

Obsah těžkých kovů v environmentu ČR

Contents of heavy metals
in environment
of the Czech Republic

Michal Blaha

Bakalářská práce
2005



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Vložit oficiální zadání diplomové/bakalářské práce

Prohlašuji, že jsem na celé bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval.

Ve Zlíně, 13. 06. 2005

.....

Michal Blaha

Abstrakt

Těžké kovy antropogenního i přírodního původu vykazují určitou míru toxicity. Z hlediska životního prostředí a jeho ochrany, lze za nejvíce nebezpečné označit arsen, chróm, kadmium, olovo a rtuť. Těžké kovy se vyskytují v pitné vodě, potravě či ovzduší. Tato bakalářská práce se zabývá obsahem těžkých kovů v ovzduší, tento obsah hodnotí a vysvětluje příčiny zvýšených koncentrací v různých oblastech ČR a zvláště Zlínském kraji.

Heavy metals of anthropogenic as well as natural origin show certain levels of toxicity. From the point of view of the environment and its protection arsenic, chrome, cadmium, lead and mercury can be indicated. Heavy metals are occur in drinking water, food and air. This bachelor thesis focuses on the contents of heavy metals in the air. These contents are evaluated, and the reasons of increased concentrations in various areas of the Czech Republic, especially in the Zlín region, are explained.

OBSAH

ÚVOD	6
1 NEBEZPEČNÉ TĚŽKÉ KOVY	7
1.1 ARSEN	7
1.1.1 Zdroje	7
1.1.2 Cesty expozice	9
1.2 KADMIUM	10
1.2.1 Zdroje	10
1.2.2 Cesty expozice	11
1.3 OLOVO	12
1.3.1 Zdroje	13
1.3.2 Cesty expozice	13
1.4 RTUŤ	15
1.4.1 Zdroje	15
1.4.2 Cesty expozice	16
2 OBSAH TĚŽKÝCH KOVŮ V OVZDUŠÍ ČR	18
2.1 ARSEN V OVZDUŠÍ	19
2.2 KADMIUM V OVZDUŠÍ	20
2.3 OLOVO V OVZDUŠÍ	21
2.4 RTUŤ V OVZDUŠÍ	22
2.5 VÝVOJ EMISÍ TĚŽKÝCH KOVŮ V LETECH 1990-2002	24
2.6 PRŮMĚRNÉ ROČNÍ KONCENTRACE TĚŽKÝCH KOVŮ V ČR	26
2.7 PRŮMĚRNÉ ROČNÍ KONCENTRACE TĚŽKÝCH KOVŮ VE ZLÍNSKÉM KRAJI K 1.1.2002	29
ZÁVĚR	40
SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	41
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	45
SEZNAM OBRÁZKŮ	46
SEZNAM TABULEK	47

ÚVOD

Z hlediska životního prostředí a jeho ochrany lze za nejvíce nebezpečné označit tyto chemické prvky: kadmium, rtuť, olovo, arsen a chrom [1]. Jako rizikové k nim přistupují podle Světové zdravotní organizace (WHO) ještě mangan, nikl, radon a vanad. Radon je plyn, který se rozkládá a jeho dceřinné produkty jsou nebezpečné radioaktivní izotopy skupenství tuhého. Mezi prvky značné toxicity lze zařadit i prvek thalium, který je však v ČR málo sledován nebo není detekován. Jeho koncentrace jsou v Evropě oproti prvkům podobné nebezpečnosti velice nízké. Podle platných zákonů o ochraně ovzduší před znečišťujícími látkami přiřazujeme k uvedeným chemickým prvkům ještě kobalt a měď. Pro určité technologie je nutno sledovat další chemické prvky, z nichž lze uvést: selen, antimon, vanad, cín, vizmut, berylium a ještě řadu dalších.

V běžné environmentální terminologii se pro označení této skupiny chemických prvků vžilo používat termínu těžké kovy - TK.

1 NEBEZPEČNÉ TĚŽKÉ KOVY

Jelikož do skupiny těžkých kovů, viz. výše, řadíme relativně hodně prvku, zaměříme se pouze na ty nejnebezpečnější. Tedy na:

- Arsen
- Kadmium
- Olovo
- Rtuť

1.1 Arsen

Arsen (As) a jeho sloučeniny jsou v přírodě všudypřítomné a vykazují vlastnosti jak kovů, tak nekovů. Nejběžnějšími oxidačními stupni arsenu jsou jeho trojmocné a pětímocné formy [2].

1.1.1 Zdroje

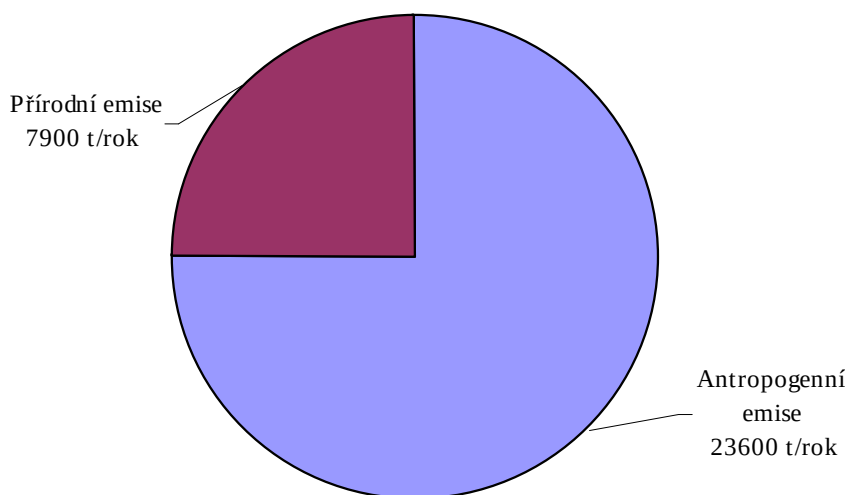
Arsen se v přírodě vyskytuje hlavně ve formě sulfidů doprovázejících sulfidické rudy stříbra, olova, mědi, niklu, antimonu, kobaltu a železa [2]. Stopy arsenu se nacházejí v půdách a v dalších složkách prostředí. Nekontaminovaná půda obvykle obsahuje méně než 40 mg arsenu na 1 g půdy; za průměrnou hodnotu této koncentrace je považována úroveň 7 mg/g [2]. V blízkosti hutí však byly zjištěny koncentrace arsenu v půdě 100 až 2500 mg/g [2]. V zemědělských půdách mohou úrovně arsenu v důsledku aplikací pesticidů, herbicidů a defoliantů dosáhnout 700 mg/g [3]. Půdní mikroorganismy mohou arsen převádět do těkavých organických arsinů, které se mohou z půdy uvolňovat do ovzduší [2].

V řekách a jezerech se koncentrace arsenu značně mění: obvykle je nižší než 10 mg/l, ale někdy dosahuje až 1 mg/l [2]. Koncentrace arsenu v podzemních vodách závisí na obsahu arsenu v horninovém prostředí; neobvykle vysoké úrovně arsenu byly popsány v uhličitanových minerálních vodách na Novém Zélandu, v Rumunsku, SSSR a USA (0,4 až 1,3 mg/l), v artézských studních na Tchaj-wanu (až 1,8 mg/l) a v podzemních vodách v Cordobě v Argentině (až 3,4 mg/l) [2]. V prokysličených vodách se arsen nachází v pětímocné formě, za redukčních podmínek převažuje forma trojmocného arsenu [5].

Arsen je do ovzduší uvolňován z přírodních i antropogenních zdrojů. Hlavním zdrojem emisí arsenu je vulkanická činnost, v menší míře přispívají emise z vegetace a z

prachu zdviženého větrem [2]. Antropogenní emise do ovzduší unikají při tavení kovů, při spalování paliv, zejména nízkokvalitního hnědého uhlí, a při aplikaci pesticidů [4]. Globální přírodní emise byly odhadnuty na 7900 t/rok, zatímco antropogenní emise jsou přibližně třikrát větší: 23,6 kt/rok [6], viz. Obr. 1.

Obr. 1. Odhad globálních emisí Arsenu



Relativně vysoký obsah arsenu v uhlí může způsobit významné emise do ovzduší při spalování. Bílý arsen (oxid arsenitý) vzniká jako vedlejší produkt při pražení sulfidických rud, je zachycován v elektrofiltrech a slouží jako základ pro výrobu prakticky všech sloučenin arsenu [2]. Celosvětová produkce arsenu se zvyšovala až do čtyřicátých let (v r. 1943 byla odhadnuta na 70 kt ročně) [2]. S postupným nahrazováním pesticidů, a zejména insekticidů jinými preparáty výroba arsenu klesala. Celosvětová produkce oxidu arsenitého je okolo 40-70 kt ročně [3]. Největší množství arsenu se stále ještě používá na výrobu různých agrochemikálií (herbicidů a pesticidů), ačkoli v různých zemích se vyráběná množství značně liší v závislosti na velmi rozdílných restriktivních opatřeních pro tyto aplikace [2].

Arsen je aktivní složkou protiplísňových konzervačních prostředků na dřevo (např. Wolmanova sůl, která obsahuje 25 % arsenitanu sodného) [2]. Arsen se rovněž užívá ve farmaceutickém a sklářském průmyslu, dále k výrobě insekticidních přísad do koupelí pro ovce, konzervačních a ochranných lázní pro zpracování kůží a do jedovatých návnad. Chemikálie obsahující arsen jsou využívány při výrobě pigmentů. Kovový arsen se využívá při výrobě slitin. Krystalický arsenid galia se využívá jako kvantový generátor

světla v laserových zařízeních [2]. Kyseliny arsanilová a její deriváty, kyseliny 4-aminofenyl-arsonová a 3-nitro-4-hydroxyfenylarsonová, se v některých zemích přidávají do krmiva pro dobytek a drůbež jako činidla stimulující růst [7].

1.1.2 Cesty expozice

Ovzduší

Sloučeniny arsenu ve formě částic mohou být inhalovány, deponovány v respiračním traktu a absorbovány do krve [2]. Za předpokladu intenzity dýchání $20 \text{ m}^3/\text{den}$, zadržetí a absorpce 30 % přijatého množství dávky lze rychlost příjmu odhadnout [2], viz. Tab. 1.

Tab. 1. Odhad přijatého množství Arsenu do krve

venkovské oblasti (s koncentrací $1\text{-}10 \text{ ng/m}^3$)	0,006 - 0,060 mg/den
městské oblasti (s koncentrací $10\text{-}200 \text{ ng/m}^3$)	0,060 - 1,000 mg/den

Pracovní expozice arsenu se vyskytují hlavně mezi pracovníky průmyslových kovohutí [8], pracovníky elektráren spalujících uhlí a pracovníky aplikujícími či vyrábějícími pesticidy na bázi arsenu [9]. V ovzduší kovohutí byly zjištěny koncentrace arsenu v rozsahu od několika $\mu\text{g/m}^3$ do několika mg/m^3 [5,7]. Pracovníci mohou být rovněž exponováni arsenu v ovzduší při řezání a kácení dřeva ošetřeného konzervačními prostředky s arsenem [5].

Pitná voda

V některých oblastech, kde studniční vody nebo důlní odvodňovací systémy obsahují vysoké koncentrace arsenu, může pití vody významně přispívat k orálnímu příjmu arsenu [2]. Běžné vodní zdroje obsahují obvykle méně než 10 mg/l arsenu. Přinejmenším vysoké podíly pětimocného arsenu mohou být odstraněny flokulační úpravou vody užitím hlinitých nebo železitých solí [3].

Potrava

V potravinách jsou obecně koncentrace arsenu nižší než 1 mg/kg čerstvé hmotnosti [2]. Zvýšené úrovně arsenu ve vepřovém a drůbežím masu mohou být důsledkem použití sloučenin arsenu jako přísady krmiv [2]. Vína z hroznů ošetřovaných postřikem insekticidů nebo fungicidů obsahujících arsen mohou obsahovat znatelná množství arsenu, až 0,5 mg/l v trojmocné anorganické formě [7]. Mnohem vyšší koncentrace arsenu v různé organické formě (např. arsenobetain, tj. AsNCH_2O_2 - betaintrimethylglycin) se nacházejí v mořských živočiších, zejména v mořských rybách (1 až 10 mg/kg); u jistých ryb a korýšů žijících na mořských dnech byly zjištěny i koncentrace arsenu přes 100 mg/kg [2].

Reprezentativní příjem arsenu je asi 40 mg/den z potravy suchozemského původu a asi 80 mg/den z potravy mořského původu [10]. Anorganické i organické sloučeniny arsenu jsou z gastrointestinálního traktu snadno absorbovány.

1.2 Kadmium

Kadmium (Cd) je měkký, stříbřitě bílý kov. Má relativně vysokou tenzi par. V ovzduší jsou páry kadmia rychle oxidovány na oxid kademnatý. Mnoho anorganických sloučenin kadmia je rozpustných ve vodě (např. síran kademnatý, dusičnan kademnatý a chlorid kademnatý), zatímco sulfid kademnatý a oxid kademnatý jsou ve vodě téměř nerozpustné [2].

1.2.1 Zdroje

V přírodě se kadmium vyskytuje společně se zinkem obvykle v poměru 1:100 až 1:1000 [2]. Kadmium se získává jako vedlejší produkt rafinace zinku; v některých zinkových rudách může koncentrace kadmia dosáhnout až 5 % [11].

Protože 95 % primárního kadmia se získává při výrobě zinku, je jeho produkované množství určeno výrobou zinku, a nikoli poptávkou po kadmiu [12]. Před první světovou válkou v závodech produkujících zinek či jiné barevné kovy nebylo kadmium z těchto rud obvykle separováno, takže kontaminace prostředí kadmiem obsaženým v zinku trvá již dlouhou dobu [2]. V tomto století poptávka po kadmiu stále rostla a průměrná světová roční produkce v letech 1960-69 byla 12 kt [11] a v letech 1980-85 15 až 20 kt [13].

Sloučeniny kadmia se používají při galvanickém pokovování kovů, jako pigmenty nebo stabilizátory plastů, v alkalických bateriích a ve sloučeninách s jinými kovy, např. mědí [2].

Nejvíce kadmia emitují ocelářský průmysl, spalování odpadů, vulkanická činnost (Etna) a výroba zinku [2]. Rostoucí obavy vyvolává zejména znečištění ovzduší kadmiiem uvolňovaným ze spalovaných odpadů s tím, jak roste podíl spalování odpadů jako metoda jejich likvidace v evropských zemích [2]. Pokus zakázat aplikace kadmia ve Švédsku byl motivován hlavně snahou snížit emise kadmia z tohoto zdroje [2].

V zemích Evropského společenství existují desítky závodů produkujících zinek [2]. Tyto závody, stejně jako kovohutě produkující jiné kovy, jsou rozmístěny po celé Evropě; příkladem oblastí koncentrovaného průmyslu intenzivně emitujícího kadmium je zejména východní Belgie a Porúří [2].

1.2.2 Cesty expozice

Ovzduší

Předpokládáme-li, že koncentrace kadmia v ovzduší je 50 ng/m^3 , celkový denní objem vdechnutého vzduchu 20 m^3 a že koncentrace v interiérech jsou podobné jako ve vnějším ovzduší (i v průmyslových oblastech), denní příjem kadmia vdechováním nepřesahuje 1 mg [2]. Z celkového množství vdechnutého kadmia se v plicích podle očekávání absorbuje méně než 50% . K celkovému příjmu kadmia může významně přispívat i kouření. V cigaretách se podle země původu tabáku může obsah kadmia pohybovat od $0,5$ do 3 mg Cd na 1 g tabáku [16,17]. Vykouření 20 cigaret denně může tedy vést k vdechnutí 1 až 6 mg Cd denně, protože 10% kadmia obsahuje hlavní proud kouře; z toho 25 až 50% může být absorbováno v plicích, tj. až 3 mg/den [2].

Pitná voda

Koncentrace kadmia v pitné vodě jsou normálně velmi nízké, obvykle leží mezi $0,1$ a $2,0 \text{ mg/l}$ [13]; koncentrace 5 mg/l jsou popisovány zřídka a jen velmi vzácně jsou zaznamenány hodnoty 10 mg/l [2]. Studniční vody v některých oblastech mohou vykazovat zvýšené koncentrace kadmia [18]. Denní expozice kadmia z vody se odhaduje

na základě předpokládané denní spotřeby 2 l od hodnot podstatně menších než 1 mg do hodnot přes 10 mg [2].

Potrava

Denní příjem kadmia potravou byl dobře dokumentován [14,15,19]. V evropských zemích a v Severní Americe je průměrný denní příjem 10 až 30 mg, ale v denním příjmu mohou být velké individuální rozdíly závislé na věku a na složení potravy [2]. Průměrný příjem kadmia v Japonsku je 40 až 50 mg /den, ale v silně kontaminovaných oblastech může být i mnohem vyšší [2]. Normálně dospělí absorbují okolo 5 % požitého kadmia, avšak u žen s vážným nedostatkem železa byl zjištěn vyšší podíl absorbovaného kadmia (až 20 %) [20].

1.3 Olovo

Olovo (Pb) je namodralý nebo stříbřitě šedý měkký kov s teplotou tání 327,5°C a s teplotou varu při atmosférickém tlaku 1740°C. Olovo se vyskytuje ve formě těchto čtyř izotopů uvedených v pořadí podle hojnosti výskytu: 208, 206, 207 a 204. Poměr zastoupení izotopů se v různých minerálech liší. Tato vlastnost byla využita k výzkumu environmentálních a metabolických drah olova pomocí neradioaktivních izotopů. V anorganických sloučeninách je obvyklý oxidační stav olova +2, Pb(II). Kromě dusičnanu, chlorečnanu a v mnohem menší míře chloridu, je většina anorganických solí olova ve vodě málo rozpustná [22].

Organické sloučeniny olova, zejména tetraethylolovo či tetramethylolovo, jsou velmi důležité, protože se ve velkém množství používají (v zemích „třetího světa“), či lépe řečeno používaly jako přísady benzinů. Tetraethylolovo a tetramethylolovo jsou bezbarvé kapaliny; teplota varu tetraethylolova je 110 °C a teplota varu tetramethylolova je 200 °C. Protože jejich těkavost je nižší než těkavost většiny ostatních složek benzinů, vypařování benzinů vede ke koncentraci tetraethylolova a tetramethylolova. Obě tyto sloučeniny se rozkládají při teplotě varu a jejich rozklad je dále vyvoláván působením ultrafialového záření a některých stopových chemikálií v ovzduší, jako jsou např. halogeny, kyseliny a oxidační činidla [22].

1.3.1 Zdroje

Hlavní část emisí olova do ovzduší vzniká spalováním alkylolovnatých přísad benzinů. Podle odhadu přispívá spalování olovnatých benzinů k výskytu olova v ovzduší z 80 až 90 %. Míra kontaminace prostředí olovem z tohoto zdroje se liší v jednotlivých zemích v závislosti na hustotě provozu motorových vozidel a na účinnosti snah snižovat obsah olova v benzinech [22].

V některých oblastech způsobuje problémy se znečišťováním ovzduší těžba a zpracování olovnatých rud. Úroveň kontaminace ovzduší a půd v okolí závisí na emitovaném množství olova, na výšce komína, topografii a dalších místních podmínkách. Hutě na sekundární zpracování olova a provozy rafinace, úpravy a výroby sloučenin olova a výrobků obsahujících olovo rovněž zvyšují emise olova stejně jako spalování odpadů [22].

Protože uhlí stejně jako mnohé minerály, horniny a sedimenty obvykle obsahuje olovo v nízkých koncentracích, i řada dalších průmyslových činností představuje dodatečné zdroje emisí olova do ovzduší (např. výroba železa, oceli i mědi a spalování uhlí) [22].

Vodovodní instalace z olověných trubek ve starých domech mohou být rovněž důležitým zdrojem expozice lidí olovu, zejména v oblastech s měkkou vodou. V některých oblastech mohou být dalším zdrojem expozice starší nátěrové hmoty obsahující olovo.

1.3.2 Cesty expozice

Ovzduší

Ve vnějším ovzduší se olovo vyskytuje hlavně ve frakci jemných částic submikronové velikosti. V respiračním systému je zachyceno 30 až 50 % všech inhalovaných částic. Prakticky všechno takto zachycené olovo je absorbováno do organismu. Částice velikosti 1 až 3 μm jsou rovněž účinně deponovány v plicích. Větší částice jsou deponovány s různou účinností, hlavně v horních cestách dýchacích, a jsou absorbovány jen neúplně. Částice olova, které jsou z plic vyloučeny, mohou být následně spolknuty a do organismu znovu absorbovány v gastrointestinálním traktu [22].

Pitná voda

Koncentrace olova v pitné a podzemní vodě se pohybují od 1 do 60 mg/l [22]. Koncentrace olova v domovních vodovodech je ve většině evropských zemí relativně nízká, tj. pod 20 mg/l [22]. Expozice lidí olovem z pitné vody je proto relativně nízká v porovnání s expozicemi z potravy. V některých místech však koncentrace olova v pitné vodě může významně přispívat k celkovému příjmu olova (to se týká oblastí s měkkou vodou, kde bylo použito olověných vodovodních trubek nebo olověných armatur vodovodních rozvodů) [23].

Potrava

Většina lidí přijímá největší podíl svého denního příjmu olova s potravou. Většina olova proniká do potravin během skladování a zpracování, např. do potravin a alkoholických nápojů balených do plechových konzerv. Přímá kontaminace listů rostlin olovem z ovzduší představuje nejvýznamnější cestu, kterou olovo kontaminuje potravní řetězce. Rozsah této kontaminace závisí na spadu olova v oblastech pěstování rostlin; v oblastech se silně rozvinutým průmyslem bývá tento rozsah větší. Navíc přistupuje zvyšování kontaminace půd olovem z ovzduší, které postupně v průběhu desetiletí až století může zvyšovat příjem olova kořeny rostlin [22].

V různých potravinách mohou koncentrace olova silně kolísat. Průměrný příjem olova z potravin dospělými osobami je v několika studiích uváděn v mezích 100 až 500 mg/den s tím, že v důsledku individuální skladby stravy může být tento rozsah ještě mnohem širší [22].

Novější údaje nasvědčují tomu, že celkový denní příjem může být okolo 100 mg nebo méně [24,25]. Odhady denního příjmu pro malé děti se pohybují okolo poloviny hodnot platných pro dospělé. Nedávné údaje svědčí o tom, že koncentrace olova v potravě se v posledních několika letech snižovala [22].

Další expozice

Expozice jednotlivců mohou být v důsledku daných okolností i životních zvyků vyšší než běžná úroveň environmentální expozice určená kvalitou potravy, pitné vody a ovzduší. Dodatečné expozice lze rozlišit na ty, které jsou způsobeny olovem v ovzduší, a

na ty, které jsou na něm nezávislé. Příčinami dodatečné expozice závislé na olovu v ovzduší jsou vysoké koncentrace olova v prachu a v půdě - zejména v obytných oblastech v blízkosti kovohutí a provozů rafinace olova, v blízkosti míst s intenzivním dopravním provozem - a konzumace ovoce a zeleniny pěstovaných v oblastech, kde je půda silně kontaminována olovem z blízkých emisních zdrojů olova (kovohutě, silniční síť s hustým provozem) [22].

1.4 Rtuť

Rtuť existuje ve třech oxidačních stavech: jako kov Hg^0 v elementárním stavu, za normálních teplot kapalný či jeho páry, Hg^+ (rtuťné sloučeniny) a Hg^{2+} (rtuťnaté sloučeniny). Dvojmocná rtuť tvoří řadu anorganických a organokovových sloučenin. V případě organokovových derivátů je atom rtuti vázán na jeden nebo více atomů uhlíku [22].

1.4.1 Zdroje

Globální koloběh rtuti v přírodě zahrnuje emise Hg^0 ze země a z vodních ploch do ovzduší, přenos Hg^0 v atmosféře v globálním měřítku, možné konverze do neidentifikovaných rozpustných sloučenin a zpětný pohyb do půd a vod depozičními procesy. Předpokládá se, že konečným místem uložení rtuti, pravděpodobně ve formě rudy rumělky, jsou sedimenty oceánu [22].

Anorganická rtuť podléhá methylačním pochodům vlivem působení mikroorganismů, které jsou velmi rozšířené ve sladkých i mořských vodách a pravděpodobně i v půdách. Methylrtuť se snadno akumuluje v rybách a dosahuje nejvyšší koncentrace v tělech velkých dravých ryb na vrcholu potravního řetězce. Touto cestou rtuť přichází také do lidské potravy [22].

Některé mikroorganismy mohou demetylovat methylrtuť (CH_3Hg); jiné mikroorganismy mohou redukovat rtuť dvojmocnou, Hg^{2+} , na rtuť kovovou, Hg^0 [22]. Proto se předpokládá, že mikroorganismy hrají důležitou roli v koloběhu rtuti v prostředí a ovlivňují expozici lidí.

Antropogenní zdroje rtuti jsou početné a rozšířené po celém světě. Rtuť se získává dolováním a pražením rumělky; používá se zejména v závodech průmyslové elektrolýzy

solanky při výrobě chloru a hydroxidu sodného. Rtuť či její sloučeniny se používají v barvářství jako pigmenty či konzervační přísady, v elektrických relé, v bateriích, ve vakuových rtuťových čerpadlech i v řadě měřicích či kontrolních zařízení (teploměry, lékařské přístroje), dále jako katalyzátory různých chemických reakcí, ve rtuťových křemenných a luminiscenčních lampách, při výrobě vysoce výbušných látek využívajících fulminát rtuťný ($C=NOHg$), při výrobě měděných a stříbrných amalgamů, amalgamů zubních plomb a jako složka fungicidních přípravků v zemědělství (zejména pro konzervaci osiva a sadeb) [22].

I mnohé průmyslové činnosti, které nesouvisejí s výrobou či užitím rtuti, přispívají významně emisemi rtuti do životního prostředí; jedná se mj. o spalování fosilních paliv, o pražení různých kovových materiálů, výrobu cementu a likvidaci odpadů [22]. Bylo odhadnuto, že celkové antropogenní emise rtuti do ovzduší, vody a půd za rok 1985 činily přibližně 9300 t a že přírodní emise jsou přibližně 15800 t/r [26]. V Evropě jsou antropogenní emise rtuti za rok 1985 odhadovány na 2630 tun, z čehož do ovzduší je emitováno 765 t. Celkové přírodní emise, odhadnuté na 570 t, přecházejí do ovzduší téměř úplně (527 t). Tyto údaje tedy svědčí o tom, že v Evropě je většina emisí rtuti do ovzduší antropogenního původu [26].

1.4.2 Cesty expozice

Ovzduší

Ovzduší je jediným zdrojem expozice lidí parám kovové rtuti. Za předpokladu, že ve venkovských oblastech je koncentrace par rtuti v ovzduší okolo 2 ng/m^3 a že je absorbováno 80 % vdechovaného množství, je celková dávka přijatá inhalací a absorpcí do krve u dospělých okolo 32 ng; za předpokladu koncentrace par rtuti v městském ovzduší okolo 10 ng/m^3 a 80% absorpce je tato celková denní dávka okolo 160 ng [22].

Pitná voda

Obsah rtuti v pitné vodě je obvykle 5 - 100 ng/l, přitom průměrná koncentrace je okolo 25 ng/l [22]. Formy rtuti v pitné vodě nejsou dosud uspokojivě prostudovány, pravděpodobně převládá dvojmocná rtuť ve formě komplexů a chelátů s ligandy [22].

Potrava

Hlavním zdrojem rtuti je rybí maso a produkty z ryb, hlavně ve formě sloučenin methylrtuti, které tvoří 70 až 90 % celkové kontaminace. Normálně se koncentrace rtuti v požitelných tkáních ryb u různých druhů pohybují v širokém rozmezí od 50 do 1400 ng Hg na 1 g čerstvé hmotnosti. Velké dravé sladkovodní ryby, jako jsou štiky a pstruzi, mají jedny z nejvyšších průměrných koncentrací rtuti v těle [22].

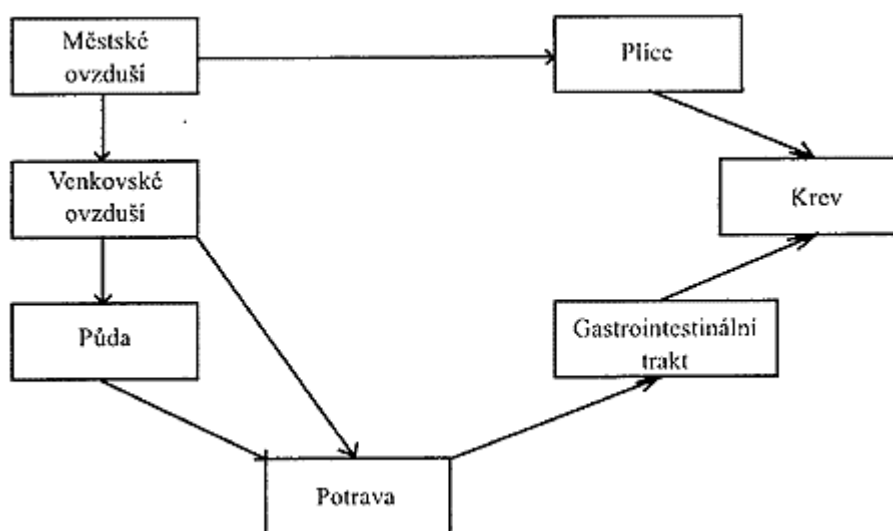
Relativní význam různých cest expozice

Příjem rtuti z pitné vody je okolo 50 ng denně, hlavně ve formě Hg^{2+} ; absorbován je jen malý díl z celkové přijaté dávky. Na základě průměrného příjmu rtuti z ryb a z rybích výrobků za několik měsíců či týdnů, byly provedeny různé odhady denní celkové absorpce methylrtuti v rozsahu 2 až 4,7 μg [27] Hg. Příjem rtuti z potravy byl v USA [28] měřen po řadu let pro různé věkové skupiny. Průměrný denní příjem v období 1973 až 1982 byl v rozmezí 2 až 7 μg u dospělých a až 1 μg u batolat a kojenců. Poslední údaje z USA uvádějí 3 μg pro dospělé, 1 ng pro batolata a méně než 1 μg pro kojence. Tyto údaje podporují závěr, že hlavním zdrojem příjmu rtuti z potravy jsou ryby a rybí výrobky [22]. Celkový týdenní příjem rtuti z potravy byl v SRN odhadnut na méně než 100 mg, což představuje méně než 14 mg/den [29]. Jen obtížně lze odhadnout absorpci anorganické rtuti z potravin, protože koncentrace celkové rtuti v mnoha typech potravin leží v okolí detekční meze a chemické formy rtuti v nich často nebyly identifikovány [22].

2 OBSAH TĚŽKÝCH KOVŮ V OVZDUŠÍ ČR

Kvantitativní vztahy mezi expozicí těžkých kovů z více složek prostředí a koncentrací těžkých kovů v krvi

Jak je znázorněno na Obr. 2., těžké kovy z ovzduší pronikají do organismu jednak přímo plícemi, jednak nepřímo tím, že těžké kovy z ovzduší pronikají do dalších složek prostředí a různými expozičními cestami následně do lidského organismu [22]. Tento fakt je také hlavním důvodem proč byla tato bakalářská práce zaměřena na obsah těžkých kovů v ovzduší.



Obr. 2. Expoziční dráhy TK z ovzduší podílející se na hladinách TK v krvi člověka

V ovzduší nebo v tuhých podílech ovzduší, tj. v prašnosti, je koncentrační zastoupení všech těžkých kovů malé [1]. Také v dalších složkách životního prostředí je jejich obsah nízký.

Těžké kovy se v ovzduší vyskytují v plynné formě pouze výjimečně. Podle fyzikálně-chemických vlastností je to výrazněji možné pouze u prvku rtuti. V závislosti na tezi par kovů se však může např. v půdních plynech nacházet celá řada kovů v plynné formě. Rtuť jako kapalný kov má za normálních podmínek (běžné teploty a tlaku) natolik vysokou tenzi par (nebo také poměrné zastoupení ve směsi se vzduchem), že koncentrace Hg může dosáhnout hygienických limitů jak v pracovním, tak i v komunálním ovzduší [1].

Tenze ostatních TK je z hygienických hledisek zanedbatelná a jejich koncentrace v ovzduší je tvořena sloučeninami TK v tuhé fázi. Prakticky to znamená, že TK jsou silně obohaceny na povrchu částic hlavně ve formě chemických sloučenin. Částice prachu se liší fyzikálně hlavně svojí velikostí. Obecně platí, že čím je částice menší, tím hůře sedimentuje, má tedy delší dobu setrvání v ovzduší a má díky relativně velkému povrchu i schopnost vázat na svůj povrch další škodliviny. Slouží jako místo, kde kondenzují látky těkavé a tyto částice jsou také schopny shlukovat se ve větší celky. Malé částice se chovají podobně jako plyn a jsou dokonale respirabilní – vdechovatelné. V ovzduší se vyskytují částice, které mají velikost od zlomku mikrometru do stovek mikrometrů. Vysvětlení jevu, že menší částice mají relativně větší povrch než částice velké je možno touto úvahou: Představme si pro jednoduchost velkou částici jako krychli o hraně 10 m. Její povrch je $6 \times 100 = 600 \text{ m}^2$. Do této krychle se vejde 1000 krychlí o hraně 1 m. Každá z nich má povrch 6 m^2 . Jejich celkový povrch je již $6\,000 \text{ m}^2$. V této úvaze jsme jako základ vzali rozměry částic rozdílné 10krát. Při 100krát menších rozměrech tedy 0,1 m hraně krychle je jejich povrch již $60\,000 \text{ m}^2$. V realitě je nutno připočítat ještě vnitřní, tzv. texturový povrch a potom je rozdíl ještě významnější [1].

Podíly TK v těchto tuhých částicích jsou daleko významnější než v podílech plynných. Tuhé částice jsou vypouštěny jako emise do ovzduší v míře odpovídající míře odlučivosti technologického zařízení zdroje znečištění. Mírou tuhých emisí jsou mg/m^3 spalin a jsou limitovány zákonnými opatřeními. Zatížení životního prostředí - imise je pak definována jako míra koncentrace škodliviny působící na nějakou definovanou část prostředí. Může to být kupříkladu: populace obce, ovocný sad, půda na louce, les apod. Imisní zátěž je velmi obtížné vyhodnotit. Působení jednotlivých vlivů se sčítá, násobí, někdy tlumí nebo ruší, jindy jsou přísuny škodlivin ovlivněny přirozenými obsahy prvku nebo jeho koloběhem či transportem. Často je možno vyhodnocovat pouze důsledky imisní zátěže v sumě jejích účinků [1].

2.1 Arsen v ovzduší

V ovzduší je arsen přítomný hlavně ve formě anorganických sloučenin [2]. Předpokládá se, že methylované sloučeniny arsenu tvoří podružnou složku ovzduší předměstských, městských a průmyslových oblastí a že hlavní podíl anorganických sloučenin tvoří proměnlivá směs sloučenin trojmocného a pětímocného arsenu, přičemž pětímocný arsen převažuje [7].

Reprezentativní hladiny přirozeného pozadí v ovzduší v neznečištěných venkovských oblastech leží v rozsahu 1 až 10 ng/m³ [2]. Koncentrace arsenu v ovzduší však může v některých městech dosahovat několika set ng/m³ a může přesáhnout úroveň 1000 ng/m³ v blízkosti hutí neželezných kovů a v blízkosti některých elektráren, v závislosti na obsahu arsenu ve spalovaném uhlí [2].

Vyšší koncentrace arsenu byly zjištěny monitorovacími sítěmi ve městech, v nichž převažovaly emisní zdroje spalující uhlí. Například v Praze byly zjištěny průměrné koncentrace arsenu v ovzduší během zimy 450 ng/m³ a v létě 70 ng/m³ [30].

2.2 Kadmium v ovzduší

Publikované průměrné roční koncentrace kadmia v ovzduší jsou obvykle ve venkovských oblastech od <1 do 5 ng/m³, v městských oblastech 5-15 ng/m³ a v průmyslových oblastech 15-50 ng/m³ [11,14,15,31]. Mnohem vyšší koncentrace byly zjištěny v okolí závodů zpracovávajících kovy: průměrné týdenní koncentrace 300 ng/m³ [31] a nejvyšší krátkodobé koncentrace až 5-11 mg/m³ [14,15]. Souhrn měřených údajů v členských státech Evropského společenství vykazuje koncentrace kadmia v ovzduší v rozmezí 0,1 až 1 ng/m³ pro oblasti od civilizace vzdálené, 1-50 ng/m³ pro městské oblasti a 1-100 ng/m³ pro průmyslové oblasti [32]. Koncentrace kadmia v ovzduší ovlivňuje rovněž jeho koncentrace v prašném spadu. V Dánsku byly naměřeny průměrné koncentrace kadmia ve venkovním ovzduší 3 ng/m³ a průměrná roční depozice kadmia byla 0,2 mg/m² [31]. V severní Evropě se množství kadmia deponovaného za měsíc pohybovalo v mezích 0,1 až 0,6 mg/m², zatímco v blízkosti závodů zpracovávajících kadmium byla měsíční depozice kadmia 0,5 až 5 mg/m² [15]. V členských státech Evropského společenství byly zjištěny tyto hodnoty [32], viz. Tab. 2..

Tab. 2. Depozice kadmia v členských státech Evropského společenství

Oblasti	Denní depozice (mg/m ²)	Odpovídající roční depozice (mg/m ²)
venkovské	0,020 - 0,800	0,007-0,290
městské	0,400 - 30	0,150 - 11
průmyslové	0,700 - 200	0,250 - 73

Z modelů rozptylu se odhaduje, že koncentrace v ovzduší 1 ng/m³ vede k průměrné roční depozici 0,16 mg/m² [33]. V severní Evropě byla distribuce znečištění kadmiiem v

životním prostředí podrobně zkoumána pomocí analýzy obsahu kadmia v mechu. V jižním Švédsku a Norsku byly nalezeny koncentrace kadmia okolo 1 mg Cd na 1 kg suché hmotnosti mechu [15], zatímco za severním polárním kruhem byla tato koncentrace desetkrát menší, tj. 0,1 mg/kg [15].

2.3 Olovo v ovzduší

Koncentrace pozadí olova v ovzduší se v současné době odhaduje na $5 \cdot 10^{-5}$ mg/m³ [34]. Zda se jedná o skutečné přírodní pozadí, či o součet přírodního pozadí a olova rozptýleného z antropogenních činností, lze zjistit analýzou izotopového složení. Tak bylo zjištěno, že lidská činnost podstatně přispívá ke koncentracím olova v ovzduší i na místech od civilizace vzdálených. V oblastech mimoměstských, ale ležících v blízkosti měst, jsou koncentrace olova v ovzduší v průměru 0,5 mg/m³, zatímco ve venkovských oblastech, které jsou od městských oblastí vzdálenější, se tato koncentrace pohybuje zpravidla v rozmezí 0,1 až 0,3 mg/m³ [22].

V městech s vysokou intenzitou dopravního provozu jsou v ovzduší zjišťovány vysoké koncentrace olova. Ve většině evropských měst je současná (roční průměrná) koncentrace olova v mezích 0,5 až 3 mg/m³ [22]. Vývoj však směřuje k nižším koncentracím olova v ovzduší v důsledku postupného snižování obsahu olova v benzinech [24].

Olovo se v ovzduší vyskytuje ve formě jemných částic s četnostním rozdělením velikostí charakterizovaným středním aerodynamickým průměrem menším než 1 μm [22]. Množství olova vázaného v organických sloučeninách (převážně v nespálených podílech tetraethylolova a tetramethylolova) je obecně menší než 10 % celkového olova v ovzduší [22]. Většinu olova emitovaného do ovzduší z benzinů (nad 90 %) tvoří anorganické částice (např. PbBrCl) [22]. V bezprostředním okolí kovohutí distribuce částic podle velikosti obvykle vykazuje převahu částic větších. Ty se však usadí do vzdáleností několika set metrů až 1-2 km od zdrojů, takže ve větších vzdálenostech může být rozdělení částic z kovohutí téměř nerozlišitelné od rozdělení typického v městských oblastech [22].

Protože lidé tráví mnoho času uvnitř budov, nemusí údaje platné pro venkovní ovzduší odpovídat přesně jejich skutečným expozicím olovu z ovzduší [22]. Studie poměru koncentrací olova v interiérech a exteriérech svědčí o tom, že koncentrace v budovách jsou nižší než odpovídající koncentrace ve vnějším ovzduší [22]. Celkově lze shrnout, že v

domech bez klimatizace jsou tyto poměry koncentrací obvykle v rozsahu 0,6 až 0,8 [22]. V zimním období, kdy jsou okna a dveře uzavírány těsněji než v létě, je obvykle poměr koncentrací olova v ovzduší v interiérech a exteriérech ještě nižší [22].

Z ovzduší je olovo odstraňováno mokrou a suchou depozicí [22]. Doba zdržení částic obsahujících olovo v ovzduší se mění v závislosti na řadě faktorů, jako je velikost částic, proudění větrů, dešťové srážky a výška zdroje emisí [22]. Následná kontaminace vody a půdy olovem emitovaným z automobilů je převážně omezena na bezprostřední okolí městských oblastí. Podobně i spad z emisí vzniklých v průmyslových závodech, např. kovohutích, je převážně omezen na jejich bezprostřední okolí. Existují však jasné důkazy, že část olova v ovzduší se dálkovým transportem přenáší i do oblastí velmi vzdálených. V důsledku dálkového transportu došlo v posledních desetiletích k dlouhodobé globální akumulaci olova [22]. Tento nežádoucí důsledek byl přesvědčivě prokázán analýzou olova v ledovcích a ve starých vrstvách sněhu v oblastech od civilizace velmi vzdálených [34].

2.4 Rtut' v ovzduší

Problematiku výskytu rtuti v ovzduší přehledně zpracovali Lindquist et al. [35]. Úroveň pozadí koncentrace rtuti v troposféře na severní polokouli se nyní odhaduje na 2 ng/m^3 [22]. 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 [22]. Střední koncentrace rtuti v městském ovzduší jsou obvykle vyšší; např. v Mohuči (SRN) a v městské oblasti Itálie byla naměřena hodnota 10 ng/m^3 [22]. Jednotlivá měření mohou nabývat širokého rozsahu hodnot. Ve stejné městské oblasti Itálie byly zjištěny hodnoty v rozsahu 2 až 31 ng/m^3 [22]. Nedávné dokumenty o koncentracích rtuti v členských státech Evropské unie uvádějí následující intervaly koncentrací rtuti v ovzduší [32], viz. Tab. 3.

Tab. 3. Koncentrace rtuti v ovzduší států Evropské unie

oblasti od civilizace vzdálené	$0,001\text{-}6 \text{ ng/m}^3$
městské oblasti	$0,1\text{-}5 \text{ ng/m}^3$
průmyslové oblasti	$0,5\text{-}20 \text{ ng/m}^3$

Místa nejvyšší koncentrace rtuti v ovzduší leží v blízkosti významných průmyslových zdrojů emisí nebo nad oblastmi, kde byly intenzivněji aplikovány fungicidy obsahující rtuť [22]. Byly popsány koncentrace dosahující 10000 ng/m^3 v blízkosti rýžových polí, kde byly použity fungicidy obsahující sloučeniny rtuti, a hodnoty dosahující 18000 ng/m^3 v blízkosti silně zatížené dálnice v Japonsku [36]. V okolí dolů na rudy obsahující rtuť a závodů rafinace rtuti mohou koncentrace rtuti v ovzduší dosahovat hodnot 600 až 1500 ng/m^3 [37].

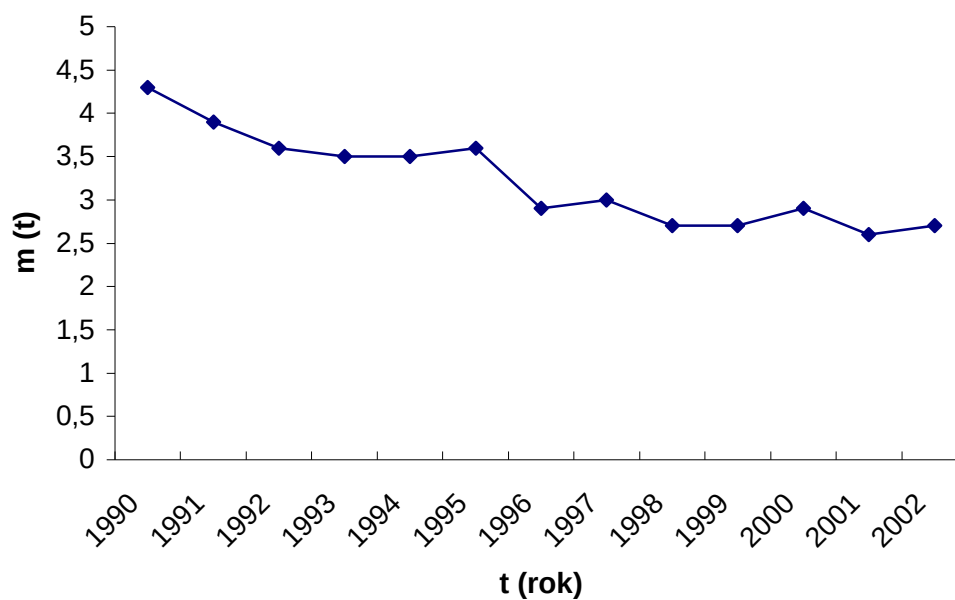
O bližší specifikaci různých forem rtuti v ovzduší zatím existuje jen málo údajů. Obecně se předpokládá, že převládají páry kovové rtuti [35,37,38]. Byla zjištěna přítomnost methylrtuťnatých sloučenin v ovzduší nad vysoce znečištěným oceánským zálivem ve státě Florida (USA) a v oblasti Tampa (FA, USA). V této oblasti měly plynné polutanty obsahující rtuť následující složení: 50 % par kovové rtuti, 25 % par halogenidů rtuti, 21 % (mono)methylrtuti a 1 % dimethylrtuti [39]. Frakce sloučenin rozpustných ve vodě obvykle představuje 5 až 10 % celkové plynné formy rtuti [4]. Všechny dosud publikované studie svědčí o tom, že podíl hmotnosti rtuti ve formě částic představuje méně než 5 % celkového obsahu rtuti v ovzduší [22].

Celkové množství rtuti, které je podle předpokladu z větší části tvořeno parami kovové rtuti, setrvává v atmosféře 0,4 až 3 roky, a proto je rozšířena po celém světě [35]. 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, ačkoli 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 [22].

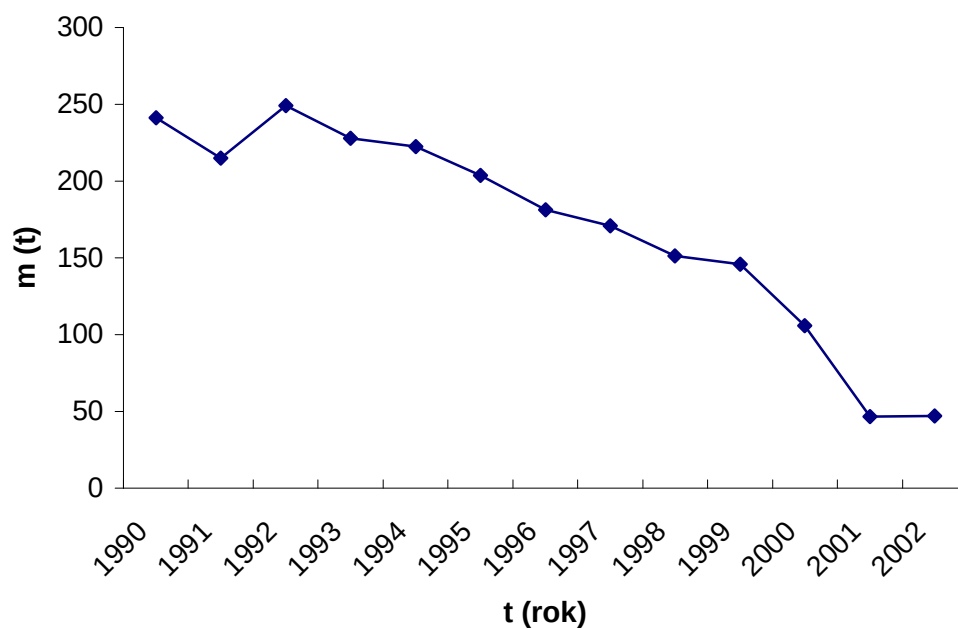
O kontaminaci vnitřního ovzduší parami rtuti nejsou k dispozici žádné systematické údaje. Při zahřívání kovové rtuti a předmětů obsahujících rtuť v interiérech již došlo k několika případům vážných i smrtelných otrav [22]. Koncentrace par rtuti blízké limitům pro pracovní prostředí byly zjištěny v inkubátorech pro předčasně narozené děti; zdrojem par rtuti byly kapičky rtuti z rozbitých rtuťových termostatů [22]. Pozornost zasluhují rovněž termostaty ústředního topení, nevhodné použití vysavačů k likvidaci rozbitých teploměrů atd. [22].

2.5 Vývoj emisí těžkých kovů v letech 1990-2002

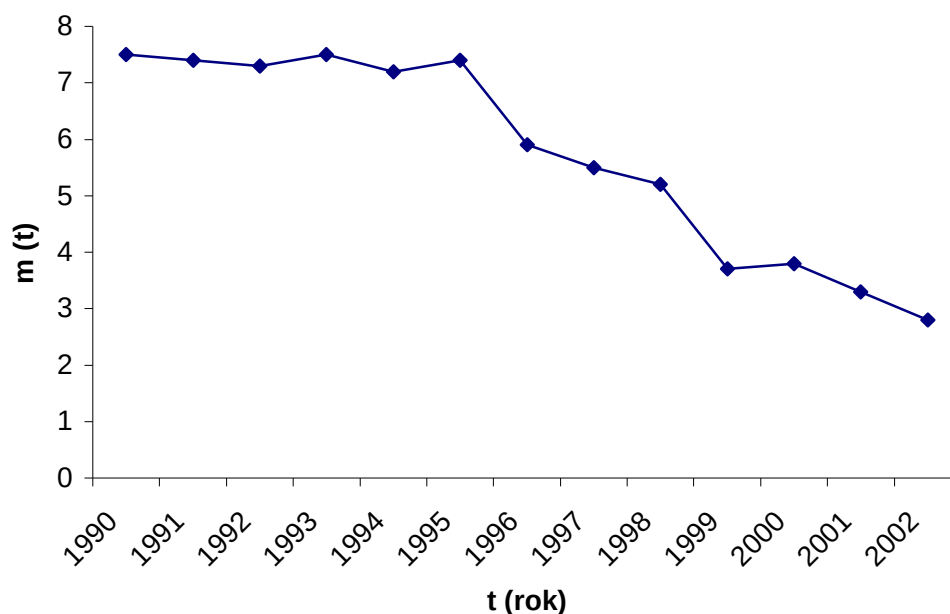
Obr. 3. Emise Cd v letech 1990-2002 (t/rok)



Obr. 4. Emise Pb v letech 1990-2002 (t/rok)



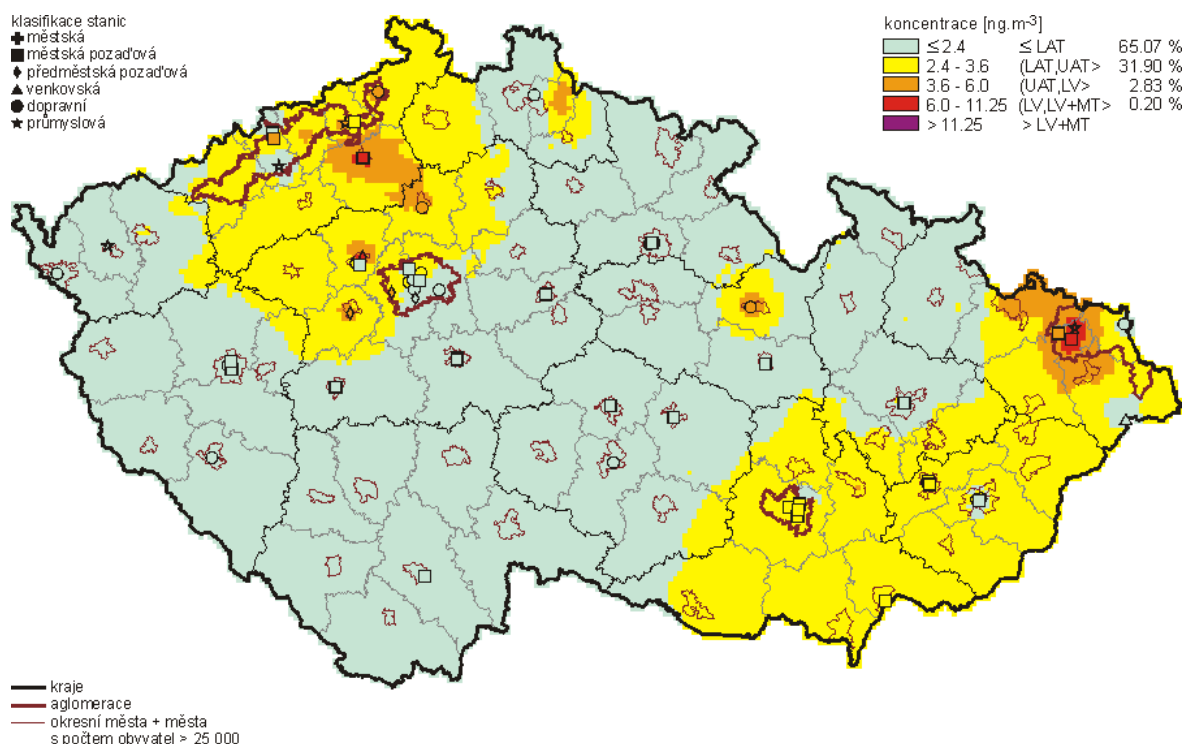
Obr. 5. Emise Hg v letech 1990-2002 (t/rok)



Rok 1990 je pro změnu přístupu k životnímu prostředí České republiky rokem zásadním a toto můžeme pozorovat také na vývoji emisí těžkých kovů viz. obr. 3., 4., 5.. Klesající tendence, která je na těchto obrázcích patrná je zapříčiněna několika faktory. Například legislativním tlakem a z toho plynoucím zaváděním „čistších“ technologií ať už v energetice, průmyslu či zemědělství (snížení výroby pesticidů, insekticidů, fungicidů a herbicidů) v neposlední řadě se pod tuto klesající tendenci podepisuje zvýšená spotřeba „bezolovnatých“ benzinů.

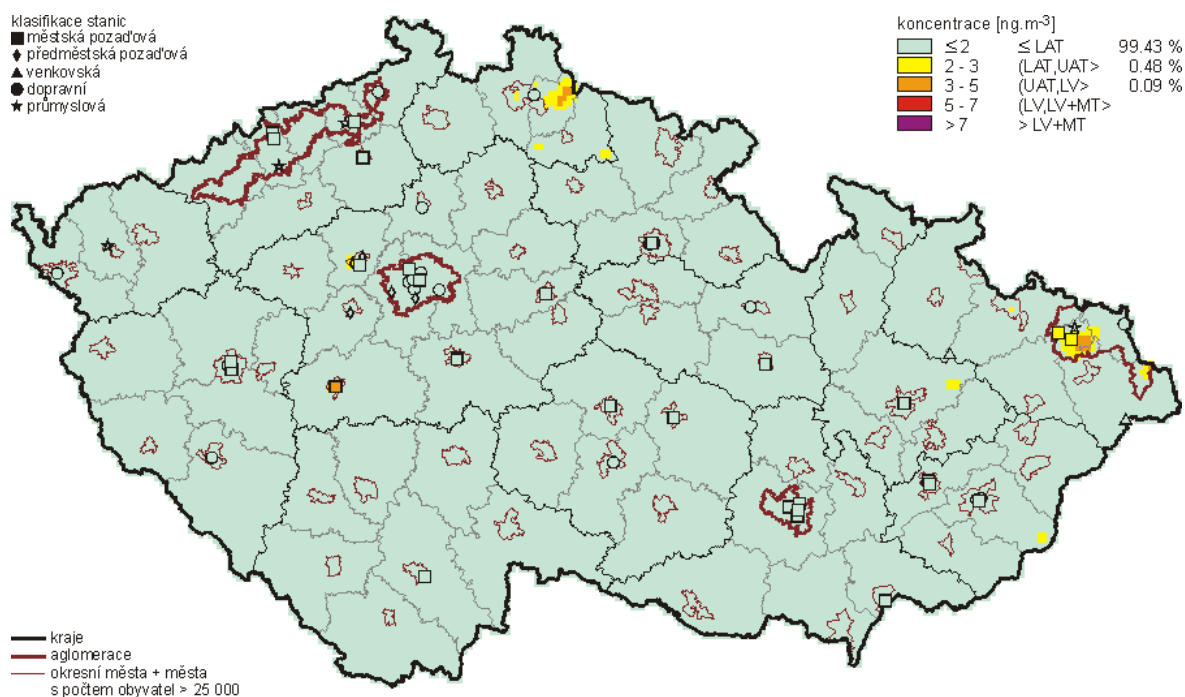
2.6 Průměrné roční koncentrace těžkých kovů v ČR

Obr. 6. Průměrné roční koncentrace Arsenu v ovzduší v roce 2003 [41]



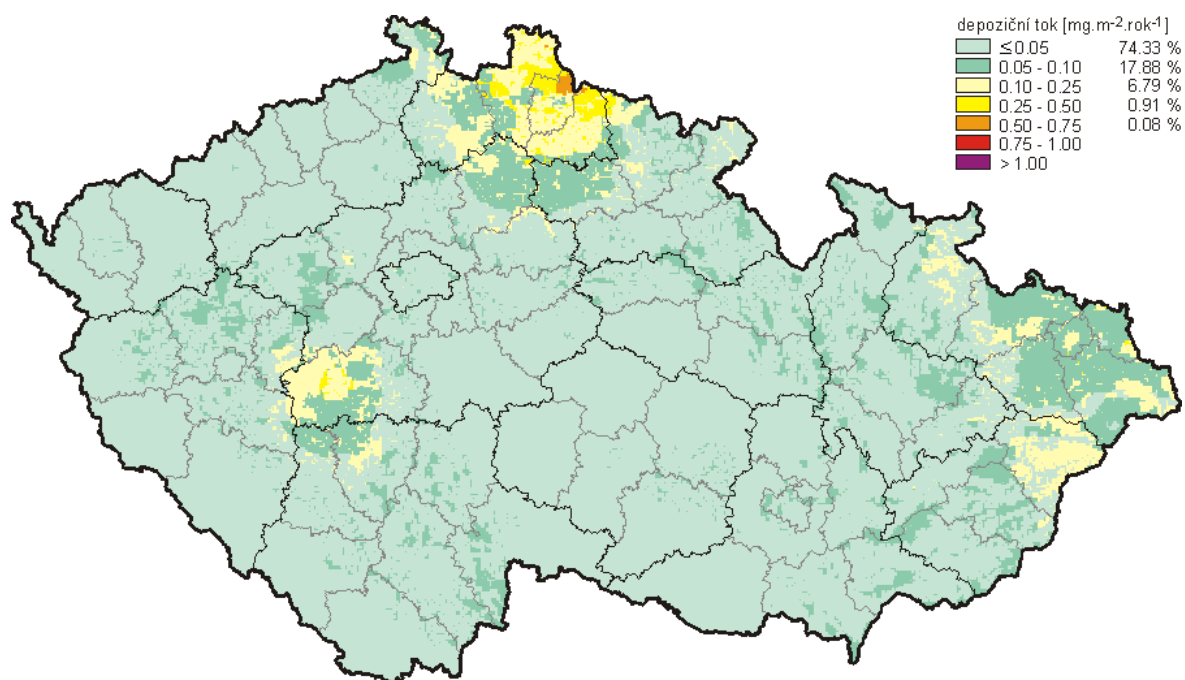
Pole roční průměrné koncentrace arsenu v ovzduší v roce 2003

Obr. 7. Průměrné roční koncentrace Kadmia v ovzduší v roce 2003 [41]



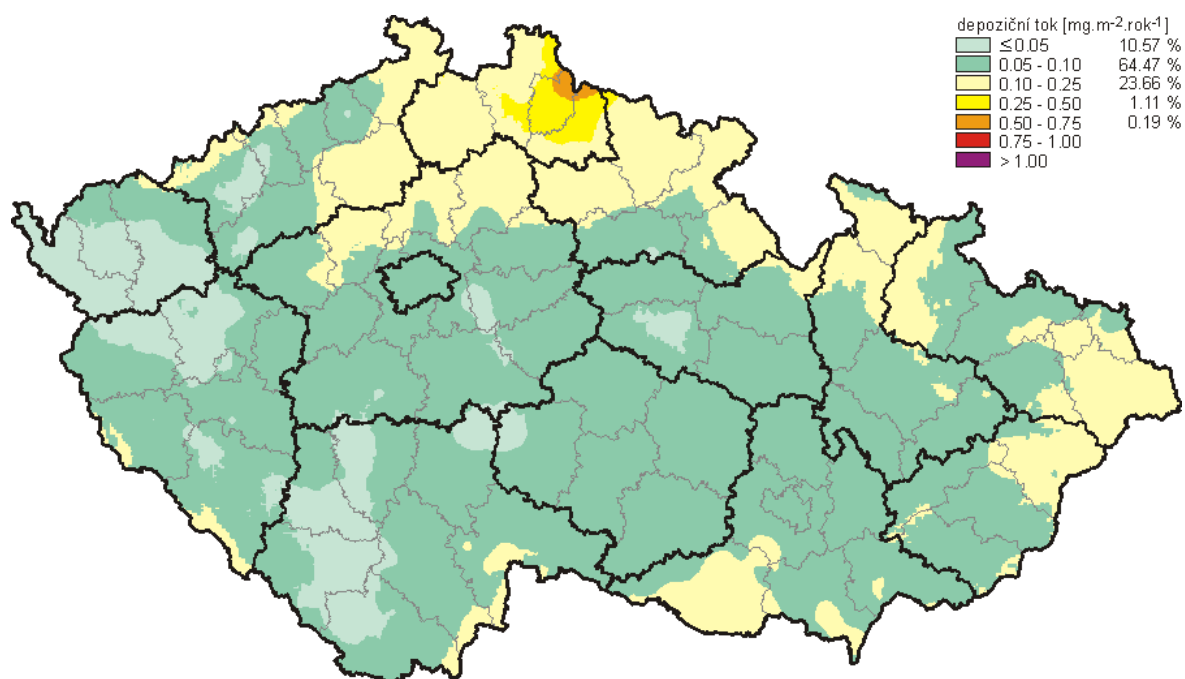
Pole roční průměrné koncentrace kadmia v ovzduší v roce 2003

Obr. 8. Pole suché roční depozice Kadmia, 2003 [41]



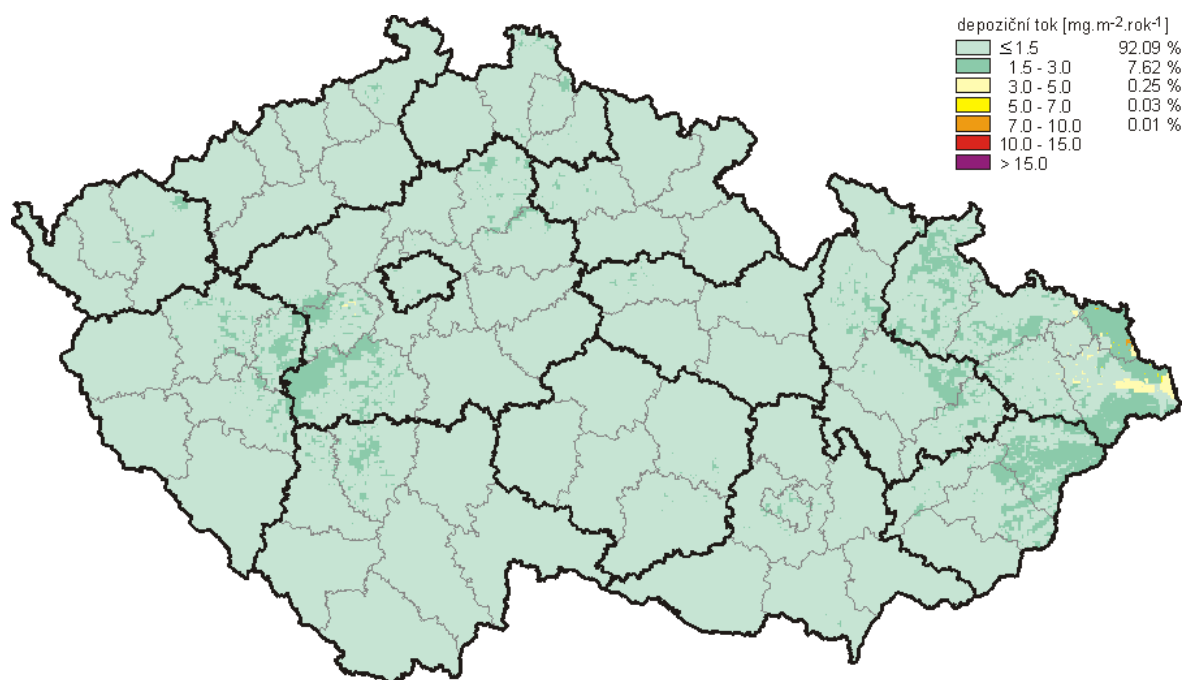
Pole suché roční depozice kadmia, 2003

Obr. 9. Pole mokré roční depozice kademnatých iontů, 2003 [41]



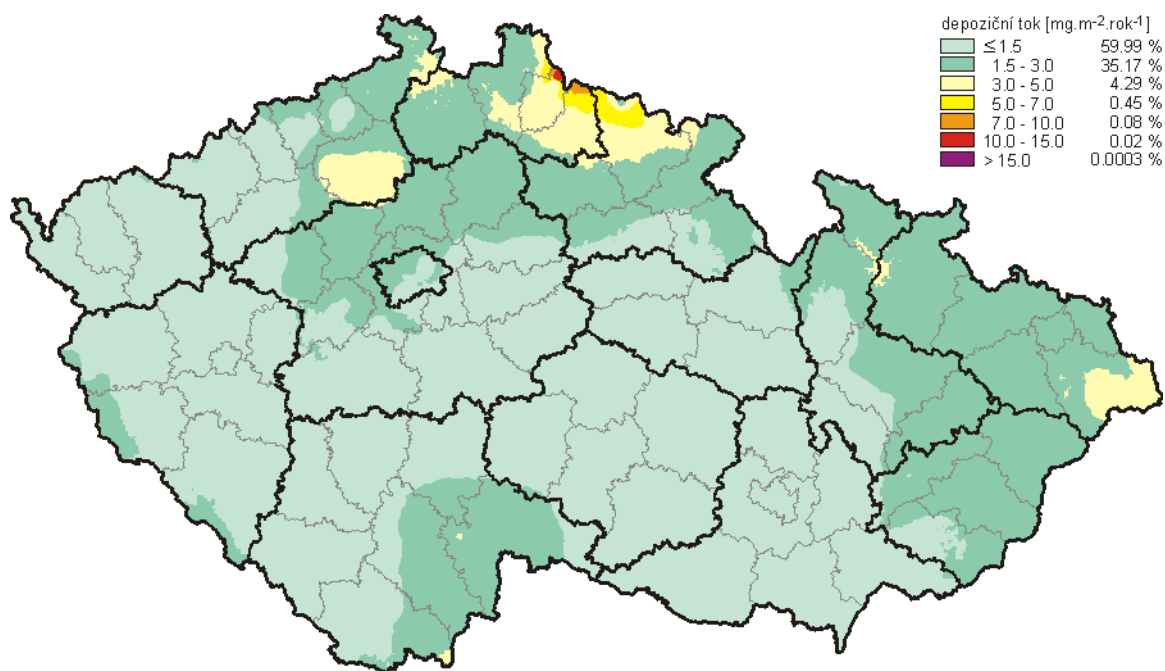
Pole mokré roční depozice kademnatých iontů, 2003

Obr. 10. Pole suché roční depozice Olova, 2003 [41]



Pole suché roční depozice olova, 2003

Obr. 11. Pole mokré roční depozice olovnatých iontů, 2003 [41]



Pole mokré roční depozice olovnatých iontů, 2003

Pomocí obrázků 6. až 11. si můžeme vytvořit představu o oblastech, které jsou v České republice exponovány nejvíce. Většina těchto oblastí má společného jmenovatele – uhlí. Uhlí můžeme v tomto smyslu chápat jako surovinu pro výrobu elektrické energie či jako jednu ze složek hutnického průmyslu. Rozpoznáváme oblast Ostravska, kde jsou zdroji emisí TK energetická a hutnická zařízení, podobně zatíženou oblastí je Kladensko, dále pak Ústecký kraj, jenž je vystaven emisím z energetiky. Sklářským průmyslem a emisemi ze sousedního Polska je také výrazně exponován Kraj Liberecký a část Kraje Královéhradeckého.

2.7 Průměrné roční koncentrace těžkých kovů ve Zlínském kraji k 1.1.2002

Na následujících Obrázcích, které modelují emise TK ve Zlínském kraji si můžeme udělat představu o nejvíce exponovaných oblastech tohoto kraje. Nejprve si definujme druhy stacionárních zdrojů viz. Tab. 4.

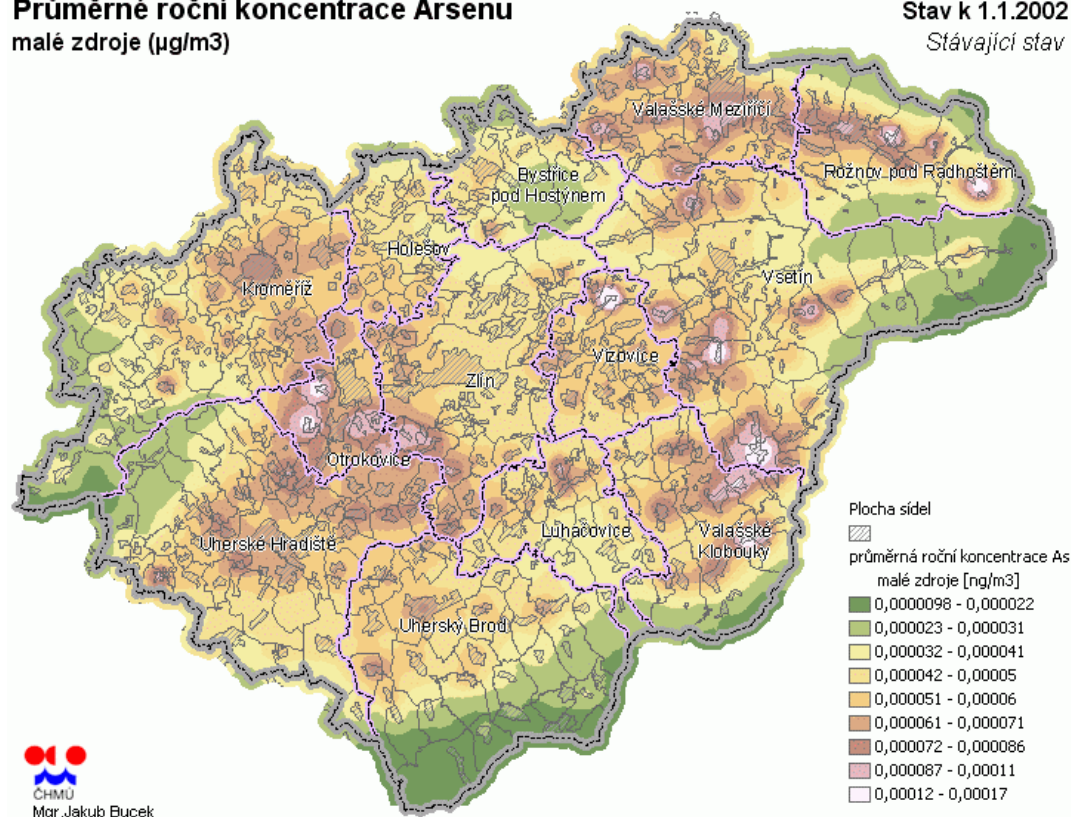
Tab. 4. Rozdělení stacionárních zdrojů znečišťování ovzduší [40]

Druh zdroje		
Velké zdroje znečišťování REZZO 1	Velké zdroje znečišťování REZZO 2	Velké zdroje znečišťování REZZO 3
stacionární zařízení ke spalování paliv o tepelném výkonu vyšším než 5 MW a zařízení zvláště závažných technologických procesů	stacionární zařízení ke spalování paliv o tepelném výkonu od 0,2 do 5 MW, zařízení závažných technologických procesů, uhelné lomy a plochy s možností hoření, zapaření nebo úletu znečišťujících látek	stacionární zařízení ke spalování paliv o tepelném výkonu, nižším než 0,2 MW zařízení technologických procesů, nespádajících do kategorie velkých a středních zdrojů, plochy, na kterých jsou prováděny práce, které mohou způsobovat znečišťování ovzduší, skládky paliv, surovin, produktů a odpadů a zachycených exhalátů a jiné stavby, zařízení a činnosti, výrazně znečišťující ovzduší
bodový zdroj	bodový zdroj	plošné zdroje
Způsob evidence: zdroje jednotlivě sledované	Způsob evidence: zdroje jednotlivě sledované	Způsob evidence: zdroje hromadně sledované

Obr. 12. Průměrné roční koncentrace Arsenu k 1.1.2002-malé zdroje [40]

Průměrné roční koncentrace Arsenu
malé zdroje ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

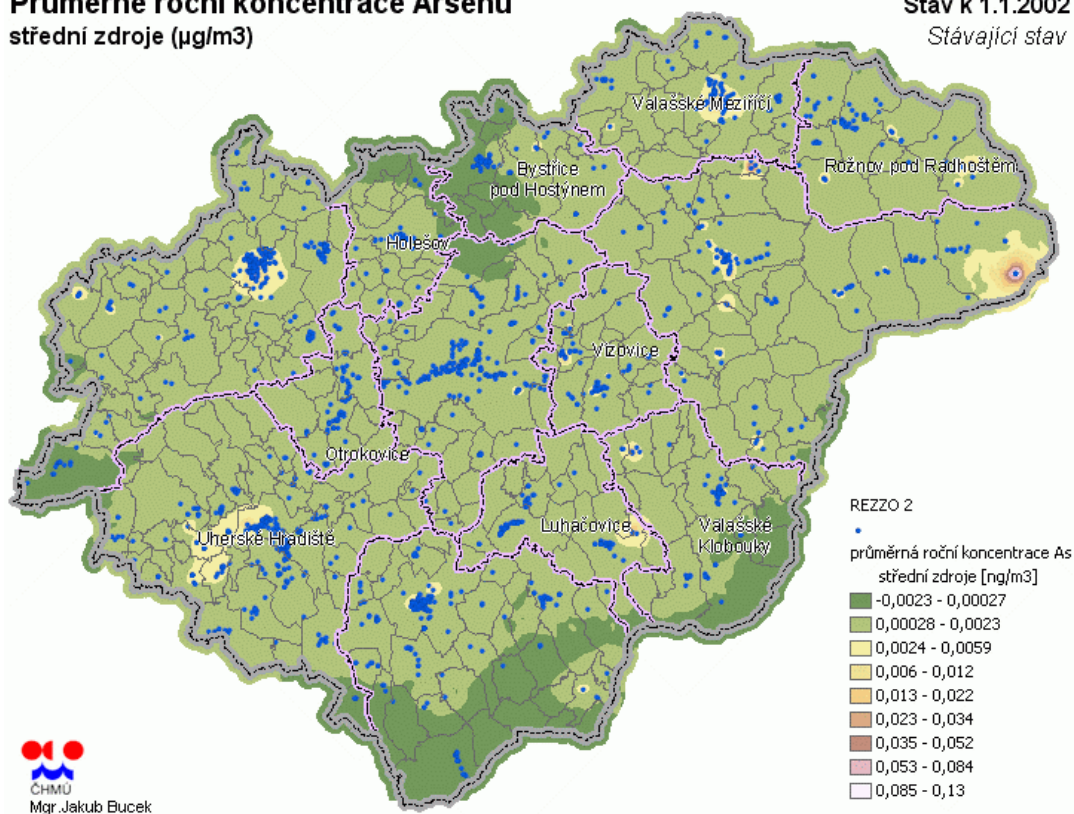
Stav k 1.1.2002
Stávající stav



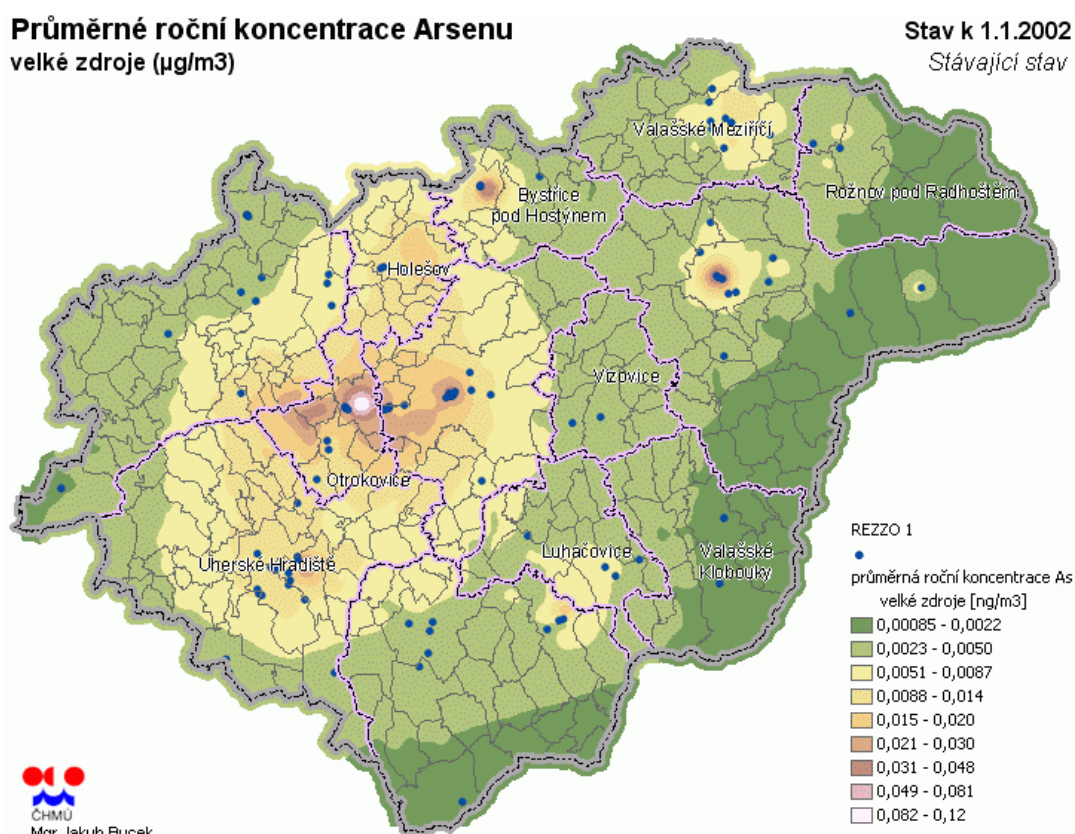
Obr. 13. Průměrné roční koncentrace Arsenu k 1.1.2002-střední zdroje [40]

Průměrné roční koncentrace Arsenu
střední zdroje ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

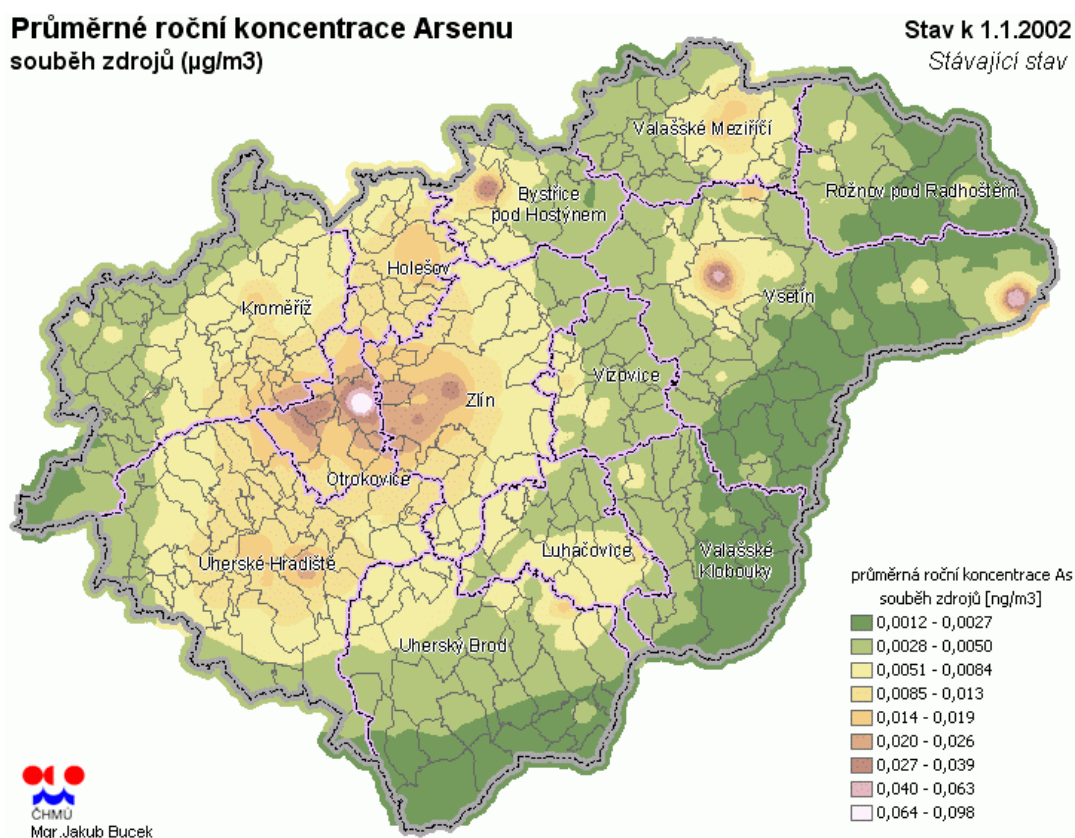
Stav k 1.1.2002
Stávající stav



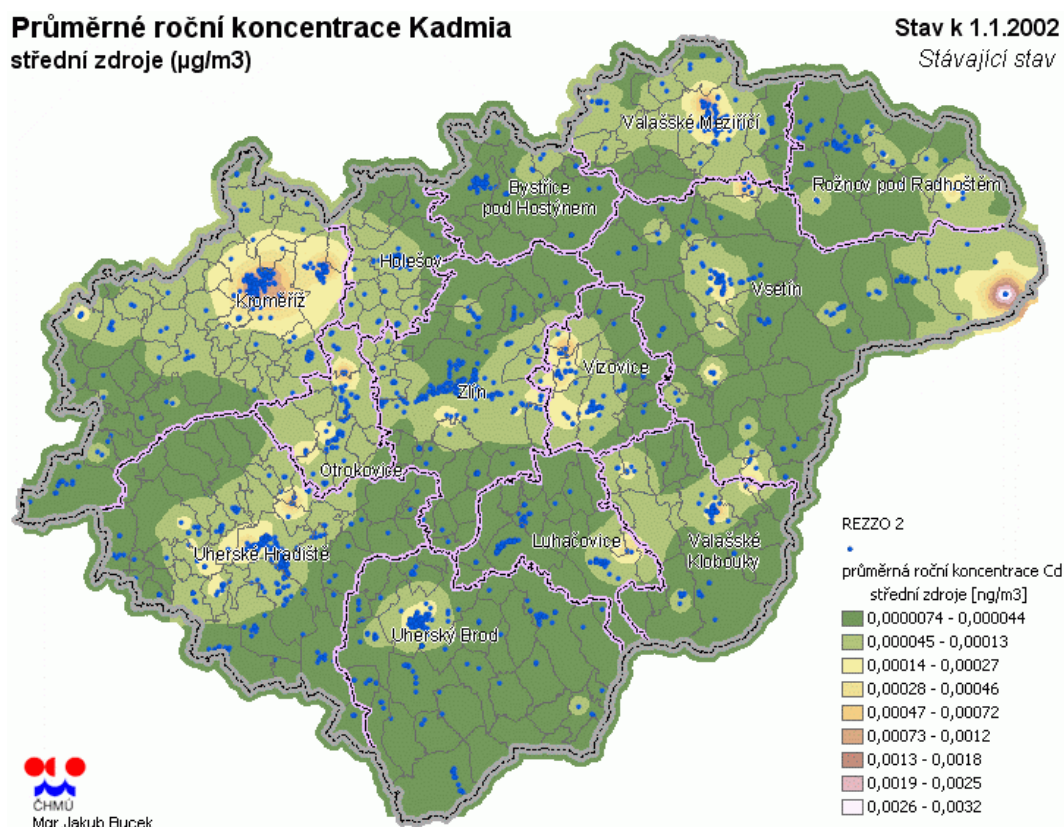
Obr. 14. Průměrné roční koncentrace Arsenu k 1.1.2002-velké zdroje [40]



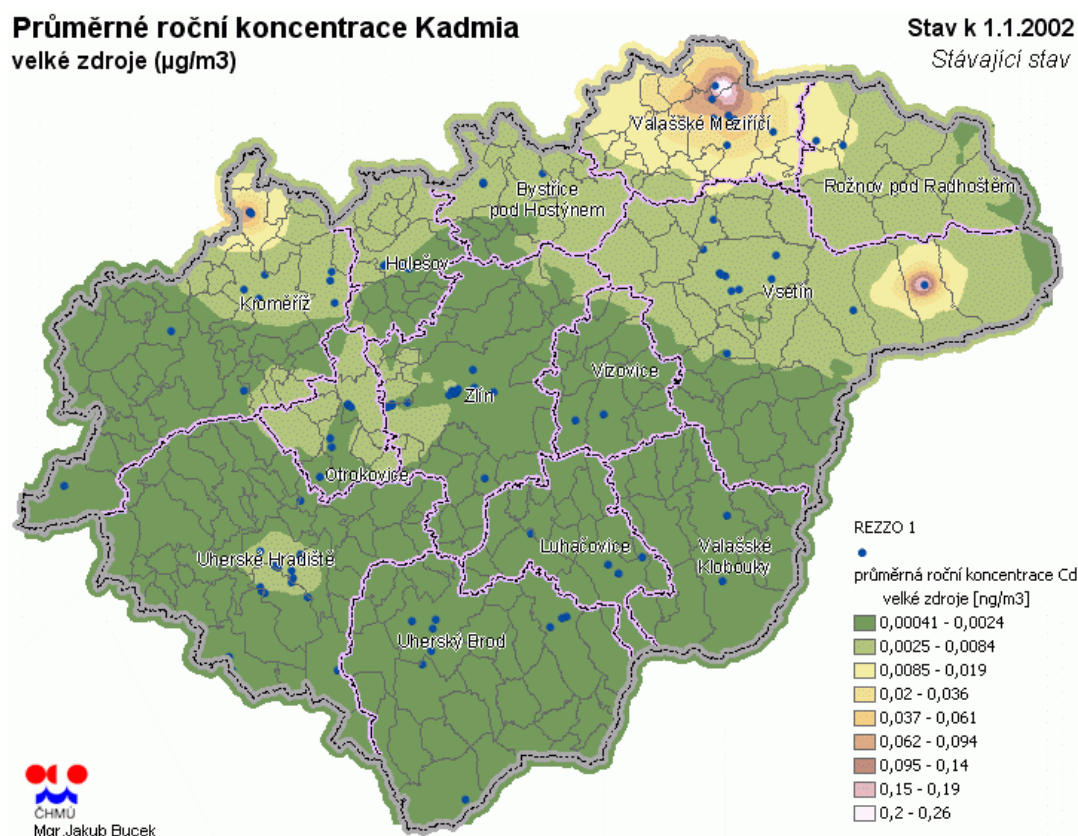
Obr. 15. Průměrné roční koncentrace Arsenu k 1.1.2002-souběh zdrojů [40]



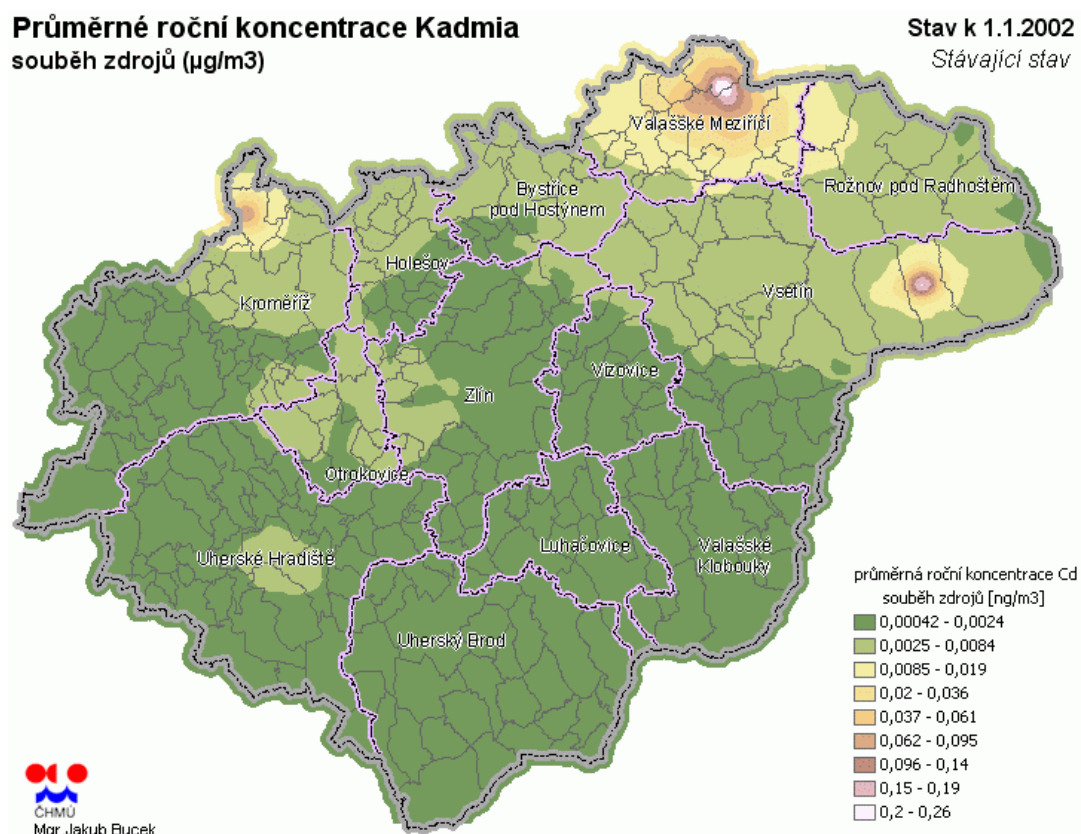
Obr. 16. Průměrné roční koncentrace Kadmia k 1.1.2002-střední zdroje [40]



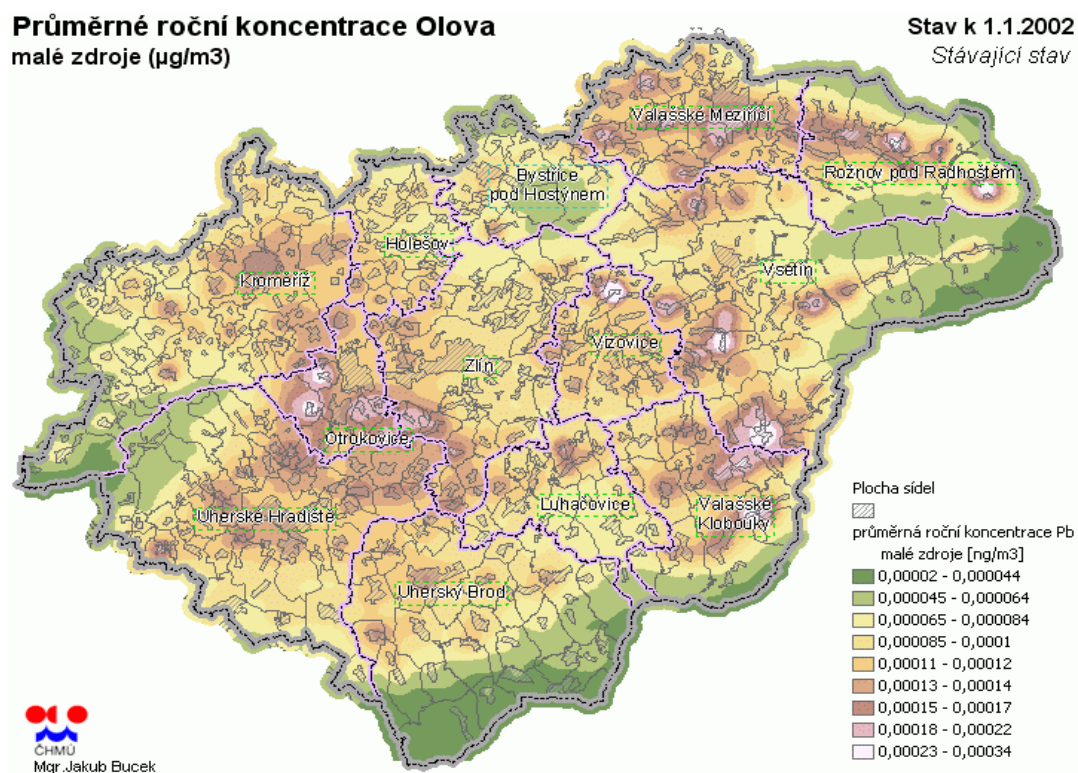
Obr. 17. Průměrné roční koncentrace Kadmia k 1.1.2002-velké zdroje [40]



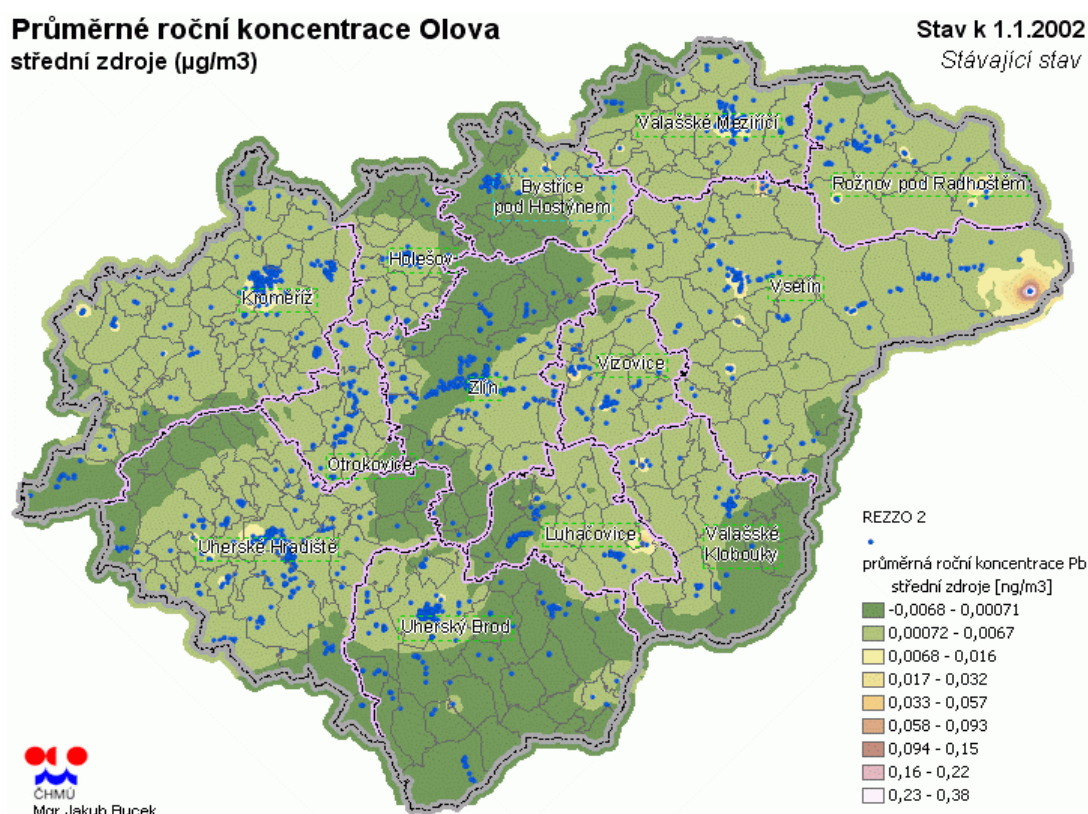
Obr. 18. Průměrné roční koncentrace Kadmia k 1.1.2002-souběh zdrojů [40]



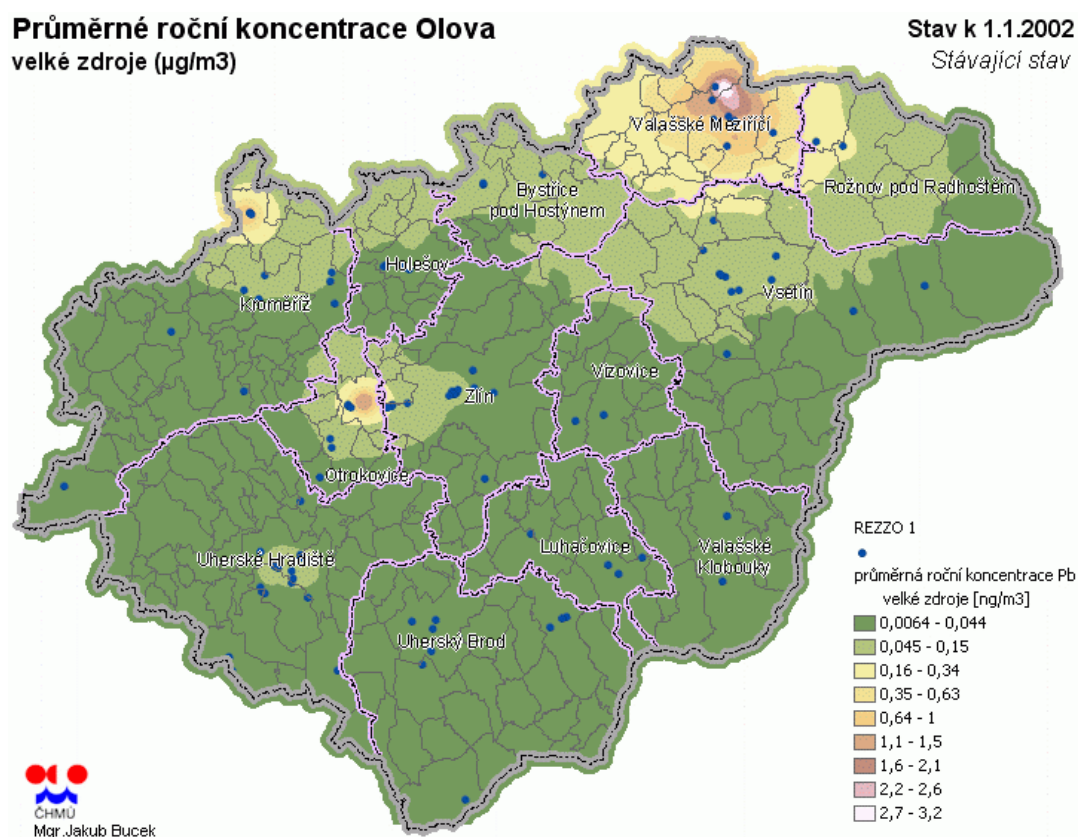
Obr. 19. Průměrné roční koncentrace Olova k 1.1.2002-malé zdroje [40]



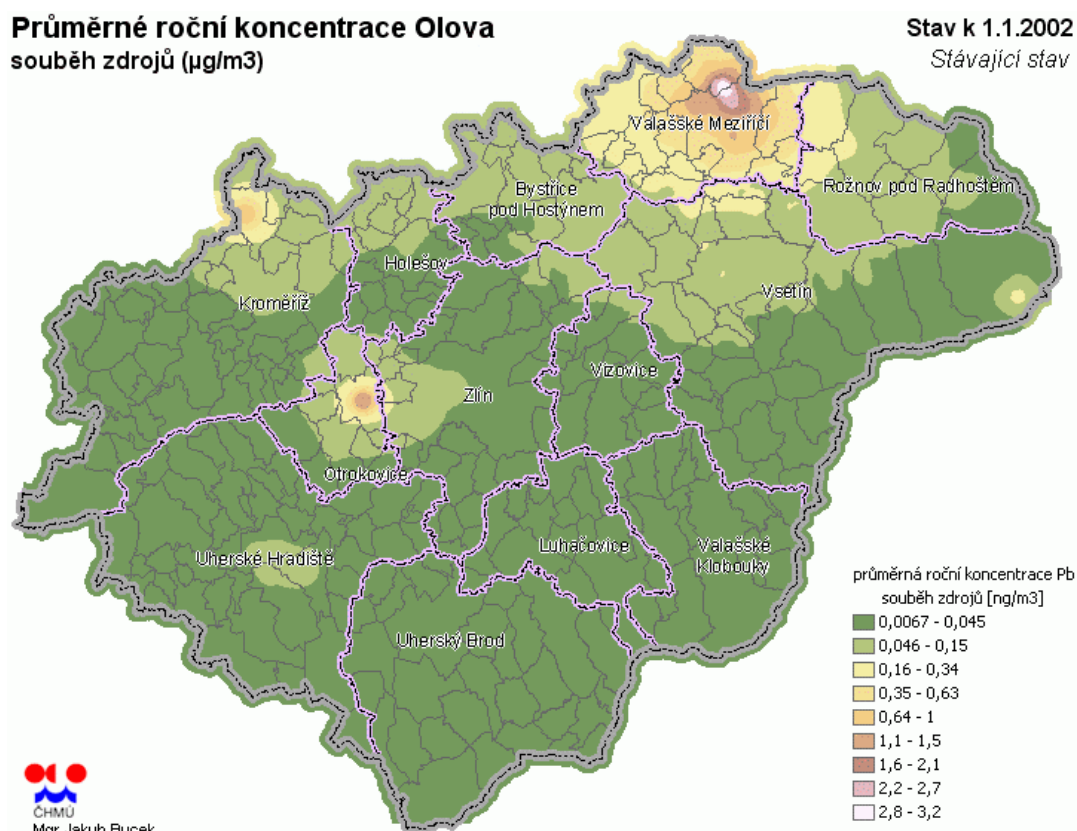
Obr. 20. Průměrné roční koncentrace Olova k 1.1.2002-střední zdroje [40]



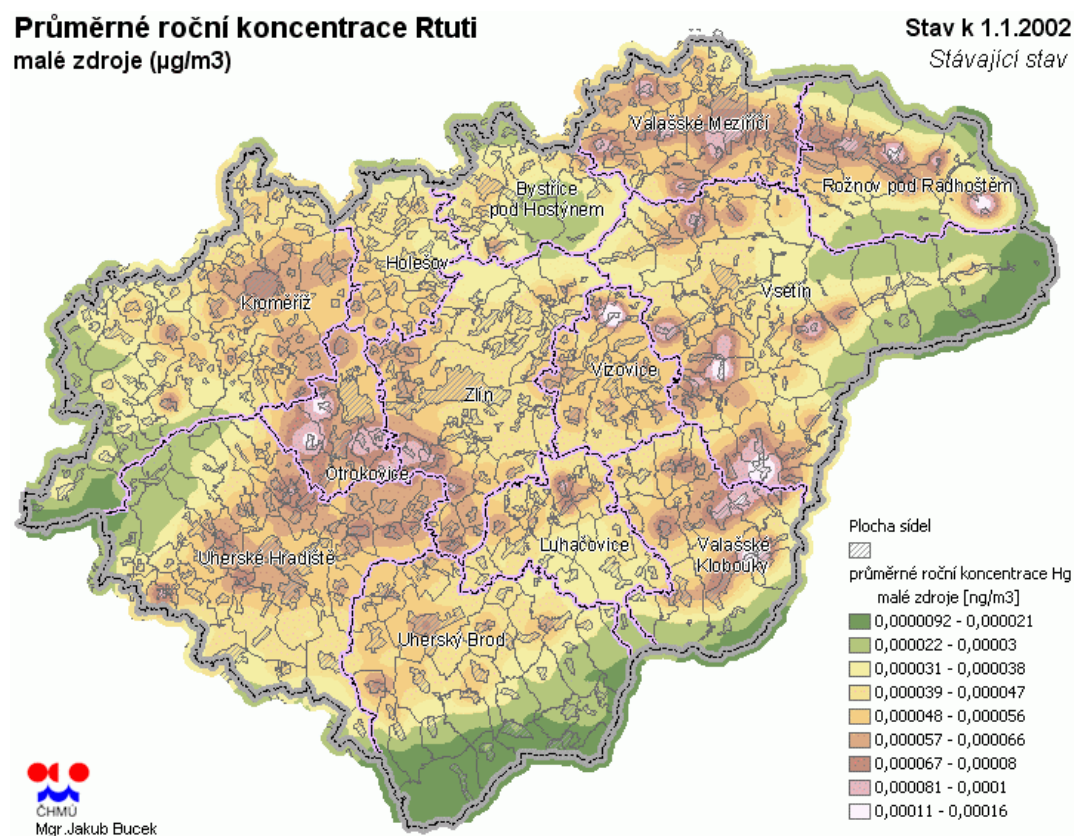
Obr. 21. Průměrné roční koncentrace Olova k 1.1.2002-velké zdroje [40]



Obr. 22. Průměrné roční koncentrace Olova k 1.1.2002-souběh zdrojů [40]



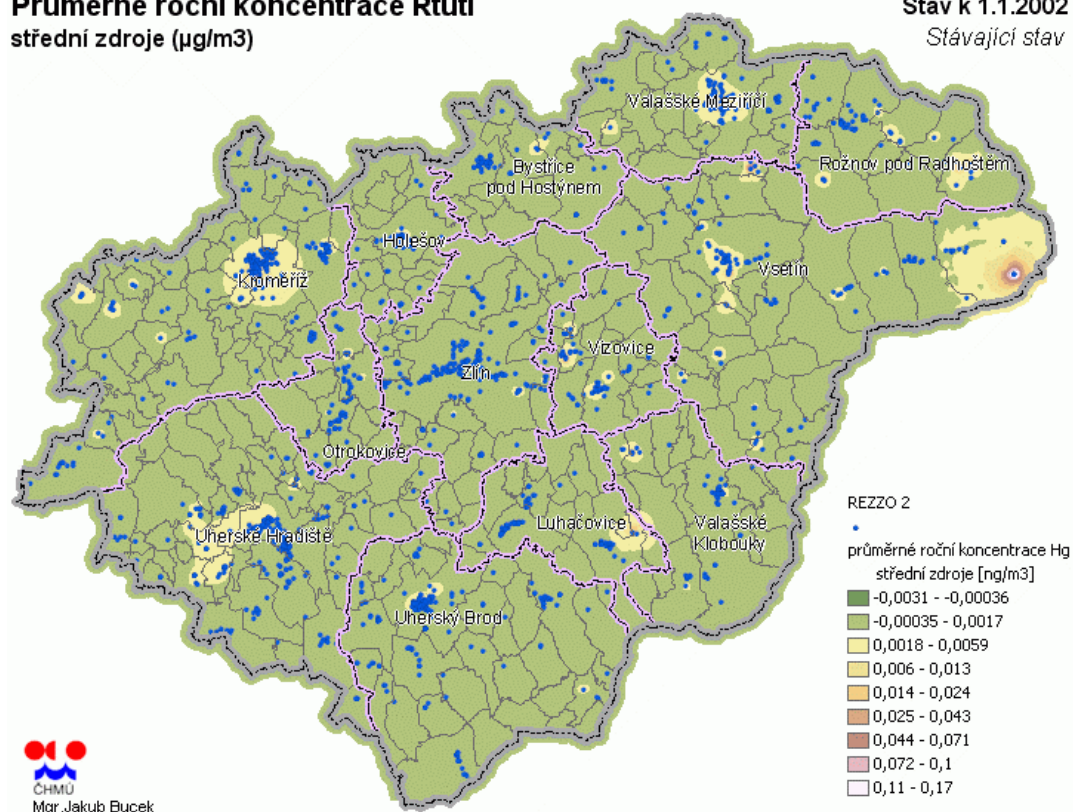
Obr. 23. Průměrné roční koncentrace Rtuti k 1.1.2002-malé zdroje [40]



Obr. 24. Průměrné roční koncentrace Rtuti k 1.1.2002-střední zdroje [40]

Průměrné roční koncentrace Rtuti
střední zdroje ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

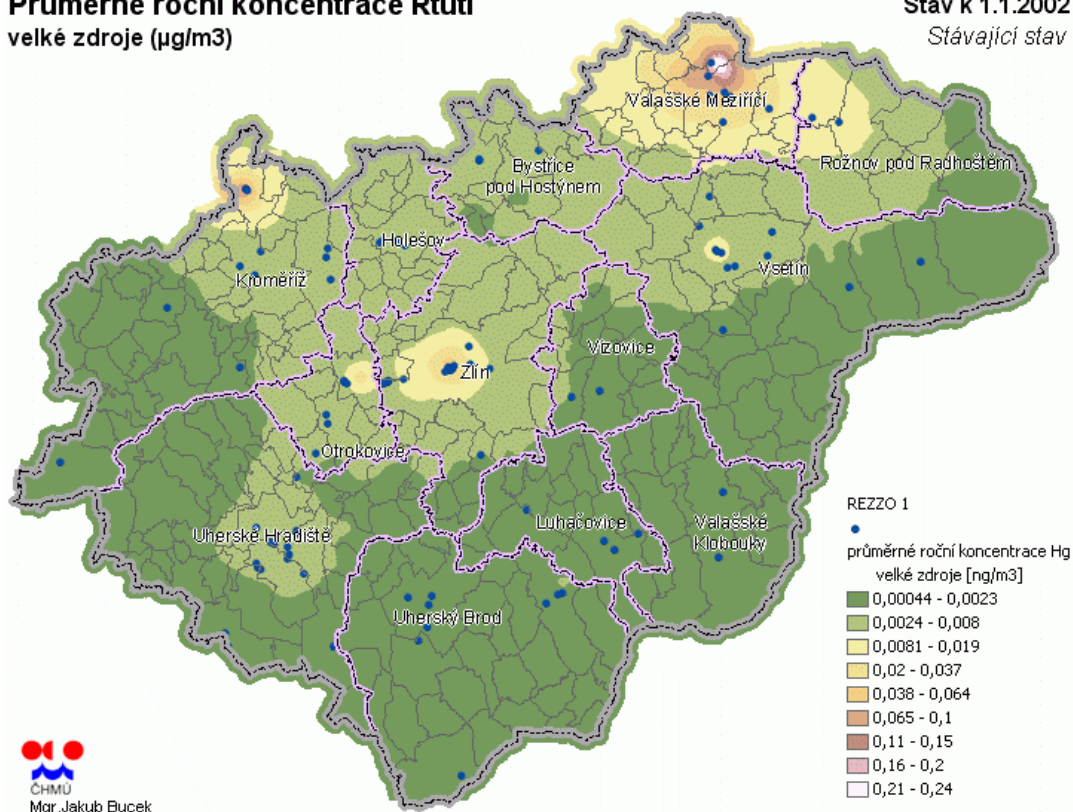
Stav k 1.1.2002
Stávající stav



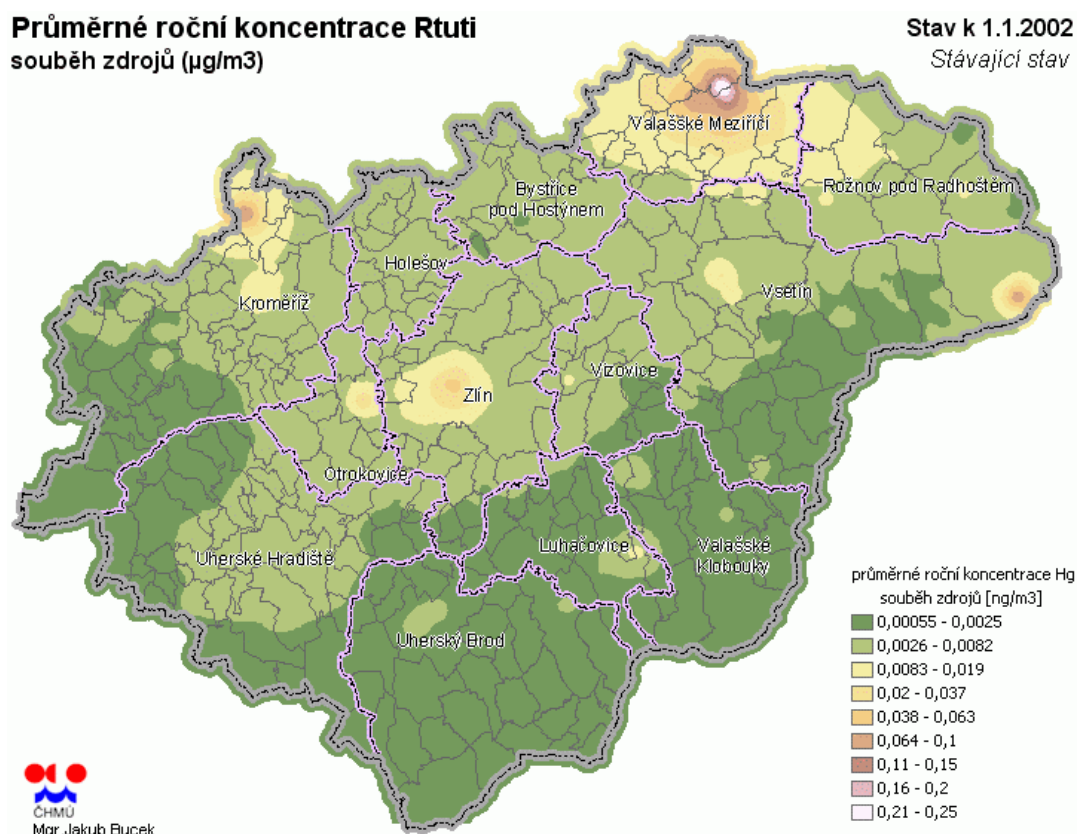
Obr. 25. Průměrné roční koncentrace Rtuti k 1.1.2002-velké zdroje [40]

Průměrné roční koncentrace Rtuti
velké zdroje ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Stav k 1.1.2002
Stávající stav



Obr. 26. Průměrné roční koncentrace Rtuti k 1.1.2002-souběh zdrojů [40]



Ucelenější pohled o producentech emisí těžkých kovů získáme z následujících tabulek 5., 6., 7., 8.

Tab. 5. Bilance emisí TK na území Zlínského kraje [40]

okres	Pb (kg/rok)	Cd (kg/rok)	As (kg/rok)	Hg (kg/rok)
Kroměříž	159,83	5,67	64,26	58,78
Uherské Hradiště	144,88	3,48	72,45	60,93
Vsetín	878,28	38,37	155,86	165,59
Zlín	277,39	9,21	151,12	118,31
Zlínský kraj celkem	1460,05	56,74	443,69	403,61

Tab. 6. Největší emitenti olova, Zlínský kraj, 2001 [40]

Název podniku	Název obce	kg/rok	% z kraje
TON – ENERGO a.s. kotelna Holešov	Holešov	4,792	17,8
Teplárna Otrokovice a.s.	Otrokovice	4,1158	15,3
CTZ s.r.o. Uherské Hradiště	Uherské Hradiště	3,3285	12,35
Letecké závody a.s. nový závod - kotelna	Kunovice	2,6605	9,87
Energetika Malenovice, a.s.	Zlín	2,4583	9,12
HAMÉ a.s. BABICE	Babice	1,8277	6,78
MORAVSKÉ TEPLÁRNY, a.s.	Zlín	1,7595	6,53
ZEVEDA Bojkovice, a.s.	Bojkovice	1,6651	6,18
TON – ENERGO a.s. teplárna Bystřice pod Hostýnem	Bystřice pod Hostýnem	1,3923	5,17
MORAVSKÉ TEPLÁRNY, a.s.	Zlín	0,7666	2,84
Σ vybraných zdrojů		24,7724	91,9
Celková Σ kraje		26,9550	

Největším zdrojem Pb emisí je doprava. Největších hodnot intenzity automobilové dopravy (10 000 a více vozidel za 24 hodin) je dosaženo na silnicích I/35, I/47, I/50, I/55 a I/57. Mezi nejzatíženější úseky a tedy i na oblasti se zvýšenými koncentracemi TK a zvláště Pb patří:

- Otrokovice – Zlín – Vizovice (I/49)
- Buchlovice – Staré město – Uherské Hradiště – Kunovice (I/50)
- Valašské Meziříčí – Rožnov po Radhoštěm (I/35)
- Tlumačov – Otrokovice – Napajedla – Staré Město (I/55)
- Kroměříž – Hulín (I/47)

Tab. 7. Největší emitenti arsenu ve skupině zdrojů REZZO 1, Zlínský kraj, 2001 [40]

Název podniku	kg/rok	% z kraje
Teplárna Otrokovice a.s.	24,998	5,63
TON – ENERGO a.s. kotelna Holešov	4,404	0,99
STV Glass, a.s.	3,187	0,72
CTZ, s.r.o. Uherské Hradiště	3,055	0,69
Letecké závody, a.s. nový závod – kotelna	2,442	0,55
MORAVSKÉ TEPLÁRNY, a.s.	2,410	0,54
Energetika Malenovice, a.s.	2,256	0,51
HAMÉ a.s. BABICE	1,677	0,38
ZEVETA Bojkovice, a.s.	1,528	0,34
IGGT, a.s. – spalovna odpadů Otrokovice	1,400	0,32
TON – ENERGO a.s. teplárna Bystřice pod Hostýnem	1,278	0,29
Slévárna Vsetín, s.r.o.	1,260	0,28
Emise v kraji celkem	443,69	

Tab. 8. Hlavní emitenti vybraných těžkých kovů, Zlínský kraj, 2001 [40]

Název	Obec	TK	kg/rok
EMSEKO s.r.o.	Malenovice	Cr a jeho sloučeniny	2
		Mn a jeho sloučeniny	5
		Cu a jeho sloučeniny	3
		Ni a jeho sloučeniny	4
		Pb a jeho sloučeniny	2
Crystalex a.s. sklárna Karolinka	Karolinka	Sb a jeho sloučeniny	130
		Zn a jeho sloučeniny	140
		Cd a jeho sloučeniny	5,1
		Cr a jeho sloučeniny	1
		Se a jeho sloučeniny	177
IGGT, a.s. – spalovna odpadů Otrokovice	Otrokovice	Cu a jeho sloučeniny	1
		Ni a jeho sloučeniny	23
Crystalex a.s. závod Moravské sklárny	Strání	Cr a jeho sloučeniny	2
		Se a jeho sloučeniny	30
STV Glass s.r.o.	Valašské Meziříčí	Pb a jeho sloučeniny	121
Osvětlovací sklo – Lares, spol. s.r.o.	Valašské Meziříčí	Sb a jeho sloučeniny	28
		Se a jeho sloučeniny	5
Barovier & Toso Czech republic s.r.o.	Vsetín	Sb a jeho sloučeniny	1

ZÁVĚR

Těžké kovy jsou neoddělitelnou součástí životního prostředí České republiky. V posledních 15 letech došlo k výraznému poklesu emisí těchto látek. Tento fakt je důsledkem změny v přístupu k ŽP v ČR v průběhu 90. let 20. století. Producenti TK jsou díky zavádění nové, neustále přísnější legislativy nuceni do svých technologií vnášet „čistší“ postupy a tím je tedy dosaženo této klesající tendence. Jedním z dalších faktorů podepisujících se pod sníženou produkci emisí TK je pokles hutní a metalurgické výroby, dalším a neméně důležitým faktorem je upuštění od používání olovnatých benzinů.

Nejvíce exponovanými oblastmi v ČR jsou regiony Ostravska, Ústecka a velké aglomerace jako je Praha. V rámci Zlínského kraje patří mezi největší znečišťovatele Teplárna Otrokovice a sklářské výroby ve Valašském Meziříčí a Karolince.

Dle ČHMÚ a jeho měření [41] nedošlo v roce 2003 u Olova a Rtuti k překročení imisních limitů, u kadmia byl tento limit pravděpodobně překročen v Tanvaldě (nedostatečný počet dat, avšak modelové výpočty rozptylu emisí kadmia utvrzují v překročení limitu). Imisní limit pro roční průměrné koncentrace arsenu je dlouhodobě překračován v Ostravě. V rámci Zlínského kraje nedochází k překračování limitních hodnot [40].

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Životní prostředí Mostecka, 5.3.2005, dostupné na
http://cd.ecomost.cz/data/obecne/puschel/Tzp_ovzdusi.html
- [2] Elektronická knihovna MŽP, 5.3.2005, dostupná na
http://env.cebin.cz/publikace/3_smernice_ko/8_17az22.html
- [3] Effects of arsenic in the Canada environment. Ottawa, National Research Council Canada, 1978 (Publication No. 15391).
- [4] Merian,E. Introduction to environmental chemistry and global cycles of chromium, nickel, cobalt, beryllium, arsenic, kadmium and selenium and their derivatives. Toxicology and environmental chemistry, 8: 9-38 (1984).
- [5] Arsenic. Geneva. World Health Organization, 1981 (Environmental Health Criteria, No. 18).
- [6] Woolson,E.A. Man's perturbation of the arsenic cycle. Ve sborníku: Lederer,W.H. & Fensterheim,R.J.,ed. Arsenic: industrial, biomedical and environmental perspectives. Proceedings of the Arsenic Symposium, Gaithersburg,MD. Van Nostrand Reinhold, New York, 1983.
- [7] Health assessment document for inorganic arsenic Research Triangle Park, NC, US Environmental Protection Agency, 1984, 351 str. (Final Report No. EPA-600/8-83-021F).
- [8] Pinto,S.S. et al. Mortality experience in relation to a measured arsenic trioxide exposure. Environmental health perspectives, 19: 127-130 (1977).
- [9] Horiguchi,S. et al. A long-term observation of the environmental conditions of a factory manufacturing lead arsenate as an insecticide. Studies on lead arsenate poisoning, part I. Osaka City medical journal, 22: 43-46 (1976).

- [10] Bennett,B.G. Exposure commitment concepts and application; summary exposure assessments for lead, cadmium and arsenic. V: Exposure commitment assessment of environmental pollutants. London, University of London Monitoring and Assessment Research Centre, 1981, Vol. 1 (MARC Report No. 23).
- [11] Commission of the European Communities. Criteria (dose/effect relationships) for cadmium. Oxford, Pergamon Press, 1978.
- [12] Stubbs,R.L. Cadmium - markets and trends. Ve sborníku: Cadmium 81. Edited Proceedings of the Third International Cadmium Conference, Miami. Cadmium Association, London, Cadmium Council, New York, International Lead Zinc Research Organization, New York, 1982.
- [13] Control of toxic substances in the atmosphere - cadmium. Solna, National Swedish Environmental Protection Board, 1985 (Report No. 3062).
- [14] Hutton,M. Cadmium in the Europe Community: a prospective assessment of sources, human exposure and environmental impact. London, University of London Monitoring and Assessment Research Centre, 1982 (MARC Report No. 26).
- [15] Friberg,L. et al. Cadmium in the environment, 2nd ed. Cleveland, OH, CRC Press, 1974.
- [16] Elinder,C.-G. et al. Cadmium exposure from smoking cigarettes: variations with time and country where purchased. Environmental research, 32: 220-227 (1983).
- [17] Scherer,G. & Barkemeyer,H. Cadmium concentrations in tobacco and tobacco smoke. Ecotoxicology and environmental safety, 7: 71-78 (1983).
- [18] Guidelines for drinking water quality: Vol. 2. Health criteria and other supporting information. Geneva. World Health Organization, 1984, str. 84-90.
- [19] Piscator,M. Dietary exposure to cadmium and health effects: impact of environmental changes. Environmental health perspectives, 63: 127-132 (1985).
- [20] Flangan,P.R. et al. Increased dietary cadmium absorption in mice and human subjects with iron deficiency. Gastroenterology, 64: 841-846 (1978).

- [21] Dean,R.B. & Suess,M.J., ed. The risk to health of chemicals in sewage sludge applied to land. Waste management and research, 3: 251-278 (1985).
- [22] Elektronická knihovna MŽP, 5.3.2005, dostupná na http://env.cebin.cz/publikace/3_smernice_ko/9_23az26.html
- [23] Elwood,P.C. et al. Greater contribution to blood lead from water than from air. Nature, 310: 138-140 (1984).
- [24] Gezondheidsraad. Advies inzake lood. Advieswaarde voor de kwaliteit van de buitenlucht [Guidelines for lead. Recommended standards for outdoor air quality]. The Hague Ministry of Health and Environmental Hygiene, 1984.
- [25] Lead in the environment: ninth report of the Royal Commission on Environmental Pollution, London, H.M.Stationery Office, 1983.
- [26] Watson,W.D.,Jr. Economic consideration in controlling mercury pollution. V monografii: Nriagu,J.O.,ed. The biogeochemistry of mercury in the environment. Amsterdam, Elsevier, 1979, s. 41-47.
- [27] Mercury. Geneva. World Health Organization, 1976 (Environmental Health Criteria, No. 1).
- [28] Mercury health effects update. Health issue assessment. Washington, DC, US Environmental Protection Agency, 1984 (Report No. EPA 600/8-84-019F).
- [29] Umweltbundesamt. [Federal Office of the Environment] Umwelt- und Gesundheitskriterien für Quecksilber [Environmental and health criteria for mercury]. Berlin (West), Erich Schmidt Verlag, 1980 (Berichte 5/80).
- [30] Vondráček,V. Koncentrace 3,4-benzpyrenu a sloučenin arzenu v pražském ovzduší [Concentration of 3,4-benzpyrene and arsenic compounds in the Prague atmosphere]. Československá hygiena, 8: 333-339 (1963).
- [31] Denmark, Ministry of the Environment. Cadmiumforurening [Cadmium pollution]. Copenhagen, Storgaard Jensen, 1980.

- [32] Lahman,E. et al. Heavy metals: identification of air quality and environmental problems in the European Community. Luxembourg, Commission of the European Communities, 1986, Vol. 1 & 2 (Report No. EUR 10678 EN/I and EUR 10678 EN/II).
- [33] Bennett,B.G. Exposure commitment assessment of environmental pollutants. London, University of London Monitoring and Assessment Research Centre, 1981, Vol. 1 (MARC Report No. 23).
- [34] Niagru,J.O. Lead in the atmosphere. V monografii: Niagru,J.O.,ed. The biochemistry of lead in the environment. Amsterdam, Elsevier-North Holland, 1978, Part A, str. 137-184.
- [35] Lindquist,O. et al. Mercury in the Swedish environment: global and local sources. Solna, National Swedish Environmental Board, 1979, str. 1-105 (Sweden Report No. 1816).
- [36] Hutton,M. Cadmium in the Europe Community: a prospective assessment of sources, human exposure and environmental impact. London, University of London Monitoring and Assessment Research Centre, 1982 (MARC Report No. 26).
- [37] Friberg,L. et al. Cadmium in the environment, 2nd ed. Cleveland, OH, CRC Press, 1974.
- [38] Matheson,D.H. Mercury in the atmosphere and in precipitation. V monografii: Nriagu,J.O.,ed. The biogeochemistry of mercury in the environment. Amsterdam, Elsevier, 1979, s. 113-129.
- [39] Johnson,D.C. & Braman,R.S. Distribution of atmospheric mercury species near ground. Environmental science and technology, 8: 1003-1009 (1974).
- [40] Integrovaný program snižování emisí znečišťujících látek zlínského kraje, 4.5.2005 dostupný na <http://www.kr-zlinsky.cz>
- [41] Český hydrometeorologický ústav - Úsek ochrany čistoty ovzduší, 4.5.2005 dostupný na <http://www.chmi.cz/uoco/isko/groc/gr03cz/sez-obr.html>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

TK – Těžké kovy

As – Arsen

Cd – Kadmium

Cr – Chrom

Cu - Měď

Mn – Mangan

Ni - Nikl

Hg – Rtuť

Pb – Olovo

Se - Selen

Sb – Antimon

Zn – Zinek

MŽP – Ministerstvo životního prostředí

WHO – World health organization – Světová zdravotnická organizace

REZZO – Registr emisí a zdrojů znečišťování ovzduší

ČHMÚ – Český hydrometeorologický ústav

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Odhad globálních emisí Arsenu.....	8
Obr. 2. Expoziční dráhy TK z ovzduší podílející se na hladinách TK v krvi člověka	18
Obr. 3. Emise Cd v letech 1990-2002 (t/rok).....	24
Obr. 4. Emise Pb v letech 1990-2002 (t/rok).....	24
Obr. 4. Emise Hg v letech 1990-2002(t/rok).....	25
Obr. 6. Průměrné roční koncentrace Arsenu v ovzduší v roce 2003.....	26
Obr. 7. Průměrné roční koncentrace Kadmia v ovzduší v roce 2003.....	26
Obr. 8. Pole suché roční depozice Kadmia, 2003.....	27
Obr. 9. Pole mokré roční depozice kademnatých iontů, 2003.....	27
Obr. 10. Pole suché roční depozice Olova, 2003.....	28
Obr. 11. Pole mokré roční depozice olovnatých iontů, 2003.....	28
Obr. 12. Průměrné roční koncentrace Arsenu k 1.1.2002-malé zdroje.....	30
Obr. 13. Průměrné roční koncentrace Arsenu k 1.1.2002-střední zdroje.....	30
Obr. 14. Průměrné roční koncentrace Arsenu k 1.1.2002-velké zdroje.....	31
Obr. 15. Průměrné roční koncentrace Arsenu k 1.1.2002-souběh zdrojů.....	31
Obr. 16. Průměrné roční koncentrace Kadmia k 1.1.2002-střední zdroje.....	32
Obr. 17. Průměrné roční koncentrace Kadmia k 1.1.2002-velké zdroje.....	32
Obr. 18. Průměrné roční koncentrace Kadmia k 1.1.2002-souběh zdrojů.....	33
Obr. 19. Průměrné roční koncentrace Olova k 1.1.2002-malé zdroje.....	33
Obr. 20. Průměrné roční koncentrace Olova k 1.1.2002-střední zdroje.....	34
Obr. 21. Průměrné roční koncentrace Olova k 1.1.2002-velké zdroje.....	34
Obr. 22. Průměrné roční koncentrace Olova k 1.1.2002-souběh zdrojů.....	35
Obr. 23. Průměrné roční koncentrace Rtuti k 1.1.2002-malé zdroje.....	35
Obr. 24. Průměrné roční koncentrace Rtuti k 1.1.2002-střední zdroje.....	36
Obr. 25. Průměrné roční koncentrace Rtuti k 1.1.2002-velké zdroje.....	36
Obr. 26. Průměrné roční koncentrace Rtuti k 1.1.2002-souběh zdrojů.....	37

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Odhad přijatého množství Arsenu do krve.....	9
Tab. 2. Depozice kadmia v členských státech Evropského společenství.....	20
Tab. 3. Koncentrace rtuti v ovzduší států Evropské unie.....	22
Tab. 4. Rozdělení stacionárních zdrojů znečišťování ovzduší.....	29
Tab. 5. Bilance emisí TK na území Zlínského kraje.....	37
Tab. 6. Největší emitenti olova, Zlínský kraj, 2001.....	38
Tab. 7. Největší emitenti arsenu ve skupině zdrojů REZZO 1, Zlínský kraj, 2001.....	39
Tab. 8. Hlavní emitenti vybraných těžkých kovů, Zlínský kraj, 2001.....	39

EVIDENČNÍ LIST BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Místo uložení práce: Ústřední knihovna UTB ve Zlíně
Autor práce: BLAHA MICHAL
Název práce: česky: Obsah těžkých kovů v environmentu ČR anglicky: Contents of heavy metals in environment of the Czech Republic
Vedoucí práce: Ing. Markéta Julinová, Ph.D.
Vysoká škola (název a adresa): Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Mostní 5139, 760 01 Zlín Fakulta technologická, nám. T. G. Masaryka 275, 762 72 Zlín Ústav inženýrství ochrany životního prostředí
Rok obhájení práce: 2005
Počet stran, obrázků, tabulek: 48, 26, 8
Předmětová hesla: česky: Těžké kovy, Arsen, Kadmium, Olovo, Rtuť anglicky: Heavy metals, Arsenic, Cadmium, Lead, Mercury
Souhrn česky: Těžké kovy antropogenního i přírodního původu vykazují určitou míru toxicity. Z hlediska životního prostředí a jeho ochrany, lze za nejvíce nebezpečné označit arsen, chróm, kadmium, olovo a rtuť. Těžké kovy se vyskytují v pitné vodě, potravě či ovzduší. Tato bakalářská práce se zabývá obsahem těžkých kovů v ovzduší, tento obsah hodnotí a vysvětluje příčiny zvýšených koncentrací v různých oblastech ČR a zvláště Zlínském kraji. anglicky: Heavy metals of anthropogenic as well as natural origin show certain levels of toxicity. From the point of view of the environment and its protection arsenic, chrome, cadmium, lead and mercury can be indicated. Heavy metals are occur in drinking water, food and air. This bachelor thesis focuses on the contents of heavy metals in the air. These contents are evaluated, and the reasons of increased concentrations in various areas of the Czech Republic, especially in the Zlín region, are explained.