

Kapitola I

Problematika emisí rtuti

řešitel

RNDr. Milan Fara, CSc.

PROBLEMATIKA EMISÍ RTUTI

rešeršní studie k zakázce Technických služeb ochrany ovzduší Praha, a.s.
v rámci projektu Ministerstva životního prostředí VaV SM 9/14/04

Objednatel: Technické služby ochrany ovzduší Praha a.s.
zastoupený: Ing. Vladimírem Burešem, ředitelem společnosti
číslo objednávky objednatele: 265/E/836/04/00 ze dne 14. 10. 2004

Zhotovitel: EGÚ Praha Engineering, a.s.
statutární orgán: Ing. Richard Habrych, ředitel a předseda představenstva
pracovník odpovědný za věci smluvní: Soňa Dudková
tel. 267 193 323
e-mail: dudkova@egu-prg.cz

odpovědný řešitel: RNDr. Milan Fara, CSc.
tel. 267 193 515
e-mail: fara@egu-prg.cz

evidenční číslo řešitele: 9163/2004

autor zprávy: RNDr. Milan Fara, CSc.
asistence: Hana Vokurková

Resumé

Rtuť patří mezi sledované těžké kovy, které mají škodlivé účinky na životní prostředí. Její emise do ovzduší jsou předmětem dálkové přenosu, a proto byla rtuť zařazena mezi kovy sledované Protokolem o těžkých kovech k Úmluvě o dálkovém znečišťování ovzduší přesahujícím hranice států.

Oproti ostatním těžkým kovům, které jsou sledovány v emisích, má rtuť řadu odlišných fyzikálních a fyzikálně chemických vlastností. Přírodní emise rtuti jsou v porovnání s ostatními těžkými kovy nezanedbatelné. Schopnost rtuti tvořit organokovové sloučeniny nese s sebou výrazné toxické vlastnosti.

Zpráva se podrobněji zabývá vlastnostmi rtuti, jejími sloučeninami, toxickými vlastnostmi a emisemi do životního prostředí, zejména do ovzduší. Použití rtuti v přístrojích, elektrických zařízeních, osvětlovacích tělesech a v lékařství vyvolává emise rtuti až když se produkty stanou odpadem. Ve zprávě jsou pojednány emise rtuti z hlediska mezinárodních dohod a českého právního řádu a souvislosti s jinými právními předpisy, zejména z oblasti odpadového hospodářství.

Rtuť je nadále předmětem jednání expertních skupin na půdě OSN, a to zejména v souvislosti s potřebou doplnění a revize Protokolu o těžkých kovech. Kritickými sektory, jimž je třeba z hlediska emisí rtuti věnovat zvláštní pozornost, jsou spalovací procesy, výroba chloru a alkálií s použitím rtuťových elektrod a spalování odpadů.

Česká republika zaznamenala významný pokles emisí rtuti (téměř o 70 % oproti roku 1990), nicméně pro upřesnění emisních inventur jsou požadována data o speciaci emisí rtuti (rtuť v molekulární formě, ve formě anorganických sloučenin a sorbovaná na tuhé částice).

OBSAH

	str.
1. VLASTNOSTI RTUTI	5
1.1 Výskyt rtuti a její výroba	5
1.2 Vlastnosti rtuti vyplývající z elektronové struktury	6
1.3 Sloučeniny rtuti	7
1.4 Použití rtuti	13
1.5 Toxické vlastnosti rtuti	13
2. EMISE RTUTI	26
2.1 Přírodní zdroje emisí rtuti	26
2.2. Antropogenní zdroje emisí rtuti	30
2.3 Vstup rtuti do kategorií zdrojů znečišťování ovzduší	33
2.4 Obsah rtuti a těžkých kovů v palivu	37
2.5 Rtuť v emisích ze spalovacích procesů	38
2.6 Rtuť a tuhé znečišťující látky	39
2.7 Rtuť ve výrobcích	43
3. EMISE RTUTI A TĚŽKÝCH KOVŮ V MEZINÁRODNÍCH DOHODÁCH A V ČESKÉM PRÁVNÍM ŘÁDU	46
3.1 Úmluva OSN/EHK o dálkovém znečišťování ovzduší přesahujícím hranice států a její protokoly	46
3.2 Protokol o těžkých kovech a závazky z něj vyplývající	51
3.3 Plnění Protokolu o těžkých kovech v České republice	60
3.4 Těžké kovy v českém právním řádu	62
3.5 Návaznost protokolu o těžkých kovech na jiné mezinárodní úmluvy a směrnice Evropské unie	73
3.5.1 Strategie EMEP pro monitorování emisí	73
3.5.2 Basilejská úmluva o kontrole pohybu nebezpečných odpadů přes hranice států	76
3.5.3 Rotterdamská úmluva o postupu předchozího souhlasu v mezinárodním obchodu s některými nebezpečnými chemickými látkami a přípravky na ochranu rostlin (tzv. Úmluva PUC)	82
3.5.4 Úmluva o přístupu k informacím, účasti veřejnosti na rozhodování a přístupu k právní ochraně v záležitostech životního prostředí (Aarhuská úmluva)	83

3.5.5	Zákon o chemických látkách a chemických přípravcích	83
3.5.6	Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2002/95/EC ze dne 27. ledna 2003 o omezení používání některých nebezpečných látek v elektrických a elektronických zařízeních	84
3.5.7	Směrnice Evropského parlamentu a rady 2002/96/EC ze dne 27. ledna 2003 o odpadu z elektrických a elektronických zařízení	86
4.	NÁVRH REVIZE PROTOKOLU O TĚŽKÝCH KOVECH	87
4.1	Příprava revize Protokolu o těžkých kovech	87
4.2	Návrhy na revizi Protokolu o těžkých kovech	90
5.	ZÁVĚR	94
6.	LITERATURA	95

1. VLASTNOSTI RTUTI

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, Fénicičané, 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 Theofrast¹ způsob získání rtuti z rumělky mědí a octem, v osmdesátých letech n. l. popisuje Dioskorides² přípravu rtuti z rumělky železem. Ve středověku získal popularitu Paracelsus³ léčením syfilidy rtutí a jejími sloučeninami. Mast ze sádra 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 Lavoisier⁴, 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 kysličníku 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 snadno; podle teploty a poměru rtuti ke kyselině vzniká buď dusičnan rtuťný nebo rtuťnatý. Lučavka královská rozpouští rtuť na chlorid rtuťnatý.

¹ Theofrastos (Tyrtamos), 371 – 264 př. n. l., řecký filosof a matematik. Spojoval Sokratovu morálku s Platonovou filosofií. Uvádí se, že míval až 2 000 žáků.

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

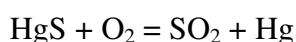
³ Paracelsus, vlastním jménem Theofrastus Bombastus von Hohenheim (1493 – 1541), narozen ve Švýcarsku, lékař, homeopat. Nejvyšší vědou mu byla medicína, která je podporována alchymíí.

⁴ Antoine-Laurent Lavoisier (1743 – 1794), francouzský chemik, vyvrátil teorii flogistonu, formuloval zákon zachování hmotnosti při chemických reakcích a byl spoluvůdcem chemického názvosloví. Byl vysokým daňovým úředníkem a za Velké francouzské revoluce byl popraven za zneužití výběru daní.

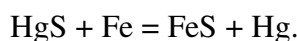
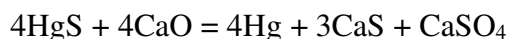
Rtuť se slévá s různými kovy na amalgamy, které jsou buď kapalné nebo tuhé, podle množství rtuti a povahy druhého kovu. Některé amalgamy jsou krystalické a mají stechiometrické složení (NaHg₂, NaHg, BaHg₁₃, BaHg₁₂, pravděpodobně Ag₃Hg₄ a Ag₂Hg₄, Au₈Hg, Au₂Hg₃, AuHg₂). Některé amalgamy se využívají jako redukční činidla v organické chemii (např. sodíkový amalgam, který s vodou reaguje za vzniku velmi reaktivního nascentního vodíku). Stálé 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 siřník HgS, rumělka. Vzácněji se nalézají kysličníky, chloridy, jodidy apod. Znamější naleziště rumělky jsou ve Španělsku, v Itálii a ve Spojených státech.

Výroba rtuti vychází hlavně z rumělky, siřníku 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.

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*-slupek dva *s*-elektrony. Jejich některé vlastnosti porovnává následující tabulka⁵.

Některé vlastnosti prvků skupiny IIb periodické tabulky

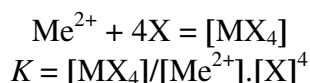
	zinek	kadmium	rtuť
vnější elektronová konfigurace	3d ¹⁰ 4s ²	4d ¹⁰ 5s ²	5d ¹⁰ 6s ²
ionizační potenciály (eV)			
první	9,39	8,99	10,43
druhý	17,89	16,84	18,65
třetí	40,0	38,0	34,3
bod tání (°C)	419	321	-38,87
bod varu (°C)	907	767	357
vypařovací teplo (kcal/mol)	31,2	26,8	14,7
poloměr dvojmocného iontu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

⁵ F. Albert Citron, Geoffrey Wilkinson: Anorganická chemie. Academia, Praha 1973.

Zatímco u mědi, stříbra a zlata ztrácejí obsazené *d*-slupky 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 solvatční ani mřížkové energie nemohou chemicky stabilizovat oxidační stupeň III (trojmocentství). Jednomocná rtuť vykazuje zvláštní odchylku, když tvoří neobvyklý ion Hg_2^{2+} .

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 R_2HgX , 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.

1.3 Sloučeniny rtuti

Sloučeniny rtuťné

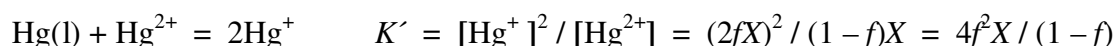
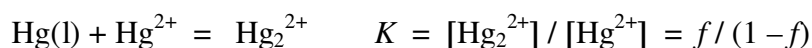
Ion rtuťný (^+Hg — Hg^+) vzniká snadno redukcí solí rtuťnatých a stejně snadno se na ně oxiduje. Délka vazeb Hg—Hg je ve rtuťných sloučeninách různá, jak ukazuje následující tabulka.

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 přídatku nadbytku rtuti k roztoku původně *X*-molárnímu dusičnanu rtuťného; vznikne rovnováha mezi Hg, Hg₂²⁺ a Hg²⁺ charakterizovaná rovnovážnými konstantami:

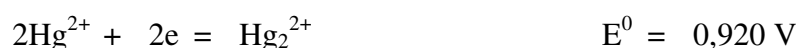


kde *f* představuje podíl původního iontu Hg²⁺, jehož úbytek při dosažení rovnováhy byl zjištěn analyticky. Bylo zjištěno, že z hodnot *K* a *K'*, vypočtených z pokusných dat při různých hodnotách *X*, jsou hodnoty *K* v podstatě konstantní, kdežto *K'* nikoli.

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 slupka 4*f* odstiňuje u rtuti poměrně slabé 6*s*-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 disproportionační rovnováhu platí:

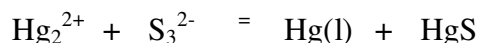
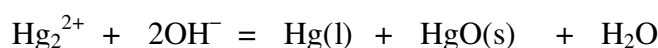


a rovnovážná konstanta je

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

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 disproportionační rovnováhy je ion Hg^{2+} snadno redukován rtuťí Hg(l) na ion Hg_2^{2+} .

Jak napovídá hodnota rovnovážné konstanty K , bude způsobovat disproportionaci Hg_2^{2+} jakékoliv činidlo, které snižuje aktivitu Hg^{2+} (např. srážením nebo tvorbou komplexu) významněji, než snižuje aktivitu Hg_2^{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, siřičovými 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 strukturální 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 disproportionuje.

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 .

Sírník rtuťnatý HgS se sráží z vodných roztoků jako černá značně nerozpustná sraženina. Černý sírník je nestálý a zahříváním přechází na červenou formu, totožnou s nerostem rumělkou (cinabaritem). Červená forma má deformovanou mřížku chloridu sodného s řetězci Hg—S (podobně je tomu i v případě HgO). V přírodě se sírník rtuťnatý dále vyskytuje jako minerál metacinabazit, 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 HgJ₂ nelze považovat za molekulovou; je tvořena pravidelnými tetraedry HgJ₄ se vzdáleností Hg—J mnohem větší, než je vazba Hg—J 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.

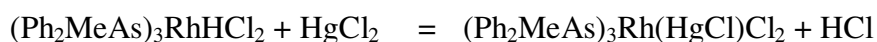
Některé vlastnosti halogenidů rtuťnatých

halogenid	rozpustnost, mol/100 mol při 25 °C					
	b.tání [°C]	b.varu [°C]	H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	C ₂ H ₅ OCOCH ₃	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 stále, musí být okyseleny.

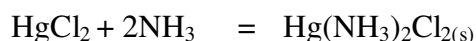
Kyanidy, šřavelany, fosforečnany a thiokyanatany zůstávají zčásti nebo zcela ve vodě nedisociovány nebo nerozpustné, a proto jsou vůči hydrolyse stálé. Částečně disociují soli karbových kyselin.

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:



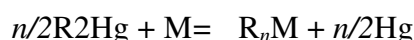
V uvedených rovnicích jsou rovnováhy labilní, takže změnou koncentrací NH_3 a NH_4^+ lze získat různé produkty.

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 pozoruhodná „merkurační“ reakce aromatických uhlovodíků pomocí octanu rtuťnatého, jejíž mechanismus není jednoznačně objasněn.

Sloučeniny RHgX jsou krystalické látky, jejichž vlastnosti jsou odvislé od povahy X. Je-li X atom nebo skupina schopná tvořit se rtuť kovalentní vazby (např. Cl, Br, J, 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, těkavé 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.:



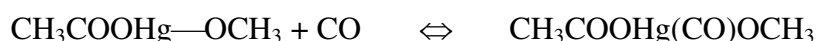
Reakce probíhá v podstatě úplně s alkalickými kovy, kovy alkalických zemin, Zn, Al, Ga, Sn, Pb, Bi, Se a Te; u india, thalia a kadmia ale vede pouze ke zvrtné rovnováze.

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 v sousedství dvojné vazby a v mnoha případech je ve vodném roztoku následována hydrolysou, např.:



Za atmosférického tlaku absorbují etanolové 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.

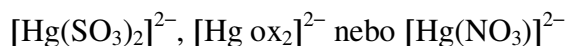
Komplexy dvojmocné rtuti

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. Nejstálější 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.

1.4 Použití rtuti

Značného uplatnění nalezla rtuť a její sloučeniny již ve starověkém Římě. Znalosti převzali Římané od Řeků a rtuť byla používána při výrobě zlata amalgamací. Ze sloučenin rtuti nalezla největšího uplatnění zejména rumělka („rumělkový okr“), která se používala jako dekorační pigment ve stavebnictví a v kosmetice, ale nalezla 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 pozůstatcích⁶.

Později nalezla 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.

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 methylrtuť má účinek na nervová vlákna tím, že naruší funkci vápníkových iontů pro přenos vzruchů nervovými vlákny (pokusy provedeny s králičím nervem).

⁶ 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 rtuti 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 spitélích 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 rozdílů 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 žábami. 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 methylrtuti mohou ovšem játra detoxikovat transformací na anorganickou rtuť. Analýzou plynovou chromatografií se zjistilo, že podíl methylrtuti v analyzovaných vzorcích byl v průměru 99,7 % z celkového obsahu rtuťi.

V osmdesátých letech minulého století (kdy se začal problém systematicky sledovat) byl proveden výzkum obsahu kovů v povrchových vodách českých řek a rybníků; některé výsledky shrnuje následující tabulka.

**Hodnoty koncentrací rtuti v povrchových vodách českých řek a rybníků
v 80. letech minulého století**

lokality	µg Hg/l
Vltava – Český Krumlov	0,09
Vltava – Rájov	0,20
Vltava – Podolí	0,18
Vltava – Dol	0,10 – 0,49
Vltava – Vraňany	0,09
Jihlava	0,01
povodí Berounky – Plzeň	0,03 – 0,16
povodí Berounky – Podhora	0,02 – 0,09
povodí Berounky – Skalka	0,20 – 0,50
povodí Berounky – Reslava	0,44 – 1,32
povodí Berounky – Malachovský potok	0,30
povodí Berounky – Želivka	0,03 – 0,10
rybníky Třeboňsko	0,03 – 0,12
rybníky Pardubicko	0,02 – 0,11
rybníky jihozápadní Čechy	0,04 – 1,00

Rtuť obsažená v povrchových vodách přechází do sedimentů dna tekoucích vod a nádrží, kde se hromadí převážně ve formě sulfidů. Akumulační koeficient celkové rtuti při přechodu z vody do sedimentů je přibližně 10^4 . Obsah rtuti v sedimentu je ale závislý nejen na stupni zatížení lokality, ale i na charakteru sedimentu.

Údaje o obsahu rtuti v sedimentech dna povrchových vod jsou v literatuře často udávány nejednotně, což je dáno způsobem odběru vzorků i způsobem vyjadřování výsledků. Někteří autoři udávají výsledky analýzy v přepočtu na 1 kg čerstvé hmotnosti vzorku, jiní na 1 kg sušiny, další na 1 kg organické hmoty sedimentu. Jako paralela k výše uvedené tabulce koncentrací rtuti v povrchových vodách jsou dále uvedeny výsledky analýz sedimentů dna tekoucích vod a nádrží opět v období osmdesátých let minulého století.

**Obsah celkové rtuti v sedimentech dna českých tekoucích vod a nádrží
v 80. letech minulého století**

lokality	Hg v sedimentu	
	mg/kg sušiny	mg/kg organické hmoty
Vltava – Český Krumlov	0,17 – 0,67	
Jihlava	0,01 – 0,02*	
povodí Berounky – Plzeň	0,18 – 3,66	
1979	0,07 – 1,82	0,84 – 11,64
1988	0,08 – 2,41	2,49 – 17,83
povodí Berounky – Malachovský potok	28,40	

lokality	Hg v sedimentu	
	mg/kg sušiny	mg/kg organické hmoty
Malše – Skoronice – Římov	0,02 – 0,28	
Malše – Lučina	0,17	
Reslava	12,6 – 45,5	168 – 456
Skalka – střední část		54 – 237 (Ø 139)
Skalka – u hráze		82 – 164 (Ø 90)
Podhora	0,12	1,28
Želivka	0,03 – 0,72	0,35 – 2,77
Ohře – nad Reslavou	0,19	4,39
Ohře – pod Reslavou	7,68	173,0
Ohře – Cheb	9,03	49,50
Ohře – Jindřichov	7,77	42,30
Ohře – Mostav – Kadaň	0,82 – 3,21	9,79 – 24,6
Ohře – Libochov – Terezín	0,48 – 0,74	5,63 – 8,45
Ohře – přítok Svatava	1,26	5,52
Ohře – přítok Bystřice	2,45	8,86
rybníky Vodňansko	0,040 – 0,060*	
rybníky Třeboňsko	0,024 – 0,145	
rybníky Pardubicko	0,072 – 0,160	

* mg/kg čerstvé hmotnosti sedimentu

V devadesátých letech pokračoval výzkum na některých lokalitách a jako příklad lze v následující tabulce uvést výsledky šetření zatížení sedimentů vodárenské nádrže Římov u Českých Budějovic, které se uskutečnilo v letech 1998 – 2000.

Průměrné, minimální a maximální obsahy rtuti v sedimentech vodárenské nádrže Římov v letech 1998 - 2000⁷

místo odběru	hloubka, cm	průměr mg Hg/kg	rozpětí min/max, mg Hg/kg
u hráze	0 - 5	0,186	0,024 / 0,357
	5 - 10	0,148	0,022 / 0,261
	10 - 20	0,196	0,026 / 0,316
	20 - 30	0,151	0,023 / 0,226
střed	0 - 5	0,192	0,137 / 0,270
	5 - 10	0,201	0,160 / 0,363
	10 - 20	0,191	0,158 / 0,262
	20 - 30	0,170	0,136 / 0,201

⁷ J. Švehla, D. Janoušková, K. Drbal, J. Bastl, R. Mikuláš, T. Hezina: Výsledky průzkumu zatížení sedimentů vodárenské nádrže Římov u Č. Budějovic rizikovými kovy 1998 – 2000. Katedra chemie, Jihočeská univerzita České Budějovice.

místo odběru	hloubka, cm	průměr mg Hg/kg	rozpětí min/max, mg Hg/kg
vtok	0 - 5	0,218	0,027 / 0,412
	5 - 10	0,330	0,022 / 1,424
	10 - 20	0,240	0,113 / 0,436
	20 - 30	0,215	0,151 / 0,361

Z uvedené práce vyplynulo, že rtuť se akumulovala (spolu s molybdenem) zejména v horní přítokové části nádrže, kdežto železo, mangan, měď, olovo, chrom, vanad a kadmium se výrazně akumulovaly v dolní nejhlubší části nádrže u hráze; hliník a zinek vykazovaly přibližně stejnou akumulaci podél celé nádrže. Autoři citované studie poukazují na nutnost stanovovat obsahy kovů v původním sedimentu, nikoliv v intersticiální vodě. Dále autoři sledovali uvolňování rtuti ze sedimentu v závislosti na hodnotě pH a zjistili, že k uvolňování rtuti ze sedimentu může teoreticky docházet vlivem relativně malé změny hodnoty pH v intervalu 7 až 10, což především v obdobích zvýšení fotosyntetické aktivity fytoplanktonu není nikterak výjimečné.

Ryby jsou významným indikátorem znečištění vod rtutí. Stanovení rtuti v rybí svalovině začalo být aktuální zejména v šedesátých a sedmdesátých letech, mimo jiné i proto, že se prokázal dálkový přenos emisí rtuti ze střední Evropy do Skandinávie, kde musela být následně zakázána konzumace ryb v řadě jezer. Některé údaje shrnuje následující tabulka.

Příklady zjištěného obsahu rtuti v těle ryb

druhy ryby	zjištěný obsah Hg [mg/kg]	komentář
okoun říční, svalovina (1968)	3,0 – 4,0	vliv technologie papírny vypouštějící odpadní vody do řeky (Norsko)
pstruh obecný, pstruh potoční, svalovina, játra (1970)	svalovina 0,133 / 0,130 játra 0,251 / 0,368	ryby chycené nad a pod městem, Göttingen na řece Leine – u jater zvýšení obsahu rtuti vlivem kontaminace vody ve městě
jelec tloušť parma říční okoun říční štika obecná perlín ostrobřichý plotice obecná úhoř říční ve všech případech svalovina (1975)	0,18 0,33 0,10 0,21 0,17 0,13 0,52	všechny ryby (celkem 30) uloveny v řece Ohři v lokalitě Tisová
štika obecná, svalovina (1982)	0,08 – 0,53	vyšetřeno celkem 131 ryb z různých švédských jezer
štika obecná, svalovina	0,10 – 0,34	
kapr obecný, pstruh obecný, štika obecná – svalovina (1976)	0,01 – 0,22	
13 druhů jezerních ryb (1983)	0,11 – 23,65	jezera Lahontan (USA)

V roce 1999 byl podrobně sledován obsah rtuti v jednotlivých částech ekosystému vodárenské nádrže Římov a rybníku Bezdrev a byly analyzovány tkáně ryb z těchto lokalit⁸. Některé výsledky shrnují následující tabulky.

Obsah rtuti v tkáních kapra obecného z rybníka Bezdrev a cejna velkého z vodní nádrže Římov

druh ryby	tkáň	obsah Hg [mg Hg/kg čerstvé tkáně] aritm. průměr	STD [%]
karp obecný	sval	0,0204	2,88
	játra	0,0079	2,98
	ledviny	0,0108	3,27
	gonády	0,0050	4,69
cejn velký	sval	0,5453	3,77
	játra	0,4216	11,70
	ledviny	0,1996	3,50
	gonády	0,1024	3,97
	žábry	0,1009	4,99

Obsah rtuti ve tkáních dravých ryb z vodní nádrže Římov (1999)

druh ryby	tkáň	obsah Hg [mg Hg/kg čerstvé tkáně] aritm. průměr	STD [%]
okoun říční	svalovina	0,4254	0,02
	játra	0,1070	1,92
	gonády	0,0612	1,06
	žábry	0,4853	3,46
candát obecný	svalovina	0,1950	1,00
	játra	0,1237	3,40
	ledviny	0,1126	0,40
	žábry	0,1345	0,19
bolen dravý	svalovina	0,3453	1,06
	ledviny	0,1009	1,04
	žábry	0,0015	3,64

Z uvedených výsledků vyplývá, že u kapra obecného nebyl překročen hygienický limit pro nepravé druhy ryb, tj. 0,1 mg Hg/kg čerstvé hmoty, kdežto ve vodní nádrži Římov byly zjištěny řádově vyšší obsahy rtuti, ve svalovině cejna velkého až 0,6 mg Hg/kg čerstvé svaloviny. V uvedených třech druzích dravých ryb byly obsahy rtuti naopak nižší, nejvíce akumu-

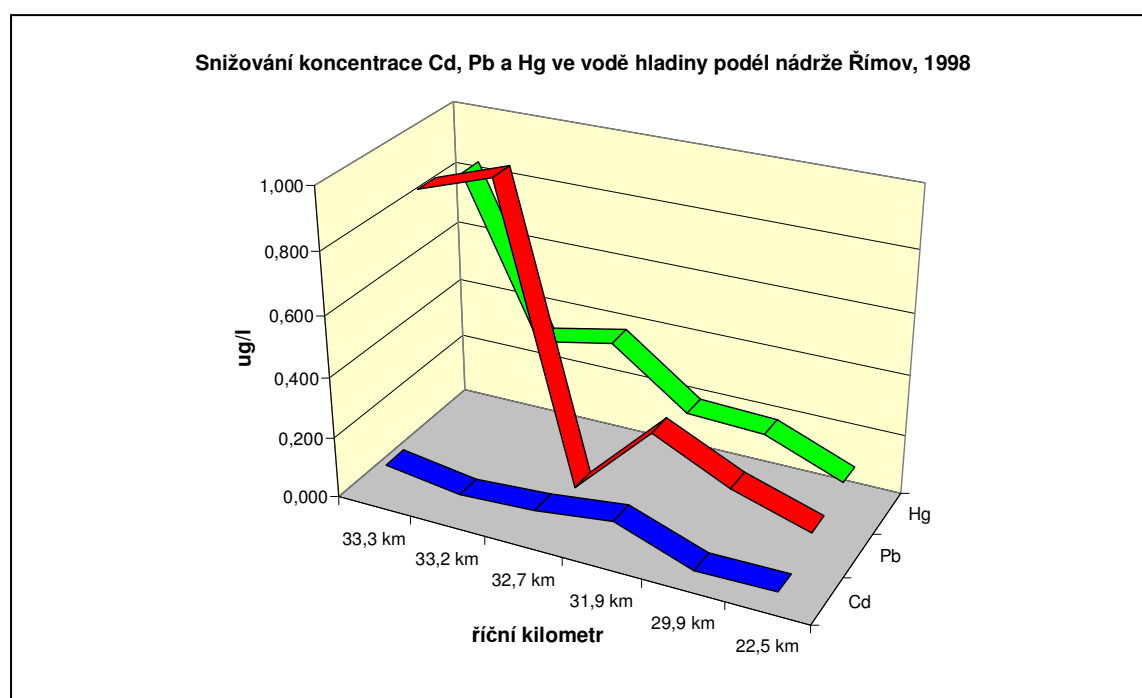
⁸ D. Janoušková, J. Švehla, K. Drbal, J. Bastl: Obsah rtuti v jednotlivých částech ekosystému vodárenské nádrže Římov a rybníku Bezdrev. Katedra chemie, zemědělská fakulta Jihočeské univerzity, České Budějovice.

loval rtuť okoun říční v zábrách a ve svalovině (pro dravé druhy ryb platí hranice 0,5 mg Hg/kg čerstvé tkáně).

Koncentrace rtuti ve vodě vodní nádrže Římov místy opakovaně překročila směrnou hodnotu 0,5 $\mu\text{g Hg/l}$ (dle ukazatelů přípustného znečištění vod stanovených nařízením vlády č. 82/1999Sb.), a to až čtyřnásobně u 9 vzorků z celkového počtu vzorků 27. Podle autorů studie je ale možné tyto anomálie přičíst náhodné kontaminaci při odběru vzorků.

Studium obsahu kovů ve vodních ekosystémech má význam pro posouzení vlivu zdrojů na složky životního prostředí. Ve vodním prostředí jsou těžké kovy odčerpávány vodními rostlinami a živočichy (plankton a pentos), avšak největší podíl se ukládá v sedimentech vodních toků a nádrží. Dnové sedimenty jsou v hydrologických cyklech důležitým článkem mezi hydrochemickými a hydrobiologickými procesy, což platí nejen pro těžké kovy. Proces sorpce těžkých kovů je reversibilní. Za určitých podmínek se mohou těžké kovy ze sedimentů uvolňovat do vodního prostředí a ovlivňovat životní pochody vodních organismů a dále vstupovat až do potravního řetězce člověka. Mezi nejdůležitější faktory, které ovlivňují sorpční a desorpční procesy patří hodnota pH, salinita, přítomnost komplexotvorných látek a redoxní podmínky. Přírozené komplexotvorné látky se vyskytují kromě v půdách i ve vodních sedimentech a ve vodách. Souhrnně bývají označovány jako huminové látky, které se obecně dělí na fulvokyseliny, huminové kyseliny a huminy. Z podrobné studie o uvolňování některých kovů ze sedimentů⁹ vyplynulo, že např. u manganu je hranice sorpce a desorpce v intervalu pH 6 – 7, tzn. blízko neutrální hodnotě, která je v reálných systémech nejčastější. Současně ale spolupůsobí redoxní poměry.

V roce 1998 bylo provedeno měření koncentrace těžkých kovů ve vodě hladiny podél vodní nádrže Římov, tzn. od přítoku řeky Malše až po hráz nádrže. Stanovovány byly kovy Cu, Zn, Ni, Mn_(celk.), Fe_(celk.), Cr_(celk.), Cd, Pb a Hg. Průběh koncentrací pro poslední tři kovy je znázorněn na následujícím grafu.



Z grafu je zřejmý samočisticí efekt nádrže, když koncentrace olova a rtuti klesají od přítoku po hráz na přibližně jednu desetinu vstupní hodnoty.

V případě kadmia bylo zjištěno, že nejvyšší obsah byl zaznamenán u hráze v hloubce 40 m, přičemž směrem ke hladině jeho obsah klesá. Zřejmě dochází k uvolňování kadmia ze sedimentu, což svědčí o kontaminaci v dřívější době. Studie předpokládá jako zdroj dřívější činnosti galvanizovny ve Velešíně a hnojení polí nekvalitními hnojivy (stav ve vodní nádrži byl porovnáván s údolními nádržemi Orlík a Kamýk). Uvedené příklady ilustrují možnosti podrobnějšího sledování zátěže složek životního prostředí těžkými kovy.

Mechanismus toxického působení rtuti (a podobně kadmia a olova) na ryby a ostatní vodní živočichy spočívá převážně ve vazbě rtuti na aminokyseliny a SH-skupiny bílkovin. Rtuť tak působí jako enzymový jed. Pro posuzování toxicity vodního prostředí je ale třeba znát i obsahy dalších kovů a těž aniontů, které mohou s kovy tvořit komplexy; velmi záleží i na hodnotě pH, jak ostatně vyplynulo i ze shora citované studie.

Rtuť se do organismu ryb dostává s potravou přes trávicí ústrojí, žábry a kůži. Bylo prokázáno, že největší význam v procesu kumulace má vstřebávání z trávicího ústrojí. Tak byl např. doložen řetězec obsahu rtuti a její kumulace:

mořská voda:	0,009 µg Hg/l
fytoplankton a zooplankton:	0,13 mg Hg/kg
sleďovité ryby:	0,28 mg Hg/kg.

Zmíněná kontaminace švédských jezer rtutí z dálkového přenosu emisí (jezera byla mimo dosah kontaminace městskými nebo průmyslovými odpady) byla podrobně sledována analýzou svaloviny štik z 220 jezer v roce 1984. Jako požadovaná hodnota byla nalezena koncentrace 0,05 – 0,2 mg/kg, v kontaminovaných oblastech byly koncentrace 0,86 mg/kg a vyšší (v jezerech v lesnatých oblastech byly koncentrace nižší, v průměru 0,68 mg/kg).

Varující jsou případy kontaminace mořských ryb rtutí z odpadů průmyslové výroby v oblastech, kde denní příjem bílkovin populací je tvořen z více než 50 % ve formě rybího masa. V roce 1978 byl popsán případ v Thajsku, kde se takto prudce zvedla hladina rtuti v rybách – z 0,002 – 0,3 mg/kg až na 3,6 mg/kg.

Vysoké koncentrace rtuti byly zjištěny v roce 1974 v zálivu Minamata v Japonsku (až 3,6 µg Hg/l) nebo ve vodě Wiliamsova jezera v USA (3,4 až 5,1 µg Hg/l).

Absolutní množství rtuti (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 methylrtuti v rybím mase znamená ohrožení pro řadu druhů, např. tuleňů. V tkáních finských tuleňů byly v letech 1969

⁹ J. Švehla, K. Drbal, J. Bastl, R. Mikuláš: Vliv komplexotvorné látky (EDTA) na uvolňování Mn, Cu a Zn ze sedimentů.

až 1973 nalezeny obsahy rtuti 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).

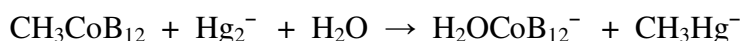
Zajímavé výsledky poskytla analýza ptačího peří neutronovou aktivační analýzou. Bylo tak možné stanovit obsah rtuti v muzejních kusech zpět do předindustrializačního období. Ukázalo se, že hladiny rtuti v peří zrnožravých ptáků byly přibližně konstantní až do roku 1940; poté nastal vzestup na deseti 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 možností aktuální analytické metody. Vesměs jde o stopovou analýzu, kde kontaminace vzorků z okolního prostředí nebo stanovení požadové 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 telur¹⁰.

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 methylvat 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:

¹⁰ 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 $\text{pH} > 8-9$ je veškerá rtuť ve formě demethylrtuti, při $\text{pH} < 6$ 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 okysličí.

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.

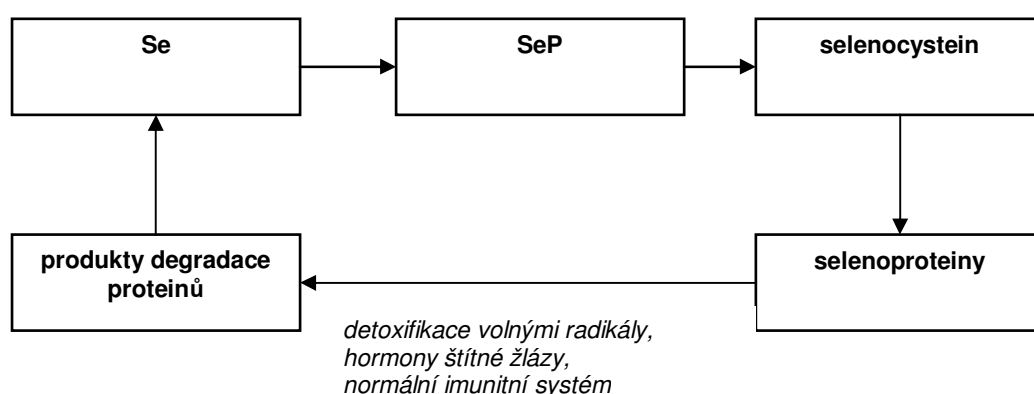
Vliv selenu na toxicitu rtuti

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.

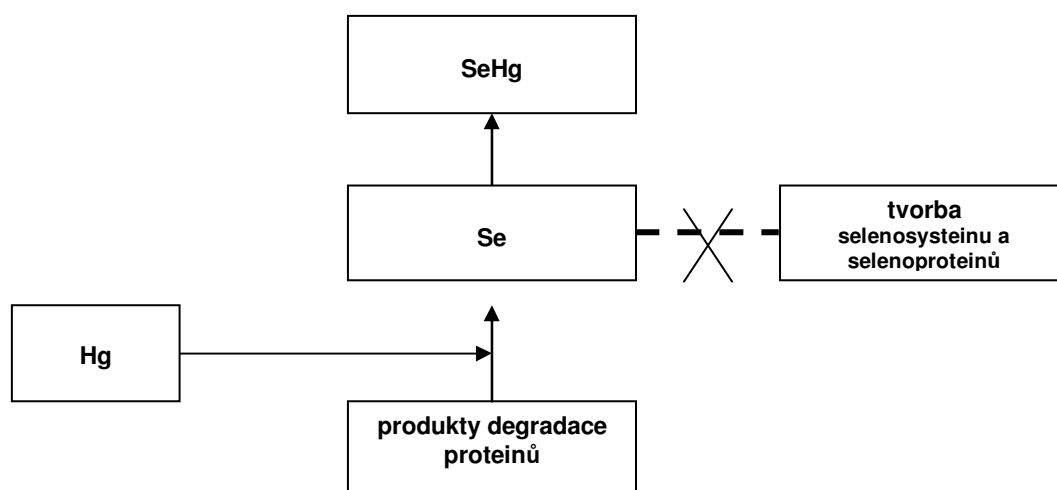
Při modelové otravě krys methylrtuťí se projevil ochranný účinek selenu přidavkem 5 mg Se/kg krmiva. Podobný účinek byl zaznamenán i u koček, navíc s prokázáním, že přidavek selenu zabraňuje vzniku histopatologických změn v nervové soustavě, v játrech a v ledvinách.

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 kinetiky¹¹. 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:



¹¹ 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 2003¹². Popisuje řadu experimentů, které se zabývají působením selenu proti intoxikaci těžkými kovy, zejména kadmíem, 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.

¹² Canadian arctic contaminants assessment report II. Human health. Minister of public works and government services Canada, Ottawa 2003.

2. EMISE RTUTI

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.

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 veliké 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 šířkách¹³.

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 literatuře¹⁴ 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	

Výsledky pokusů systematicky kvantifikovat přírodní emise těžkých kovů se objevují v literatuře od konce sedmdesátých let^{15,16,17}, 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.

¹³ R. J. Lantzy, J. L. McKenzie: Atmospheric trace metals: Global cycles and assessment of Man's input. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 511-25 (1979)

¹⁴ The Significance of Natural Sources of Metals in the Environment. Report of the Geological Survey of Canada, UN/ECE, CLRTAP, May 1995.

¹⁵ J. O. Nriagu: Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. *Nature*, 279, 409-411 (1979).

¹⁶ J. M. Pacyna: Atmospheric trace elements from natural and anthropogenic sources. *Adv. Environ. Sci. Technol.* 17, 33-52 (1986).

¹⁷ J. O. Nriagu, J. M. Pacyna: Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils with trace metals. *Nature*, 333, 134-139 (1988).

**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.

Roční objemy přírodních emisí rtuti podle různých autorů

autor	Weiss et. al. ¹⁸	Lantzy, Mackenzie ¹⁹	Jaworowski et. al. ²⁰	Nriagu ²¹	Lindqvist et. al. ²²
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/l²³. 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).

¹⁸ H. V. Weiss, M. Koide, E. D. Goldberg: mercury in Greenland Icesheet: Evidence of Recent Input by Man. *Science*, **174**, 692-4 (1971).

¹⁹ 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).

²⁰ Z. Jaworowski, M. Bysiek, L. Kownacka: Flow of Metals into the Global Atmosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **45**, 2185-2199 (1981).

²¹ J. O. Nriagu: A Global Assessment of Natural Sources of Atmospheric Trace Metals. *Nature*, **338**, 47-49 (1989).

²² 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).

²³ 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 pořadí²⁴:

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 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.

²⁴ 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.

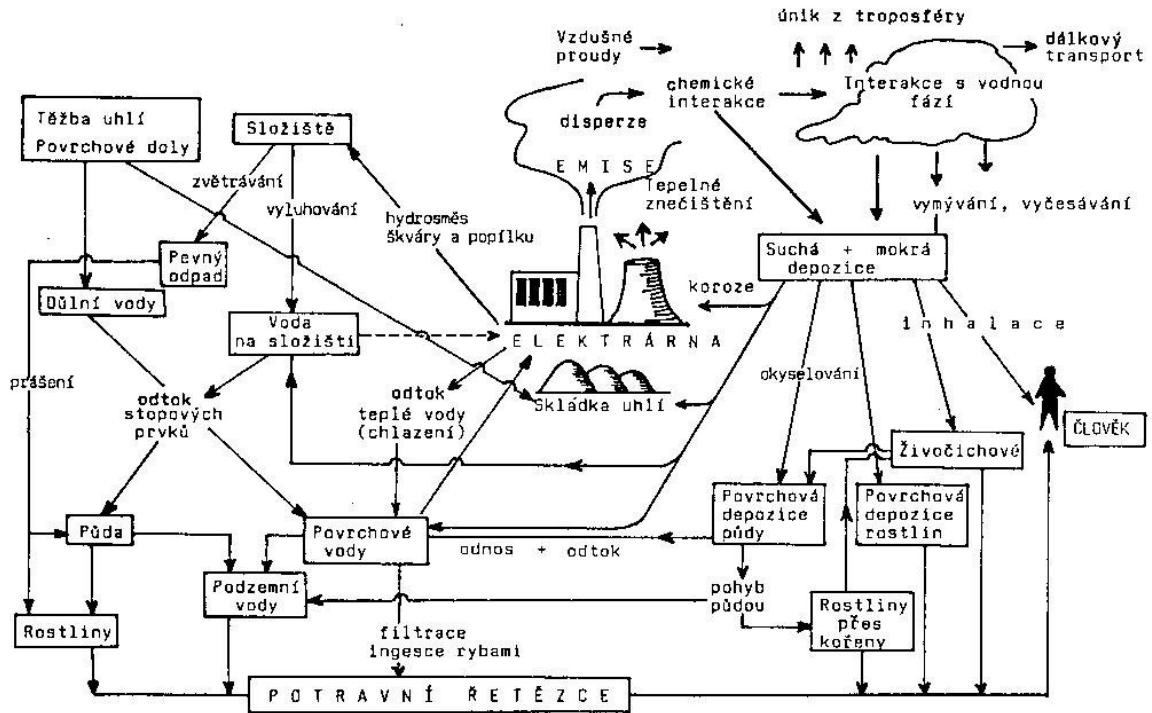
Pro účely emisní inventarizace byly zavedeny dohodnuté kategorie zdrojů, v nichž je možné emise z jednotlivých zdrojů načítat. Pro mezinárodní účely byla dohodnuta kategorizace v rámci programu EMEP/CORINAIR, jejíž hlavní kategorie jsou následující:

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.

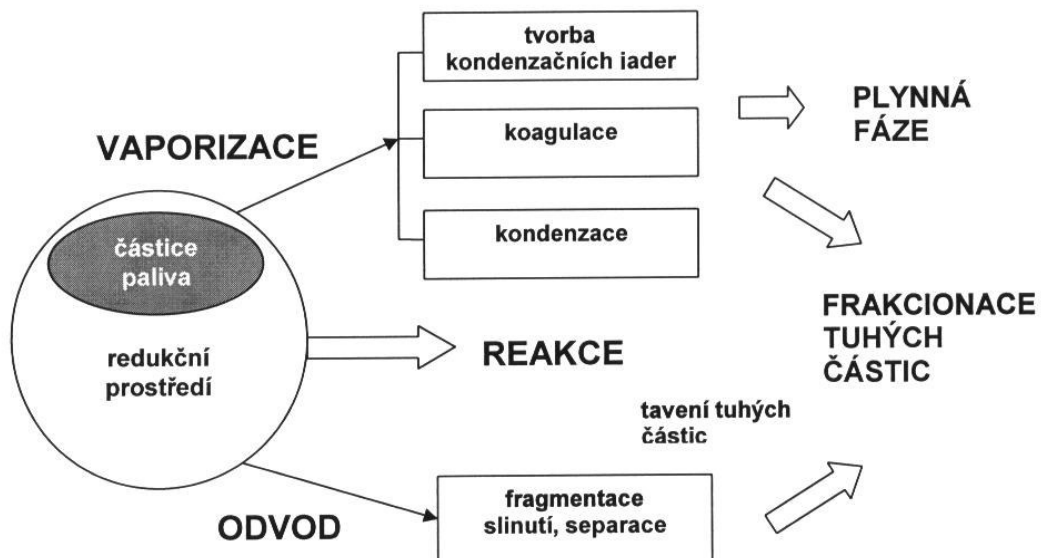
Z vyjmenovaných hlavních zdrojů emisí těžkých kovů vynikají spalovací procesy v energetice (výroba elektrické energie a tepla). Příkladem, jak lze znázornit znečišťování životního prostředí těžkými kovy provozem elektrárny, může být následující obrázek.

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, siřičky, 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.



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 elektrolyzou 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 odsířovací 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 mlynech 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*²⁵ 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.

²⁵ 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

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

EF_{RHM}	specifický emisní faktor pro kov [g/t uhlí]
$C_{HM_{coal}}$	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	předehřívací 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
050103	skladování tuhých paliv	nejsou udávány

kód SNAP	název kategorie CORINAIR	uvažované emise kovů
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

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 Německu²⁶

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
Rtuť	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

²⁶ Rentz O., Sasse H., Karl U., Schlef H.-J., Dorn R.: Emission Control at Stationary Sources in the Federal Republic of Germany. Volume II: Heavy Metal Emission Control. Karlsruhe 1996

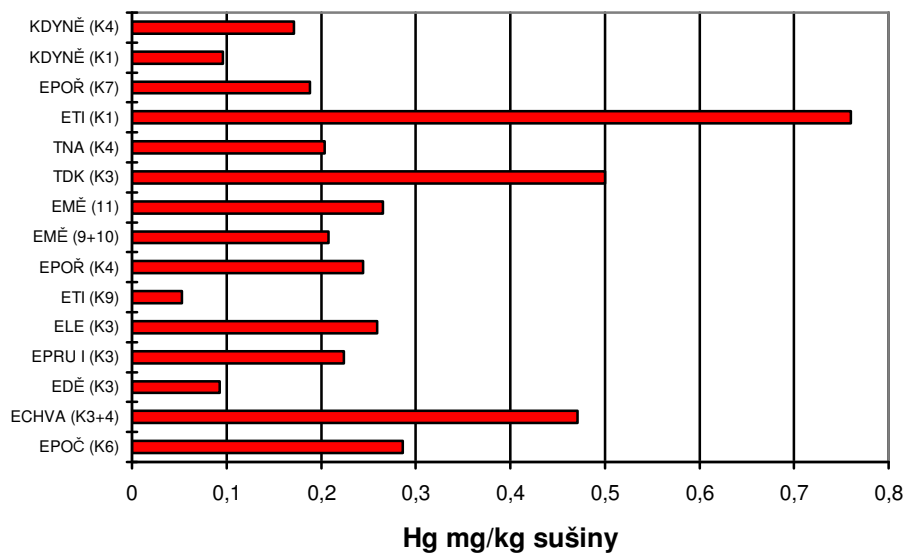
Příkladem z České republiky mohou být výsledky rozborů paliv provedených v rámci projektu MŽP VaV 520/1/97, jak shrnuje následující tabulka.

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.

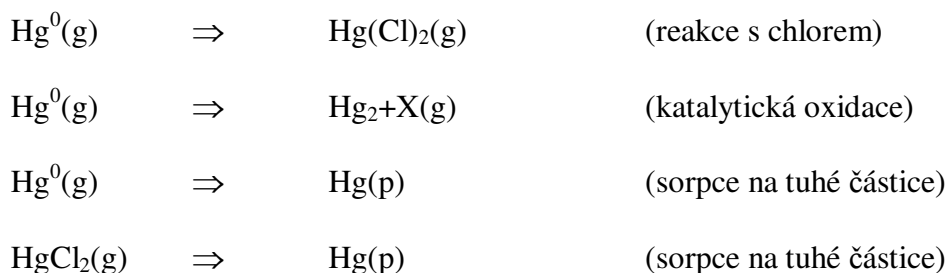
kov	EPOČ (K6)	ECHVA (K3+4)	EDĚ (K3)	EPRU I (K3)	ELE (K3)	ETI (K9)	EPOŘ (K4)	EMĚ (9+10)	EMĚ (11)	TDK (K3)	TNA (K4)	ETI (K1)	EPOŘ (K7)	KDYNĚ (K1)	KDYNĚ (K4)
As	7,8	20,3	4,11	24,1	4,32	14,9	14,2	32,15	19,9	3,86	12,4	7,2	6	3,26	12,6
Cd	0,16	0,25	0,179	0,151	0,154	0,166	0,87	0,236	0,308	0,055	0,078	0,189	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.



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, kteréžto 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 rtutí. Proto také práce zabývající se modelováním spalovacích procesů požadují velmi přesné stanovení koncentrace chloru.²⁷ 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.

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.

²⁷ 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. 1999²⁸, který navazuje na federální zákon o ochraně půdy ze 17. 3. 1998²⁹. Bez ohledu na vlastní ustanovení citovaného doplňujícího zákona, je zajímavé uvést

²⁸ Federal Soil Protection and Contaminated Sites Ordinance (BBodSchV) dated 12 July 1999.

²⁹ 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 (C10 C39), 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

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 takto³⁰:

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

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

Studie provedené ve Spojených státech³¹ 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 odhadováno³², 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 následující³³:

³⁰ John Munthe, Karin. Kindbom: Mercury in products – a source of transboundary pollutant transport. Swedish Environmental Research Institute (IVL), 1997.

³¹ B. M. Sass, M. A. Salem, L. A. Smith: Mercury usage and alternatives in the electrical and electronics industrie. US EPA report, 1994.

³² P. A. Mason et al.: Mercury. Rational path through uncharted territory. Commission of the European Communities. DG XI, 1991.

³³ 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.

3. EMISE RTUTI A TĚŽKÝCH KOVŮ V MEZINÁRODNÍCH DOHODÁCH A V ČESKÉM PRÁVNÍM ŘÁDU

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 amerických³⁴, 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.

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

³⁴ Kanada ratifikovala Úmluvu 15. 12. 1981 a USA 30. 11. 1981.

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. 2000³⁵) je uveden v následující tabulce.

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 bifenylly (PCB), polychlorované dibenzodioxiny (PCDD) a dibenzofurany (PCDF), styren, tetra-chlorethylen, toluen, trichlorethylen, vinylychlorid
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 spektro-

³⁵ WHO – Regional Office for Europe: Air Quality Guidelines, 2nd Edition, 2000.

metrie 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 znečišťující ovzduší v Evropě (EMEP³⁶), 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:

- 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 EMEP³⁷, 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 nej-

³⁶ Cooperative Programme for Monitoring and Evaluation of Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe.

³⁷ Mezinár. smlouva č. 215/1994 Sb.

lepší dostupné technologie BAT³⁸, 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 IPPC³⁹. 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:

„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.

³⁸ Best Available Technique.

³⁹ Council Directive of 24 September 1996 concerning integrated pollution prevention and control (OJ L 257, 10. 10. 1996, p. 26).

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 Ženevě⁴⁰.

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 CORINAIR⁴¹/EMEP a Evropské agentury pro životní prostředí Evropské unie⁴². V úvodní části příručky je samostatná a obsáhlá kapitola věnovaná problematice verifikace a validace emisních dat⁴³, 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

⁴⁰ UN/ECE, Environment and Human Settlements Division, Palais des Nations, CH-1211 Geneva.

⁴¹ The Core Inventory of Air Emissions in Europe.

⁴² CORINAIR/EMEP: Emission Inventory Guidebook. UN/ECE CLRTAP & European Environment Agency, 1999

⁴³ Procedures for verification of emissions inventories. Emission Inventory Guidebook, Part B.

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.

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 protokolu⁴⁴ 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 zdroj⁴⁵ 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:

⁴⁴ Protokol o těžkých kovech uvádí v příloze I kovy kadmium, olovo a rtuť. Zahrnutí dalších kovů podléhá zvláštní proceduře a schválení stranami Úmluvy.

⁴⁵ 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).

- dva roky po nabytí účinnosti protokolu⁴⁶ 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 pro regulaci elektrických součástí nebo měřicích 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).

⁴⁶ 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).

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 lítí 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
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 koncentráty a nad 30 t/den aglomerátu pro případ mědi, olova nebo zinku nebo jakéhokoliv zpracování rud zlata a rtuti	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 *)
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 zvlášť.

**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
mokré 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
	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 sintrování (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 odlučovače / EO / textilní filtry	> 99	Suché EO> 2.25 \$ / t ***
BOF-kyslíkové	sekundární odprašování: suché EO / textilní filtry	> 97	textilní filtry: 0,26 \$ / t ***

emisní zdroj	opatření omezující emise	účinnost (%) *	náklady **
závod typu: konvertory			
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	> 99	
	textilní filtr	> 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	> 99	
	textilní filtry	> 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 + předodprašení textilní filtr + chemisorpce	> 97 > 99	8 - 12 \$ /t železa 45 \$ /t železa
kuplovna na předehřátý vítr	textilní filtr + předodprašení	> 99	23 \$ /t železa
	dezintegrátor / Venturiho skrubr	> 97	

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 lící žlaby, 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	n.a.	n.a.
	vsádkové tavící procesy, např. rotační konvertor dmýchaný shora, procesy Ausmelt, Isosmelt, QSL a Noranda	Ausmelt: Pb:77, Cd: 97 QSL: Pb:92, Cd:93	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. - údaje nebyly dostupné

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
	vstřikování 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

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 dostavení 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

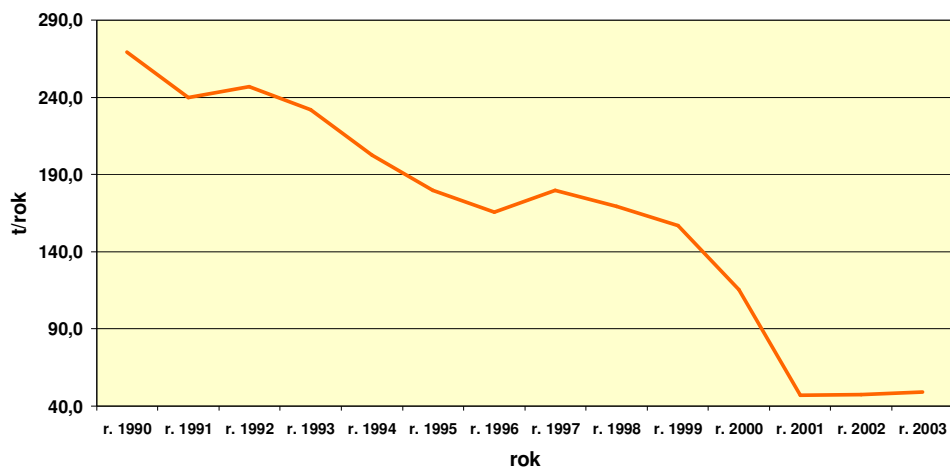
rok	odstavený výkon [MW]	v elektrárnách
1991	320	Pruněřov 1, Tisová 2, Tušimice 1
1992	320	Pruněřov 1, Tisová 2, Tušimice 1
1993	55	Hodonín
1994	310	Počerady, Ledvice
1995	50	Hodonín
1996	110	Tušimice 1
1998	905	Hodonín, Tušimice 1, Tisová, Ledvice, Poříčí, Mělník 2
celkem	2 070	

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

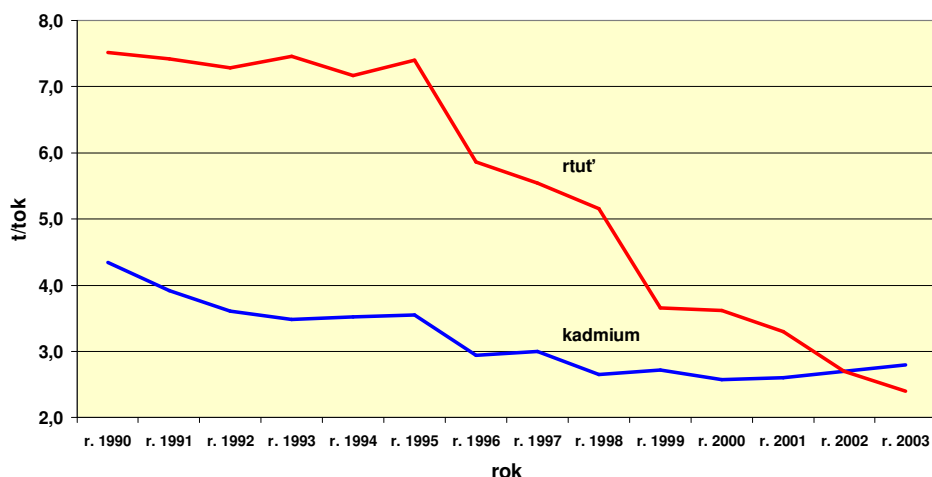
Vývoj emisí kadmia, rtuti a olova v ČR v letech 1990 - 2003

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

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

poř. č.	právní předpis
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 omezení 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 omezení znečištění, o integrovaném registru znečišťování a o změně některých zákonů, a zákon č. 86/2002 Sb. o ochraně ovzduší.
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, vysokozdvížné vozíky a plošiny, zařízení na údržbu silnic, sněžné pluhy 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
<p>dělení dle technického a technologického uspořádání (§4 odst. 4b)</p>	<p>a) zařízení spalovacích technologických procesů, ve kterých se oxidují paliva za účelem využití uvolněného tepla</p>
	<p>b) spalovny odpadů a zařízení pro spoluspalování odpadu:</p>
	<p>spalovny odpadů (zvláště velké nebo velké stacionární zdroje)</p> <p>a) spalovny nebezpečného odpadu</p> <p>b) spalovny komunálního odpadu</p> <p>c) spalovny jiného než nebezpečného a komunálního odpadu</p> <p>spalovny – zvláště velké stacionární zdroje:</p> <p>podle písmena a) s jmenovitou provozní kapacitou množství odstraňovaného odpadu větší než 10 tun za den</p> <p>podle písmena b) s jmenovitou provozní kapacitou množství odstraňovaného odpadu větší než 3 tuny za hodinu</p> <p>podle písmena c) s jmenovitou provozní kapacitou množství odstraňovaného odpadu větší než 50 tun za den</p>
	<p>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)</p>

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	<p>Při hmotn. toku emisí azbestu > 0,5 g/h nesmí být překročena hmotn. konc. 0,1 mg/m³ azbestu v odpad. plynu.</p> <p>Při hmotn. toku emisí azbestu ≤ 0,5 g/h a pokud je zároveň průtok odpad. plynu nižší než 5000 m³/h se uplatní obecný emisní limit pro stanovenou skupinu 2.19.</p> <p>V případě, že ke zjišťování koncentrací azbestu je použito metody počítání vláken, platí přepočtový faktor: 2 000 000 definovaných vláken azbestu v objemu 1 m³ odpovídá hmotn. konc. 0,1 mg/m³.</p>
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.

č. znečišťující látky nebo stanovené skupiny	název znečišťující látky nebo stanovené skupiny	obecný emisní limit a další podmínky jeho uplatnění
2.22	skupina: olovo, antimon, mangan, vanad, cín, měď (výroba skla)	Obecné emisní limity nestanoveny.
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 siřičkové 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 vztažená 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, kapalně 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/m ³)
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	thalium
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 spotřebiteli. 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 spotřebiteli.
- 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 2004⁴⁷.

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

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

3.5.1 Strategie 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.

⁴⁷ 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 nabyl 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 směrniciích. 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 jejich protokolů, byla vytýčena strategie EMEP na období 2000 až 2009⁴⁸, 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,

⁴⁸ Dokument: Strategy for EMEP 2000 – 2009. UN/ECE, CLRTAP, ECE/EB.AIR/73.

- verifikace snížení emisí výše uvedených kovů,
- výpočty přeshraničních toků, deposice 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 deposic 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, jíž 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/EHK⁴⁹, 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 NFR⁵⁰ 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*⁵¹ včetně principů metrologické návaznosti měření, stanovení nejistoty měření,

⁴⁹ UN/ECE: Draft Guidelines for Estimating and Reporting Emission Data. EB.AIR/GE.1/2002/7 (2 July 2002)

⁵⁰ Nomenclature for reporting.

⁵¹ 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 praxe⁵² a správné praxe pro emisní inventury⁵³.

Výpočty přeshraničních toků a deposice 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.

3.5.2 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 nejdříve 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
- Y22 sloučeniny mědi

⁵² Vyhláška MŽP č. 283/2001 Sb. o zásadách správné laboratorní praxe.

⁵³ 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).

- 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 akumulátorech⁵⁴, což souvisí s přílohou č. VI k protokolu o těžkých kovech, a dále v ustanoveních o používání některých nebezpečných látek v elektrických a elektronických zařízeních⁵⁵, 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. Např. ve Švýcarsku bylo spalováno cca 45 % komunálních odpadů, v Nizozemsku 42 %, ve

⁵⁴ Směrnice rady 91/157/EHS o bateriích a akumulátorech obsahujících určité nebezpečné látky.

⁵⁵ Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2002/95/EC o omezení používání některých nebezpečných látek v elektrických a elektronických zařízeních.

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 hospodářství⁵⁶, 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 olověných akumulátorů uvedených na trh,
- zajistit do roku 2012 sběr a materiálové využití 95 % hmotnostních z celkového množství olověných akumulátorů uvedených na trh,
- uplatňovat při sběru, shromažďování a třídění použitých baterií a akumulátorů postupy umožňující zvyšování účinnosti zpětného odběru a jejich využití,

⁵⁶ 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 sládky 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 vytříděných 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.

3.5.3 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 deponitáře 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 sloučeniny⁵⁷. 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 roz-

⁵⁷ www.pic.int/en/Table7.htm.

hodování o dovozu látek podléhajících postupu předchozího souhlasu (*Designated National Authority – DNA*).

3.5.4 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.

3.5.5 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 nerostné 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.

3.5.6 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 uváděna na trh obsahovat olov, 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/EEC⁵⁸, kterou se mění směrnice 76/769/EEC⁵⁹ týkající se omezení uvádění na trh a používání některých nebezpečných látek a přípravků.
9. Šestimocný chrom jako antikorozivní činidlo v chladících systémech z uhlíkové oceli v absorpčních ledničkách.

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

⁵⁸ Úř. věst. L 194, 25.7.1975, s. 39.

⁵⁹ Úč. věst. L 262, 27.9.1976, s. 201.

aby bylo možné co nejdříve stanovit, zda mají být tyto položky odpovídajícím způsobem pozměněny.

3.5.7 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. Vytríděný 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 vytríděného OEEZ ve výši 4 kg na obyvatele a rok. Po vyhodnocení účinnosti tohoto opatření může být rozhodnuto o stanovení limitu vytríděného 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 způsobů 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.

4. NÁVRH REVIZE PROTOKOLU O TĚŽKÝCH KOVECH K ÚMLUVĚ O DÁLKOVÉM ZNEČIŠŤOVÁNÍ OVZDUŠÍ PŘESAHOJÍCÍM HRANICE STÁTŮ

4.1 Příprava revize Protokolu o těžkých kovech

Výkonný orgán Úmluvy o dálkovém znečišťování ovzduší přesahujícím hranice států (CLRTAP) se na svém 21. zasedání ve dnech 15. – 18. prosince 2003⁶⁰ zabýval implementací Úmluvy a podrobně jednotlivými protokoly. K Protokolu o těžkých kovech navrhl připravit přehled k revizi Protokolu⁶¹, 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 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 Země⁶². 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

⁶⁰ Report of the twenty-first session of the Executive Body. ECE/EB.AIR/79, 21 January 2004.

⁶¹ Report of the twenty-first session of the Executive Body, Ardenám, Annex XII. ECE/EB.AIR/79/Add.2, 21 January 2004.

⁶² Poznámka: Reemise rtuti se čítají jak z povrchu pevnin, tak z oceánů.

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 Ženevě⁶³ 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).⁶⁴

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

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.

⁶³ <http://www.unece.org/env/hm/1meeting.html>

⁶⁴ Podle Protokolu mají být chybějící emisní limity doplněny do dvou let po nabytí účinnosti Protokolu, tedy do 29. prosince 2005.

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.⁶⁵

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:

- 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.

⁶⁵ 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.

Jedním ze závažných problémů je pohyb rtuti v životním prostředí. Protokol pokrývá emise rtuti ze stacionárních zdrojů a některé výrobky s obsahem rtuti (závažně 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 2002⁶⁶. 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 vědecké 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 ryb⁶⁷.

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.

⁶⁶ 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.

⁶⁷ 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. katego- rie	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. katego- rie	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. katego- rie	Protokol	emisní limit	návrh revize Protokolu	emisní limit
4			slévárny železa	tuhé látky: 5 mg.m ⁻³

č. katego- rie	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. katego- rie	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
sklářský průmysl				
8	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 střepek: Pb: 0,8 mg.m ⁻³

č. kategorie	Protokol	emisní limit	návrh revize Protokolu	emisní limit
průmysl výroby chloru a alkálií				
9	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
spalování komunálních, nemocničních a nebezpečných odpadů (11 % O₂)				
10 a 11	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.

5. ZÁVĚR

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 znečištění 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 zvlášť jsou podpůrnými 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.