cymbalariae*, která dávkovaná po kapkách způsobovala bezbolestná úmrtí, jako např. v případě papeže Klimenta XIV. Nejznámější kauzou otravy arsenem je ale zřejmě případ Napoleona Bonaparte v jeho vyhnanství na ostrově Sv. Heleny. Arsen se totiž našel v pramíncích jeho vlasů, které v té době byly obvyklým dárkem přátelům nebo příbuzným, podobně jako později fotografické kabinetky. Jsou-li výsledky nedávného bádání správně interpretovány, pak k otravě Napoleona arsenem nedošlo úmyslně, ale proto, že se ve vlhkém prostředí uvolňoval arsen z tapet anglické provenience, jimiž bylo obydlí Napoleona opatřeno. Jiná interpretace rozložení arsenu v Napoleonových vlasech, jež odpovídá časovým intervalům, je dávana do souvislosti s termíny návštěv anglické zásobovací lodí. Netřeba komentovat, jak která verze odráží národnostní cítění francouzských či anglických interpretů.

Měď

Měď patří k esenciálním prvkům, podobně jako zinek. Je součástí některých metaloenzymů, např. tyrosinasy, a její přítomnost je nutná pro funkci jiných, zejména oxidativních enzymů. Důležitá je rovněž pro bezchybný metabolismus železa v lidském těle a její nedostatek může být příčinou zhoršené syntézy hemoglobinu a následně anemických stavů. Absorpci mědi v organismu snižuje přítomnost zinku a kadmia.

Vyšší koncentrace mědi v organismu mohou ale vést k vážným zdravotním potížím. Měď patří k akumulacním xenobiotikům a hromadí se především v játrech a v kostní dřeni. Rozpustné soli mědi mohou způsobit kromě anemie i poškození jater a ledvin nebo zažívací potíže spojené s krvácením do zažívacího traktu.

Chronická akumulace mědi v játrech, v ledvinách, v mozku a v oční rohovce, což je spojeno s vážnými zdravotními problémy, je nazývána Wilsonova nemoc. Při ní dochází k poškození cílových orgánů a k oslabení jejich funkce.

U dětí mladších tří let vyvolává měď poškození nervového systému s následnou duševní a fyzickou retardací, která může vést až ke smrti. Toto onemocnění se nazývá Mankesova choroba.

Pro zvířata je měď méně toxická a mírně toxická je i pro rostliny a řasy. Zato větší toxicitu projevuje u nižších organismů jako jsou plísně, bakterie nebo nižší houby. Proto se v zemědělství používá tradičně modrá skalice, síran měďnatý, někdy i s vápnem jako fungicidní prostředek, např. k ošetření vinné révy.

¹⁹ James Marsh, 1790 – 1846, anglický lékař. V r. 1836 se neúspěšně pokusil prokázat u soudu otravu arsenem kvalitativním důkazem přítomnosti siřníku arsenitého. Triumfu pak dosáhl v r. 1840, když byla soudem uznána jako důkaz otravy arsenem (v ovocném koláči) jeho zkouška spočívající na vývinu arsenovodíku a jeho vedením zahřátou skleněnou trubicí, na níž se arsen usazuje v podobě zrcátka.

Chrom

Chrom je ve stopových koncentracích významným esenciálním prvkem, a to ve formě trojmocného kationu, zatímco šestimocný chrom je klasifikován jako silně toxická látka. Sloučeniny šestimocného chromu jsou významné karcinogeny, které vedou k rakovině plic a některé mají i mutagenní účinky, poškozují játra a ledviny a způsobují vnitřní krvácení. Mohou být rovněž příčinou i alergických reakcí projevujících se závažnými dermatitidy.

Šestimocný chrom působí jako závažný kontaminant všech složek životního prostředí. Šestimocný chrom, na rozdíl od trojmocného, je v životním prostředí velmi mobilní, zejména v půdních vodách. Některé organické látky mohou redukovat šestimocný chrom na trojmocný a tím působit detoxikačně.

Šestimocný chrom je pro většinu rostlin značně toxický a při jeho vyšším obsahu v půdě klesá její úrodnost. V rostlinách se chrom akumuluje v kořenovém systému, což brání jeho přechodu do potravního řetězce. Je pravděpodobné, že rostliny vstřebávají chrom především v chelátové formě a méně jako rozpuštěné anorganické sloučeniny v půdním prostředí.

Z potravin obsahují zvýšené množství chromu např. některé druhy koření, nerafinovaný cukr a maso. Menší množství chromu bylo zjištěno v rybách, v ovoci a v rostlinných olejích. Chromu se přičítá příznivé působení při redukčních dietách, a proto je nabízen ve vhodné formě v různých preparátech.

Nikl

Toxické účinky niklu na lidský organismus se projevují především působením některých anorganických sloučenin, jako např. v chloridech, dusičnanech, fosforečnanech nebo síranech. Nikl obsažený v prachu z některých výrob (zpracování niklových nebo poniklovaných součástí) může vyvolat rakovinu plic nebo rakovinu nosní a krční sliznice. Mutagenita niklu nebyla plně prokázána.

Kontakt se sloučeninami niklu může vyvolat závažné dermatitidy, které mohou přecházet až do formy chronických ekzémů. Chronické otravy niklem mají za následek poškození srdečního svalů, ledvin a centrálního nervového systému. Ženy jsou k toxickým účinkům niklu vnímavější než muži. Vstup niklu do organismu podporuje kouření, podobně jako v případě kadmia. Uvažován je i vstup přes poniklované kloubní protézy.

Nikl jako kontaminant se vyskytuje ve všech složkách životního prostředí. Ve vodním prostředí je nikl více kumulován vodními řasami a bezobratlími než rybami. Sladkovodní organismy jsou na nikl zpravidla více citlivé než organismy mořské. V akvatických trofických řetězcích ale může docházet k akumulaci niklu.

Znečištění půd niklem může být oproti vodám významnější s výrazným negativním dopadem na související fytoocenózu, což se projevuje v okolí hutí nebo rafinérií. Ke znečištění životního prostředí niklem dochází i při spalování topných olejů, neboť nikl spolu s vanadem je v nich (na rozdíl od jiných kovů) obsažen. Při spalování topných olejů dochází k tvorbě tuhých částic o velikosti < 1 μm, které jsou respirabilní a tudíž pronikají až do terminálních bronchů, případně až do průdušinek.

Selen

Selen patří mezi esenciální prvky pro velkou část biotiky. V lidském organismu je součástí metaloenzymů, působí jako antioxidant a svojí přítomností snižuje toxické účinky kadmia, rtuti, methylrtuti, thalia a stříbra tím, že ovlivňuje jejich metabolismus.

Selen je obsažen zejména v sedimentárních typech hornin, a proto se do životního prostředí dostává přírodní cestou eroze půd a do biotiky pak za podpory mikrobiální degradace. Antropogenními zdroji selenu je spalování fosilních paliv, zpracování rud, příprava polovodičů a také komunální odpad.

Do lidského organismu vstupuje selen prostřednictvím trofických řetězců jednak z obilných produktů, jednak z výrobků masných a mléčných. V lidském organismu působí vyšší dávky selenu toxicky, ale přímé otravy selenem nejsou běžné. Otravy selenem se projevují různými kožními onemocněními, poškozením nehtů a zubů, vypadáváním vlasů a zasažením nervového systému.

Závažnější jsou otravy zvířat, zejména skotu. K otravám dochází většinou na pastvinách s podložím obsahujícím zvýšené koncentrace selenu (zejména v oblastech sedimentárních hornin), kde rostliny poměrně snadno akumulují selen ve svých letivech až do úrovně překračují toxicitu pro pasoucí se skot. Zvířata pak trpí cirhózou jater, malformacemi kopyt, vypadáváním srsti, úbytkem váhy, ztrátou orientace v prostoru (chůze v kruzích) a mladí jedinci mohou oslepnout.

Formou selenu, která je biologicky přístupná jak pro rostliny, tak i pro zvířata jsou selenany SeO_4^{2-} , které se v přírodě běžně tvoří v alkalickém prostředí a za oxidačních podmínek. Anaerobní bakterie dokáží selenany redukovat na methylderiváty selenu, které jsou těkavé a mohou přecházet do atmosféry.

V osmdesátých letech minulého století byl selen pokládán za mimořádně toxický prvek, což bylo způsobeno tím, že jeho hranice esenciality a toxicity pro lidský organismus se překrývají. Pozdější studie podpořily význam selenu jako prvku esenciálního a v posledních letech se stal selen jednou z komponent různých vitaminových a minerálních podpůrných prostředků.

Zinek

Zinek patří mezi důležité esenciální prvky pro člověka, zvířata i rostliny. V organismech je součástí více než dvaceti metaloenzymů a dalších asi sto enzymů potřebuje zinek ke své funkci. Zinek má také důležitou roli v metabolismu bílkovin a nukleových kyselin.

Metabolismus zinku může být negativně ovlivněn některými léky, zejména na bázi chelatačních činidel, ale také antibiotiky, např. penicilem.

Nedostatek zinku v lidském organismu je závažný zejména u dětí, kde u chlapců může způsobit poruchy v dospívání. Nedostatečná koncentrace zinku může být příčinou neuropsychických abnormalit, dermatitid nebo vážného poškození imunitního systému. Velké expozice zinkem (např. orálním nebo inhalačním vstupem do organismu) ale mohou vyvolat vážné zdravotní problémy. Nejčastěji k tomu dochází inhalací par oxidu zinečnatého, tedy profesní

expozicí, kdy již po několika hodinách se může projevit tzv. horečka z kovů, jejímiž příznaky je únava, bolesti hlavy, kašel, vysoké teploty, dehydratace pocením a výskyt bílkoviny v moči. Působením dýmů oxidu zinečnatého dochází k denaturaci bílkovin, na což organismus alergicky reaguje. Podobné příznaky se ale projevují při intoxikaci dalšími těžkými kovy, např. mědí, kadmíem, rtutí, olovem, niklem, cínem nebo i železem.

Rozpustné sloučeniny zinku, např. chlorid nebo síran zinečnatý, mají leptavé účinky a jejich požití vyvolává žaludeční potíže, zvracení a průjemy.

Zinek je rozšířen ve všech médiích životního prostředí, v atmosféře, v půdě i ve vodě. Pro vodní organismy je zinek více toxický než pro člověka, což platí jak pro ryby, tak i pro zooplankton. Účinek zinku se více projevuje ve vodě měkké než tvrdé. Vysoké koncentrace zinku v půdě mohou ovlivnit fytoocenózu.

Dithiokarbamáty zinku byly dříve používány při odvykací protialkoholní léčbě (antabus), avšak v současné době se od těchto preparátů upouští pro podezření na jejich karcinogenitu.

Podobně jako jiné kovy, je i zinek součástí různých vitaminových a minerálních preparátů, které jsou nabízeny v různých kombinacích. Zinek je inzerován k podpoře tvorby nehtů a zpevnění vlasů.

4. PROBLEMATIKA EMISÍ RTUTI

4.1 Vlastnosti rtuti

4.1.1 Výskyt rtuti a její výroba

Rtuť se v přírodě vyskytuje v čisté kovové formě pouze sporadicky, nicméně je známa již od starověku. Znali ji Egypťané, Fénici, Řekové, Kartaginci i Římané. Kapka rtuti byla např. nalezena v obřadní nádobě v jedné egyptské hrobce, přičemž stáří nálezu bylo odhadnuto na pět tisíc let. Z některých egyptských záznamů vyplývá, že Egypťané zřejmě znali jak výrobu rtuti, tak i amalgamací s cínem a mědí. Předpokládá se, že již od 6. století př. n. l. byla rtuť užívána jako léčebný prostředek. Kolem roku 300 př. n. l. udává Theofrast²⁰ způsob získání rtuti z rumělky mědi a octem, v osmdesátých letech n. l. popisuje Dioskorides²¹ přípravu rtuti z rumělky železem. Ve středověku získal popularitu Paracelsus²² léčením syfilidy rtutí a jejími sloučeninami. Mast ze sádla a loje s obsahem 10 nebo až 33 % rtuti při léčbě syfilis se užívala ještě v 19. století.

Přírodní kovovou rtuť nazývali Římané *Argentum vivum* (živé stříbro), kdežto rtuť připravenou ze surovin nazývali *hydragyrum* (tekuté stříbro). Středověcí alchymisté nazývali rtuť *mercurius*. Ve slovanských jazycích je ale původ názvu pro rtuť nejasný. Podle jedné domněnky jde o odvozeninu z tureckého *utarid*, což bylo jméno pro planetu Merkur. Věřilo se totiž, že rtuť je nejbližší zlatu, jehož symbolem bylo Slunce. Takto lze pochopit i anglické názvy pro rtuť *mercury* nebo *quicksilver*.

Rtuť zařadil mezi chemické prvky Lavoisier²³, a to ve své knize *Traité Élémentaire de Chimie*.

Za normální teploty je rtuť stříbrolesklá kapalina, která po silném ochlazení tuhne v stříbrolesklé osmistěny, které pak tají kolem -39°C . Za normálního tlaku rtuť vře při 357°C , přičemž vznikají v průhledu modré páry. Rtuť těká s vodní parou. Je dobrým vodičem elektrického proudu (i když podstatně horším než stříbro).

Rtuť se za normální teploty slučuje s kyslíkem jen nepatrně; zřetelnější oxidace nastává za tepla, zejména kolem jejího bodu varu (na povrchu se tvoří zvolna vrstva oxidu rtuťnatého HgO). Ozon působí na rtuť již za normální teploty za vzniku oxidu rtuťného Hg_2O . Podobně reaguje rtuť za normální teploty s halogeny a se sírou.

S vodou a s vodní parou rtuť nereaguje, sirovodík se působením rtuti rozkládá za tepla. V koncentrované kyselině chlorovodíkové se rtuť rozpouští jen nepatrně, podobně je tomu i s kyselinou bromovodíkovou. Naproti tomu se rychle rozpouští v kapalném jodovodíku. Koncentrovaná kyselina sírová rozpouští rtuť za normální teploty velmi zvolna, za zvýšené teploty již rychle za vzniku síranu a oxidu siřičitého. V kyselině dusičné se rtuť rozpouští

²⁰ Teofrastos (Tyrtamos), 371 – 264 př. n. l., řecký filosof a matematik. Spojoval Sokratovu morálku s Platonovou filosofií. Uvádí se, že mívá až 2 000 žáků.

²¹ Dioskúrides Pedanius (Dioskorides), řecký lékař a přírodovědec, žil ve 2. polovině prvního století n. l.

²² Paracelsus, vlastním jménem Theofrastus Bombastus von Hohenheim (1493 – 1541), narozen ve Švýcarsku, lékař, homeopat. Nejvyšší vědou mu byla medicína, která je podporována alchymíí.

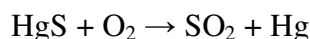
²³ Antoine-Laurent Lavoisier (1743 – 1794), francouzský chemik, vyvrátil teorii flogistonu, formuloval zákon zachování hmotnosti při chemických reakcích a byl spoluvůdčím chemického názvosloví. Byl vysokým daňovým úředníkem a za Velké francouzské revoluce byl popraven za zneužití výběru daní.

snadno; podle teploty a poměru rtuti ke kyselině vzniká buď dusičnan rtuťný nebo rtuťnatý. Lučavka královská rozpouští rtuť na chlorid rtuťnatý.

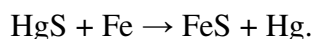
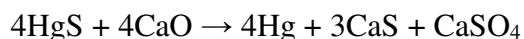
Rtuť se slévá s různými kovy na amalgamy, které jsou buď kapalné nebo tuhé, podle množství rtuti a povahy druhého kovu. Některé amalgamy jsou krystalické a mají stechiometrické složení (NaHg₂, NaHg, BaHg₁₃, BaHg₁₂, pravděpodobně Ag₃Hg₄ a Ag₂Hg₄, Au₈Hg, Au₂Hg₃, AuHg₂). Některé amalgamy se využívají jako redukční činidla v organické chemii (např. sodíkový amalgam, který s vodou reaguje za vzniku velmi reaktivního nascentního vodíku). Stále využití mají amalgamy ve stomatologické praxi a jejich náhrada jinými dentálními komponentami nebyla dosud zcela úspěšně vyřešena.

Nejčastěji vyskytující se rudou, která slouží i k výrobě rtuti, je sulfid HgS, rumělka. Vzácněji se nalézají oxidy, chloridy, jodidy apod. Znamější naleziště rumělky jsou ve Španělsku, v Itálii a ve Spojených státech.

Výroba rtuti vychází hlavně z rumělky, sulfidu rtuťnatého HgS, která se praží, přičemž se síra oxiduje na oxid siřičitý, kdežto rtuť, která se nesnadno oxiduje, uniká v podobě par, které se zachytí kondenzací:



Dříve se používal i způsob rozkladu rumělky pálením vápnem nebo se železem:



Znečištěná rtuť se čistí filtrací nebo destilací. V polarografické praxi, kde je rtuť užívána jako kapková elektroda, se rtuť často čistí jednoduchým rozstříknutím tenkého proudu rtuti do vrstvy zředěné kyseliny dusičné, v níž se ostatní kovy rozpustí, kdežto rtuť projde většinou nerozpuštěna.

4.1.2 Vlastnosti rtuti vyplývající z elektronové struktury

Rtuť patří do skupiny IIb periodické tabulky prvků spolu se zinkem a kadmíem. Tyto tři prvky následují po mědi, stříbru a zlatu a mají vně obsazených *d*-orbitalů dva *s*-elektrony. Jejich některé vlastnosti porovnává následující tabulka²⁴.

Některé vlastnosti prvků skupiny IIb periodické tabulky

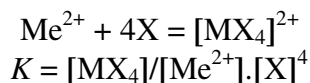
	zinek	kadmium	rtuť
vnější elektronová konfigurace	3d ¹⁰ 4s ²	4d ¹⁰ 5s ²	5d ¹⁰ 6s ²
ionizační potenciály (eV)			
první	9,39	8,99	10,43
druhý	17,89	16,84	18,65
třetí	40,0	38,0	34,3
bod tání (°C)	419	321	-38,87
bod varu (°C)	907	767	357
vypařovací teplo (kcal/mol)	31,2	26,8	14,7
poloměr dvojmocného iontu (Å)	0,69	0,92	0,93

²⁴ F. Albert Citron, Geoffrey Wilkinson: Anorganická chemie. Academia, Praha 1973.

Zatímco u mědi, stříbra a zlata ztrácejí obsazené *d*-orbitály jeden nebo dva *d*-elektrony za vzniku iontů nebo komplexů v oxidačních stavech II nebo III, u prvků II. skupiny není znám oxidační stav vyšší než II. Je to způsobeno mimořádně vysokými třetími ionizačními potenciály u Zn, Cd a Hg (viz tabulka vlastností prvků výše) a solvatační ani mřížkové energie nemohou chemicky stabilizovat oxidační stupeň III (trojmocenství). Jednomocná rtuť vykazuje zvláštní odchylku, když tvoří neobvyklý ion Hg_2^{2+} . Ke stupni II a III je třeba dodat, že první elektron pochází z *s*-orbitalu.

Prvky Zn, Cd a Hg jsou řazeny mezi prvky nepřechodné, protože nevykazují proměnlivé mocenství ve významné míře a netvoří sloučeniny, v nichž by nebyla *d*-slupka zcela zaplněna. Avšak svojí schopností tvořit komplexy (zejména s amoniakem, aminy a ionty halogenidovými a kyanidovými) přechodné prvky poněkud připomínají; tato schopnost je ale velmi snížena, takže nejsou již známy žádné karbonyly, nitrosyly, olefinové komplexy apod. toho typu, jaký tvoří přechodné prvky.

Schopnost tvořit komplexy u prvků IIb skupiny je nejvýraznější u Hg^{2+} , což potvrzují hodnoty konstant komplexity *K* některých typických komplexů Zn, Cd a Hg podle následujících vztahů a tabulky.



Konstanty komplexity *K* některých komplexů Zn, Cd a Hg

X	K		
	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Hg ²⁺
Cl ⁻	1	10 ³	10 ¹⁶
Br ⁻	10 ⁻¹	10 ⁴	10 ²²
I ⁻	10 ⁻²	10 ⁶	10 ³⁰
NH ₃	10 ⁹	10 ⁷	10 ¹⁹
CN ⁻	10 ¹⁶	10 ¹⁸	10 ⁴¹

Všechny tři kovy, Zn, Cd a Hg, tvoří různé kovalentní sloučeniny díky polarizační schopnosti iontů Me^{2+} . Rtuť má snahu tvořit kovalentní vazby a poskytuje tak velký počet organokovových sloučenin obecného typu R_2Hg a RHgX , které jsou stálé na vzduchu i ve vodném prostředí. Naproti tomu obdobné sloučeniny zinku a kadmia jsou na vzduchu a i ve vodném prostředí nestálé a reaktivnější. Stabilita sloučeniny rtuti není důsledkem silných vazeb, ale nízké afinity rtuti ke kyslíku.

4.1.3 Sloučeniny rtuti

Sloučeniny rtuťné

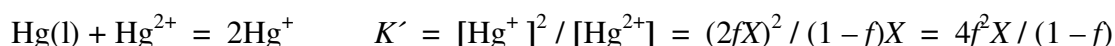
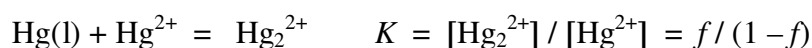
Ion rtuťný ($^+\text{Hg}-\text{Hg}^+$) vzniká snadno redukcí solí rtuťnatých a stejně snadno se na ně oxiduje. Délka vazeb $\text{Hg}-\text{Hg}$ je ve rtuťných sloučeninách různá, jak ukazuje následující tabulka.

Délky vazeb Hg—Hg v různých rtuťných sloučeninách

sloučenina	délka vazby Hg—Hg [Å]
Hg ₂ F ₂	2,43
Hg ₂ Cl ₂	2,53
Hg ₂ Br ₂	2,58
Hg ₂ I ₂	2,69
Hg ₂ (NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	2,54

Dvojjaderná povaha rtuťného iontu (Hg₂²⁺) se opírá o řadu důkazů, z nichž lze uvést alespoň následující:

1. Sloučeniny rtuťné jsou diamagnetické, a to jak v pevném stavu, tak v roztoku (kdežto ion Hg⁺ by měl jeden nepárový elektron).
2. Podle rentgenové strukturní analýzy řady solí existují individuální ionty Hg₂²⁺, přičemž délka vazby Hg—Hg není konstantní (viz tabulka výše) a zdá se, že délka vazby klesá (a síla vazby stoupá) s klesajícím sklonem ke kovalentní vazbě.
3. Ramanovo spektrum vodného roztoku dusičnanu rtuťného obsahuje výraznou čáru, kterou lze přiřadit právě vazbě Hg—Hg.
4. Studium rovnováh potvrzuje předpoklad existence iontu Hg₂²⁺, jako např. v případě přidavku nadbytku rtuti k roztoku původně X-molárnímu dusičnanu rtuťného; vznikne rovnováha mezi Hg, Hg₂²⁺ a Hg²⁺ charakterizovaná rovnovážnými konstantami:



kde f představuje podíl původního iontu Hg²⁺, jehož úbytek při dosažení rovnováhy byl zjištěn analyticky. Bylo zjištěno, že z hodnot K a K' , vypočtených z pokusných dat při různých hodnotách X , jsou hodnoty K v podstatě konstantní, kdežto K' nikoli.

5. Elektrické vodivosti roztoků solí rtuťných připomínají co do velikosti a závislosti na koncentraci spíše vodivost elektrolytů jedno-dvojmocných než jednomocných.

Kvalitativně lze stabilitu Hg₂²⁺ vysvětlit pravděpodobně velkou elektronovou afinitou Hg⁺, což je dáno tím, že orbital $4f$ odstihuje u rtuti poměrně slabé $6s$ -elektrony. Vysoký ionizační potenciál rtuti je také příčinou zjevu tzv. „inertního páru“, což se odráží ve výjimečně ušlechtilém charakteru rtuti a její nízké vypařovací energii.

K rovnováze Hg^I – Hg^{II} je třeba uvést následující vztahy:





Pro disproporcionační rovnováhu platí:

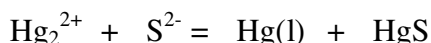
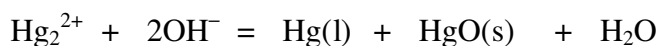


a rovnovážná konstanta je

$$K = [\text{Hg}^{2+}]/[\text{Hg}_2^{2+}] = 6,0 \cdot 10^{-3}$$

Ze standardních potenciálů vyplývá, že lze oxidovat rtuť na Hg^{I} (ale nikoli na Hg^{II}) pouze oxidačními činidly s potenciály v rozmezí -0,79 až -0,85 V. Protože tomuto požadavku nevyhovuje žádné běžné oxidační činidlo, je zřejmé, že rtuť, na níž působí nadbytek oxidačního činidla, přechází zcela na Hg^{II} . Je-li ale rtuť alespoň v 50% nadbytku, vzniká pouze Hg^{I} , neboť podle výše uvedené disproporcionační rovnováhy je ion Hg_2^{2+} snadno redukován rtuť Hg(l) na ion Hg_2^{2+} .

Jak napovídá hodnota rovnovážné konstanty K , bude způsobovat disproporcionaci Hg_2^{2+} jakékoliv činidlo, které snižuje aktivitu Hg_2^{2+} (např. srážením nebo tvorbou komplexu) významněji, než snižuje aktivitu Hg^{2+} . Takových činidel je mnoho, a proto počet stálých sloučenin Hg^{I} je omezen. Jako příklad lze schematicky uvést reakce iontu Hg_2^{2+} s ionty hydroxylovými, sulfidovými nebo kyanidovými:



kde v prvním případě vzniká černá sraženina Hg a HgO , ve druhém směs Hg a mimořádně těžce rozpustného HgS a ve třetím případě vzniká Hg(CN)_2 , který je sice rozpustný, ale velmi nepatrně disociován.

Z mála sloučenin rtuťných jsou nejznámější halogenidy, z nichž fluorid je ve vodě nestálý a hydrolyzuje se na kyselinu fluorovodíkovou a neizolovatelný hydroxid rtuťný, ostatní halogenidy jsou vysoce nerozpustné. Dusičnan rtuťný je znám jako dihydrát $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, u něhož byl strukturní analýzou prokázán ion $[\text{H}_2\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{OH}_2]^{2+}$, a podobně je znám i chloristan $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; oba jsou velmi rozpustné ve vodě a přidávkem vhodného aniontu lze připravit jiné nerozpustné rtuťné soli. Mezi dále známé rtuťné soli patří i málo rozpustný síran, chlorečnan, bromičnan, jodičnan a octan.

Rtuťný ion tvoří málo komplexů, což je způsobeno jednak jeho malou tendencí k tvorbě kovalentních vazeb, jednak proto, že s většinou ligandů tvoří ion rtuťnatý ještě stálejší komplexy, takže ion rtuťný disproporcionuje.

Sloučeniny rtuťnaté

Oxid rtuťnatý se vyskytuje vzácně v přírodě jako minerál montroydit. Uměle se připravuje mírnou pyrolýzou dusičnanu rtuťného nebo rtuťnatého, přímou reakcí rtuti a kyslíku při 300 – 350 °C nebo zahříváním alkalického roztoku K_2HgJ_4 .

Sulfid rtuťnatý HgS se sráží z vodných roztoků jako černá značně nerozpustná sraženina. Černý sulfid je nestálý a zahříváním přechází na červenou formu, totožnou s nerostem rumělkou (cinabaritem). Červená forma má deformovanou mřížku chloridu sodného s řetězcí Hg—S (podobně je tomu i v případě HgO). V přírodě se sulfid rtuťnatý dále vyskytuje jako minerál metacinabrit, který má strukturu sfaleritovou.

Halogenidy rtuťnaté vykazují základní odlišnosti mezi fluoridy a ostatními halogenidy, chloridy, bromidy a jodidy. Fluorid rtuťnatý je v podstatě iontový a krystaluje s fluoritovou strukturou. Dvojmocná rtuť nemá sklon vytvářet kovalentní vazby Hg—F, a proto nejsou známy fluorokomplexy.

Ostatní halogenidy – na rozdíl od fluoridu – vykazují značný kovalentní charakter, přičemž u chloridu HgCl₂ je tento charakter nejvýraznější.

Chlorid rtuťnatý krystaluje v molekulové mřížce, kde dvě kratší vzdálenosti Hg—Cl jsou zhruba stejně dlouhé jako vazby Hg—Cl v molekule HgCl₂ v plynné fázi, kdežto nejbližší nejkratší vzdálenosti jsou mnohem delší.

Bromid a jodid rtuťnatý krystalují ve vrstevnatých mřížkách. V HgBr₂ je každý atom rtuti obklopen šesti atomy bromu, z nichž dva jsou mnohem blíže než zbývající čtyři a lze se domnívat, že se jedná o deformované molekuly.

Mřížku HgI₂ nelze považovat za molekulovou; je tvořena pravidelnými tetraedry HgI₄ se vzdáleností Hg—I mnohem větší, než je vazba Hg—I ve volných molekulách.

V parách a ve vodných roztocích jsou chloridy, bromidy a jodidy rtuťnaté zřetelně ve formě molekul. Ve srovnání s iontovým fluoridem vykazují ostatní halogenidy rtuťnaté značně nižší body tání a varu a také značnou rozpustnost v řadě organických rozpouštědel, jak ukazuje následující tabulka.

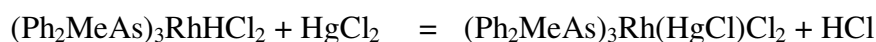
Některé vlastnosti halogenidů rtuťnatých

halogenid	rozpustnost, mol/100 mol při 25 °C					
	b.tání [°C]	b.varu [°C]	H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ COOC ₂ H ₅	C ₆ H ₆
HgF ₂	645	650	hydrolyzuje	nerozpustný	nerozpustný	nerozpustný
HgCl ₂	280	303	0,48	8,14	9,42	0,152
HgBr ₂	238	318	0,031	3,83	-	-
HgJ ₂	257	351	0,00023	0,396	0,566	0,067

Další iontové sloučeniny dvojmocné rtuti, které jsou ve vodném roztoku značně disociovány, jsou dusičnany, sírany a chloristany. Vzhledem k tomu, že hydroxid rtuťnatý je velmi slabou zásadou, mají roztoky těchto solí značný sklon k hydrolyse a aby byly stálé, musí být okyseleny.

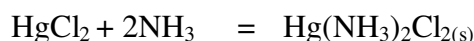
Kyanidy, šťavelany, fosforečnany a thiokyanatany zůstávají zčásti nebo zcela ve vodě nedisociovány nebo nerozpustné, a proto jsou vůči hydrolyse stálé.

Dvojmocná rtuť tvoří četné sloučeniny, v nichž je vázána na atomy jiných kovů, včetně atomů přechodných prvků. Např. působením chloridu rtuťnatého na karbonylové aniony nebo hydridy vznikají sloučeniny typu $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ a $\text{HgFe}(\text{CO})_4$ nebo v případě hydridů rhodia, osmia a iridia vznikají sloučeniny s podobnou vazbou kov—kov, např.:



Rtuťnaté ionty rovněž katalyzují řadu reakcí komplexních sloučenin; mechanismus není zcela objasněn a předpokládají se přechodové stavy s chloridovými můstky.

Známa reakce amoniaku s chloridem rtuťnatým, jež se využívá v kvalitativní analýze, dává různé produkty podle reakčních podmínek:



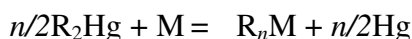
V uvedených rovnicích jsou rovnováhy labilní, takže změnou koncentrací NH_3 a NH_4^+ lze získat různé produkty.

Organokovové sloučeniny

Je známo velké množství organortuťnatých sloučenin, z nichž některé mají určité pozitivní fyziologické vlastnosti. Sloučeniny jsou typu RHgX a R_2Hg a získávají se z chloridu rtuťnatého a Grignardových činidel ve vhodných molárních poměrech. U sloučenin arylrtuťnatých lze použít i mnoha jiných reakcí, mezi nimiž je zajímavá merkurační reakce aromatických uhlovodíků pomocí octanu rtuťnatého aromatickou elektrofilní substitucí.

Sloučeniny RHgX jsou krystalické látky, jejichž vlastnosti jsou odvislé od povahy X. Je-li X atom nebo skupina schopná tvořit se rtuťí kovalentní vazby (např. Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , OH^-), vzniká kovalentní nepolární látka, rozpustnější více v organických rozpouštědlech než ve vodě. Je-li X ion síranový nebo dusičnanový, vzniká látka solného charakteru a pravděpodobně zcela iontová, jako např. $[\text{RHg}]^+\text{NO}_3^-$. Octany se chovají jako slabé elektrolyty.

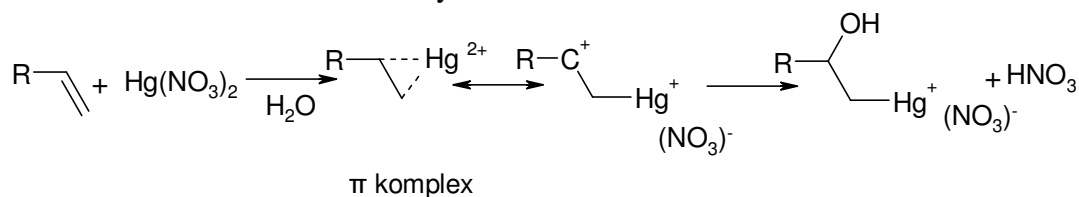
Dialkylové a diarylové sloučeniny jsou nepolární, těžké a toxické kapaliny nebo nízkotající pevné látky. Tepelně jsou dosti nestálé a citlivé na světlo, ale lze je uchovávat. Jejich hlavní použití je při přípravě organokovových sloučenin přímou výměnou, např.:



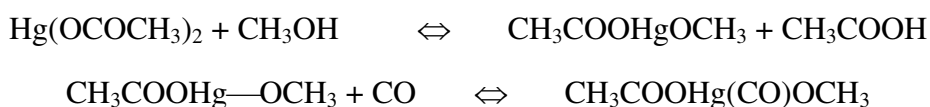
Reakce probíhá v podstatě úplně s alkalickými kovy, kovy alkalických zemin, Zn, Al, Ga, Sn, Pb, Bi, Se a Te; u india, thalia a kadmia ale vede pouze ke zvrtné rovnováze.

Sloučeniny R_2Hg vykazují velmi nízkou reaktivitu vůči kyslíku, vodě, aktivnímu vodíku a organickým funkčním skupinám.

Adice rtuťnatých solí HgX_2 na olefiny pravděpodobně probíhá na dvojnou vazbu a v mnoha případech je ve vodném roztoku následována hydrolysou. Reakce probíhá přes π komplex rtuťnatého kationtu a olefinu a následný atak nukleofilu



Za atmosférického tlaku absorbují metanolové roztoky octanu rtuťnatého snadno oxid uhelnatý a výslednou sloučeninu lze převést halogenidy na sloučeniny typu XHgCOOCH_3 . Pravděpodobně jde o reakci, při níž se oxid uhelnatý vsouvá mezi Hg a O solvolysovaného iontu rtuťnatého:



Ze vzniklé sloučeniny je možné regenerovat oxid uhelnatý zahřátím nebo působením koncentrované kyseliny chlorovodíkové.

Sloučeniny **organortuťné** nebyly připraveny nebo alespoň popsány v dostupné literatuře.

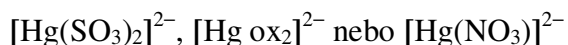
Komplexy dvojmocné rtuti

Ion Hg^{2+} má silnou snahu tvořit komplexy a jsou pro něj charakteristická koordinační čísla dvě a čtyři a uspořádání lineární a tetraedrické. Méně běžná je konfigurace oktaedrická a jsou známy i komplexy s koordinací pět.

Vazby rtuť—ligand mají zřejmě značný kovalentní charakter, zejména v případě koordinace dvě. Nejstálejší komplexy jsou sloučeniny s halogeny, uhlíkem, dusíkem, fosforem a sírou jako ligandovými atomy.

V případě halogenů existují částice $[\text{HgX}]^+$, HgX_2 , $[\text{HgX}_3]^-$ a $[\text{HgX}_4]^{2-}$. Kyanid rtuťnatý se rozpouští v nadbytku kyanidu na tetraedrický ion $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$, thiokyanatový komplex je podobný $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$.

Jsou známy komplexy oxoaniontů, např.:



Dialkylsulfidy poskytují komplexy typu $\text{R}_2\text{S.HgX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), které jsou dimerními a rovněž monomerními komplexy $(\text{R}_2\text{S})_2\text{HgX}_2$. Podobným způsobem tvoří komplexy s halogenidy fosfiny a arsiny, které ale poskytují i vícemůstkové struktury.

I když u dvojmocné rtuti převažuje snaha tvořit sloučeniny amonné, různé aminy poskytují s dvojmocnou rtuť komplexu a afinita dvojmocné rtuti k dusíkatým ligandům ve vodném roztoku převyšuje afinitu přechodových kovů.

4.1.4 Použití rtuti

Značného uplatnění našla rtuť a její sloučeniny již ve starověkém Římě. Znalosti převzali Římané od Řeků a rtuť byla používána při výrobě zlata amalgamací. Ze sloučenin rtuti našla největšího uplatnění zejména rumělka („rumělkový okr“), která se používala jako dekorační pigment ve stavebnictví a v kosmetice, ale našla uplatnění i v lékařství při léčení očních chorob a kožních onemocnění. S pádem Říma poklesla popularita rtuti i její spotřeba. Nicméně, i nadále byla rumělka používána při terapii zavšivení, svrabu, svědění, různých vyrážek a dokonce i lepry.

Ve středověku zavedl terapii syfilidy již zmíněný Paracelsus. Terapie byla pak hojně rozšířená a dodnes můžeme její aplikaci detekovat na kosterních pozůstatcích²⁵.

Později našla rtuť dalšího technického využití; připomenout lze alespoň výrobu stříbra amalgamací (1557), vynález rtuťového barometru (Toricelli, 1643), rtuťový teploměr (Fahrenheit, 1720), rtuťové rozbušky, bateriové články, výbojky, elektrotechnické součástky atd. V současné době se odhaduje, že použití rtuti čítá na 3 000 položek.

V moderní medicíně je rtuť účinnou složkou diuretik, antiseptik a léků v kožním lékařství. Rtuť je dosud nezbytnou komponentou zubních výplní a ani novější technologie nedokázaly zubní výplně na bázi amalgamu vytlačit, naopak, řada stomatologů pokládá amalgamové výplně za spolehlivější a s delší životností. Dříve byly některé sloučeniny rtuti (např. chlorid rtuťnatý nebo kyanid rtuťnatý) používány v medicíně jako účinná antiseptika.

4.1.5 Toxické vlastnosti rtuti

Patologické vlastnosti rtuti a jejích sloučenin jsou sledovány po dlouhou řadu let. Za nejtoxičtější sloučeniny rtuti jsou pokládány její etyl- a metyl-sloučeniny, obecně alkyl-sloučeniny, které navíc mají výraznou tendenci k bioakumulaci.

Používání sloučenin rtuti k chemickému ošetření obilí vedly k otravám, z nichž historicky nejznámější je otrava několika tisíc obyvatel v Iráku v r. 1972, kdy mořené obilí (pšenice a ječmen) byly dány pro přímou konzumaci. Jinou podobnou událostí byla hromadná otrava obyvatel (a domácích zvířat) v zátocě Minamata v Japonsku v roce 1954, jejíž příčinou byla kontaminovaná odpadní voda z chemické továrny.

Symptomy intoxikace rtutí se projevují zejména zúžením zorného pole, atrofií mozkové kůry, poruchami chování, řeči, polykání, sluchu nebo svalovým třesem. Kromě nervové soustavy jsou otravou rtutí postiženy i ledviny, kde destrukce činnosti spočívá v degeneraci proximálních tubulů a je tak rychlá, že již za 2 – 3 hodiny po aplikaci dávky 4,0 mg HgCl₂/kg jsou patologické změny tubulů detekovatelné citlivými histologickými metodami.

Bylo prokázáno, že pro ledviny je více toxická rtuť v anorganické formě, kdežto pro nervový systém mají větší toxický účinek organokovové sloučeniny. Některé pokusy vedly k poznatku, že methylyrtuť má účinek na nervová vlákna tím, že naruší funkci vápníkových iontů pro přenos vzruchů nervovými vlákny (pokusy provedeny s králičím nervem).

²⁵ Tak bylo např. prokázáno onemocnění Bedřicha Smetany.

Poměrně málo prací je věnováno studiu vlivu rtuti na funkci jater. Dosud bylo potvrzeno, že játra rtuť rychle kumulují a vylučují ji žlučí do střeva. Ve formě methylrtuti je zhruba ze dvou třetin rtuť opět vstřebávána do krve, pouze jedna třetina rtuti se ze žluči dostane do výkalů a je vyloučena z organismu. V játrech se z methylrtuti částečně uvolňuje volná anorganická rtuť, která je opět vylučována žlučí do střeva vázaná na nízkomolekulární bílkovinný nosič. Zpětná reabsorpce této anorganické rtuti je ve střevě velmi malá, pokud k ní vůbec dochází. Rtuť obsažená ve výkalech je tedy zčásti anorganická rtuť a methylrtuť vyloučená žlučí a zčásti rtuť zachycená na odloupaných spitéliích střevní výstelky. Nejvýraznější degenerativní změny jaterní tkáně se objevují 2 – 4 dny po akutní intoxikaci. Tyto histologické změny časově korespondují s maximálními hladinami absolutního obsahu rtuti v játrech, které se zjišťují zhruba po dvou dnech po otravě.

Bylo prokázáno, že rtuť je schopna proniknout přes placentární bariéru a intoxikovat plod. Intenzita průniku iontů rtuti je dána chemickou vazbou. Nejmenší schopnost průniku má anorganická rtuť, vyšší mají aryl- a alkyl- sloučeniny rtuti. Placenta může do určité míry ochránit plod před akutní intoxikací methylrtutí, avšak při chronických zátěžích fetus usnadňuje přestup rtuti placentou a akumuluje ji především v mozku a v červených krvinkách. Výzkumy prokázaly, že již po dvou dnech intoxikace mateřského organismu methylrtutí byla koncentrace rtuti v mozkových polokoulích plodu dvakrát vyšší než u matky a čtyřikrát vyšší ve fetálním mozečku ve srovnání s matkou. Vyplývá z toho závažný problém, že plod může být intoxikací rtutí vážně ohrožen, aniž by mateřský organismus jevil známky otravy.

Resorpce anorganicky vázané rtuti je velmi malá, v průměru asi 7 % se vstřebává v trávicí soustavě. Intenzita vstřebávání rtuti (a podobně olova, kadmia a jiných kovů) v trávicím ústrojí není závislá na koncentraci prvku. Při modelové intoxikaci methylrtutí zvířat krmených různými dietami byla zjištěna různá retence a vylučování rtuti, z čehož bylo odvozeno, že v organismu dochází k různě intenzivní demethylaci v závislosti na složení střevní mikroflóry. U sajících mláďat se anorganická rtuť vstřebává několikanásobně intenzivněji než u dospělých jedinců. Intenzivní resorpce je pravděpodobně umožněna tím, že rtuť tvoří specifický komplex s mléčnými bílkoviny, které se u mláďat vstřebávají.

Afinitu rtuti k ledvinné tkáni vysvětlují někteří autoři obsahem specifické bílkoviny v ledvinách, metaloproteinu, který váže rtuť. Tato bílkovina se tvoří v játrech a její tvorba je odpovědí organismu na kontaminaci těžkými kovy a způsobem jejich detoxikace. Metaloproteiny s vázanou rtutí jsou pak transportovány z jater do ledvin. Tím se vysvětluje vyšší afinita rtuti (a jiných kovů) k jaterní tkáni u mladých rostoucích zvířat. Na druhou stranu ale mladí jedinci mají vyšší permeabilitu střevní výstelky, menší stupeň exkrece a nepříznivou distribuci rtuti a ostatních kovů v organismu, kdy je nejvíce postižena mozková tkáň.

Alkylsloučeniny rtuti jsou středem zájmu studia toxicity rtuti, protože se jedná o látky nejen vysoce toxické, ale schopné též bioakumulace. V netypované formě je atom rtuti vázán na uhlík neobyčejně pevně a navíc alkylový radikál dodává sloučenině velkou rozpustnost v tucích, což jí umožňuje snadno pronikat buněčnými membránami. Biotransformace rtuti probíhá v organismu velmi pomalu a v tomto procesu se uvolňuje volná rtuť. Odhaduje se, že se v trávicí soustavě organismu vstřebá více než 90 % methylrtuti, a to jak u lidí, tak i u zvířat bez rozdílu věku. V krvi se rtuť váže na červené krvinky, které jí obsahují až 300 krát více než krevní plasma. Někteří autoři se domnívají, že toxicita rtuti se může zvýšit současnou intoxikací olovem.

Lidský organismus je vystaven expozici rtuťi a jejími sloučeninami v různé míře podle imisních koncentrací v ovzduší, obsahu v potravinách, v pitné vodě a také v dentálních amalgamech. Podle Světové zdravotnické organizace (WHO) je denní příjem rtuťi a její retence v lidském organismu odhadována následovně:

**Denní příjem rtuťi a její retence v lidském organismu v místech,
které nejsou zasaženy přímou expozicí rtuťi
(WHO, 1990)**

exposice	Hg molekulární		Hg v anorg. sloučeninách		methylrtuť	
	příjem	retence	příjem	retence	příjem	retence
	µg/den					
vzduch	0,030	0,024	0,002	0,001	0,008	0,0064
potraviny						
ryby	0	0	0,600	0,042	2,4	2,3
mimo ryby	0	0	3,60	0,25	0	0
pitná voda	0	0	0,050	0,0035	0	0
dentální amalgamy	3,8 – 21	3 – 17	0	0	0	0
celkem	3,9 – 21	3,1 – 17	4,4	0,3	2,41	2,31

V komunitách s vysokou konzumací ryb je organizací WHO odhadován denní příjem rtuťi až 200 µg/den, přičemž 80 % tvoří methylrtuť a z tohoto množství zůstává až 95 % akumulováno v organismu (tj. > 153 µg/den).

Z těchto důvodů je dlouhodobě a podrobně sledovaným jevem obsah rtuťi v mase a orgánech mořských i sladkovodních ryb. Obecně platným poznatkem je zvyšující se hladina rtuťi v těle ryb s rostoucím věkem. Ve svalovině je rtuť přítomna převážně ve formě monometylsloučeniny. Není zcela vyjasněna otázka, zda ryba alkylrtuť přijímá z vody nebo z potravy, protože obě cesty jsou možné. U pstruha duhového (*Salmo gairdneri*) se prokázalo, že ryba může přijímat anorganicky i organicky vázanou rtuť žábry. Methylrtuť v rybím mase ale pravděpodobně pochází z potravy. V rybím organismu je rtuť krví zanášena do hepatopankreatu a sleziny, kde se zdržuje, anorganicky vázaná rtuť se dostává až do ledvin, kde je vylučována z těla. Methylrtuť se ale z podstatné části nevylučuje, ale kumuluje se ve svalovině. Část methylrtuťi mohou ovšem játra detoxikovat transformací na anorganickou rtuť. Analýzou plynovou chromatografií se zjistilo, že podíl methylrtuťi v analyzovaných vzorcích byl v průměru 99,7 % z celkového obsahu rtuťi.

Absolutní množství rtuťi (a jiných kovů) ve vodách ale není spolehlivým ukazatelem toxicity pro vodní flóru a faunu. Toxicita kovů je ovlivňována obsahem vápníku a hořčíku ve vodě (tzv. hodnotou tvrdosti); s vyšším obsahem hořčíku a vápníku toxicita klesá. Dále je zde vliv hydrogenuhličitanů, které vytvářejí s kovy karbonátokomplexy s různou toxicitou. Rovněž obsah organických látek má významnou roli: buď s kovy vytvářejí inaktivní sloučeniny, nebo naopak uvolňují kovy ze sedimentů.

Ryby jsou základní složkou potravy řady ptáků i savců. Proto obsah methylrtuťi v rybím mase znamená ohrožení pro řadu druhů, např. tuleňů. V tkáních finských tuleňů byly v letech 1969 až 1973 nalezeny obsahy rtuťi v játrech 3,3 až 17,0 mg/kg, ve svalovině 0,31 až 2,0 mg/kg.

V roce 1978 byly nalezeny obsahy rtuti v játrech dokonce 91 až 230 mg/kg, ve svalovině pouze 1,1 až 3,5 mg/kg. Od roku 1980 je obsah rtuti v tuleních tkáních sledován v rámci kanadských výzkumných programů.

K intoxikaci rtutí dochází i u volně žijících ptáků, především dravců. Jedná se jak o druhy vázané na vodní prostředí, tak i o druhy suchozemské. Pro terestrické druhy je největším nebezpečím obilí mořené sloučeninami rtuti. Z rybožravých druhů byly vysoké obsahy rtuti nalezeny v játrech supů a volavek (27,5 až 73,8 mg/kg), kdežto u druhů všežravých a býložravých byly obsahy podstatně nižší (4,3 až 26,6 mg/kg).

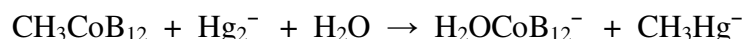
Zajímavé výsledky poskytla analýza ptačího peří neutronovou aktivační analýzou. Bylo tak možné stanovit obsah rtuti v muzejních kusech zpět do předindustrializačního období. Ukázalo se, že hladiny rtuti v peří zrnožravých ptáků byly přibližně konstantní až do roku 1940; poté nastal vzestup na deseti až dvacetinásobek, což je ve shodě s masovým zavedením sloučenin rtuti k moření osiva.

Práce zaměřené na obsah rtuti v živočišných tkáních je třeba posuzovat z hlediska možnosti aktuální analytické metody. Vesměs jde o stopovou analýzu, kde kontaminace vzorků z okolního prostředí nebo stanovení požadované hodnoty je pro výsledek rozhodující. Současné možnosti stopové analytiky kovů (zejména atomové absorpční spektrometrie nebo atomové emisní spektrometrie s indukčně vázaným plasmatem a hmotnostní detekcí), ale jdou až ke speciaci, což je v toxikologii kovů velmi významné.

Hlavní příčinou toxicity rtuti (a podobně i jiných kovů) jsou přeměny elementárních forem kovů nebo jejich anorganických sloučenin transformačními mechanismy na sloučeniny organokovové. Nejdůležitějším pochodem je methylace, která je dosud nejvíce prozkoumána u rtuti, kadmia a zinku, avšak methylaci mohou podléhat i další kovy, např. olovo, thalium, cín, arsen, selen nebo telur²⁶.

Methylace elementární rtuti může probíhat bioticky nebo abioticky. Nejintenzivnější je proces biotransformace prostřednictvím mikroorganismů žijících ve vodním prostředí. Biotransformace probíhá v biologických systémech, v nichž methylujícími agens jsou komponenty S-adenozilmetionin, N⁵-methyltetrahydrofoláty (Me-N⁵) a B₁₂-deriváty vitamínu B₁₂ (methylkorinoidy).

Uvedené komponenty přenášejí methylovou skupinu ve tvaru kationu, ale pouze methylkorinoidy ji mohou generovat jak ve tvaru anionu, tak ve formě radikálu, takže mají schopnost methylovat soli Hg²⁺ a Hg⁰ současně. Do skupiny methylkorinoidů patří např. methylkobalamin Me-B₁₂, který je přítomný v mikroorganismech a v teplokrevných organismech a vytváří MeHg⁻ a Me₂Hg fermentačním i nefermentačním způsobem. Předpokládá se reakce



Rtuť a jiné kovy jsou v přírodních vodách zpravidla v povrchové vrstvě, v níž se koncentrují i mikroorganismy, plankton, organické látky a biogenní prvky. Předpokládá se, že v této vrstvě probíhá biotransformace Hg⁰ na methylrtuť. Organické látky, které se do vod dostávají extrakcí atmosférickými srážkami, se rozdělují do třech skupin:

²⁶ Milan Merva, Ivan Ďatelinka, Milan Bobro: Rtuť v sedimentech a rybách. Vodní hospodářství, 11/12, 1994.

1. huminové kyseliny rozpustné v zásaditých roztocích
2. fulvové kyseliny rozpustné v kyselých i v zásaditých roztocích
3. nerozpustné humusy.

Struktura huminových látek je podobná vysokomolekulárním látkám složeným z benzolových a heterocyklických útvarů, na něž jsou napojeny boční řetězce s různými funkčními skupinami (velké množství alifatických OH-skupin, více než 65 % aromatického a karboxylového uhlíku). Jsou to stabilní volné organické radikály, které mají schopnost vázat těžké kovy až do 17 % své hmotnosti. Sedimentačním procesem dochází pak ve vodě ke kumulaci rtuti v sedimentech. Voda se těmito procesy očišťuje, zbavuje se těžkých kovů v rozpustné formě, k čemuž přispívá i vegetační záchyt kovů na vodních rostlinách nebo ve vodní biotě. Proto stanovení rtuti ve vodě nepostihuje zatížení životního prostředí rtutí. Samotná elementární rtuť (Hg^0) je ve vodě málo rozpustná (60 $\mu\text{g/l}$ při 25°C). Monomethylrtuť a dimethylrtuť, které jsou produkty biologické methylace rtuti, jsou ve vodě rozpustnější. Dimethylrtuť (rozpustnost 3,0 g/l při 20°C) se z vodního prostředí odpařuje a difunduje do atmosféry, kde vlivem ultrafialového záření opět degraduje na elementární rtuť.

Monomethylrtuť se kumuluje ve vodní biotě a představuje největší riziko pro vodní ekosystémy. Poměr mezi monomethylrtutí a dimethylrtutí určuje pH vody. Při pH > 8-9 je veškerá rtuť ve formě dimethylrtuti, při pH < 6 je ve formě monomethylrtuti.

Acidita řek a jezer, způsobená emisemi síry do atmosféry, je proto příčinou tvorby nejrizikovější formy rtuti pro vodní živočichy a dále pro potravní řetězec člověka. Současné hygienické normy nerozlišují formy rtuti ve vodě, předepisují pouze limity pro celkovou rtuť.

Akumulace organokovových sloučenin rtuti ve vodních organismech postupuje pravděpodobně přes sliz, který je produktem povrchových částí těl a žáber vodních živočichů (ryb, měkkýšů, žab, raků), v němž dochází k lipofilní rozpustnosti organicky vázané rtuti a tak k lehkému přechodu přes membrány buněk. Není ale vyloučena ani cesta přes bakterie v trávicím traktu ryb, které mohou anorganickou formu rtuti převést na formu organickou.

Depozice rtuti v orgánech a tkáních organismů je různá, nejvyšší bývá v játrech a v ledvinách. Obecně je depozice možná adsorpcí na povrchu těla, dýchacími orgány a vnitřními orgány při trávení. Po adsorpci následuje difuze přes buněčné membrány a navázání na vnitrobuněčné organické ligandy. Vdechováním par rtuti se rtuť dostává též do krve jak Hg^0 (90 % rtuti se nachází v erythrocytech, kde je vázaná na hemoglobin), pak přechází přes encefalickou bariéru a v mozku se oksyločí.

Z uvedených důvodů je zvýšená pozornost věnována vodním ekosystémům a obsahu rtuti v nich, protože v řadě zemí je konzumace ryb podstatnou součástí potravního řetězce. Pro určení rizik nestačí pouze stanovovat rtuť ve vodě a případně v sedimentu, ale je nutné analyzovat na obsah rtuti i orgány a tkáně ryb určených ke konzumaci.

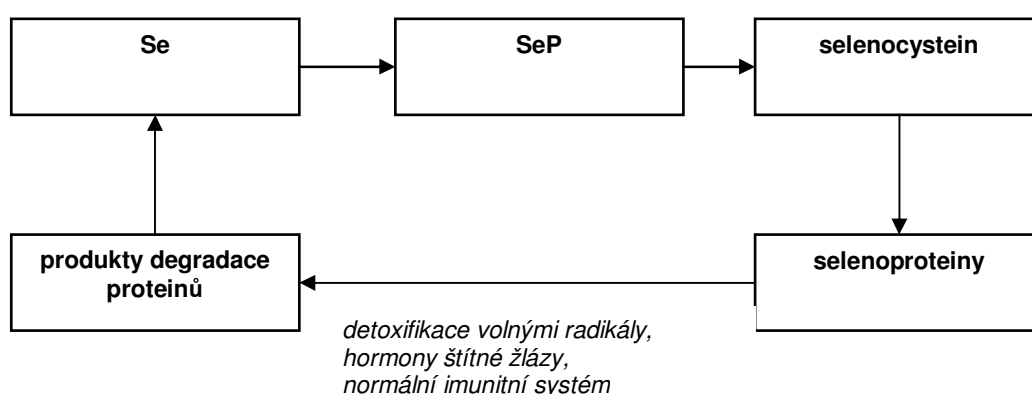
Vliv selenu na toxicitu rtuti

Již ve čtyřicátých letech minulého století bylo prokázáno, že toxicita rtuti může být snížena přítomností selenu. Účinek selenu se projevuje při akutních tak i při chronických intoxikacích, a to rtutí vázanou anorganicky i organicky.

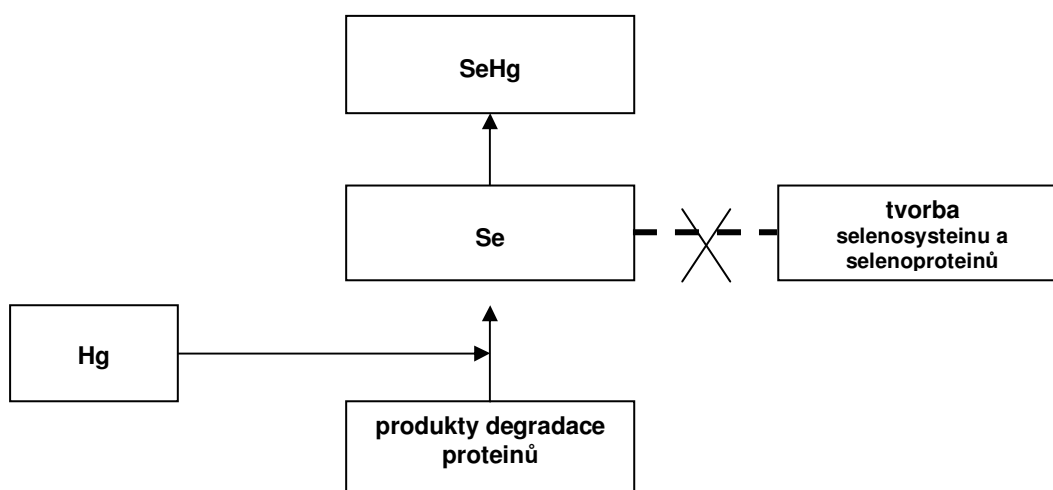
Při modelové otravě krys methylrtutí se projevil ochranný účinek selenu přidávkem 5 mg Se/kg krmiva. Podobný účinek byl zaznamenán i u koček, navíc s prokázáním, že přídavek selenu zabraňuje vzniku histopatologických změn v nervové soustavě, v játrech a v ledvinách.

Mechanismus působení selenu je vysvětlován vazbou rtuti do složitých konglomerátů s bílkovinami (selenoprotein + Hg), což brání průniku iontů rtuti do tkání organismu.

Toto vysvětlení není ale jednoznačně přijímáno, a proto je v současné době studován detoxikační efekt selenu z hlediska termodynamické analýzy vazebné afinity a molekulární kinetiky²⁷. Jedná se o představu, že rtuť může narušit syntézu esenciálních selenoenzymů, jež jsou důležité pro nervové tkáně, a tak způsobit odumření nervových buněk zejména v mozku plodu. To může nastat, když matka přijme množství rtuti, jež převyší množství esenciálního selenu. Vznik selenoproteinů a rušivé působení rtuti ukazuje následující schéma.



Přítomnost rtuti naruší uvedený cyklus a vede k tvorbě jiných sloučenin než selenoproteinů:



²⁷ Projekt „Potential Impact of selenium on Merkury Toxicity“ na Universitě Severní Dakoty, v ústavu EERC. Ukončení v r. 2003. Zpráva o projektu: Air Toxic Metals Newsletter, Vol. 9, Issue 1 (February 2003).

Defekt selenoenzymového metabolismu má za následek poškození vývoje neuronové tkáně, což se projeví zejména v ranném stádiu vývoje mozku plodu.

Vzájemnou interakcí methylrtuti a selenu se podrobněji zabývá zpráva kanadského Ministerstva veřejných prací a vládních služeb z roku 2003²⁸. Popisuje řadu experimentů, které se zabývají působením selenu proti intoxikaci těžkými kovy, zejména kadmii, methylrtutí, thaliem a stříbrem. Ukazuje se synergický efekt selenu a vitamínu E. Nicméně, z provedených pokusů nelze jednoznačně potvrdit absenci intoxikačních symptomů methylrtutí působením selenu. Uvedená zpráva konstatuje potřebu dalšího výzkumu synergie selenu a vitamínu E.

Příležitost k otravě rtutí se naskýtá především ve výrobě chemických přípravků a v průmyslu, kde je rtuť součástí výroby některých komponent (např. teploměry, spínače, výbojky). Jisté nebezpečí je i v laboratořích, kde jsou sloučeniny rtuti běžně používány a rtuť sama je podstatnou součástí polarografických analytických metod. Příčinou otrav jsou spíše náhody nebo nedodržování výrobní a provozní kázně, než jevy kriminální (vraždy, případně sebevraždy). Dříve byly zaznamenány případy otravy ve zdravotnictví, kde byly sublimát (chlorid rtuťnatý) a oxycyanát (kyanid rtuťnatý) používány jako antiseptikum.

4.2. Emise rtuti

4.2.1 Přírodní zdroje emisí rtuti

Jak bylo již uvedeno, rtuť a její minerály jsou přirozenou součástí zemské kůry. Lze proto předpokládat určitou rovnováhu jejího obsahu mezi složkami životního prostředí. Tato rovnováha byla ale narušena intenzivní antropogenní činností, expandující do koloběhu rtuti ve složkách životního prostředí a do potravního řetězce.

V koloběhu rtuti má největší význam atmosféra. Přestup rtuti ze zemského povrchu do atmosféry je několikrát větší než přestup mezi kontinenty a oceány. Do atmosféry přestupuje rtuť především ve formě par, zatímco z kontinentů do oceánů přechází rtuť především ve formě solí dvojmocné rtuti.

Atmosféra obsahuje vedle hlavních plynných složek, které ji tvoří z 96,6 %, též malá množství látek, jejichž koncentrace je řádu mikrogramů v m³ a vyskytují se v plynném, kapalném i pevném skupenství. Tyto látky podléhají fyzikálně chemickým procesům v atmosféře a podílejí se na celkových vlastnostech a změnách atmosféry především v části troposféry (tzn. do výše 15 km). Látky, které vstupují do atmosféry, jsou jednak přírodního původu (např. z biogeochemických cyklů), jednak původu antropogenního.

Tuhé částice v atmosféře lze rozlišovat např. podle původu, velikosti a tvaru, chemického složení nebo elektrického náboje. Velikost a hmotnost částic je rozhodující pro dobu jejich setrvání v atmosféře; pro aerosolové částice se udává střední velikost jako Mass Median Diameter MMD, která má pro rtuť hodnotu 0,6 μm (pro olovo 0,4 a pro kadmium 2 μm). Částice, které nesou elementární náboj a vznikají kondenzací vysokoteplotních par nebo různými chemickými procesy (např. redukce rtuti, oxidace na sírany nebo dusičnany apod.) se nazývají Aitkenovy částice.

²⁸ Canadian arctic contaminants assessment report II. Human health. Minister of public works and government services Canada, Ottawa 2003.

Ke vzniku pevných a kapalných částic dochází koagulací nebo narůstáním kondenzovaných částic nebo par. Hrubé částice jsou tvořeny biogenními a lithogenními složkami, jako jsou např. pyly, semena, terigenní produkty větrné erozopedosféry nebo mořský aerosol, a lze mezi ně zařadit i průmyslové prachy.

Transport látek v atmosféře lze rozdělit do tří kategorií:

lokální transport – do 50 km; jedná se o okamžitou dispoziční danou směrem převládajících větrů,

regionální transport – stovky kilometrů; je závislý na meteorologické situaci a probíhají při něm fotodegradací procesy,

globální transport – v rozlišení severní a jižní polokoule Země.

Během transportu dochází k chemickým reakcím a ke změnám charakteru částic. Rtuť se v tomto ohledu chová výjimečně, neboť je schopna transportu na velké vzdálenosti bez chemických změn.

Zatímco u ostatních kovů jsou antropogenní emise mnohonásobně vyšší než přírodní emise, v případě rtuti je její přírodní emise souměřitelná s antropogenní (někteří autoři dokonce pokládají přírodní emise rtuti vyšší než antropogenní). Hlavním zdrojem přírodních emisí rtuti je mořský aerosol a vulkanická činnost. Rtuť obsažená v mořských a jezerních sedimentech se uvolňuje do ovzduší za vzniku methylrtuti a je tak schopna dálkového přenosu.

Přírodní pozadové koncentrace rtuti nejsou konstantní ani nad oceány. Výkyvy teploty v rovníkových oblastech způsobují různou míru evaporace a následně deponice nad plochami ve vyšších zeměpisných šířkách²⁹.

Ideální hladina těžkých kovů v přírodě by byla dána dlouhodobým průměrem jejich rovnovážného rozdělení mezi složky životního prostředí při vyloučení antropogenních zdrojů.

Pro ilustraci lze uvést odhadované obsahy některých kovů v zemské kůře a ve svrchní kontinentální vrstvě podle údajů v literatuře³⁰ z let 1964, 1972 a 1992 v následující tabulce.

Porovnání odhadovaných obsahů vybraných kovů v zemské kůře a ve svrchní kontinentální vrstvě

	Si (%)	Al (%)	As (ppm)	Cd (ppm)	Cr (ppm)	Cu (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Hg (ppb)
zemská kůra										
odhad 1964	28,1	8,23	2	0,2	100	55	75	13	70	80
odhad 1970	27,0	8,30	2	0,2	110	63	89	12	94	90
svrchní kontinentální vrstva										
odhad 1970	29,4	8,30	61	0,2	77	50	61	13	81	80
odhad 1992	30,8	8,04	20	0,1	35	25	20	20	71	

²⁹ R. J. Lantzy, J. L. McKenzie: Atmospheric trace metals: Global cycles and assessment of Man's input. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 511-25 (1979)

³⁰ The Significance of Natural Sources of Metals in the Environment. Report of the Geological Survey of Canada, UN/ECE, CLRTAP, May 1995.

Výsledky pokusů systematicky kvantifikovat přírodní emise těžkých kovů se objevují v literatuře od konce sedmdesátých let^{31,32,33}, ovšem jen na úrovni odhadů a pro užší výběr kovů. Relace mezi přírodními a antropogenními emisemi těžkých kovů jsou v kvantitativních poměrech vyjadřovány různě, vesměs se ale spektrum kovů zužuje na kovy uvedené v následující tabulce.

**Příklad publikovaných relací přírodních
a antropogenních emisí těžkých kovů do ovzduší**

prvek	emise (x 10 ³ t/rok)			
	přírodní		antropogenní	
	lit. odkaz A	lit. odkaz B	lit. odkaz A	lit. odkaz B
Ag		0,06		
As	12	28	19	78
Cd	1,3	0,29	7,6	5,5
Co	6,1	7		5
Cr	44	58	30	94
Cu	28	19	35	260
Hg	2,5	0,04	3,6	11
Mn	317	610	38	320
Mo	3,0	1	3,2	51
Ni	30	28	56	98
Pb	12	4	332	400
Sb	2,4		3,5	
Se	9,3		3,8 ^{*)}	
Sn			6,2	
V	28	65	86	210
Zn	45	36	132	840

^{*)} pouze v tuhém aerosolu, spolu s těkavými formami 6,3 . 10³ t/rok

Z tabulky je zřejmé, že se odhadované objemy emisí značně liší. Literární odkazy jsou z doby, kdy se přírodní a antropogenní emise těžkých kovů studovaly paralelně a obě metodiky měly přibližně stejné zdroje nejistot. V současné době jsou antropogenní emise vyhodnocovány na základě mezinárodně dohodnutých metodik a údajů poskytovaných národními institucemi pověřenými sběrem a vyhodnocováním dat.

Neurčitost, s jakou pracují bilance přírodních emisí těžkých kovů, vyniká zejména u rtuti, jejíž formy a schopnost re-emise obzvláště ztěžují provést kvalifikovaný odhad. Dokládají to např. údaje pěti prací z rozpětí dvaceti let, jak uvádí následující tabulka.

³¹ J. O. Nriagu: Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. *Nature*, **279**, 409-411 (1979).

³² J. M. Pacyna: Atmospheric trace elements from natural and anthropogenic sources. *Adv. Environ. Sci. Technol.* **17**, 33-52 (1986).

³³ J. O. Nriagu, J. M. Pacyna: Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils with trace metals. *Nature*, **333**, 134-139 (1988).

Roční objemy přírodních emisí rtuti podle různých autorů

autor	Weiss et. al. ³⁴	Lantzy, Mackenzie ³⁵	Jaworowski et. al. ³⁶	Nriagu ³⁷	Lindqvist et. al. ³⁸
rok	1971	1979	1981	1989	1991
t Hg/rok	150 000	29 325	190 000	2 500	3 000

Údaj podle autora J. O. Nriagu z roku 1989 je podrobněji klíčován, jak ukazuje následující tabulka.

Toky přírodních emisí rtuti do atmosféry

tok	rozpětí [t/rok]	průměr [t/rok]
prašnost transportovaná větrem	0 – 100	50
mořský aerosol	0 – 40	20
sopečná činnost	30 – 2 000	1 000
lesní požáry (spontánní)	0 – 50	20
biologické procesy na kontinentech - aerosol	0 – 40	20
biologické procesy na kontinentech – plynná fáze	20 – 1 200	610
biologické procesy v mořích	40 – 1 500	770
celkem	100 – 4 900	2 500

K uvedeným údajům nutno podotknout, že se jedná o odlišné metodiky výpočtů a že ani v současné době není shody v postupech vhodných pro odhad přírodních emisí kovů. Ostatně, vulkanické události v nedávné době s mocnými emisemi tuhých částic jistě opět posunou některé dosud zpracované odhady.

Mořská hladina přijímá rtuť z antropogenních i z přírodních zdrojů ve formě mokré depozice. Koncentrace rtuti v povrchových vrstvách mořské vody je různá, např. v severovýchodních oblastech Atlantického oceánu činí 0,8 ng/l, v severozápadních oblastech Tichého oceánu činí 0,4 ng/l³⁹. To je možné přičíst dálkovému přenosu antropogenních emisí na severní polokouli. Deponová rtuť v mořské vodě ovšem podléhá reakcím, které vedou ke vzniku methylrtuti, která má biologický poločas kolem jednoho roku, avšak podléhá bioakumulaci v orgánech ryb (zejména ryb dožívajících se vyššího stáří).

³⁴ H. V. Weiss, M. Koide, E. D. Goldberg: mercury in Greenland Icesheet: Evidence of Recent Input by Man. *Science*, **174**, 692-4 (1971).

³⁵ R. J. Lantzy, F. T. Mackenzie: Atmospheric Trace Metals: Global Cycles and assessment of Man's Impact. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **43**, 511-525 (1979).

³⁶ Z. Jaworowski, M. Bysiek, L. Kownacka: Flow of Metals into the Global Atmosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **45**, 2185-2199 (1981).

³⁷ J. O. Nriagu: A Global Assessment of Natural Sources of Atmospheric Trace Metals. *Nature*, **338**, 47-49 (1989).

³⁸ O. Lindqvist et al.: Mercury in the Swedish Environment – Recent Research on Causes, Consequences and Corrective Methods. *Water, Air and Soil Pollut.*, **55**, No ½ (1991).

³⁹ Gill, G.A. and Fitzgerald, W.F. (1987) Mercury in Surface Waters of the Open Ocean. *Global Biogeochemical Cycles* 1:199-212.

K údajům o emisích rtuti je třeba dodat, že rtuť je již od počátku padesátých let zařazována mezi nejnebezpečnější polutanty. Její míra toxických účinků na organismy je předřazována ostatním kovům, např. v pořadí⁴⁰:

Hg >> Cr ≈ V > Tl > Mo >> Cu > Co > Cd > Ni >> Pb >> Zn.

Uvedené pořadí není ovšem akceptováno jinými autory, neboť míra nebezpečnosti je značně ovlivněna pravděpodobnostním výskytem toho kterého kovu v určitém regionu a také synergickými efekty, které nemusí být vždy evidentně doloženy a mohou zůstat latentní.

2.2.2 Antropogenní zdroje emisí rtuti

Sledování antropogenních emisí rtuti se zpravidla neodděluje od sledování emisí ostatních kovů, protože zdroje, až na určité výjimky, jsou totožné. Emise rtuti jsou proto sledovány a vyhodnocovány spolu s ostatními kovy, což z hlediska metodik, používaných pro kvantifikaci a bilanci emisí, není vzhledem k odlišným vlastnostem rtuti (značný podíl volatilních forem oproti ostatním kovům) zcela korektní.

Antropogenní emise těžkých kovů nabývají na významu od doby rozvoje průmyslu, souvisejícího se zavedením parního stroje a s přechodem manufakturní výroby na průmyslovou velkovýrobu, ve značné míře exploatující tuhá paliva. Experimenty založené na stanovení kovů v ledovcových vrstvách, v nichž se kovy ukládaly díky dálkovému přenosu emisí, toto časové rozlišení jednoznačně potvrzují.

Snaha kvantifikovat emise znečišťujících látek vedla ke kategorizaci zdrojů podle složení polutantů. Pro případ emisí těžkých kovů byly podrobně klasifikovány různé technologické procesy z hlediska emisí kovů a byly určeny následující hlavní zdroje:

- výroba energie spalováním fosilních paliv
- primární výroba železa a oceli
- sekundární výroba železa a oceli
- primární výroba neželezných kovů
- sekundární výroba neželezných kovů
- výroba ferroslitin
- chemický průmysl (výroba chloru a alkálií elektrolytickým procesem se rtuťovými elektrodami)
- výroba skla
- těžba uhlí a nerostů
- aglomerace rud
- spalování odpadů.

Uvedené kategorie lze dále dělit do podskupin podle konkrétních technologií. Zvláštní kategorií zůstávají výrobky s obsahem těžkých kovů, které samy o sobě nejsou zdroji emisí, pokud se nestanou odpadem.

⁴⁰ Mercury in the Environment. Swedish Environmental Protection Agency, Information Department, Solna, 1991.

Za nejmocnější zdroje emisí těžkých kovů jsou pokládány spalovací procesy, především pro výrobu elektrické energie a tepla spalováním fosilních paliv. Emise těžkých kovů u těchto zdrojů je určována řadou faktorů:

- matrice uhlí (minerály, obsah chloru, obsah síry, obsah alkalických kovů apod.)
- spalovací technologie (teplota spalování, oxidační podmínky, reakční mechanismy apod.)
- fyzikální vlastnosti popelovin (velikostní frakce popela, schopnost úletu aj.)
- doplňující technologie (např. odsíření, zejména mokkými technologiemi).

Při spalování odpadu je určující obsah chloru, s jehož vzrůstem (např. vlivem přítomného PVC) se výrazně zvyšují emise těžkých kovů.

Spalování topných olejů se vyznačuje emisemi submikronových částic s obsahem zejména niklu a vanadu, zatímco ostatní kovy jsou v těchto emisích méně zastoupené.

Aglomerace rud a metalurgie jsou významnými zdroji emisí těžkých kovů, především prioritně a nejdéle sledovaných kovů olova, kadmia, rtuti a arsenu.

Mezi průmyslovými technologiemi je jedním z nejvýznamnějších zdrojů emisí rtuti výroba chloru a alkálií elektrolytickým procesem se rtuťovými elektrodami. U této technologie lze jen s velkými náklady zavést účinná opatření pro omezení emisí, a proto se předpokládá její nahrazení technologií membránovou, kde rtuť není přítomna.

Pro účely emisní inventarizace byly zavedeny dohodnuté kategorie zdrojů, v nichž je možné emise z jednotlivých zdrojů načítat. Pro mezinárodní účely byla dohodnuta kategorizace v rámci programu EMEP/CORINAIR, jejíž hlavní kategorie jsou následující:

spalovací procesy v energetice a průmysl zpracování paliv

spalovací procesy pro výrobu tepla

výrobní procesy v železářském a ocelářském průmyslu

výrobní procesy v průmyslu neželezných kovů

procesy anorganické chemie

procesy organické chemie

procesy v průmyslu dřevařském, papírenském a potravinářském

těžba a distribuce fosilních paliv

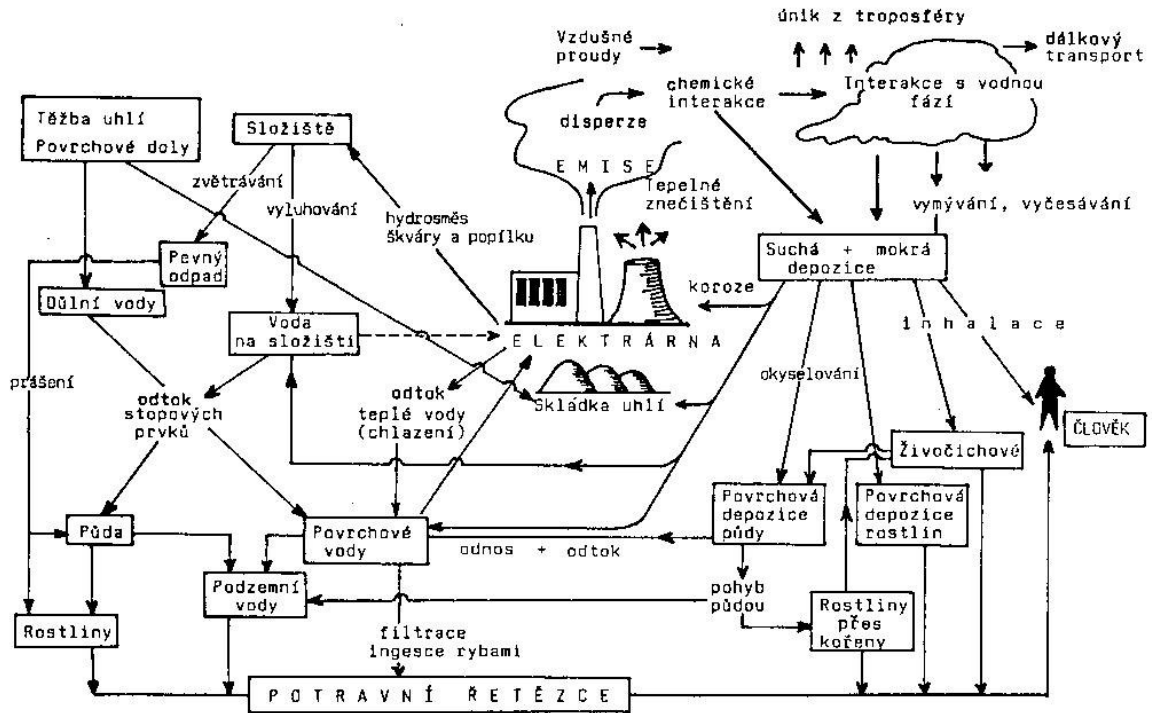
užití rozpouštědel

zpracování, spalování a ukládání odpadů.

K uvedeným hlavním kategoriím se pak řadí velká množina podskupin.

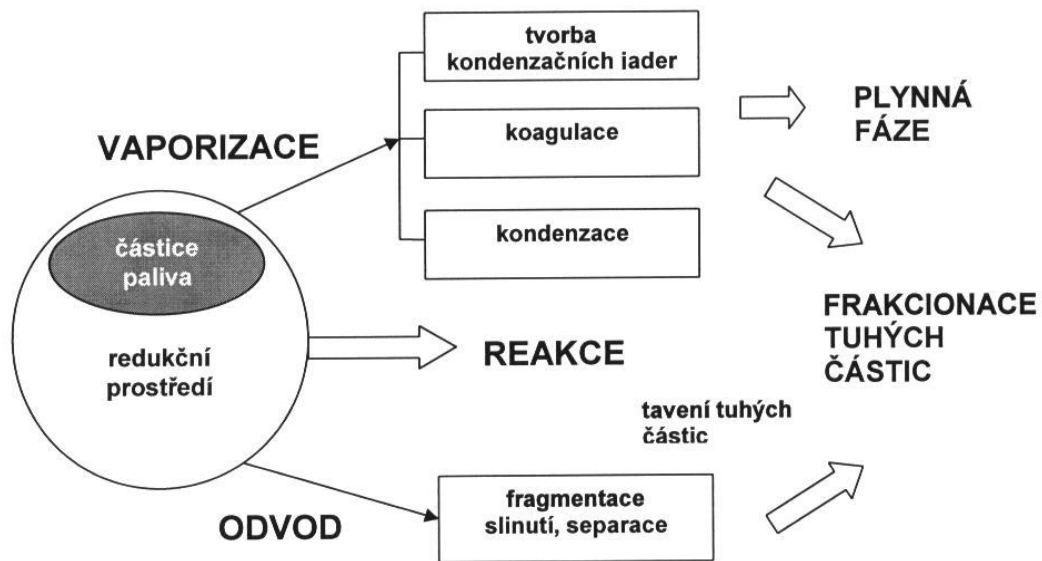
Z vyjmenovaných hlavních zdrojů emisí těžkých kovů vynikají spalovací procesy v energetice (výroba elektrické energie a tepla). Příkladem, jak lze znázornit znečišťování životního prostředí těžkými kovy provozem elektrárny, může být následující obrázek.

Možné cesty znečišťování životního prostředí těžkými kovy provozem elektrárny
(podle: J. Cibulka: Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře. Academia, 1991)



Zdrojem kovů je používané palivo, v němž je koncentrace kovů značně proměnlivá. Zatímco v případě ostatních kovů jsou emitovány především oxidy, sulfidy, sírany a halogenidy kovů, v případě rtuti je ale převážný podíl ve formě plynné rtuti. Obsah těžkých kovů v uhlí je vyšší o několik řádů oproti obsahu kovů v palivech kapalných a plyných. Výjimkou jsou obsahy niklu a vanadu v těžkém topném oleji.

Základní procesy, jimiž procházejí těžké kovy ve spalovacím procesu, je na následujícím schématu.



4.2.3 Vstup rtuti do kategorií zdrojů znečišťování ovzduší

Rtuť vstupuje spolu s ostatními těžkými kovy do výše jmenovaných kategorií (podle kategorizace EMEP/CORINAIR) několika hlavními cestami, u nichž jako zdroje těžkých kovů můžeme rozlišit:

- substance vstupující do procesů (palivo a zpracovávané suroviny)
- substance z technologií (např. při výrobě chloru a alkálií elektrolysou se rtuťovými elektrodami)
- substance fugitivních emisí
- substance z odpadů vznikajících v procesech.

Vstup těžkých kovů do životního prostředí nemusí být u jmenovaných kategorií vždy přímo (tzn. bezprostředně) do ovzduší, ale může být zprostředkovaný, zejména přes odpady nebo sekundární prašnost.

Zjednodušeně lze formy vstupu rtuti (a ostatních těžkých kovů) do jmenovaných kategorií znázornit následujícím schématickým příkladem.

Formy vstupu těžkých kovů do kategorií EMEP(CORINAIR)

vstup přes				
palivo	suroviny	technologie	fugitivní emise	odpady
spalovací procesy v energetice	výrobní procesy v železářském a ocelářském průmyslu	procesy anorganické chemie (např. výroba chloru a alkálií)	těžba a distribuce fosilních paliv	spalování odpadů
spalovací procesy pro výrobu tepla	výrobní procesy v průmyslu neželezných kovů	úprava vápence pro odsiřovací zařízení (*)	těžba surovin	zpracování a ukládání odpadů
ostatní spalovací procesy	procesy anorganické chemie		skládkování surovin	
	výroba skla		manipulace se surovinami	

(*) např. mletím vápence v kulových mlýnech dochází ke ztrátě materiálu kuliček řádově jednotek tun/rok na jednom zařízení

Za největší zdroje lze pokládat substance vstupující do procesů spalovacích a zpracovatelských, zejména metalurgických. Příručka EMEP/CORINAIR *Emission Inventory Guidebook*⁴¹ uvádí jako příklad procentuální příspěvek emisí těžkých kovů ze spalování uhlí v německých elektrárnách k národním emisím v letech 1982 a 1990 podle následující tabulky.

⁴¹ EMEP/CORINAIR Emission Inventory Guidebook, 3. vydání, kap. B111-4.

**Percentuální příspěvek emisí těžkých kovů ze spalování uhlí
v německých elektrárnách (*) k národním emisím v letech 1982 a 1990**

kov	příspěvek k národním emisím [% váh.]	
	1982	1990
As	38	27
Cd	7	7
Cr	12	4
Cu	22	8
Hg (**)	11	14
Ni	5	4
Pb	8	1
Se	1	1
Zn	7	6

(*) vztahuje se k bývalé západoněmecké SRN

(**) pro příspěvek emisí rtuti uvádí Rakousko v r. 1992 6 % váh.

Pro výpočet emisních faktorů těžkých kovů při spalování uhlí uvádí zmíněná příručka EMEP/CORINAIR tři možné metodické postupy podle dostupnosti potřebných údajů:

- výpočet z analytického rozboru uhlí
- výpočet z analytického rozboru popílku
- výpočet z analytického rozboru popílku za odlučovacím zařízením.

Pro výpočet z analytického rozboru uhlí je udáván vztah

$$EF_{RHM} = C_{HMcoal} \cdot f_a \cdot f_e \cdot 10^{-2} \cdot (1 - \eta_p) + C_{HMcoal} \cdot f_g \cdot 10^{-2} \cdot (1 - \eta_g)$$

EF_{RHM}	specifický emisní faktor pro kov [g/t uhlí]
C_{HMcoal}	obsah kovu v uhlí [mg/kg]
f_a	frakce popelu odcházející ze spalovací komory ve formě tuhých částic [% váh.]
f_e	nabohacovací faktor [bezr.]
f_g	frakce kovu emitovaného v plynné formě [% váh.]
η_p	účinnost odlučovacího zařízení [bezr.]
η_g	účinnost odlučovacího zařízení vzhledem k plynným formám kovu [bezr.]

Výrazná odlišnost rtuti oproti jiným kovům vyplývá mj. ze skutečnosti, že hodnota koeficientu f_g (frakce kovu emitovaného v plynné formě) je udávána podstatně vyšší, než pro arsen nebo selen, jak je zřejmé z tabulky:

Hodnoty koeficientu f_g

kov	f_g [% váh.]
arsen	0,5
rtuť	90
selen	15

Pro výpočty emisních faktorů z analytického rozboru popílku jsou uváděny podobné vztahy, avšak nejsou udávány zvláštní koeficienty obdobné koeficientu f_g jako u výše uvedeného vztahu.

Těžké kovy (a rtuť zvláště) podléhají v průběhu spalování uhlí různým procesům, souvisejících zejména s tvorbou kondenzačních jader, koagulací, kondenzací a frakcionací tuhých částic, jak bylo uvedeno na schématu v předcházející kapitole. Vzhledem k tomu, že obsah těžkých kovů v uhlí je proměnlivý (až o dva řády), je výpočet emisních faktorů vycházející z rozboru uhlí doporučovaným postupem. Problematické je stanovení nabohacovacích faktorů, což by mělo být předmětem dalšího studia v rámci pracovních skupin EMEP/CORINAIR.

Pro případ topných olejů se uvažují výrazné emise vanadu, méně emise ostatních kovů.

Emise těžkých kovů ze spalovacích procesů ve zpracovatelském průmyslu jsou podle příručky EMEP/CORINAIR uvažovány zejména v následujících kategoriích zdrojů.

**Emise těžkých kovů ze spalovacích procesů ve zpracovatelském průmyslu
podle kódů SNAP v kategorizaci EMEP/CORINAIR**

kód SNAP	název kategorie CORINAIR	uvažované emise kovů
030204	pece na pálení sádry	As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, V (ve formě sloučenin, např. chloridů, a ve vazbě na tuhé částice)
030301 (040209)	aglomerace rud	As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Zn (dochází k nabohacení kovů v prachových částicích)
030302	přehřívací pece oceláren a železáren	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn
030303	slévárny šedé litiny	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn
030304	primární výroba olova	As, Cd, Cu, Pb, Zn Hg: emisní faktor = 3 g/t produktu
030305	primární výroba zinku	Cd, Pb, Zn Hg: emisní faktor = 20 g/t produktu
030306 (040300)	primární výroba mědi	As, Cr, Cd, Cu, In, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, V, Zn, Bi Hg: emisní faktor = 0,10 g/t Cu
030307 (040300)	sekundární výroba olova	As, Cd, Cu, Pb, Zn
030308	sekundární výroba zinku	As, Cd, Pb, Zn Hg: emisní faktor = 0,02 g/t Zn
030309 (040300)	sekundární výroba mědi	As, Sb, Cd, Cu, Pb, Ni, Zn
030310	sekundární výroba hliníku	Cd
030311	výroba cementu	As, Cd, Cr, Pb, Cd, Ni, Se, Zn Hg: emisní faktor = 0,275 g/t cementu
030314	výroba plochého skla	As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Se, Zn Hg: emisní faktor = 0,04 g/t skla

Emise těžkých kovů ve výrobních procesech bez spalování jsou uvažovány zejména v následujících kategoriích zdrojů.

**Emise těžkých kovů ve výrobních procesech bez spalování
podle kódů SNAP v kategorizaci EMEP/CORINAR**

kód SNAP	název kategorie CORINAIR	uvažované emise kovů
040202	vsádkování vysokých pecí	As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn
		Hg (příspěvek k celkovým emisím 0,8 %)
040203	odpich surového železa	As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn
		Hg: emisní faktor = 0,0001 – 0,0003 g/t produktu
040204	výroba tuhého bezdýmého paliva	těkavé (bez specifikace)
040205	otevřené nístějové pece v ocelárně (SM pece)	As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn
		Hg: obsah v prachu 0,098 mg/kg
040206	výroba oceli – kyslíkový konvertor	As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Se, Zn
		Hg: emisní faktor = 0,003 g/t (0,001 – 0,00033 g/t)
040207	elektrické (obloukové) pece v ocelárně	As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Se, Zn
		Hg: emisní faktor = 0,15 g/t (uhlíková a nerezová ocel); 0,0002 – 0,0048 g/t (bez udání typu oceli)
040208	válcovny	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn
040301	elektrolytická výroba hliníku	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn
040410	výroba oxidu titaničitého	nejsou udávány
040412	výroba karbidu vápníku	nejsou udávány
040413	výroba chloru	specifické emisní faktory pro výrobu elektrolysou se rtuťovými elektrodami
040414	výroba fosforečných hnojiv	nejsou udávány
040602	výroba buničiny (sulfátový proces)	As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Se, Zn
		Hg: emisní faktor = 0,3 mg/t buničiny (drcení)
040603	výroba buničiny (sulfitový proces)	nejsou udávány
040610	výroba asfaltových střešních materiálů	podle minerálních plnidel (prachové částice)
040613	výroba spec. skla a skelné vaty	As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Se, Zn
		Hg: emisní faktor = 0,036 – 0,072 g/t skla
040615	výroba baterií (akumulátorů)	Pb
040616	extrakce minerálních rud	nejsou udávány
040617	ostatní procesy bez spalování paliva (např. výroba asbestu)	nejsou udávány
040618	použití vápence a dolomitu	nejsou udávány
040619	výroba a použití bezvodé sody	nejsou udávány
050101	povrchová těžba tuhých fosilních paliv	nejsou udávány
050102	hlubinná těžba tuhých fosilních paliv	nejsou udávány

kód SNAP	název kategorie CORINAIR	uvažované emise kovů
050103	skladování tuhých paliv	nejsou udávány
090201	spalování domovního a komunálního odpadu	Cd, Pb
		Hg: emisní faktor = 0,1 – 2,8 g /t odpadu
090202	spalování průmyslových odpadů	As, Cd, Cr, Cu, Co, Ni, Mn, Pb, Zn
		Hg: emisní faktor = 3 g/t (s odlučovačem tuhých částic)
090205	spalování kalů z čistíren odpadních vod	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb
		Hg: emisní faktor = 0,4 – 0,6 g/t kalu090207
090207	spalování nemocničních odpadů	Al, Sb, As, Ba, Be, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Mn, Ni
		Hg: emisní faktor = 0,2 – 54 g/t odpadu
090700	otevřené spalování zemědělských odpadů	nejsou udávány
090901	zpopelňování těl	As, Cd, Pb, Cr, Ni, Cu, Co
		Hg: emisní faktor = 0,000001 – 0,005 g/tělo (65 kg)
110301	požáry lesů a vegetace	nejsou udávány
110302	řízené požáry lesů a vegetace	nejsou udávány
110800	vulkanická činnost	Hg: ojedinělé měření

4.2.4 Obsah rtuti a těžkých kovů v palivu

Obsah těžkých kovů v palivu vykazuje široké rozmezí, dané aktuální těžebnou lokalitou. Jako příklad ze zahraničí lze uvést obsahy těžkých kovů v černém uhlí spalovaném v elektrárnách v Evropské unii a v hnědém uhlí spalovaném v Německu, jak ilustruje následující tabulka.

Obsah těžkých kovů v černém uhlí spalovaném v Evropské unii a v hnědém uhlí spalovaném v Německu⁴²

kov	černé uhlí (bez vody) v mg.kg ⁻¹	hnědé uhlí (vč.vody) v mg.kg ⁻¹
Arsen	1,46 - 63,4	2 - 2,2
Kadmium	< 0,01 - 0,56	0,06 - 0,073
Chrom	6,4 - 260	5,8 - 6,4
Měď	0,28 - 43,5	1,8 - 2,1
Rtut'	0,025 - 1	0,2 - 0,26
Nikl	30 - 55	2,4 - 4,8
Olovo	9 - 50,7	1,4 - 2,2
Selen	0,3 - 5,05	0,47 - 0,5
Vanad	20 - 121	8,1 - 8,9
Zinek	4,5 - 405	8,4 - 11

⁴² Rentz O., Sasse H., Karl U., Schleef H.-J., Dorn R.: Emission Control at Stationary Sources in the Federal Republic of Germany. Volume II: Heavy Metal Emission Control. Karlsruhe 1996

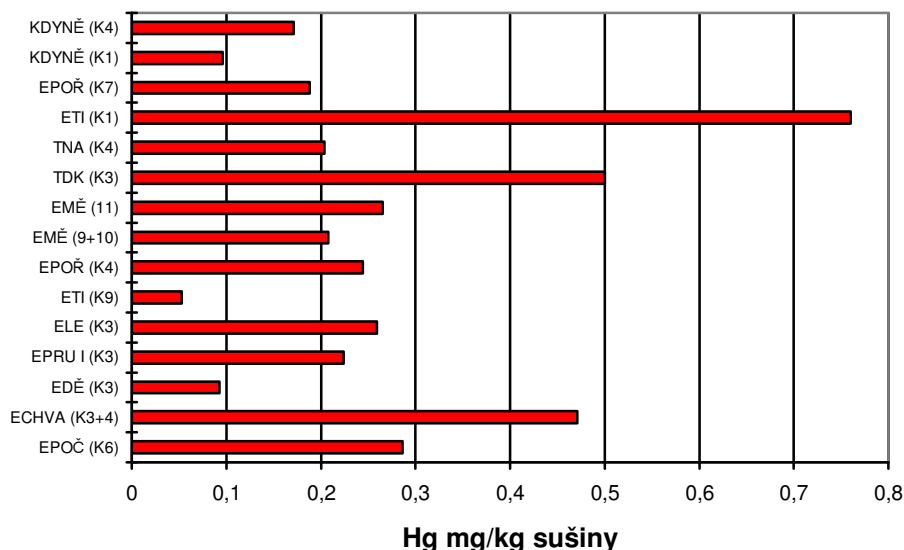
Příkladem z České republiky mohou být výsledky rozborů paliv provedených v rámci projektu MŽP VaV 520/1/97, jak shrnuje následující tabulka.

Obsah kovů v palivu v mg/kg sušiny

Zkratky zde a dále použité značí běžné označování elektráren Počerady, Chvaletice, Dětmorovice, Prunéřov, Ledvice, Tisová, Poříčí a tepláren Dvůr Králové, Náchod a Kdyně.

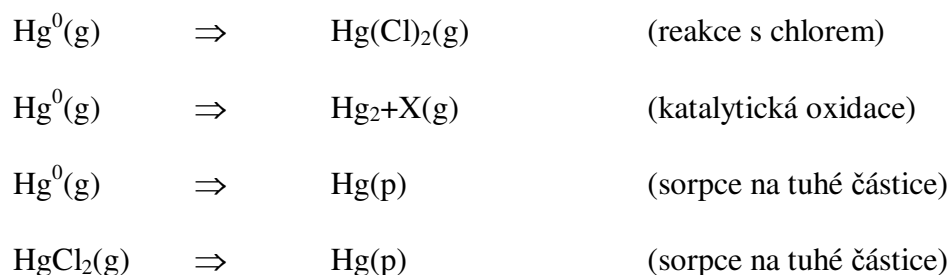
kov	EPOČ (K6)	ECHVA (K3+4)	EDĚ (K3)	EPRU I (K3)	ELE (K3)	ETI (K9)	EPOŘ (K4)	EMĚ (9+10)	EMĚ (11)	TDK (K3)	TNA (K4)	ETI (K1)	EPOŘ (K7)	KDYNĚ (K1)	KDYNĚ (K4)
As	7,8	20,3	4,11	24,1	4,32	14,9	14,2	32,15	19,9	3,86	12,4	7,2	6	3,26	12,6
Cd	0,16	0,25	0,179	0,151	0,154	0,166	0,87	0,236	0,308	0,055	0,078	0,189	0,69	<0,05	<0,05
Cr	74	73	30,3	67	87	42,6	52	57	74	29,5	4,02	68	46,5	27,9	41,5
Cu	30,9	33,6	28,7	4,04	46,8	106	48,6	35,9	56	60	22,2	145	43,7	15	18,30
Hg	0,286	0,471	0,093	0,224	0,259	0,053	0,244	0,208	0,265	0,5	0,204	0,76	0,188	0,096	0,171
Ni	21,9	37,5	19,3	32	46,8	11,3	31,1	38,1	33,2	8,3	22,3	17,2	28,1	16,1	19,7
Pb	10,5	23,1	35,4	8,5	6,1	8	88	13,1	17,9	6,9	5,1	8,4	59	3,25	3,93
Zn	56	63	51		56	26,3	136	59	60	10,1	27,9	29,5	94	15,9	15,6

Rozpětí obsahu rtuti v palivu ilustruje následující graf.



4.2.5 Rtuť v emisích ze spalovacích procesů

Rtuť obsažená v uhlí je při vyšších teplotách spalování nejprve transformována do plynné fáze $Hg^0(g)$. V prostředí kotle se pak uplatňují různé reakční mechanismy, především reakce s chlorem za vzniku $Hg(Cl)_2(g)$ jako dominantní reakce, dále katalytická oxidace a sorpce na tuhé částice, kterážto reakce lze popsat:



přičemž v tuhých částicích lze pak detekovat sloučeniny rtuti jako HgCl_2 , HgO , HgSO_4 nebo HgS .

Z hlediska reakční kinetiky je hlavní reakcí vedoucí k tvorbě HgCl_2 v odpadním plynu reakce atomárního chloru s elementární rtuť. Proto také práce zabývající se modelováním spalovacích procesů požadují velmi přesné stanovení koncentrace chloru.⁴³ Platí to jak pro reakce uvažované v homogenním prostředí, tak pro reakce heterogenní, které probíhají za přítomnosti popílku nebo nedopalu uhlíku.

Sorpce rtuti neprobíhá pouze na částicích popílku (event. popelovin), kde se mohou uplatnit i reakce katalytické, ale též na uhlíkatých částicích nedopalu, což potvrzuje korelace mezi množstvím rtuti vázané na tuhé částice a koncentrací oxidu uhelnatého ve spalinách, jako ukazatele účinnosti spalovacího procesu.

Kromě uvedených mechanismů se ještě uplatňuje afinita rtuti a jejích sloučenin ke kondenzujícím kapalinám, takže rtuť je v emisích obsažena ve všech fázích.

4.2.6 Rtuť a tuhé znečišťující látky

Tuhé znečišťující látky jsou v podstatě částice různé velikosti, které setrvávají v atmosféře a jsou schopny dálkového transportu. Se zmenšující se velikostí částic vzrůstá jejich respirabilita a také schopnost vázat na sebe jiné látky (ať již sorpcí nebo kondenzací).

Pro charakterizaci tuhých částic se používají různé parametry, jako koncentrace (pro nejjemnější frakci), velikost povrchu (pro střední frakci) nebo objem a hmotnost částic (pro střední a hrubou frakci).

V následující tabulce je porovnání geometrického průměru částic a jejich povrchu s počtem částic v jednotkovém objemu.

⁴³ Konstance Senior, David Lignell, Zumao Chen, Brooke Shiley, Adel Sarofim: Modeling gaseous mercury behavior in practical combustion systems. Reaction Engineering International, Salt Lake City. Referát na konferenci Air Quality IV, Arlington, 22.-24. 9. 2003.

**Počet a povrch částic jednotkové hustoty a různé velikosti
při hmotnostní koncentraci 10 µg/m³**

geometrický průměr částic [µm]	počet částic v m ³	povrch částic [µm ² / m ³]
0,02	2 400 000 . 10 ⁶	3016 . 10 ⁶
0,1	19 100 . 10 ⁶	600 . 10 ⁶
0,5	153 . 10 ⁶	120 . 10 ⁶
1,0	19 . 10 ⁶	60 . 10 ⁶
2,5	1,2 . 10 ⁶	24 . 10 ⁶

Na tuhé částice v atmosféře jsou vázány těžké kovy, přičemž rozdíly v obsahu jednotlivých kovů jsou dány původem částic. V následující tabulce jsou uvedena koncentrační rozpětí kovů pro částice původu městského, zemědělského a z volné přírody.

**Koncentrační rozpětí kovů pro částice původu městského, zemědělského
a volné přírody**

prvek	koncentrační rozpětí [ng/m ³]		
	volná příroda	zemědělská oblast	městská oblast (USA)
As	0,007 - 1,9	1,0 - 28	2 - 2 320
Cd	0,003 - 1,1	0,4 - 1 000	0,2 - 7 000
Ni	0,01- 60,0	0,6 - 78	1 - 328
Pb	0,007 - 64	2 - 1 700	30 - 96 270
Zn	0,0 - 460	11 - 403	15 - 8 328
Co	0,001 - 0,9	0,08 - 10,1	0,2 - 83
Cr	0,005 - 11,2	1,1 - 44	2,2 - 124
Cu	0,029 - 12	3 - 280	3 - 5 140
Fe	0,62 - 4 160	55 - 14 530	130 - 13 800
Hg	0,005 - 1,3	0,05 - 160	0,58 - 458
Mn	0,01 - 16,7	3,7 - 99	4 - 488
Se	0,0056 - 0,19	0,01 - 3,0	0,2 - 30
Sb	0,0008 - 1,19	0,6 - 7,0	0,5 - 171

S růstem poznatků o škodlivém působení tuhých znečišťujících látek v ovzduší se ze spektra tuhých částic vydělily velikostní frakce do 10 µm a do 2,5 µm, označované jako PM₁₀ a PM_{2,5}. V literatuře bývají částice do 2,5 µm označovány jako jemná frakce, částice od 2,5 do 10 µm jako hrubá frakce.

Částice PM₁₀ i PM_{2,5} rozlišujeme jako primární, vznikající na zdroji, a jako sekundární, vznikající chemickými reakcemi nebo kondenzačními procesy v atmosféře. Sekundární částice

nejsou předmětem emisních inventur. Z hlediska fyzikálního stavu primárních částic rozlišujeme formy tuhé fáze (zachytitelné na filtru) a formy volatilní, emitované při vyšších teplotách a kondenzující po ochlazení a zředění.

Zdroji částic PM_{2,5} jsou:

- spalovací procesy s fosilními palivy
- spalovací procesy s biomasou
- spalovací motory
- spalování dřeva v domácnostech
- požáry
- vypalování za účelem mýcení
- cesty
- zpracování rud
- opracování kovů
- eroze.

Určení emisních zdrojů určitých frakcí tuhých látek je v současnosti velmi sledovaný problém a snahou je nalézt emisní faktory pro konkrétní frakce, minimálně o velikosti do 2,5 μ a 10 μ (označení PM_{2,5} a PM₁₀). Některé poznatky (US EPA) shrnuje následující tabulka.

Zdroje částic PM_{2,5} podle poznatků US EPA

zdroj	komentář
stacionární zdroje na spalování fosilních paliv	distribuce částic byla prováděna např. kaskádními impaktory nebo multicyklonovými separátory; byly získány především emisní faktory pro tuhé částice zachycené na filtru, pro volatilní částice, zachycované kondenzací, jsou emisní faktory ve stádiu výzkumu
otevřená ohniště	emise jsou v širokém spektru velikosti tuhých částic; spalování probíhá při nižších teplotách než u technologických zdrojů na spalování fosilních paliv, proto je v emisích zvýšený podíl organického uhlíku, který je zachycen jak ve frakci na filtru, tak v kondenzační frakci
mobilní zdroje	stanovení PM _{2,5} je ve stádiu studia, zejména vzhledem k různým typům vozidel (motorů)
sekundární prašnost	týká se zejména veřejných a zemědělských cest, zpracování nerostných surovin apod.
ostatní zdroje	některé průmyslové technologie (mimo spalovací procesy) mohou být významným zdrojem částic PM _{2,5} (např. zpracování dřeva, metalurgie a zpracování nebo opracování kovů apod.)

Přirozená eroze půdy vodou a vznikající sekundární prašnost může být zdrojem tuhých částic různé velikosti, včetně frakcí PM₁₀ a PM_{2,5}. Vzhledem k tomu, že látky jako těžké kovy a persistentní organické polutanty jsou často vázány na tuhé částice, je účelné sledovat obsah těchto látek v půdách vystavených vodní erozi. Tímto problémem se podrobněji zabývá doplňující zákon SRN z 12. 7. 1999⁴⁴, který navazuje na federální zákon o ochraně půdy ze 17. 3. 1998⁴⁵. Bez ohledu na vlastní ustanovení citovaného doplňujícího zákona, je zajímavé uvést

⁴⁴ Federal Soil Protection and Contaminated Sites Ordinance (BBodSchV) dated 12 July 1999.

⁴⁵ Federal Soil Protection Law od 17 March 1998 (Federal Law Gazette I p. 502).

hodnoty pro obsah polutantů v různých půdách, jimiž se řídí zákonná opatření nebo preventivní opatření podle principu předběžné opatrnosti; hodnoty (na kg suché a jemné půdy) v přehledu uvádějí následující tabulky.

HODNOTY DLE ZÁKONA SRN PRO OBSAH POLUTANTŮ V RŮZNÝCH PŮDÁCH

a) Linie půda - přímý kontakt člověka

látka [mg/kg]	dětská hřiště	místa pro obydlí	parky a rekreační místa	průmyslové a ko- merční lokality
As	25	50	125	140
Pb	200	400	1 000	2 000
Cd	10 ⁽⁺⁾	20 ⁽⁺⁾	50	60
kyanidy	50	50	50	100
Cr	200	400	1 000	1 000
Ni	70	140	350	900
Hg	10	20	50	80
aldrin	2	4	10	--
benzo(a)pyren	2	4	10	12
DDT	40	80	200	--
hexachlorbenzen	4	8	20	200
hexachlorcyklohexan	5	10	25	400
pentachlorfenol	50	100	250	250
PCB	0,4	0,8	2	40
PCDD/PCDF [ng TEQ/kg]	100	1 000	1 000	10 000

⁽⁺⁾ pro dvorky a malé zahrady se zeleninovými záhony 2 mg/kg

b) Linie půda - zemědělské plodiny

látka [mg/kg]	analytická metoda - ex- trakce	zemědělská půda zeleni- nové záhony	louky
As	lučavka	200	50
Cd	dusičnan amonný	0,04 / 0,1 ⁽⁺⁾	20
Pb	dusičnan amonný	0,1	1 200
Hg	lučavka	5	2
Tl	dusičnan amonný	0,1	15
Cu	lučavka		1 300
Ni	lučavka		1 900
benzo(a)pyren	--	1	
PCB			0,2

⁽⁺⁾ pro pěstování obilí hodnota 0,04

c) Linie půda - podzemní voda

látko [mg/kg]	
Sb	10
As	10
Pb	25
Cd	5
Cr, celk.	50
Cr ₂ O ₇ ²⁻	8
Co	50
Cu	50
Mo	50
Ni	50
Hg	1
Se	10
Zn	500
Sn	40
kyanidy, celk.	50
volné kyanidy	10
fluoridy	750
aromatické uhlovodíky, n-alkany (C ₁₀ C ₃₉), isoalkany a cykloalkany	200
vysoce těkavé aromatické uhlovodíky (benzen, toluen, xylen, ethylbenzen, styren)	20
benzen	1
vysoce těkavé halogenované uhlovodíky	10
aldrin	0,1
DDT	0,1
fenoly	20
PCB, celk.	0,05
PAH, celk.	0,20
naftalen	2

4.2.7 Rtuť ve výrobcích

Rtuť a její sloučeniny jsou užívány jako důležitá součást řady výrobků. Nejčastěji to jsou baterie, měřicí přístroje, elektrotechnické součástky, osvětlovací zařízení, prostředky k ošetřování rostlin, pigmenty a barvy. K emisím rtuti do životního prostředí dochází při výrobě těchto produktů, avšak minimálně při dodržování správné technologie a výrobní kázně. Závažnějším problémem jsou emise z výrobků, které se stanou odpadem, a průniky rtuti a jejích sloučenin do složek životního prostředí při aplikaci biocidů v zemědělství.

Odpady s obsahem rtuti jsou zdrojem emisí do ovzduší jak v případě spalování odpadů, tak při skládkování odpadů. Toto byl také jeden z argumentů pro zařazení výrobků s obsahem rtuti pod Protokol o těžkých kovech v rámci Úmluvy o dálkovém znečišťování ovzduší přesahujícím hranice států.

V devadesátých letech minulého století docházelo postupně k omezování použití rtuti v některých výrobcích (např. v bateriích, ve svítilkách, v elektrotechnice), přesto byl odhadován příspěvek emisí rtuti z výrobků k celkovým antropogenním emisím takto⁴⁶:

baterie	4 %
měřicí přístroje a ovládací zařízení	3 %
svítilka a elektrotechnická zařízení	11 %

Ve skandinávských zemích se odhaduje podíl rtuti v mokrých deponicích, který je přičítán na úkor výrobků, na 10 – 14 %.

Studie provedené ve Spojených státech⁴⁷ uvádějí pokles spotřeby rtuti v měřicích a ovládacích zařízeních v polovině devadesátých let o 35 – 50 % oproti stavu na konci let osmdesátých (spotřeba rtuti na konci osmdesátých let dosahovala 80 – 110 t, v polovině devadesátých let již jen 52 t). Je třeba ale uvážit, že výrobky s obsahem rtuti (např. lékařské teploměry nebo termostaty) mají životnost přibližně 20 let, takže se stanou odpadem v době, kdy používání rtuti v těchto výrobcích bude značně omezeno nebo již zcela vyloučeno.

U starších elektrotechnických zařízení je uvažováno jako emisní zdroj i jiskření nebo netěsnost zařízení, které obsahují rtuť. V devadesátých letech bylo odhadováno⁴⁸, že v zemích Evropských společenství přibližně třetina výrobků s obsahem rtuti, které se staly odpadem a končí jako šrot, obsahuje 30 – 40 t rtuti. Tím se navyšují emise v kategorii výroby oceli.

Podobně je tomu i v případě baterií s obsahem rtuti, u nichž se předpokládá, že přibližně 60 % končí na skládkách, 20 % je součástí komunálního odpadu ve spalovnách a 20 % se daří soustředit jako tříděný odpad. Emisní faktor rtuti ze skládek má malou hodnotu, ale emise mají dlouhodobý charakter a stávají se v dané lokalitě pozadím. Totéž platí i o osvětlovacích tělesech, u nichž se předpokládá, že třetina z objemu upotřebené rtuti a jejích sloučenin končí na skládkách.

Podle US EPA byl obsah rtuti v městském komunálním odpadu v letech 1970 až 2000 následující⁴⁹:

⁴⁶ John Munthe, Karin. Kindbom: Mercury in products – a source of transboundary pollutant transport. Swedish Environmental Research Institute (IVL), 1997.

⁴⁷ B. M. Sass, M. A. Salem, L. A. Smith: Mercury usage and alternatives in the electrical and electronics industrie. US EPA report, 1994.

⁴⁸ P. A. Mason et al.: Mercury. Rational path through uncharted territory. Commission of the European Communities. DG XI, 1991.

⁴⁹ OECD Risk reduction monograph No. 4: Mercury. Zpráva OECD/GD(94)98.

**Odpad rtuti v městském komunálním odpadu v USA
v letech 1970 – 2000 (podle US EPA)**

výrobek	r. 1970	r. 1980	r. 2000
	t		
baterie v domácnostech	282,00	389,60	89,40
osvětlovací tělesa	17,30	22,00	37,20
zbytky barev	27,40	24,20	0,40
teploměry	11,10	23,30	15,20
termostaty	4,80	6,40	9,30
pigmenty	29,30	20,90	1,40
dentální amalgamy	8,40	6,40	2,10
spínače	0,40	0,40	1,70
celkem	380,70	493,20	156,70

V současné době narůstá problém s likvidací elektronického odpadu, jehož připadá ročně na jednoho obyvatele Evropské unie 16 kg. Přitom zneškodnění jedné tuny elektronického odpadu stojí přibližně 600 € (stav v r. 2004). Není proto divu, že se množí případy nelegálního vývozu elektronického odpadu do málo rozvinutých zemí, kde se z něho vcelku primitivními způsoby získávají zpět některé kovy. Potvrzuje se tak význam Basilejské úmluvy o kontrole pohybu nebezpečných odpadů přes hranice států.

4.3. Emise rtuti a těžkých kovů v mezinárodních dohodách a v českém právním řádu

4.3.1 Úmluva OSN/EHK o dálkovém znečišťování ovzduší přesahujícím hranice států a její protokoly

Úmluva o dálkovém znečišťování ovzduší přesahujícím hranice států (*Convention on Long-range Transboundary Air Pollution, CLRTAP*) je jedním z pilířů ochrany ovzduší v zemích evropského regionu. Vznikla na základě složitého politického procesu v průběhu šedesátých a sedmdesátých let, kdy se environmentální situace v Evropě začala s použitím moderních monitorovacích prostředků sledovat a výsledky monitoringu se staly předmětem politické argumentace. Její význam podpořila účast Kanady a Spojených států amerických⁵⁰, tedy zemí, které se na svém kontinentu začaly obdobně intenzivně zabývat problematikou dálkového transportu znečišťujících látek atmosférou. Úmluva byla na půdě Evropské hospodářské komise OSN předložena 13. listopadu 1979 a nabyla účinnosti 16. března 1983. Přehled stran Úmluvy je v následující tabulce.

⁵⁰ Kanada ratifikovala Úmluvu 15. 12. 1981 a USA 30. 11. 1981.

Strany Úmluvy CLRTAP

Arménie	Gruzie	Maďarsko	Rumunsko
Belgie	Irsko	Makedonie (v býv. Jugoslávii)	Ruská federace
Bělorusko	Island	Malta	Slovensko
Bosna a Hercegovina	Itálie	Moldavská republika	Slovinsko
Bulharsko	Jugoslávie	Německo	Španělsko
Chorvatsko	Kanada	Nizozemí	Spojené království (U.K.)
Dánsko	Kypr	Norsko	Švédsko
Česká republika	Lichtenštejnsko	Řecko	Švýcarsko
Evropské společenství	Litva	Polsko	Turecko
Finsko	Lotyšsko	Portugalsko	U.S.A.
Francie	Lucembursko	Rakousko	Ukrajina

Cesta k nabytí účinnosti Úmluvy nebyla jednoduchá, neboť problematika životního prostředí byla v zemích bývalého sovětského mocenského bloku do značné míry tabuizována a informace o znečišťování životního prostředí extenzivním průmyslovým vývojem byly veřejnosti vesměs nepřístupné. Neznamená to ovšem, že by odborná veřejnost v těchto státech nezaznamenávala dopady státem řízeného průmyslu na životní prostředí, a to nejen na úrovni lokální, ale i v měřítku evropském. Zdroje emisí znečišťujících látek vypouštěných do ovzduší byly díky zdokonalující se instrumentaci analytické chemie snadno identifikovatelné a v průběhu let byly shromážděny vědecké důkazy o negativním dopadu dálkového přenosu znečišťujících látek atmosférou na území značně vzdálená od emisních zdrojů. Na shromažďování vědeckých podkladů mají zásluhu především skandinávské země, které byly dálkovým přenosem látek relativně nejvíce poškozovány a které také do identifikace a kvantifikace jeho škodlivých účinků investovaly nemalé prostředky.

Nápravná opatření, která by omezovala nebo eliminovala škodlivé účinky emisí, nemohla být jiná, než restrikce vůči průmyslovým subjektům, a to na základě průkazných a vědecky doložených údajů o objemu emisí a jejich škodlivých účinků na lidské zdraví a složky životního prostředí. Současně ovšem musely být technicky prezentovány a ekonomicky podloženy možné způsoby omezování emisí. Shromáždění takových vědeckých, technických a ekonomických podkladů, které by umožnily stranám úmluvy uplatnit legislativní nástroje pro omezení emisí do atmosféry z různých sektorů průmyslové výroby, bylo účelem práce mezinárodních odborných skupin ustavených pod působností Úmluvy a majících za cíl vypracovat návrhy protokolů k omezení emisí konkrétních znečišťujících látek, jejichž přijetím by se strany zavázaly k harmonizovanému plnění stanovených cílů.

Výběr škodlivých látek sledovaných v rámci dálkového transportu atmosférou se řídil i prioritami stanovenými Mezinárodní zdravotnickou organizací (WHO), která specifikuje jak látky rizikové vůči lidskému organismu, tak látky rizikové z hlediska jejich účinků ekotoxických. Přehled látek podle směrnice WHO pro kvalitu ovzduší (druhé vydání z r. 2000⁵¹) je uveden v následující tabulce.

⁵¹ WHO – Regional Office for Europe: Air Quality Guidelines, 2nd Edition, 2000.

Látky uváděné ve směrnici WHO pro kvalitu ovzduší

hlediska rizik pro lidský organismus	
základní znečišťující látky	oxid dusičitý, ozon a jiné fotochemické oxidanty, tuhé znečišťující látky, oxid siřičitý
anorganické polutanty	arsen, asbest, kadmium, chrom, fluoridy, sirovodík, olovo, mangan, rtuť, nikl, platina, vanad
organické polutanty	akrylonitril, benzen, butadien, sirouhlík, oxid uhelnatý, dichlormethan 1,2-dichlorethan, formaldehyd, polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH), polychlorované bifenyly (PCB), polychlorované dibenzodioxiny (PCDD) a dibenzofurany (PCDF), styren, tetra-chlorethylen, toluen, trichlorethylen, vinylochlorid
látky znečišťující vnitřní ovzduší	tabákový dým, skelná vlákna, radon

hlediska ekotoxických účinků
účinky oxidu siřičitého na vegetaci
účinky dusíkatých látek v ovzduší
účinky ozonu na vegetaci
nepřímé účinky acidifikace na ekosystémy
účinky vzdušných dusíkatých polutantů na vegetaci

Předpokladem pro zjišťování obsahu sledovaných látek jak v emisích, tak i ve složkách životního prostředí (a v ovzduší zvláště), bylo uplatnění nových fyzikálních a fyzikálně chemických analytických metod, které se od šedesátých let úspěšně rozvíjely a postupně byly doplňovány elektronickými prvky, což umožnilo racionalizaci analytické práce a vývoj a dostupnost autonomních a automatických analyzátorů. Metody založené na spektroskopických principech (např. atomová absorpční spektrometrie - AAS, optická emisní spektrometrie s induktivně vázaným plasmatem - OES-ICP nebo její varianta s hmotností detekcí - ICP-MS) a později metody plynové, kapalinové a iontové chromatografie a hmotnostní spektrometrie byly propracovány do oblasti stopové až ultrastopové analýzy, a to i při mikroanalytickém objemu vzorku. Analytické metody v oblasti životního prostředí byly dále do značné míry standardizovány, zejména pro potřeby hygienické služby. Tento úspěšný vývoj znamenal reálnou možnost pro zavedení standardního monitoringu jak emisí, tak i vnějšího ovzduší.

Prvním mezinárodním aktem v rámci Úmluvy byl Program spolupráce při monitorování a vyhodnocování dálkového přenosu látek znečišťujících ovzduší v Evropě (EMEP⁵²), který byl vyhlášen 28. září 1984 a posléze ratifikován (nebo jiným způsobem akceptován) většinou evropských zemí; protokol EMEP vešel v účinnost 28. ledna 1988. Vyhlášení programu EMEP se mj. opíralo o výše uvedený pokrok v monitoringu.

Po protokolu EMEP následovaly v dalších letech protokoly:

⁵² Cooperative Programme for Monitoring and Evaluation of Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe.

- 1985 – Protokol o snížení emisí síry nebo jejich toků přesahující hranice států nejméně o 30% (tzv. první protokol o síře); účinnost od 2. září 1987, 22 ratifikací,
- 1988 – Protokol o snižování emisí oxidů dusíku nebo jejich toků přes hranice států (tzv. protokol NO_x); účinnost od 14. února 1991, 28 ratifikací,
- 1991 – Protokol o omezení emisí těkavých organických látek nebo jejich toků přes hranice států (tzv. protokol VOC); účinnost od 29. září 1997, 21 ratifikací,
- 1994 – Protokol o dalším snížení emisí síry (tzv. druhý protokol o síře); účinnost od 5. srpna 1998, 25 ratifikací,
- 1998 – Protokol o těžkých kovech; účinnost od 29. prosince 2003, 36 signatářů, 21 ratifikací,
- 1998 – Protokol o persistentních organických polutantech (POPs); účinnost od 23. října 2003, 36 signatářů, 20 ratifikací,
- 1999 – Protokol o omezování acidifikace, eutrofizace a tvorby přízemního ozonu (tzv. protokol multi-efekt); dosud nenabyl účinnosti (31 signatářů a 11 ratifikací).

Česká republika, jakožto smluvní strana Úmluvy na základě sukcese k závazkům bývalé ČSFR (provedené 30. 9. 1993 se zpětnou platností k 1. 1. 1993), sukcedovala k závazkům vyplývajícím pro bývalou ČSFR z protokolů EMEP⁵³, prvního protokolu o síře a protokolu NO_x, přistoupila k protokolu VOC, ratifikovala druhý protokol o síře, ratifikovala protokoly o těžkých kovech a POPs a je signatářem protokolu o omezování acidifikace, eutrofizace a tvorby přízemního ozonu.

Protokoly k Úmluvě, s výjimkou protokolu EMEP, zavazují signatářské strany k opatřením, jimiž se snižuje objem emisí do ovzduší nebo se omezuje výroba či užití určitých látek, u nichž byl prokázán škodlivý účinek na lidské zdraví nebo složky životního prostředí. K dosažení požadovaného celkového snížení emisí a omezení emisí z jednotlivých zdrojů znečišťování ovzduší, což znamená dodržování protokolem stanovených emisních limitů, doporučují protokoly zavádět a používat technické postupy, které jsou označovány jako nejlepší dostupné technologie BAT⁵⁴, přičemž zavedení těchto technologií u nových a stávajících zdrojů se řídí určitým harmonogramem.

Uplatnění technologií BAT souvisí i se současným pojetím ochrany ovzduší legislativními prostředky, a to na principu integrované prevence, který byl uplatněn ve směrnici Rady Evropské unie 96/61/EC, označované jako IPPC⁵⁵. Tato směrnice byla zahrnuta do harmonizačního procesu práva České republiky s právem Evropské unie prostřednictvím zákona o integrované prevenci a omezování znečištění, o integrovaném registru znečišťování a o změně některých zákonů (tzv. zákon o integrované prevenci IPPC, který byl přijat v roce 2002 č. 76/2002 Sb.).

Protokoly k Úmluvě i zákon IPPC definují technologie BAT shodně, a to takto:

⁵³ Mezinár. smlouva č. 215/1994 Sb.

⁵⁴ Best Available Technique.

⁵⁵ Council Directive of 24 September 1996 concerning integrated pollution prevention and control (OJ L 257, 10. 10. 1996, p. 26).

„Nejlepší dostupnou technikou“ (BAT) se rozumí nejúčinnější a nejpokročilejší stadium vývoje činností a jejich pracovních či provozních postupů, které označuje praktickou vhodnost jednotlivých technologií a jejich využití jako principiálního základu pro stanovení emisních limitů určených k prevenci emisí a v případech, kde preventivní vyloučení emisí není uskutečnitelné, obecně ke snížení emisí a jejich dopadů na životní prostředí jako celek:

- „technika“ zahrnuje jak používané technologie, tak způsob, jakým je dané zařízení navrženo, konstruováno či vybudováno, udržováno, provozováno a vyřazeno z provozu;
- „dostupné“ techniky jsou vyvinuté v určitém měřítku, které umožňuje jejich uplatnění v příslušném průmyslovém sektoru za ekonomicky a technicky schůdných podmínek, přičemž jsou brány v úvahu náklady a výhody, bez ohledu na skutečnost, zda jsou, či nejsou dotyčné technologie využívány či vyráběny na území dotyčné strany, pokud jsou tyto techniky přiměřeně dostupné jejich provozovateli;
- „nejlepší“ znamená nejúčinnější při dosahování vysoké obecné úrovně ochrany životního prostředí jako celku.

Při určování nejlepších dostupných technik by měla být věnována zvláštní pozornost, obecně nebo ve specifických případech, hlediskům uvedeným níže, přičemž jsou brány v úvahu náklady a přínosy opatření a zásady předběžné opatrnosti a prevence.

Hlediska pro určování nejlepších dostupných technik podle přílohy č. 3 k zákonu č.76/2002 Sb.

1. Použití nízkoodpadových technologií
2. Použití méně nebezpečných látek.
3. Podpora zhodnocování a recyklace látek, které vznikají nebo se používají v technologickém procesu, případně zhodnocování a recyklace odpadu.
4. Srovnatelné procesy, zařízení či úprovozní metody, které již byly úspěšně vyzkoušeny v průmyslovém měřítku.
5. Technický pokrok a změny vědeckých poznatků a jejich interpretace.
6. Charakter, účinky a množství příslušných emisí.
7. Datum uvedení nových nebo existujících zařízení do provozu.
8. Doba potřebná k zavedení nejlepší dostupné techniky.
9. Spotřeba a druh surovin (včetně vody) používaných v technologickém procesu a jejich energetická účinnost.
10. Požadavek prevence nebo omezení celkových dopadů emisí na životní prostředí a rizik s nimi spojených na minimum.
11. Požadavek prevence havárií a minimalizace jejich následků pro životní prostředí.
12. Informace o stavu a vývoji nejlepších dostupných technik a jejich monitorování zveřejňované Evropskou komisí nebo mezinárodními organizacemi.

Koncept nejlepší dostupné techniky není zaměřen na předepisování nějaké specifické technologie nebo techniky, ale na to, aby byly brány v úvahu technické charakteristiky sledovaných zařízení, jejich geografické umístění a místní environmentální podmínky.

Protokoly k Úmluvě obsahují kromě článků definujících hlavní závazky, tj. povinnosti stran k dosažení omezení předmětných emisí nebo k omezení výroby či užití konkrétních látek, i články nabádající k užití prostředků, jimiž se podpoří úsilí k dosažení hlavního cíle každého protokolu. Aby bylo dosaženo přijatelnosti jednotlivých protokolů pro co největší počet stran (neboť v účinnost vstoupí protokol vždy až po jeho přijetí určitým počtem signatářů), mohou strany zvolit určitý omezující rozsah závazku nebo počet závazků v rámci jednotlivých protokolů, přičemž v průběhu platnosti protokolu mohou své závazky rozšířit.

Vrcholným orgánem Úmluvy je jeho Výkonný orgán, v němž jsou strany zastoupeny, a organizační a administrativně řídicí práce je svěřena sekretariátu, zřízenému podle článku 11 Úmluvy a se sídlem v Ženevě⁵⁶.

Protokoly Úmluvy vyžadují propracovat metody a postupy kvantifikace národních emisí, k čemuž slouží jednak nástroje protokolu EMEP, jednak podrobnější specifikace v přílohách protokolů. Samostatným prostředkem, který je trvale zdokonalován, je příručka pro kategorizaci zdrojů a provádění emisních bilancí s použitím tzv. emisních faktorů, které se uplatňují v případech, kdy nelze provést přímé měření emisních toků; příručka je doplňovaným dokumentem účelové pracovní skupiny pro emisní inventury, *Task Force on Emission Inventories*, a je vydávána ve spolupráci CORINAIR⁵⁷/EMEP a Evropské agentury pro životní prostředí Evropské unie⁵⁸. V úvodní části příručky je samostatná a obsáhlá kapitola věnovaná problematice verifikace a validace emisních dat⁵⁹, neboť samotný monitoring bez řízení jakosti dat (QA/QC - *quality assurance/quality control*) by měl nižší informační obsažnost (vypovídací schopnost pro sestavení integrovaných přehledů) a tudíž omezenou platnost v systému emisní bilance.

Protokol EMEP má specifické nároky na emisní data, která musí vyhovovat modelovacím prostředkům, a vyžaduje i meteorologickou dokumentaci (případně i dokumentaci fyzikálních a fyzikálně chemických dějů v atmosféře), aby bylo možné kalkulovat nebo odhadovat procesy probíhající během transportu znečišťujících látek v atmosféře.

Vyhodnocování plnění protokolů jednotlivými stranami se děje prostřednictvím unifikovaného dotazníku, který vydává Výkonný orgán Úmluvy CLRTAP. Poslední verze pro rok 2004 byla schválena na 21. zasedání Výkonného orgánu ve dnech 15.-18. prosince 2003 (dokument OSN/EHK sign. EB.AIR/2003/2/Add.2 ze dne 17. října 2003).

Naplnění uvedených nároků na emisní data tvoří součást závazků v protokolech, neboť jedním z hlavních výstupů Úmluvy je dokumentace emisní situace a jejích trendů (předpokládá se samozřejmě ke zlepšení) formou souhrnných zpráv, které jsou vydávány Výkonným orgánem Úmluvy podle dílčích zpráv stran, které soustřeďuje, formalizuje a edituje zmíněný sekretariát. Podávat zprávy Výkonnému orgánu ve stanovených termínech a účastnit se projednání souhrnné zprávy je jednou ze základních povinností stran Úmluvy.

⁵⁶ UN/ECE, Environment and Human Settlements Division, Palais des Nations, CH-1211 Geneva.

⁵⁷ The Core Inventory of Air Emissions in Europe.

⁵⁸ CORINAIR/EMEP: Emission Inventory Guidebook. UN/ECE CLRTAP & European Environment Agency, 1999

⁵⁹ Procedures for verification of emissions inventories. Emission Inventory Guidebook, Part B.

4.3.2 Protokol o těžkých kovech a závazky z něho vyplývající

Protokol o těžkých kovech definuje těžké kovy jako kovy, nebo v jistých případech metaloidy, které jsou stabilní a mají měrnou hmotnost vyšší než $4,5 \text{ g/cm}^3$, a jejich sloučeniny.

Hlavním cílem protokolu o těžkých kovech je omezovat emise těžkých kovů a jejich sloučenin vznikající v důsledku antropogenní činnosti a podílející se na dálkovém přenosu znečišťujících látek v atmosféře. Uznání významu těžkých kovů a jejich sloučenin jakožto přirozené složky zemské kůry a esenciality těžkých kovů pro živé organismy není nikterak dotčeno. Z kovů jsou ve smyslu omezování emisí upřednostněny kadmium, olovo a rtuť, k nimž se také pojí hlavní závazek protokolu.

Snížení emisí dotčených látek podle protokolu se vztahuje k referenčnímu roku deklarovanému smluvní stranou při ratifikaci. Rok je volitelný z intervalu 1985 až 1995, přičemž rok 1990 je preferován. Česká republika zvolila rok 1990.

Základní závazné povinnosti pro smluvní stranu dle protokolu (článek 3):

1. **snížit celkové roční emise** do atmosféry každého z těžkých kovů uvedených na seznamu v příloze I protokolu⁶⁰ z úrovně emisí v referenčním roce stanoveném v souladu s touto přílohou přijetím účinných opatření vhodných pro specifické podmínky dotyčné strany;
2. v termínech daných harmonogramem v příloze IV protokolu **uplatnit**:
 - pro každý nový zdroj⁶¹ nejlepší dostupné technologie (ve smyslu přílohy III protokolu) a limitní hodnoty emisí dle přílohy V protokolu,
 - pro každý stávající zdroj nejlepší dostupné technologie (ve smyslu přílohy III Protokolu) a limitní hodnoty emisí dle přílohy V protokolu;

přičemž dané termíny dle přílohy IV protokolu jsou:

 - dva roky po nabytí účinnosti protokolu⁶² pro nové stacionární zdroje,
 - osm let po nabytí účinnosti protokolu pro stávající stacionární zdroje, přičemž pro jednotlivé stávající zdroje může být tato doba prodloužena v souladu s dobou amortizace stanovenou národní legislativou;
3. **uplatňovat opatření pro regulaci produktů** v souladu s podmínkami a harmonogramem v příloze VI protokolu (dotčené produkty jsou olovnatý benzín a alkalické manganové baterie s obsahem rtuti);
4. po zvážení **aplikovat dodatečná opatření pro regulaci produktů** v souladu s podmínkami a harmonogramem v příloze VII (nahrazování produktů s obsahem těžkých kovů, sběr, recyklace a zneškodňování produktů s obsahem těžkých kovů, dále opatření

⁶⁰ Protokol o těžkých kovech uvádí v příloze I kovy kadmium, olovo a rtuť. Zahrnutí dalších kovů podléhá zvláštní proceduře a schválení stranami Úmluvy.

⁶¹ Tj. dle definice v čl. 1 Protokolu zdroj, jehož stavba či podstatná modifikace byla zahájena po uplynutí dvou let od data nabytí účinnosti protokolu (event. změn či doplňků jeho příloh I a II).

⁶² Dle čl. 17 Protokolu tento nabývá účinnosti devadesátý den po datu uložení šestnácté listiny o ratifikaci, přijetí, schválení nebo přistoupení u depozitáře (tj. generálního tajemníka OSN); pro stranu, která Protokol ratifikovala, vstupuje tento v platnost devadesátý den po uložení ratifikační listiny (je-li splněna podmínka uložení šestnácté listiny o ratifikaci či přistoupení).

pro regulaci elektrických součástek nebo měřících zařízení s obsahem rtuti, fluorescenčních svítidel s obsahem rtuti, dentálních amalgamů, pesticidů s obsahem rtuti, barev a nátěrových hmot s obsahem rtuti a rtuťových baterií jiného druhu než jsou uvedeny v příloze VI protokolu);

5. provádět emisní inventury s použitím metodických nástrojů EMEP.

Další závazné povinnosti pro smluvní stranu:

- výměna informací a technologií (článek 4 protokolu),
- vypracování národní strategie, politiky, programů a opatření pro implementaci protokolu (článek 5 protokolu),
- podpora výzkumu, vývoje a monitorování v oblasti těžkých kovů a podpora aktivit orientovaných na hodnocení účinků těžkých kovů na lidské zdraví a ekosystémy (článek 6 protokolu),
- podávání zpráv výkonnému orgánu Úmluvy o přijatých opatřeních (článek 7 protokolu),
- posuzovat údaje soustředěné od stran Úmluvy jejím výkonným orgánem a dohlížet na dosažený pokrok v plnění závazných povinností (článek 10 protokolu),
- při urovnávání sporů mezi dvěma nebo více stranami ohledně interpretace nebo uplatňování protokolu se řídit jeho relevantním ustanovením a informovat výkonný orgán Úmluvy (článek 11 protokolu).

Kategorie stacionárních zdrojů podle protokolu o těžkých kovech

Protokol o těžkých kovech se týká kategorií stacionárních zdrojů (s výjimkou zařízení nebo části zařízení pro výzkum, vývoj a zkoušení nových produktů a procesů) jak jsou uvedeny v následující tabulce.

Kategorie stacionárních zdrojů podle přílohy II protokolu

č. kategorie	popis kategorie
1	spalovací zařízení s jmenovitým tepelným příkonem nad 50 MW
2	zařízení na pražení či sintrování (aglomeraci) kovových rud (včetně sulfidických rud) s kapacitou nad 150 t aglomerátu/den pro železné rudy nebo koncentráty a nad 30 t/den (aglomerátu) pro případ mědi, olova nebo zinku nebo jakéhokoli zpracování rud zlata a rtuti
3	zařízení na výrobu surového železa nebo oceli (primární či sekundární tavby, včetně elektrických obloukových pecí) včetně kontinuálního liti s kapacitou nad 2,5 t/hod
4	slévárny železných kovů s produkční kapacitou nad 20 t/den
5	zařízení pro výrobu mědi, olova nebo zinku z rud, koncentrátů nebo sekundárních surovin metalurgickými procesy s kapacitou přesahující 30 t kovu denně pro primární zařízení a 15 t kovu denně pro sekundární zařízení nebo pro jakoukoli primární produkci mědi

č. kategorie	popis kategorie
6	zařízení na tavení (rafinaci, slévárenské odlévání atd.) včetně produkce slitin mědi, olova a zinku, včetně regenerace produktů s kapacitou tavení nad 4 t/den pro olovo nebo 20 t/den pro měď a zinek
7	zařízení pro výrobu cementového slínku v rotačních pecích s produkční kapacitou nad 500 t/den nebo jiných pecí s produkční kapacitou nad 50 t/den
8	zařízení pro výrobu skla s užitím olova v procesech s kapacitou tavení nad 20 t/den
9	zařízení pro výrobu chloru / sodíku či alkálií elektrolytickým procesem se rtuťovými články
10	zařízení pro spalování nebezpečných nebo nemocničních odpadů s kapacitou nad 1 t/hod nebo zařízení pro spoluspalování nebezpečných odpadů specifikovaných v souladu s národní legislativou
11	zařízení pro spalování komunálních odpadů s kapacitou nad 4 t/hod nebo zařízení pro spoluspalování komunálních odpadů specifikovaných v souladu s národní legislativou

Emisní limity pro plnění závazků protokolu

Specifické emisní limity pro tuhé znečišťující látky v kategorii stacionárních zdrojů podle protokolu o těžkých kovech přehledně uvádí další tabulka.

Emisní limity pro tuhé znečišťující látky v kategoriích stacionárních zdrojů podle protokolu o těžkých kovech

č. kat.	popis kategorie	emisní limit TZL [mg/m ³]
1	spalovací zařízení s čistým jmenovitým tepelným příkonem nad 50 MW	tuhá i kapalná paliva: 50
2	zařízení na pražení či sintrování (aglomeraci) kovových rud (včetně sulfidických) s kapacitou nad 150 aglomerátu/den pro železné rudy nebo koncentrátů a nad 30 t/den aglomerátu pro případ mědi, olova nebo zinku nebo jakéhokoliv zpracování rud zlata a rtuťi	aglomerace: 50 peletizace: - drcení, sušení: 25 - peletizace: 25 - produkce pelet, celk. emise: 40
3	zařízení pro výrobu surového železa nebo oceli (primární či sekundární tavby, včetně elektrických obloukových pecí), včetně kontinuálního lití s kapacitou nad 2,5 t/h	vysoké pece: 50 el. obloukové pece: 20
4	slévárny železných kovů s produkční kapacitou nad 20 t/d	
5	zařízení pro výrobu mědi, olova nebo zinku z rud, koncentrátů nebo sekundárních surovin metalurgickými procesy s kapacitou přesahující 30 t kovu denně pro primární zařízení a 15 t kovu denně pro sekundární zařízení nebo pro jakoukoliv primární produkci mědi	výroba mědi a zinku včetně Imp. Smelting: 20
6	zařízení pro tavení (rafinaci, slévárenské odlévání apod.), včetně produkce slitin mědi, olova a zinku, včetně regenerace produktů, s kapacitou tavení nad 4 t/d pro olovo nebo 20 t/d pro měď a zinek	výroba olova: 10
7	zařízení pro výrobu cementového slínku v rotačních pecích s produkční kapacitou nad 500 t/d nebo v jiných pecích s produkční kapacitou nad 50 t/d	průmysl cementu: 50
8	zařízení pro výrobu skla s užitím olova v procesech s kapacitou tavení nad 20 t/d	emise olova: 5 (Pb)
9	zařízení pro výrobu chloru/sodíku či alkálií elektrolytickým procesem se rtuťovými články	hodnoty budou stanoveny do 2 let od nabytí účinnosti protokolu *)

č. kat.	popis kategorie	emisní limit TZL [mg/m ³]
10	zařízení pro spalování nebezpečných nebo nemocničních odpadů s kapacitou nad 1 t/h nebo zařízení pro spoluspalování nebezpečných odpadů specifikovaných v souladu s národní legislativou	nebezp. a nemocnič. odpad: 10 komunální odpad: 25
11	zařízení pro spalování komunálních odpadů s kapacitou nad 3 t/h nebo zařízení pro spoluspalování komunálních odpadů specifikovaných v souladu s národní legislativou	emise rtuti: - nebezp. odpad: 0,05 (Hg) - komunál. odpad: 0,08 (Hg) - nemocn. odpad: hodnoty budou stanoveny do 2 let od nabytí účinnosti protokolu *)

*) Protokol nabyl účinnosti 29. prosince 2003.

Nejlepší dostupné technické postupy pro omezování emisí (BAT) podle Protokolu o těžkých kovech

Protokol o těžkých kovech doporučuje opatření k omezení emisí sledovaných látek a nejlepší dostupné techniky podle stavu poznatků k datu dokončení protokolů, tj. přibližně k r. 1998. Doporučení jsou shrnuta v příloze k protokolu č. III. Snahou autorského kolektivu přílohy bylo uvést alespoň přibližné náklady na zavedení technik BAT, což se podařilo jen částečně. Pro podmínky České republiky jsou ale tyto údaje méně významné, neboť v průběhu ekonomické transformace a restrukturalizace mnohých závodů jsou náklady na ekologická opatření součástí složitějších ekonomických kalkulů.

Protokol o těžkých kovech doporučuje následující rámcová a obecná opatření ke snižování emisí:

- aplikace nízkoemisních procesních technologií, zvláště v nových zařízeních
- čištění odpadních plynů pomocí filtrů a dalších zařízení
- změna nebo úprava a předúprava surovin, paliv nebo dalších vstupních materiálů (např. s nízkým obsahem těžkých kovů)
- nejlepší postupy řízení preventivní údržby a celkového pořádku, včetně zavedení primárních opatření k utěsnění jednotek, které produkují prach
- opatření k racionálnímu užívání produktů s obsahem těžkých kovů nebo opatření ke zneškodnění produktů, např. když se stanou odpadem.

Za důležitou součást procesu uplatňování opatření ke snižování emisí pokládá protokol důsledný monitoring, a to jak uplatňovaných dílčích kroků, tak i skutečného obsahu těžkých kovů v emisích sledovaných zdrojů.

V případech, kdy jsou emise kovů vázány na částice, mohou být kovy zachyceny v zařízeních na odlučování prachu. Protokol uvádí v tabulkách v příloze III následující účinnosti těchto zařízení na čištění plynu a pro odlučování rtuti zvláště.

**Účinnost zařízení na čištění plynu
vyjádřená v jednodinových průměrných koncentracích prachu**

typ zařízení na čištění plynu	koncentrace prachu po čištění [mg/ m ³]
textilní filtry	< 10
membránové filtry,	< 1
suché elektrostatické odlučovače	< 50
mokrý elektrostatické odlučovače	< 50
vysoce účinné skrubry *	< 50

**Minimální předpokládaná účinnost zařízení na odlučování rtuti
vyjádřená v jednodinových průměrných koncentracích rtuti**

typ odlučovače rtuti	koncentrace rtuti po čištění [mg/ m ³]
selenový filtr	< 0.01
selenový skrubr	< 0.2
uhlíkový filtr	< 0.01
vstřikování uhlíku + odlučovač prachu	< 0.05
chloridový proces Odda Norzink	< 0.1
proces se sulfidem olova	< 0.05
thiosíranový proces Bolken	< 0.1

Protokol dále podrobněji uvádí specifická opatření k omezení emisí, jež jsou uznávána jako BAT, a to v členění podle kategorií protokolu.

Dále je uveden stručný přehled navrhovaných opatření a dostupné údaje o nákladech na opatření pro snížení emisí.

Kategorie 1: spalovací zařízení s čistým jmenovitým tepelným příkonem nad 50 MW

Opatření / technika BAT:

- náhrada uhlí zemním plynem nebo palivy s nízkým obsahem kovů
- paroplynné cykly při výrobě elektřiny
- předúprava uhlí
- aplikace postupů pro snižování emisí oxidů síry a dusíku.

Účinnosti některých opatření a jejich náklady:

emisní zdroj	opatření omezující emise	účinnost snížení (%)	náklady na potlačení emisí
spalování topných olejů	přechod na spalování plynu	Cd, Pb: 100 % Hg: 70 - 80 %	vysoce specifické pro daný případ
spalování uhlí	přechod z uhlí na paliva s nižšími emisemi těžkých kovů	prach: 70-100 %	vysoce specifické pro daný případ
	elektrostatické odlučovače - (studená strana)	Cd, Pb: > 90 % Hg: 10 - 40 %	specifické investiční náklady 5 - 10 USD / m ³ odpadního plynu za hod. pro tok nad 200 000 m ³ /h

emisní zdroj	opatření omezující emise	účinnost snížení (%)	náklady na potlačení emisí
	mokrý odsíření odplynů; viz pozn. (a)	Cd, Pb: > 90 % Hg: 10 - 90 % viz pozn. (b)	
	textilní filtry	Cd > 95, Pb:>99 Hg: 10 - 60 %	specifické investiční náklady 8 - 10 USD / m ³ odpadního plynu za hod pro tok nad 200000 m ³ /h

- (a) účinnost odstraňování rtuti roste s podílem iontové formy rtuti. Zařízení selektivní katalytické redukce silně zaprášených plynů podporuje vznik dvojmocné rtuti.
- (b) toto opatření je primárně pro snížení emisí SO₂. Snížení emisí těžkých kovů je vedlejším přínosem. (Specifické investice jsou 60 až 250 USD/kW_{el}.)

Kategorie 2: pražení či sintování (aglomerace) kovových rud (včetně sulfidických)

Opatření / technika BAT:

- textilní filtry
- elektrostatické odlučovače
- vysokoúčinné skrubry

Účinnosti některých opatření a jejich náklady:

emisní zdroj závod typu:	opatření omezující emise	účinnost (%) *	náklady **
aglomerační	emise optimalizované aglomerace skrubry a EO textilní filtry	asi 50 > 90 > 99	n.a. n.a. n.a.
peletizační	EO & vápencový reaktor & textilní filtry skrubry	> 99 > 95	n.a. n.a.
vysoké pece čištění plynů z vysokých pecí	textilní filtr/ EO mokrý skrubry mokrý EO	> 99 > 99 > 99	EO: 0,24-1 \$ / t +++ n.a. n.a.
kyslíkové konvertory	primární odprašování: mokrý odlučovač / EO / textilní filtry	> 99	Suché EO > 2.25 \$ /t ***
BOF-kyslíkové konvertory	sekundární odprašování: suché EO / textilní filtry	> 97	textilní filtry: 0,26 \$ /t ***
fugitivní emise	uzavřené pásové dopravníky, kapotáž, skrápění skladovaných surovin, čištění silnic / cest	80 – 99	n.a.

Poznámky:

- * účinnost snížení koncentrace prachu
- ** náklady na snížení emisí (celkové náklady v US dolarech)
- *** na 1 tunu vyrobené oceli
- +++ na 1 tunu vyrobeného surového železa
- n.a. údaje nejsou dostupné

Kategorie 3: sekundární produkce železa nebo oceli

Opatření / technika BAT:

- textilní filtry
- elektrostatické odlučovače
- tavení šrotu v elektrických obloukových pecích.

Účinnosti některých opatření a jejich náklady:

emisní zdroj	opatření omezující emise	účinnost (%) *	náklady **
elektrické obloukové pece	elektrostatický odlučovač textilní filtr	> 99 > 99,5	textilní filtr: USD 24/t oceli

Poznámky:

- * účinnost snížení prachu
- ** celkové měrné náklady na snížení emisí prachu

Kategorie 4: slévárny železných kovů

Opatření / technika BAT:

- instalace usazovacích komor
- instalace odsávacích hubic
- odsávání celé budovy

Účinnosti některých opatření a jejich náklady:

emisní zdroj	opatření omezující emise	účinnost (%)*	náklady **
elektrické obloukové pece	elektrostatický odlučovač textilní filtry	> 99 > 99,5	textilní filtry: 24 \$ /t železa
indukční pec	textilní filtr / suchá absorbce + textilní filtr	> 99	n.a. +
kuplovna na studený vítr	odtah pode dveřmi: textilní filtr	> 98	n.a. +
	odtah nade dveřmi: textilní filtr + předodprášení textilní filtr + chemisorpce	> 97 > 99	8 - 12 \$ /t železa 45 \$ /t železa
kuplovna na přehřátý vítr	textilní filtr + předodprášení dezintegrátor / Venturiho skrubr	> 99 > 97	23 \$ /t železa

Poznámky:

* účinnost snížení prachu

** celkové měrné náklady na potlačení emisí prachu (\$ = dolar USA)

+ údaje nebyly dostupné

Kategorie 5 a 6: primární a sekundární průmysl neželezných kovů

Opatření / technika BAT:

- snížení prašnosti při dolování
- minimalizace velikosti výsypek
- nepřímé vytápění pece
- udržování rudy v suchém stavu (v maximální možné míře)
- teplota plynu vstupujícího do kondenzátoru 10 - 20 °C nad rosným bodem
- co nejnižší teplota na výstupu plynu
- selenový filtr nebo skrubr na výstupu z kondenzátoru
- ve vhodných případech aplikace textilních filtrů
- sekundární produkce olova: tavení v krátké rotační peci nebo v šachtové peci, hořáky na kyslíkem obohacené palivo, použití textilních filtrů

Účinnosti některých opatření a jejich náklady:

emisní zdroj	opatření omezující emise	účinnost (%) *	náklady **
fugitivní emise	odsávací hadice, izolace od ovzduší atd, čištění odpadních plynů textilními filtry	> 99	n.a. +)
pražení/ aglomerace	aglomerace: EO+skrubr (před vedením do kontaktního procesu výroby H ₂ SO ₄) + textilní filtr pro koncové plyny	n.a.	7-10 \$ / t H ₂ SO ₄
konvenční tavby (redukce ve vysokých pecích)	šachtové pece: uzavřený typ/ účinné odsávání otvorů výpustí (odpichovacích otvorů) + textilní filtr, kryté licí žláby, dvojitě zvony hlavy pecí	n.a.	n.a.
tavící pece IS	vysokoučinné skrubry Venturiho skrubry dvouzvonové hlavy pecí	> 95 n.a.	n.a. 4 \$ / t kovu
tlakové loužení	aplikace závisí na vlastnostech koncentrátu (na jeho loužitelnosti)	> 99	specifické pro dané místo
procesy přímého tavení a redukce	procesy tavení, např.: Kivcet, Outokumpu, Mitsubishi vsádkové tavící procesy, např. rotační konvertor dmýchaný shora, procesy Ausmelt, Isosmelt, QSL a Noranda	n.a. Ausmelt: Pb:77, Cd: 97 QSL: Pb:92, Cd:93	n.a. provozní náklady pro proces QSL: 60 \$ / t Pb
produkce olova	krátké rotační pece: odsávací hubice v otvorech, textilní filtr, trubkový kondenzátor, hořáky na kyslíková paliva	> 99,9	45 \$ / t Pb
produkce zinku	tavící pece IS	> 95	14 \$ / t Zn

Poznámky:

* účinnost snížení prachu

** celkové měrné náklady na potlačení emisí prachu (\$ = v dolarech USA)

n.a. - nedostupné

Kategorie 7: průmysl cementu

Opatření / technika BAT:

- omezení prašnosti ve všech fázích výroby (příprava, manipulace, doprava)
- použití přídavných paliv za stanovených podmínek (spoluspalování odpadu)
- textilní filtry
- elektrostatické odlučovače

Účinnosti některých opatření a jejich náklady:

emisní zdroj	omezující opatření	účinnost (%)*	náklady **
přímé emise z drtičů, mlýnů a sušiček suroviny	textilní filtr	Cd, Pb: > 95	n.a. +)
přímé emise z rotačních pecí a z chladičů slínku	elektrostatický odlučovač	Cd, Pb: > 95	n.a.
přímé emise z rotačních pecí	adsorpce na uhlí	Hg: > 95	n.a.

Poznámky:

* účinnost snížení emisí prachu

** celkové měrné náklady na snížení emisí

+) n.a. - údaje nebyly dostupné

Kategorie 8: sklářský průmysl

Opatření / technika BAT:

- omezení prašnosti (míchání vsázky, únik z otvorů pecí, ofukování výrobků)
- peletizace vsázky
- vytápění elektrickým ohřevem
- textilní filtry
- elektrostatické odlučovače.

Účinnosti některých opatření a jejich náklady:

emisní zdroj	opatření omezující emise	účinnost (%)*	náklady
přímé emise	textilní filtr	> 98	n.a. +)
přímé emise	EO	> 90	n.a.

Poznámky:

* účinnost snížení emisí prachu

+) n.a. - údaje nebyly dostupné

Kategorie 9: průmysl výroby chloru a alkálií

Opatření / technika BAT:

- omezení difúze rtuti z elektrolyzérů do haly
- optimalizace provozu elektrolyzérů
- účinná údržba elektrolyzérů
- čištění proudu vzduchu a vodíku
- úplné odstranění emisí rtuti: zavedení membránového procesu.

Kategorie 10 a 11: spalování odpadů

Opatření / technika BAT:

- textilní filtry
- elektrostatické odlučovače ve spojení s mokkými systémy
- strategické řízení odpadů (recyklace aj.).

Účinnosti některých opatření a jejich náklady:

emisní zdroj	opatření omezující emise	účinnost (%)*	náklady **
kouřové plyny	vysoce účinné skrubry	Cd, Pb: > 98; Hg: asi 50	n.a. +)
	elektrostatický odlučovač (3 sekce)	Cd, Pb: > 80-90	10-20 \$/ t odpadů
	mokký elektrostatický odlučovač (1 sekce)	Cd, Pb: > 95-99	n.a. +)
	textilní filtr	Cd, Pb: > 95-99	15-30 \$/ t odpadů
	vstříkávání uhlíku + textilní filtr	Hg: > 85	asi 2-3 \$/ t odpadů ++)
	filtrace ložem uhlíku	Hg: > 99	asi 50 \$/ t odpadů ++)

Poznámky:

* účinnost snížení emisí prachu

** celkové měrné náklady na potlačení emisí prachu (v \$ - USD - dolarech USA)

+) n.a. - údaje nebyly dostupné

++) údaj se týká provozních nákladů

4.3.3 Plnění Protokolu o těžkých kovech v České republice

Zásadní oporou plnění protokolu je nový zákon o ochraně ovzduší (86/2002 Sb.), který transponuje požadavky relevantních směrnic Evropských společenství v oblasti ochrany ovzduší, a též zákon o integrované prevenci a omezování znečištění a integrovaném registru znečišťování (76/2002 Sb.), jímž se transponuje směrnice Rady č. 96/61/EC (IPPC). Současné právní předpisy České republiky v oblasti ochrany ovzduší vydaná k zákonu o ochraně ovzduší (nařízení vlády a vyhlášky MŽP č. 350/2002 Sb. až 358/2002 Sb.) již odpovídají požadavkům protokolu.

Spalovací procesy a procesy metalurgického průmyslu patří mezi dominantní zdroje emisí těžkých kovů. Opatření k omezení emisí znečišťujících látek, realizovaná podle ustanovení předcházejícího zákona č. 309/1991 Sb., o ochraně ovzduší před znečišťujícími látkami, přinesla v období let 1990 až 1999 významné snížení emisí tuhých znečišťujících látek, na které jsou těžké kovy vázány.

Ke snížení emisí tuhých znečišťujících látek přispělo v poslední dekádě minulého století zejména plné odsíření velkých elektrárenských bloků v rámci společnosti ČEZ. Přehled odsířených elektráren ČEZ uvádí následující tabulka.

Přehled odsířených elektráren ČEZ

rok	odsířený výkon [MW]	v elektrárnách
1994	400	Počerady
1995	440	Pruněřov 1
1996	1 870	Pruněřov 2, Počerady, Ledvice
1997	1 300	Tušimice 2, Tisová, Chvaletice
1998	1 920	Dětmarovice, Chvaletice, Mělník 2+3
celkem	5 930	

Současně došlo i k odstavení řady elektrárenských bloků (z důvodu restrukturalizace ekonomické základny ČEZ a snížení spotřeby elektrické energie v devadesátých letech minulého století), jak ukazuje následující tabulka.

Přehled odstavených bloků v elektrárnách ČEZ v letech 1991 – 1998

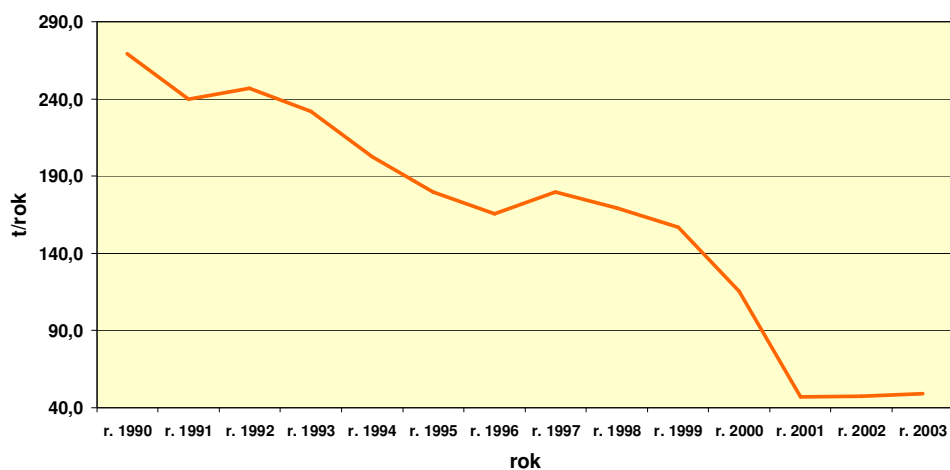
rok	odstavený výkon [MW]	v elektrárnách
1991	320	Prunéřov 1, Tisová 2, Tušimice 1
1992	320	Prunéřov 1, Tisová 2, Tušimice 1
1993	55	Hodonín
1994	310	Počerady, Ledvice
1995	50	Hodonín
1996	110	Tušimice 1
1998	905	Hodonín, Tušimice 1, Tisová, Ledvice, Poříčí, Mělník 2
celkem	2 070	

V uvedené dekádě a v letech následujících došlo k postupnému snižování emisí kadmia, rtuti a olova, jak ukazuje následující tabulka a grafy

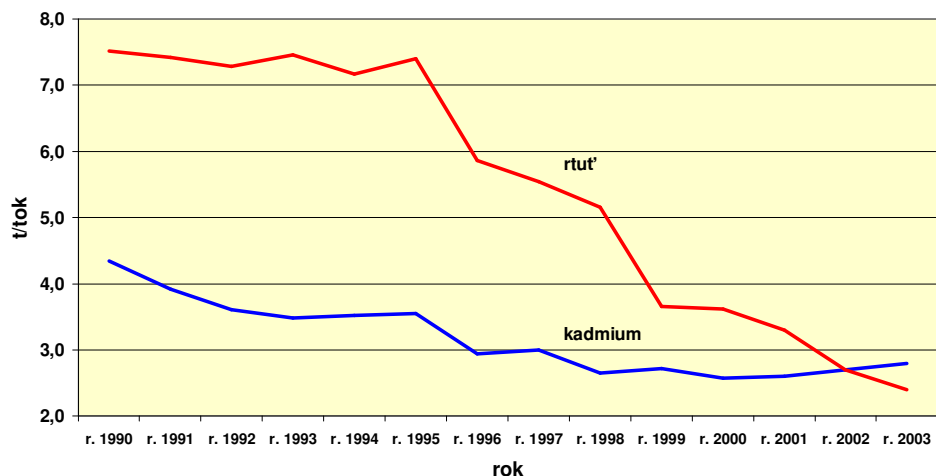
Vývoj emisí kadmia, rtuti a olova v ČR v letech 1990 - 2003

rok	Cd	Hg	Pb
	t/rok	t/rok	t/rok
1990	4,3	7,5	269,4
1991	3,9	7,4	240,0
1992	3,6	7,3	247,0
1993	3,5	7,5	232,0
1994	3,5	7,2	202,5
1995	3,6	7,4	179,7
1996	2,9	5,9	165,4
1997	3,0	5,5	179,7
1998	2,7	5,2	169,2
1999	2,7	3,7	157,0
2000	2,8	3,8	107,7
2001	2,6	3,3	46,7
2002	2,7	2,7	47,2
2003	2,8	2,4	48,9

Vývoj emisí olova v ČR 1990 - 2003 (t/rok)



Vývoj emisí kadmia a rtuti v ČR - 1990 - 2003 (t/rok)



Podíl emisí olova, kadmia a rtuti v roce 2003 z objemu v referenčním roce 1990

	1990	2003	podíl emisí v r. 2003 proti r. 1990 (%)	snížení emisí o %
	t/r			
Pb	241,40	48,9	20,2	79,8
Cd	4,34	2,8	64,5	35,5
Hg	7,52	2,4	31,9	68,1

4.3.4 Těžké kovy v českém právním řádu

V českém právním řádu jsou opatření k omezování emisí těžkých kovů a dalších polutantů do ovzduší obsažena v zákonu o ochraně ovzduší č. 86/2002 Sb. ve znění zákona č. 92/2004 Sb. a v souvisejících prováděcích předpisech, které reflektují závazky protokolů k Úmluvě o dálkovém znečišťování ovzduší přesahujícím hranice států a byly harmonizovány s právem Evropské unie. Přehledně jsou uvedeny v následující tabulce.

Právní předpisy související se zákonem o ochraně ovzduší

poř. č.	právní předpis
350/2002 Sb.	Nařízení vlády, kterým se stanoví imisní limity a podmínky a způsob sledování, posuzování, hodnocení a řízení kvality ovzduší
60/2004 Sb.	Nařízení vlády, kterým se mění nařízení vlády č. 350/2002 Sb., kterým se stanoví imisní limity a podmínky a způsob sledování, posuzování, hodnocení a řízení kvality ovzduší
351/2002 Sb.	Nařízení vlády, kterým se stanoví závazné emisní stropy pro některé látky znečišťující ovzduší a způsob přípravy a provádění emisních inventur a emisních projekcí
417/2003 Sb.	Nařízení vlády, kterým se mění nařízení vlády č. 351/2002 Sb., kterým se stanoví závazné emisní stropy pro některé látky znečišťující ovzduší a způsob přípravy a provádění emisních inventur a emisních projekcí
352/2002 Sb.	Nařízení vlády, kterým se stanoví emisní limity a další podmínky provozování spalovacích stacionárních zdrojů znečišťování ovzduší
353/2002 Sb.	Nařízení vlády, kterým se stanoví emisní limity a další podmínky provozování ostatních stacionárních zdrojů znečišťování ovzduší
354/2002 Sb.	Nařízení vlády, kterým se stanoví emisní limity a další podmínky pro spalování odpadu
355/2002 Sb.	Vyhláška Ministerstva životního prostředí, kterou se stanoví emisní limity a další podmínky provozování ostatních stacionárních zdrojů znečišťování ovzduší emitujících těkavé organické látky z procesů aplikujících organická rozpouštědla a ze skladování a distribuce benzínu
356/2002 Sb.	Vyhláška Ministerstva životního prostředí, kterou se stanoví seznam znečišťujících látek, obecné emisní limity, způsob předávání zpráv a informací, zjišťování množství vypouštěných znečišťujících látek, tmavosti kouře, přípustné míry obtěžování zápachem a intenzity pachů, podmínky autorizace osob, požadavky na vedení provozní evidence zdrojů znečišťování ovzduší a podmínky jejich uplatňování
357/2002 Sb.	Vyhláška Ministerstva životního prostředí, kterou se stanoví požadavky na kvalitu paliv z hlediska ochrany ovzduší
358/2002 Sb.	Vyhláška Ministerstva životního prostředí, kterou se stanoví podmínky ochrany ozonové vrstvy Země
553/2002 Sb.	Vyhláška, kterým se stanoví hodnoty zvláštních imisních limitů znečišťujících látek, ústřední regulační řád a způsob jeho provozování včetně seznamu stacionárních zdrojů podléhajících regulaci, zásady pro vypracování a provozování krajských a místních regulačních řádů a způsob a rozsah zpřístupňování informací o úrovni znečištění ovzduší veřejnosti.
112/2004 Sb.	Nařízení vlády o Národním programu snižování emisí tuhých znečišťujících látek, oxidu siřičitého a oxidů dusíku ze stávajících zvláště velkých spalovacích stacionárních zdrojů znečišťování ovzduší
76/2002 Sb.	Zákon č. 76/2002 Sb. o integrované prevenci a omezování znečištění, o integrovaném registru znečišťování a o změně některých zákonů (zákon IPPC).
521/2002 Sb.	Zákon 521/2002 Sb., kterým se mění zákon č. 76/2002 Sb. o integrované prevenci a o omezování znečištění, o integrovaném registru znečišťování a o změně některých zákonů, a zákon č. 86/2002 Sb. o ochraně ovzduší.

poř. č.	právní předpis
63/2003 Sb.	Nařízení vlády č. 63/2003 Sb. o způsobu a rozsahu zabezpečení systému výměny informací o nejlepších dostupných technikách.
92/2004 Sb.	Zákon č. 92/2004 Sb., kterým se mění zákon č. 86/2002 Sb. o ochraně ovzduší a o změně některých dalších zákonů, ve znění zákona č. 521/2002 Sb.
186/2004 Sb.	Zákon č. 186/2004 Sb., kterým se mění některé zákony v souvislosti s přijetím zákona o Celní správě ČR (změna v zákonu č. 86/2002 Sb., čl. XVI).
188/2004 Sb.	Zákon č. 188/2004 Sb., kterým se mění zákon č. 185/2001 Sb. o odpadech a o změně některých dalších zákonů, ve znění pozdějších předpisů.
437/2004 Sb.	Zákon č. 437/2004 Sb., kterým se mění zákon č. 50/1976 Sb. (stavební zákon) ve znění pozdějších předpisů, zákon č. 76/2002 Sb. (zákon IPPC) ve znění zákona č. 521/2002 Sb. a zákon č. 40/2004 Sb. o veřejných zakázkách.
60/2004 Sb.	Nařízení vlády č. 60/2004 Sb. ze dne 21. 1. 2004, kterým se stanoví imisní limity a podmínky a způsob sledování, posuzování, hodnocení a řízení kvality ovzduší.
185/2001 Sb.	Zákon č. 185/2001 Sb. o odpadech a o změně některých dalších zákonů.
197/2003 Sb.	Nařízení vlády č. 197/2003 Sb. o Plánu odpadového hospodářství České republiky.

Kategorizace zdrojů znečišťování ovzduší dle zákona č. 86/2002 Sb. o ochraně ovzduší v platném znění vychází z dělení na zdroje mobilní a stacionární a lze ji schematicky znázornit následující tabulkou.

Kategorizace zdrojů dle zákona č. 86/2002 Sb. o ochraně ovzduší (hlava II, §4)

KATEGORIE	POPIS KATEGORIE
MOBILNÍ ZDROJE (§4 odst. 2)	samohybná a další pohyblivá, případně přenosná zařízení vybavená spalovacími motory
	a) dopravní prostředky (silniční vozidla, drážní vozidla a stroje, letadla, plavidla)
	b) nesilniční mobilní zdroje (kompresory, stavební stroje a zařízení, buldozery, vysokozdvizné vozíky a plošiny, zařízení na údržbu silnic, sněžné pluhly apod.)
	c) přenosná nářadí vybavená spalovacím motorem (sekačky, pily, sbíječky apod.)

KATEGORIE	POPIS KATEGORIE
STACIONÁRNÍ ZDROJE (§4 odst. 3)	zařízení spalovacího nebo jiného technologického procesu, které znečišťuje nebo může znečišťovat ovzduší, dále šachta, lom a jiná plocha s možností zapaření, hoření nebo úletu znečišťujících látek, plochy s možným způsobováním znečišťování ovzduší, sklady, skládky paliv, surovin a produktů, odpadů apod.

KATEGORIE	POPIS KATEGORIE
dělení dle míry vlivu na kvalitu ovzduší (§4 odst.4a)	zvláště velké (§4, odst. 5a) o jmenovitém tepelném příkonu 50 MW a vyšším bez přihlídnutí ke jmenovitému tepelnému výkonu
	velké o jmenovitém tepelném výkonu vyšším než 5 MW do 50 MW nespádající pod písmeno a)
	střední o jmenovitém tepelném výkonu od 0,2 MW do 5 MW včetně
	malé o jmenovitém tepelném výkonu nižším než 0,2 MW

KATEGORIE	POPIS KATEGORIE
dělení dle technického a technologického uspořádání (§4 odst. 4b)	a) zařízení spalovacích technologických procesů, ve kterých se oxidují paliva za účelem využití uvolněného tepla
	b) spalovny odpadů a zařízení pro spoluspalování odpadu:
	spalovny odpadů (zvláště velké nebo velké stacionární zdroje) a) spalovny nebezpečného odpadu b) spalovny komunálního odpadu c) spalovny jiného než nebezpečného a komunálního odpadu spalovny – zvláště velké stacionární zdroje: podle písmena a) s jmenovitou provozní kapacitou množství odstraňovaného odpadu větší než 10 tun za den podle písmena b) s jmenovitou provozní kapacitou množství odstraňovaného odpadu větší než 3 tuny za hodinu podle písmena c) s jmenovitou provozní kapacitou množství odstraňovaného odpadu větší než 50 tun za den
	c) ostatní stacionární zdroje (k nim se řadí též spalovací zařízení procesních ohřevů, u kterých jsou znečišťující látky vzniklé spalováním odváděny společně se znečišťujícími látkami emitovanými technologickým procesem)

Těžké kovy řadí český právní řád mezi sledované polutanty, ať již v půdách, ve vodách (pitných i odpadních) nebo v ovzduší (v emisích i imisích). Pro emise do ovzduší platí seznam znečišťujících látek uvedený v příloze č. 1 k vyhlášce Ministerstva životního prostředí č. 356/2002 Sb., v němž jsou uvedeny i obecné emisní limity znečišťujících látek a jejich stanovených skupin. Těžké kovy a jejich obecné emisní limity jsou zde uvedeny v odstavci 2 (spolu s azbestem), a to s kódovým označením pro potřeby provozní evidence (podle §13 odst. 8 zákona č. 86/2002 Sb. o ovzduší), jak reprodukuje následující tabulka.

**Těžké kovy a jejich obecné emisní limity
podle přílohy č. 1 k vyhlášce MŽP č. 356/2002 Sb.**

Obecné emisní limity platí pro koncentrace ve vlhkém plynu při normálních stavových podmínkách
(tlaku 101,325 kPa a teplotě 0 °C)

č. znečišťující látky nebo stanovené skupiny	název znečišťující látky nebo stanovené skupiny	obecný emisní limit a další podmínky jeho uplatnění
2. Azbest a těžké kovy a jejich anorganické sloučeniny vyjádřené jako kov		
2.1	azbest	Při hmotn. toku emisí azbestu > 0,5 g/h nesmí být překročena hmotn. konc. 0,1 mg/m ³ azbestu v odpad. plynu. Při hmotn. toku emisí azbestu ≤ 0,5 g/h a pokud je zároveň průtok odpad. plynu nižší než 5000 m ³ /h se uplatní obecný emisní limit pro stanovenou skupinu 2.19. V případě, že ke zjišťování koncentrací azbestu je použito metody počítání vláken, platí přepočtový faktor: 2 000 000 definovaných vláken azbestu v objemu 1 m ³ odpovídá hmotn. konc. 0,1 mg/m ³ .
2.2	antimon	Obecné emisní limity nestanoveny.
2.3	arsen	Uplatní se obecný emisní limit pro stanovenou skupinu látek uvedenou pod č. 2.20.
2.4	beryllium	Uplatní se obecný emisní limit pro stanovenou skupinu látek uvedenou pod č. 2.20.
2.5	cín	Obecné emisní limity nestanoveny.
2.6	chrom	Obecné emisní limity nestanoveny.
2.7	kadmium	Obecné emisní limity nestanoveny.
2.8	kobalt	Obecné emisní limity nestanoveny.
2.9	mangan	Obecné emisní limity nestanoveny.
2.10	měď	Obecné emisní limity nestanoveny.
2.11	nikl	Obecné emisní limity nestanoveny.
2.12	olovo	Obecné emisní limity nestanoveny.
2.13	rtuť	Obecné emisní limity nestanoveny.
2.14	selen	Obecné emisní limity nestanoveny.
2.15	telur	Obecné emisní limity nestanoveny.
2.16	thallium	Obecné emisní limity nestanoveny.
2.17	vanad	Obecné emisní limity nestanoveny.
2.18	zinek	Obecné emisní limity nestanoveny.
2.19	skupina: azbest, beryllium, kadmium, rtuť, thalium	Při hmotn. toku emisí všech těchto znečišťujících látek > 1 g/h nesmí být překročena úhrnná hmotn. konc. 0,2 mg/m ³ těchto znečišťujících látek v odpadním plynu.
2.20	skupina: arsen, kobalt, nikl, selen, telur, chrom šestimocný	Při hmotn. toku emisí všech těchto znečišťujících látek > 10 g/h nesmí být překročena úhrnná hmotn. konc. 2 mg/m ³ těchto znečišťujících látek v odpadním plynu.
2.21	skupina: cín, chrom jiný než šestimocný, mangan, měď, olovo, vanad, zinek	Při hmotn. toku emisí všech těchto znečišťujících látek > 50 g/h nesmí být překročena úhrnná hmotn. konc. 5 mg/m ³ těchto znečišťujících látek v odpadním plynu.
2.22	skupina: olovo, antimon, mangan, vanad, cín, měď (výroba skla)	Obecné emisní limity nestanoveny.

č. znečišťující látky nebo stanovené skupiny	název znečišťující látky nebo stanovené skupiny	obecný emisní limit a další podmínky jeho uplatnění
2.23	skupina: kobalt, nikl, arsen chrom, kadmium, selen (výroba skla)	Obecné emisní limity nestanoveny.
2.24	skupina: kadmium, thallium (spalování odpadu)	Obecné emisní limity nestanoveny.
2.25	skupina: antimon, arsen, olovo, chrom, kobalt, měď, mangan, nikl, vanad (spalování odpadu)	Obecné emisní limity nestanoveny.
2.26	skupina: chrom, měď, vanad (spalování odpadních olejů)	Obecné emisní limity nestanoveny.
2.27	skupina: olovo, chrom, měď, mangan (spalovny komunálního odpadu)	Obecné emisní limity nestanoveny.
2.28	skupina: nikl, arsen, (spalovny komunálního odpadu)	Obecné emisní limity nestanoveny.
2.29	skupina: kadmium, rtuť, thallium (spalovny komunálního a "nemocničního" odpadu)	Obecné emisní limity nestanoveny.
2.30	skupina: olovo, měď, mangan (spalovny "nemocničního" odpadu)	Obecné emisní limity nestanoveny.
2.31	skupina: nikl, arsen, chrom, kobalt (spalovny "nemocničního" odpadu)	Obecné emisní limity nestanoveny.

Poznámka:

Skupiny látek vyhovují zavedenému systému výkaznictví; kovy se ovšem analyticky stanovují jednotlivě, vesměs podle platných norem (ČSN, ČSN ISO a ČSN EN, ve smyslu přílohy č. 5 k vyhlášce č. 356/2002 Sb.).

Podle §9 odst. 4 zákona č. 86/2002 Sb. o ochraně ovzduší platí, že pokud pro danou znečišťující látku nebo skupinu látek není stanoven u stacionárního zdroje specifický emisní limit, je provozovatel povinen plnit obecný emisní limit. Orgán kraje na žádost provozovatele, z vlastního podnětu nebo na návrh inspekce vymezí rozhodnutím znečišťující látky nebo jejich stanovené skupiny k plnění obecných emisních limitů.

Nařízení vlády č. 352/2002 Sb. stanoví specifické emisní limity, postup uplatnění obecných emisních limitů a další podmínky provozování spalovacích stacionárních zdrojů znečišťování ovzduší. Hlava II tohoto nařízení vlády stanoví podmínky pro zvláště velké spalovací zdroje:

- emisní limity stanovené v závislosti na jmenovitém tepelném příkonu zdroje pro oxid siřičitý, oxidy dusíku a tuhé znečišťující látky (v příloze 1 k nařízení),
- emisní limity stanovené pro oxid uhelnatý (v příloze 2 k nařízení),
- rozsah sledovaných znečišťujících látek,
- zjišťování znečišťujících látek.

Hlava III nařízení stanoví obdobně podmínky pro velké a střední spalovací zdroje. Emisní limity jsou stanoveny pro tuhé znečišťující látky, nikoliv pro jednotlivé těžké kovy, jež jsou na tuhé částice vázány.

Nařízení vlády č. 353/2002 Sb. stanoví emisní limity a další podmínky ostatních stacionárních zdrojů znečišťování ovzduší, především ale kategorizuje zdroje a stanoví specifické emisní limity (v příloze 1 pro technologické procesy, v příloze 2 pro zemědělské zdroje). Specifické emisní limity pro těžké kovy jsou stanoveny u kategorií, jak uvádí následující tabulka:

Specifické emisní limity podle nařízení vlády 353/2002 Sb., příloha 1

č. kat.	název kategorie	emisní limit
2.1	zařízení na pražení nebo slinování kovové rudy včetně sulfidové rudy	pro spékací pásy aglomerace - stávající zdroj: plynné anorganické i organické sloučeniny rtuti max. 1 mg/m ³ pro spékací pásy aglomerace - nový zdroj: plynné anorganické i organické sloučeniny rtuti max. 1 mg/m ³
2.5.2	zařízení na výrobu nebo tavení neželezných kovů, včetně slévání slitin a přetavování produktů (rafinace, výroba odlitků apod.)	pro žárové pokovování zinkem: 10 mg Zn/m ³
3.2.2	zařízení na výrobu skla, včetně skleněných vláken	<u>stávající zdroje:</u> pro olovo antimon, mangan, vanad, cín, měď při celk. hmotn. toku všech těchto látek $\geq 0,05$ kg/h: 10 mg/m ³ pro kobalt, nikl, chrom, arsen, kadmium, selen při celk. hmotn. toku všech těchto látek $\geq 0,01$ kg/h: 5 mg/m ³ <u>nové zdroje a stávající zdroje po 1. 1. 2007:</u> pro olovo antimon, mangan, vanad, cín, měď při celk. hmotn. toku všech těchto látek $\geq 0,05$ kg/h: 10 mg/m ³ pro kobalt, nikl, chrom, arsen, kadmium, selen při celk. hmotn. toku všech těchto látek $\geq 0,01$ kg/h: 5 mg/m ³ limitní konc. emisí olova: 5 mg/m ³
4.2	výroba chloru	<u>stávající zdroje:</u> měrná výrobní emise: 0,002 Hg kg/t <u>nové zdroje:</u> měrná výrobní emise: 0,00001 Hg kg/t (pozn.: měrná výrob. emise vztahovaná na výrobní kapacitu chloru v celoročním průměru)

Postup stanovení obecných emisních limitů (podle §9 odst. 4 zákona č. 86/2002 Sb. o ochraně ovzduší) podrobně upravuje §5 nařízení vlády č. 353/2002 Sb., podle kterého orgán kraje v přenesené působnosti:

- a) stanoví obecné emisní limity těch znečišťujících látek nebo jejich stanovených skupin, u nichž činí při nejvyšším projektovaném výkonu zdroje a při hmotnostní koncentraci odpovídající jejich obecnému emisnímu limitu vypočtený roční hmotnostní tok více než 4 % hodnoty ročních hmotnostních toků znečišťujících látek uvedených v §2 písm. d),
- b) stanoví obecné emisní limity jiných látek, jejichž emise lze u zdroje prokazatelně předpokládat a které mají významný vliv na kvalitu ovzduší v místě působení zdroje,

především jedná-li se o oblast podle §7 odst. 1 zákona č. 86/2002 Sb. o ochraně ovzduší (tj. oblast se zhoršenou kvalitou ovzduší podléhající režimu zvláštní ochrany ovzduší),

- c) stanoví obecné emisní limity dalších látek na základě vlastního posouzení nebo odborného posudku a odůvodní je ve vydaném rozhodnutí,
- d) u zvláště velkého zdroje posoudí stanovení emisních limitů podle §6 nařízení u všech znečišťujících látek v tomto ustanovení uvedených (pod písm. i jsou uvedeny těžké kovy a pod písm. m je uveden arzen), pro které nejsou u zdroje stanoveny specifické emisní limity.

V roce 2004 probíhá novelizace nařízení 353/2004 Sb. K podstatným změnám dochází např. v příloze 1 k nařízení, kde jsou vloženy nové kapitoly (např. závazné podmínky pro manipulaci a skladování tuhých látek, svařování kovových materiálů, výroba expandovaného polystyrénu, výroba acetyleny) a většina textu je upřesněna nebo pozměněna. Ke změnám dochází dále v příloze 2 (kategorie zemědělských zdrojů) a je zařazena příloha 3, která uvádí seznam zvláště velkých zdrojů znečišťování ovzduší pro účely tohoto nařízení vlády (není ovšem jisté, zda v novele zůstane). Proces novelizace nebyl k datu vydání zprávy ukončen a z dostupných podkladů k novelizaci nelze ještě dělat závěry.

Nařízení vlády č. 354/2002 Sb. stanoví emisní limity a další podmínky pro spalování odpadu a v §10 písm. c) se ustanovuje jednorázové měření těžkých kovů obsažených v tuhé, kapalné a plynné fázi včetně jejich sloučenin, pro něž jsou stanoveny emisní limity podle příloh č. 2 a 5 k tomuto nařízení, a dioxinů a furanů, a to nejméně dvakrát za rok v intervalech ne kratších než 3 měsíce. Nejméně 1 měření se provádí každé 3 měsíce během prvních 12 měsíců provozu.

Příloha č. 2 k nařízení vlády č. 354/2002 Sb. stanoví specifické emisní limity pro spalovací zařízení a stanoví hodnoty celkových emisních limitů pro těžké kovy a zařízení:

Specifické emisní limity pro spalovací zařízení
(příloha č. 2 k nařízení vlády č. 354/2002 Sb.)

spalovací zařízení	kov / skupina kovů	celkový emisní limit (mg/m ³)
spalování odpadů v cementářských pecích	Cd + Tl	0,05
	Hg	0,05
	Sb + As + Pb + Cr + Co + Cu + Mn + Ni + V	0,5
	tuhé znečišťující látky celkem	30
spalování odpadu v zařízeních na spalování paliv	Cd + Tl	0,05
	Hg	0,05
	Sb + As + Pb + Cr + Co + Cu + Mn + Ni + V	0,5
spalování odpadu v jiných průmyslových zařízeních	Cd + Tl	0,05
	Hg	0,05

Příloha č. 5 k nařízení vlády č. 354/2002 Sb. stanoví specifické emisní limity pro spalovny odpadu a stanoví specifické emisní limity těžkých kovů pro spalovny odpadu:

**Průměrné hodnoty během období odběru vzorku
nejméně 30 minut a nejvýše 8 hodin
(příloha č. 5 k nařízení vlády č. 354/2002 Sb.)**

kov a jeho sloučeniny (vyjádřené obsahem kovu)	průměrné hodnoty (mg/m³)	průměrné hodnoty přípustné do 1. 1. 2007 u stávajících zařízení, uvedených do provozu před 31. 12. 1996 a která spalují pouze nebezpečné odpady (mg/m³)
Cd	celkem 0,05	celkem 0,1
Tl		
Hg	0,05	0,1
Sb	celkem 0,5	celkem 1
As		
Pb		
Cr		
Co		
Cu		
Mn		
Ni		
V		

Příloha č. 8 k nařízení vlády č. 354/2002 Sb. stanoví specifické emisní limity pro stávající spalovny komunálního odpadu platné v období od 1. 1. 2003 do 28. 12. 2005:

**Specifické emisní limity těžkých kovů při spalování komunálního odpadu
platné od 1. 1. 2003 do 28. 12. 2005
(příloha č. 8 k nařízení vlády č. 354/2002 Sb.)**

kov	provozní kapacita < 1t/h	provozní kapacita 1 - < 3 t/h	provozní kapacita > 3 t/h
	specif. em. limit (mg/m³)	specif. em. limit (mg/m³)	specif. em. limit (mg/m³)
Pb + Cr + Cu + Mn	-	5	5
Ni + As	-	1	1
Cd + Hg + Tl	-	0,2	0,2 (z toho Hg max 0,08)
tuhé znečišťující látky celkem	50	30	30

Příloha č. 9 k nařízení vlády č. 354/2002 Sb. stanoví specifické emisní limity pro stávající spalovny nebezpečného odpadu spalující pouze infekční nemocniční odpady, platné od 1. 1. 2003 do 28. 12. 2005:

**Specifické emisní limity těžkých kovů
při spalování pouze infekčních nemocničních odpadů
platné od 1. 1. 2003 do 28. 12. 2005
(příloha č. 9 k nařízení vlády č. 354/2002 Sb.)**

kov	specifický emisní limit (mg/m ³)
Pb + Cu + Mn	5
Ni + As + Cr + Co	2
Cd + Hg + Tl	0,2 (z toho Hg max 0,1)
tuhé znečišťující látky celkem	30

Dlužno poznamenat, že prováděcí předpisy k zákonu o ochraně ovzduší č. 86/2002 Sb. jsou konstruovány z hlediska zdrojů znečišťování ovzduší a reflektují příslušné směrnice Evropské unie, což na druhé straně není přehledné při vyhledávání jednotlivých polutantů, jež jsou jednotlivými právními předpisy regulovány. K usnadnění orientace v právních předpisech podle sledovaných kovů slouží přehledná tabulka, která je uvedena v příloze 1.

Podobně jako zákon o ochraně ovzduší, i vodní zákon č. 254/2001 Sb. vypočítává polutanty, které mohou ohrozit jakost povrchových nebo podzemních vod. Tyto látky jsou definovány jako „závadné látky“ a nejsou odpadními ani důlními vodami (§ 39 cit. zák.). Pokud se týká kovů, zákon v příloze 1 řadí:

jako zvláště nebezpečné látky:

- organocínové sloučeniny,
- rtuť a její sloučeniny,
- kadmium a jeho sloučeniny,
- látky vykazující karcionogenní, mutagenní nebo teratogenní vlastnosti ve vodním prostředí nebo jeho vlivem,

a jako nebezpečné látky:

zinek	selen	cín	vanad
měď	arsen	baryum	kobalt
nikl	antimon	beryllium	thallium
chrom	molybden	bor	telur
olovo	titan	uran	stříbro.

Jakost pitné vody byla předmětem normy ČSN 75 7111 (1989), která definovala tzv. ukazatele jakosti pitné vody, které členila na ukazatele:

- A) mikrobiologické a biologické
- B) fyzikální a chemické:
 - a) toxikologické
 - b) smyslově postižitelné
 - c) ostatní
- C) radiologické.

Současná legislativa, vyhláška č. 252/2004 ze dne 22. dubna 2004, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, stanoví ukazatele mikrobiologické, biologické, fyzikální, chemické a organoleptické a jejich hygienické limity, pro radiologické ukazatele odkazuje na vyhlášku č. 307/2002 Sb. o radiační ochraně.

Hygienické limity jsou v cit. vyhlášce uváděny jako nejvyšší mezní hodnota (NMH) nebo jako mezní hodnota (MH), případně jako doporučená hodnota (DH). Limitní hodnoty pro těžké kovy jsou uvedeny v následující tabulce (vyhláška používá pro polutanty termín „ukazatel“).

**Limitní hodnoty pro těžké kovy v pitné vodě
dle přílohy č. 1 k vyhlášce č. 252/2004 Sb.**

poř. č. ukazatele	ukazatel	limitní hodnota	typ limitu
14	antimon	5,0 [µg/l]	NMH
15	arsen	10,0 [µg/l]	NMH
19	beryllium	2,0 [µg/l]	NMH
20	bor	1,0 [mg/l]	NMH
27	hliník	0,20 [mg/l]	MH
34	chrom	50 [µg/l]	NMH
36	kadmium	5,0 [µg/l]	NMH
39	mangan	0,050 [mg/l]	MH (pozn. 1)
40	měď	1 000 [µg/l]	NMH (pozn. 2)
42	nikl	20 [µg/l]	NMH (pozn. 3)
43	olovo	10 [µg/l]	NMH (pozn. 3 a 4)
50	rtuť	1,0 [µg/l]	NMH
51	selen	10 [µg/l]	NMH
54	stříbro	50 [µg/l]	NMH (pozn. 5)
62	železo	0,20 [mg/l]	MH (pozn. 6)

NMH - nejvyšší mezní hodnota
MH - mezní hodnota

poznámky:

- 1) V případech, kdy vyšší hodnoty manganu ve zdroji surové vody jsou způsobeny geologickým prostředím, se hodnoty manganu až do 0,20 mg/l považují za vyhovující požadavkům vyhlášky za předpokladu, že nedochází k nežádoucímu ovlivnění organoleptických vlastností vody.
- 2) Limitní hodnota je stanovena na základě toxického působení mědi a platí pro vzorek pitné vody odebraný odpovídající metodou tak, aby vzorek byl reprezentativní pro průměrné jednotýdenní množství požitě spotřebených. Vyhláška dále stanoví podmínky odběru vzorků.
- 3) Limitní hodnota platí pro vzorek pitné vody odebraný odpovídající metodou vzorkování z kohoutku tak, aby vzorek byl reprezentativní pro průměrné jednotýdenní množství požitě spotřebených.
- 4) Do 24. prosince 2013 platí limit NMH 25 µg/l.
- 5) Týká se vod dezinfikovaných solemi stříbra a vod upravených zařízením obsahujícím stříbro.
- 6) V případech, kdy vyšší hodnoty železa ve zdroji surové vody jsou způsobeny geologickým prostředím, se hodnoty železa až do 0,50 mg/l považují za vyhovující požadavkům této vyhlášky za předpokladu, že nedochází k nežádoucímu ovlivnění organoleptických vlastností vody.

Pro úplnost je třeba uvést, že nově byly stanoveny limitní hodnoty pro obsah těžkých kovů v balených vodách vyhláškou č. 275/2004 Sb. ze dne 28. dubna 2004⁶³.

Důležitým právním předpisem z hlediska vstupu těžkých kovů do životního prostředí je zákon o odpadech č. 185/2001 Sb., který v příloze č. 5 uvádí kovy a jejich sloučeniny (a samozřejmě i další látky), které činí odpad nebezpečným. Seznam těchto kovů s uvedením jejich kódových čísel je v následující tabulce.

**Kovy a jejich sloučeniny, které činí odpad nebezpečným
podle přílohy č.5 k zákonu č. 185/2001 Sb.**

kódové číslo	kov a jeho sloučeniny	kódové číslo	kov a jeho sloučeniny
C1	beryllium	C10	stříbro
C2	vanad	C11	kadmium
C3	chrom šestimocný	C12	cín
C4	kobalt	C13	antimon
C5	nikl	C14	telur
C6	měď	C15	baryum (s výjimkou síranu)
C7	zinek	C16	rtuť
C8	arsen	C17	thalium
C9	selen	C18	olovo

4.3.5 Návaznost Protokolu o těžkých kovech na jiné mezinárodní úmluvy a směrnice Evropské unie

Program EMEP pro monitorování emisí

Program EMEP má podle protokolu za úkol:

- monitorovat a modelovat emise do atmosféry,
- provádět emisní inventury a projekce,
- vydávat souhrnné přehledy a vyhodnocení.

Program EMEP je zaměřen na pět základních fenoménů znečišťování ovzduší:

1. acidifikace a eutrofizace,
2. fotochemické oxidanty,
3. těžké kovy,
4. persistentní organické polutanty,
5. tuhé znečišťující látky.

⁶³ Vyhláška č. 275/2004 Sb. ze dne 28. dubna 2004 o požadavcích na jakost a zdravotní nezávadnost balených vod a o způsobu jejich úpravy.

K posledně jmenovaným látkám je třeba dodat, že podle klasifikace ISO jsou tuhé znečišťující látky tříděny podle jejich vstupu do lidského organismu na látky vdechovatelné, thorakální a respirabilní, jak ukazuje tabulka:

Velikost částic a možnost jejich penetrace do organismu podle konvence ISO

částice	oblast vstupu částic do organismu	hranice velikosti částic [μm]
vdechovatelné	nosní a ústní dutiny, hrtan	100
thorakální	průdušky, průdušnice	30
respirabilní	příce	8,5

Program EMEP, který ratifikovalo již 41 stran Úmluvy a který nabyt účinnosti 28. ledna 1988, byl v roce 2003 významně posílen nabytím účinnosti Protokolu o těžkých kovech (účinnost od 29. prosince 2003, 21 ratifikací) a Protokolu o persistentních organických polutantech (účinnost od 23. října 2003, 20 ratifikací). To ovšem zvýšilo nároky na monitoring prováděný a financovaný jednotlivými stranami a vedlo též k určitým strukturálním změnám v rámci EMEP. Podíl na pokroku v uplatňování posláních a cílů Úmluvy má i Evropská unie, která protokoly Úmluvy plně implementovala (nebo jejich ustanovení ještě zpřísnila) ve svých směrnících. Další posilou v podpoře cílů Úmluvy je i Kyotský protokol o omezování skleníkových plynů, k němuž evropské státy (a tudíž evropské strany Úmluvy) přistupují velmi vstřícně.

Aby program EMEP účinně podpořil nastávající úkoly Úmluvy a dále účelně rozvíjel dosažené pokroky v plnění jejích protokolů, byla vytyčena strategie EMEP na období 2000 až 2009⁶⁴, která zdůrazňuje vyšší angažovanost vědeckých přístupů a nástrojů v monitoringu a modelování a pro jednotlivé fenomény znečišťování ovzduší, jak byly výše vyjmenovány, určuje následující hlavní směry vědeckého a technického zájmu.

Acidifikace a eutrofizace:

- určení toků a depozic, aby bylo možné hodnotit jejich účinky,
- verifikace snížení emisí síry a oxidů dusíku a účinků jejich depozic, zvláště vzhledem k překračování kritických zátěží,
- výpočet přeshraničních toků a určení podílů jednotlivých zemí,
- spolupráce s pracovní skupinou pro účinky (Working Group on Effects).

Fotochemické oxidanty, tvorba přízemního ozonu:

- vyhodnocení účinků ozonu na lidské zdraví, úrodu, lesy a ostatní ekosystémy,
- verifikace snížení emisí podle protokolu VOC a protokolu multi-efekt,
- prohloubení poznatků o prekurzorech ozonu,
- určení trendu vývoje ozonové situace v evropském měřítku.

Těžké kovy:

- kvantifikovat národní emise a minimalizovat nejistoty v jejich stanovení především pro kadmium, olovo a rtuť, v dalším výhledu pak pro měď, zinek, arsen, chrom a nikl,

⁶⁴ Dokument: Strategy for EMEP 2000 – 2009. UN/ECE, CLRTAP, ECE/EB.AIR/73.

- verifikace snížení emisí výše uvedených kovů,
- výpočty přeshraničních toků, deponice a podílů zdrojů a analýza trendů,
- podpora výzkumu účinků na lidské zdraví a životní prostředí.

Persistentní organické polutanty:

- kvantifikovat národní emise a minimalizovat nejistoty v jejich stanovení především pro pesticidy,
- určení vztahu mezi zdrojem a expozicí podrobnějším studiem procesů probíhajících v atmosféře, v půdě, v moři a v biotech,
- výpočty přeshraničních toků a deponic u vybraných POPs v atmosféře, v půdě, v moři a v biotech k vyhodnocení škodlivých účinků na lidské zdraví a životní prostředí,
- stanovení trendů ve vazbě na implementaci protokolu,
- analýza odezvy složek životního prostředí na snížení emisí.

Tuhé znečišťující látky:

- stanovení koncentrací látek a určení míry expozice tuhými látkami přenášenými atmosférou, již je populace vystavena,
- výpočet přeshraničních toků tuhých znečišťujících látek a určení jejich zdrojů,
- vývoj prostředků k propojení urbanisticky aplikovaných modelů a vyhodnocení dat,
- kvantifikace snižování viditelnosti způsobeného tuhými částicemi v evropském ovzduší,
- studium pro stanovení vlivu tuhých částic v atmosféře na změny radiace a klimatu v regionu EMEP.

K výše uvedeným směrům vědeckého zájmu jsou v citovaném dokumentu EMEP uvedeny konkrétní a podrobnější požadavky, priority a nároky na zdokonalení aktivit v rámci EMEP, přičemž zvláště jsou zdůrazňovány aspekty verifikace a validace dat (QA/QC) a studium procesů probíhajících v atmosféře, jež by vedly k získání poznatků o transformaci polutantů v průběhu dálkového přenosu. V oblasti tuhých znečišťujících látek jsou akcentovány postupy frakcionace PM_{2,5} a PM₁₀.

Strategie EMEP v oblasti těžkých kovů je v České republice podporována řadou projektů Ministerstva životního prostředí, které jsou orientovány na zpřesnění emisních inventur těžkých kovů, a to v souladu s dokumentem OSN/EHK⁶⁵, kterým se stanoví zásady reportingu emisních dat pro kadmium, olovo a rtuť a dále pro arsen, chrom, měď, nikl, selen a zinek. Stav reportingu o emisích uvedených kovů v letech 2001 a 2002 v členění podle stanovených sektorů NFR⁶⁶ je uveden v kapitole Plnění protokolu o těžkých kovech v České republice – podklady pro prezentační pásmo.

V projektech zaměřených na emisní inventury jsou rovněž sledovány a popisovány postupy verifikace a validace emisních dat, a to se zvláštním zřetelem na získávání primárních dat. Východiskem jsou doporučení obsažená v rozsáhlé publikaci *Atmospheric Emission Inventory Guidebook*⁶⁷ včetně principů metrologické návaznosti měření, stanovení nejistoty měření,

⁶⁵ UN/ECE: Draft Guidelines for Estimating and Reporting Emission Data. EB.AIR/GE.1/2002/7 (2 July 2002)

⁶⁶ Nomenclature for reporting.

⁶⁷ Atmospheric Emission Inventory Guidebook, Volume 1. CORINAIR/EMEP, European Environment Agency, 3rd Edn., 2001.

validace analytické metody a nároků na zpracování souborů emisních údajů. Důležitou součástí systému verifikace dat jsou postupy správné laboratorní praxe⁶⁸ a správné praxe pro emisní inventury⁶⁹.

Výpočty přeshraničních toků a deponice polutantů jsou předmětem jak rutinní praxe Českého hydrometeorologického ústavu, tak výzkumně orientovaných projektů Ministerstva životního prostředí. V rámci pravidelného hodnocení kvality ovzduší v České republice jsou vyhodnocovány podíly zdrojů a trendy ve znečišťování ovzduší.

Výzkum účinků těžkých kovů na lidské zdraví a životní prostředí jsou součástí širších projektů zabývajících se problematikou jak z hlediska ochrany životního prostředí, tak i z hlediska ochrany lidského zdraví. Současně jsou sledovány i účinky tuhých znečišťujících látek. Na těchto projektech dlouhodobě participují instituce ze sektoru zdravotnictví.

Basilejská úmluva o kontrole pohybu nebezpečných odpadů přes hranice států

Basilejská úmluva zavazuje signatářské země k zacházení s odpady při jejich přesunu přes hranice za účelem zneškodňování nebo dalšího využívání. Cílem úmluvy je:

- omezit přesuny odpadů (zejména nebezpečných),
- zneškodňovat odpady co nejbližší jejich zdroji,
- kontrolovat pohyb odpadů přes hranice států,
- zamezit dopravu odpadů do zemí, které nemají legislativní nebo technické nástroje pro environmentální zacházení s odpady,
- napomáhat rozvojem zemím k bezpečnému řízení odpadového hospodářství.

Basilejská úmluva byla sjednána v roce 1989 a Česká republika sukcedovala k úmluvě v roce 1993 (bývalá ČSFR přistoupila k úmluvě již v r. 1989).

V dodatku I Basilejské úmluvy jsou uvedeny kategorie odpadů, které musí být kontrolovány. Kovů obecně se týkají kategorie:

- Y12 odpad z výroby, přípravy a použití inkoustů, barviv, pigmentů, barev, laků a nátěrů
- Y16 látky z výroby, přípravy a použití fotografických chemikálií a materiálů pro fotografické zpracování
- Y17 odpad vznikající při povrchové úpravě kovů a plastů
- Y18 zbytky vznikající při průmyslovém zneškodňování odpadů

a dále odpady obsahující jako složky:

- Y19 karbonyly kovů
- Y20 berylium a jeho sloučeniny
- Y21 sloučeniny šestimocného chromu

⁶⁸ Vyhláška MŽP č. 283/2001 Sb. o zásadách správné laboratorní praxe.

⁶⁹ Good Practice Guidance for CLRTAP Emission Inventories. European Topic Centre on Air and Climate Exchange. Vypracováno jako změna kapitoly B/verifn2 v publikaci Draft Guidelines for Estimating and Reporting Emission Data (viz výše).

- Y22 sloučeniny mědi
- Y23 sloučeniny zinku
- Y24 arsen a jeho sloučeniny
- Y25 selen a jeho sloučeniny
- Y26 kadmium a jeho sloučeniny
- Y27 antimon a jeho sloučeniny
- Y28 telur a jeho sloučeniny
- Y29 rtuť a její sloučeniny
- Y30 thalium a jeho sloučeniny
- Y31 olovo a jeho sloučeniny

a z hlediska tuhých znečišťujících látek, na něž se kovy (jejich sloučeniny) mohou vázat nebo sorbovat, pak ještě:

- Y36 asbest (prach, vlákna).

Výchozí legislativní normou regulující odpadové hospodářství v České republice je zákon č. 185/2001 Sb. o odpadech, který byl novelizován v r. 2004 zákonem č. 188/2004 Sb. a zákonem č. 317/2004 Sb. V novelizovaném znění se zákon odvolává na směrnice Rady nebo Evropského parlamentu a Rady, které se dotýkají odpadů.

I když se Basilejská úmluva i zákon o odpadech nedotýkají přímo emisí těžkých kovů do ovzduší, je návaznost na protokol o těžkých kovech zejména v ustanoveních o bateriích a akumulátorech⁷⁰, což souvisí s přílohou č. VI k protokolu o těžkých kovech, a dále v ustanoveních o používání některých nebezpečných látek v elektrických a elektronických zařízeních⁷¹, což souvisí s přílohou VII k protokolu. V příloze VII k protokolu jsou dále uvedeny produkty nebo látky s obsahem těžkých kovů, které je třeba regulovat, jako např. fluorescenční svítidla s obsahem rtuti, dentální amalgamy, pesticidy s obsahem rtuti nebo nátěrové hmoty s obsahem rtuti. Tyto produkty s sebou nesou rizika v okamžiku, kdy se stanou odpadem.

Problémem přeshraniční přepravy odpadů se zabývají nové návrhy dokumentů EU:

- Sdělení Komise COM(2003)379 final – Návrh nařízení Evropského parlamentu a Rady o přeshraniční přepravě odpadů
- Sdělení Komise COM(2004)172 final – Změna návrhu nařízení Evropského parlamentu a Rady o přeshraniční přepravě odpadů.

Problém těžkých kovů v odpadovém hospodářství je především v případě skládkování, kdy některé kovy mohou proniknout do povrchových a zejména spodních vod, v případě rtuti ovšem i do ovzduší. Jedná se zejména o odpady s obsahem barev, kyselin nebo zásad, dále baterie, akumulátory, elektronická zařízení, zářivky apod.

Při likvidaci komunálních odpadů, v nichž se mohou rovněž vyskytovat těžké kovy, je za bezpečný způsob pokládáno spalování v moderních spalovacích zařízeních vybavených čištěním spalin. Spalování komunálního odpadu může vést k úspoře fosilních paliv. V České republice bylo v roce 2000 spalováno ve třech velkých spalovnách komunálních odpadů přibližně 8 % vzniklých komunálních odpadů, což je ve srovnání s některými státy velmi málo.

⁷⁰ Směrnice rady 91/157/EHS o bateriích a akumulátorech obsahujících určité nebezpečné látky.

⁷¹ Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2002/95/EC o omezení používání některých nebezpečných látek v elektrických a elektronických zařízeních.

Např. ve Švýcarsku bylo spalováno cca 45 % komunálních odpadů, v Nizozemsku 42 %, ve Francii 39 % a v Německu 17 %. V zemích Evropské unie je spalováno v průměru cca 22 % komunálních odpadů. V r. 2003 bylo v Evropě v provozu 340 spaloven s využitím tepla, do roku 2009 je připravováno dalších 166 spaloven. Pro Českou republiku je uváděna potřeba výstavby dalších 5 až 7 spaloven. A verze vůči spalovnám, argumentující emisemi dioxinů, je při současné technologii spalování v moderních spalovnách neopodstatněná. Některá měření provedená na malých zdrojích nevybavených náležitým čištěním spalin a spalujících např. nevhodnou biomasu (pod čímž se často skrývá i problematický odpad) vykazují několikanásobné překročení limitních hodnot pro dioxiny. Zajímavý údaj zveřejnila britská Agentura pro životní prostředí, podle kterého se při jednom velkém ohňostroji v Londýně emitovalo do ovzduší tolik dioxinů, jako by produkovala největší londýnská spalovna za 120 let provozu.

Spalování odpadů s využitím energie je předmětem rozhodnutí Rady ES z 24. února 1997 ohledně strategie hospodaření s odpady. Množství odpadu na skládkách se musí minimalizovat, a to podle limitů stanovených směrnicí Rady 1999/31/ES ze dne 26. 4. 1999 o skládkách odpadu (článek 5, odst. 2) takto:

- do roku 2006 musí každý členský stát prokázat, že sládkuje o 25 % méně biologicky rozložitelných odpadů než v roce 1995,
- do roku 2009 musí každý členský stát prokázat, že sládkuje o 50 % méně biologicky rozložitelných odpadů než v roce 1995,
- do roku 2016 musí každý členský stát prokázat, že sládkuje o 65 % méně biologicky rozložitelného odpadu než v roce 1995.

Česká republika obdržela čtyřletý odklad. Ke splnění cíle ale bude zapotřebí investic především z prostředků krajů.

K vypořádání s problémem odpadů vyhlásila vláda České republiky Plán odpadového hospodářství⁷², který se mj. dotýká i těžkých kovů, zejména ve vztahu k přílohám VI a VII k protokolu o těžkých kovech. Jde zejména o ustanovení:

- dosáhnout u použitých průmyslových Ni-Cd akumulátorů úplného využití kovové substance do 31. prosince 2005,
- dosáhnout do roku 2006 sběru použitých přenosných baterií v množství 100 g za rok na obyvatele, z toho materiálově využívat minimálně 50 % hmotnostních,
- zajistit do roku 2005 sběr a materiálové využití 85 % hmotnostních z celkového množství olovených akumulátorů uvedených na trh,
- zajistit do roku 2012 sběr a materiálové využití 95 % hmotnostních z celkového množství olovených akumulátorů uvedených na trh,
- uplatňovat při sběru, shromažďování a třídění použitých baterií a akumulátorů postupy umožňující zvyšování účinnosti zpětného odběru a jejich využití,

⁷² Nařízení vlády č. 197/2003 Sb. o Plánu odpadového hospodářství České republiky.

- snižovat měrný výskyt emisí z výroby oxidu titaničitého a jejich únik do jednotlivých složek životního prostředí,
- zvýšit objem průmyslového využívání odpadů z výroby oxidu titaničitého,
- pro vozidla vyrobená po 1. lednu 1980 nejpozději do 1. ledna 2006 opětovně použít a využít nejméně v míře 85 % průměrné hmotnosti všech autovraků převzatých za kalendářní rok a opětovně použít a materiálově využít v míře nejméně 80 % průměrné hmotnosti všech autovraků převzatých za kalendářní rok,
- pro vozidla vyrobená před 1. lednem 1980 je míra opětovného použití a využití stanovena na 75 % a míra opětovného použití a materiálového využití na 70 % průměrné hmotnosti všech autovraků převzatých za kalendářní rok,
- nejpozději od 1. ledna 2015 opětovně použít a využít nejméně v míře 95 % průměrné hmotnosti všech autovraků převzatých za kalendářní rok a opětovně a materiálově využít v míře nejméně 85 % průměrné hmotnosti všech autovraků převzatých za kalendářní rok.

Citované nařízení vlády 197/2003 Sb. má v příloze zásady pro vytváření jednotné a přiměřené sítě zařízení k nakládání s odpady, mezi nimiž se mj. uvádí:

- nepodporovat výstavbu nových spaloven komunálního odpadu ze státních prostředků,
- nepodporovat výstavbu nových skládek odpadů ze státních prostředků,
- zajistit tříděný sběr využitelných složek komunálního odpadu prostřednictvím dostatečně četné a dostupné sítě sběrných míst, za předpokladu využití existujících systémů sběru a shromažďování odpadů, a pokud je to možné, i systémů sběru vybraných výrobků, které jsou zajišťovány povinnými osobami, tj. výrobci, dovozci a distributory,
- zajistit potřebné kapacity pro úpravu odpadů vhodných pro zpracování na palivo, není-li vhodnější jejich materiálové využití,
- zajistit využití vhodných a dostupných technologií k využívání paliv vyrobených z odpadů,
- připravit návrh podpory pilotních projektů na ověření dosud v České republice neprovozovaných technologií a zařízení k nakládání s odpady.

Dále se citované nařízení vlády odvolává na Basilejskou úmluvu, a to v příloze v odstavci 5 „Zásady pro rozhodování ve věcech dovozu a vývozu odpadů“ takto:

- usilovat o postupné odstranění překážek volného pohybu odpadů, které nevykazují nebezpečné vlastnosti a jsou určeny k využití jako druhotná surovina,
- usilovat o minimalizaci přeshraničního pohybu odpadů, které jsou určeny k odstranění,

- posuzovat všechny fáze nakládání s odpadem až do jeho předání do zařízení k využití nebo odstranění,
- povolovat dovoz odpadů za účelem využití pouze do zařízení, která jsou provozována v souladu s platnými právními předpisy a která mají dostatečnou kapacitu,
- povolovat vývoz odpadů za účelem jejich odstranění pouze v případě, že v České republice není dostatečná kapacita k odstranění určeného druhu odpadu způsobem účinným a příznivým z hlediska vlivu na životní prostředí,
- spolupracovat zejména se sousedními státy na základě dvoustranných dohod v oblasti kontroly a metodiky dovozu a vývozu odpadů.

Z hlediska těžkých kovů, resp. vazby na přílohy VI a VII protokolu o těžkých kovech, je důležité ustanovení odstavce 6 citovaného nařízení vlády o podílu recyklovaných odpadů. Jako cíl je určeno využívání odpadů s upřednostněním recyklace na 55 % všech vznikajících odpadů do roku 2012 a zvýšit materiálové využití komunálních odpadů do roku 2010 ve srovnání s rokem 2000, a to:

- zpracovat strategii na podporu trhu s recyklovanými výrobky,
- podporovat oddělený sběr a materiálové využití u všech skupin odpadů, kde je to s ohledem na ekologické, technické, ekonomické a sociální podmínky možné,
- podporovat rozvoj trhu s recyklovanými výrobky, upřednostnit výrobky z recyklovaných materiálů a ekologicky šetrné výrobky při zadávání zakázek na úrovni orgánů státní správy,
- zajistit zdravotní nezávadnost recyklovaných výrobků,
- zpracovat Realizační program České republiky pro obaly a odpady z obalů komplexně řešící nakládání s obaly a odpady z obalů zejména s prioritou prevence, opakovaného použití a recyklace,
- analyzovat způsoby nakládání se stavebními a demoličními odpady za účelem vytvoření podmínek pro splnění těchto cílů: využívat 50 % hmotnosti vznikajících stavebních a demoličních odpadů do 31. prosince 2005 a 75 % hmotnosti vznikajících stavebních a demoličních odpadů do 31. prosince 2012,
- zvýšit úroveň sběru tříděných vyřazených elektrických a elektronických zařízení na 4 kg na osobu za rok z domácností do 31. prosince 2006,
- dosáhnout u velkých domácích spotřebičů a automatických výdejních stojanů využití minimálně 80 % průměrné hmotnosti použitého spotřebiče a opětovně použít nebo recyklovat materiály, látky a součásti z nich v rozsahu minimálně 75 % průměrné hmotnosti spotřebiče do 31. prosince 2006,
- dosáhnout u zařízení informační technologie a komunikačních a spotřebitelských zařízení využití minimálně 75 % průměrné hmotnosti použitého spotřebiče a opětovně po-

- užít nebo recyklovat materiály, látky a součásti z nich v rozsahu minimálně 65 % průměrné hmotnosti spotřebiče do 31. prosince 2006,
- dosáhnout u malých spotřebičů, osvětlovacích zařízení, elektrických a elektronických nástrojů, hraček a přístrojů pro monitorování a regulaci využití minimálně 70 % průměrné hmotnosti použitého spotřebiče a opětovně použít nebo recyklovat materiály, látky a součásti z nich v rozsahu minimálně 50 % průměrné hmotnosti použitého spotřebiče do 31. prosince 2006,
 - dosáhnout opětovného použití nebo recyklace materiálů, látek a součástí z výbojek v rozsahu minimálně 80 % hmotnosti použitého spotřebiče do 31. prosince 2006,
 - zajistit na základě analýzy zpracování Realizačního programu České republiky pro vyřazená elektrická a elektronická zařízení za účelem vytvoření podmínek pro splnění cílů uvedených výše.

Pro skládkování odpadů se v citovaném nařízení vlády stanoví snížení hmotnostního podílu odpadů ukládaných na skládky o 20 % do roku 2010 ve srovnání s rokem 2000 a s výhledem dalšího snižování, přičemž ukládat odpady na skládky by bylo možné jen v případě, kdy s odpady nelze v daném místě a čase nakládat jiným způsobem.

Pro ukládání organické hmoty do skládek stanoví uvedené nařízení vlády snížit maximální množství biologicky rozložitelných komunálních odpadů (BRKO) ukládaných na skládky tak, aby podíl této složky činil v roce 2010 nejvíce 75 % hmotnostních, v roce 2013 nejvíce 50 % hmotnostních a výhledově v roce 2010 nejvíce 35 % hmotnostních z celkového množství BRKO vzniklého v roce 1995. K tomu má být mimo jiné využito:

- oddělené shromažďování jednotlivých druhů biologicky rozložitelných odpadů vznikajících v domácnostech, živnostech, průmyslu a úřadech, mimo směsný odpad,
- omezování znečišťování biologicky rozložitelných odpadů jinými odpady tvořících BRKO vytríděných z komunálního odpadu, zejména papíru a lepenky,
- vytvoření sítě regionálních zařízení pro nakládání s komunálními odpady tak, aby bylo dosaženo postupného omezení BRKO ukládaných na skládky.

Protokol o těžkých kovech doporučuje nahrazovat kovy ve výrobcích jinými materiály, pokud je to možné. Stane-li se pak takový výrobek odpadem, vzniká problém jeho likvidace, především v případě náhrad umělými hmotami. Proto je velmi důležité zvažovat možnosti recyklace kovových materiálů. Problém je také naléhavý v případech elektrických a elektronických zařízení, což řeší směrnice Evropského parlamentu a Rady 2002/95/EC o omezení používání některých nebezpečných látek v elektrických a elektronických zařízeních a dále směrnice Evropského parlamentu a Rady o odpadních a elektronických zařízeních.

Rotterdamská úmluva o postupu předchozího souhlasu v mezinárodním obchodu s některými nebezpečnými chemickými látkami a přípravky na ochranu rostlin (tzv. Úmluva PIC)

Úmluva o postupu předchozího souhlasu v mezinárodním obchodu s některými nebezpečnými chemickými látkami a přípravky na ochranu rostlin byla sjednána na konferenci zplnomocněných zástupců v Rotterdamu ve dnech 10. – 11. 9. 1998 a vstoupila v platnost 24. února 2004, poté co byla splněna podmínka její ratifikace 50 státy. Česká republika podepsala Úmluvu 22. června 1999 a bezprostředně po podpisu byla zahájena ratifikace; ratifikační listina byla uložena u depozitáře 12. června 2000. Úmluva má v současné době 73 signatářů a 60 smluvních stran.

Předchůdcem Úmluvy byla tzv. Londýnská směrnice pro výměnu informací o chemických látkách v mezinárodním obchodu z osmdesátých let minulého století, která vycházela z dobrovolného přístupu zemí k postupu předchozího souhlasu, *prior informed consent – PIC*, podle něhož pověřený orgán dovážející země uděluje souhlas s dovozem nebezpečné látky ještě před jeho uskutečněním. Tím bylo umožněno kontrolovat ohyb vybraných nebezpečných látek a omezovat jejich nežádoucí dovoz. Ke zvýšení účinnosti tohoto postupu bylo ale nutné, aby se stal pro jeho účastníky závazným; k tomu byla sjednána Rotterdamská Úmluva.

Úmluva obsahuje seznam nebezpečných látek, na které se vztahuje postup předchozího souhlasu. Tento seznam zahrnuje některé průmyslové chemikálie a účinné látky na ochranu rostlin, jejich použití je v řadě zemí zakázáno nebo významně omezeno. Pro každou látku uvedenou v seznamu je vypracován hodnotící dokument, který shrnuje její nebezpečnost a důvody omezení jejího používání. Tyto dokumenty jsou přístupné na internetu v několika jazykových mutacích (www.pic.int).

První zasedání smluvních stran Úmluvy se uskutečnilo ve dnech 20. – 24. září 2004. Sekretariát Úmluvy úzce spolupracuje s Organizací pro potraviny a zemědělství OSN (*Food and Agriculture Organization – FAO*) a s orgány UNEP (*UN Environment Programme*). V rámci jednání, kterého se zúčastnili delegáti 130 vlád, bylo do seznamu nebezpečných látek a pesticidů začleněno dalších 14 látek (k původním 27 substancím). Konference ustavila zvláštní výbor pro posuzování chemických látek (*Chemical Review Committee*), jehož úkolem bude předkládat další návrhy pro zařazení chemických látek a pesticidů na seznam (jde v podstatě o zajištění aktualizace původního seznamu PIC). Na původním i nově doplňovaném seznamu jsou především organické látky a pesticidy (z nichž některé jsou předmětem protokolu o persistentních organických polutantech), jako např. aldrin, DDT, hexachlorbenzen, toxaphen apod. Pokud se týká těžkých kovů, jde především o organokovové sloučeniny rtuti – alkyl-, alkyloxyalkyl- a aryl-sloučeniny, ale také o anorganické sloučeniny⁷³. Z anorganických látek jsou dále uvedeny na seznamu asbesty – crocidolit, aktinolit, anthophylit, amosit a tremolit, které jsou z hlediska ochrany ovzduší známé jako tuhé znečišťující částice, mající svůj emisní zdroj dnes především v demoličních pracích.

Sekretariát Úmluvy vyžaduje průběžné informace o opatřeních na národní úrovni souvisejících s plněním Úmluvy – plnění národního implementačního plánu. Za Českou republiku je odpovědné Ministerstvo životního prostředí, které jmenuje příslušný národní orgán pro rozhodování o dovozu látek podléhajících postupu předchozího souhlasu (*Designated National Authority – DNA*).

⁷³ www.pic.int/en/Table7.htm.

Úmluva o přístupu k informacím, účasti veřejnosti na rozhodování a přístupu k právní ochraně v záležitostech životního prostředí (Aarhuská úmluva)

Aarhuská úmluva byla sjednána 25. června 1998 na 4. konferenci ministrů životního prostředí regionu Evropské hospodářské komise OSN „Životní prostředí pro Evropu“ a Česká republika Úmluvu na této konferenci podepsala (s výhradou ratifikace). V současné době má Úmluva 40 signatářů a 27 smluvních stran; v platnost vstoupila dnem 30. října 2001.

Úmluva pokrývá oblasti:

- zpřístupňování informací o životním prostředí,
- aktivní účast veřejnosti v rozhodovacích procesech,
- zajištění právní ochrany v záležitostech životního prostředí.

Z hlediska politického je Úmluva prohloubením demokratických vazeb a souvisí s prosazováním lidských práv a svobod. Úmluva má několik pracovních skupin a v některých je Česká republika aktivní.

Česká republika má principy přístupu veřejnosti k informacím o životním prostředí zakotveny v několika právních předpisech:

- zákon č. 123/1998 Sb. o právu na informace o životním prostředí, ve znění zákona č. 132/2000 Sb.
- zákon č. 106/1999 Sb. o svobodném přístupu k informacím (ve znění pozdějších předpisů)
- zákon č. 86/2002 Sb. o ochraně ovzduší (hlava V: zpřístupňování informací veřejnosti a mezinárodním organizacím).

Tyto obecné předpisy samozřejmě zahrnují i problematiku těžkých kovů. Informace o znečištění ovzduší jsou přístupné v ročenkách Českého hydrometeorologického ústavu a dále na jeho internetových stránkách. Těžké kovy jsou uváděny jak v databázi emisí, tak v přehledech imisního monitoringu až po úroveň okresů.

Dále působí v České republice řada nevládních organizací, které se monitoringem životního prostředí zabývají a svá pozorování zveřejňují ve sdělovacích prostředcích, včetně internetových stránek.

Pro zajištění spolehlivosti informací přenášených elektronickými prostředky byl vydán zákon č. 480/2004 Sb. o některých službách informační společnosti, který stanoví odpovědnosti poskytovatelů služeb.

Zákon o chemických látkách a chemických přípravcích

Zákon č. 356/2003 Sb. o chemických látkách a chemických přípravcích, který nahradil dřívější zákon 157/1998 Sb., je v souladu s následujícími směrnicemi Evropské unie:

- Směrnice Rady 67/548/EHS o sblížení právních a správních předpisů týkajících se klasifikace, balení a označování nebezpečných látek
- Směrnice Evropského parlamentu a Rady 1999/45/ES o sblížení právních a správních předpisů členských států týkajících se klasifikace, balení a označování nebezpečných látek
- Směrnice Rady 76/796/EHS o sblížení právních a správních předpisů týkajících se omezení uvádění na trh a používání některých nebezpečných látek a přípravků
- Směrnice Rady 87/18/EHS o sblížení právních a správních předpisů týkajících se aplikace zásad správné laboratorní praxe a ověřování jejich používání při zkoušení chemických látek
- Směrnice Rady 88/320/EHS o inspekci a ověřování správné laboratorní praxe.

Zákon definuje chemické látky jako chemické prvky a jejich sloučeniny v přírodním stavu nebo získané výrobním postupem, včetně přidaných přísad. Jako přípravky jsou definovány směsi nebo roztoky složené ze dvou nebo více chemických látek. Zákon se nevztahuje na léčiva, potraviny a tabákové výrobky, kosmetické prostředky, radionuklidové zářiče a jaderné materiály, omamné a psychotropní látky, zdravotnické prostředky, hnojiva, substráty a rostlinné suroviny, pro které platí jiné právní předpisy.

Zákon určuje zásady klasifikace látek a přípravků, hodnocení nebezpečnosti a rizik přípravků pro zdraví a životní prostředí, zkoušení látek a přípravků a podmínky registrace látek a přípravků. Zákon dále stanoví minimální koncentrace nebezpečných látek, které se berou v úvahu při klasifikaci látek a přípravků a limitní koncentrace nebezpečných látek pro změnu klasifikace nebezpečných přípravků.

K zákonu se váží vyhlášky Ministerstva zdravotnictví č. 426/2004 Sb. o registraci chemických látek, č. 427/2004 Sb., kterou se stanoví bližší podmínky hodnocení rizika chemických látek pro zdraví člověka a vyhláška č. 4238/2004 Sb. o získání odborné způsobilosti k nakládání s nebezpečnými chemickými látkami a chemickými přípravky klasifikovanými jako vysoce toxické.

Zákon nemá přímou vazbu na emise těžkých kovů, ale dotýká se látek (přípravků), na něž by mohly být aplikovány zásady přílohy VII k Protokolu o těžkých kovech „Opatření pro řízení výroby produktů“. Tato opatření Protokolu jsou doporučena a vycházejí ze strategie národní environmentální legislativy.

Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2002/95/EC ze dne 27. ledna 2003 o omezení používání některých nebezpečných látek v elektrických a elektronických zařízeních

Směrnice definuje pojem „elektrické a elektronické zařízení“ (EEZ) jako zařízení, jehož správná funkce závisí na elektrickém proudu nebo na elektromagnetickém poli, a zařízení k výrobě, přenosu a měření tohoto proudu a pole, které spadá do kategorií uvedených v příloze IA směrnice 2002/96/EC (o odpadu z elektrických a elektronických zařízení – OEEZ, viz dále).

Článek 4 – Prevence stanoví:

Členské státy zajistí, že od 1. července 2006 nebudou nová elektrická a elektronická zařízení uváděná na trh obsahovat olovo, rtuť, kadmium, šestimocný chrom, polybromované bifenyly (PBB) a polybromovaný difenylether (PBDE). Vnitrostátní opatření, která omezují nebo zakazují používání těchto látek v elektrických zařízeních, jež byla přijata v souladu s právními předpisy Společenství před přijetím této směrnice, mohou být zachována do 1. července 2006.

Článek současně odkazuje na přílohu, v níž jsou uvedeny výjimky z předchozího ustanovení.

Použití olova, rtuti, kadmia a šestimocného chromu, která jsou vyjmuta z ustanovení článku 4 jsou následující:

1. Rtuť v kompaktních zářivkách, jejichž obsah nepřevyšuje 5 mg na zářivku.
2. Rtuť v trubicových zářivkách pro obecné účely, jejichž obsah nepřevyšuje:
 - u halofosfátových zářivek 10 mg
 - u trifosfátových zářivek s běžnou dobou životnosti 5 mg
 - u trifosfátových zářivek s prodlouženou dobou životnosti 8 mg.
3. Rtuť v trubicových zářivkách pro zvláštní účely.
4. Rtuť v jiných svítidlech konkrétně neuvedených v této příloze.
5. Olovo ve skle obrazovek, elektronických součástkách a zářivkách.
6. Olovo jako prvek slitin s ocelí obsahujících až 0,35 % hmotn. olova, slitin s hliníkem obsahujících až 0,5 % hmotn. olova a slitin s mědí obsahujících až 4 % hmotn. olova.
7. Olovo v pájkách s vysokým bodem tání (např. slitiny cínu a olova obsahující více než 85 % olova); olovo v pájkách pro zásobování, skladování a systémy skladování (výjimka do roku 2010 povolena); olovo v pájkách pro zařízení síťové infrastruktury, signalizaci, přenos a správu sítě pro telekomunikace; olovo v keramických elektronických dílech (např. piezoelektrické přístroje).
8. Použití kadmia s výjimkou použití zakázaných směrnicí 91/338/EEC⁷⁴, kterou se mění směrnice 76/769/EEC⁷⁵ týkající se omezení uvádění na trh a používání některých nebezpečných látek a přípravků.
9. Šestimocný chrom jako antikorozivní činidlo v chladicích systémech z uhlíkové oceli v absorpčních ledničkách.

⁷⁴ Úř. věst. L 194, 25.7.1975, s. 39.

⁷⁵ Úč. věst. L 262, 27.9.1976, s. 201.

Členské státy jsou povinny uvést v účinnost právní a správní předpisy pro dosažení souladu s touto směrnicí nejpozději do 13. srpna 2004 a neprodleně o nich uvědomí Komisi.

Komise má dále vyhodnotit použití:

- rtuti v trubicových zářivkách pro zvláštní účely,
 - olova v pájkách pro počítačové servery, paměti počítačů a systémy pro počítačové ukládání dat, zařízení síťové infrastruktury pro přepínání, signalizaci, přenos a správu sítě pro telekomunikace (vzhledem ke stanovení zvláštního časového omezení pro tuto výjimku) a
 - žárovek
- aby bylo možné co nejdříve stanovit, zda mají být tyto položky odpovídajícím způsobem pozměněny.

Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2002/96/EC ze dne 27. ledna 2003 o odpadu z elektrických a elektronických zařízení

Směrnice definuje elektrická a elektronická zařízení jako (EEZ) jako zařízení, jehož správná funkce závisí na elektrickém proudu nebo na elektromagnetickém poli, a zařízení k výrobě, přenosu a měření tohoto proudu a pole, které spadá do kategorií uvedených v příloze IA a jež je určeno k provozu pod napětím nepřesahujícím 1 000 V střídavého proudu nebo 1 500 V stejnosměrného proudu.

Členské země mají přijmout opatření k minimalizaci odpadu z elektrických a elektronických zařízení (OEEZ) do komunálního odpadu a k dosažení vysokého stupně separace a sběru OEEZ. Vytříděný odpad OEEZ by měl být v maximální možné míře využit k recyklaci.

Členské státy mají zajistit, aby nejpozději do 31. prosince 2006 bylo dosaženo objemu separátně vytříděného OEEZ ve výši 4 kg na obyvatele a rok. Po vyhodnocení účinnosti tohoto opatření může být rozhodnuto o stanovení limitu vytříděného OEEZ jako procentuální podíl u prodaných zařízení v předcházejících letech.

Příloha IA určuje kategorie zařízení, na něž se účinnost směrnice vztahuje:

1. velká domácí zařízení
2. malá domácí zařízení
3. zařízení informační technologie a telekomunikační zařízení
4. spotřební zařízení
5. osvětlovací zařízení
6. elektrické a elektronické nářadí (s výjimkou velkých stacionárních průmyslových zařízení)
7. hračky a zábavní a sportovní zařízení
8. zdravotnická zařízení (s výjimkou implantátů a infikovaných zařízení)
9. zařízení pro monitoring a řízení
10. prodejní automaty

Příloha IB uvádí jmenovitě výrobky, která spadají pod jednotlivé kategorie uvedené v příloze IA.

Příloha II stanoví podrobnosti o součástech OEEZ, jako jsou např. rozměry dílů, obsah PCB/PCT a jiných látek, a obsahuje další ustanovení o způsobu zacházení s určitými druhy OEEZ.

Příloha III stanoví zásady pro skladování OEEZ a pro zacházení s OEEZ.

Příloha IV definuje piktogram označující EOOZ podléhající separátnímu sběru. Piktogram musí být na zařízení vytištěn viditelně, čitelně a nesmazatelně.

Směrnice byla transponována do českého právního řádu jako vyhláška Ministerstva životního prostředí č. 352/2005 Sb. o podrobnostech nakládání s elektrozařízeními a elektroodpady a o bližších podmínkách financování nakládání s nimi (vyhláška o nakládání s elektrozařízeními a s elektroodpady).

4.4. Návrh revize Protokolu o těžkých kovech k Úmluvě o dálkovém znečišťování ovzduší přesahujícím hranice států

4.4.1 Příprava revize Protokolu o těžkých kovech

Výkonný orgán Úmluvy o dálkovém znečišťování ovzduší přesahujícím hranice států (CLR-TAP) se na svém 21. zasedání ve dnech 15. – 18. prosince 2003⁷⁶ zabýval implementací Úmluvy a podrobně jednotlivými protokoly. K Protokolu o těžkých kovech navrhl připravit přehled k revizi Protokolu⁷⁷, který by zahrnoval:

- a) soustředění a vyhodnocení dostupných informací (jak v rámci Úmluvy, tak i mimo ni) o účincích způsobených znečišťováním těžkými kovy),
- b) ve spolupráci s odbornými skupinami v rámci pracovní skupiny pro účinky (Working Group on Effects) a řídicím orgánem EMEP (EMEP Steering Body) vyhodnocení možnosti aplikace principu dopadu účinků pro případnou revizi Protokolu,
- c) přehled o prostředcích k omezování emisí a jejich nákladech, včetně uvažované synergie prostředků k omezování emisí tuhých částic a využití výstupů expertní skupiny pro technicko ekonomické otázky (Expert Group on Techno-economic Issues),
- d) opatření k uvažovanému přehodnocení Protokolu,
- e) informace o těžkých kovech, které nejsou pokryty Protokolem.

Získáním uvedeného přehledu je pověřena expertní skupina pro těžké kovy (Expert Group on Heavy Metals), kterou řídí Německo a jež by na tomto zadání měla spolupracovat s ostatními institucemi Úmluvy. Skupina by měla využít závěrů z workshopu pořádaného ve dnech 17.-18. listopadu 2003 ve Frankfurtu, kterého se zúčastnili experti Azerbejdžánu, České republiky, Francie, Itálie, Lotyšska, Německa, Nizozemí, Rakouska, Ruska, Švédska a Velké Británie a dále zástupci Evropské komise, EMEP a sekretariátu Úmluvy. V rámci programu jednání byl přednesen příspěvek České republiky o emisní inventuře těžkých kovů (Dr. Barbora Cimbálníková, MŽP a Ing. Jitka Hlavicová, ČHMÚ) a dále příspěvky MSC-East (aktuální studie EMEP a výsledky modelování a požadavky na monitorování kvality ovzduší), zpráva

⁷⁶ Report of the twenty-first session of the Executive Body. ECE/EB.AIR/79, 21 January 2004.

⁷⁷ Report of the twenty-first session of the Executive Body, Ardenám, Annex XII. ECE/EB.AIR/79/Add.2, 21 January 2004.

o emisní inventuře v Rakousku, návrh nizozemského projektu o zlepšení evropské databáze emisí, pojednání o společných problémech při výzkumu účinků ve skupině Working Group on Effects (WGE), sdělení o neatmosférické depozici kadmia a přehled o prostředcích k omezování emisí těžkých kovů. Za důležitý fenomén je pokládána problematika vzniku sloučenin rtuti a její reemise z povrchu Země⁷⁸. Při jednání byl uvítán nizozemský projekt na hodnocení finančních nákladů a efektivnosti Protokolu (i Protokolu o persistentních organických polutantech – POPs), byla zdůrazněna potřeba vysoce kvalitních dat (jak pro revizi Protokolu, tak i např. pro výpočet kritických zátěží, u nichž je třeba brát v úvahu i vývoj půdy) a bylo doporučeno, aby nové metodiky účinkového přístupu byly ověřeny v národních studiích (účinky na strukturu ekosystémů a jejich funkci, na lidské zdraví a na potravní řetězce vodních i suchozemských ekosystémů). Metodika kritických zátěží by měla být zevrubně pojednána zprávou skupiny WGE. Potvrzuje se, že biomonitoring těžkých kovů založený na analýze mechů a dřevokazných hub je zdrojem spolehlivých dat k hodnocení depozice těžkých kovů v Evropě (resp. v jejích severněji položených regionech); Česká republika má k tomu pracoviště s bohatými zkušenostmi a se zázemím vysoké vědecké úrovně ve Výzkumném ústavu pro krajinu a okrasné zahradnictví v Průhonicích.

Vysokou angažovanost v problematice prostředků k omezování emisí těžkých kovů a stanovení nových emisních limitů pro těžké kovy projevila německá strana, která se zavázala vypracovat podrobné podkladové materiály pro širší diskusi.

Expertní skupina pro těžké kovy měla své první (oficiální) zasedání ve dnech 21. – 22. března 2004 v Ženevě⁷⁹ a předsedal mu Dieter Jost z Německa. Jednalo se nejen o třech kovech zařazených pod protokol (olovo, kadmium a rtuť), ale též o možnosti přiřadit další kovy. Na zasedání byly rovněž předneseny příspěvky o depozičních mapách a o kvalitě emisních dat (MSC-East) a dále o činnosti pracovní skupiny pro globální posouzení problému rtuti (Global Mercury Assessment Working Group). Na zasedání bylo dále jednáno o zohlednění přístupů na principu dopadu účinků a principu technologickém při hodnocení Protokolu. Byla konstatována potřeba revize technických příloh k Protokolu, aby byly uvedeny do souladu s novými vědeckými a technickými poznatky.

Potřeba revidovat Protokol vyplývá již z důvodu nutného doplnění emisních limitů pro rtuť v kategorii výroby chloru a alkálií (příloha V k Protokolu, odst. 19) a podobně doplnění limitních hodnot pro rtuť v kategorii spalování nemocničních odpadů (příloha V k Protokolu, odst. 23c).⁸⁰

Každá strana Protokolu může navrhnout na zasedání výkonného orgánu Úmluvy doplnění příloh I, VI nebo VII dalšími kovy nebo výrobky, ale musí k tomu poskytnout podklady všem stranám Úmluvy 90 dnů před zasedáním výkonného orgánu.

Pokud se týká přiřazení dalších kovů nebo výrobků pod Protokol, je třeba postupovat podle článku 13 Protokolu (odst. 6) a dle rozhodnutí výkonného orgánu Úmluvy č. 1998/1 o kritériích a postupu při zařazování dalších kovů. Tento postup je poměrně zdlouhavý, a proto jsou hledány možnosti, jak dosáhnout cíle rychleji

⁷⁸ Poznámka: Reemise rtuti se čítají jak z povrchu pevnin, tak z oceánů.

⁷⁹ <http://www.unece.org/env/hm/1meeting.html>

⁸⁰ Podle Protokolu mají být chybějící emisní limity doplněny do dvou let po nabytí účinnosti Protokolu, tedy do 29. prosince 2005.

K usnadnění procesu revize Protokolu byla zřízena zmíněná expertní skupina, jejíž mandát spočívá především v technickém zajištění prací souvisejících s přípravou revize. Činnost skupiny je podpořena pracovní skupinou pro strategie a posuzování (Working Group on Strategies and Review – WGSR) a implementačním výborem Úmluvy (Implementation Committee), jak ostatně vyplývá z čl. 9 Protokolu.

Mandát expertní skupiny dále zahrnuje:

- přípravu dostatečných argumentů, jež budou předneseny skupině WGSR,
- soustředění technických informací a hodnocení stavu,
- přípravu technické zprávy k rozšíření příloh k Protokolu I, VI a VII.

Výkonný orgán dále rozhodl o ustavení národních referentů v zemích Úmluvy, jejichž jména budou sdělena sekretariátu Úmluvy. Podrobně o ustavení expertní skupiny pro těžké kovy pojednává příloha k dokumentu vydaném k 36. zasedání WGSR.⁸¹

Druhé jednání expertní skupiny pro těžké kovy se konalo ve dnech 31. 3 a 1. 4. 2004 v Bruselu v návaznosti na workshop k problematice rtuti. Workshop měl za cíl projednat strategii k omezování emisí rtuti, a to nejen pro stávající technologie (např. těžební průmysl), ale i budoucí zabezpečení cca 15 000 tun rtuti, jež budou nadbytečné po ukončení výroby chloru a alkálií na principu elektrolýzy se rtuťovými elektrodami. Problematikou rtuti se iniciativně zabývají severské státy, jejichž Severská rada ministrů workshop také pořádala (ve spolupráci s několika dalšími švédskými institucemi a Evropskou komisí a za přispění sekretariátu Úmluvy CLRTAP).

Druhého zasedání expertní skupiny se zúčastnily delegace z Belgie, Nizozemska, České republiky, Finska, Francie, Itálie, Kanady, Německa, Norska, Rakouska, Švédska, Švýcarska, USA a Velké Británie a zástupci Evropské komise, sekretariátu CLRTAP a Svazu chemického průmyslu Německa. Z vystoupení předsedy pracovní skupiny WGE vyplynulo, že trvá stav překročení kritických hodnot na většině evropského území, i když emise kovů se snižují (v roce 2000 depozice 10 000 t olova, 335 t kadmia a 2 000 t rtuti). Zástupce Evropské komise informoval o připravované čtvrté dceřinné směrnici k rámcové směrnici 96/62/EC, jež by měla ošetřovat problematiku některých kovů a persistentních organických polutantů. V USA jsou na provozovatelských zdrojích vyžadovány emisní limity vycházející z nejlepších dostupných technologií, jež jsou v USA označovány MCT – Maximum Achievable Control Technologies. Zvláštním problémem je obsah kadmia v minerálních hnojivech, což by mělo být předmětem dalších šetření.

Zasedání se podrobněji zabývalo přípravou revize protokolu ve smyslu výše uvedeného mandátu. Zmíněný rigorózní postup dle Protokolu by mohl být nahrazen jednodušším, což ovšem odvisí od konsensu stran Protokolu.

V říjnu 2003 vypracoval ústav IFARE první soubor podkladů pro revizi Protokolu a v průběhu roku 2004 byly návazně vydány velmi podrobné studie:

⁸¹ Draft decisions on methods and procedures for reviewing the Protocol on Heavy Metals, evaluating certain limit values, and considering proposals for additional heavy metals. EB.AIR/WG.5/2004/4, 17 June 2004, Annex.

- Materilas for consideration in the discussion concerning the Protocol on Heavy Metals to the Convention on Long-range Transboundary Air Pollution. First draft report. 16 Oct. 2003.
- Materilas for consideration in the discussion concerning the Protocol on Heavy Metals to the Convention on Long-range Transboundary Air Pollution. Second draft report (revised). 25 Mar. 2004.
- Background Material on the Chlor-alkali Industry. Third draft. 28 June 2004.
- Background Material on Medical Waste Incineration. Third draft. 28 June 2004.

Jedním ze závažných problémů je pohyb rtuti v životním prostředí. Protokol pokrývá emise rtuti ze stacionárních zdrojů a některé výrobky s obsahem rtuti (závazně obsah rtuti v bateriích, v jiných výrobcích jako doporučení k řízení výroby). Šířeji se problematikou rtuti zabývá samostatná pracovní skupina ustavená UNEP (Global Mercury Assessment Working Group), jejíž první zasedání se konalo v Ženevě v září 2002⁸². Skupina se kromě emisí zabývá též omezením užívání rtuti, jejími úniky do životního prostředí, omezením spotřeby rtuti ve výrobě a její recyklací, náhradou v technologiích, výskytem v odpadech apod. Protože skupina pracuje pod programem UNEP, její dosah je globální, tzn., že se na její práci podílí i mimoevropské státy, kde je jedním z problémů používání sloučenin rtuti v zemědělství (moření sadby, pesticidy apod.). Závažným zdrojem rtuti jsou staré zátěže z některých dřívějších technologií nebo těžebních procesů, které se projevují kontaminací nejen půdy, ale i vod. Tím se rtuť dostává do potravního řetězce, v němž významnou roli má proces methylace a následná bioakumulace. Problémem je i skladování zásob rtuti, kde je třeba přijmout přísnější bezpečnostní opatření vůči únikům rtuti do okolí, včetně zabezpečení odparu.

V České republice není problematika rtuti podceňována, o čemž svědčí některé vědecko výzkumné programy, které se rtutí zabývají. Vedle programů sektoru Ministerstva životního prostředí jsou to programy podporované Grantovou agenturou ČR nebo Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy, které se např. orientují na sledování obsahu rtuti v říčních a rybníčních vodách a na akumulaci rtuti v orgánech ryb⁸³.

4.4.2 Návrhy na revizi Protokolu o těžkých kovech

Jak bylo uvedeno výše, ústav IFARE vypracoval soubor podkladů pro revizi Protokolu, které se dotýkají jak vlastního textu protokolu, tak jeho příloh III a V.

V textu protokolu jde zejména o kategorizaci zdrojů, v příloze III jsou doplněny technologie pro omezování emisí a v příloze V jsou uvedeny návrhy na nové emisní limity. Stručný přehled nově navrhovaných emisních limitů shrnuje následující tabulka.

⁸² UNEP – United Nations Environment Programme. Global Mercury Assessment Group. First meeting, Ženeva 9 – 13 September 2002. Consideration of possible options for addressing any adverse impacts of mercury and its compounds. UNEP(DTIE)/GMA/WG.1/6.

⁸³ Práce katedry chemie zemědělské fakulty Jihočeské univerzity v Českých Budějovicích.

**Specifické emisní limity pro vybrané stacionární zdroje
podle Protokolu o těžkých kovech a návrhu jeho revize**

č. kategorie	Protokol	emisní limit	návrh revize Protokolu	emisní limit
1	Spalování fosilních paliv			
	spalování tuhých paliv (6 % O ₂) > 50 MW _(th)	tuhé látky: 50 mg.m ⁻³	spalování tuhých paliv (6 % O ₂) a spalování kapalných paliv (3 % O ₂) a) 50 – 100 MW _(th) b) > 100 MW _(th) spalování tuhých paliv (6 % O ₂)	tuhé látky: 20 mg.m ⁻³ tuhé látky: 10 mg.m ⁻³ Hg: 0,03 mg.m ⁻³
	spalování kapalných paliv (3 % O ₂) > 50 MW _(th)	tuhé látky: 50 mg.m ⁻³		

č. kategorie	Protokol	emisní limit	návrh revize Protokolu	emisní limit
2	aglomerační závody			
		tuhé látky: 50 mg.m ⁻³		tuhé látky: 20 mg.m ⁻³ Pb: 1 mg.m ⁻³ Hg: 0,05 mg.m ⁻³ Cd: 0,05 mg.m ⁻³
	peletizační závody			
	drcení, sušení	tuhé látky: 25 mg.m ⁻³	a) drcení, sušení	tuhé látky: 25 mg.m ⁻³
	peletizace	tuhé látky: 25 mg.m ⁻³	b) tvrzení	tuhé látky: 10 mg.m ⁻³
	celkové emise	tuhé látky: 40 mg/t pelet		
		vysoké pece	tuhé látky: 10 mg.m ⁻³ Pb: 0,5 mg.m ⁻³ Hg: 0,05 mg.m ⁻³ Cd: 0,05 mg.m ⁻³	

č. kategorie	Protokol	emisní limit	návrh revize Protokolu	emisní limit
			ocelárny	tuhé látky: 10 mg.m ⁻³ Pb: 0,5 mg.m ⁻³ Hg: 0,05 mg.m ⁻³ Cd: 0,05 mg.m ⁻³

č. kategorie	Protokol	emisní limit	návrh revize Protokolu	emisní limit
			elektrické obloukové pece	
3		tuhé látky: 20 mg.m ⁻³		tuhé látky: 5 mg.m ⁻³ Hg: 0,1 mg.m ⁻³

č. kategorie	Protokol	emisní limit	návrh revize Protokolu	emisní limit
4			slévárny železa	tuhé látky: 5 mg.m ⁻³

č. kategorie	Protokol	emisní limit	návrh revize Protokolu	emisní limit
5 a 6	výroba mědi a zinku, včetně pecí typu Imperial Smelting	tuhé látky: 20 mg.m ⁻³		
	výroba olova	tuhé látky: 10 mg.m ⁻³		tuhé látky: 2 mg.m ⁻³
			primární a sekundární výroba neželezných kovů	tuhé látky: 5 mg.m ⁻³ Pb: 1 mg.m ⁻³ Hg: 0,05 mg.m ⁻³
			primární výroba rtuti	tuhé látky: 5 mg.m ⁻³

č. kategorie	Protokol	emisní limit	návrh revize Protokolu	emisní limit
			průmysl cementu	
7		tuhé látky: 50 mg.m ⁻³		tuhé látky: 20 mg.m ⁻³ Cd: 0,05 mg.m ⁻³

č. kategorie	Protokol	emisní limit	návrh revize Protokolu	emisní limit
8	sklářský průmysl			
	limitní hodnoty se vztahují k objemu O ₂ : vanová pec – 8 % O ₂ pánvová pec a denní vana – 13 % O ₂	Pb: 5 mg.m ⁻³	limitní hodnoty se vztahují k objemu O ₂ : vanová pec – 8 % O ₂ pánvová pec a denní vana – 13 % O ₂	Pb: 3 mg.m ⁻³ prach: 20 mg.m ⁻³ nebo 0,20 kg/h Cd: 0,2 mg.m ⁻³ nebo 0,5 g/h pro výrobu obalového skla s využitím střeňů: Pb: 0,8 mg.m ⁻³

č. kategorie	Protokol	emisní limit	návrh revize Protokolu	emisní limit
9	průmysl výroby chloru a alkálií			
	stávající závody	limitní hodnoty pro stávající závody – do 2 let po nabytí účinnosti protokolu (tj. 29. 12. 2005)	stávající závody	Hg: 1 g Hg/t Cl ₂ spoluvýroba louhu: Hg: 1,2 g Hg/t Cl ₂
	nové závody	Hg: 0,01 g Hg/t Cl ₂	nové závody	bez emisí Hg

č. kategorie	Protokol	emisní limit	návrh revize Protokolu	emisní limit
10 a 11	spalování komunálních, nemocničních a nebezpečných odpadů (11 % O₂)			
	a) spalování nebezpečného a nemocničního odpadu	tuhé látky: 10 mg.m ⁻³		
	b) spalování komunálního odpadu	tuhé látky: 25 mg.m ⁻³		
	spalování nebezpečného odpadu	Hg: 0,05 mg.m ⁻³	spalování komunálních, nemocničních a nebezpečných odpadů (11 % O ₂)	tuhé látky: 10 mg.m ⁻³ Hg: 0,03 mg.m ⁻³
	spalování komunálního odpadu	Hg: 0,08 mg.m ⁻³		Cd + Tl: 0,05 mg.m ⁻³ Pb: 0,5 mg.m ⁻³

Všechny návrhy budou postupně projednávány na půdě pracovní skupiny OSN/EHK pro těžké kovy, která de facto zahájila svoji práci již jako zmíněná expertní skupina.

4.5 Metody pro stanovení rtuti v emisích a imisích

4.5.1 Úvod

Za běžných podmínek je rtuť jediným kapalným kovem. Její vlastnosti jsou v mnoha ohledech výjimečné, a tak i analytická chemie elementární rtuti i všech jejích sloučenin je velmi rozmanitá. Sledování pohybu rtuti v přírodě bylo po dlouhé období omezeno jen na vodoteče za významnými zdroji znečištění. Vysoká toxicita prakticky všech forem rtuti vedla k vypracování nejrůznějších metod stanovení ve vodách, potravinách, horninách, půdách, v pracovním ovzduší, a následně i v emisích a imisích. Publikované údaje o nalezených koncentracích vždy odrážejí stav poznání a je třeba k nim přistupovat velmi opatrně, protože nemohou být absolutní. Znalost metod, jimiž byly údaje získány, umožňuje pochopit i rozdíly mezi výsledky a korigovat jejich interpretaci.

Vývoj metod a analytické instrumentace s řízením přístrojů výkonnými procesory umožnil v posledních letech popsat mnoho nových sloučenin a získávat údaje i o jejich koncentracích a pohybu ve složkách životního prostředí. To se týká především organokovových a komplexních sloučenin s organickými ligandy.

Je třeba se zmínit o tom, že klasické metody stanovení rtuti, tj. gravimetrické, odměrné ani kolorimetrické, nejsou – až na výjimky - použitelné pro stanovení koncentrací rtuti a jejích sloučenin v běžných emisích a imisích, protože nejsou dost citlivé ani selektivní. Zájemce o historické metody stanovení rtuti je třeba odkázat především na vynikající přehled, který napsal J.F.Coetzee [1]. Další důležité, a rovněž analytické, informace lze nalézt v rozsáhlých kompendiích, např. [2].

Pro stanovení rtuti a jejích sloučenin v emisích a imisích se dnes používají převážně velmi citlivé spektroskopické metody (AAS, CV-AAS, CV-AFS a ICP-MS).

S ohledem na tvorbu modelů dálkového přenosu emisí se klade stále větší důraz na zjištění forem, v nichž se rtuť v emisích či v ovzduší nachází, tedy na tzv. speciaci. Páry kovové rtuti se ve vodě rozpouštějí jen velmi málo a předpokládá se, že poločas jejich vymytí se pohybuje v řádu měsíců až let (nejčastější odhady leží kolem 1-2 let). Naproti tomu oxidované formy, které jsou dobře rozpustné ve vodě, se z ovzduší vymývají poměrně rychle a odhady jejich setrvání v ovzduší nepřekračují týdny.

4.5.2 Metody pro stanovení rtuti v emisích

Pro stanovení koncentrace tzv. celkové rtuti v emisích existuje platný standardizovaný odběrový postup podle ČSN EN 13211 [3]. Je určen pro odběr vzorků odpadních plynů ze spaloven odpadů pro koncentrační rozsah rtuti 1 až 500 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Prach z proudu spalin se zachycuje na filtru a rtuť obsažená v parách se absorbuje ve dvou sériově řazených promývačkách plněných absorpčními roztoky. Může se volit buď roztok manganistanu draselného ve zředěné kyselině sírové (2 % KMnO_4 v 10 % H_2SO_4) nebo dichroman draselný ve zředěné kyselině dusičné (4% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ v 20 % HNO_3). Pro mineralizaci podílu na filtru lze použít buď mikrovlnného rozkladu nebo tlakového rozkladu v sušárně či na horké desce. Stanovení rtuti v získaných roztocích se provádí metodou CV-AAS podle EN 1483 nebo metodou FIA (analytické koncovky viz kapitola 4.5.5). EPA pro stanovení Hg ve spalinách používá metodu obdobnou, absorpční roztok však není volitelný (pouze 4 % KMnO_4 v 10 % H_2SO_4) [4]. Po-

užití tohoto postupu bylo rozšířeno i pro další stacionární zdroje znečištění ovzduší s výjimkou plyných proudů z elektrolýzy NaCl, kde se uplatňují metody EPA 101 a 102 [5,6]. Jako absorpčního činidla se u nich používá 0,1M-ICl připraveného z iodidu a iodičnanu draselného v prostředí kyseliny chlorovodíkové. Filtr na zachycování prašných částic je v tomto případě vypuštěn. Používají se čtyři promývačky za sebou v ledové lázni. Metoda EPA 102 se liší od EPA 101 prakticky pouze tím, že se nepoužívá elektricky ohřívána odběrová sonda ani žádné jiné elektrické zařízení, a proud plynu se odsává vývěvou. Pro stanovení koncentrace rtuti v alikvótním podílu vzorku se opět používá metoda CV-AAS.

Pro stanovení celkové rtuti ze stacionárních zdrojů lze dále použít i metodu EPA 29 [7], která je určena pro stanovení emisí kovů. Po odběru se mineralizuje podíl na filtru obdobným způsobem jako u metody EPA 101A. Rozdíl je především v tom, že pro absorpci kovů z proudu plynu za filtrem se používá celkem sedm promývaček s různými náplněmi. První promývačka je prázdná, druhá a třetí je plněna absorpčním roztokem se zředěnou kyselinou dusičnou a peroxidem vodíku (5 % HNO₃+10 % H₂O₂). Tento absorbát se použije pro stanovení všech kovů včetně rtuti. Čtvrtá promývačka (pojistná) je prázdná, pátá a šestá je plněna absorpčním roztokem tvořeným manganistanem draselným ve zředěné kyselině sírové (4 % KMnO₄ v 10 % H₂SO₄), a konečně sedmá promývačka je plněna silikagelem. Hlavní podíl rtuti je obvykle obsažen v kyselém roztoku manganistanu draselného, protože elementární rtuť se ve zředěném roztoku kyseliny dusičné zachycuje jen s malou účinností. Při použití této metody je samozřejmě nutno dávat velký pozor na to, aby nedošlo ke kontaminaci roztoku kovů v kyselině dusičné manganem z druhého absorpčního roztoku. Pro stanovení Hg se použije metody CV-AAS.

Pravděpodobně jedinou již standardizovanou metodou pro určení jednotlivých podílů (speciace) rtuti v emisích ze spalování uhlí (tepelné zdroje) je tzv. metoda Ontario-Hydro, ASTM D6784-02 [8]. Je třeba mít na zřeteli, že i toto rozdělení na partikulární, oxidovanou a elementární rtuť je do značné míry uzančn. Podle podmínek při odběru mohou být získány i značně odchylné výsledky. Metoda je založena na izokinetickém odběru spalin a na filtraci prachu při teplotě nejméně 120 °C (je-li teplota odebíraných spalin větší, zvyšuje se teplota vytápěné sondy i zachycovače prachu na teplotu v kouřovodu). Plyný proud zbavený prachových částic je pak veden do série osmi promývaček postupně plněných: vodným roztokem chloridu draselného (3 promývačky), směsí kyseliny dusičné a peroxidu vodíku (1 promývačka), roztokem manganistanu draselného v kyselině sírové (3 promývačky) a silikagelem (1 promývačka). Rtuť nalezená v rozložených podílech na filtru je interpretována jako partikulární, v promývačkách s roztokem KCl jako oxidovaná a suma rtuti z promývaček s HNO₃ + H₂O₂ a s roztoky KMnO₄ + H₂SO₄ jako elementární.

Porovnání pěti metod pro měření koncentrací jednotlivých forem rtuti ve spalinách (s jejich obohacováním některými analyty) přineslo zjištění, že při spalování středně- a vícesirných uhlí není metoda EPA 29 pro speciaci rtuti ve spalinách vhodná. Pravděpodobně správné výsledky dala výše uvedená metoda Ontario-Hydro a modifikovaná metoda používající pufr s tris(hydroxymethyl-)aminomethanem [9].

Některá měření emisí je možno provést metodami původně vyvinutými a standardizovanými pro měření koncentrace rtuti v pracovním prostředí [10,11,12,13].

4.5.3 Metody pro stanovení rtuti v imisích

Ve volném ovzduší je koncentrace celkové rtuti sice z pohledu analytického chemika extrémně malá, avšak ve svých důsledcích pro globální transport a vliv na řadu ekosystémů významná. Je zřejmé, že dělení na jednotlivé formy (elementární, oxidovanou (anorganickou) a organicky vázanou (především methyl a dimethylrtuť) je při velmi nízkých koncentracích doprovázeno značnými komplikacemi a nejistotami. Až do nedávné doby nebylo sledování pohybu rtuti a jejích sloučenin ve volném ovzduší prakticky možné. Optické spektrální metody na to svojí citlivostí nestačily a prakticky jedinou technikou, která umožňovala stanovit rtuť na potřebné koncentrační úrovni, byla neutronová aktivační analýza. Její použití pro plynné vzorky je však velmi obtížné.

Sílicí tlak na snižování emisí škodlivin do ovzduší (CAA), na identifikaci zdrojů znečištění a vznik a zdokonalování metody CV-AFS způsobily, že dnes je již možné sledovat pohyb rtuti i ve volném ovzduší a od roku 1999 již existuje i standardizovaná metoda měření EPA IO-5 [14]. Tato metoda umožňuje stanovit v jedné odběrové větvi s velkým průtokem koncentraci rtuti v prachu odebraném na filtr ze skleněných vláken, který se upíná do teflonového držáku. Druhou větví o mnohem menším průtoku se provádí odběr vzorku vzduchu přes zlatý amalgamátor, v němž se zachytí páry kovové rtuti. Rozklad prachu z filtru se provede v tlakové nádobce kyselinou dusičnou, roztok se zoxiduje chloridem bromným a alikvótní podíl se převede do vyvíječe studených par. Tam se roztokem chloridu cínatého zredukuje rtuťnaté soli na elementární rtuť, která se proudem čistého dusíku ve formě par převede do přístroje pro atomovou fluorescenční spektroskopii (CV-AFS) vybaveného dvěma zlatými amalgamátoři (dual amalgamation CV-AFS). Páry rtuti ze vzduchu, zachycené v terénním amalgamátoru, se termicky převedou na analytický amalgamátor přístroje CV-AFS a stanoví přímo.

Metoda CV-AAS s dvoustupňovou amalgamací byla nedávno použita pro stanovení celkového obsahu rtuti v ovzduší měst a zemědělských oblastí při normální cirkulaci ovzduší a za inverze. Výsledky ukazují, že koncentrace rtuti ve městech, zvláště při inverzních situacích, mohou být mnohem vyšší, než se dosud předpokládalo [15].

Zajímavé je zjištění, které by umožnilo přímé fluorescenční stanovení par kovové rtuti v ovzduší použitím UV-laseru. Citlivost metody dosáhla údajně hodnoty 2 – 10 ppb, což by při snížení tlaku mělo vést ke zvýšení citlivosti o několik řádů [16].

Speciální par elementární rtuti a jejích oxidovaných forem ve volném ovzduší umožňuje použití denuderů impregnovaných chloridem draselným, na nichž se zachycují oxidované formy rtuti jako tetrachlorortuťnatanové anionty. Ty lze snadno rozpustit zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a stanovit např. metodou CV-AAS [17,18].

Stanovení par elementární rtuti v pracovním prostředí u elektrolyzérů na výrobu chloru bylo provedeno po odběru na aktivní uhlí a jeho mineralizaci směsí manganistanu draselného s kyselinou sírovou, rtuťnaté ionty byly převedeny do komplexu s pyrolidindithiokarbaminem amonným a po extrakci methylisobutylketonem z kyselého prostředí stanoveny metodou CV-AAS. Detekční limit tohoto stanovení byl 0,14 µg rtuti na litr mineralizátu [19].

Přímá měření plynných forem rtuti ve volném ovzduší se provádějí poměrně krátkou dobu. Cenná jsou proto porovnávací měření provedená v prostoru pod povrchem sněhových pokrývek ledovců za stejných podmínek různou instrumentální technikou, kdy se mění teplota,

a tím i koncentrace plynné rtuti v intersticiálním vzduchu [20]. Porovnání experimentálních hodnot měřených koncentrací tzv. celkové plynné rtuti (TGM) s novou metodou měření tzv. reaktivní plynné rtuti (RGM) obsahuje práce Ebinghause, Kocka s Schmolkeho [21].

4.5.4 Stanovení organických sloučenin rtuti v různých materiálech

Koncentrace organických sloučenin rtuti ve volném ovzduší jsou mnohem nižší než koncentrace par kovové rtuti a stanovení jsou komplikována přítomností aerosolů, které rovněž obsahují rtuť. Tato stanovení jsou velmi náročná a dosud existuje jen velmi omezený počet seriózních publikací. Tato kapitola obsahuje přehled o některých metodách použitých pro stanovení organických sloučenin rtuti v různých maticích.

Malá termická stabilita většiny organokovových sloučenin použití vysokoúčinných plynově chromatografických metod značně omezuje. Za průkopnickou je nutno označit práci Blooma a Fitzgeralda [22], kteří spojili techniky nízkoteplotní plynové chromatografie s technikou generování studených par rtuti a atomovou fluorescenční detekcí. Stanovení dimethylrtuti a podobných organortuťnatých látek se v biologických materiálech provádí nejčastěji metodou vysokoúčinné kapalinové chromatografie (HPLC) s citlivou selektivní detekcí, obvykle ICP-MS, CV-AFS nebo AAS. K dispozici je přehled mezilaboratorních porovnání pro stanovení methylrtuti v rybách a sedimentech [23]. Pro speciaci organortuťnatých látek v rybách a lidské moči bylo použito spojení HPLC a CV-AFS [24]. Porovnání účinnosti extrakce methylrtuti z kořenů makrofytů třemi metodami (extrakce toluenem z kyselého prostředí, extrakce z alkalického prostředí roztokem dithizonu v benzenu, destilace z kyselého prostředí) s radiometrickou koncovkou popsali Brito a Guimaraes [25].

Pro odhad emise rtuti ze spalovacích motorů a tepelných zdrojů spalujících zemní plyn je důležitá znalost koncentrace organortuťnatých sloučenin v ropných produktech a zemním plynu. Celková koncentrace rtuti v motorových naftách byla pro porovnání stanovena metodou TD-AFS a ET-AAS. Obě techniky poskytly statisticky srovnatelné výsledky [26]. Stanovení celkové rtuti v zemním plynu a jeho kondenzátech bylo provedeno metodou AFS. Bylo použito metody standardních přídavek různých organortuťnatých i anorganických sloučenin (dimethylrtuti, diethylrtuti, methylmerkurichloridu, fenylnmerkurichloridu, difenylrtuti a chloridu rtuťnatého). Rozklad organických sloučenin rtuti a záchyt kovových par rtuti byl prováděn na zlatém amalgamátoru, který byl termostatován na teplotu 200 °C [27]. Stanovení rtuti z roztoků dimethylrtuti a difenylrtuti a z extraktů v organických rozpouštědlech a kondenzátech po oxidaci bromovou vodou metodou CV-AAS popsali Heyward, Hurle a Sauerhammer [28]. Další práce o stanovení organických sloučenin rtuti v rybách a v různých biologických materiálech jsou uvedeny v odkazech [29,30,31]. Překvapivé je zjištění, že rtuť může být z fenylrtuti zakoncentrována bakteriemi *Escherichia Coli* a stanovena metodou CV-AAS. Při přepočtu na původní koncentraci ve vodě je detekční limit tohoto stanovení asi 50 pg/kg [32]. Pro speciaci forem rtuti a sledování změny poměrů jednotlivých složek v ropných produktech byly použity různé extrakční postupy [33]. Koncentrace celkové rtuti se v ropných produktech pohybovala v rozmezí téměř pěti řádů, přičemž největší hodnoty byly spojeny s obsahem kalů. To nepřekvapuje; afinita rtuti k síře je známa několik tisíc let a siričnan rtuťnatý je jednou z nejméně rozpustných anorganických sloučenin.

Pro stanovení dceřiných produktů ethylmerkurithiosalicylanu sodného (thimerosalu) ve tkáňových laboratorních zvířatech byla použita technika speciace izotopickým ředěním ve spojení s plynovou chromatografií a detekcí ICP-MS [34].

Stanovení methylrtuti a anorganických sloučenin rtuti po prekoncentraci extraktů z biologických materiálů na oktadecylovém sorbentu technikou FI-CV-AAS popsali Monteiro, de Andrade a de Campos. Detekční limit stanovení rtuti pro vodný extrakt byl 10 ng/l [35]. Při stanovení celkového obsahu rtuti v biologických vzorcích po pyrolýze metodou separace na zlatém amalgamátoru metodou CV-AAS se podařilo dosáhnout detekčního limitu 35 µg/kg.

4.5.5 Analytické koncovky a další metody použitelné i pro stanovení rtuti v emisích a imisích

Zhruba 80 % všech dosud publikovaných výsledků o koncentracích celkové rtuti i jejích jednotlivých sloučenin v emisích, pracovním prostředí i imisích bylo získáno citlivými spektrálními metodami AAS, AFS a ICP-MS. Zbytek připadá na všechny ostatní analytické metody dohromady. Pravděpodobně nejcitlivější metodou pro stanovení rtuti v zachyceném prachu je NAA, avšak pro plynné složky nebývá snadno použitelná. Přehled použitelných metod s krátkým komentářem je uveden v následující tabulce.

Metody použitelné i jako analytické koncovky pro stanovení rtuti a jejích sloučenin v emisích, pracovním prostředí a imisích	
Stručný popis	Odkaz
Multikapilární GC s koncovkou ICP-MS pro speciaci sloučenin rtuti v biologických materiálech. Experimentální detekční limit pro methylrtuť byl 0,2 µg/kg.	36
Kapilární elektroforéza pro separaci a stanovení stop anorganických a organických sloučenin rtuti založená na tvorbě komplexů sulfonovaného dithizonu ve vodném roztoku. Spektrofotometrická detekce při 480 nm, detekční limit v jednotkách µg/l.	37
Kapilární GC-ICP-MS pro speciaci a stanovení organických sloučenin rtuti v kondenzátech zemního plynu. Derivatizace Hg na dibutylrtuť Grignardovým činidlem. Při nástřiku vzorku 1 µl byl detekční limit elementární rtuti a dimethylrtuti asi 1 µg/l, methylpropylrtuti, diethylrtuti, methylbutylrtuti, dipropylrtuti a dibutylrtuti ještě asi 5-10 x nižší.	38
Stripping voltametrie komplexů kovů s poly(ethyleniminem) a dalšími látkami.	39
Stanovení rtuti emisní spektrografií	40
Výzkum chemických interferencí při atomizaci a excitaci atomů plazmatem. Vliv kyseliny dusičné na optický emisní a hmotnostní signál.	41
Adsorpce a stanovení Hg(II) uhlíkovými elektrodami modifikovanými jílem.	42
Stanovení monomethylrtuťnatého kationtu a dimethylrtuti metodou CV-AFS po vakuové destilaci za teploty 40 °C a tlaku cca 0,8 Pa	43
Stanovení velmi nízkých koncentrací rtuťnatých iontů ve vodě diferenční pulsní stripping voltametrií. Metoda údajně dovoluje rozlišit rozpuštěnou elementární a iontovou rtuť ve vodě	44
Pravidelné dvouleté přehledy o metodách rozboru složek životního prostředí	45,46

Metody použitelné i jako analytické koncovky pro stanovení rtuti a jejích sloučenin v emisích, pracovním prostředí a imisích	
Stručný popis	Odkaz
Pravidelné dvouleté přehledy o atomové spektroskopii	47,48
Pravidelné dvouleté přehledy o plynové chromatografii	49,50
Standardizovaná podoba stanovení celkové a rozpuštěné rtuti ve vodách po oxidaci všech jejích forem roztokem chloridu bromného metodou CV-AFS. Je určena pro rozsah 0,5 - 100 ng/l a její minimální detekční limit byl stanoven na 0,2 ng/l.	51,52
Odstraňování interferencí metody FI-CV-AFS způsobených přítomností oxidů dusíku. Pro redukci používán NaBH ₄ .	53
Použití metody isotopického ředění pro chromatografické dělení a stanovení sloučenin rtuti metodou hmotnostní spektrometrie s iontovou pastí.	54
Stanovení rtuti v biologických materiálech a environmentálních vzorcích po pyrolýze s amalgamací a koncovkou AAS	55
Revize starší normy na stanovení rtuti v zemním plynu	56,57
Spektroelektrochemická detekce pro stripping-voltametrii umožňující stanovit rtuť v koncentračním rozsahu $2,5 \cdot 10^{-7}$ až $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l	58
Stanovení rtuti v koncentrovaných minerálních kyselinách používaných pro rozklad vzorků s použitím pozlacené grafitové kyvety metodou atomové absorpční spektrometrie.	59
Stanovení celkového obsahu rtuti v ropě a ropných produktech - porovnání zlepšené metody spalování a záchytu rtuti na pozlaceném písku a oxidace chloridem bromným na mokré cestě s koncovkou CV-AES. Stanovení s chloridem bromným bylo zatíženo značnými negativními chybami.	60
Porovnání metod pro speciaci forem rtuti X-ray spektroskopií	61
Návrh metody stanovení rtuti ve vodách metodou CV-AFS	62
Přehled absorpčních spektrofotometrických metod pro stanovení rtuti v selektivním provedení	63,64
Přehled voltametrických metod pro stanovení rtuti	65
Použití Hopcalitu pro adsorpci par rtuti	66
Stanovení rtuti ve vzdušných aerosolech metodou ETA-AAS	67
Porovnání detekčních limitů při stanovení rtuti metodami CV-AAS a CV-ICP-OES při použití zlatého amalgamátoru	68
Výzkum schopnosti palladia sorbovat páry rtuti při vzniku stříbrného amalgámu	69
Speciace sloučenin rtuti v environmentálních materiálech na základě jejich těkavosti. Stanovení metodou AAS	70

Metody použitelné i jako analytické koncovky pro stanovení rtuti a jejích sloučenin v emisích, pracovním prostředí a imisích	
Stručný popis	Odkaz
Elektrochemická metoda úpravy grafitové kyvety pro stanovení rtuti metodou ETA-AAS	71
Speciace sloučenin rtuti metodou SPME se zlatým povlakem vytvořeným na grafitovém vláknu s detekcí GC-MS s iontovou pastí.	72
Výzkum velikosti chyb při stanovení rtuti metodou ET-ICP, které jsou způsobeny různými stálostmi jednotlivých sloučenin.	73
Nová metoda prekoncentrace rtuti z vodných roztoků (pitných vod) do membrány vytvořené na křemenném reflektoru s koncovkou TXRF. Rozsah 1-40 µg/l Hg	74
Stanovení anorganických sloučenin rtuti a methylrtuti metodou HPLC s piezoelektrickou detekcí.	75
Výzkum snížení odezvy signálu rtuti v přítomnosti kyselin při použití metody ICP-MS	76
Stripping voltametrie rtuti na zlatem modifikovaných elektrodách	77,78
Využití komplexní sloučeniny s pyrolidindithiokarbaminem amonným pro prekoncentraci stop rtuti na chromatografické koloně a stanovení metodou ICP-AES.	79
Separace rtuti po redukcí chloridem cínatým na kovovou rtuť teflonovou membránou do roztoku zředěného manganistanu draselného a stanovení rtuti metodou FIA s optickou detekcí při vlnové délce 528 nm.	80
Metoda stanovení rtuti reverzní FIA-CV-AES	81
Vypracování metody jednostupňové amalgamace u techniky studených par (CV) a její porovnání s technikou dvojité amalgamace	82
Stanovení rtuti ve vínech metodou ET-AAS	83

4.5.6 Analyzátorová technika, kontinuální a kvazikontinuální monitorovací systémy

Přístroje pro stanovení rtuti založené na technikách AAS a AFS i ICP-MS nabízí řada výrobců. Jedním z nich je i tuzemská firma Altech, s.r.o., vyrábějící unikátní systém AMA-254. Jde o bezplamenový atomový absorpční spektrofotometr se zlatým amalgamátorem. Zdrojem záření je dobře stabilizovaná nízkotlaká rtuťová výbojka. Optický systém obsahuje dvě různé dlouhé kyvety umístěné souose za sebou v dráze optického paprsku, což umožňuje pro každý vzorek integrálně vyhodnotit termicky uvolněné množství rtuti na vhodnějším z dvou rozsahů. Systém byl vyvinut ve spolupráci skupiny spolupracovníků doc. Sychry, ing. Hlaváče a ing. Doležala z VŠCHT Praha a Tesly Holešovice. Standardní přístroj má dva rozsahy, 0 až 40 a

0 až 600 ng rtuti/vzorek, k dispozici je též kyveta pro nižší rozsah 0 – 10 ng/vzorek. Minimální detekční limit (MDL) je 0,05 ng/vzorek [84,85].

Specializovaná německá firma Mercury Instruments vyrábí již několik let řadu přístrojů pro stanovení rtuti ve vodách, emisích, v pracovním prostředí a rovněž v ovzduší [86]. Analyzátor pro kontinuální měření emisí SM-3 je založen na absorpci UV-záření generovaného vysokofrekvenční bezelektrodovou nízkotlakou rtuťovou výbojkou. V základním provedení má tři rozsahy: 0-45, 0-75 a 0-500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Plyn před vstupem do měrné kyvety prochází rozžhavanou trubicí s katalyzátorem. Firma vyrábí i kalibrátor pro požadované koncentrace rtuti ve vzduchu MC 3000 (rozsah 10 až 500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Hg) a přenosný analyzátor par kovové rtuti v pracovním prostředí Mercury Tracker 3000 s rozsahy 0 – 100, 0 – 1 000 a 0 – 2 000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a s citlivostí 0,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Citlivost vůči možným interferencím firma neudává.

Zamzow a spolupracovníci referují o sestrojení a testování kontinuálního emisního monitoru na principu atomové absorpce. Klíčovým dílem spektrometru je rozkladná mřížka a systém měření intenzity všech spektrálních čar rtuti současně. To umožňuje korigovat přítomnost interferentů přítomných v plynných proudech [87].

Nejbohatší sortiment z výrobců analyzátorů rtuti pro emisní i imisní měření zřejmě nabízí kanadská firma Tekran. Její systém 3300 Speciating Mercury Continuous Emission Monitor je postaven na imisním analyzátoru 2537A, který využívá techniku AFS, a na ředění spalin či jiného měřeného proudu emisí čistým vzduchem. Pro odběr vzorku ze zdroje se používá ředicí sonda, kterou je podle potřeby možno zpětně profouknout tlakovým vzduchem. Definovaně naředěný vzorek se vyhřívánými trasami vede do modulu úpravy vzorku. Dělí se na dva proudy: jeden vede přes konvertor, kde se všechny formy převedou na elementární rtuť průchodem přes rozžhavený katalyzátor a kde se současně zachytí chlorovodík. Druhý proud se vede do vodní pračky, kde se odstraní iontové podíly. Po vysušení a odstranění kyselých složek v tomto proudu zůstávají prakticky pouze páry elementární rtuti. Iontová rtuť se získává výpočtem z rozdílu [88].

Nepříliš optimistické je sdělení amerických autorů o testování systémů pro kontinuální emisní monitoring rtuti z uhelných elektráren. Žádný z testovaných komerčně dostupných systémů nevyhověl požadavkům na získávání spolehlivých a přesných dat [89].

Pro kvazikontinuální imisní měření koncentrace celkové rtuti je vedle firmy Tekran třeba jmenovat ještě firmu Analytix Geräte Vertriebs GmbH. Její přístroj Gardis-1A se zapsal do historie měření koncentrace rtuti v atmosféře. Přístroj je založen na principu AAS (dvojparuskový přístroj s modulací) a používá dva zlaté amalgamátor. První slouží k zakoncentrování rtuti během odběru, jehož délka se nastavuje podle aktuální koncentrace celkové rtuti ve vzduchu. Standardní přístroj má volby 6, 60 a 600 sekund. Po této době se rtuť termicky přesune na druhý amalgamátor, a po desorpci z druhého amalgamátoru pak malou rychlostí prochází měrnou kyvetou. Údajně je k dispozici zdokonalený model Gardis-3 [90].

O automatizovaných monitorovacích systémech pro sledování imisních a emisních koncentrací rtuti pojednává podrobněji následující kapitola 4.6.

4.5.7 Použité zkratky

AAS	atomová absorpční spektrometrie
CAA	Clean Air Act(s) (soubor zákonů na ochranu ovzduší v USA, viz např. http://en.wikipedia.org/wiki/Clean_Air_Act_%281990%29)
CV-AAS	atomová absorpční spektrometrie s generováním studených par
ET-AAS	atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací
AFS	atomová fluorescenční spektrometrie
CV-AFS	atomová fluorescenční spektrometrie s generováním studených par
TD-AFS	atomová fluorescenční spektrometrie s termickou desorpcí
GC-MS	plynová chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí
NAA	neutronová aktivační analýza
ICP-MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
OES	optická emisní spektrometrie
HPLC	vysokoúčinná kapalinová chromatografie
GC	plynová chromatografie
FIA	flow-injection analýza (nástrík vzorku do proudu tekutiny směřujícího k detektoru)
ID-MS	hmotnostní spektrometrie s izotopickým ředěním
TXRF	X-ray fluorescenční spektrometrie s totálním odrazem
SPME	mikroextrakce na povrch tuhého vlákna

4.5.8 Odkazy

- 1 Coetzee, J.F.: Mercury. in Treatise on Analytical Chemistry (Kolthoff, I.M.; Elving, P.J.; Sandell, E.B., eds), Pt.II/Vol.3, Interscience Pubs, New York, 1961.
- 2 GMELINS'S HANDBOOK OF INORGANIC CHEMISTRY (anorganické, komplexní a v poslední době i organokovové sloučeniny. Původní dílo je psáno německy – Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, v posledních letech vychází anglicky. Základní svazek o rtuti má systémové číslo 34 a k tomuto svazku existuje řada dodatků).
- 3 ČSN EN 13211: Kvalita ovzduší - Stacionární zdroje emisí - Manuální metoda stanovení celkové hmotnostní koncentrace rtuti, leden 2002.
- 4 EPA Method 101A: Determination of Particulate and Gaseous Mercury Emissions from Stationary Sources. CFR, Title 40, Pt. 60, Appendix B, July 1, 1991.
- 5 EPA Method 101: Determination of Particulate and Gaseous Mercury Emissions from Chlor-Alkali Plants (Air Streams). Feb. 2000.
- 6 EPA Method 102: Determination of Particulate and Gaseous Mercury Emissions from Chlor-Alkali Plants (Hydrogen Streams). Feb. 2000.
- 7 EPA Method 29: Determination of Metals Emissions from Stationary Sources. Feb. 2000.
- 8 ASTM D6784-02: Standard Test Method for Elemental, Oxidized, Particle-Bound and Total Mercury in Flue Gas Generated from Coal-Fired Stationary Sources (Ontario Hydro Method).

- 9 Laudal, D.; Nott, B.; Brown, T.; Roberson, R.: *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1997, **358**, 397-400. Mercury Speciation Methods for Utility Flue Gas.
- 10 Method ID-140: Mercury vapor in workplace atmospheres. Rev. 1991. Occupational Safety and Health Administration, U.S. Dept. of Labor. Washington, D.C.
Viz: www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id140/id140.html
- 11 Backup Report No. ID-140: Evaluation of a solid sorbent passive dosimeter for collecting mercury vapor. Rev. 1989. Occupational Safety and Health Administration, U.S. Dept. of Labor. Washington, D.C. Viz www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id140/id140bkr.html
- 12 Method ID-145: Particulate mercury in workplace atmospheres. Rev. 1989. Occupational Safety and Health Administration, U.S. Dept. of Labor. Washington, D.C.
Viz www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id145/id145.html.
- 13 Method 6009: Mercury. Issue 2. 1994. NIOSH Manual of Analytical Methods. 4th ed. (Eller, P.E., ed.). U.S. Dept. of Health and Human Services, CDC, Cincinnati, 1994.
Viz www.cdc.gov/niosh/nmam/pdfs/6009.pdf
- 14 Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air. Chapter IO-5: Sampling and Analysis for Atmospheric Mercury. EPA, June 1999.
- 15 Talebi, S.M.; Karimian, R.; Abedi, M.: *Fresenius' Environmental Bulletin* 2004, **13**(7), 633-638. Sensitive Determination of Gaseous Mercury in Air by Two-stage Gold Amalgamation and Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry.
- 16 Bahns, J.T.; Lynds, L.; Stwalley, W.C.; Simmons, V.; Robinson, T.; Bililign, S.: *Optics Letters*, 1997, **22**(10), 727-729. Airborne-mercury detection by resonant UV laser pumping.
- 17 Xiao, Z.; Sommar, J.; Wei, S.; Lindquist, O.: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1997, **358**, 386-391. Sampling and determination of gas phase divalent mercury in the air using a KCl coated denuder.
- 18 Feng, X.; Sommar, J.; Gardfeldt, K.: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 2000, **366**, 423-428. Improved determination of gaseous divalent mercury in ambient air using KCl coated denuders.
- 19 Sanchez, F.G.; Lopez, M.H.; Dedulanto, A.A.R.: *Mikrochim. Acta*, 1993, **110**(4-6), 167-172. Determination of mercury in industrial workplaces by collection on activated carbon, solvent-extraction and cold-vapor atomic absorption spectrometry.
- 20 Dommergue, A.; Ferrari, C.; Poissant, L.; Gauchard, P.A.; Boutron, C.F.: *Environ. Sci Technol.*, 2003, **37**, 3289-3297. Diurnal Cycles of Gaseous Mercury within the Snowpack at Kuujjuarapik/Whapmagoostui, Québec, Canada.
- 21 Ebinghaus, R.; Kock, H.H.; Schmolke, S.R.: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 2001, **371**, 806-815. Measurement of atmospheric mercury with high time resolution: Recent applications in environmental research and monitoring.
- 22 Bloom, N.S.; Fitzgerald, W.F.: *Anal. Chim. Acta*, 1988, **208**, 151. Determination of Volatile Mercury Species at the Picogram Level by Low Temperature Gas Chromatography with Cold-Vapor Atomic Fluorescence Detection.
- 23 Quevauviller, P.; Filippelli, M.; Horvat, M.: *Trac-Trends in Anal. Chem.*, 2000, **19** (2-3), 157-166. Method Performance Evaluation for Methylmercury Determination in Fish and Sediment.
- 24 Mercury Speciation by Coupling Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry with Flow Injection on-line Preconcentration and Liquid Chromatographic Separation.
- 25 Brito, E.M.S.; Guimaraes, J.R.D.: *Appl. Organometal. Chem.*, 1999, **13**, 487-493. Comparative Tests on the Efficiency of Three Methods of Methylmercury Extraction in Environmental Samples.
- 26 Ceccarelli, C.; Picon, A.R.: *Petrol. Sci Technol.*, 2000, **18**(9-10), 1055-1075. Total Mercury Determination in Naphtas by either Atomic Fluorescence or Absorption Spectroscopy.
- 27 Shafawi, A.; Ebdon, L.; Foulkes, M.; Stockwell, P.; Corns, W.: *Analyst*, 1999, **124**, 185-189. Determination of Total Mercury in Hydrocarbons and Natural Gas Condensate by Atomic Fluorescence Spectrometry.

- 28 Heyward, M.P.; Hurle, R.L.; Sauerhammer, B.: *Anal. Commun.*, 1997, **34**(10), 279-281. Determination of the recovery of dimethylmercury and diphenylmercury extracted from organic solvents and liquid condensate with bromine water using cold vapor atomic absorption spectrometry.
- 29 Ubillus, F.; Alegria, A.; Barbera, R.; Farre, R.; Lagarda, M.J.: *Food Chem.*, 2000, **71**(4), 529-533. Methylmercury and inorganic mercury determination in fish by cold vapour generation atomic absorption spectrometry.
- 30 Scerbo, R.; Barghigiani, C.: *Environ. Tech.*, 1998, **19**(3), 339-342. Organic Mercury Determination in Fish Samples using an Automatic Mercury Analyser.
- 31 Lind, N.; Holmgren, E.; Friberg, L.; Vahter, M.: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1994, **348**(12), 815-819. Demethylation of Methylmercury during Inorganic Mercury Determination by the Magos Cold Vapor Atomic-Absorption.
- 32 Robles, L.C.; Feo, J.C.; Aller, A.J.: *Anal. Chim. Acta*, 2000, **423**, 255-264. Selective preconcentration of phenyl-mercury by living *Escherichia coli* and its determination by cold vapour atomic absorption spectrometry.
- 33 Bloom, N.S.: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 2000, **366**, 438-443. Analysis and Stability of Mercury Speciation in Petroleum Hydrocarbons.
- 34 Qvarnström, Johanna; Lambertsson, L.; Havarinasab, S.; Hultman, P.; Frech, W.: *Anal. Chem.*, 2003, **75**, 4120-4124. Determination of Methylmercury, Ethylmercury, and Inorganic Mercury in Mouse Tissues, Following Administration of Thimerosal, by Specific-Isotope Dilution GC-Inductively Coupled Plasma-MS.
- 35 Monteiro, A.C.P.; de Andrade, L.S.N.; de Campos, R.C.: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 2001, **371**, 353-357. On-line mercury and methylmercury pre-concentration by adsorption of their dithiophosphoric acid diacyl ester chelates on a C18 column and cold-vapor atomic absorption detection.
- 36 Slaets, Sofie; Adams, F.; Rodriguez Pereiro, I.; Lobiński, R.: *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, **14**, 851-857. Optimization of the Coupling of Multicapillary GC with ICP-MS for Mercury Speciation Analysis in Biological Materials.
- 37 Jones, P.; Hardy, S.: *J. Chrom., A*, 1997, **765**, 345-352. Development of a capillary electrophoretic method for the separation and determination of trace inorganic and organomercury species utilizing the formation of highly absorbing water soluble dithizone complexes.
- 38 Bouyssiere, B.; Baco, F.; Savary, L.; Lobiński, R.: *J. Chrom., A*, 2002, **976**, 431-439. Speciation analysis for mercury in gas condensates with inductively coupled plasma mass spectrometric detection.
- 39 Osipova, E.A.; Sladkov, V.E.; Kamenev, A.I.; Shkinev, V.M.; Geckeler, K.E.: *Anal. Chim. Acta*, 2000, **404**, 231-40. Determination of Ag(I), Hg(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II) by stripping voltammetry in aqueous solutions using complexing polymers in conjunction with membrane filtration.
- 40 Smith, F.M.: *Appl. Spectr.*, 1965, **19**(1), 87-89. Mercury-204 determination by emission spectroscopy.
- 41 Liu, Jian: Chemical Interferences on the Atomization Yield of High Reduction Potential Elements - Signal Suppression in the Plasma Source Spectrometry. *Doktorská disertační práce. Gerhard-Mercator-Universität Duisburg, Duisburg*, 2001.
- 42 Kula, P.; Navrátilová, Z.; Kulová, P.; Kotouček, M.: *Anal. Chim. Acta*, 1999, **385**, 91-101. Sorption and determination of Hg(II) on clay modified carbon paste electrodes.
- 43 Morrison, M.A.; Weber, J. H.: *Appl. Organomet. Chem.*, 1997, **11**, 761-769. Determination of monomethylmercury cation in sediments by vacuum distillation followed by hydride derivatization and atomic fluorescence spectrometric detection.
- 44 Meyer, S.; Scholz, F.; Trittler, R.: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1966, **356**, 247-252. Determination of inorganic ionic mercury down to 5×10^{-14} mol.l⁻¹ by differential-pulse anodic stripping voltammetry.

- 45 Koester, C. J.; Simonich, S. L.; Esser, B. K.: *Anal. Chem.*, 2003, **75**(12), 2813-2829. Environmental Analysis (Review).
- 46 Clement, R. E.; Yang, P. W.; Koester, C. J.: *Anal. Chem.*, 2001, **73**(12); 2761-2790. Environmental Analysis (Review).
- 47 Bings, N.H.; Bogaerts, A.; Broekaert, J. A. C.: *Anal. Chem.*, 2004, **76**(12), 3313-3336. Atomic Spectroscopy (Review).
- 48 Bings, N.H.; Boegaerts, A.; Broekaert, J.A.C.: *Anal.Chem.*, 2002, **74**(12), 2691-2712. Atomic Spectroscopy (Review).
- 49 Eiceman, G. A.; Gardea-Torresdey, J.; Overton, E.; Carney, K.; Dorman, F.: *Anal. Chem.*, 2004, **76**(12), 3387-3394. Gas Chromatography (Review).
- 50 Eiceman, G. A.; Gardea-Torresdey, J.; Overton, E.; Carney, K.; Dorman, F.: *Anal. Chem.*, 2002; **74**(12); 2771-2780. Gas Chromatography (Review).
- 51 EPA Method 1631, Revision E: Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry. Aug. 2002.
- 52 Federal Register: Oct. 29, 2002 (volume 67, Number 209), page 65876-65888: Guidelines Establishing Test Procedures for the Analysis of Pollutants; Measurement of Mercury in Water; Revisions to EPA Method 1631.
- 53 Rokkjaer, I.; Hoyer, B.; Jensen, N.: *Talanta*, 1993, **40**(5), 729-735. Interference by volatile nitrogen-oxides in the determination of mercury by flow-injection cold vapor atomic absorption spectrometry.
- 54 Barshick, C.M.; Barshick, A.S.; Walsh, E.B.; Vance, M.A.; Britt, P.F.: *Anal. Chem.*, 1999, **71**, 483-488. Application of Isotope Dilution to Ion Trap Gas Chromatography/Mass Spectrometry.
- 55 Costley, C.T.; Mossop, K.F.; Dean, J.R.; Garden, L.M.; Marshall, J.; Carroll, J.: *Anal. Chim. Acta*, 2000, **405**, 179-183. Determination of mercury in environmental and biological samples using pyrolysis atomic absorption spectrometry with gold amalgamation.
- 56 ISO 6978-1:2003. Natural gas -- Determination of mercury -- Part 1: Sampling of mercury by chemisorption on iodine.
- 57 ISO 6978-2:2003. Natural gas -- Determination of mercury -- Part 2: Sampling of mercury by amalgamation on gold/platinum alloy.
- 58 Maghasi, Anne, T.; Conklin, S.D.; Shtoyko, Tanya, Piruska, A.; Richardson, J.N.; Seliskar, C.J.; Heineman, W.R.: *Anal. Chem.*, 2004, **76**, 1458-1465. Spectrochemical Sensing Based on Attenuated Total Internal Reflectance Stripping Voltammetry. 2. Determination of Mercury and Lead.
- 59 Hladký, Z.; Ríšová, J; Fišera, M.: *J. Anal. At. Spectrom.*, 1990, **5**(8), 691-692. Determination of Mercury in Concentrated Mineral Acids by Electrothermal Atomic-Absorption Spectrometry using Gold Amalgamation.
- 60 Liang, L.; Horvat, M.; Fajon, V.; Prosenč, N.; Li, H.; Pang. P.: *Energy & Fuels*, 2003, **17**, 1175-1179. Comparison of Improved Combustion/Trap Technique to Wet Extraction Methods for Determination of Mercury in Crude Oil and Related Products by Atomic Fluorescence.
- 61 Kim, C.S.; Bloom, N.C.; Rytuba, J.J.; Brown Jr.,G.E.: *Environ. Sci Technol.*, 2003, **37**, 5102-5108. Mercury Speciation by X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy and Sequential Chemical Extractions: A Comparison of Speciation Methods.
- 62 EPA Method 245.7.: Mercury in Water by Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry. Draft. January 2001. EPA-821-R-01-008. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Office of Science and Technology, Engineering and Analysis Division. Washington, DC.
- 63 Malát, M.: *Absorpční anorganická fotometrie*. Academia. Praha. 1973. Kapitola 5.2.8 Rtuť (str.262-269, dodatky 799-800).

- 64 Malát, M.: Extrakční spektrofotometrie kovů a nekovů. SNTL. Praha. 1988. Kapitola 4.38 Rtut' (str.274-281).
- 65 Vydra F.; Štulík K.; Juláková E.: Rozpouštěcí polarografie a voltametrie, SNTL, Praha 1977, str. 225: Stanovení rtuti.
- 66 Mnieszek, W.; Zielonka, U.; Masny, N.: Chem. Anal., 1991, **36**(3), 483-491. Hoppcalite application as a sorbent for mercury determination.
- 67 Yu, J.C.; Zhang, B.C.; Lai, Y.K.: Spectrochim. Acta, B, 2000, **55**(4), 395-402. Direct Determination of mercury in atmospheric particulate matter by graphite plate filtration-electrothermal atomic absorption spectrometry with Zeeman background correction.
- 68 Campos, R.C.; daSilveira, C.L.P.; Lima, R.: Atom.Spectr., 1997, **18**(2), 55-59. Detection limits for mercury determination by CV-AAS and CV-ICP-AES using gold trap preconcentration.
- 69 Neme, A.L.; Wagner, W.C.; O'Brien, W.J.: Dent. Mater., 1999, **15**(6), 382-389. Effects of palladium addition on emission of mercury vapor from dental amalgam.
- 70 Fernandez-Rivas, C.; Muñoz-Olivas, R.; Camara, C.: Fresenius J. Anal. Chem., 2001, **371**(8), 1124-1129. Coupling pervaporation to AAS for inorganic and organic mercury determination. A new approach to speciation of Hg in environmental samples.
- 71 Moreno, R.G.M.; de Oliveira, E.; Pedrotti, J.J.; Oliveira, P.V.: Spectrochim. Acta, B, 2002, **57**(4), 769-778. An electrochemical flow-cell for permanent modification of graphite tube with palladium for mercury determination by electrothermal atomic absorption spectrometry.
- 72 Guo, F.; Gorecki, T.; Irish, D.; Pawliszyn, J.: Anal. Commun., 1996, **33**(10), 361-364. Solid-phase microextraction combined with electrochemistry.
- 73 Snell, J.P.; Bjorn, E.; Frech, W.: J.Anal. At. Spectr., 2000, **15**(4), 397-402. Investigation of errors introduced by the species distribution of mercury in organic solutions on total mercury determination by electrothermal vaporisation-inductively coupled plasma mass spectrometry.
- 74 Koulouridakis, P.E.; Kallithrakas-Kontos, N.G.: Anal.Chem., 2004, **76**(15), 4315-4319. Selective mercury determination after complexation and total reflection X-ray fluorescence analysis.
- 75 Palenzuela, B.; Manganiello, L.; Rios, A.; Valcarel, M.: Anal. Chim. Acta, 2004, **511**(2), 289-294. Monitoring inorganic mercury and methylmercury species with liquid chromatography-piezoelectric detection.
- 76 Jian, L.; Goessler, W.; Irgolic, K.J.: Fresenius J. Anal. Chem., 2000, **366**(1), 48-53. Mercury determination with ICP-MS: signal suppression by acids.
- 77 Stojko, N.Y.; Brainina, K.Z.; Faller, C.; Henze, G.: Anal. Chim. Acta, 1998, **371**(2-3), 145-153. Stripping voltammetric determination of mercury at modified solid electrodes. I. Development of the modified electrodes.
- 78 Faller, C.; Stojko, N.Y.; Henze, G.; Brainina, K.Z.: Anal. Chim. Acta, 1999, **396**(2-3), 195-202. Stripping voltammetric determination of mercury at modified solid electrodes - Determination of mercury traces using PDC/Au(III) modified electrodes.
- 79 Anthemidis, A.N.; Zachariadis, G.A.; Michos, C.E.; Stratis, J.A.: Anal. Bioanal. Chem., 2004, **379**(5-6), 764-769. Time-based on-line preconcentration cold vapour generation procedure for ultra-trace mercury determination - with inductively plasma atomic emission spectrometry.
- 80 Amini, N.; Cardwell, T.J.; Cattrall, R.W.; Morrison, R.J.S.; Kolev, S.D.: Talanta, 2004, **63**(4), 1069-1075. On-line determination of mercury(II) by membrane separation flow injection analysis.
- 81 De Andrade, J.C.; Bueno, M.: Spectrochim. Acta, B, 1994, **49**(8), 787-795. A continuous-flow cold vapor procedure for mercury determination by atomic-emission using the reverse flow-injection approach.

- 82 Liang, L.; Brooms, N.S.; *J. Anal. At. Spectr.*, 1993, **8**(4), 591-594. Determination of total mercury by single-stage gold amalgamation with cold vapor atomic spectrometric detection.
- 83 Karadjova, I.; Arpadjan, S.; Cvetkovic, J.; Stafilov, T.; *Mikrochim. Acta*, 2004, **147**(1-2), 39-43. Sensitive method for trace determination of mercury in wines using electrothermal atomic absorption spectrometry.
- 84 Doležal, J.: Stopová analýza celkové a organicky vázané rtuti v sedimentech vod metodou AAS. Diplomová práce. VŠCHT v Praze, fakulta chemické technologie, katedra analytické chemie. Praha, 1976.
- 85 Vyskočilová, Olga.; Doležal, J.; Hlaváč, R.: osobní sdělení, listopad 2004.
- 86 Mercury Instruments GmbH, Liebigstrasse 11b, D-85757 Karlsfeld. Viz www.mercury-instruments.de
- 87 Zamzow, D.S.; Bajic, S.J.; Eckels, D.E.; Baldwin, D.P.; Winterrowd, C.; Keeney, R.: *Rew. Sci. Instrum.*, 2003, **74**(8), 3774-3783. Real-time Atomic Absorption Mercury Continuous Emission Monitor.
- 88 Tekran Inc., 330 Nantucked Boulevard, Toronto, Canada M1P 2P4. Viz www.tekran.com
- 89 Laudal, D.L.; Thompson, J.S.; Pavlish, J.H.; Brickett, L.A.; Chu, P.: *Process. Technol.*, 2004, **85**(6-7), 501-511. Use of Continuous Mercury Monitors at Coal-Fired Utilities.
- 90 Analytix Geräte Vertriebs GmbH, D-31295 Burgdorf. Viz www.spektrometer.de

4.6 Automatizované monitorovací systémy pro sledování imisních a emisních koncentrací rtuti

Rtuť patří mezi těžké kovy, jejichž pohyb je ve složkách životního prostředí sledován z důvodu jejich rizikového působení na organismy a lidské zdraví. Kovová rtuť a její minerály jsou přirozenou součástí zemské kůry, avšak rovnováha jejího výskytu ve složkách životního prostředí - a v ovzduší zvláště - byla narušena postupující industrializací.

Za přírodní toky emisí do atmosféry jsou pokládány zejména erozní procesy a prašnost transportovaná větrem, sopečná činnost, transport mořského aerosolu, spontánní lesní požáry a biologické procesy na kontinentech i v mořích spojené s transformačními procesy mezi anorganickou a organickou formou rtuti.

Za hlavní antropogenní zdroje emisí rtuti jsou pokládány:

- spalovací procesy v energetice a průmysl zpracování paliv,
- spalovací procesy pro výrobu tepla,
- výrobní procesy v železářském a ocelářském průmyslu,
- výrobní procesy v průmyslu neželezných kovů,
- procesy anorganické chemie,
- procesy organické chemie,
- procesy v průmyslu dřevařském, papírenském a potravinářském,
- těžba a distribuce fosilních paliv,
- užití rozpouštědel,
- zpracování, spalování a ukládání odpadů.

Na rozdíl od jiných kovů jsou antropogenní emise rtuti svým objemem souměřitelné s emisemi přírodními, což je důležité zvažovat při interpretaci imisních dat. Navíc, při monitoringu imisí rtuti hraje důležitou roli proces reemise, tzn. opakované uvolňování již deponované rtuti, ať již v důsledku chemických reakcí, nebo působením teplotních fluktuací.

Obsah rtuti v zemské kůře i ve svrchní kontinentální vrstvě je podle údajů v literatuře⁸⁴ odhadován přibližně 80 – 90 ppb. Mořská hladina přijímá rtuť z antropogenních i z přírodních zdrojů ve formě mokré depozice. Koncentrace rtuti v povrchových vodách mořské vody je různá, např. v severovýchodních oblastech Atlantického oceánu činí 0,8 ng/l, v severozápadních oblastech Tichého oceánu činí 0,4 ng/l⁸⁵. To je možné přičíst dálkovému přenosu antropogenních emisí na severní polokouli. Deponová rtuť v mořské vodě ovšem podléhá reakcím, které vedou ke vzniku methylrtuti, která má biologický poločas kolem jednoho roku, avšak podléhá bioakumulaci v orgánech ryb (zejména ryb dožívajících se vyššího stáří).

⁸⁴ The Significance of Natural Sources of Metals in the Environment. Report of the Geological Survey of Canada, UN/ECE, CLRTAP, May 1995.

⁸⁵ Gill, G.A. and Fitzgerald, W.F. (1987) Mercury in Surface Waters of the Open Ocean. Global Biogeochemical Cycles 1:199-212.

Pro účely zabezpečení určitých podmínek pro hodnocení kvality svrchních kontinentálních vrstev, tedy především zemědělsky využívaných půd, jsou pro ně odvozovány a dále legislativně potvrzovány mezní hodnoty koncentrací těžkých kovů, samozřejmě včetně rtuti. V případě legislativy České republiky to jsou hodnoty podle vyhlášky Ministerstva životního prostředí č. 382/2001 Sb., jak je reprodukuje následující tabulka.

Mezní hodnoty koncentrací těžkých kovů v půdě

kov	mezní koncentrace	
	běžné půdy	písky, hlinité písky a štěrkopísky
	[mg/kg sušiny]	
Pb	60	55
As	20	15
Cu	60	45
Zn	120	105
Cd	0,5	0,4Hg
Hg	0,3	0,3
Cr	90	55
Ni	50	45

Rtuť patří do skupiny IIb periodické tabulky prvků spolu se zinkem a kadmíem. Z hlediska klasické kvalitativní analýzy je rtuť v tzv. sirovodíkovém systému řazena do skupiny spolu se stříbrem, olovem, mědí, kadmíem, vizmutem, antimonem a cínem, tj. kovů, které dávají sulfidy nerozpustné v kyselinách. Pro zajímavost je v příloze uvedena tabulka skupinových reakcí, jimiž je kvalitativní důkaz přítomnosti rtuti v roztoku prokazován vznikem sraženiny.

Z hlediska kvantitativní analýzy, pomineme-li klasické metody gravimetrické, nabízejí se pro stanovení rtuti instrumentální metody elektrometrické, chromatografické, spektrofotometrické a spektrální, z nichž ale pouze poslední jmenovaná dosáhla uplatnění při konstrukci kontinuálních analyzátorů s citlivostí potřebnou pro monitoring rtuti v emisích a v imisích. Metody potenciometrické jsou podrobně popsány v monografii Číhalikové⁸⁶ a metody spektrofotometrické pak v monografii Malátové⁸⁷. Přehled metod pro stanovení rtuti speciálně v emisích a imisích jsou uvedeny v kapitole 4.

⁸⁶ Jaroslav Číhalík: Potenciometrie. Nakladatelství ČSAV, Praha 1961.

⁸⁷ Miroslav Malát: Absorpční anorganická fotometrie. Academia Praha, 1973.

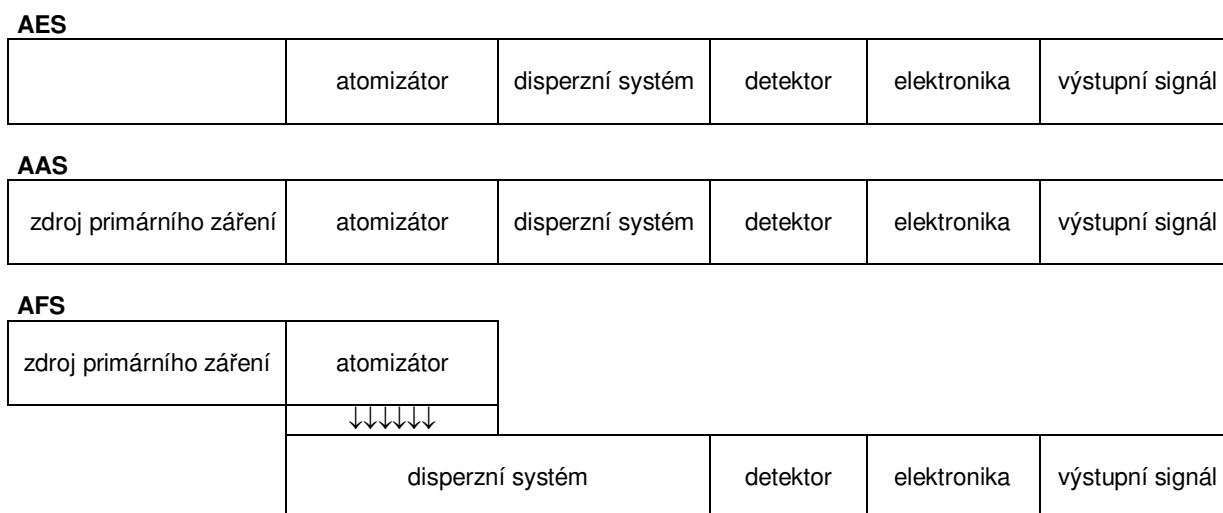
4.6.1 Metody spektrální analýzy

Spektrální metody, které jsou vhodné pro stanovení rtuti, se rozlišují podle analytického principu jako

- atomová emisní spektrometrie (především atomová emisní spektrometrie s induktivně vázaným plazmatem a případně hmotnostní detekcí – AES ICP, ICP-MS),
- atomová absorpční spektrometrie (s plamenovou atomizací nebo s elektrotermickou atomizací, v případě rtuti jako technika generování studených par – označování např. FAAS, AAS-ETA, AAS CV),
- atomová fluorescenční spektrometrie – AFS.

Schematické porovnání těchto principů je uvedeno na následujícím obrázku, z něhož je zřejmé, že metody atomové absorpce a fluorescence vyžadují zdroj primárního záření, kdežto metoda emisní zpracovává (analyzuje) záření vzniklé v atomizátoru.

Porovnání atomové absorpční spektrometrie (AAS) s atomovou emisní spektrometrií (AES) a atomovou fluorescenční spektrometrií (AFS):



Spektrálními metodami aplikovanými v automatických analyzátoch lze stanovit pouze volnou rtuť Hg^0 , a to s využitím principů:

- přímé měření absorpance při vlnové délce 253,7 nm (254 nm),
- přímé měření absorpance při 254 nm se Zeemanovou korekcí pozadí,
- přímé měření fluorescence,
- automatizovaný záchyt rtuti v amalgamátoru a následné měření absorpance nebo fluorescence (kvasikontinuální měření).

Na principu přímého měření absorpance při 254 nm v plynové kyvetě byly konstruovány analyzátory již v první polovině minulého století. Jejich nevýhodou je vliv pozadí při měření a relativně malá citlivost, takže jsou vhodné pouze pro velmi čisté prostředí. Poskytují ale kontinuální výsledky.

Přímé měření atomové fluorescence v plynové kyvetě je opět možné pouze v čistém prostředí, podobně jako u přímého měření absorbance, navíc ale zde vyvstávají problémy se zhášením fluorescence, kterou vyvolává řada látek, a dále je fluorescenční záření také absorbováno mnohými organickými látkami. Metoda je ale velmi citlivá.

Měření atomové fluorescence v plynové kyvetě v kombinaci s amalgamační technikou je určeno pro velmi nízké koncentrace rtuti v ovzduší (mez detekce $0,1 \text{ ng/m}^3$), ale není vhodné při vyšší koncentraci organické matrice. Přístroje na tomto principu (TEKRAN) lze uplatnit jako stacionární i mobilní. Při konstrukci přístroje s dvěma amalgamátoři lze zajistit i kontinuální měření.

Přímé měření absorbance při 254 nm s uplatněním Zeemanovy korekce pozadí je v současnosti zřejmě nejvhodnější technika pro koncentrace nad 1 ng/m^3 . Korekce pozadí je řešena s využitím tzv. Zeemanova jevu, tj. štěpení energetických hladin atomu v magnetickém poli a použití polarizační modulace paprsku⁸⁸. Princip Zeemanovy korekce pozadí byl navržen již v r. 1969, ale realizace v prvním přístroji AAS byla až v r. 1976. Měření není ovlivněno maticí vzorku ve velmi širokém rozsahu koncentrací. Princip Zeemanovské korekce byl použit např. u analyzátoru rtuti Lumex RA 915+, který je popsán v kap. 3.8. Princip Zeemanovské korekce pozadí je podrobněji popsán v kapitole 4.

Problém stanovení podílu organokovových sloučenin rtuti v proudu plynu je řešitelný použitím vysokoteplotního elementu MIP (microwave induced plasma) a periodickým přepínáním kanálů s MIP a bez něho. Bez MIP se měří plynná forma rtuti, s MIP celkový obsah rtuti. Tento princip měření je diskontinuální, ale lze jej automatizovat běžně používanými prostředky instrumentální analýzy.

Pro komplexní speciaci organokovových sloučenin je možné použít metodu plynové chromatografie s hmotnostní detekcí. Tento analytický úkol se ale nepředpokládá jako předmět automatického procesu.

4.6.2 Generování studených par rtuti a její prekoncentrace na amalgamátorech

Záchyt volné rtuti (v plynné formě) na amalgamátoru jakožto prekoncentrační krok a následné měření absorbance nebo fluorescence je v podstatě kvasikontinuální měření, které je ale vhodné do stacionárních stanic pro monitoring imisí.

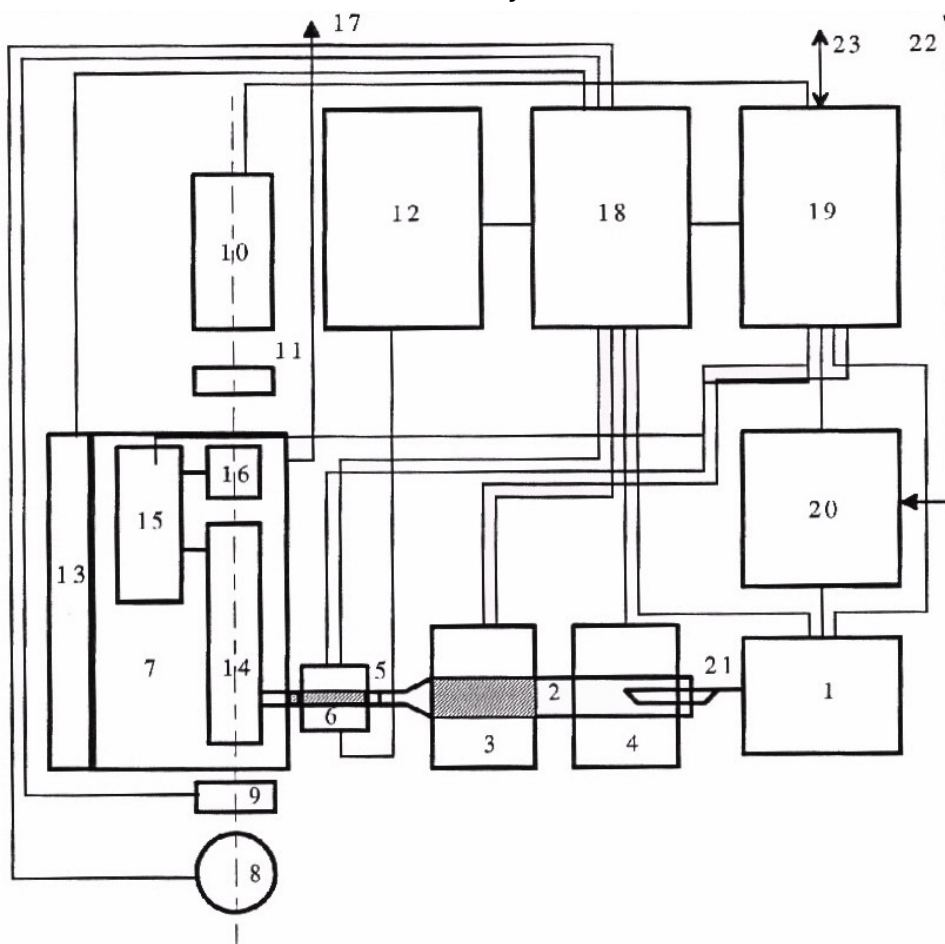
Záchyt volné rtuti na amalgamátoru je využíván v řadě přístrojových konstrukcí. Současně bývá využívána i tzv. technika generování studených par rtuti, která je založena na uvolňování rtuti z roztoku jakožto monoatomové páry za laboratorní teploty. Při této technice se anorganicky vázaná rtuť Hg^{2+} redukuje v roztoku vhodným činidlem (např. chloridem cínatým nebo tetrahydridoboritanem sodným) na elementární rtuť, která je vedena proudem nosného plynu (argon, dusík) ve formě monoatomové páry přes sušící vrstvu (CaCl_2 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, silikagel) do křemenného atomizátoru. Pokud se týká stanovení organických sloučenin rtuti, které nelze v roztoku redukovat, je výhodné použít termooxidační rozklad vzorku v proudu kyslíku s následným záchytem rtuti na amalgamátoru a poté změřit absorbanci rtuti v křemenné absorpční kyvetě. Tento princip využívá český přístroj pro stanovení rtuti AMA-254 (TMA-

⁸⁸ Podrobnosti k různým druhům korekce pozadí v atomové absorpční spektrometrii viz skriptu vydaná Spektroskopickou společností Jana Marka Marci a uvedená v seznamu literatury.

254), který si pro svoji univerzállost a použití v mnoha laboratořích zaslouží alespoň stručný popis.

Přístroj AMA-254 je určen pro přímé stanovení obsahu rtuti v pevných vzorcích a v kapalinách bez potřeby předcházejícího rozkladu vzorku. Blokové schéma přístroje je uvedeno dále na obrázku. Vlastní stanovení probíhá následovně: Vzorek o známé navážce (podle povahy analyzovaného vzorku 50 – 300 mg) či objemu (do 500 µl) se vloží do spalovací lodičky a je zaveden do spalovací trubice, kde je vysušen a spálen v proudu kyslíku. Rozkladné produkty pak postupují přes katalyzátor, kde se dokončí oxidace a zachytí se některé produkty spalování, a dále přes amalgamátor, kde se selektivně zachytí rtuť. Rtuť z amalgamátoru je uvolněna krátkodobým ohřevem a je nosným plynem vedena nejprve do delší měřicí kyvety a poté přes zpoždovací nádobku do kratší měřicí kyvety. Stejně množství rtuti se tedy měří dvakrát s odlišnou citlivostí (celkový dynamický rozsah se udává v rozmezí 0,05 – 600 ng Hg).

Blokové schéma analyzátoru AMA-254



Vysvětlivky:

- | | | |
|----------------------------------|--------------------------------|----------------------------|
| 1 - dávkovací zařízení | 2 – spalovací trubice | 3 - katalytická pec |
| 4 - spalovací pec | 5 – amalgamátor | 6 – vypuzovací pec |
| 7 – blok měřících kyvet | 8 – rtuťová výbojka | 9 – clonka |
| 10 – detektor | 11 – interferenční filtr | 12 – chladící čerpadlo |
| 13 – topení bloku měřících kyvet | 14 – delší měřící kyveta | 15 – zpoždovací nádobka |
| 16 – kratší měřící kyveta | 17 – výstup kyslíku | 18 – analogová elektronika |
| 19 – mikroprocesor 8051 | 20 – regulátor průtoku kyslíku | 21 – dávkovací lodička |
| 22 – vstup kyslíku | 23 – komunikace s PC | |

Generování studených par se uplatňuje i ve spojení s atomovou fluorescencí, což je v současné době pokládáno za nejcitlivější stanovení volné rtuti⁸⁹ a je také doporučováno některými standardními postupy (CEN TC 230, EPA 1631).

4.6.3 Vybraná přístrojová technika pro automatizovaný monitoring rtuti

Uvedené metody měření koncentrace rtuti založené na principu atomové absorpční nebo fluorescenční spektrometrie byly uplatněny v přístrojích pro kontinuální (nebo kvasikontinuální) měření obsahu rtuti v emisích a imisích s větším či menším úspěchem. Vzhledem k silícím tlakům na monitoring pohybu rtuti v životním prostředí (a v ovzduší zvláště) jsou v současné době nabízeny přístroje jak pro stacionární měření, tak i jako mobilní jednotky. Dále jsou uvedeny měřicí systémy firem, které jsou pokládány za renomované reprezentanty v daném oboru automatizované instrumentace.

MERCURY INSTRUMENTS GMBH – ANALYTICAL TECHNOLOGIES (SRN)

Adresa firmy:

Mercury Instruments GmbH, Analytical Technologies
Liebigstrasse 11b, D-85757 Karlsfeld

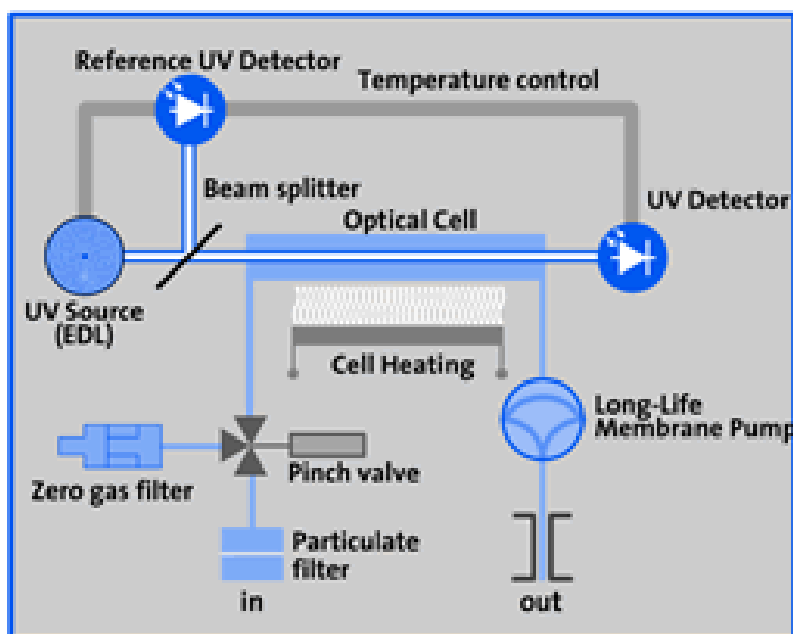
Mercury Vapor Monitor VM 3000



Přístroj je založen na principu absorpce primárního záření emitovaného bezelektrodovou rtuťovou výbojkou a je určen pro kontinuální měření v ovzduší neb v plynech v rozsahu koncentrací 0,1 – 2 000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Přístroj může být přizpůsoben i pro kapalné vzorky (LabAnalzer). Přístroj pracuje bez prekoncentrace na amalgamátoru a nevyžaduje nosný plyn. Vzorek ovzduší (plynu) je transportován do křemenné květy tlakem membránového čerpadla, přičemž vstupní proud plynu je automaticky přepínán přes filtr, kterým se generuje nulová hodnota (*auto zero*).

⁸⁹ G. Schlemmer, T. Labatzke, A. Plomb: Atomic Fluorescence Spectrometry – The Method of Choice for Trace and Ultratrace Analysis of Mercury. International Labmate, 2005.

Funkční schéma přístroje VM 3000



Pro vyloučení teplotního driftu jsou jak zdroj primárního záření (bezelektroková EDL lampa Hg) tak i detektory záření teplotně stabilizovány. Frekvence automatického nulování přístroje je volitelná. Měřené hodnoty jsou zaznamenávány včetně grafického zobrazení a je možné zavést korekci na ředění vzorku. Přístroj signalizuje překročení měřícího rozsahu. Připojení k PC je přes sériový interface RS 232. Napájení přístroje je ze sítě nebo z baterie 12 V. Specifikaci přístroje uvádí následující tabulka.

Specifikace přístroje VM 3000

měřicí princip	absorpce primárního záření (AAS)
vlnová délka	253,7 nm
zdroj primárního záření	bezelektroková nízkotlaká výbojka Hg
stabilizace měření	dvoupaprskový systém a teplotní stabilizace
optická kyveta	křemenná délky 23 cm
vyhřívání kyvety	cca 50 °C
měřicí rozsahy	0,1 – 100 µg/m ³ 0 – 1 000 µg/m ³ 1 – 2 000 µg/m ³
citlivost	0,1 µg/m ³ (0,01 ppb)
odezva signálu	< 1 sec
výpočet střední hodnoty	automaticky ve třech volitelných intervalech
alarm	při překročení rozsahu, volitelně ve třech úrovních
signalizace	stav baterie, stav výbojky EDL, zahlcení kyvety
zobrazovací jednotka	grafický displej LC s prosvětlením

výstupní signál	4 ... 20 mA pro zapisovač RS 232 pro připojení k PC paralelní výstup
čerpadlo	membránové, přibližně 2 l/min
filtr	PTFE, 1 μ, průměr 47 – 50 mm
napájení	230 V/50 Hz volitelně 115 V/60 Hz
bateriový zdroj napájení	externí 12 V baterie, volitelně integrovaná do přístroje, provozní kapacita 5 h
příkon	30 VA
rozměry (š x v x h)	45 x 15 x 35 cm
váha	přibližně 7 kg

Rozšíření o možnost měření kapalných vzorků je možné přes přídatnou reakční jednotku a dodatečný software (LabAnalyzer 254). Uspořádání je zřejmé z následujícího obrázku.



Mercury Tracker 3000



Přenosný přístroj pro přímé měření koncentrace rtuťových par v ovzduší a v plynech s integrovaným bateriovým zdrojem pro 6 hodin provozu. Přístroj je založen na principu generování studených par a absorpce primárního záření emitovaného bezelektrodovou rtuťovou výbojkou (EDL). Měření absorpance se děje dvoupaprskovou metodou.

Přístroj je připraven k měření za 1 – 5 minut po zapnutí (stabilizace proudu výbojky EDL) a poskytuje výsledky v číselné a grafické podobě. Nulová hodnota se nastavuje automaticky. Na přístroji lze volitelně nastavit:

- interval nulování
- jednotku ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ nebo ppb)
- měřicí rozsah 0 – 100, 0 – 1 000, 0 – 2 000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
- tři úrovně varovného alarmu
- výpočet střední hodnoty (3 volitelné časové intervaly)
- aktivaci tiskárny.

Výsledky měření v číselné a grafické podobě jsou zobrazovány v reálném čase na displeji LCD. Výstupní signál má hodnotu 4 – 20 mA a přístroj je vybaven sériovým portem RS 232 pro přenos dat do PC. S přístrojem je dodáváno nabíjecí zařízení pro baterii. V případě potřeby lze přístroj napojit na autobaterii.

Relativně malý průtok vzorku minimalizuje vliv teploty při odběru horkých vzorků. V paměti přístroje lze uchovat 30 000 hodnot odečtů, interval sběru dat lze nastavit 1 – 16 sekund a celková kapacita měření je 4 – 60 hodin.

Specifikace přístroje Mercury Tracker 3000

měřicí princip	absorpce primárního záření (AAS)
vlnová délka	253,7 nm
zdroj primárního záření	bezelektrodová nízkotlaká výbojka Hg
stabilizace měření	dvoupaprskový systém a teplotní stabilizace
optická kyveta	křemenná délky 23 cm (Suprasil)
měřicí rozsahy	0 – 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 0 – 1 000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 1 – 2 000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
citlivost	0,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
odezva signálu (99 % signálu)	1 sec
výpočet střední hodnoty	automaticky ve třech volitelných intervalech

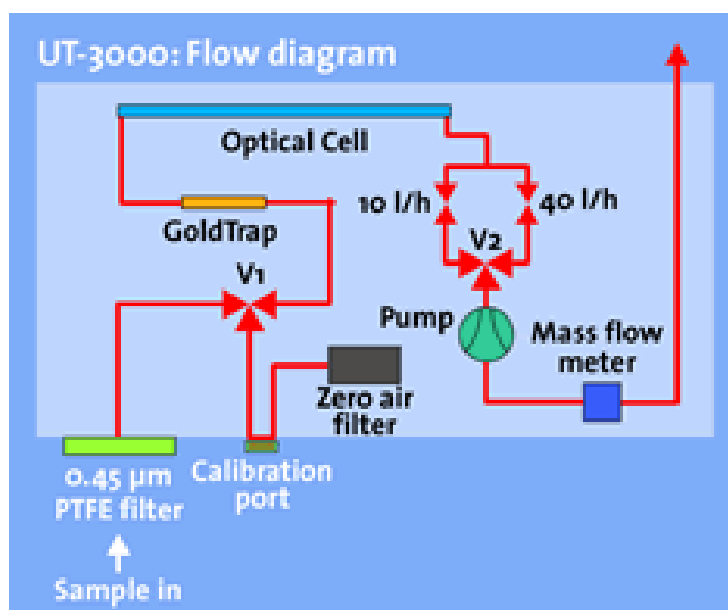
alarm	při překročení rozsahu, volitelně ve třech úrovních
signalizace	stav baterie, stav výbojky EDL, zahlcení kyvety
zobrazovací jednotka	grafický displej LC s prosvětlením
výstupní signál	4 ... 20 mA pro zapisovač RS 232 pro připojení k PC paralelní výstup pro tiskárnu
čerpadlo	membránové, přibližně 1,5 l/min
filtr	PTFE, 1 μ, průměr 47 – 50 mm
napájení	zabudovaná nabíjecí baterie externí zdroj 12 V (stejnoseměrný) 110 / 230 V (60 / 50 Hz) s dodávaným zdrojem
rozměry (š x v x h)	425 x 150 x 340 mm

UT 3000 Mercury Ultratracer



Přístroj je určen pro monitorování obsahu rtuti v ovzduší a v plynech na hladině ultrastopových koncentrací. Je vhodný pro měření ve vnitřním ovzduší a sledování zdrojů znečišťování ovzduší a lze ho využít pro studium interakcí mezi ovzduším a povrchy (např. studium odplynění půd). Přístroj je založen na prekoncentraci rtuti na zlatém amalgamátoru a měření atomové absorpce na rezonanční linii 253,7 nm s použitím bezelektrodové výbojky (EDL) jako primárního zdroje záření. Funkční schéma přístroje ukazuje následující obrázek.

Funkční schéma přístroje UT 3000 Mercury Ultratracer



Na vstupu vzorku je výměnný filtr PTFE o porositě 0,45 µm a průtok vzorku je měřen přesným elektronickým průtokoměrem.

Měřicí cyklus má následující kroky:

- odběr vzorku 10 s až 15 min
- nulování 5 s
- ohřev 6 s
- měření signálu 21 s
- chlazení 30 s

Specifikace přístroje UT 3000

měřicí princip	prekoncentrace rtuti na zlatém amalgamátoru, termické uvolnění rtuti a měření absorpce primárního záření (AAS)
vlnová délka	253,7 nm
zdroj primárního záření	bezelektrodová nízkotlaká výbojka Hg
objem vzorku	0,1 – 100 l
doba odběru vzorku	10 s – 15 min
mez detekce	0,1 ng/m ³ , tj. 0,5 pg Hg absolutně
měřicí rozsahy	při odběru vzorku 10 l: 0,1 ng/m ³ – 2 000 ng/m ³ při odběru vzorku 1 l: 1 ng/m ³ – 10 000 ng/m ³
měření objemu vzorku	elektronický průtokoměr
čerpadlo	membránové, Viton
vstup vzorku	přes PTFE membránový filtr o porositě 0,45 µm, výměnný
kalibrační port	silikonové septum s PTFE povrchem
nosný plyn	není požadován
zobrazení dat	zobrazení signálu v reálném čase v průběhu termické desorpce, grafické zobrazení
záznam dat	interní paměť pro 10 000 měření (kapacita až na 100 dnů)
výstup dat	RS 232
kalibrace	přes kalibrační port manuálně nebo automaticky s doplňkovým příslušenstvím
napájení	110 / 230 V (60 / 50 Hz)
příkon	max. 125 W (ve fázi termické desorpce rtuti)
rozměry (š x v x h)	45 x 15 x 35 cm
hmotnost	cca 9 kg
teplotní rozsah použití	5 °C – 35 °C

Zvláštní použití má přístroj při měření koncentrace rtuti v zemním plynu, kde se koncentrace pohybují v intervalu od několika µg/m³ až po více než 10 000 µg/m³. Např. vzorky ze severoněmeckých zdrojů vykazují obsah 700 až 4 400 µg/m³, přičemž limitní hodnota (platná pro SRN) je 28 µg/m³. Pro tyto účely nabízí firma zvláštní zařízení pro bezpečný odběr vzorků a s vyhříváním trasy pro vyloučení kondenzace.

Zařízení pro bezpečný odběr vzorků zemního plynu a zkapalněného plynu



Pro kontinuální měření obsahu rtuti v zemním plynu je přístroj dodáván v bezpečnostním krytu a s vyhřívánými nerezovými kapilárami pro transport vzorků. Přístroj je doplněn senso-rem pro uzavření systému v případě detekce netěsnosti.

Instalace přístroje UT 3000 v provozu se zemním plynem



Přístroj UT 3000 nevyžaduje častou kalibraci, výrobce doporučuje periodu 3 měsíce. Kalibraci lze provést manuálně nebo automaticky pomocí speciálních kalibračních souprav (Manual Calibration Set, Automatic Calibration Unit) pracujících na principu nasycení vzduchu parami rtuti a v souladu s ISO/DIS 6978-3, ASTM D 5954 a VDI 2267 PART 8 Standard Methods.

Při manuální kalibraci je plyn generován ve zvláštní komoře s přesnou teplotní stabilizací. Kalibrační standard je odebírán injekční stříkačkou a vstříknut do kalibračního vstupu na přístroji, jak je zřejmé z následujících obrázků.



Pro automatickou kalibraci je souprava instalována přímo v přístroji a dávkování standardu se děje za použití vysoce přesného dávkovače firmy Hamilton. Lze naprogramovat až 12 kalibračních bodů a frekvenci kalibrace lze volit libovolně (případně nastavit na určitou denní dobu).

Pro odběr více vzorků nabízí firma zvláštní jednotku MMS Multiplexe Valve Unit, která je mikroprocesorově řízena a zaručuje dokonalý proplach vzorkem každé trasy (viz následující obrázek).



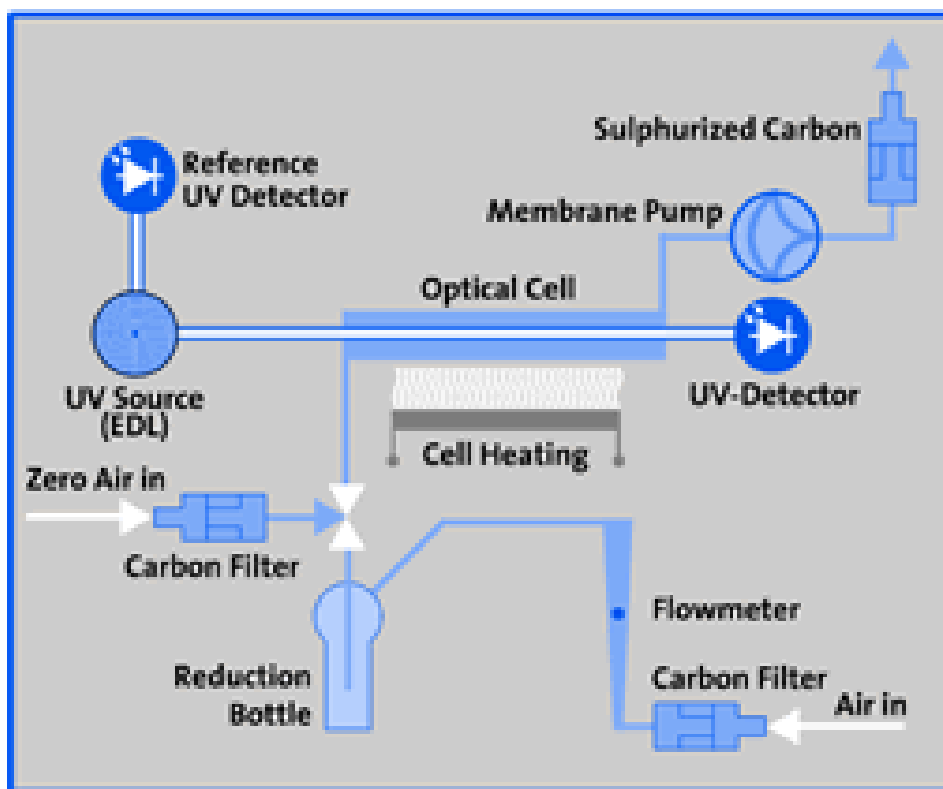
LA 254 – Mercury LabAnalyzer



Přístroj pro přímé laboratorní stanovení rtuti ve vzorcích vod a výluhů založený na principu generování studených par rtuti a s detekcí atomovou absorpcí. Přístroj je vhodný pro stanovení rtuti ve vodách pitných, podzemních, povrchových, odpadních, mořských, dále ve výlužích půd a kalů, v kontaminovaných odpadních vodách, v klinických vzorcích, v petrochemických vzorcích a také ve výduchu spaloven (např. dle VDI 3868-2 VE).

Anorganicky vázaná rtuť v roztoku je redukována chloridem cínatým nebo borohydridem sodným na rtuť molekulární, která je vedena do optické kyvety, v níž proběhne měření atomové absorpce na vlnové délce 253,7 nm za použití bezelektrodové výbojky EDL jakožto zdroje primárního záření.

Funkční schéma přístroje LA 254



Obsluha přístroje je jednoduchá: k odpipetovanému objemu vzorku (2 – 10 ml) v extraktoru se přidá 0,5 ml redukčního činidla a extraktor se upne do přístroje. Transport plynné fáze zajišťuje membránové čerpadlo. Výsledek analýzy se zobrazí na displeji za 60 – 90 s po spuštění přístroje. Nulování přístroje probíhá automaticky před každým měřením (auto zero). Celková doba analýzy včetně proplachu nepřesahuje 100 s. Konec analýzy je signalizován akusticky.

Specifikace přístroje LA 254

měřicí princip	absorpce primárního záření (AAS)
vlnová délka	253,7 nm
zdroj primárního záření	bezelektroková nízkotlaká výbojka Hg s teplotní stabilizací
stabilizace měření	dvoupaprskový systém a teplotní stabilizace
optická kyveta	křemenná délky 23 cm (Suprasil)
vyhřívání kyvety	cca 70 °C
měřicí rozsahy	nízký rozsah: 0 – 1 µg/l vysoký rozsah: 0 – 100 mg/l
citlivost	5 ng/l nebo 0,05 ng
objem vzorku	2 – 10 ml
redukční činidlo	chlorid cínatý nebo borohydrid sodný
alarm	při překročení rozsahu, volitelně ve třech úrovních
zobrazovací jednotka	grafický LCD displej s podsvícením
výstup	analogový 4 – 20 mA RS 232 paralelní pro tiskárnu
napájení	230 VAC/50-60 Hz (volitelně 115 VAC/50-60 Hz)
příkon	35 W
rozměry (š x v x h)	fotometr: 45 x 15 x 35 cm extraktor: 24 x 48 x 27 cm
hmotnost	cca 10 kg
rozměry (š x v x h)	425 x 150 x 340 mm

Obsluha přístroje je zřejmá z následujících obrázků.



Dávkování vzorku a redukčního činidla



Vložení reakční nádoby



Uzavření reakční nádoby v přístroji



Spuštění analýzy

AULA 254 – Automatic Mercury Analyzer for the Laboratory

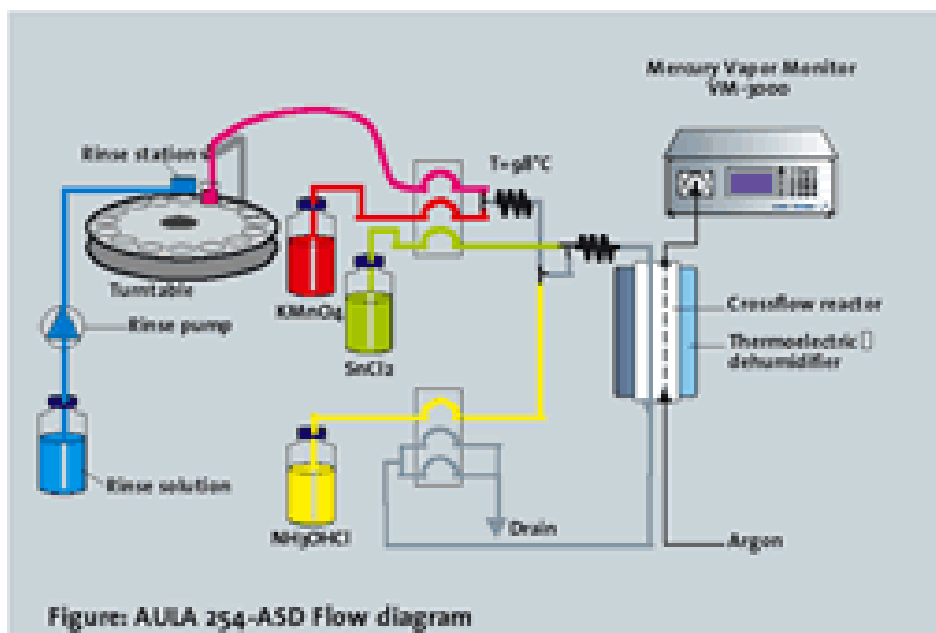


jsou použity vhodné konstrukční materiály (fluoropolymery, borosilikátové sklo, Tygon LFL) a ohřev optické trasy. Dávkovací kapilára v karuselu je proplachována po každém vzorku. Odstranění vodní páry z plynné fáze se děje ochlazením pod rosný bod a odvedením kondenzátu zpět do reaktoru.

Automatický analyzátor pro stanovení rtuti v různých vzorcích (pitné, povrchové, odpadní a mořské vody, tělní tekutiny a medicínální vzorky, kontrolní vzorky v chemické technologii, geologické a mineralogické vzorky, petrochemické vzorky, metalurgické a materiálové vzorky) na principu generování studených par rtuti a s detekcí atomovou absorpcí. Přístroj je řízen autonomním softwarem pro kalibrační standardy a kontrolní vzorky a výsledky jsou vyhodnocovány včetně faktorů ředění vzorků.

K minimalizaci paměťového efektu

Funkční schéma přístroje AULA 254

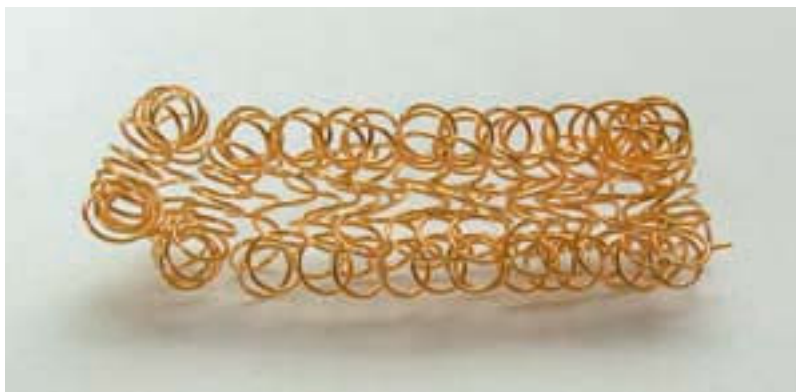


Specifikace přístroje AULA 254

měřicí princip	absorpce primárního záření (AAS – generování studených par)
vlnová délka	253,7 nm
zdroj primárního záření	bezelektroková nízkotlaková výbojka Hg s teplotní stabilizací
stabilizace měření	dvoupaprskový systém
optická kyveta	křemenná délky 230 mm
vyhřívání kyvety	cca 50 °C
nosný plyn	argon, volitelně dusík, 4 – 6 l/h, stabilizace průtoku elektronickým průtokoměrem
karusel (Autosampler)	kruhový otočný typ s 53 pozicemi pro vzorky
nádobky pro vzorky	skleněné, objem 10 ml; volitelně s aluminiovými uzávěry
měřicí rozsahy	10 ng/l – 10 µg/l
mez detekce	< 80 pg Hg
nastavení nulové hodnoty	„auto zero“ před každým měřením
doba měření	60 – 280 s
software	AULA-WIN, pro Windows TM
napájení	115 V / 230 V stř., 50 – 60 Hz, příkon cca 100 W
rozměry (š x v x h)	fotometr 450 x 150 x 350 mm autosampler 345 x 295 x 330 mm
plošný nárok	cca 90 x 70 cm (mimo PC)
hmotnost	cca 14 kg celkem (mimo PC)

K přístroji je možné objednat modul zlatého amalgamátoru, čímž se dosáhne koncentračního rozpětí rtuti od 1 ppt do 5 000 ppt (v souladu s metodou EPA 245.7 nebo 1631). Amalgamátor je uzpůsoben pro rychlý ohřev a ochlazení. Vzhled zlaté amalgamátorové vložky je na následujícím obrázku.

Zlatá amalgamátorová vložka



K přístroji je dále možné objednat jednotku pro automatickou digesci vzorků (Automated Sample Digestion Module ASD). Vzorek je podroben rozkladu působením silného oxidačního činidla (manganistan draselný, bromid-bromičnan) při teplotě 98 °C a elementární rtuť je uvolněna přidávkem hydroxylaminu hydrochloridu a chloridu cínatého. Spotřeba činidel pro 100 analýz je:

- 10 g hydroxylamin hydrochlorid
- 1 – 5 g manganistan draselný
- 20 g chlorid cínatý
- 5 l deionizovaná voda.

PA-1 Mercury Process Analyzer



Přístroj pro on-line stanovení rtuti ve vodných roztocích v rozsahu 0,01 ppb – 100 ppm a s flexibilní předúpravou vzorku. Přístroj pracuje na principu generování studených par rtuti, tzn. s redukcí anorganicky vázané rtuti ve vzorku chloridem cínatým nebo borohydridem sodným a následným měřením uvolněné elementární rtuti atomovou absorpcí s použitím bezelektrodové výbojky EDL. Přístroj je určen pro kontinuální měření rtuti u technologických procesů, v závodech na výrobu chloru a alkálií elektrolytickou metodou s použitím rtuťových elektrod, pro měření obsahu rtuti v náplni mokrých odlučovačů u spaloven odpadů nebo elektráren, dále při výrobě kyseliny sírové, úpraven vod a čističek a ve speciální úpravě i pro měření v koncentrovaných alkalických médiích (NaOH, KOH). K přístroji jsou dodávány speciální moduly pro předúpravu vzorků oxidačními činidly:

- kyselina chlorovodíková + manganistan draselný
- kyselina sírová + manganistan draselný
- kyselina chlorovodíková + chlorečnan sodný
- Fentonovo činidlo.

Časový průběh rozkladu vzorku je volitelný.

Přístroj je umístěn v bezpečné schránce vyhovující podmínkám průmyslového provozu. Elektronická část je oddělena od mokré části přístroje chemicky resistantní stěnou.

Technická specifikace přístroje PA-1

měřicí princip	absorpce primárního záření (AAS – generování studených par)
vlnová délka	253,7 nm
zdroj primárního záření	bezelektrodová nízkotlaká výbojka Hg
stabilizace měření	dvoupaprskový systém
optická kyveta	křemenná (Suprasil)
vyhřívání kyvety	cca 70 °C
nosný plyn	vzduch, cca 30 l/h, 1 bar
měřicí rozsah	dolní rozsah: 0 – 1 µg/l horní rozsah: 0 – 100 mg/l
odezva signálu (99 %)	cca 1 min
čerpadlo kapalin	multikanálové peristaltické
redukční činidlo	chlorid cínatý nebo borohydrid sodný
spotřeba činidla	cca 3 l/týden každého činidla
digesce vzorků	HCl nebo H ₂ SO ₄ , KMnO ₄ nebo H ₂ O ₂ , Fentonovo reagens, chlorečnan sodný – podle matrice vzorku
separace kapalina/plyn	aerosolový princip
zobrazení dat	grafický displej LCD s podsvětlením
výstup	4 – 20 mA, RS 232
napájení	230 V / 50 Hz (volitelně 115 V / 60 Hz)
příkon	250 W max.
spotřeba vzduchu	přístrojový, cca 30 l/h, 1 – 6 bar (14 – 85 psi)
rozměry (š x v x h)	775 x 612 x 329 mm
hmotnost	cca 50 kg

Analyzátor je řízen zabudovaným počítačem. Kromě kontinuálního měření lze nastavit periodické měření ve stanovených intervalech (např. 10 minut měření každou hodinu).

Automatická kalibrace probíhá ve stanovených periodách přepnutím přístroje z odběru vzorku na kalibrační roztok. Při překročení tolerance je generován signál. Podobně probíhá automatické nastavení nulové hodnoty.

K odstranění usazenin (např. oxidu manganického z předúpravy vzorků) je automaticky zařazován čistící krok, čímž se minimalizuje manuální údržba přístroje.



Přístroj PA-1 pro kontinuální monitoring rtuti ve vodě mokrého odlučovače v uhelné elektrárně



Přístroj PA-1 pro kontinuální monitoring rtuti na výpusti v závodě na výrobu chloru a alkálií

MMS Mercury Monitoring System



Mercury Monitoring System je zařízení pro odběr vzorků vzduchu v provozech na výrobu chloru a alkálií, v recyklačních závodech, v plynárenství nebo v laboratořích. Odebírat lze vzorky na 2 – 16 místech s koncentračním rozsahem rtuti 1 – 2 000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Ve fázi mimo měření jsou odběrové trasy trvale proplachovány a mohou dosahovat délky až 100 m. Systém je napojen na přístroj VM-3000 a je řízen přes PC vlastním programem MMS-WIN.



Software MMS-WIN zajišťuje provozní kontrolu systému, získávání a ukládání dat, vizualizaci výsledků a jejich interpretaci. Při překročení provozních parametrů systému zajišťuje software signalizaci. Uživatel má možnost nastavit dobu trvání měření a hladiny kontroly (alarmu) v každém kanálu zvlášť, dále má možnost vstupu do měřicího cyklu a přepnout okamžitě měření na zvolený kanál, může odstavit odběr z určeného kanálu a zvolit výstup výsledků v denním, týdenním, měsíčním nebo ročním přehledu ve formátu XLS.

Technická specifikace přístroje MMS

počet odběrových míst	2 – 16 (volitelně i více)
monitoring průtoku	dva průtokoměry se signalizací nízkého průtoku
ventily	vyhřívané ventily
materiál přicházející do styku se vzorky plynu	PFA, PTFE, sklo, Neopren
filtrace tuhých částice	zabudovaný filtr, 0,2 µm
měřicí rozsahy	1 – 100 µg/m ³ 1 – 1000 µg/m ³ 1 – 2000 µg/m ³
měřicí princip	atomová absorpce, 253,7 nm
průtok vzorku	cca 1,5 l/min
napájení	230 V / 50 - 60 Hz (volitelně 115 V / 50 - 60 Hz)
příkon	cca 500 VA.
rozměry (š x v x h)	od cca 553 x 470 x 500 mm do cca 800 x 2000 x 600 mm
hmotnost	od 15 kg do 100 kg podle zvolené verze



Kalibrace šestnáctibodového systému MMS v závodě na výrobu chloru a alkálií



Systém MMS a řídicí počítač v kontrolní místnosti závodu na výrobu izotopů

MC 3000 Mercury Calibrator



Mercury Calibrator MC 3000 je kompaktní a přenosný přístroj pro generování rtuťových par pro kalibrační účely v rozsahu 10 až 500 µg/m³ Hg. Přístroj pracuje na principu přesycení rtuťových par v proudě vzduchu a jejich řízeném zředění na určité koncentraci. Čistá rtuť je umístěna v kontejneru uvnitř přístroje a její objem je dimenzován na celou dobu životnosti přístroje.

Technická specifikace přístroje MC 3000

nastavitelné koncentrace	10 – 500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Hg.
generovaný průtok kalibračního plynu	1 – 9 l/min v závislosti na koncentraci Hg
nosný plyn	vzduch
průtok nosného plynu	max. 12,5 l/min
tlak nosného plynu	1 – 3 bar (8 – 25 psi)
filtr na tuhé částice	zabudovaný, 0,2 μm
absorpční filtr pro rtuť	sulfurizované aktivní uhlí
teplotní čidla	Pt-100 s přesností 1/10 °
průtokoměr	elektronický MFC
přípojky pro hadičky	4 mm vnitřní / 6 mm vnější průměr
napájení	230 V / 50 Hz
příkon	max. 35 W
rozměry (š x v x h)	305 x 480 x 430 mm
hmotnost	cca 6 kg
příslušenství	kompresor na vzduch, regulátor tlaku



Kalibrace s přístrojem MC-3000 v provozních podmínkách

Mercury Stack Gas Monitor SM-3

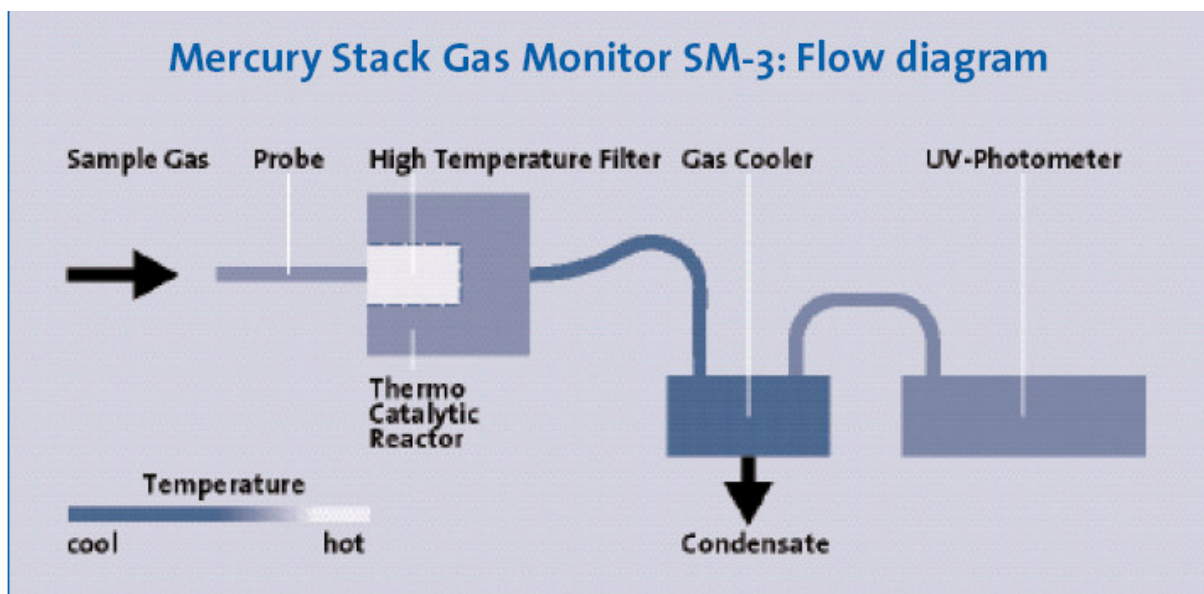
Přístroj je určen pro monitoring rtuti v kouřových plynech spaloven odpadů a kalů, elektráren, cementáren, spaloven recyklovaného dřeva nebo metalurgických recyklačních pecí. Vzorek je odebrán vyhřívanou trubicí přes vyhřívaný filtr pro oddělení tuhých částic. Vzorek postupuje dále přes redukční jednotku, v níž dochází k termokatalytické redukci iontové a vázané rtuti na rtuť volnou. Plyn je pak vysušen a veden na vstup do detektoru. Vysoká teplota vstupního filtru zaručuje, že rtuť je kvantitativně desorbována z povrchu částic. Všechny povrchy,

s nimiž vzorek přichází do styku, jsou vyhřívány na teplotu > 180 °C, čímž se předchází ztrátám rtuti adsorpcí. Kromě toho je přívod vzorku zhotoven z materiálu PFA (Perfluor Alkoxy), který je vysoce rezistentní vůči interakci se rtuťovými parami.

Vstupní filtr pro eliminaci tuhých částic z proudu plynu je automaticky čištěn proudem vzduchu každou hodinu a čištění trvá několik vteřin.

Přístroj vzhledem ke své kompaktnosti a váze může být používán též v mobilních jednotkách. Jeho instalace je jednoduchá a časově nenáročná. Funkční schéma přístroje je na následujícím obrázku a technická specifikace dále v tabulce.

Funkční schéma přístroje SM-3



Technická specifikace přístroje SM-3

měřený analyt	rtuť celková
princip měření	termokatalytická redukce, atomová absorpce (253,7 nm)
rozsah měření	0 – 50 µg/m ³ 0 – 75 µg/m ³ 0 – 500 µg/m ³
mez detekce	< 1 µg/m ³
odezva signálu (T ₉₀)	< 60 s
měřicí cyklus	nepřerušovaný (kontinuální měření v reálném čase)
drift	< 1 % z rozsahu, auto zero
zdroj vzduchu	bezolejový kompresor, cca 1,5 bar (cca 22 psi)
pracovní teplota	5 – 40 1 °C
napájení	230 V / 50 Hz (+ 10 % / -15 %)
příkon	max. 1 000 VA (analyzátor), max 150 VA (vzorkovací trasa)

výstupní signál	4 – 20 mA (max. 500 Ω)
rozměry (š x v x h)	550 x 1000 x 700 mm
hmotnost	cca 50 kg
atest	TÜV München, Nr. 24020562/1999



Instalace přístroje SM-3 ve spalovně komunálních odpadů

TEKRAN INSTRUMENTS CORPORATION

Sídlo firmy:

Tekran Inc.
132 Railside Road, Unit 1
Toronto, Ontario M3A 1A3, Canada

Tekran Model 2537A – Continuous Ultra-Trace Merkury Vapor Analyzer

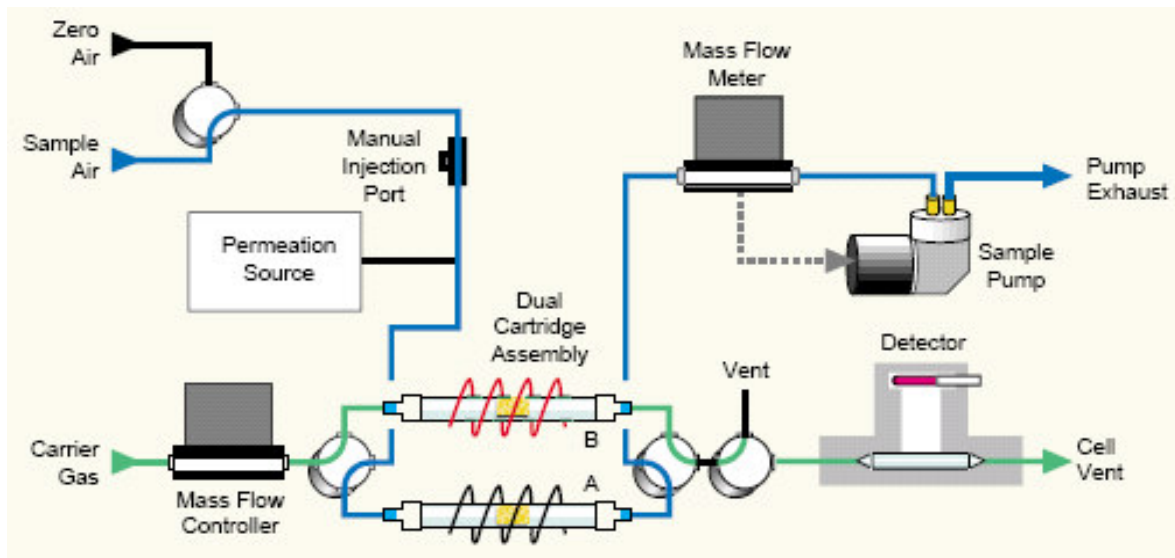


Přístroj je založen na principu prekoncentrace rtuti na amalgamátoru, technice studených par a stanovní rtuti atomovou fluorescenční spektrometrií. Přístroj umožňuje stanovení rtuti ve venkovním ovzduší v krátkých cyklech (min. 2,5 min) a s mezí detekce $< 0,1 \text{ ng/m}^3$ (12 ppq). Přístroj je vhodný jak pro stacionární stanice, tak i pro mobilní jednotky a lze jej použít i pro lokalizaci zdrojů nebo měření rozptylu.

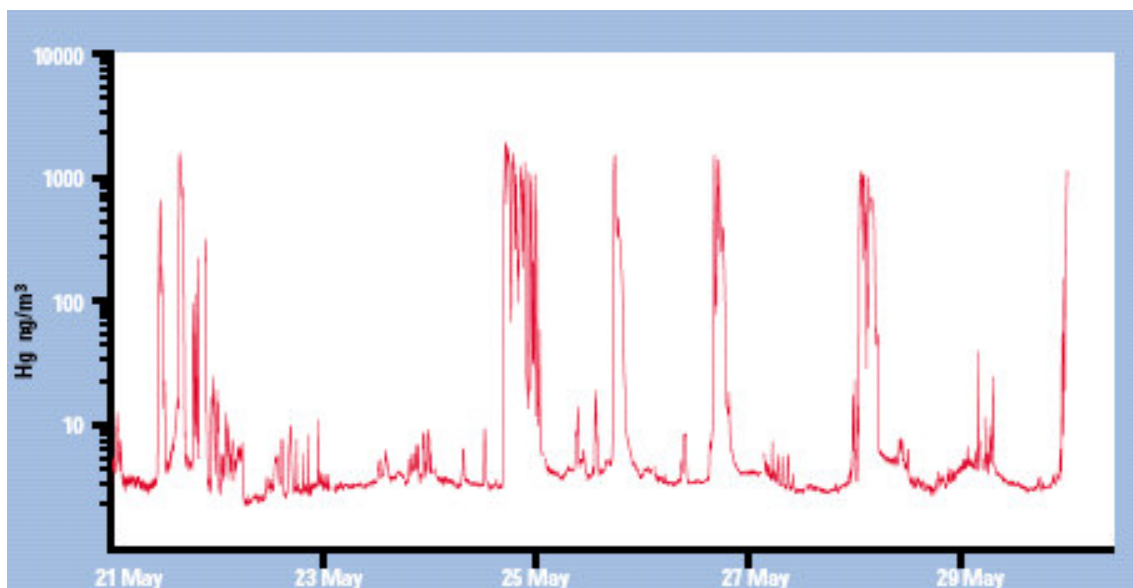
Technická specifikace přístroje Tekran 2537A

mez detekce	vzorek 5 l: < 0,1 ng/m ³
měřicí rozsah	0,1 – 10 000 ng/m ³
linearita	2 % (1 – 2 000 ng/m ³)
rychlost průtoku	0,5 – 1,5 l/min
cyklus vzorkování	2,5 – 60 min
doba náběhu > 95 %	během jednoho cyklu
zahřátí přístroje	15 min
napájení	100/120 V 220/240 V, 50/60 Hz 200 VA max, 100 VA průměr
výstup	dva nezávislé analogové výstupy 0 – 5 V RS-232
rozměry (š x v x h)	432 x 220 x 572 mm
hmotnost	23 kg
kalibrace přístroje	manuálně (injekční stříkačkou přes standardní plynové septum) automatická interní kalibrace (volitelné příslušenství)

Funkční schéma přístroje Tekran 2537A



Ilustrace dynamického rozsahu přístroje Tekran 2537A
(logaritmická stupnice koncentrace rtuti)

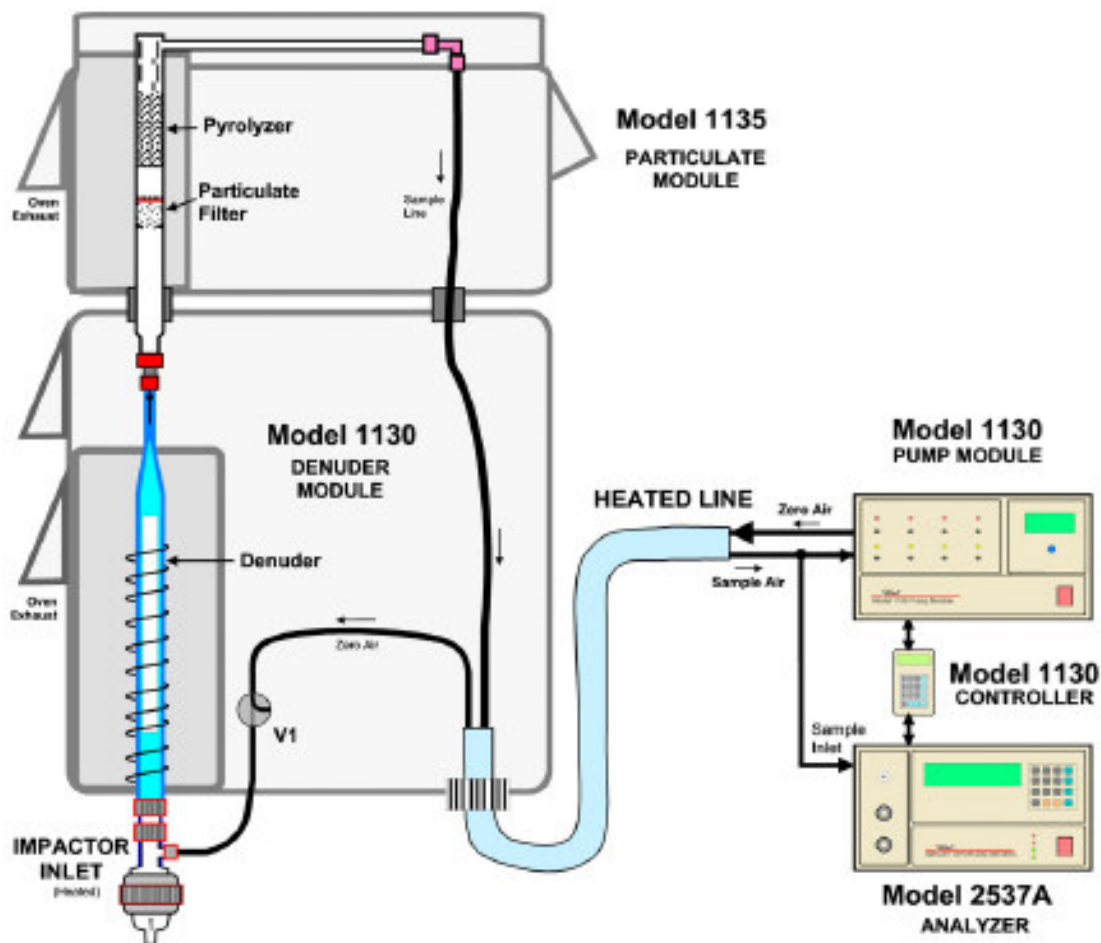


Tekran Model 1135 Particulate Mercury Unit



Přístroj je používán s modely 1130 nebo 2537A pro simultánní stanovení forem rtuti v ovzduší – rtuti vázané na částice, rtuti elementární a rtuti v reaktivní plynné formě (RGM – *reactive gaseous mercury*). Přístroj umožňuje plně automatizované souběžné stanovení všech tří forem rtuti. Jeho zapojení s uvedenými modely znázorňuje následující obrázek.

Zapojení modelu 1135 s přístroji 1130 a 2537A



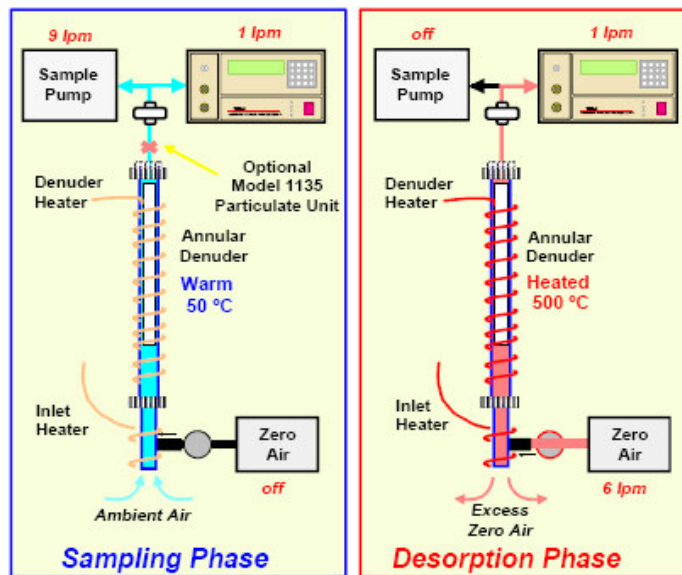
Model 1130 Mercury Speciation Unit



Přístroj umožňuje ve spojení s analyzátozem 2537A paralelní stanovení rtuti elementární a rtuti ve formě reaktivních par RGM (*reactive gaseous mercury*), tedy iontové formy rtuti, což je důležité pro hodnocení účinků, neboť iontové formy rtuti mají větší podíl na mokré i suché deposici.

Princip funkce je založen na střídání fáze přímého měření obsahu rtuti ve vzorku a fáze prekoncentrační, jak schematicky znázorňuje následující obrázek.

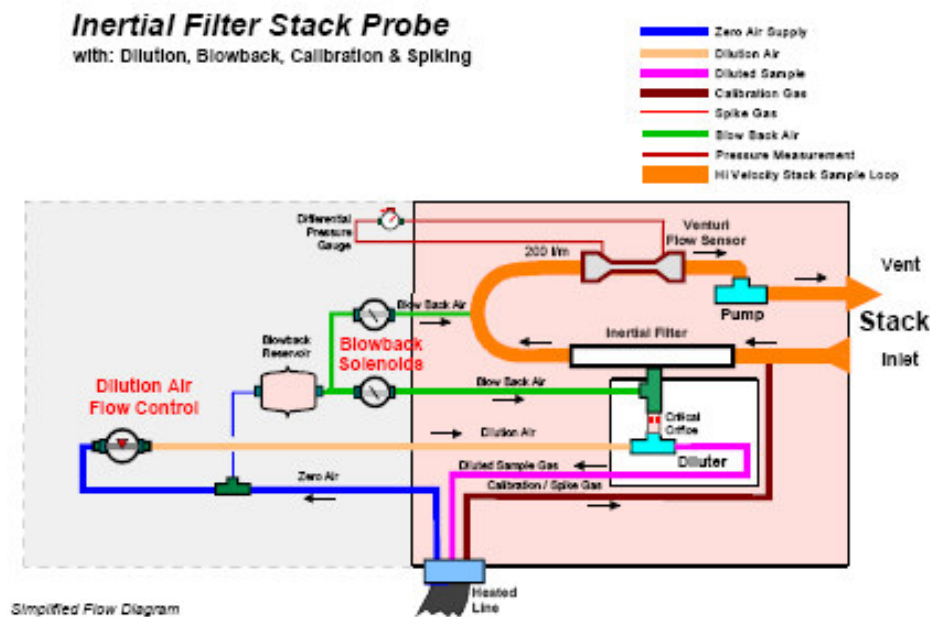
Funkční schéma dvoufázového měření



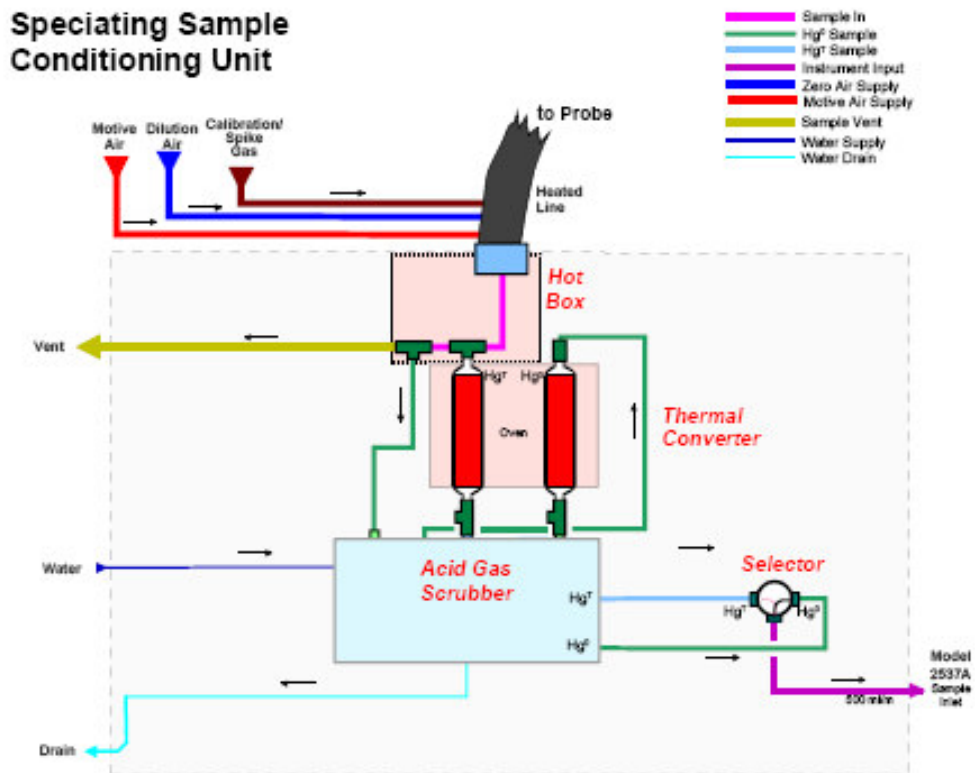
Series 3300 Speciating Mercury Continuous Emission Monitor (CEM)

System pro stanovení celkového obsahu rtuti s mezí detekce $< 0,05 \mu\text{g m}^{-3}$, s možností rozlišení frakce rtuti Hg^0 (elementární, molekulová forma), bez interferencí SO_2 , NO_x , CO , HCl a jiných produktů spalování, bez potřeby zvláštních reagensů. Hlavní použití přístroje směřuje do uhelných elektráren a spaloven odpadů, použití má ale přístroj i v jiných průmyslových oblastech, při speciálních environmentálních a průmyslových studiích a testech a při monitorování likvidace starých zátěží.

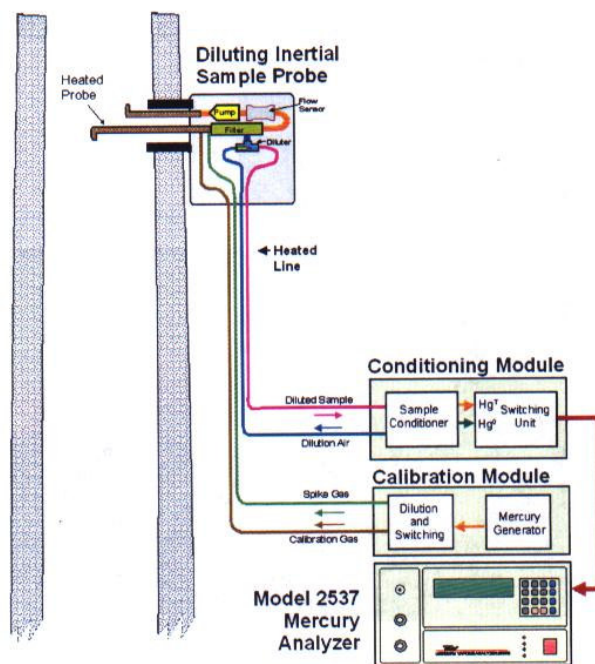
Součástí systému je odběrová sonda 3330 s filtrací tuhých částic, přičemž je ale zachována možnost stanovení celkového obsahu rtuti. Zapojení na kouřovod znázorňuje následující obrázek.



Další součástí je Model 3320 CEM Mercury Sample Conditioner, který umožňuje stanovení iontové i elementární rtuti v kouřových plynech. Funkční schéma je na následujícím obrázku.



K systému ještě patří Model 3310 CEM Mercury Calibrator pro kalibraci. Uspořádání s odběrem vyhřívanou sondou a trasou schematicky znázorňuje následující obrázek.

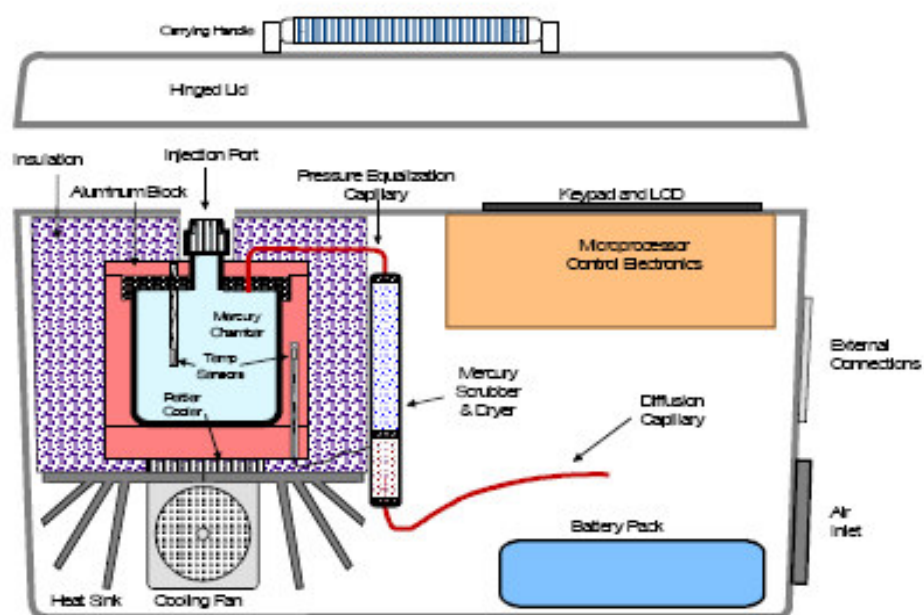


Model 2505 Mercury Vapor Primary Calibration Unit

Přístroj umožňuje přesné a reprodukovatelné dávkování známých množství rtuti do různých analytických systémů. Principiálně je založen na známé závislosti tence par rtuti na teplotě.

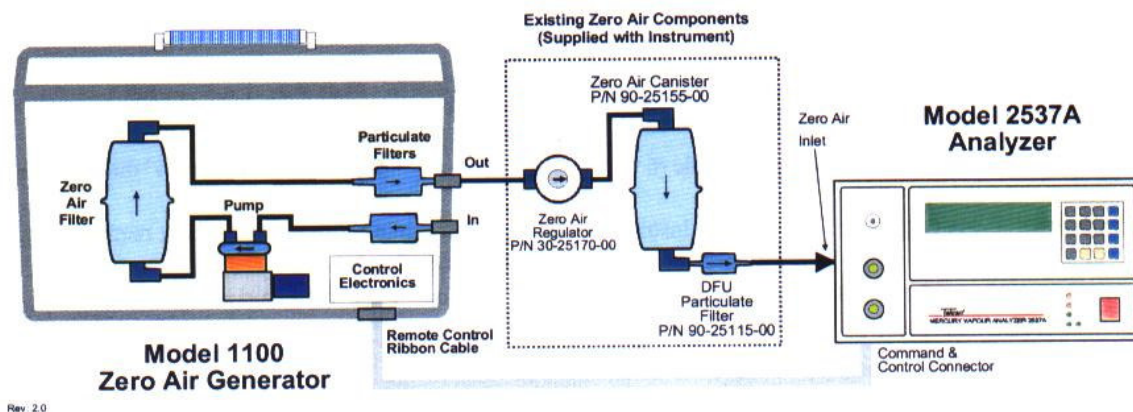


Rozsah dávkovaných objemů je 0,1 μ l až 10 ml. Schematické uspořádání přístroje je zřejmé z následujícího obrázku.



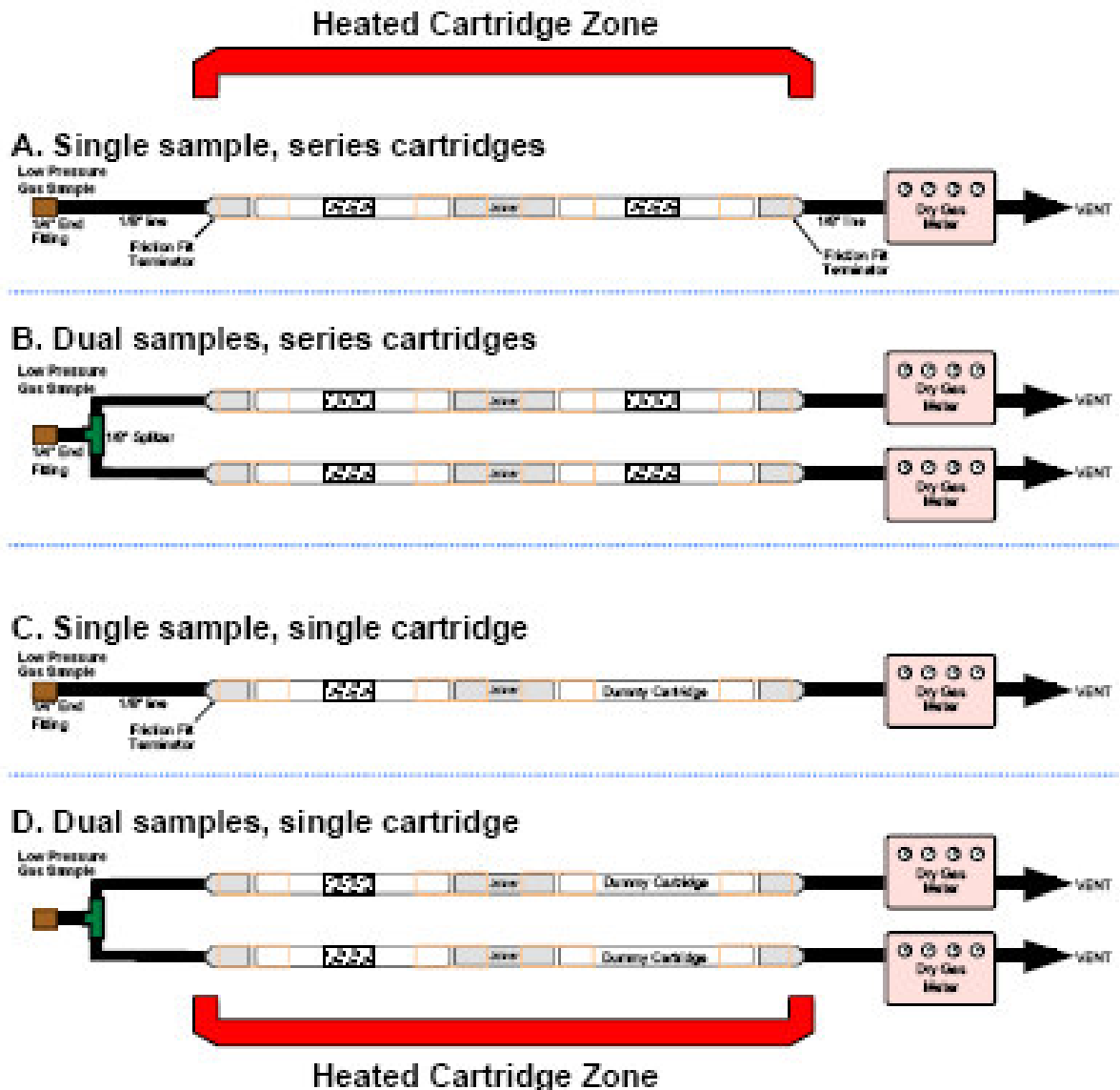
Model 1100 Zero Air Generator

Přístroj je určen pro analyzátor 2537A a umožňuje jeho provoz bez nutnosti připojení na tlakový vzduch s nulovou hodnotou. Jeho připojení k analyzátoru znázorňuje následující obrázek.



Firma TEKRAN dále nabízí řadu příslušenství k automatickým analyzátorům a také laboratorní přístroje, které je možné použít též pro mobilní účely. Z příslušenství je např. zajímavě konstruován amalgamátor **Model 2030 Heated Cartridge Sampler**, jehož vzhled a funkční schéma jsou na následujících obrázcích.





DURAG GROUP

Durag Group sduružuje následující výrobce přístrojové techniky:

DURAG Industrie Elektronik, GmbH & CoKG
 Kollastr. 105, D-22453 Hamburg, BRD

Georg Hegwein, GmbH & CoKG
 Am Boschwerk 7, D-70469, BRD

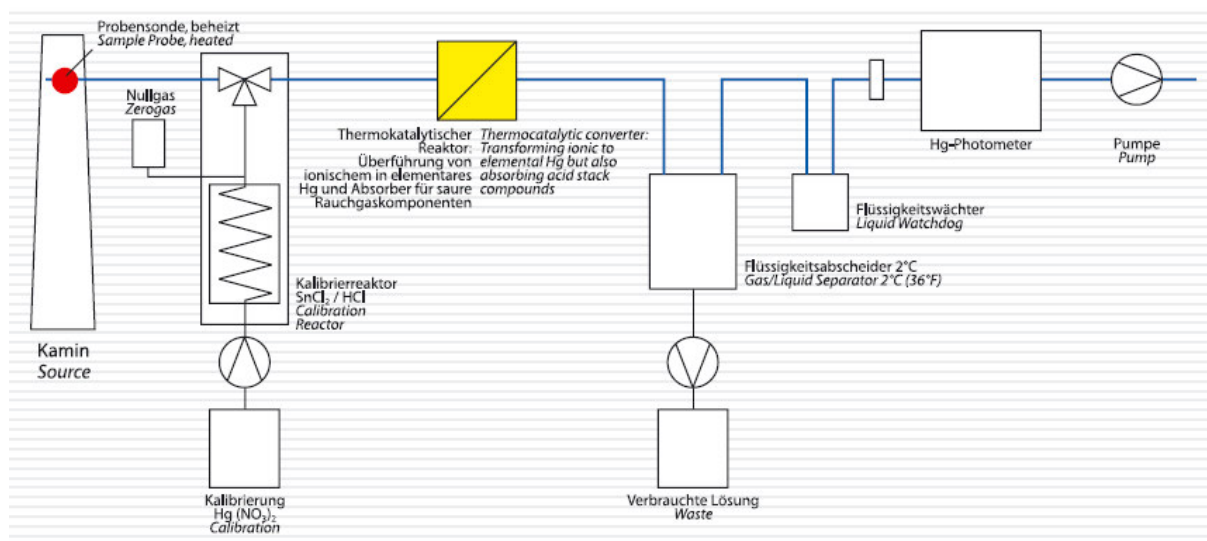
VEREWA Umwelt- und Prozessmesstechnik, GmbH
 Kollastr. 105, D-22453 Hamburg, BRD

ORFEUS Combustion Engineering, GmbH
 An der Pönt 53a, D-40885 Ratingen, BRD.

Durag HM 1400 TR Total Merkurv Analyzer

Přístroj Durag HM 1400 TR je založen na principu generování studených par a dvoupráskovém měření atomové absorpce bez prekoncentrace rtuti. Oxidované formy rtuti jsou redukovány termokatalytickým konvertorem na rtuť elementární. Odběr vzorku je zajištěn vyhřívanou sondou (SP-2000) a vyhřívanou odběrovou trasou přes chladič, kde se oddělí vlhkost. V termokatalytickém konvertoru se rovněž odstraní oxid siřičitý.

Funkční schéma přístroje Durag HM 1400 TR



Technická specifikace přístroje DURAG HM 1400 TR

mez detekce	< 1 µg/m ³
měřící rozsah	0 – 45 µg/m ³ 0 – 500 µg/m ³
přesnost	1 % měřeného rozsahu
drift nulové hodnoty	± 1,4 % měřeného rozsahu/měsíc, automatická korekce
časová změna citlivosti	< ± 2 % měřeného rozsahu/měsíc
doba náběhu	120 min
napájení	230 V, 50 Hz 110 V/60 Hz volitelně
příkon	1 200 W přístroj 650 W sonda 100 W/m vyhřívaná vzorkovací trasa 480 W chladič
výstup	4 – 20 mA
rozměry (š x v x h)	800 x 1600 x 600 mm

hmotnost	220 kg
průtok plynu	100 – 120 l/min
tlakový vzduch	3 – 6 bar, suchý bezolejový k automatickému proplachu vzorkovací trasy a sondy

ECO-CHEM ANALYTICS

Sídlo firmy:

202 Reynolds

League City, TX 77573, USA

EcoChem HG-MK II



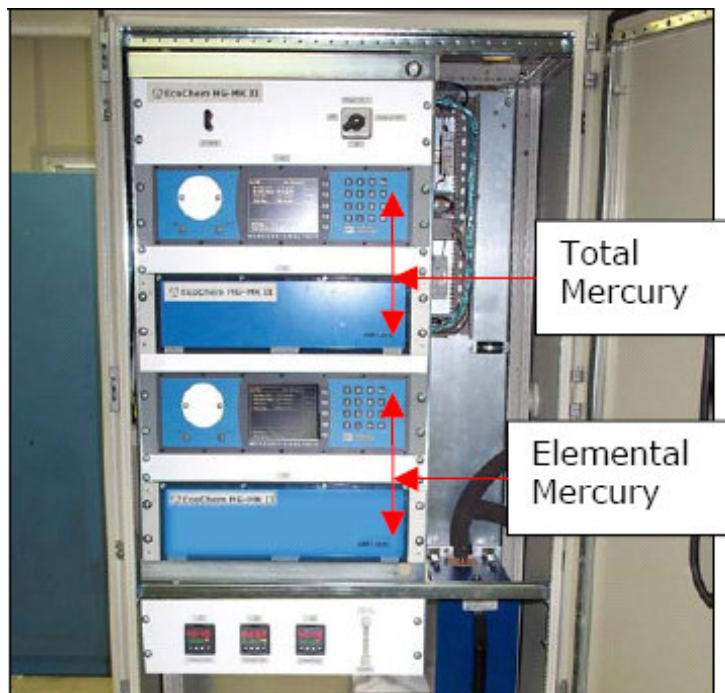
Přístroj měří elementární rtuť v plynné fázi a celkovou rtuť po její redukci v termokatalytickém konvertoru na principu generování studených par a atomové absorpce. Prekoncentrace rtuti se děje na zlatém amalgamátoru. Měřicí rozsah je 0 – 45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a 0 – 75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, citlivost 0,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Vzorek plynu od vyhřívané sondy je přiváděn vyhřívanou trasou (cca 200 °C) při průtoku 120 – 180 l/h.

Technická specifikace přístroje HG-MK II

měřicí rozsah	0 – 45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 0 – 500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
přesnost	1 % měřeného rozsahu
drift nulové hodnoty	$\pm 1,4$ % měřeného rozsahu/měsíc, automatická korekce
časová změna citlivosti	$< \pm 2$ % měřeného rozsahu/měsíc
doba náběhu	120 min
napájení	230 V, 50 Hz 110 V/60 Hz volitelně
příkon	1 200 W přístroj 650 W sonda 100 W/m vyhřívaná vzorkovací trasa 480 W chladič
výstup	analogový: 4 – 20 mA/500 ohm; digitální: RS-232

rozměry (š x v x h)	600 x 750 x 500 mm
hmotnost	80 kg
průtok plynu	120 – 180 l/h
tlakový vzduch	3 – 6 bar, suchý bezolejový, k automatickému proplachu vzorkovací trasy a sondy



ENVIMETRICS

Web site: <http://www.envimetrics.com>



Argus –Hg 1000

Přístroj je založen na atomové emisní spektroskopii a měří celkový obsah rtuti v proudu plynu. Tuhé částice jsou odfiltrovány keramickým filtrem. Iontová forma rtuti je redukována v termokatalytickém konvertoru a vlhkost je odstraněna v chladiči. Vzorek v analyzátoru prochází nejprve absorberem, kde se rtuť zachytí, a po zahřátí jsou páry rtuti vedeny proudem argonu do detektoru.

Buzení UV záření se děje mikrovlnným zdrojem a je optimalizováno tak, aby byly minimalizovány spektrální interference. Přístroj má interní kalibraci. Mez detekce je $0,03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ v tříminutovém časovém cyklu.

Technická specifikace přístroje Argus - Hg 1000

mez detekce	0,03 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
výstup	analogový i digitální
napájení	110 V/60 Hz, 12 A
údržba přístroje	za 6 měsíců
hmotnost	45 lb, mobilní spořádání
kontinuální měření	interval 5 minut
odběr vzorků	vyhřívaná sonda a vzorkovací trasa

NIPPON INSTRUMENTS CORPORATION

Sídlo firmy: 4-14-4 Sendagaya Shibuya, Tokyo 151-0051, Japan

Firma Nippon Instruments Corporation nabízí několik sérií přístrojů pro stanovení rtuti, z nichž řada označená DM je určena pro automatické stanovení rtuti v kouřových plynech ze zařízení spalujících uhlí.

DM-6 Mercury Monitor

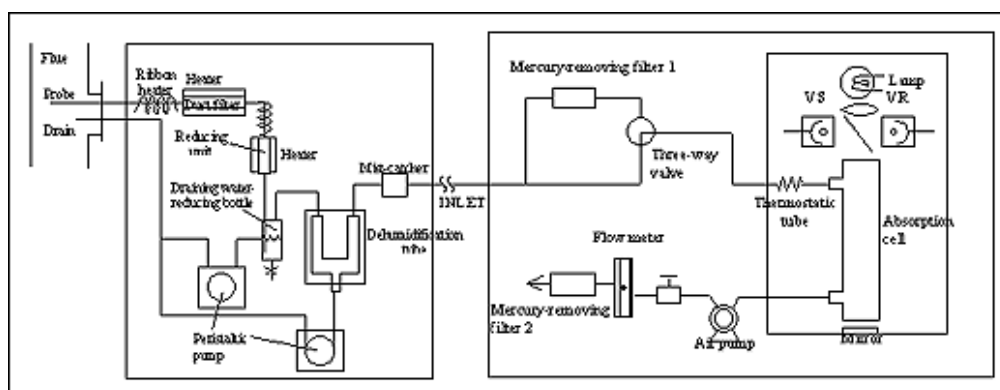


Analyzátor určený pro stanovení rtuti v kouřových plynech, a to jak z kotlů spalujících uhlí, tak i ze spaloven odpadů. Je označován jako „suchý systém“, založený na odběru plynu přes filtr k odloučení tuhých částic a redukci anorganicky vázané rtuti na tuhém kontaktním katalyzátoru, který je umístěn v sondě. Po ochlazení v chladiči (odloučení vlhkosti) je vzorek plynu se rtutí v elementární formě veden teflonovou trubicí k detektoru pracujícím na principu generování studených par a atomové absorpce. Doba odezvy signálu je kratší než 1 minuta a citlivost je udávána $< 0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Ve Spojených státech je výhradním zástupcem Nippon Instruments Corporation firma **Horiba Instruments Corp.** se sídlem v Irvine ve státě Kalifornie.

Přístroj se sestává ze dvou částí, z nichž v první s označením DM-6P probíhá předúprava vzorku, tj. odfiltrování tuhých částic a redukce anorganicky vázané rtuti na rtuť elementární, ve druhé pak vlastní stanovení rtuti metodou atomové absorpce. Uspořádání je zřejmé z následujícího schématu.

Schéma přístroje Nippon DM-6



Výsledky analýzy jsou zobrazovány na LCD monitoru v reálném čase a přes standardní výstupy jsou dále ukládány a statisticky zpracovávány v externím počítači nebo graficky zaznamenávány na zapisovači.

DM-6A/MS-1A Mercury Spciator



Model DM-6A/MS-1A je přístroj ke kontinuálnímu měření obsahu rtuti v kouřových plynech ze zařízení spalujících uhlí nebo odpad, a to s rozlišením formy elementární (Hg^0) a anorganicky vázané (Hg^{2+}). Na rozdíl od předcházejícího modelu DM-6 je tento model označován jako „mokrý systém“, neboť pracuje s reagensy.

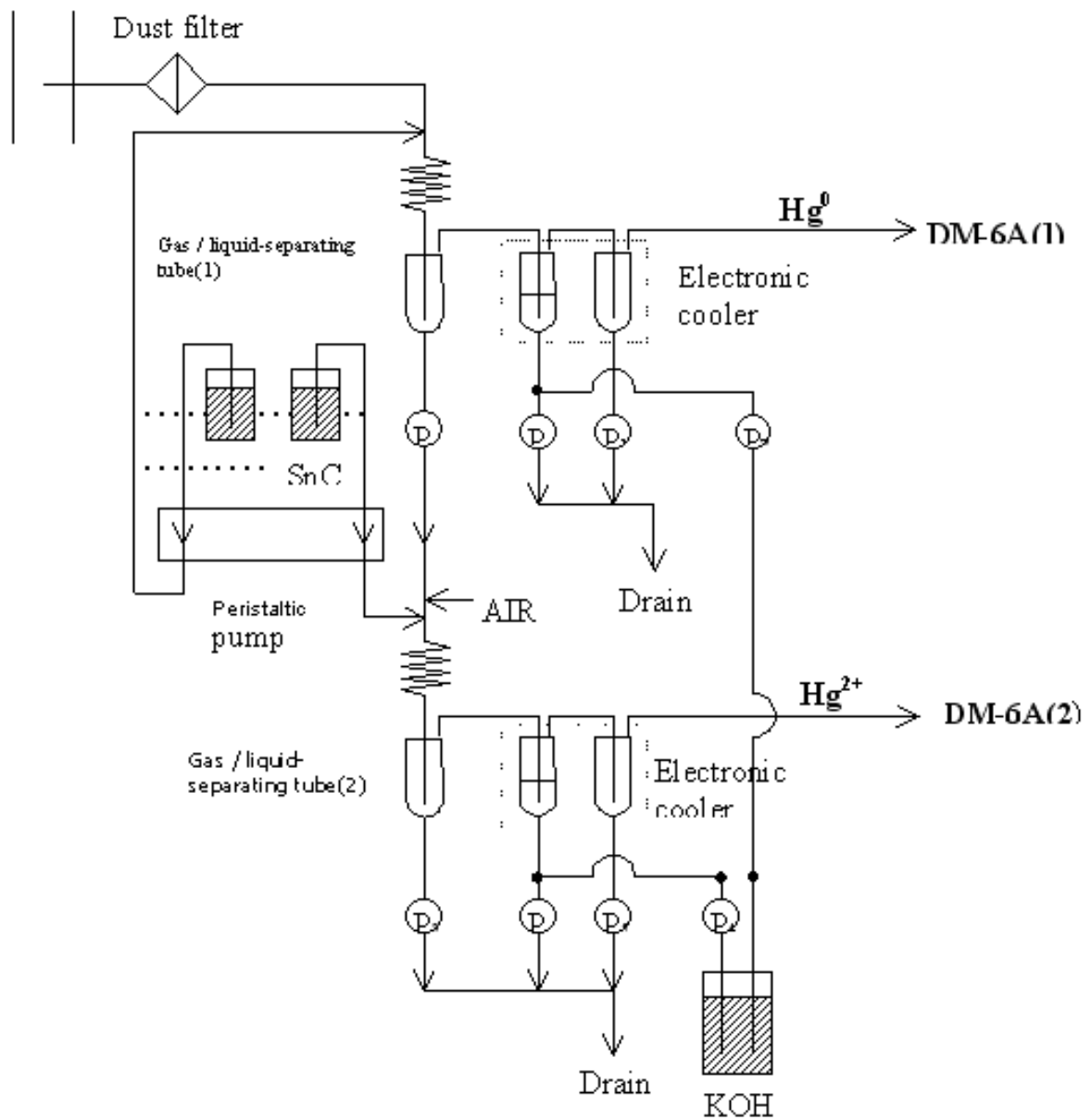
Vzorek plynu je veden přes reakční nádobu, v níž dojde k rozpuštění ve vodě rozpustných forem rtuti, dále přes mokrou odlučovač s hydroxidem draselným pro odstranění oxidu siřičitého

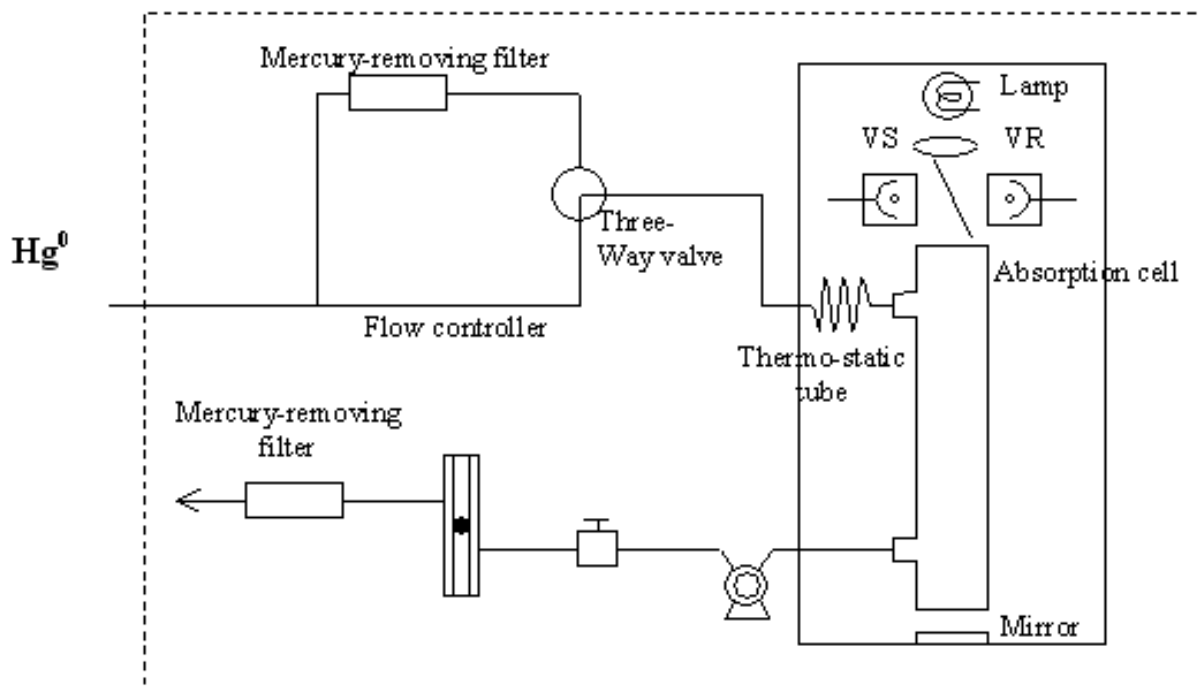
a přes dehydratační trubici k detektoru ke stanovení elementární formy rtuti Hg^0 .

Roztok obsahující rozpustné formy rtuti Hg^{2+} je veden do reakční nádoby s redukčním roztokem chloridu cínatého a vzniklá elementární forma rtuti je dále vedena ke stanovení podobně jako v prvním případě.

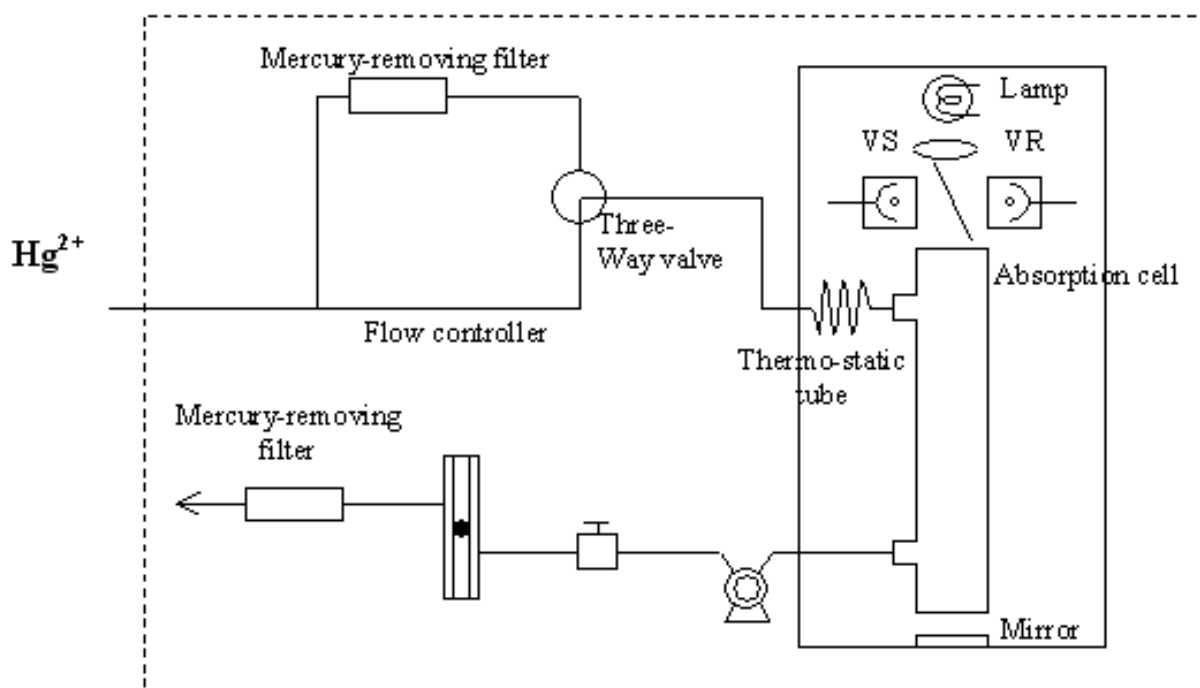
Uspořádání přístroje je zřejmé z následujících schémat.

Funkční schéma přístroje DM-6A/MS-1A



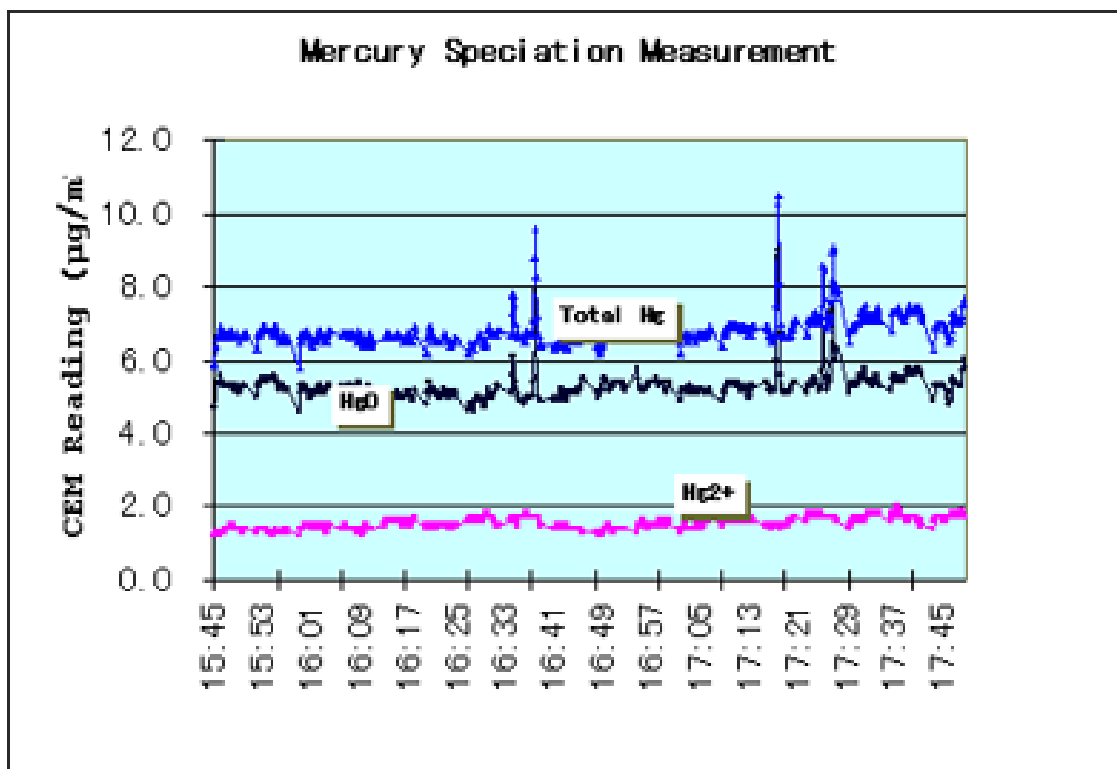


DM-6A(1)



DM-6A(2)

Typický výstup z přístroje DM-6A/MS-1A
s rozlišením forem rtuti Hg⁰, Hg²⁺ a celkové Hg



Firma Nippon Instruments Corporation dále nabízí automatizované laboratorní systémy pro stanovení rtuti v různých maticích (potraviny, ropné produkty, biologické a environmentální vzorky) pod označením **SP-3D** a **MA-2000**, které jsou založeny na termickém rozkladu vzorku, zachycení rtuti na amalgamátoru a dále na jejím stanovení na principu atomové absorpce. Oba systémy jsou podobné českému přístroji TMA 254 (AMA 254).

Laboratorní analyzátor rtuti SP-3D



Mez detekce pro stanovení rtuti v kapalných uhlovodících je udávána 0,1 ppb.

Laboratorní analyzátor rtuti MA-2000



Přístroj může být doplněn o redukční jednotku s chloridem cínatým, takže celý proces stanovení rtuti probíhá v cyklu: redukce anorganicky vázané rtuti – amalgamace – stanovení AAS. Mez detekce je udáván lepší než 0,2 ppt.

ANALYTIX GERÄTE-VERTRIEBS, GmbH

Sídlo firmy: ANALYTIX Gerte-Vertiebs, GmbH
Postfach 2086, D-31295 Burgdorf, BRD

Analyzátor GARDIS-1A



Přístroj je založen na stanovení rtuti dvoupruskovým systémem AAS po zachycení volné rtuti na dvou sériově zapojených amalgamátorech. Přístroj je svojí citlivostí vhodný pro stanovení rtuti v ovzduší. Pro minimalizaci paměťového efektu jsou všechny součásti, které přicházejí do styku se vzorkem, vyrobeny z teflonu nebo z křemenného skla.

Základní technické parametry přístroje GARDIS 1-A

A) stanovení rtuti v plynech

doba odběru vzorku [s]	mez detekce [ng/m ³]	měřicí rozsah [ng/m ³]
6	5	0 - 10.000
60	0,5	0,0 - 1.000
600	0,05	0,0 - 100

B) stanovení rtuti v kapalných vzorcích

objem vzorku [ml]	mez detekce [ng/l]	měřicí rozsah [ng/l]
0,1	5	0 - 10.000
1,0	0,5	0,0 - 1.000
10	0,05	0,0 - 100

OHIO LUMEX Com.

Sídlo firmy: Ravenna Rd., Unit A-3
Twinsburg, OH 44087, USA

LUMEX RA 915+



Přístroj je založen na principu atomové absorpční spektrometrie s přímým měřením absorbance v plynové kyteti s mnohonásobným průchodem měřeného paprsku a s rychlou Zeemanovskou korekcí pozadí (např. SO₂, vlhkost, tuhé částice). Prekoncentrace rtuti na amalgamátoru není zavedena. Mez detekce pro stanovení rtuti v ovzduší je 2 ng/m³.

Přístroj je vybaven celou pro termický rozklad sloučeniny rtuti redukci její oxidované formy na rtuť elementární.

K přístroji je dodáván doplněk pro kalibraci na principu nasycených rtuťových par. Dále jsou k přístroji dodávány doplňky pro stanovení rtuti v pevných vzorcích (RP-91C) a ve vodách (RP-91), což je možné provádět i v terénu.



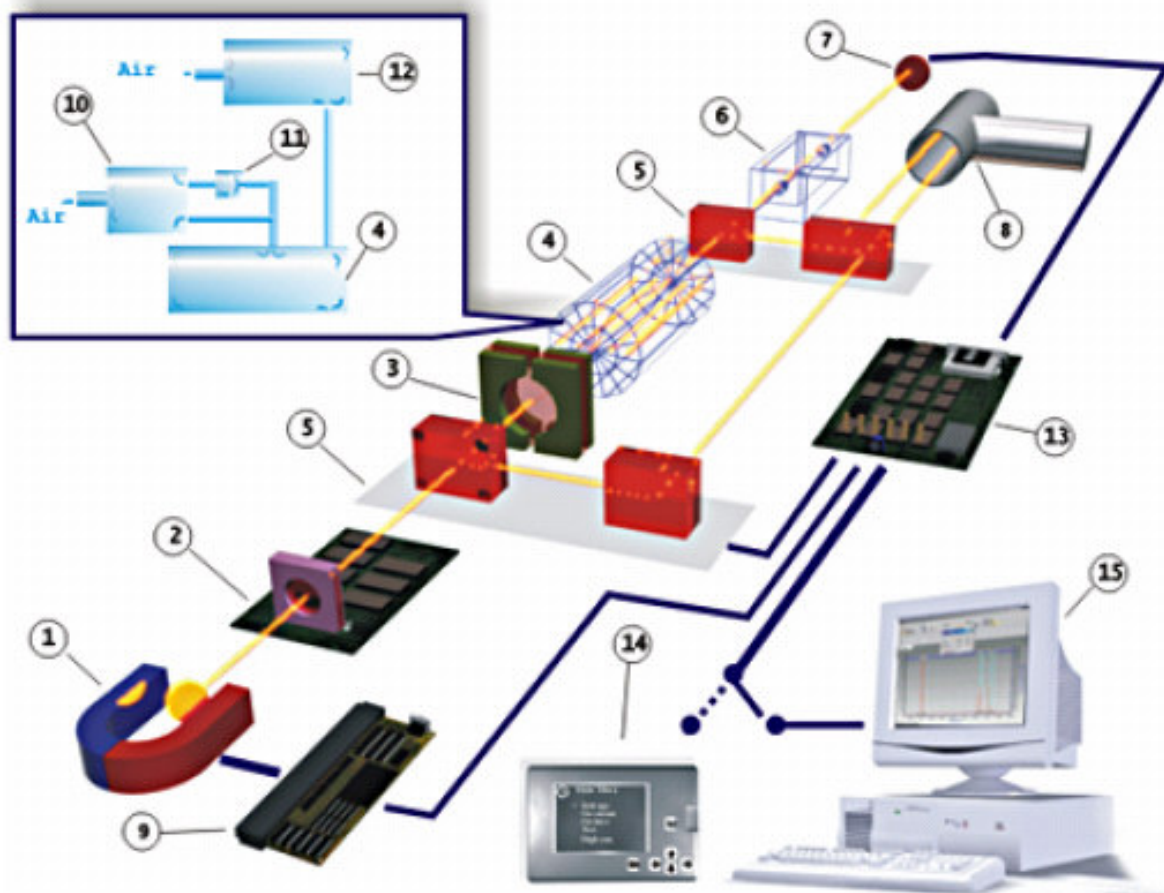
Doplňěk RP-91C
pro stanovení rtuti v tuhých vzorcích



Doplňěk RP-91
pro stanovení rtuti ve vodách

Přístroj LUMEX RA-915+ je především určen pro stanovení obsahu rtuti v ovzduší (venkovní, pracovní, půdní vzduch, skládkové plyny, imise, emise) a vyznačuje se vysokou selektivitou stanovení díky zavedené Zeemanovské korekci. Přístroj poskytuje data po 1 s v širokém koncentračním rozpětí 2 – 200 000 ng/m³ a může být instalován jak ve stacionárních, tak díky celkové hmotnosti 6 kg i v mobilních stanicích.

Schéma analyzátoru LUMEX RA 915+



Vysvětlivky:

- | | |
|--|---|
| 1) Zdroj záření (Hg EDL) s magnetickým polem | 9) Vysokofrekvenční generátor |
| 2) Polarizační modulátor | 10) Ventil |
| 3) Testovací kyveta | 11) Filtr pro absorpci Hg |
| 4) Kyveta s několikanásobným průchodem | 12) Vzduchové čerpadlo |
| 5) Optický můstek dělení paprsku | 13) Jednotka zpracovávající elektronický signál |
| 6) Oddělení pro krátkou kyvetu (single-path cell) | 14) Displej a řídicí jednotka |
| 7) Fotodetektor | 15) PC |
| 8) Externí optická jednotka (součást přídatného modulu RP-91C) | |

Spektrometr využívá přímého Zeemanova jevu, kdy zdroj záření (EDL rtuťová výbojka) je umístěn v permanentním magnetickém poli, kde je čára 254 nm štěpena na neposunutou p a posunuté s komponenty. Záření vstupuje do patentovaného modulátoru polarizačního záření, který moduluje záření na frekvenci 50 kHz. Střídavě tak je měřena celková absorpce a absorpce pozadí. Zároveň je, tak jak je u Zeemanovských spektrometrů obvyklé, dosaženo stability dvoupaprskového systému (stále se porovnávají dva signály z jednoho zdroje záření). Záření je dále vedeno do cely s mnohonásobným průchodem jejíž ekvivalentní délka je cca 10 m. Tato cela je vybavena speciálními vysoce reflexními zrcadly pokrytými interferenčním filtrem. Dochází tak k přesné izolaci pouze čáry 254 nm a zároveň je zcela potlačeno nerezonanční a rozptýlené záření. Jako detektor je použit velmi kvalitní fotonásobič firmy Hamamatsu. Signál je dále zpracováván rychlými AD převodníky, digitálními obvody a interním mikropočítačem. Výsledky jsou zpracovány buď vnitřním mikropočítačem a zobrazovány na zabudovaném LCD displeji, nebo jsou zpracovávány v externím počítači typu PC - software v prostředí Windows. Přístroj je zároveň vybaven pumpou s vysokou stabilitou a systémem interní kalibrace, takže je možné provádět přímé monitorování obsahu Hg v ovzduší ve velmi širokém rozsahu koncentrací. Díky této zcela „průchozí“ konstrukci spektrometru jsou také minimalizovány paměťové efekty, což hraje významnou roli zejména při analýze vodných roztoků nebo pevných vzorků při použití výše zmíněných doplňků.

Analytické charakteristiky přístroje LUMEX RA-915+

vzorek	mez detekce [ng/m ³]	průtok vzorku [l/m ³]
venkovní ovzduší	2	20
zemní a jiné plyny	2 – 500	5 - 20

Napájení přístroje 110/220 V, 50/60 Hz nebo ze stejnosměrného zdroje 10 – 14 V. Rozměry přístroje jsou 460 x 210 x 110 mm a hmotnost 7,6 kg.

Poznámka:

Přístroj je v České republice používán např. v laboratořích GEOTEST Brno nebo na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze. Do České republiky dováží firma RMI, s.r.o., Pernštýnská 116, 533 41 Lázně Bohdaneč.

OP SIS AB

Sídlo firmy: OPSIS AB
SE-244 02 Furulund, Sweden

OP SIS Hg 200 Mercury Analyzer



Přístroj pracuje se zředěným vzorkem kouřových plynů 100 : 1, což vylučuje kondenzaci během transportu k analyzátoru. Transport zajišťuje čerpadlo s průtokem 2 l/min. Redukce iontové formy rtuti probíhá v termokatalytickém konvertoru a stanovení elementární rtuti po jejím záchytu na zlatém amalgamátoru je na principu atomové absorpční spektrometrie s dvoupráskovým uspořádáním měření. Běžná

doba měřicího cyklu je 5 minut. Mez detekce je uváděna 0,05 ng/m³ v rozsahu měření 0,5 – 1 000 µg/m³.

PS ANALYTICAL

Sídlo firmy: PS ANALYTICAL
Artur House, Crayfields Industrial Estate
Main Road
Orpington, Kent BR5 3HP, United Kingdom

PSA 10.525 Sir Galahad Mercury Analyzer



Přístroj pro stanovení rtuti v kouřových plynech s integrací odběru vzorku, jeho předúpravou a analýzou. Odběr vzorku se děje vyhřívanou sondou. Vzorek postupuje ve dvou proudcích; v prvním je smíchán s roztokem chloridu draselného k odloučení oxidované formy rtuti a proud plynu postupuje přes odlučovač vlhkosti k analyzátoru pro stanovení elementární rtuti, ve druhém proudě je vzorek redukován na elementární rtuť a opět po odloučení vlhkosti postupuje k analyzátoru pro stanovení rtuti celkové.

Stanovení rtuti probíhá na principu generování studených par a atomové fluorescenční spektrometrie. Kalibrace přístroje se děje na principu nasycených rtuťových par a její stabilita je udávána po dobu 24 hodin. Délka měřicího cyklu je 6 minut a měřící rozsah je 0,001 – 2 500 µg/m³.

Firma PSA ANALYTICAL dále nabízí systém odběru a analýzy kouřových plynů pro stanovení rtuti **10.665 Online Stack Gas System** a jeho „mini“ verzi **10.680 Baby Stack Gas System**.

Model **PSA 10.725 GC System** je určen pro laboratorní stanovení speciace rtuti metodami kapalinové a plynové chromatografie ve spojení s atomovou fluorescenční spektrometrií. Podobná zařízení nabízí firma i pro stanovení speciace arsenu, selenu a antimonu.

SICK MAIHAK, GmbH

Sídlo firmy: SICK MAIHAK, GmbH
Vertriebszentrale
Nimburger Strasse 11
D-79276 Rouete, BRD

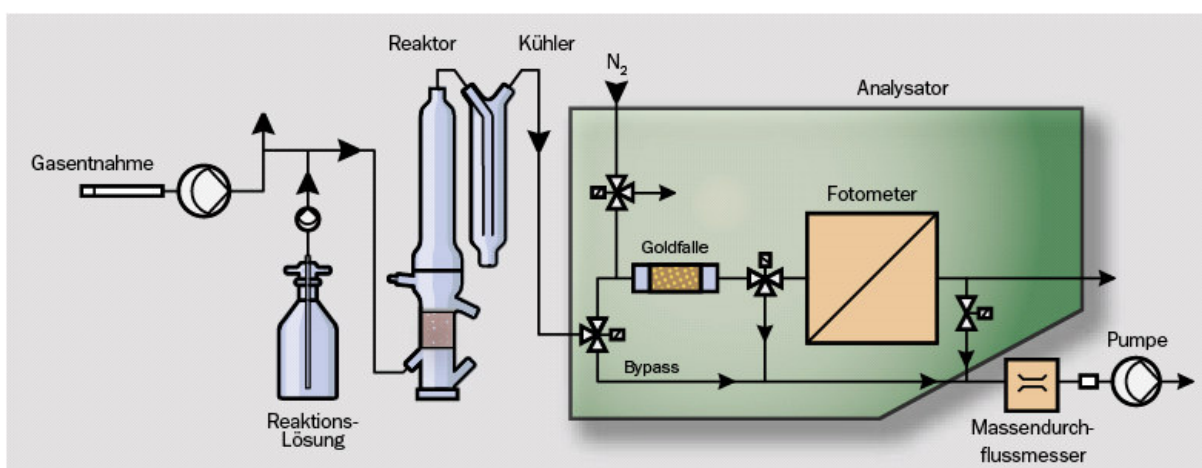
MERCEM



Přístroj je určen pro stanovení rtuti v kouřových plynech. Vzorek je nasáván čerpadlem přes vyhřívanou sondu a potrubí (cca 180° C) a přes filtr k odloučení tuhých částic a postupuje přes reaktor s roztokem chloridu cínatého pro redukci anorganicky vázané rtuti na rtuť elementární a dále přes amalgamátor do atomového absorpčního spektrometru.

Přístroj je dodáván též v kombinaci s dalšími analyzátory firmy SICK MAIHAK pro stanovení dalších analytů v kouřových plynech, včetně stanovení tuhých znečišťujících látek.

Funkční schéma analyzátoru MERCEM



Technická specifikace přístroje MERCEM

princip měření	generování studených par, atomová absorpční spektrometrie
měřicí rozsah	0 – 45 µg/m ³ , programovatelný, menší rozsah upraví výrobce
měřicí cyklus	180 s
mez detekce	
drift nulové hodnoty	< 3 %
vliv teploty	< 5 % mezní hodnoty
výstup	4 analogové výstupy 0/4 – 20 mA, 500 ohm 5 výstupů relé, spínací napětí max. 250 V, spínací proud max. 6 A
zobrazení	černobílá obrazovka 640 x 480 dpi
rozměry (v x š x h)	2 100 x 800 x 600 mm
hmotnost	340 kg

4.6.4 Korekce pozadí v AAS využívající Zeemanova jevu

V současné době se v automatických analyzátoch pro stanovení rtuti využívá korekce, která je založena na tzv. Zeemanově jevu, tedy štěpení spektrálních čar v přítomnosti magnetického pole. Vzhledem k tomu, že moderní přístroje AAS, které jsou používány k laboratornímu stanovení rtuti ve spojení s metodou generování studených par, jsou vybaveny touto korekcí pozadí, je vhodné princip Zeemanovské korekce alespoň stručně popsat.

Energetické hladiny, které se liší svým magnetickým kvantovým číslem jsou v nepřítomnosti vnějšího magnetického pole energeticky degenerovány a poskytují jednu spektrální čáru. V přítomnosti vnějšího magnetického pole pak dochází k interakci mezi celkovým orbitálním momentem hybnosti a vnějším magnetickým polem, jejímž výsledkem je energetické rozštěpení hladin vedoucí k rozštěpení spektrálních čar. V nejjednodušším případě na tři komponenty, kdy jedna je neposunutá (π) a dvě jsou symetricky posunuty (σ). Takovéto štěpení je méně běžné, nazývá se „normální Zeemanův jev“ a uplatňuje se pouze u prvků, kde nehraje významnou roli spin-orbitální interakce. Běžnější je tzv. „anomální Zeemanův jev“ při kterém dochází ke složitějšímu štěpení (viz. obr. 1), π komponenty jsou posunuty málo a velikost posunu σ komponent je závislá na velikosti vloženého magnetického pole. Vždy ale platí, že π a σ komponenty se liší svojí polarizací, σ komponenty jsou lineárně polarizovány v souhlasném směru se směrem magnetického pole, π komponenty jsou polarizovány cirkulárně v kolmém směru na směr magnetického pole.

Podrobně je vznik Zeemanova jevu popsán Černohorským a Janderou⁹⁰.

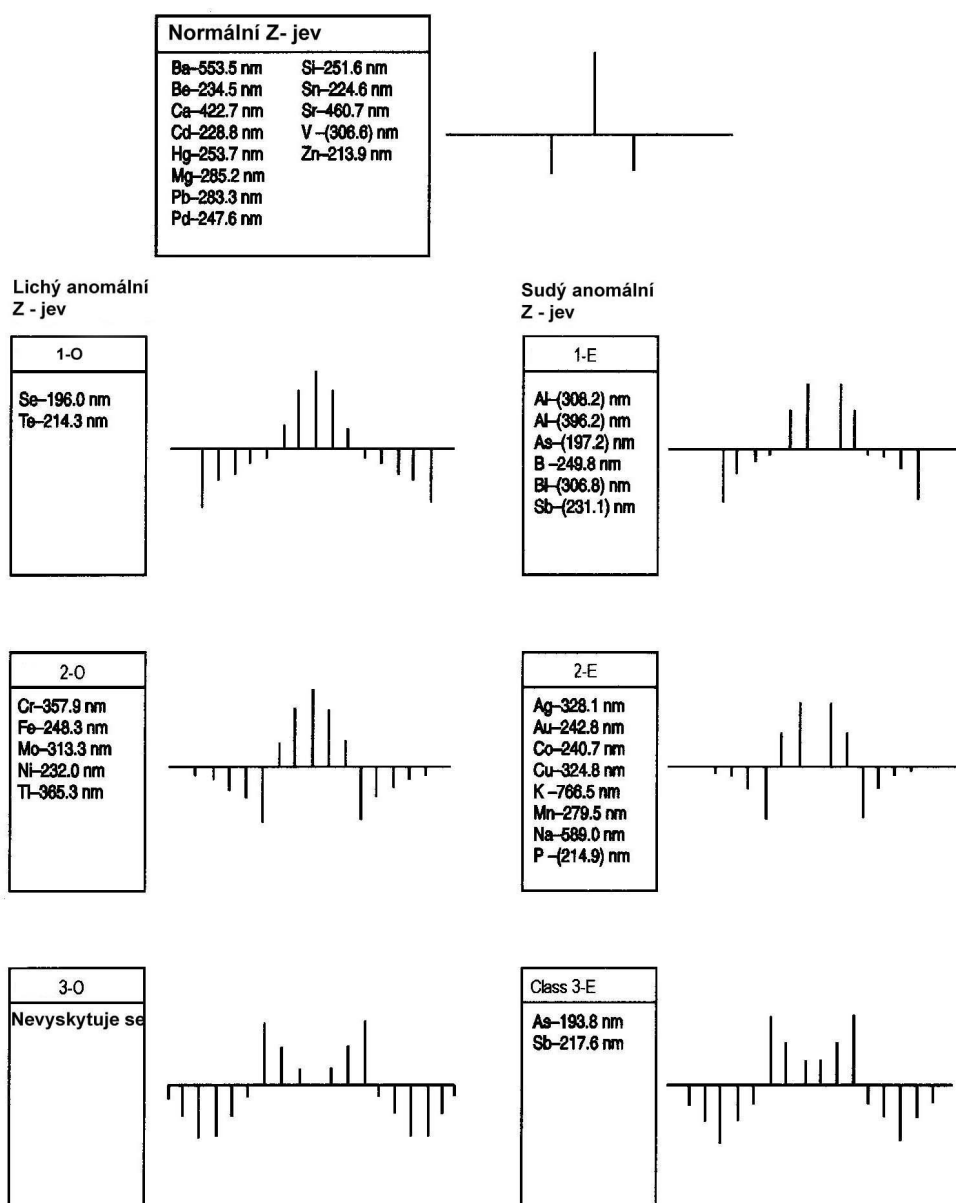
Používá se štěpení jak emisních čar zdroje (přímá Zeemanovská korekce), tak absorpčních čar, jestliže je magnet umístěn na atomizátoru (inverzní Zeemanovská korekce).

⁹⁰ T. Černohorský, P. Jandera: Atomová spektroskopie. Skripta Univerzity Pardubice, 1997. ISBN 80-7194-114-X.

Přímá Zeemanovská korekce

Používá magnet umístěný na zdroji záření (obr. 2a). Za zdrojem záření je rotující polarizační filtr, který střídavě propouští π a σ složky. Složky π slouží k měření celkové absorpce a složky σ k měření hodnoty absorpce pozadí. Nejmodernější uspořádání používá statický polarizátor na bázi tekutých krystalů, který mění svoji polarizaci pouze změnou směru průchodu proudu. Tyto polarizátory mohou být modulovány na vysoké frekvence až 1 kHz. Výhodou tohoto uspořádání je to, že není limitována velikost atomizátoru, jako je tomu u inverzní Zeemanovy korekce, a proto se používá např. ve spojení se speciálním typem elektrotermického atomizátoru, který je určen pro měření pevných vzorků nebo u speciálních spektrometrů používajících velkou plynovou květu s mnohonásobným průchodem světla, který slouží k měření koncentrace Hg v ovzduší. Tento typ korekce vyžaduje používání speciálního typu výbojek.

Obr. 1. Typy štěpení spektrálních čar vybraných prvků při normálním a anomálním Zeemanově jevu

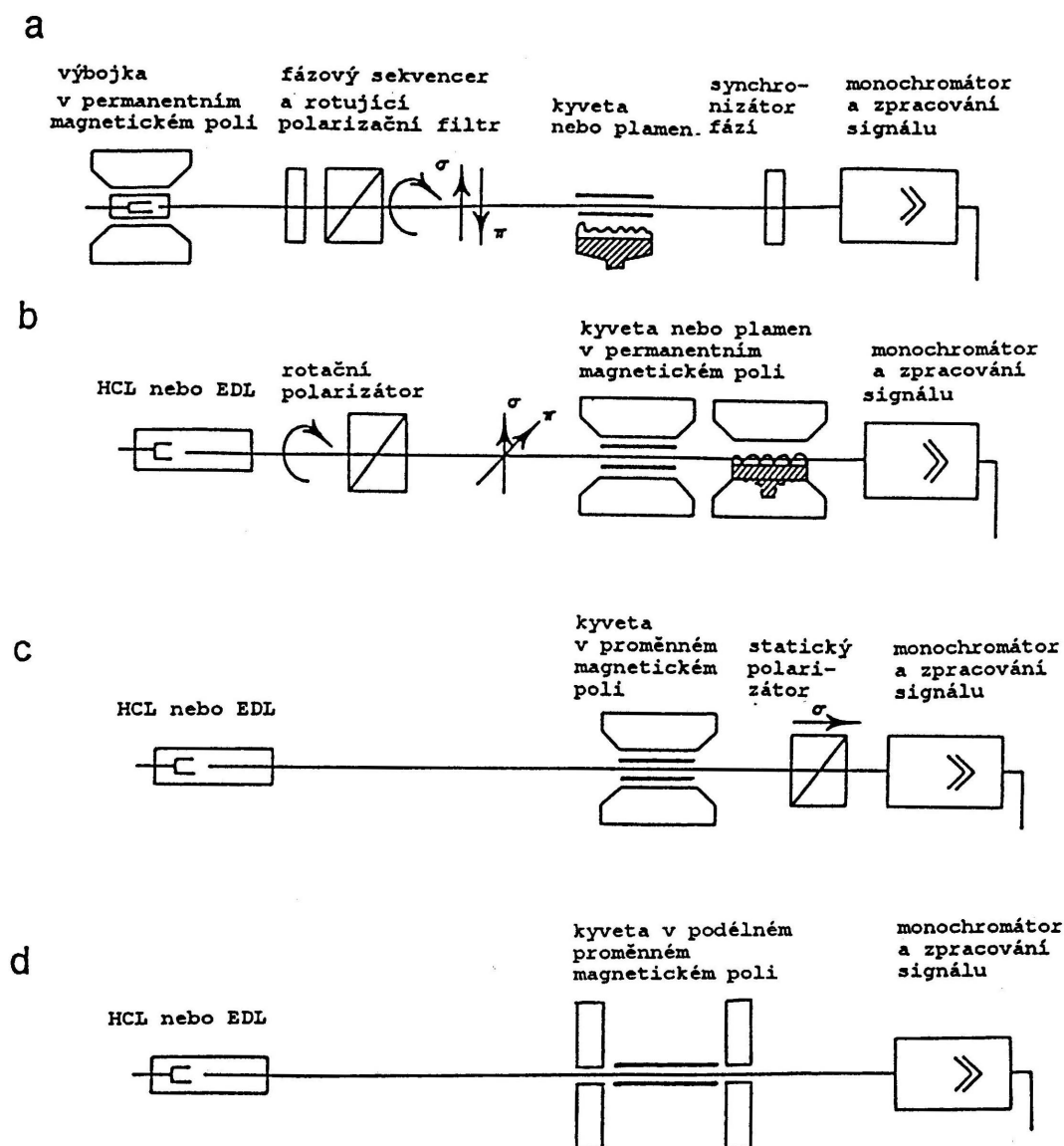


Inverzní Zeemanova korekce

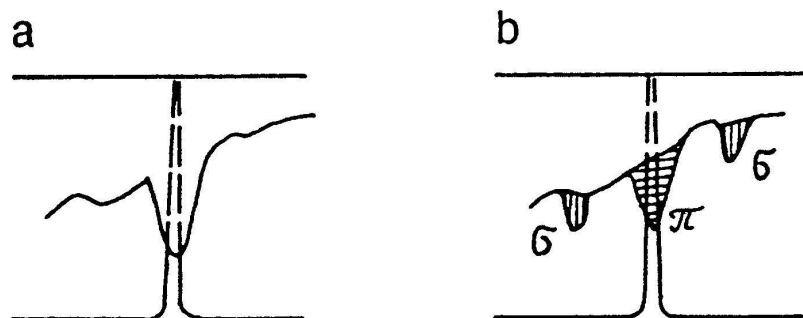
V tomto případě je umístěn do magnetického pole atomizátor a dochází ke štěpení absorpčních čar analytu. V případě této techniky je používáno ještě několik uspořádání, která se liší principem korekce a technickým řešením.

První skupina používá magnetické pole kolmé k optické ose (transversální Zeeman) a k separaci π a σ složek je opět nutný polarizační filtr. U systému s permanentním magnetem na atomizátoru je za spektrální zdroj umístěn rotující polarizační filtr, který dělí paprsek na dvě polarizované komponenty se shodnou vlnovou délkou, které se střídají v závislosti na poloze polarizačního filtru (obr. 2b).

Obr. 2. Schématické znázornění komerčně využívaných způsobů Zeemanovské korekce pozadí



Obr. 3. Princip Zeemanovské korekce pozadí s proměnným příčným magnetickým polem na atomizátoru.
a - magnetické pole vypnuto, b - magnetické pole v maximu

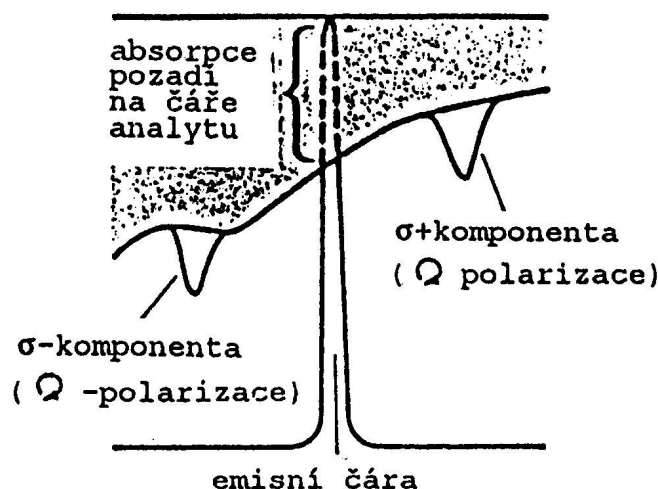


Jestliže do atomizátoru vstupuje komponenta polarizovaná paralelně s magnetickým polem, je absorbována π komponentou analytu a nepolarizovanou složkou pozadí, což odpovídá absorpci celkové. Vstupuje-li do atomizátoru složka polarizovaná kolmo k magnetickému poli, nemůže být π komponentou absorbována a absorpce odpovídá pouze absorpci pozadí. Výhodou tohoto systému je možnost použití vysokých modulačních rychlostí signálu (více jak 1 kHz) daných vysokou rychlostí rotace polarizátoru a použitelnost u všech typů atomizace vzorku. Nevýhodou je větší ztráta citlivosti stanovení a vyšší pořizovací náklady zařízení.

Druhá skupina používá magnetické pole s proměnnou intenzitou (střídavé magnetické pole). Tento systém je použitelný pouze pro elektrotermické atomizátory a používá se ve dvou variantách. Starší (příčná Zeemanovská korekce) používá příčné magnetického pole. Statický polarizační filtr je umístěn mezi atomizátor a monochromátor a je nastaven tak, že propouští pouze složku záření polarizovanou kolmo k magnetickému poli (obr. 2c). V případě, že magnetické pole je vypnuto, absorpční čára není štěpena a absorpce odpovídá celkové absorpci (obr. 3a). Jestliže je magnetické pole na maximu, dochází v ideálním případě pouze k absorpci pozadí, protože π komponenta nemůže absorbovat složku primárního zdroje, která je polarizována kolmo k magnetickému poli a jako jediná může projít statickým polarizačním filtrem a σ komponenty jsou posunuty mimo profil emisní čáry zdroje (obr. 3b).

Jestliže je magnetické pole orientováno paralelně s optickou osou (longitudální – podélná Zeemanovská korekce), jsou π komponenty neviditelné v ose zdroj-detektor, neboť jsou souhlasně orientovány se směrem magnetického pole a není tak ve spojení s proměnným magnetickým polem nutné používat polarizační filtr (obr. 2d). Při vypnutém magnetickém poli je měřena celková absorpce a při zapnutém poli pouze absorpce pozadí (obr. 4). Výhodou je výrazné snížení ztrát záření (není zde polarizační filtr), nevýhodou pak zkrácení elektrotermického atomizátoru, neboť vzdálenost mezi magnety je limitována.

Obr. 4. Princip longitudální Zeemanovské korekce fy. Perkin Elmer (USA)
 Stav při zapnutém magnetu. π komponenty jsou neviditelné v ose zdroj-detektor.



Základní výhodou všech metod používajících inverzní Zeemanovu korekci je to, že korekce se provádí přesně v místě absorpční čáry, takže je dobře korigováno i složité strukturní pozadí. Jelikož se používá pouze jeden zdroj záření, odpadají problémy s přesnou justací dvou zdrojů do optické osy spektrometru, tak jak tomu je u korekce s kontinuálním zdrojem záření.

Zeemanovská korekce však vykazuje také některé nevýhody. Se zvyšováním koncentrace analytu se zároveň rozšiřují také σ složky, které mohou částečně absorbovat i v místě analytické čáry. To způsobuje značnou nelinearitu, případně až samozvrat kalibračních závislostí a snížení citlivosti stanovení, jehož velikost je závislá na typu analyzovaného prvku. Tyto efekty jsou silně závislé na velikosti aplikovaného magnetického pole; čím větší je magnetické pole uvnitř atomizátoru, tím větší je posun σ komponent a tím lepší bude výsledná linearita kalibrace a snížení citlivosti. Například pro čáru Cu 324.8 je faktor poklesu citlivosti při síle magnetického pole 0,9 T roven 0,53 a při 1,1 T pouze 0,9 (platí pro podélnou Zeemanovskou korekci). Oproti tomu u některých (prvků třída 2E na obr. 1) vede zvyšování síly magnetického pole nad určitou hodnotu ke snížení citlivosti v důsledku posunu π komponent. Tento efekt je výrazný třeba u Ag. Optimální síla magnetického pole závisí u některých prvků také na typu použitého modifikátoru a atomizační teplotě. U nejmodernějších spektrometrů se tedy používá nastavitelná síla magnetického pole. Z velké části se tak podařilo eliminovat snížení citlivosti a zhoršení linearity ve srovnání se spektrometry používajícími pro korekci pozadí kontinuální zdroje záření.

Dalším omezením Zeemanovské korekce s proměnným magnetickým polem bývá nízká modulační frekvence (max. 100 Hz) se sinusovým průběhem. Prodleva mezi jednotlivými měřeními je tak příliš velká a může docházet k efektu překorigování. Řešením je použití vyšší frekvence a obdélníkové modulace průběhu síly magnetického pole, které zajišťuje prodlevu mezi měřeními na úrovni 1 ms.

V některých případech látky způsobující absorpci pozadí (např. oxidy dusíku, fosforu) také vykazují Zeemanův jev, což vede k chybám při korekci. Další nevýhodou Zeemanovské korekce je zvýšení ceny přístroje.

4.6.5 Závěry

- Pro automatizovaný emisní a imisní monitoring rtuti existuje výběr přístrojů založených na atomové absorpci (většinou) nebo na atomové fluorescenci, ojediněle na atomové emisi.
- Měření absorbance se děje jednopaprskovým i dvouprskovým způsobem.
- Prekoncentrace rtuti se provádí na zlatém amalgamátoru.
- Redukce oxidovaných forem rtuti Hg^{2+} na elementární rtuť Hg^0 se provádí buď na mokré cestě (chloridem cínatým, borohydridem sodným), nebo termokatalyticky.
- Jako příslušenství jsou dodávány vyhřívané sondy a potrubí, kalibrátory (na principu tenze par rtuti) a zařízení pro vícečetný odběr vzorků.
- Některé přístroje jsou konstruovány přímo pro odběry vzorků z kouřových cest.
- Pro imisní monitoring jsou nabízeny přístroje v mobilním uspořádání.
- Pro laboratorní zpracování tuhých a kapalných vzorků lze výhodně použít český přístroj AMA 254 (TMA 254).

Stručný přehled některých komerčně dodávaných přístrojů

(uvedeny jsou pouze typické přístroje daného výrobce)

AAS – atomová absorpce, AE – atomová emise, AF – atomová fluorescence

výrobce / přístroj	analytický princip	předúprava vzorku (konverze $Hg^{2+} \rightarrow Hg^0$)	speciace Hg (Hg celk., Hg^{2+} , Hg^0)
Durag HM-1400 TR	AAS	termokatalýza	Hg celková
EcoChem Analysis Hg-MK II	AAS	termokatalýza	Hg celková
Envirometrics Argus-Hg 1000	AE	termokatalýza	Hg celková
Nippon DM-6	AE	termokatalýza	ne
Nippon DM-6A/MS-1A	AAS	mokrý + termokatalýza	ano
Nippon DM-6B	AAS	termokatalýza	ano
Nippon AM-2 nebo AM-3	AAS	mokrý	Hg celková
Ohio Lumex RA-915+	AAS	ne	ne
Opis AB HG200	AAS	zředovací technika	ano
PS Analytical Sir Galahad	AF	mokrý/suchý	ano
Semtech Metallurgy AB Hg 2010	AAS	mokrý	Hg celková
Sick UPA GmbH MERCER	AAS	mokrý	Hg celková
ST2 Technologies SM-3	AAS	termokatalýza	ano
Tekran Inc. 3300	AF	zředovací technika	ano

Při výběru přístroje je třeba vést obchodně technické jednání podle zamýšleného použití:

- měření emisí nebo imisí
- měření emisí i imisí
- měření stacionární nebo mobilní
- měření rtuti podle speciace Hg^0 , Hg^{2+} , Hg_{celk} .
- předpokládaný rozsah koncentračního intervalu a podle toho případně volit systém s prekoncentrací,

dále zvážit přednosti a nedostatky jednotlivých analytických principů:

- atomová absorpční spektrometrie (generování studených par)
- atomová fluorescenční spektrometrie
- atomová emisní spektrometrie

a konečně zvážit možné interference, možnost vícečetného odběru vzorku a podmínky kalibrace přístroje.

4.6.6 Literatura

T. Černožský, M. Fara, D. Kolihová, O. Mestek, E. Plško, V. Spěváčková, J. Sysalová, J. Száková: Atomová absorpční spektrometrie I. Základní kurz. Spektroskopická společnost Jana Marka Marci, Praha 2003. ISBN 80-7080-513-7.

Kolektiv autorů: Atomová absorpční spektrometrie II. Kurz pro pokročilé. Spektroskopická společnost Jana Marka Marci, Praha 2000.

4.7 Přehled právních předpisů EU vztahujících se k problematice rtuti a jejích sloučenin

V následujícím přehledu jsou uvedeny právní předpisy Evropské unie vztahující se k problematice rtuti v různých oblastech, a to i mimo oblast ochrany ovzduší.

Přehled právních předpisů vztahujících se k problematice rtuti a jejích sloučenin

Integrovaná prevence a omezování znečištění	
96/61/EC	Council Directive 96/61/EC of 24 September 1996 concerning integrated pollution prevention and control. Směrnice Rady 96/61/ES ze dne 24. září 1996 o integrované prevenci a omezování znečištění.
European Pollutant Emission Register	
2000/479/EC	Commission Decision 2000/479/EC of 17 July 2000 on the implementation of a European pollutant emission register (EPER) according to article 15 of Council Directive 96/61 concerning integrated pollution prevention and control. Rozhodnutí Komise 2000/479/ES ze dne 17. července 2000 o implementaci Evropského registru znečišťujících emisí (EPER) podle článku 15 Směrnice Rady 96/61 o integrované prevenci a omezování znečištění.
Spalování odpadu	
2000/76/EC	Directive 2000/76/EC of the European Parliament and of the Council of 4 December 2000 on the incineration of waste. Směrnice Evropského Parlamentu a Rady 2000/76/ES ze dne 4. prosince 2000 o spalování odpadu.
Elektrická a elektronická zařízení	
2002/95/EC	Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restrictions of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. Směrnice Evropského Parlamentu a Rady 2002/95/ES ze dne 27. ledna 2003 o omezení používání některých nebezpečných látek v elektrických a elektronických zařízeních.
2002/96/EC	Directive 2002/96/EC of the European parliament and of the Council of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment. Směrnice Evropského Parlamentu a Rady 2002/95/ES ze dne 27. ledna 2003 o odpadních elektrických a elektronických zařízeních.
Konec životnosti vozidel	
2000/53/EC	Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 September 2000 on end-of life vehicles. Směrnice Evropského Parlamentu a Rady 2000/53/ES ze dne 18. září 2000 o vozidlech s ukončenou životností. <i>poznámka: zákaz použití rtuti ve vozidlech s výjimkou žárovek a panelových displejů</i>

Baterie a akumulátory s obsahem nebezpečných látek	
91/157/EEC	<p>Council Directive 91/157/EEC of 18 March 1991 on batteries and accumulators containing certain dangerous substances.</p> <p>Směrnice Rady 91/157/EHS ze dne 18. března 1991 o bateriích a akumulátorech s obsahem některých nebezpečných látek.</p>
98/101/EC	<p>Council Directive 98/101/EC of 22 December 1998 on batteries and accumulators</p> <p>Směrnice Rady 98/101/ES ze dne 22. prosince 1998 o bateriích a akumulátorech.</p> <p><i>poznámka: zákaz prodeje baterií a akumulátorů s obsahem Hg > 0,0005 %(hm)</i></p>
Nebezpečný odpad	
	<p>Commission Decision 2000/532/EC of 3 May 2000 replacing Decision 94/3/EC establishing a list of wastes pursuant to Article 1(a) of Council Directive 75/442/EEC on waste and Council Decision 94/904/EC establishing a list of hazardous waste pursuant to Article 1(4) of Council Directive 91/689/EEC on hazardous waste.</p> <p>Rozhodnutí Komise 2000/532/ES ze dne 3. května 2000, kterým se nahrazuje rozhodnutí 94/3/ES, kterým se stanoví seznam odpadů podle čl. 1 písm. a) směrnice Rady 75/442/EHS o odpadech, a rozhodnutí Rady 94/904/ES, kterým se stanoví seznam nebezpečných odpadů ve smyslu čl. 1 odst. 4 směrnice Rady 91/689/EHS o nebezpečných odpadech.</p> <p><i>poznámka: explicitní vyjmenování odpadů s obsahem Hg</i></p>
Skládkování odpadu	
1999/31/EC	<p>Council Directive 1999/31/EC of 26 April 1999 on the landfill of waste</p> <p>Směrnice Rady 1999/31/ES ze dne 26. dubna 1999 o skládkování odpadu.</p>
2003/33/EC	<p>Council Decision 2003/33/EC of 19 December 2002 establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16 of and Annex II to Directive 1999/31/EC</p> <p>Směrnice Rady 2003/33/ES ze dne 19. prosince 2002 stanovující kritéria a postupy pro příjem odpadů na skládky podle článku 16 a přílohy II Směrnice 1999/31/ES.</p>
Kaly z odpadních vod	
86/278/EEC	<p>Council Directive 86/278/EEC of 12 June 1986 on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture</p> <p>Council Directive 86/278/EHS ze dne 12 června 1986 o ochraně životního prostředí a zvláště půdy při použití kalů v zemědělství.</p>
Obaly a odpad z obalů	
94/62/EC 2004/12/EC	<p>European Parliament and Council Directive 94/62/EC of 20 December 1994 on packaging and packaging waste (OJ L 365, 31.12.1994, p10 – 23), as amended by Directive 2004/12/EC of the European Parliament and of the Council of 11 February 2004.</p> <p>Směrnice Evropského Parlamentu a Rady 94/62/ES ze dne 20. prosince 1994 o obalech a odpadech z obalů ve znění Směrnice Evropského Parlamentu a Rady 2004/12/ES ze dne 11. února 2004.</p> <p><i>poznámka: obsah Pb, Cd, Hg a Cr^{VI} v balicím materiálu < 600 ppm (vah) do 30. 6. 1998, < 100 ppm (vah) do 30. června 2001</i></p>

Vypouštění nebezpečných látek do vod	
76/464/EEC	<p>Council Directive 76/464/EEC of 4 May 1976 on pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment of the Community.</p> <p>Směrnice Rady 76/464/EHS ze dne 4. května 1976 o znečištění životního prostředí Společenství některými nebezpečnými látkami vypouštěnými do aquatických systémů.</p>
82/176/EEC	<p>Council Directive 82/176/EEC of 22 March 1982 on limit values and quality objectives for mercury discharges by the chlor-alkali electrolysis industry</p> <p>Směrnice Rady 82/176/EHS ze dne 22. března 1982 o limitních hodnotách a kvalitativních ukazatelích pro vypouštění rtuti z provozů elektrolytické výroby chloru a alkálií.</p>
84/156/EEC	<p>Council Directive 84/156/EEC of 8 March 1984 on limit values and quality objectives for mercury discharges by sectors other than the chlor-alkali electrolysis industry.</p> <p>Směrnice Rady 84/156/EHS ze dne 8. března 1984 o limitních hodnotách a kvalitativních ukazatelích pro vypouštění rtuti z jiných provozů než z elektrolytické výroby chloru a alkálií.</p>
Ochrana vod	
2000/60/EC	<p>Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy.</p> <p>Směrnice Evropského Parlamentu a Rady 2000/60/EC ze dne 23. října 2000 stanovující rámec aktivit Společenství v oblasti vodního hospodářství.</p>
2001/2455/EC	<p>Decision 2001/2455/EC of the European Parliament and of the Council of 20 November 2001 establishing the list of priority substances in the field of water policy.</p> <p>Rozhodnutí Evropského Parlamentu a Rady 2001/2455/ES ze dne 20. listopadu 2001 ustanovující seznam prioritních látek v oblasti vodního hospodářství.</p>
Ochrana podzemních vod	
80/68/EEC	<p>Directive 80/68/EEC on the protection of groundwater against pollution caused by certain dangerous substances.</p> <p>Směrnice 80/68/EHS o ochraně podzemních vod před znečištěním některými nebezpečnými látkami.</p>
Kvalita pobřežních a brakických vod	
79/923/EEC	<p>Council Directive 79/923/EEC of 30 October 1979 on the quality required of shellfish waters.</p> <p>Směrnice Rady 79/923/EHS ze dne 30. října 1979 o požadované kvalitě pobřežních a brakických vod.</p>
Kvalita pitné vody	
98/83/EEC	<p>Council Directive 98/83/EEC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption</p> <p>Směrnice Rady 98/83/EHS ze dne 3. listopadu 1998 o kvalitě vody pro obyvatelstvo.</p>

Kvalita ovzduší	
96/62/EC	<p>Council Directive 96/62/EC of 27 September 1996 on ambient air quality assessment and management.</p> <p>Směrnice Rady 96/62/ES ze dne 27. září 1996 o posuzování a řízení kvality vnějšího ovzduší.</p>
2004/107/EC	<p>Directive of the European Parliament and of the Council 2004/107/EC relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air.</p> <p>Směrnice Evropského Parlamentu a Rady 2004/107/ES o obsahu arsenu, kadmia, rtuti, niklu a polycyklických aromatických uhlovodíků ve vnějším ovzduší.</p>
Omezení obchodování a používání nebezpečných látek	
89/677/EEC	<p>Council Directive 89/677/EEC of 21 December 1989 amending for the 8th time Directive 76/769/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations.</p> <p>Směrnice Rady 89/677/EHS ze dne 21. prosince 1989 o osmé změně Směrnice 76/769/EHS týkající se aproximace zákonů, vyhlášek a nařízení členských států o omezení obchodování a používání některých nebezpečných sloučenin a látek.</p>
Omezení obchodování a používání látek pro ochranu rostlin	
79/117/EEC	<p>Council Directive 79/117/EEC of 21 December 1978, prohibiting the placing on the market and use of plant protection products containing certain active substances.</p> <p>Směrnice Rady 79/117/EHS ze dne 21. prosince 1978 zakazující obchodování a užívání výrobků pro ochranu rostlin s obsahem některých účinných látek.</p>
91/188/EEC	<p>Commission Directive 91/188/EEC of 19 March 1991, amending for the fifth time the Annex to Council Directive 79/117/EEC prohibiting the placing on the market and use of plant protection products containing certain active substances.</p> <p>Směrnice Komise 91/188/EHS ze dne 19. března 1991 o páté změně přílohy ke Směrnici Rady 79/117/EHS zakazující obchodování a užívání výrobků pro ochranu rostlin s obsahem některých účinných látek.</p>
Omezení obchodování s biocidy	
98/8/EC	<p>Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council of 16 February 1998 concerning the placing of biocidal products on the market.</p> <p>Směrnice Evropského Parlamentu a Rady ze dne 16. února 1998 o umístění biocidů na trhu.</p>
Export a import některých nebezpečných chemikálií	
(EC) No. 304/2003	<p>Regulation (EC) No. 304/2003 of the European Parliament and of the Council of 28 January 2003 concerning the export and import of dangerous chemicals.</p> <p>Nařízení Evropského Parlamentu a Rady č. 304/2003 ze dne 28. ledna 2003 o exportu a importu nebezpečných chemikálií.</p> <p><i>poznámka: implementace Rotterdamské úmluvy</i></p>

Klasifikace, balení a označování nebezpečných látek	
67/548/EEC	<p>Council Directive 67/548/EEC of 27 June 1967, on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions relating to the classification, packaging and labelling of dangerous substances as amended by Commission Directive 2001/59/EC of 6 August 2001.</p> <p>Směrnice Rady 67/548/EHS ze dne 27. června 1967 o aproximaci zákonů, nařízení a administrativních opatření majících vztah ke klasifikaci, balení a označování nebezpečných látek ve znění Směrnice Komise 2001/59/EC ze dne 6. srpna 2001.</p>
Registrace, hodnocení a autorizace chemikálií	
v řízení	<p>Proposal for a Regulation Of The European Parliament And Of The Council concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), establishing a European Chemicals Agency and amending Directive 1999/45/EC and Regulation (EC) {on Persistent Organic Pollutants}.</p>
v řízení	<p>Proposal for a Directive Of The European Parliament And Of The Council amending Council Directive 67/548/EEC in order to adapt it to Regulation (EC) of the European Parliament and of the Council concerning the registration, evaluation, authorisation and restriction of chemicals,</p> <p><i>poznámka: 18. listopadu 2005 Evropský parlament v prvním čtení sjednotil stanoviska k souboru legislativních návrhů které se týkají testování a registrace chemikálií (REACH).</i></p>
Nezávadnost hraček	
88/378/EEC	<p>Council Directive 88/378/EEC of 3 May 1988 on the approximation of the laws of the Member States concerning the safety of toys.</p> <p>Směrnice Rady 88/378/EHS ze dne 3. května 1988 o aproximaci práva členských států týkající se nezávadnosti hraček.</p> <p><i>poznámka: hranice biodostupnosti Hg = 0,5 µg/den</i></p>
Lékařské přístroje	
76/764/EEC	<p>Council Directive 76/764/EEC of 27 July 1976 on the approximation of the laws of the Member States on clinical mercury-in glass, maximum reading thermometers.</p> <p>Směrnice Rady 76/764/EHS ze dne 27. července 1976 o aproximaci práva členských států týkajícího se lékařských teploměrů.</p>
93/42/EEC	<p>Council Directive 93/42/EEC of 14 June 1993 concerning medical devices.</p> <p>Směrnice Rady 93/42/EHS ze dne 14. června 1993 o lékařských zařízeních.</p>
Kosmetika	
76/768/EEC	<p>Council Directive 76/768/EEC of 27 July 1976 on the approximation of the laws of the Member States relating to cosmetic products</p> <p>Směrnice Rady 76/768 EHS ze dne 27. července 1976 o aproximaci práva členských států týkajícího se kosmetických výrobků.</p> <p><i>poznámka: Hg nesmí být používána v kosmetice, s výjimkou obsahu fenylrtuťnatých solí pro konservaci očních make-up nepřevyšujícího 0,007 %(váh)</i></p>

Ochrana zdraví a bezpečnost při práci s chemikáliemi	
98/24/EC	<p>Council Directive 98/24/EC of 7 April 1998 on the protection of the health and safety of workers from the risks related to chemical agents at work.</p> <p>Směrnice Rady 98/24/ES ze dne 7. dubna 1998 o ochraně zdraví a bezpečnosti pracovníků při práci s chemikáliemi.</p>
Kontaminace potravin	
(EC) No 466/2001	<p>Commission Regulation (EC) No 466/2001 of 8 March 2001 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs (OJ L 77, 16.03.2001, p. 1-13) as amended by Commission Regulation (EC) No 221/2002 of 6 February 2002.</p> <p>Nařízení Komise (EC) No 466/2001 ze dne 8. března 2001 stanovující maximální hranici některých kontaminantů v potravinách ve znění Nařízení Komise (EC) No 221/2002 ze dne 6. února 2002.</p> <p><i>poznámka: max. 0,5 mg Hg/kg živé váhy ryb, u vyjmenovaných výjimek max. 1 mg/kg živé váhy</i></p>
2001/22/EC	<p>Commission Directive 2001/22/EC of 8 March 2001, laying down the sampling methods and the methods of analysis for the official control of the levels of lead, cadmium, mercury and 3-MCPD in foodstuffs</p> <p>Směrnice Komise 2001/22/ES ze dne 8. března 2001 stanovující metody odběru vzorků a analýzy při oficiální kontrole hladiny olova, kadmia, rtuti a 3-MCPD v potravinách.</p>

5. ZÁVĚRY

1. Rtuť je v poslední době velmi sledovaným kovem, a to zejména z hlediska mezinárodních aktivit, jež se emisemi rtuti a jejím vstupem do životního prostředí zabývají. Emise rtuti jsou předmětem dálkového přenosu a její účinky na lidské zdraví a životní prostředí jsou velmi závažné.
2. Pro účely emisního monitoringu jsou důležité poznatky o fyzikálně chemických vlastnostech rtuti, které jsou odlišné od vlastností ostatních sledovaných kovů. Zejména tvorba organokovových sloučenin rtuti, její schopnost redepozice a recyklace ve složkách životního prostředí jsou vlastnosti, které vyvolávají potřebu zpřesnění emisního monitoringu, zaměřeného i na (alespoň dílčí) speciaci.
3. Hlavními zdroji emisí rtuti, pomineme-li zdroje přírodní (jejichž objem je ale odhadován na souměřitelný s emisemi antropogenními), jsou spalovací procesy a některé výrobní procesy, z nichž výroba chloru a alkálií elektrolyzou s použitím rtuťových elektrod je nejzávažnější. Obsah rtuti ve fosilních palivech je značně kolísavý a v palivech používaných v České republice se obsahy rtuti liší přibližně o jeden řád.
4. Rtuť patří mezi tři kovy sledované Protokolem o těžkých kovech k Úmluvě o dálkovém znečišťování ovzduší přesahujícím hranice států. Česká republika dosáhla výrazného snížení emisí rtuti v rámci svého závazku k Protokolu (a podobně i snížení emisí dalších kovů sledovaných protokolem, olova a kadmia). Emise a imise rtuti jsou předmětem opatření v českém právním řádu vztahujícím se k ochraně ovzduší, který je harmonizován s právem Evropské unie.
5. Emise rtuti je ovšem třeba také sledovat z hlediska odpadového hospodářství, neboť je zvláště důležité provádět tříděný sběr, recyklaci nebo zneškodňování výrobků s obsahem rtuti, když tyto se stanou odpadem. V tom má Protokol o těžkých kovech a také zákon o ochraně ovzduší návaznost na další mezinárodní akty, jako je např. Basilejská úmluva o kontrole pohybu nebezpečných odpadů přes hranice států nebo Rotterdamská úmluva o postupu předchozího souhlasu v mezinárodním obchodu s některými nebezpečnými chemickými látkami a přípravky na ochranu rostlin. Poslední směrnice Evropské unie z r. 2003 se také zabývají obsahem těžkých kovů v elektrických a elektronických výrobcích a v jejich odpadech.
6. Protokol o těžkých kovech má být v roce 2005 doplněn o emisní limity rtuti v průmyslu výroby chloru a alkálií a v sektoru spalování nemocničních odpadů. Současně se předpokládá i určitá revize textu protokolu a jeho příloh, zejména přílohy III a V, které se zabývají technologiemi BAT a emisními limity pro stacionární zdroje.
7. Znalosti o toxických vlastnostech rtuti a o její schopnosti bioakumulace a rovněž znalosti o cyklu rtuti v přírodě a v potravním řetězci zvláště jsou podpurnými důvody, proč se cíleně věnovat emisnímu monitoringu rtuti a snažit se o zpřesnění podkladů pro emisní inventarizaci.

6. LITERATURA

F. Albert Citron, Geoffrey Wilkinson: Anorganická chemie. Academia, Praha 1973.

Emil Votoček: Anorganická chemie. SNTI, Praha 1954.

Jiří Cibulka, Pavel Mader, Zdeněk Sova, Emil Machálek: Pohyb olova, kadmia a rtuti v zemědělské výrobě a biosféře. Státní zemědělské nakladatelství, Praha 1986.

Jiří Cibulka a kolektiv: Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře. Academia Praha, 1991.

R. O. McClellan, F. J. Miller: Critical Issues in Placing Particulate Matter Risks into perspective. Proceedings of the Conference on Health Effects of Particulate Matter in Ambient Air, Prague 1997.

US EPA: Air Quality Criteria for Particulate Matter, 1996.

Projekt MŽP VaV 740/4/03 Vstupní emisní data pro modely posuzování potenciálních rizik a vlivů zdrojů znečišťování ovzduší na životní prostředí. Dílčí zpráva k DP1: M. Fara: Specifika emisí rtuti ze zdrojů znečišťování ovzduší vzhledem k potřebám modelů rozptylu znečištění ovzduší a posuzování potenciálních rizik v životním prostředí. ČHMÚ, Praha 2002.

Kromě literatury uváděné průběžně v textu byly dále využity rešeršní výsledky následujících projektů VaV:

Projekt MŽP VaV 740/1/02 Zjišťování účinnosti opatření na omezení znečišťování ovzduší na základě snížení negativních účinků polutantů na složky životního prostředí a lidské zdraví, etapa 1/2002. EGÚ Praha Engineering, a.s., ev.č. 2177/2002, Praha 2002.

Projekt MŽP VaV SM/9/86/05 Studium vzniku sekundárních částic z plynných prekurzorů a jejich podílu na celkové imisní zátěži. Kapitola Toxikologicky závažné kovy v emisích a jejich podíl na tvorbě sekundárních částic, EGÚ Praha Engineering, a.s., ev.č. 9223/2005, Praha 2005.

Zakázka MŽP č. 740/7/06 Účinnost Protokolu o těžkých kovech a podklady pro jeho revizi. EGÚ Praha Engineering, a.s., ev.č. 2400/2006, Praha 2006.