

Rtuť a životní prostředí

Ing. Milena Vágnerová

Výzkumný ústav pro hnědé uhlí a.s., Most, vagnerova@vuuh.cz

Přijato: 10. 10. 2011, recenzováno: 28. 11. a 14. 12. 2011

Abstrakt

Rtuť se dostává do popředí světového, evropského a národního zájmu především vzhledem k její vysoké toxicitě. Pro svou schopnost poškozovat buněčnou strukturu bílkovin představuje nebezpečí pro organismy živočichů i rostlin. Oproti ostatním těžkým kovům, které jsou sledovány v emisích, má rtuť řadu odlišných fyzikálních a fyzikálně chemických vlastností. Rtuť patří mezi sledované těžké kovy také vzhledem ke skutečnosti, že její emise do ovzduší jsou předmětem dálkového přenosu. V tomto ohledu se chová výjimečně, neboť je schopna transportu na velké vzdálenosti bez chemických změn. Proto byla zařazena mezi prvky sledované Protokolem o těžkých kovech k Úmluvě o dálkovém znečišťování ovzduší přesahujícím hranice států, která je jedním z pilířů ochrany ovzduší v zemích evropského regionu. Shromáždění komplexních relevantních informací o rtuti bylo cílem 1. části výzkumného projektu, který byl zpracován ve Výzkumném ústavu pro hnědé uhlí a.s. Některé z těchto informací přináší následující článek.

Mercury and the environment

Because of the high toxicity, mercury is getting to the centre of attention on the national, European, as well as worldwide level. Mercury can harm any living cell and this is why it is toxic for animals as well as plants. Mercury differs from other heavy metals in several physical and chemical properties. Atmospheric mercury emissions are monitored and may be linked to the long-range transport of pollution. From this point of view, mercury is very special as it can travel long distances in the atmosphere without any chemical changes. This was the reason why mercury was included in the Protocol on Heavy Metals of the Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution, which is one of key stones of the European air protection. Gathering all relevant data on mercury was the main objective of the first part of the research project conducted by the Výzkumný Ústav pro Hnědé Uhlí Company. Some of the results are presented in the paper.

Das Quecksilber und die Umwelt

Das Quecksilber kommt in den Vordergrund des weltweiten, Europaweiten sowie nationalen Interesses vor allem dank dessen hohen Toxizität. Dank seiner Fähigkeit die Zellenstruktur des Eiweißstoffes zu beschädigen, stellt die Gefahr für Organismen der Lebewesen sowie der Pflanzen dar. Im Vergleich mit anderen Schwermetallen, die in Emissionen verfolgt werden, besitzt das Quecksilber eine Reihe von abweichenden physikalischen und physikalisch chemischen Eigenschaften. Das Quecksilber gehört zu den verfolgten Schwermetallen auch in Hinsicht auf die Tatsache, dass seine Emissionen in die Luft ein Gegenstand der Fernübertragung sind. Es verhält sich in dieser Hinsicht ausnahmsweise, weil es auf große Entfernungen ohne chemische Änderungen transportfähig ist. Deshalb war es zu den Elementen eingegliedert, die durch das Protokoll über Schwermetalle zu dem Übereinkommen über weiträumige grenzüberschreitende Luftverunreinigung verfolgt werden, das ein der Pfeiler des Luftschutzes in Ländern der europäischen Region ist. Das Sammeln von komplexen relevanten Informationen über das Quecksilber war das Ziel des 1. Teiles eines Forschungsprojektes, das im Braunkohlenforschungsinstitut AG erarbeitet wurde. Einige von diesen Informationen bringt der folgende Artikel.

Klíčová slova: těžké kovy, rtuť, formy rtuti, redistribuce rtuti, emise, životní prostředí.

Keywords: heavy metals, mercury, mercury forms, redistribution of mercury, emission, environment.

1 Úvod

Rtuť je vysoce toxická. Pro svou schopnost ničení či poškození struktury bílkovin v buňkách představuje nebezpečí jak pro organismy živočichů, tak i rostlin. Toxicita je závislá na způsobu, jakým se rtuť do organismu dostává (požitím, inhalací nebo difusí pokožkou) a na formě, ve které je organismem přijata. Nejnebezpečnější pro lidský organismus jsou organické sloučeniny rtuti (především dimethylrtuť), které se velmi dobře akumuluji v organech a následně se přenášejí potravním řetězcem. 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. Na rozdíl od většiny těžkých kovů, emise rtuti do atmosféry z přírodních zdrojů převyšují emise z antropogenních zdrojů zhruba dvojnásobně; odhady

celkové emise rtuti činí 7 527 Mg/rok, z toho přírodní emise ve výši 5 207 Mg/rok a emise z antropogenních zdrojů 2 320 Mg/rok [1]. Naproti tomu ekologické riziko rtuti vyplývá hlavně z antropogenní činnosti.

Rtuť patří mezi sledované těžké kovy také proto, že její emise do ovzduší jsou předmětem dálkového přenosu. V tomto ohledu se chová výjimečně, neboť je schopna transportu na velké vzdálenosti bez chemických změn. Proto byla zařazena mezi kovy sledované Protokolem o těžkých kovech (1998) k Úmluvě o dálkovém znečišťování ovzduší přesahujícím hranice států, (*Convention on Longrange Transboundary Air Pollution, CLRTAP; 1979*), která je jedním z pilířů ochrany ovzduší v zemích evropského regionu.

2 Chování rtuti

2.1 Výskyt a formy rtuti

Rtuť a její minerály jsou přirozenou součástí zemské kůry. V zemské kůře je ale rtuť velmi vzácná (0,0085–0,067 mg/kg). Jejím nejvýznamnějším minerálem je sulfid rtuťnatý (HgS), rumělka neboli cinabarit, který se v podmínkách zvětrávání prakticky nerozkládá. Drobné příměsi rtuti jsou i v sulfidech ostatních kovů, zejména ve sfaleritu (ZnS). Organické materiály rostlinného i živočišného původu obsahují malé množství rtuti.

Rtuť je jedním z cca 80 prvků periodické soustavy náležejících mezi kovy, z nichž je přibližně 30 označováno jako kovy těžké. Těžké kovy jsou chemické prvky, mezi které patří zejména přechodné kovy, některé polokovy, lanthanoidy a aktinoidy. Existuje mnoho různých definic, některé vyčleňují těžké kovy podle hustoty, jiné podle protonového čísla nebo atomové hmotnosti či podle toxicity. Pod názvem těžké kovy dnes rozumíme kovy nebo metaloidy (tj. nekovový prvek, který má některé vlastnosti kovů - např. arzen, křemík), které jsou stabilní a mají měrnou hmotnost větší než 4,5 g/cm³. Tuto definici, spíše pro její jednoduchost a pragmatičnost, než z pohledu chemie, převzaly i legislativní předpisy nebo mezinárodní dohody.

Zdroje rtuti lze rozdělit na přírodní a antropogenní. Přírodní zdroje zahrnují vulkanickou, geotermální činnost, uvolňování a re-emitování rtuti z půd a vod (již dříve uložená rtuť a její sloučeniny převážně antropogenního původu), ložiska různých sulfidů rtuti (např. rumělka) a vzácné ložiska kovové rtuti. Antropogenní zdroje představují různé průmyslové využití buď samotné rtuti nebo jejích sloučenin: spalování fosilních paliv, procesy získávání zlata, automobilová doprava, průmyslová výroba chlóru a hydroxidu sodného, metalurgie, výroba cementu a spalování odpadu atd. Z toho asi 80 % antropogenních emisí rtuti je uvolňováno přímo do atmosféry ve formě kovové rtuti. Zhruba 15 % celkových emisí rtuti se dostává do

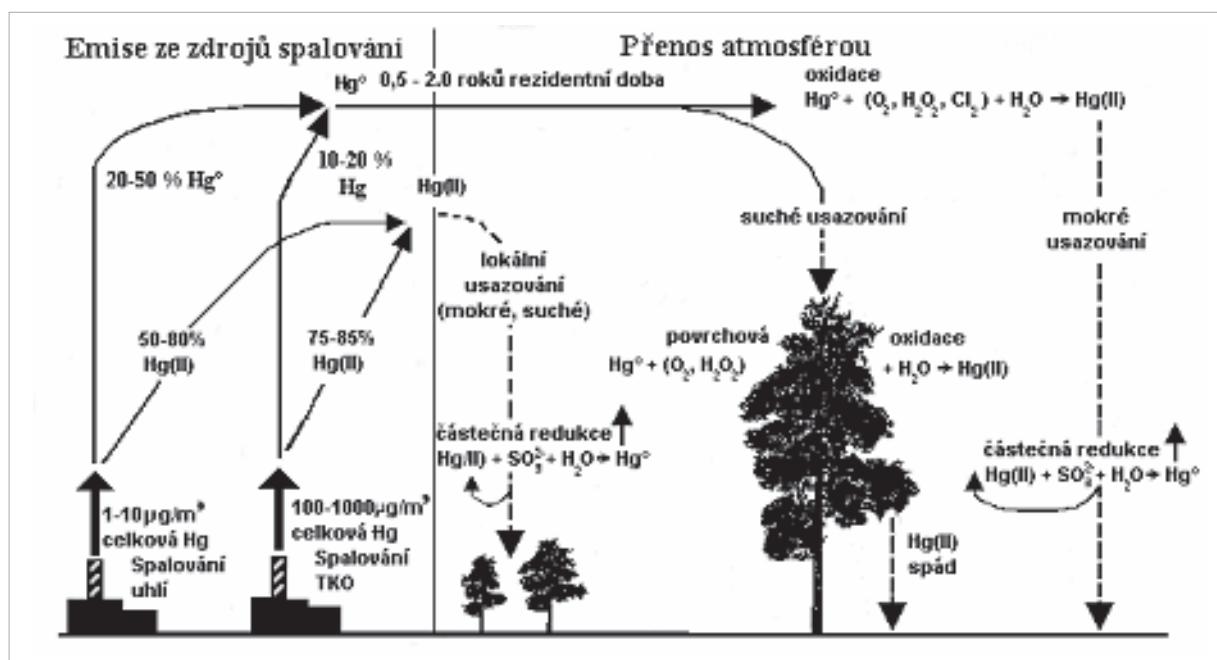
půdy z hnojiv, fungicidů, komunálního odpadu a atmosférickou depozicí. Zbývajících 5 % je uvolňováno do vody prostřednictvím průmyslových odpadních vod [2].

Transport látek v atmosféře lze rozdělit do tří kategorií:

- lokální transport – do 50 km; jedná se o okamžitou dispozici 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, jak již bylo uvedeno, se v tomto ohledu chová výjimečně, neboť je schopna transportu na velké vzdálenosti bez chemických změn.

Výsledky pokusů systematicky kvantifikovat přírodní emise těžkých kovů se objevují v literatuře od konce sedmdesátých let [3,4,5], ovšem jen na úrovni odhadů a pro užší výběr kovů. Odhadované objemy emisí se značně liší. Literární odkazy jsou z doby, kdy se přírodní a antropogenní emise těžkých kovů posuzovaly 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. Ani v současné době není shody v postupech vhodných pro odhad přírodních emisí kovů. Relace mezi přírodními a antropogenními emisemi těžkých kovů jsou v kvantitativních poměrech vyjadřovány různě, vesměs se ale spektrum kovů zužuje na následující kovy: Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, V, Zn.



Obr. 1: Geochemický cyklus rtuti atmosférou (Carpi, 1997) [6].

Formy rtuti vyskytující se v životním prostředí jsou ve značné míře páry rtuti Hg^0 , které se v ovzduší mohou za přítomnosti ozonu oxidovat na kationy Hg_2^{2+} a Hg^{2+} . Tento proces může trvat několik týdnů a měsíců a může tak docházet vlivem klimatických podmínek k dálkovým přenosům emisí plynné rtuti. Dále se může v okolním prostředí rtuť vyskytovat asociovaná na pevné částice jako tzv. částicová $\text{Hg}(\text{p})$.

Rtuť, která se dostane do ovzduší a je převedena oxidačními procesy na formu rtuti Hg^{2+} , Hg_2^{2+} atd., je mokřými a suchými depozicemi dopravena do vod a půd, kde vlivem anaerobních procesů za účasti bakterií vznikají různé organické reaktivní formy rtuti jako např. kationt methylrtuti, dimethylrtuť, různé organické sloučeniny typu RHgX .

Na obrázku č. 1 je schematicky znázorněn cyklus rtuti v životním prostředí.

2.2 Vstup rtuti do životního prostředí

O bližší specifikaci různých forem rtuti v ovzduší existuje málo údajů. Obecně se předpokládá, že převládají páry kovové rtuti. Frakce sloučenin rozpustných ve vodě obvykle představuje 5–10 % celkové plynné formy rtuti. Celkové množství rtuti, které je dle předpokladu z větší části tvořeno parami kovové rtuti, setrvává v atmosféře 0,4 až 3 roky, a proto je rozšířena po celém světě [7].

Rtuť ve formě sloučenin rozpustných ve vodě v ovzduší setrvává jen několik týdnů. Tento podíl rozpustný ve vodě a rtuť ve formě částic, které rovněž setrvávají v atmosféře jen krátce, mohou být důležité v procesech transportu a depozice, i když představují pouze malou část celkové rtuti v ovzduší. Je také možné, že v ovzduší může docházet ke konverzi nerozpustných forem rtuti na formy ve vodě rozpustné. Jen asi 2 % rtuti jsou deponována převážně suchou depozicí v těsné blízkosti emisních zdrojů. Snadné vypařování a transport par elementární rtuti vede k vysokým koncentracím rtuti v ovzduší za slunečných letních dní.

Rtuť vstupuje spolu s ostatními těžkými kovy do ovzduší (podle kategorizace EMEP/CORINAIR [8]) několika hlavními cestami, u nichž jako zdroje těžkých kovů je možné rozlišit:

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

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

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 [9]:

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

Jedním z významných zdrojů emitované rtuti jsou fosilní paliva. Mezi hlavní aktuální emisní zdroje rtuti v České republice patří průmyslová topeniště spalující hnědé uhlí, spalovny komunálního odpadu, krematoria, pece cementáren, chemická výroba, výroba rtuťových zařízení a přístrojů, ale také např. i zubní ordinace. 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, zvláště mokřými technologiemi).

Při spalování odpadu je určující obsah chloru, s jehož vzrůstem (např. vlivem přítomného PVC) se výrazně zvyšují emise těžkých kovů. Spalování topných olejů se vyznačuje emisemi submikronových částic s obsahem zejména niklu a vanadu, zatímco ostatní kovy jsou v 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.

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.

Rtuť je již od počátku padesátých let zařazována mezi nejnebezpečnější polutanty. Její míra toxických účinků na organismy je předřazována ostatním kovům, např. v pořadí [10]:

$Hg \gg Cr \approx V > Tl > Mo \gg Cu > Co > Cd > Ni \gg Pb \gg Zn$.

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.

Pro výpočet emisních faktorů těžkých kovů při spalování uhlí uvádí příručka EMEP/CORINAIR *Emission Inventory Guide-book* [8] 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 následující vztah:

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

EF_{RHM} specifický emisní faktor pro kov [g/t uhlí]

C_{HMcoal} obsah kovu v uhlí [mg/kg]

f_a frakce popela 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 č. 1.

Tab. 1: Hodnoty koeficientu f_g pro arsen, rtuť a selen.

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, souvisejícím zejména s tvorbou kondenzačních jader, koagulací, kondenzací a frakcionací tuhých částic. 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.

2.3 Vstup rtuti do půdy a vody

Forma výskytu kovů ve složkách životního prostředí závisí na řadě fyzikálně chemických faktorů. Ve vodním prostředí je to zejména:

- iontová síla (ovlivnění iontových forem),
- teplota,
- hodnota pH (ovlivnění rozpustnosti),
- redox potenciál,
- koncentrace a povaha anorganických ligandů,
- koncentrace a povaha organických chelatačních látek (např. přírodní organické kyseliny, huminové látky, peptidy, polyaminokyseliny aj.),
- koncentrace a povaha suspendovaných sedimentů s povrchovými místy pro vazbu kovů,
- možnost výměnné reakce ligandů,
- možnost fotoinduktivních reakcí.

Osud kovů ve vodním prostředí významně ovlivňuje interakce na rozhraní voda/sediment. Kovy se snadno sorbují na sedimentované částice a zůstávají tak u dna toků, a především nádrží. V půdách se kovy a jejich sloučeniny účastní různých procesů, přičemž rozdílné jsou pochody v hlubších vrstvách půd a na jejich povrchu, kde působí vlivy atmosféry slunečního záření. Jde zejména o následující procesy:

- v hlubších vrstvách půd
 - výluh do půdního roztoku a transport do spodních vod,
 - transport do kořenových systémů rostlin,
 - adsorpce a srážení,
 - chemický a mikrobiologický rozklad sloučenin.
- na povrchu půd
 - uvolnění erozními procesy (působení vody a větru),
 - přechod do plynné formy,
 - fotochemická reakce.

Důležitým procesem je transport kovů do rostlin. Z půd se tak děje kořenovým systémem a různé druhy rostlin mají i různou míru tolerance vůči kovům.

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. [9]

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 bentos), 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.

Sloučeniny rtuti se mohou kumulovat a transformovat v řadě vodních organismů, takže z anorganické rtuti vznikají zejména sloučeniny organické rtuti. K methylaci dochází ve

vrchní sedimentační vrstvě dna moří, řek a jezer. Vytvořená methylrtuť je rychle využívána živými organismy ve vodním prostředí, měněna na plynnou dimethylrtuť a uvolňována do atmosféry. Dimethylrtuť může být v atmosféře rozložena kyselými srážkami na sloučeniny methylrtuti, které se vracejí zpět do vodního prostředí. Methylrtuť může být rovněž demethylována, čímž je celý cyklus dokončen.

Methylrtuť tvořená v sedimentu dna oceánů a sladkých vod se potravním řetězcem dostává až do organismu dravých ryb (koncový článek potravního řetězce: fytoplankton, zooplankton, nedravé ryby, dravé ryby); z vodního prostředí se methylrtuť dostává do suchozemských organismů, které se živí vodními organismy.

Ryby jsou významným indikátorem znečištění vod rtutí. Stanovení rtuti v rybí svalovině začalo být aktuální zejména v šedesátých a sedmdesátých letech minulého století, 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. 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 g Hg/l,
- fytoplankton a zooplankton: 0,13 mg Hg/kg,
- sledovité ryby: 0,28 mg Hg/kg.

2.4 Stav poznání o chování rtuti v atmosféře a biosféře

Chování rtuti v atmosféře i v biosféře je předmětem usilovného vědeckého zkoumání. Nejnovější studie ukazují, že rtuť se v atmosféře chová mnohem dynamičtěji, než se původně předpokládalo (dynamické přechody mezi Hg^0 a Hg^{2+}). Další nejasnosti jsou i kolem samotného cyklu rtuti v přírodě. Vstup do prostředí, toky a distribuce rtuti v prostředí jsou jedním z předmětů výzkumu; zkoumají se i problémy distribuce rtuti v půdách, lesních ekosystémech a v prostředích silně znečištěných rtutí v důsledku lidské činnosti. Dalším předmětem výzkumu je mobilita rtuti v prostředí a chemické sloučeniny (specie či formy), v nichž se rtuť vyskytuje v životním prostředí.

2.5 Průměrné hodnoty obsahu rtuti v životním prostředí

Obsah rtuti v atmosféře kolísá od několika ng/m^3 v nekontaminovaných oblastech do 50 ng/m^3 v městských oblastech. Úroveň pozadí koncentrací rtuti v troposféře na severní polokouli se odhaduje na 2 ng/m^3 . Ve vyšších vrstvách troposféry jsou tyto koncentrace jen o málo nižší, ale dosud bylo publikováno jen málo výsledků měření. V oblastech Evropy vzdálených od průmyslových činností, např. ve venkovských oblastech jižního Švédska a jižní Itálie, jsou zjišťovány střední koncentrace celkové rtuti v ovzduší obvykle v rozmezí $2\text{--}3 \text{ ng/m}^3$ v létě a $3\text{--}4 \text{ ng/m}^3$ v zimě. Střední koncentrace rtuti v městském ovzduší jsou obvykle vyšší; např. v Mohuči (Německo) a v městské oblasti Itálie byla naměřena hodnota 10 ng/m^3 . Jednotlivá měření mohou nabývat širokého rozsahu hodnot. Ve stejné oblasti Itálie byly zjištěny hodnoty v rozsahu $2\text{--}31 \text{ ng/m}^3$.

Místa nejvyšší koncentrace rtuti v ovzduší leží v blízkosti významných průmyslových zdrojů emisí nebo nad oblastmi,

kde byly intenzivně aplikovány fungicidy obsahující rtuť. Fujimura [11] popsal koncentrace dosahující $1\,000 \text{ ng/m}^3$ v blízkosti rýžových polí, kde byly použity fungicidy obsahující sloučeniny rtuti, a hodnoty dosahující $1\,800 \text{ ng/m}^3$ v blízkosti silně zatížené dálnice v Japonsku. V okolí dolů na rudy obsahující rtuť a závodů rafinace rtuti mohou koncentrace rtuti v ovzduší dosahovat hodnot $600\text{--}1\,500 \text{ ng/m}^3$ [12].

Přírodní pozadové koncentrace rtuti nejsou konstantní ani nad oceány. Výkyvy teploty v rovníkových oblastech způsobují různou míru evaporace a následně depozice nad plochami ve vyšších zeměpisných šířkách [13].

V mořské vodě je koncentrace rtuti téměř na hranici měřitelnosti 30 ng Hg/l . Koncentrace rtuti v povrchových vrstvách mořské vody je různá, např. v severovýchodních oblastech Atlantického oceánu činí $0,8 \text{ ng/l}$, v severozápadních oblastech Tichého oceánu činí $0,4 \text{ ng/l}$ [13]. To je možné přičíst dálkovému přenosu antropogenních emisí na severní polokouli.

Podzemní voda obsahuje $10\text{--}50 \text{ ng Hg/l}$, povrchová voda nekontaminovaných oblastí do 200 ng Hg/l , říční voda průmyslových oblastí kolem $1 \text{ } \mu\text{g Hg/l}$.

2.5.1 Hodnoty depozice rtuti v České republice

V rámci studie „Životní podmínky a jejich vliv na zdraví obyvatel Jihomoravského kraje“ [14] z roku 2006 byla převzata mapa Bioindikovaná aktuální depozice Hg v ČR [15]. V této studii je mimo jiné uvedeno:

a) koncentrace Hg v ovzduší se pohybují mezi $1\text{--}100 \text{ ng.m}^{-3}$, ale v okolí antropogenních zdrojů Hg i $10\text{--}20 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$.

b) depozice rtuti se udává mezi $20\text{--}100 \text{ } \mu\text{g.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$, z čehož více než 50 % tvoří suchá depozice.

c) zjištěné obsahy Hg v mechu v roce 2000 (viz obrázek č. 2) dosahovaly rozpětí $0,020\text{--}0,105 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$ s průměrem kolem $0,052 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$. Uvedené hodnoty indikují rozmezí průměrného ročního spadu Hg $4\text{--}18 \text{ } \mu\text{g.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$ (průměr cca $7 \text{ } \mu\text{g.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$).

d) nejvyšší obsahy Hg byly zjištěny, tak jako u beryllia (Be), v mechu v severočeské hnědouhelné oblasti, na jižní Moravě a v západní části středních Čech. V uvedených oblastech byly bioindikovány úrovně spadu Hg v rozmezí $9\text{--}18 \text{ } \mu\text{g.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$.

Bioindikovaná aktuální depozice Hg v České republice je zobrazena na obrázku č. 2.

Příčiny vysokých spadů rtuti v uvedených oblastech lze spatřovat v koncentracích domácích a průmyslových topenišť ve velkých městech, které však postihují pouze bližší okolí velkých sídel. Ve volné krajině je hlavní příčinou zvýšené depozice rtuti geogenní spád. Rtuť vázaná na humusovou složku půd a jílovité minerály je roznášena do okolí větrnou erozí.

V případě identifikované kontaminace prostředí se jeví jako významné i imise z průmyslových a jiných antropogenních zdrojů. Studie uvádí, že jediná cesta snižování imisí těchto toxikologicky významných polutantů je přijetí nejlepší technologie (systém BAT).

2.5.2 Biomonitoring rtuti

Obsah kovů v rostlinách je součástí biomonitoringu, který je rozvíjen od sedmdesátých let minulého století, kdy se staly dostupné vhodné analytické metody pro tyto účely. Biomonitoring tak poskytuje cenné údaje pro hodnocení kvality ovzduší.

Programy monitorování obsahu prvků v mechu na území České republiky využívají dlouhodobě zavedené a standardizované postupy ověřené v minulosti v rámci velkoplošných monitorovacích studií prováděných na území skandinávských zemí. Podstata programu „Těžké kovy v mechu“ spočívá na zvláštnosti mechu, že nemohou přijímat vodu a živiny z půdních povrchů z důvodu absence pravých kořenů, takže látky vstupují do suchozemských mechu celým povrchem nadzemních orgánů a obsah většiny prvků těsně koreluje se zjišťovanou úrovní atmosférické depozice těchto látek v místě růstu mechu.

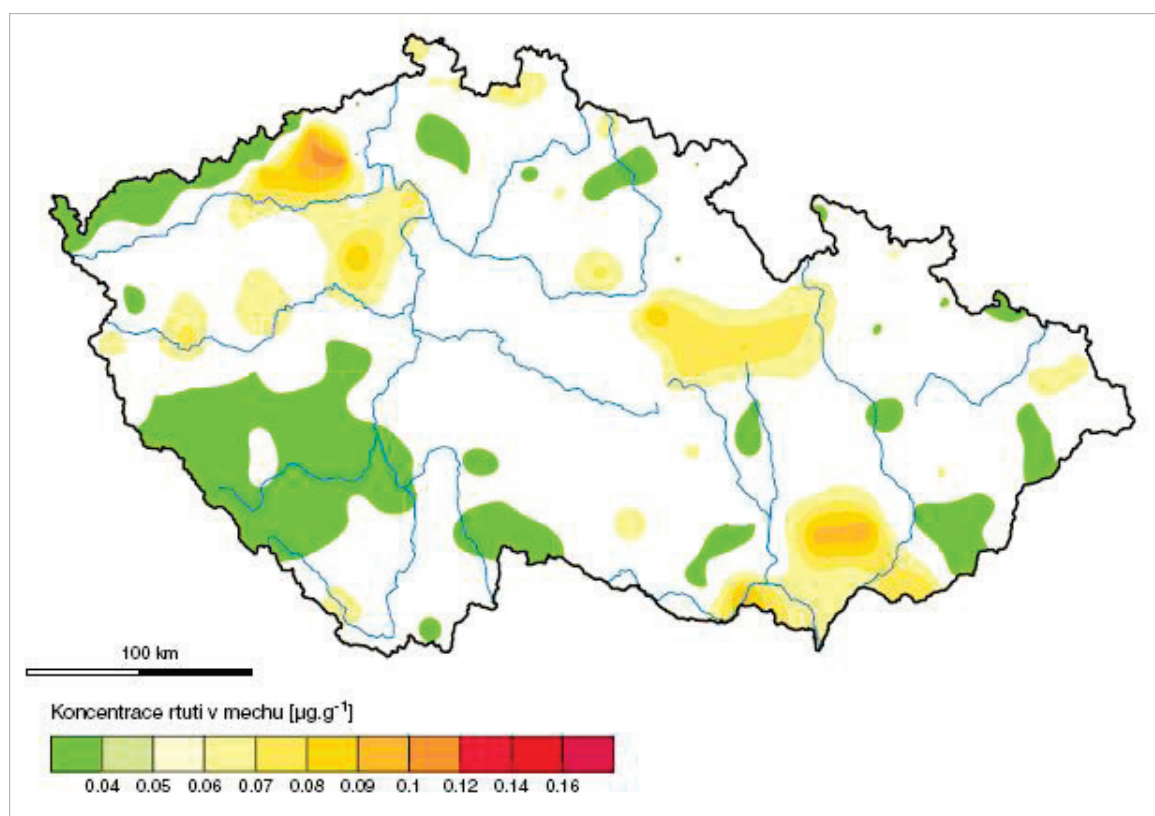
V České republice byla od roku 1990 v pětiletých intervalech monitorována aktuální úroveň atmosférického spadu cca 35 prvků celkem na 250–280 monitorovaných lesních plochách. Koncentrace celkové rtuti v mechu se v biomonitorovacích programech (1990–2011) stanovuje jako povinně sledovaný prvek. Dle výsledků biomonitorovacího průzkumu 2005/2006 prováděného v rámci mezinárodního programu OSN EHK ICP-Vegetace, který je shrnut ve zprávě Výzkumného ústavu Silva Taroucy pro krajinu a okrasné zahradnictví, v.v.i. z roku 2008 s názvem „Obsah 37 prvků v mechu a časové a prostorové změny jeho hodnot v České republice během posledních 15 let“ [15], bylo zjištěno následující:

- aktuální rozložení obsahu rtuti v mechu:
- obsahy rtuti se pohybují od hodnoty 0,022–0,148 $\mu\text{g/g}$,

- středně zvýšený obsah rtuti byl zjištěn u vzorků mechu od Litvínova, Mostu, Neratovic a Frýdlantu. Příčinou hromadění rtuti v mechu na uvedených lokalitách je průmyslové spalování hnědého uhlí v severočeské hnědouhelné pánvi, produkce chloru elektrolýzou solanky rtuťovými elektrodami (Spolana, Neratovice) a provozem elektrárny v Polsku (Turów),
- zóna zvýšeného obsahu rtuti v mechu lemuje výše uvedená ohniska a slévá se v rozlehlejší zónu zahrnující části krajů ústeckého, libereckého a středočeského,
- na několika jednotlivých plochách zvýšení obsahu rtuti v mechu vyvolala pravděpodobně náhodná kontaminace mechu humusem, lokální spalování uhlí nebo komunálního odpadu (Sokolov, Kroměříž, Karviná) nebo dosah zahraničních průmyslových zdrojů rtuti (Katovice, Myjava),
- přesto na cca 85 % území České republiky mech obsahoval malá množství rtuti do 0,06 $\mu\text{g/g}$.

Ve zprávě jsou hodnoceny také dlouhodobé trendy sledovaných prvků v období let 1991–2005, a to následovně:

- 1991–1995
- významný pokles všech sledovaných prvků v návaznosti na limity výroby a zpracování oceli, rušení oceláren, železáren a strojírenských podniků,
- velký pokles obsahu arsenu a síry v důsledku prudkého poklesu, množství průmyslově spalovaného hnědého uhlí s vysokým obsahem arzenopyritu,
- značné poklesy teritoriální pozadové úrovně spadu sloučenin síry a těžkých kovů.



Obr. 2: Bioindikovaná míra aktuální depozice Hg v ČR na základě obsahu Hg v mechu [14] a [15].

- 1995-2000
 - významný pokles Al, As, Cd, Co, Hg, Ni, Pb, V a Zn v mechu o 9–55 %,
 - zvláště prudký pokles As, Pb, V, Hg a S o 23-55 % odpovídal pokračujícímu poklesu průmyslové výroby, poklesu množství průmyslově spalovaného uhlí, odsíření uhelných elektráren (1994–1998) a snižování aditiv Pb do olovnatých benzinů,
 - největší poklesy byly zjištěny např. v kraji ústeckém (Most, Chomutov, Ústí nad Labem, Děčín), plzeňském (Rokycany), středočeském (Slaný, Příbram a Kladno), libereckém (Liberec) atd.,
 - výrazný pokles prvků v mechu byl v roce 2000 zaregistrován v oblasti tzv. černého trojúhelníku I (severočeská hnědouhelná pánev), zatímco zmenšení a zeslabení ohniska v oblasti Černého trojúhelníku II (Ostravsko-Karvinsko) nebylo zdaleka tak intenzivní.
- 2000-2005
 - pokračující pokles obsahu prvků v mechu,
 - u povinně sledovaných prvků došlo k poklesu obsahu u Cr, Cu, Ni, Pb a Zn v mechu o 5–35 %. Důvodem je redukce produkce těžkého průmyslu, změna výrobních programů, zavádění nových technologií šetrných k životnímu prostředí a přísnější legislativa v ochraně ovzduší. Dříve dominantní vliv průmyslových emisních zdrojů klesl tak, že kolísání množství uvolněných prvků z přírodních zdrojů začíná významně kontrolovat variabilitu obsahu sledovaných prvků v mechu.

Zpráva obsahuje také porovnání se sousedními zeměmi Německem, Polskem, Slovenskem a Rakouskem. Konstatuje, že aktuální obsah povinně sledovaných prvků v České republice je srovnatelný s údaji z Německa a Rakouska. Srovnání obsahu povinně sledovaných prvků v mechu v sousedních zemích a České republice v roce 1995 ukazuje na pokles těchto prvků v mechu (a tedy i rtuti) ve všech zemích střední Evropy.

3 Světová, evropská a národní strategie snížení emisí rtuti

Problematika rtuti s dopadem na životní prostředí a na zdraví člověka není problémem pouze států Evropské unie, ale i problémem celosvětovým. Z globálního charakteru rizik jasně vyplývá, že řešení problému musí přesáhnout hranice jednotlivých zemí. UNEP (*United Nations Environment Programme* – Výbor OSN pro životní prostředí) v roce 2003 tento fakt uznal a zřídil Program pro mezinárodní akci týkající se rtuti. V roce 2007 byla ustanovena otevřená pracovní skupina s cílem navrhnout a prozkoumat mezinárodní opatření týkající se rtuti. V únoru 2009 se v Nairobi zástupci více jak 140 zemí světa na 25. schůzce řídicího výboru UNEP dohodli na tom, že by měla být zahájena příprava nové globální úmluvy o rtuti. V červnu 2010 se ve Stockholmu sešli zástupci vlád 142 zemí světa, aby zahájili rozhovory o nové globální úmluvě. Kromě nich na schůzku přijelo i přes 100 zástupců nevládních organizací a zhruba 20 reprezentantů průmyslu. Dle rozhodnutí řídicího výboru UNEP má být smlouva připravena k podpisu nejpozději do roku 2013. Měla by omezit vstupy rtuti do výrobních procesů, mezinárodní obchod se rtutí, emise rtuti do ovzduší, zajistit její bezpečné uložení a řešit i staré ekologické zátěže

a odpad s obsahem rtuti. Bude to fakticky znamenat konec používání tohoto toxického kovu při výrobě chlórů, ale také v celé řadě zdravotnických přístrojů. Má přispět i k redukci emisí rtuti z uhelných elektráren, spaloven odpadů a dalších zdrojů, a to nejlepšími dostupnými technologiemi a postupy k její redukci.

Rtut' je nadále předmětem jednání expertních skupin na půdě OSN, 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. V rámci připravované revize Protokolu o těžkých kovech by měl být pro kategorii Spalování fosilních paliv stanoven přísnější limit pro tuhé znečišťující látky v závislosti na velikosti zdroje a především specifický emisní limit pro rtut'.

Evropa připravuje další strategie, jak snížit emise rtuti a její vstup do oběhu redukcí nabídky i poptávky, řešit přebytky a společenské zásoby (v používaných výrobcích a uskladněných výrobcích atd.). Návrh strategie zahrnuje mimo jiné možné zpřísnění emisních limitů pro velké zdroje znečištění, zpracování studie o možnostech snížení emisí rtuti ze spalování uhlí v malém rozsahu atd. Dne 06.01.2011 vešla v platnost nová směrnice EU o průmyslových emisích (2010/75/EU). Členské státy by schválenou směrnicí měly implementovat ve lhůtě 24 měsíců ode dne jejího zveřejnění v Úředním věstníku EU. Ve směrnici je stanoven požadavek na měření emisí celkové rtuti u spalovacích zařízení spalujících černé nebo hnědé uhlí nejméně jednou za rok.

4 Závěr

I když Česká republika zaznamenala významný pokles emisí rtuti oproti referenčnímu roku 1990, je důležité se problematikou omezování jejích emisí rtuti do ovzduší zabývat. Vzhledem k tomu, že v České republice je spalováno ročně velké množství uhlí, které jako přírodní surovina obsahuje celou škálu stopových prvků a tedy i rtut' a dále k silícímu mezinárodnímu tlaku na snížení emisí rtuti do životního prostředí, mimo jiné i ze spalovacích procesů uhlí, zpřísňování emisního monitoringu v národním i mezinárodním měřítku, vývoji analytických metod a přístrojů, schopných stanovit velice s vysokou citlivostí a přesností obsah rtuti v emisích, imisích i v palivu, je potřebné shromáždit komplexní relevantní informace o rtuti, jejím výskytu a chování v přírodě, obsahu v uhlí, chování při spalovacích procesech, metodách stanovení v uhlí i emisích a také stávající a připravované související legislativě. Shromáždění těchto informací ve výše uvedených oblastech bylo cílem 1. etapy výzkumného projektu, který byl realizován v roce 2010 ve Výzkumném ústavu pro hnědé uhlí a.s. V článku jsou uvedeny pouze některé z mnoha zajímavých informací, výsledků a skutečností, které byly v rámci rešerše zjištěny.

V České republice bylo zpracováno několik studií a výzkumných prací na téma rtuti, které se zabývaly problematikou emisí rtuti, metodami stanovení rtuti, emisemi rtuti do životního prostředí, zdravotními riziky expozice rtuti a jejích sloučenin a také formami rtuti při spalovacích procesech. Výsledky studií a výzkumných prací byly porovnány v rámci zpracované rešerše s výsledky, které má k dispozici VÚHU a.s. Obecně lze ale

konstatovat, že výsledky, týkající se chování rtuti a především distribuce rtuti při spalovacích procesech uhlí, se různí.

V návaznosti na světové a evropské aktivity v oblasti snižování emisí rtuti do životního prostředí lze očekávat dříve nebo později omezení, týkající se množství emisí rtuti ze stávajících spalovacích procesů uhlí.

Poděkování

Na základě rozhodnutí Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy číslo 42-RVO/2010-31 ze dne 19.02.2010 byla Výzkumnému ústavu pro hnědé uhlí a.s. poskytnuta institucionální podpora pro rok 2010 na dlouhodobý koncepční rozvoj výzkumné organizace na základě zhodnocení jí dosažených výsledků. Institucionální podpora byla využita na zpracování 1. etapy výzkumného projektu pod názvem „Výzkum distribuce vybraných stopových prvků, především rtuti, při spalovacích procesech fosilních paliv v závislosti na typu spalovacího procesu, výkonu zařízení a způsobu čištění spalin“, jehož část výsledků je uvedena v článku.

Literatura

- [1] PIRRONE, N., CINNIRELLA, S., FENG, X., FINKELMAN, R.B., FRIEDLI, H.R., LEANER, J., MASON, R., MUKHERJEE, A.B., STRACHER, G.B., STREETS, D.G., TELMER, K.: *Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources*. [online] c2010 [cit. 2011-09-09]. <<http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/10/4719/2010/acpd-10-4719-2010.pdf>>.
- [2] MŽP, CENIA. *Integrovaný registr znečišťování*. [online] [cit. 2011-09-09]. <<http://www.irz.cz/node/88>>.
- [3] NRIAGU, J.O.: *Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere*. Nature, 279, p. 409–411, 1979.
- [4] PACYNA, J. M.: *Atmospheric trace elements from natural and anthropogenic sources*. Adv. Environ. Sci. Technol., 17, p. 33–52, 1986.
- [5] NRIAGU, J.O., PACYNA, J.M.: *Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils with trace metals*. Nature, 333, p. 134–139, 1988.
- [6] CARPI, A.: *Mercury from combustion sources: A review of the chemical species emitted and their transport in the atmosphere*. Water, Air, Soil Pollut., 98, p. 241–254, 1997.
- [7] LINDQVIST, O.: *Mercury in the Swedish environment*. Water, Air Soil Pollut., 55, p. 33–47, 1991.
- [8] EMEP/CORINAIR. *Atmospheric emission inventory guidebook*. 3. vydání, kap. B111-4, 1999.
- [9] FARA, M.: *Problematika emisí rtuti*. Rešerše pro Technické služby ochrany ovzduší Praha, a.s. Projekt MŽP VaV SM 9/14/04, 2004.
- [10] Mercury in the environment. Swedish Environmental Protection Agency, Information Department, Solna, 1991.
- [11] FUJIMURA, Y.: *Study on the toxicity of mercury* (Hg Series No. 7) II. The present status of Mercury contamination in the environment and foodstuffs. Jap. J. Hyg., 18, p. 402–411, 1964.
- [12] WHO. Mercury. Geneva. World Health Organization, 1976.
- [13] GILL, G.A., FITZGERALD, W.F.: *Mercury in surface waters of the open ocean*. Global Biogeochem. Cycles, 1, p. 199–212, 1987.
- [14] ZÚ. Životní podmínky a jejich vliv na zdraví obyvatel Jihomoravského kraje. Zdrav. ústav se sídlem v Brně, Brno, 207 pp., 2006.
- [15] SUCHAROVÁ, J., SUCHARA, I., HOLÁ, M.: *Contents of 37 elements in moss and their temporal and spatial trends in the Czech Republic during the last 15 years*. Fourth Czech bio-monitoring survey pursued in the framework of the international programme UNECE ICP-Vegetation 2005/2006. VÚKOZ, Průhonice, 96 pp., 2008.