



VŠB - Technická univerzita Ostrava
Výzkumné energetické centrum



„Ekologické aspekty záměny fosilních paliv za biomasu“

Tadeáš Ochodek, Jan Koloničný, Michal Branc

Studie v rámci projektu

„Možnosti lokálního vytápění a výroby elektřiny z biomasy“

Projekt je spolufinancován Evropskou unií v rámci programu
INTERREG IIIA

Ostrava 2007

ISBN 978-80-248-1595-4

Obsah

Seznam použitých označení	6
1. Úvod	7
2. Ochrana ŽP.....	8
2.1 Látky znečišťující ovzduší a jejich zdravotní nebezpečí.....	8
2.2 Zdroje znečišťování ovzduší.....	11
2.2.1 Mobilní zdroje.....	11
2.2.2 Stacionární zdroje	12
2.3 Registr zdrojů znečišťování ovzduší – REZZO.....	12
3. Oxid uhličitý (CO ₂)	16
3.1 Popis látky	16
3.2 Vznik	16
3.3 Vliv na životní prostředí a člověka.....	16
3.4 Koloběh uhlíku	17
4. Oxid uhelnatý (CO).....	20
4.1 Popis látky	20
4.2 Vznik a výskyt	20
4.3 Vliv na životní prostředí a člověka.....	20
5. Oxid siřičitý (SO ₂).....	23
5.1 Popis látky	23
5.2 Vznik a výskyt	23
5.2.1 Oxid siřičitý	23
5.2.2 Kyselý aerosol.....	24
5.3 Vliv na životní prostředí a člověka.....	24
5.3.1 Oxid siřičitý	24
5.3.2 Kyselý aerosol.....	25
5.3.3 Spolupůsobení se suspendovanými částicemi	27
6. Sirovodík (H ₂ S).....	28
6.1 Popis látky	28
6.2 Vznik a výskyt	28
6.3 Vliv na životní prostředí a člověka.....	28
7. Oxidy dusíku (NO _x).....	30
7.1 Popis látky	30
7.2 Vznik a výskyt	30
7.3 Vliv na životní prostředí a člověka.....	31
8. Amoniak (NH ₃)	33
8.1 Popis látky	33
8.2 Vznik a výskyt.....	33
8.3 Vliv na životní prostředí a člověka.....	33

9. Metan (CH ₄)	34
9.1 Popis látky	34
9.2 Vznik a výskyt	34
9.3 Vliv na životní prostředí a člověka	35
10. Chlór a fluor (CL, F)	36
10.1 Popis látky	36
10.2 Vznik a výskyt	36
10.3 Vliv na životní prostředí a člověka	37
11. Organické polutanty	38
11.1 Těkavé organické látky	38
11.2 Perzistentní organické polutanty (POPs)	38
12. VOC.....	40
12.1 Popis látky	40
12.2 Vznik a výskyt	41
12.3 Vliv na životní prostředí a člověka	41
13. Polychlorované dibenzo-p-dioxiny/dibenzofurany (PCDD/PCDF).....	42
13.1 Popis látky	42
13.2 Vznik a výskyt	44
13.3 Vliv na životní prostředí a člověka	47
14. Polychlorované bifenyly (PCB)	49
14.1 Popis látky	49
14.2 Vznik a výskyt	49
14.3 Vliv na životní prostředí a člověka	50
15. Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU)	52
15.1 Popis látky	52
15.2 Vznik a výskyt	53
15.3 Vliv na životní prostředí a člověka	54
16. Tuhé znečišťující látky	55
16.1 Popis látky	55
16.2 Vznik a výskyt	55
16.3 Vliv na životní prostředí a člověka	56
17. Těžké kovy	57
17.1 Popis látky	57
17.2 Vznik a výskyt	57
17.2.2 Uhlí	59
17.2.3 Biomasa.....	61
17.2.4 Topné oleje.....	62
17.3 Procesy přenosu těžkých kovů v ohništi.....	62
17.3.2 Faktory ovlivňující uvolňování kovů z paliva do plynné fáze.....	65
17.3.3 Procesy probíhající za ohništěm	65
17.3.4 Koloběh těžkých kovů v přírodě	66

17.4 Vliv na životní prostředí a člověka.....	66
18. Jiné vlivy	70
18.1 Skladování biomasy.....	70
18.2 Odpad charakterizovaný jako biomasa.....	70
18.3 Množství popela	70
19. Ekologické aspekty vyplývající z vyhodnocení experimentů	72
19.1 Porovnání plyných emisí	72
19.1.1 Spalování uhlí a pelet v kotlích malého výkonu.....	72
19.1.2 Plyné emise při spalování přebytků zemědělské výroby	81
19.1.3 Plyné emise změřené při měření PCDD/PCDF	83
19.1.4 Experimenty provedené v rámci spalování biomasy v krbových kamnech.....	85
19.2 Těžké kovy	87
19.2.1 Malé zdroje	87
19.2.2 Velké zdroje	95
19.3 PCDD/PCDF	99
19.3.2 Malé zdroje	99
19.3.3 Velké zdroje	106
19.4 Emise polyaromatických uhlovodíků a polychlorovaných bifenylů	109
19.4.2 Malé zdroje	110
19.4.3 Velké zdroje	114
20. Minimalizace vlivu využívání biomasy na životní prostředí	118
20.1 Oxid siřičitý	118
20.2 Tuhé znečišťující látky, těžké kovy.....	118
20.3 Oxid uhelnatý a uhlovodíky	118
20.4 Oxidy dusíku.....	118
21. Stav produkce emisí v Moravskoslezském a Zlínském kraji	119
22. Kvalita ovzduší v Žilinském a Trenčianském kraji.....	127
22.2 Stav znečišťování ovzduší v Trenčianském kraji	127
22.2.1 Monitorovací síť kvality ovzduší v Trenčianském kraji.....	127
22.2.2 Produkce znečišťujících látek v zóně Trenčianský kraj	127
22.2.3 Zhodnocení znečištění ovzduší v Trenčianském kraji	129
22.3 Stav znečišťování ovzduší v Žilinském kraji	129
22.3.1 Monitorovací síť kvality ovzduší v Žilinském kraji	130
22.3.2 Produkce znečišťujících látek v zóně Žilinský kraj	130
22.3.3 Zhodnocení znečištění ovzduší v Žilinském kraji	130
23. Závěr.....	132
Literatura	133
Seznam obrázků	141
Seznam tabulek	143

Seznam použitých označení

As	arsen
B	bor
Ba	baryum
Be	beryllium
Cd	kadmium
CNS	centrální nervový systém
Co	kobalt
COHb	karboxyhemoglobin
Cr	chrom
Cu	měď
Ge	germanium
Hg	rtuť
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
Li	lithium
LTEQ	legislativní toxický ekvivalent
Mn	mangan
Mo	molybden
Ni	nikl
PAH	polycyklické aromatické uhlovodíky
PAN	peroxyacyl nitrátů
PAU	polycyklické aromatické uhlovodíky
Pb	olovo
PCB	polychlorované bifenyly
PCDD	polychlorované dibenzo-p-dioxiny
PCDF	polychlorované dibenzofurany
POCP	fotochemický potenciál tvorby ozonu
POPs	perzistentní organické polutanty
PVC	polyvinylchlorid
Rn	radon
Sb	antimon
Se	selen
Sn	cín
Sr	stroncium
SVOC	polotěkavé organické látky
Te	tellur
TEQ	toxický ekvivalent
Th	thorium
Tl	thalium
TP	torakální částice
TSP	celkové suspendované částice
TZL	tuhé znečišťující látky
U	uran
V	vanad
VOC	těkavé organické látky
VS EPA -US	Environmental protection agency
ZL	znečišťující látky
Zn	zinek
ŽP	životní prostředí

1. Úvod

Hlavním argumentem pro rozvoj biomasy jako obnovitelného zdroje energie se stal fakt, že tento zdroj energie neprodukuje oxid uhličitý. Je to však argument na zvážení. Jednak není souvislost antropogenních emisí oxidu uhličitého s globálním oteplováním dostatečně prokázána a existují značné odborné pochybnosti o tak jednoznačné příčinné souvislosti, jak je dnes prezentováno. Mimo oxid uhličitý však při spalování i zplyňování biomasy vzniká celá řada dalších škodlivin, jejichž dopady jsou často vyšší než při spalování fosilních paliv.

Jelikož je za hlavní ekologický aspekt záměny fosilního paliva biomasou považována oblast škodlivých emisí vznikajících při spalování, je tato publikace zaměřena především na porovnání množství vznikajících emisí z podobných zařízení používajících různé druhy paliv. Data byla získána při řešení několika projektů obdobně zaměřených na jedné straně a na druhé straně jsou využívány data získaná z řady měření emisí, které byly provedeny pracovníky Výzkumného energetického centra. Veškerá dílčí data byla zpracována tak, aby bylo možné jejich vzájemné porovnání.

Konkrétně se jednalo o následující projekty, z jejichž výsledků bylo čerpáno:

- Vliv spoluspalování uhlí a biomasy na emise polutantů z domácích zařízení, INCO-COPERNICUS č. ERB IC 15-CT98-0503,
- Studie vzniku POP látek při spalování odpadních olejů v komerčně dostupných kotlích malých výkonů s cílem snížení jejich tvorby, GAČR č. 101/01/0830,
- Kvalita spalovacího procesu v ohništích malých výkonů, GAČR č. 101/98/0820,
- Výzkumně-průmyslové centrum pro vývoj zařízení určeného k ekologickému spalování tuhých paliv, zejména biomasy, MPO č. FB-C2/15,
- Výzkum spalování v ohništích malých výkonů, MŠMT, č. MSM 27200008,
- Energetické parametry biomasy, GAČR GA101/04/1278,
- Moderní ohniště na spalování dřeva pro lokální vytápění, MPO, FD-KO97.

Tato studie navazuje na dvě předcházející studie, Potenciál biomasy, druhy, bilance a vlastnosti paliv z biomasy [1] a Technologie pro přípravu a energetické využití biomasy [2] zpracované v rámci stejnojmenného projektu.

2. Ochrana ŽP

2.1 Látky znečišťující ovzduší a jejich zdravotní nebezpečí

Znečišťující látky (ZL) zákon o ovzduší [3] definuje jako látky tuhé, kapalné a plynné, které přímo a nebo po chemické nebo fyzikální změně v ovzduší nebo po spolupůsobení s jinou látkou nepříznivě ovlivňují ovzduší, a tím ohrožují a poškozují zdraví lidí nebo ostatních organismů, zhoršují jejich životní prostředí, nadměrně je obtěžují nebo poškozují majetek.

Látky znečišťující ovzduší jsou tedy hmotné látky, které nepříznivým způsobem ovlivňují životní prostředí. Nepříznivé ovlivňování se může projevovat různými způsoby, např.:

- škodami na zdraví lidí a zvířat,
- poškozováním prostředí (nebo některé jeho složky),
- nepříznivými změnami přirozeného složení ovzduší,
- obtěžováním okolí, zhoršením pohody prostředí (pachem, snížením viditelnosti atd.).

Z hlediska skupenství se znečišťující látky rozdělují na tuhé, kapalné a plynné. V praxi se tyto tři skupiny spojují do skupin podle různých hledisek, např. způsobu odlučování, stanovení úletu atd.

Dle zákona o ochraně ovzduší [3] jsou znečišťující látky rozděleny do pěti hlavních skupin. Nultou skupinu představují tzv. základní znečišťující látky (viz Tabulka 2.1). Z pohledu sledování kvality spalování, a tedy tvorby škodlivin jsou tyto látky nejvíce sledované. Tato skutečnost je dána hlavně historickým vývojem. Některé ze znečišťujících látek, které člověk nyní považuje za škodliviny, v nedávné minulosti považoval za neškodné látky (azbest), nebo je vůbec neznal (PCDD/F). S rostoucí úrovní techniky je možné stanovovat přítomnost látek i ve velmi nízkých koncentracích.

Z hlediska chemického složení se látky znečišťující ovzduší dělí např. do skupin (Tabulka 2.2). Někteří autoři rozlišují ještě další skupiny podle jiných vlastností, např. alergenů, karcinogenů, těžké kovy, radioaktivní látky, uhlovodíky, zápach apod. Další podstatné hledisko pro rozdělení znečišťujících látek je míra škodlivosti (nebezpečnost, rizikovost), které představuje samostatnou oblast (toxikologie).

Tabulka 2.1 Seznam základních znečišťujících látek (0. skupina) [4]

tuhé znečišťující látky (TZL)
oxid siřičitý (SO_2)
oxidy dusíku (NO_x)
těkavé organické látky (VOC)
těžké kovy
oxid uhelnatý (CO)
Amoniak a soli amonné
polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH)

Tabulka 2.2 Plynné a kapalné znečišťující látky podle chemického složení [8]

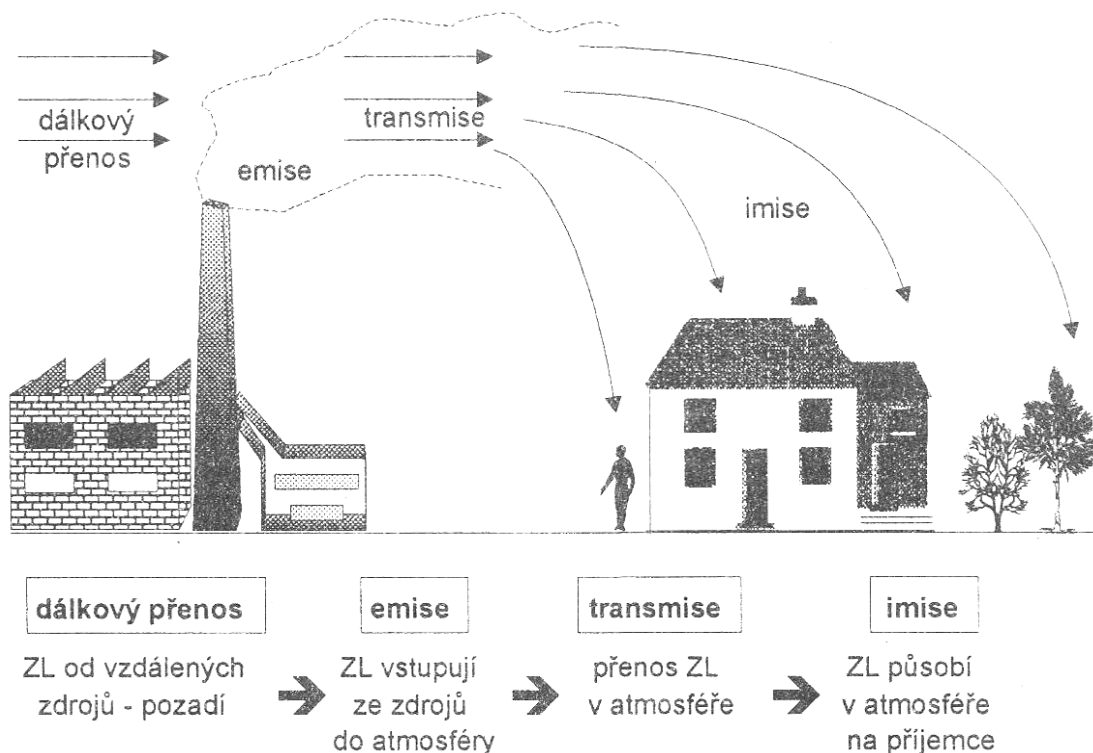
Sloučeniny síry	anorganické	oxidy síry (celkový obsah, suma) kyselina sírová (mlha), sirovodík, sírouhlík, jiné anorganické sloučeniny síry	oxid siřičitý, oxid sírový
	organické	thioly (merkaptany, např. methanthiol), dimethylsulfid, dimethyldisulfid, jiné organické sloučeniny síry	
Sloučeniny dusíku	anorganické	oxidy dusíku (celkový obsah, suma) kyselina dusičná, amoniak, dusitany, kyanovodík, kyanidy, peroxodusičnany, jiné anorganické sloučeniny dusíku	oxid dusnatý, oxid dusičitý, oxid dusný
	organické	aminy, peroxyacetylnitrát, dimethylformamid, jiné organické sloučeniny dusíku (rozpouštědla)	
Sloučeniny halogenů	anorganické	fluor, fluorovodík, fluorid křemičitý, chlor, chlorovodík, brom, jiné anorganické sloučeniny halogenů	
	organické	chlorované uhlovodíky (např. DDT, trichlorethylen, perchlorethylen, chlorbenzen, chloroform), trifluormethan, jiné organické sloučeniny halogenů	
Sloučeniny uhlíku	anorganické	oxidy uhlíku	oxid uhelnatý, oxid uhličitý
	organické	uhlovodíky alkoholy (methanol, ethanol, propanol, butanol, ethylenglykol), fenol, kresol, xylenon, ethery a estery, aldehydy a ketony, organické kyseliny, benzen a jeho deriváty, jiné organické sloučeniny a směsi (mlhy a páry olejů apod.)	alifatické, nasycené i nenasycené, aromatické (benzen, toluen, xylene), alicyklické, polycyklické a heterocyklické
Jiné plynné a kapalné znečišťující látky (sloučeniny kovů jako arsenovodík, oxid arsenitý a řada jiných)			

ZL lze dle jejich původu rozdělit do dvou velkých skupin:

- přirozeného původu
- antropogenního původu

Mezi ZL přirozeného původu řadíme emise při sopečné činnosti, erozi půd, lesních a stepních požárech, pyly stromů a rostlin, kosmický prach apod. Mezi zdroje ZL antropogenního původu patří např. průmysl (hutnictví, chemická výroba), spalovny odpadů (komunálních), spalovací zařízení, doprava (automobilová, letecká).

Ovzduším jsou znečišťující látky od zdrojů k příjemcům přenášeny – transportovány. ZL, které se vyskytují v přízemní vrstvě atmosféry a škodlivě působí na zdraví lidí, přírodu a hmotné statky, jsou označovány jako imise.



Obrázek 2.1 Přenos znečišťujících látek atmosférou

Nejrozšířenějšími a potenciálně nebezpečnými znečišťujícími látkami v atmosféře jsou tuhé znečišťující látky (TZL), oxid uhelnatý (CO), oxid siřičitý (SO₂), oxidy dusíku (NO_x) a organické polutanty.

Následující Tabulka 2.3 uvádí přehled zdravotních rizik pro člověka způsobených nejvýznamnějšími emisemi škodlivin vznikajícími při spalování různých druhů paliv [114]. Podrobnější informace o jednotlivých škodlivinách jsou uvedeny v následujících kapitolách.

Tabulka 2.3 Přehled vlivu jednotlivých znečišťujících látek na člověka

Škodlivina	Zdravotní riziko pro člověka
NO _x (oxidy dusíku, NO, NO ₂)	štiplavý zápach (NO ₂), zvýšení činnosti plicních enzymů, zvyšuje nebezpečí vzniku plicního edému (astmatici), nebezpečí změny plicních funkcí
SO ₂ (oxid siřičitý), kyselý aerosol	dráždivý zápach, způsobují akutní i chronickou bronchitidu, ovlivňují smyslové a dýchací funkce, snížení plicních funkcí u dětí, zvýšení respiračních chorob u dospělých
CO (oxid uhelnatý)	při vysoké koncentraci působí blokádu hemoglobinu a dochází k buněčné hypoxii, nebezpečí u lidí trpících srdečními chorobami
TK (těžké kovy, např. Ni)	alergické kožní reakce, podráždění nosní sliznice, nebezpečí u astmatiků
TZL (tuhé znečišťující látky)	nebezpečí malých částic obsahujících TK a různé uhlovodíky (frakce pod 10 μm), usazují se v plicních sklípcích. Nebezpečí částic pod 0,1 μm klesá (molekuly plynu)
PCDD/PCDF (polychlorované dibenzodioxiny a dibenzofurany)	již při nízké koncentraci poškozuje periferní nervy, játra, způsobuje poruchy metabolismu tuků, silně mutagenní a karcinogenní
PCB (polychlorované bifenyly)	již při nízké koncentraci poškozuje a dráždí dýchací cesty, spojivky, způsobuje poškození jater, podporuje nádorové onemocnění
PAH (polycyklické aromatické uhlovodíky, např. benzo(a)pyren)	již při nízké koncentraci poškozuje dráždí sliznice, mutagenní, karcinogenní (rakovina plic)
Ostatní aromatické uhlovodíky (např. styren, benzen, fenol)	způsobuje útlum centrální nervové soustavy (CNS), dráždí dýchací cesty, poškozuje kostní dřeň, poruchy krevetvorby, očních nervů
Chlor, Fluor - benzeny	již při nízké koncentraci poškozuje dýchací cesty a kůži, dráždí oči, vyvolává bolesti hlavy a závratě, poškozuje ledviny a játra, vyvolává změny krevního obrazu
TK (těžké kovy, např. As, Cd, Cr, Hg, Pb)	As: ovlivnění metabolismu tuků a cukrů, bolesti hlavy, závratě, poruchy trávení až křeče v břiše, ekzémy, vřídky; Cd: pálení v hrdle a sucho v ústech, poruchy ledvin, Cd zaměnitelný v těle za Ca = nebezpečí postižení kostí; Cr: ovlivňuje dýchací cesty, dráždí kůži, vyvolává ekzémy, karcinogen plic; Hg: poškození CNS, poškození kůže, poškození zažívacích traktů, nebezpečí par rtuti; Pb: vliv na krevetvorbu, poškození periferní nervový systém, reprodukční funkce

2.2 Zdroje znečišťování ovzduší

Česká legislativa [108] dělí zdroje znečišťování na:

- Mobilní,
- Stacionární.

2.2.1 Mobilní zdroje

Jako mobilní zdroje znečišťování ovzduší se označují samohybná a další pohyblivá, případně přenosná zařízení vybavená spalovacími motory znečišťujícími ovzduší, pokud tyto

motory slouží k vlastnímu pohonu nebo jsou zabudovány jako nedílná součást technologického vybavení.

Do této kategorie patří:

- dopravní prostředky, kterými jsou silniční vozidla, drážní vozidla a stroje, letadla a plavidla,
- nesilniční mobilní stroje, kterými jsou kompresory, přemístitelné stavební stroje a zařízení, buldozery, vysokozdvizné vozíky, pojízdné zdvihací plošiny, zemědělské a lesnické stroje, zařízení na údržbu silnic, sněžné pluhy, sněžné skútry a jiná obdobná zařízení,
- přenosná nářadí vybavená spalovacím motorem, například motorové sekačky a pily, sbíječky a jiné obdobné výrobky.

2.2.2 Stacionární zdroje

Jako stacionární zdroje znečišťování ovzduší se označují zařízení spalovacího nebo jiného technologického procesu, které znečišťuje nebo může znečišťovat ovzduší, dále šachta, lom a jiná plocha s možností zapaření, hoření nebo úletu znečišťujících látek, jakož i plocha, na které jsou prováděny práce nebo činnosti, které způsobují nebo mohou způsobovat znečišťování ovzduší, dále sklad a skládka paliv, surovin, produktů, odpadů a další obdobné zařízení nebo činnost.

Stacionární zdroje se dělí:

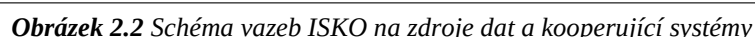
- podle míry svého vlivu na kvalitu ovzduší na:
 - zvláště velké, kterými jsou zdroje znečišťování o jmenovitém tepelném příkonu 50 MW a vyšším bez přihlídnutí ke jmenovitému tepelnému výkonu,
 - velké, kterými jsou zdroje znečišťování o jmenovitém tepelném výkonu vyšším než 5 MW do 50 MW,
 - střední, kterými jsou zdroje znečišťování o jmenovitém tepelném výkonu od 0,2 MW do 5 MW včetně,
 - malé, kterými jsou zdroje znečišťování o jmenovitém tepelném výkonu nižším než 0,2 MW.
- podle technického a technologického uspořádání na:
 - zařízení spalovacích technologických procesů, ve kterých se oxidují paliva za účelem využití uvolněného tepla,
 - spalovny odpadů a zařízení schválená pro spalování odpadů,
 - ostatní stacionární zdroje.

Spalovny odpadů patří do kategorie zvláště velkých nebo velkých stacionárních zdrojů a podle druhu spalovaného odpadu se rozlišují na spalovny nebezpečného odpadu, spalovny komunálního odpadu a spalovny jiného než nebezpečného a komunálního odpadu.

2.3 Registr zdrojů znečišťování ovzduší – REZZO

V rámci Informačního systému kvality ovzduší (ISKO), který je provozován Českým hydrometeorologickým ústavem (ČHMÚ), jsou zavedeny jednotlivé databáze Registru emisí a zdrojů znečišťování ovzduší (REZZO), které slouží k archivaci a prezentaci údajů o stacionárních a mobilních zdrojích znečišťování ovzduší [91].

Obrázek 2.2 schematicky znázorňuje vazby ISKO na zdroje dat a kooperující systémy. Schéma vystihuje především propojení monitorovacích sítí kvality ovzduší, zdrojů vykazovaných dat se složkovou zpracovatelskou a informační vrstvou představovanou Informačním systémem kvality ovzduší a vazby na vyšší vrstvu – průřezové informační systémy. Faktické propojení je realizováno jednak výměnou dat na magnetických médiích, dále po komutovaných linkách, a v případě dat ze sítí AIM (automatizovaný imisní monitoring) též po pevných okruzích privátní datové sítě ČHMÚ.



Zdroje znečišťování ovzduší jsou rozděleny do čtyř následujících kategorií:

- velké zdroje znečišťování REZZO 1,
- střední zdroje znečišťování REZZO 2,
- malé zdroje znečišťování REZZO 3,
- mobilní zdroje znečišťování REZZO 4.

Tabulka 2.4 Rozdělení zdrojů znečišťování ovzduší – REZZO

Kategorie	Typ souboru	Zdroj	Charakter zdroje	Způsob evidence
Velké zdroje znečišťování	REZZO 1	Stacionární zařízení ke spalování paliv o tepelném výkonu vyšším než 5 MW a zařízení zvláště závažných technologických procesů.	Bodové zdroje	Zdroje jednotlivě sledované
Střední zdroje znečišťování	REZZO 2	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.		
Malé zdroje znečišťování	REZZO 3	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 znečištění ovzduší, skládky paliv, surovin, produktů a odpadů a zachycených exhalátů a jiné stavby, zařízení a činnosti, výrazně znečišťující ovzduší.	Plošné zdroje	Zdroje hromadně sledované
Mobilní zdroje	REZZO 4	Pohyblivá zařízení se spalovacími nebo jinými motory, zejména silniční motorová vozidla, železniční kolejová vozidla, plavidla a letadla.	Liniové zdroje	

Registr emisí a zdrojů znečišťování ovzduší byl vyvíjen od roku 1974. V roce 1980 byl sestaven poprvé v celorepublikovém měřítku ČR a od roku 1982 je v běžném provozu. Ze všech zdrojů znečišťování ovzduší jsou do registru zahrnuty pouze zdroje znečišťující ovzduší v důsledku lidské činnosti. Od roku 1991 je REZZO výchozí databází pro mezinárodní projekt CORINAIR 90, emisního informačního systému Evropského společenství a Evropské hospodářské komise OSN.

Množství emisí tuhých látek, oxidu siřičitého a oxidu dusíku jsou ovlivněna především množstvím a strukturou spotřeby. Množství emisí z těchto zdrojů významně závisí na spotřebě tepla, a je proto ovlivněno do značné míry dalšími faktory, zejména klimatickými podmínkami v jednotlivých topných obdobích [98].

Střední stacionární zdroje (obvykle komunální) se inventarizují cca od r. 1985 a vzhledem k jejich množství byl zaveden pětiletý cyklus aktualizace dat. Struktura údajů je podobná jako u databáze REZZO 1 - identifikační údaje, údaje o spalovacích zařízeních a technologiích, údaje o odlučovačích a o emisích. Mobilní zdroje, zejména automobilová doprava, jsou rovněž významným znečišťovatelem ovzduší. Automobilová doprava je jevem, který s přibývajícím počtem vozidel a s nárůstem provozu stále více ovlivňuje obyvatelstvo i městské prostředí.

V rámci databáze REZZO 2 je prováděna archivace vykazovaných emisních a doprovodných technických údajů z více než 30 000 (z toho cca 22 500 zdrojů spalování paliv a více než 8 000 zdrojů technologických) středních zdrojů, včetně datového servisu [91].

V kategorii malých zdrojů jsou vypočítávány emise z lokálních topenišť. Emisní bilance je modelově zpracovávána z aktualizovaných údajů o klimatických podmínkách, spotřebách tepla pro vytápění bytů a z nich vypočtených spotřeb jednotlivých druhů paliv. Skladba paliv vychází z podkladů Sčítání lidu, domů a bytů (SLDB) o převládajícím způsobu vytápění a používaných druzích energií, které jsou každoročně aktualizovány z údajů poskytnutých centrálními dodavateli paliv a energií [91].

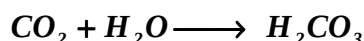
REZZO 3 - malé zdroje je možné rozdělit na tři skupiny:

- lokální otop domácností - domovní kotelny, etážové kotle a kamna,
- vytápění malých provozoven a budov,
- vybrané technologie vedené jako malé zdroje.

3. Oxid uhličitý (CO₂)

3.1 Popis látky

Oxid uhličitý je bezbarvý nehořlavý plyn bez chuti a zápachu. Při vyšších koncentracích může v ústech mít slabě nakyslou chuť. Je těžší než vzduch - 1,98 kg/m³. Po chemické stránce je oxid uhličitý velice stálý a ani při velmi vysokých teplotách nad 2000 °C se znatelně nerozkládá. Ve vodě se snadno rozpouští, přičemž se zčásti (asi z 0,003 %) slučuje s vodou na kyselinu uhličitou:



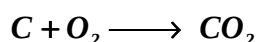
Rovnice 3.1

Oxid uhličitý je běžnou součástí zemské atmosféry, přičemž jeho koncentrace (průměrně 0,038 % v roce 2004) v ovzduší kolísá v závislosti na místních podmínkách, na výšce nad povrchem a relativní vlhkosti vzduchu v ovzduší. V důsledku zejména průmyslových emisí jeho průměrná koncentrace ve vzduchu stále roste.

3.2 Vznik

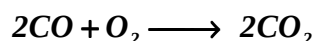
Velké množství oxidu uhličitého vzniká rozkladem organických látek mikroorganismy. Jedná se jednak o zbytky rostlin odumírajících na konci vegetačního období (listí, tráva) a dále o exkrementy živočichů. Lokálně velmi vysoká koncentrace je v místech jeho výronu ze země ve vulkanicky aktivních oblastech a v některých přírodních minerálních vodách.

Dále vzniká reakcí uhlíku s kyslíkem při spalování paliv:



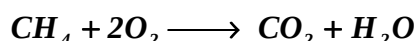
Rovnice 3.2

hořením oxidu uhelnatého:



Rovnice 3.3

nebo organických látek, např. methanu:



Rovnice 3.4

a to vždy za vývinu značného množství tepla – 408,86 MJ/kmol. Podobnými reakcemi můžeme popsat i spalování fosilních paliv a biomasy. Je také produktem dýchání většiny živých organismů, kde je spolu s vodou konečným produktem metabolické přeměny živin obsažených v potravě [70].

3.3 Vliv na životní prostředí a člověka

Oxid uhličitý je nedýchatelný a ve vyšších koncentracích může způsobit ztrátu vědomí a smrt. V krvi se váže na hemoglobin, a vytěsňuje tak kyslík, který se pak z plic obtížněji dostává do mozku a tkání těla [70]. Vzhledem k tomu, že je těžší než vzduch může se v místech vývinu (vulkanická činnost, kotelny) hromadit při zemi, a představovat tak nebezpečnou past pro živočichy.

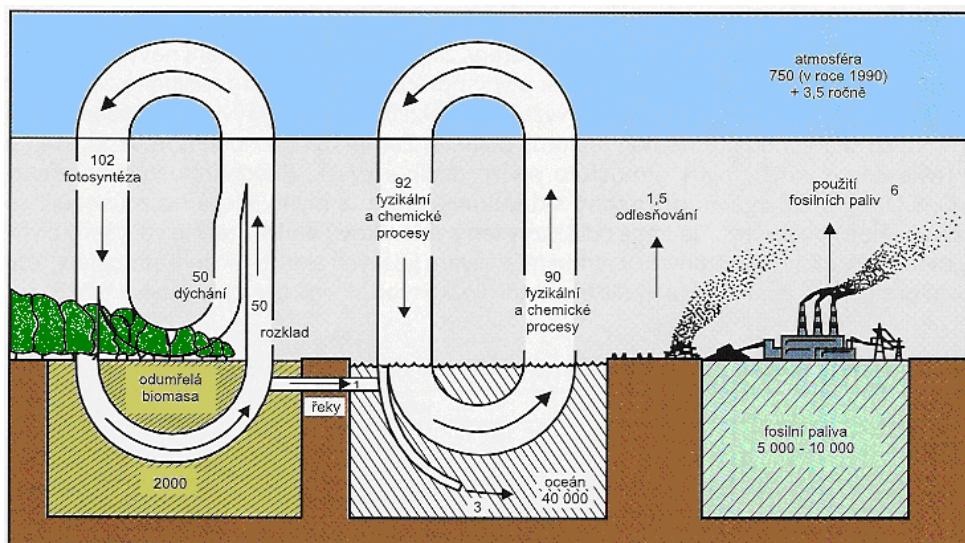
Tento plyn je nezbytný pro existenci života na Zemi v podobě jakou známe. Oxid uhličitý patří do skupiny tzv. skleníkových plynů, které udržují planetu na teplotní úrovni vhodné pro život – průměrná teplota na Zemi je 15 °C. Kdyby byla atmosféra tvořena pouze kyslíkem a dusíkem, byla by průměrná teplota povrchu Země asi -6 °C, což je teplota, při které by život na naší planetě měl podstatně jinou podobu [9]. Skleníkové plyny propouštějí sluneční záření dopadající na Zemi,

kteřá se díky němu zahřívá. Tepelné záření Země do vesmíru naopak tyto plyny zachytí, a způsobují tak oteplení planety. Ze všech skleníkových plynů má oxid uhličitý největší schopnost tepelné záření pohlcovat. Jelikož je CO_2 v atmosféře asi 380 ppm, je jeho podíl na skleníkovém efektu kolem 26 %. Díky velkému množství vodní páry v atmosféře, je její podíl na skleníkovém efektu 60 %. Jelikož vlivem spalování fosilních paliv a kácení deštných pralesů stoupá množství CO_2 v atmosféře, vzniká tzv. dodatečný skleníkový efekt, a pravděpodobně také jeho vlivem dochází ke globálnímu oteplování planety. Zda dochází k oteplování planety vlivem antropogenních nebo přirozených jevů není dosud jasné. Spalování biomasy nemá na nárůst CO_2 v atmosféře vliv, jelikož množství CO_2 vzniklé při spalování bylo rostlinou spotřebováno při růstu.

Mimo dodatečný skleníkový efekt nemá oxid uhličitý jiný vliv na životní prostředí. Oxid uhličitý není toxický. S vodou částečně reaguje za vzniku kyseliny uhličité, která způsobuje mírné snížení pH deště. Tento proces je však přirozený a vlivem CO_2 nedochází ke vzniku tzv. kyselých dešťů [70].

3.4 Koloběh uhlíku

Podle některých zdrojů [7] se v atmosféře ročně přirozeně oxiduje 100 miliard tun organických látek, viz. Obrázek 3.1. Přibližně stejné množství se jich znovu utvoří v procesu fotosyntézy (Obrázek 3.2). Při tvorbě biomasy se zapojují do biologického oběhu i přibližně 2 miliardy t dusíku a 6 miliard t jiných prvků.



Obrázek 3.1 Zásoby uhlíku na Zemi a roční výměna oxidu uhličitého mezi zásobníky v Gt [9]

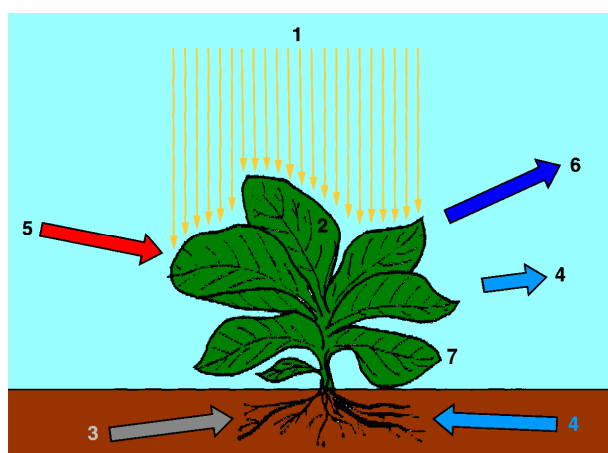
Fotosyntézou je ročně pohlceno asi $2,8 \cdot 10^{10}$ t uhlíku, přičemž se na tomto množství podílí asi z 43 % fytoplankton (jednobuněčné řasy). Hnací energií pro tento cyklus je sluneční energie. Na hranici atmosféry dopadá energie označovaná jako sluneční konstanta a má hodnotu $I_0 = 1367 \pm 4 \text{ W/m}^2$. Po průchodu atmosférou se část záření pohltí a na zemský povrch dopadá při jasné obloze asi 1000 W/m^2 . Přesná velikost intenzity záření je závislá na zeměpisné poloze, nadmořské výšce, roční době a čase. I když je mechanismus fotosyntézy složitější, je možné tuto biochemickou reakci za účasti světelné energie - 2870 kJ/mol [70] a chlorofylu schematicky znázornit následovně:



Rovnice 3.5

Rostlinná biomasa (fytomasa) vzniklá fotosyntézou se často stává následně potravou pro nefotosyntetické mikroorganismy a živočichy, tedy i pro člověka. Výše zmiňované prvky se tak stávají součástí tkání organismů, a to převážně ve formě organických sloučenin, jako jsou bílkoviny, tuky a cukry u živočichů, u rostlin to je nejčastěji celulóza. Největší podíl na těchto organických látkách má právě celulóza, což je velmi odolný, nerozpustný polysacharid rozložitelný jen silnými činidly, jako je např. kyselina sírová nebo kyselina chlorovodíková. Výše popsanými procesy se z anorganických (minerálních) látek tvoří organické látky tvořící biomasu.

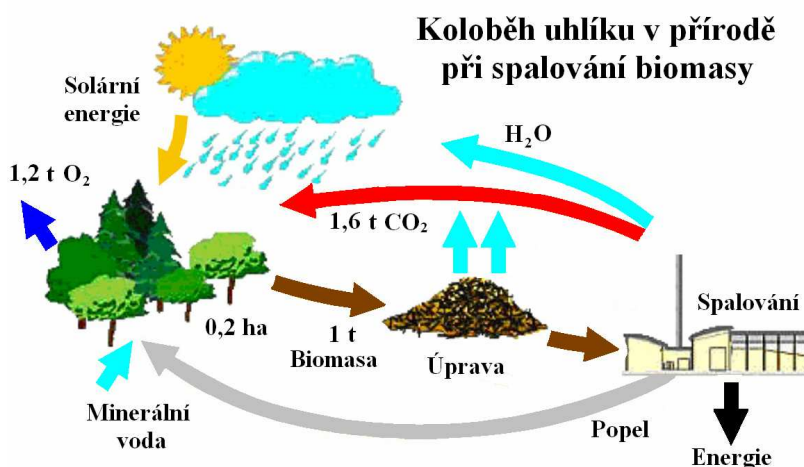
Jak již bylo řečeno, biogenní prvky kolují v cyklu, proto existuje i proces, při kterém se z organických látek tvoří opět látky anorganické. Tento proces probíhá pomocí půdních a vodních mikroorganismů nebo pomocí fyzikálně-chemických procesů.



Obrázek 3.2 Toky látek při fotosyntéze

1 - sluneční energie, 2 - chlorofyl, 3 - minerální látky, 4 - voda, 5 - oxid uhličitý, 6 - kyslík, 7 - organická hmota

Po splnění funkce potravy či po odumření organismu se organické látky v procesu mineralizace mění působením nefotosyntetických mikroorganismů na anorganické látky. Rozklad mikroorganismů, představující vlastně enzymatické hydrolytické štěpení, které probíhá za aerobních i anaerobních podmínek. Rozložené organické látky (humus) zase slouží rostlinám jako výživa. V konečném důsledku se organické látky rozloží převážně na oxid uhličitý a vodu.



Obrázek 3.3 Oběh uhlíku v přírodě

Jiný způsob přeměny organických látek na anorganické představují termické procesy, při kterých dochází při vhodných podmínkách k intenzivní oxidaci, hoření. Typickým příkladem je spalování biomasy, kdy je hlavní složkou spalin dusík ze spalovacího vzduchu a opět oxid uhličitý a vodní pára (Obrázek 3.3). Procesu spalování může také předcházet rozklad mikroorganismy – anaerobní digesce, kdy vzniká opět organická látka – metan, který je následně spalován za vzniku oxidu uhličitého a vodní páry.

Aktivita mikroorganismů a fotosyntéza je rozhodující pro oběh a rovnováhu látek v biosféře. Všechny prvky na této planetě, které podléhají chemické konverzi, procházejí cyklickými změnami - z formy organické na anorganickou a naopak. Obě přeměny se ovlivňují, a tak zůstávají v rovnováze, např. zvýšení parciálního tlaku oxidu uhličitého jako důsledek zvýšené aktivity mikroorganismů má za následek zvýšenou fotosyntézu. V současné době však množství oxidu uhličitého v atmosféře roste vlivem spalování fosilních paliv.

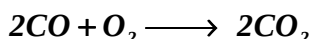
Suchozemské a oceánské zásobníky jsou mnohem větší než jeho množství v atmosféře, jak ukazuje Obrázek 3.1. Od průmyslové revoluce roste podíl CO_2 v ovzduší z 280 ppm_v kolem roku 1700 na hodnotu 380 ppm_v v současné době. Do zemského ovzduší, kde ročně koluje okolo 750 Gt uhlíku viz. uvedený obrázek, přibývá ročně v důsledku lidské činnosti kolem 3,5 Gt uhlíku [9].

4. Oxid uhelnatý (CO)

4.1 Popis látky

Oxid uhelnatý je bezbarvý plyn bez chuti a zápachu, lehčí než vzduch, nedráždivý. Ve vodě je málo rozpustný. Je obsažen v generátorovém, vysokopecním a vodním plynu, má silně redukční vlastnosti.

S kyslíkem se prudce slučuje, hoří namodralým plamenem při vzniku oxidu uhličitého:



Rovnice 4.1

za uvolnění značného množství tepla. Výhřevnost plynu je 12610 kJ/m^3 . Ve směsi se vzduchem při koncentraci od 12,5 do 74,2 % oxidu uhelnatého vybuchuje. Oxid uhelnatý je značně jedovatý.

4.2 Vznik a výskyt

V přírodě je přítomen v nepatrném množství v atmosféře, kde vzniká především fotolýzou oxidu uhličitého působením ultrafialového záření. Je také obsažen v sopečných plynech. V nepatrném množství vzniká i metabolickými procesy v živých organismech, a proto je obsažen ve stopových množstvích ve vydechaném vzduchu z plic.

Při antropogenní činnosti vzniká jako produkt nedokonalého spalování fosilních paliv i biomasy, a to jak ve stacionárních tak v mobilních zdrojích. Velkým producentem jsou hutní a metalurgické podniky a automobilová doprava. Plyny z těchto podniků (vysokopecní, konvertorový, koksárenský) mají mimo CO ještě jiné hořlavé složky, proto jsou tyto plyny jímány a využívány jako palivo. Část plynu však z technologie uniká do prostředí a s ním i oxid uhelnatý. CO je také součástí uměle vyrobených plynů – generátorový, pyrolýzní a vodní plyn, které se vyrábějí zplyňováním nebo pyrolýzou tuhých paliv. Výsledný plyn se používá jako palivo pro kogenerační jednotky se spalovacími motory či turbínami nebo se užívá jako palivo pro proces zplyňování nebo pyrolýzy. Tyto technologie jsou většinou dostatečně utěsněny, a pokud provedení dovoluje kontinuální provoz, jsou dopady na životní prostředí minimální [2].

Oxid uhelnatý vzniká zejména pokud:

- je teplota spalování příliš nízká, aby mohlo dojít k úplné oxidaci paliva na oxid uhličitý,
- čas pro hoření ve spalovací komoře je příliš krátký,
- nebo není k dispozici dostatek kyslíku.

Koncentrace přírodního pozadí oxidu uhelnatého v ovzduší jsou v rozsahu 0,01 až 0,23 mg/m^3 (0,01 až 0,20 ppm - 1 ppm = 1,145 mg/m^3). Koncentrace oxidu uhelnatého v ovzduší v městských oblastech závisí na intenzitě dopravy a na meteorologických podmínkách, mění se značně v závislosti na čase (dopravní špičky) a na vzdálenosti od emisních zdrojů. Průměrná osmihodinová koncentrace bývá obvykle nižší než 20 mg/m^3 (17 ppm). Příležitostně však byly zaznamenány maximální průměrné osmihodinové koncentrace až 60 mg/m^3 (53ppm) [10].

4.3 Vliv na životní prostředí a člověka

Oxid uhelnatý je značně jedovatý. Jeho jedovatost je způsobena silnou afinitou ke krevnímu barvivu - hemoglobinu, s nímž vytváří karboxyhemoglobin (COHb), čímž znemožňuje přenos kyslíku v podobě oxyhemoglobinu z plic do tkání. Protože oxid uhelnatý neproniká pokožkou, je jedinou důležitou expoziční cestou vdechování. Vazba oxidu uhelnatého na hemoglobin je

přibližně 250krát [10] silnější než kyslíku, a proto jeho odstranění z krve trvá mnoho hodin až dní. Koncentrace karboxyhemoglobinu v krvi roste velmi rychle v srdečních a mozkových artériích a pomaleji v periferních orgánech a končetinách. Po dosažení ustáleného stavu je rozdělení oxidu uhelnatého určeno parciálním tlakem kyslíku a oxidu uhelnatého v orgánech a tkáních a rovněž různou afinitou ve vztahu k množství jednotlivých hemoproteinů. Příznaky otravy se objevují již při přeměně 10 % hemoglobinu na karboxyhemoglobin. U postiženého je typické třesňové zbarvení kůže a sliznic [70]. V krvi dopravních policistů byly zjištěny v průběhu jejich pracovních směn vyšší koncentrace karboxyhemoglobinu: 1,4 až 3,8 % u nekuřáků a 4 až 7,6 % u kuřáků. U obecné populace tyto koncentrace zřídka přesahují 1 % [10].

Vylučování oxidu uhelnatého z organismu probíhá v zásadě podle stejných fyzikálních a fyzikálně-chemických zákonů a pravidel jako jeho příjem. Může být popsáno exponenciálou druhého řádu za předpokladu konstantního objemu vdechovaného vzduchu a srdečního tepu či průtoku krve srdečního výdejového objemu. Jeho poločas leží v rozsahu 2 až 8 hodin.

Výkyvy koncentrací oxidu uhelnatého v ovzduší se jen zvolna promítají do koncentrací karboxyhemoglobinu v krvi lidí, protože ustavení rovnováhy mezi odpovídajícími koncentracemi CO v ovzduší a COHb v krvi trvá 4 až 12 hodin. Proto se často koncentrace CO v prostředí uvádějí jako průměrné hodnoty posledních osmi hodin [10].

V souvislosti s expozicemi oxidu uhelnatému (zejména takovými, které vyvolávají koncentrace karboxyhemoglobinu v krvi nižší než 10 %) byly popsány tyto čtyři typy zdravotních účinků:

- kardiovaskulární,
- neurologické,
- fibrinolytické a
- perinatální.

Hypoxie (nedostatek kyslíku) způsobená oxidem uhelnatým vede k nedostatečné funkci citlivých orgánů a tkání, jako je mozek, srdce, vnitřní stěny krevních cév a destiček.

Co se týče kardiovaskulárních účinků, bylo u zdravých mladých dospělých lidí jasně prokázáno snížení pracovní kapacity při maximální fyzické zátěži v důsledku snížení příjmu kyslíku již při koncentracích karboxyhemoglobinu nad 5 %. K menším projevům těchto účinků dochází již při 3,4 %. Tyto kardiovaskulární účinky mohou při dostatečně vysoké expozici oxidu uhelnatému mít u obecné populace zdravotní důsledky spočívající v potenciálním omezení některých fyzicky náročných pracovních nebo rekreačních aktivit. Při obvyklejších úrovních expozice oxidu uhelnatému ve venkovním prostředí však vyvolávají větší obavy některé kardiovaskulární účinky (např. zhoršení symptomů anginy pectoris během fyzické zátěže), ke kterým pravděpodobně dochází u menší, ale přesto početné skupiny obyvatel. Tato skupina lidí tvořená pacienty s chronickou anginou pectoris je v současnosti pokládána za rizikovou skupinu nejcitlivější na účinky expozice oxidu uhelnatému. Toto zhoršování anginy pectoris je považováno za škodlivý účinek na zdraví. K podobným účinkům u pacientů s chorobami věnicových tepen může docházet již při 2,9 % COHb v krvi.

Statisticky významné snížení schopností řešit úkoly zaměřené na pozornost bylo popsáno při koncentracích karboxyhemoglobinu v krvi nad 5 %. Při koncentracích karboxyhemoglobinu v krvi pod 5 % nebyly u zdravých mladých dospělých jedinců zjištěny žádné spolehlivé důkazy poškození neurologických funkcí.

Vyšší koncentrace karboxyhemoglobinu mohou vést k sekundárním účinkům, např. ke snížení pH krve a ke změnám fibrinolýzy – poruše srážlivosti krve. Rovněž byly popsány perinatální účinky, jako např. snížení porodní váhy a zpožděný poporodní vývoj plodu.

Panuje obecná shoda v názoru, že při koncentracích COHb vyšších než 5 až 10 % může docházet k mnoha selháním funkcí a k subjektivním příznakům bolestí hlavy a závratím.

Mezi nejcitlivější rizikové skupiny patří:

- pacienti s anginou pectoris nebo s obstrukcí koronárních artérií,
- těhotné ženy a malé děti,
- staré osoby (zvláště osoby se zhoršenou kardiopulmonární funkcí),
- osoby s chronickou bronchitidou a emfyzémem,
- mladší jedinci se závažnými chorobami srdce,
- mladší jedinci s akutní vážnou chorobou dýchacího ústrojí,
- nemocní hematologickými chorobami (např. anemií – zhoršená schopnost přenosu kyslíku),
- osoby užívající drogy snižující funkce CNS,
- osoby vystavené vysokým hladinám oxidu uhelnatého.

Tabulka 4.1 Účinky na lidské zdraví spojené s expozicemi oxidu uhelnatého při nízkých koncentracích. (nejnižší koncentrace, při kterých byly pozorovány účinky)

Koncentrace COHb (%)	Účinky
2,3 - 4,3	statisticky významné snížení (3 - 7 %) ve vztahu mezi dobou práce a stavem vyčerpání při fyzické zátěži zdravých mladých mužů
2,9 - 4,5	statisticky významné snížení schopnosti cvičit (zkrácení doby fyzické zátěže do nástupu bolesti) u pacientů s anginou pectoris a prodloužení doby trvání příznaků
5 - 5,5	statisticky významné snížení maximální spotřeby kyslíku a doby výdrže fyzické zátěže mladých zdravých mužů během usilovné až namáhavé fyzické zátěže
< 5	žádné statisticky významné snížení pozornosti po expozicích oxidu uhelnatého
5 - 7,6	statisticky významné snížení pozornosti u zdravých testovaných osob
5 - 17	statisticky významné snížení vizuálního vnímání, manuální obratnosti, schopnosti učit se nebo výkonnosti při složitých senzomotorických úlohách (např. při řízení vozidel a pilotování letadel)
7 - 20	statisticky významné snížení maximální spotřeby kyslíku během intenzivní fyzické zátěže zdravých mladých mužů

Na základě Coburnova modelu jsou navrženy následující omezení vedoucí k tomu, aby koncentrace karboxyhemoglobinu nepřesahovaly u obecné populace nekuřáků 2,5 až 3 %.

- Maximální povolená expozice 100 mg/m^3 po dobu nepřesahující 15 minut.
- Časově vážené průměrné expozice při těchto koncentracích oxidu uhelnatého pro vyznačenou dobu:

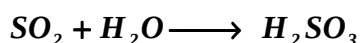
Koncentrace (mg/m^3) (ppm)		Doba průměrování
60	50	30 min
30	25	1 h
10	10	8 h

V atmosféře je oxid uhelnatý velice stabilní, oxidace na oxid uhličitý vyžaduje několik měsíců až let. Plyn nereaguje s vodou a nezpůsobuje snížení pH deště a vznik kyselých dešťů.

5. Oxid siřičitý (SO₂)

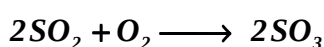
5.1 Popis látky

Oxid siřičitý (SO₂) vznikající při spalování paliv obsahujících síru, je spolu s tuhými částicemi hlavní látkou, která znečišťuje ovzduší v městských oblastech na celém světě. Oxid siřičitý je bezbarvý, štiplavě páchnoucí, jedovatý plyn, který reaguje na povrchu různých tuhých suspendovaných částic. Plyn má hustotu při normálních podmínkách 2,72 kg/m³. Ve vodě se snadno rozpouští za vývoje tepla a vzniku kyseliny siřičité, patří tedy ke kyselinotvorným oxidům. Může být oxidován uvnitř vodních kapiček rozptýlených v ovzduší.



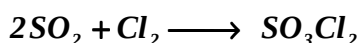
Rovnice 5.1

S kyslíkem reaguje za chladu pomalu, při zvýšených teplotách rychleji za vzniku oxidu sírového.



Rovnice 5.2

Podobně reaguje s plynným chlorem za vzniku sulfurylchloridu [70].



Rovnice 5.3

Oxidy síry (SO_x) se vyskytují ve více formách a vytvářejí několik škodlivin:

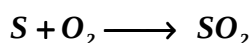
- oxid siřičitý a
- kyselé aerosoly, které mohou vznikat oxidací oxidu siřičitého v atmosféře.

Kyselé aerosoly vzniklé z oxidu siřičitého mohou být tvořeny různými látkami. Kyselina sírová (H₂SO₄) je silná kyselina, která vzniká reakcí oxidu sírového (SO₃) s vodou. Kyselina sírová je silně hygroskopická. V čistém stavu je to průhledná bezbarvá kapalina s bodem varu 330 °C. Hydrogensíran amonný (NH₄HSO₄), který je méně kyselý než kyselina sírová, je v čistém stavu krystalická tuhá látka s bodem tání 147 °C [10].

5.2 Vznik a výskyt

5.2.1 Oxid siřičitý

Ačkoli existují jisté přírodní zdroje oxidu siřičitého, z hlediska expozice lidí jsou hlavním předmětem zájmu antropogenní příspěvky ze spalování fosilních paliv.



Rovnice 5.4

Oxid siřičitý se vyskytuje v sopečných plynech a rozpuštěný (jako kyselina siřičitá) v podzemních (minerálních) vodách ve vulkanicky aktivních oblastech.

V posledních 10-20 letech dochází k poklesu emisí ve velké části evropského regionu v důsledku změn druhů a množství používaných paliv. Velké množství zdrojů bylo také opatřeno odsiřovacími technologiemi. Menší zdroje většinou již sirnatá paliva nevyužívají a velké zdroje emitují škodliviny ve vysokých výškách, takže dochází vlivem dálkového přenosu k většímu rozptýlení. Toto se dá říci o celém evropském regionu [10].

V důsledku změn emisních zdrojů jsou nyní průměrné roční koncentrace oxidu siřičitého v hlavních evropských městech převážně pod 100 µg/m³, zatím co dříve se podle Světové

organizace pohybovaly v rozsahu 100 až 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Podobně poklesly i hodnoty maximálních denních koncentrací, které jsou nyní převážně v rozsahu 250-500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, ojediněle až 2000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Koncentrace oxidu siřičitého v interiérech budov jsou obecně nižší než koncentrace venkovní (mimo některé pracovní prostory), neboť oxid siřičitý se absorbuje na povrchu stěn, nábytku, oděvů a ve větracích systémech [10].

Přirozené koncentrace oxidu siřičitého jsou obvykle nižší než 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (1 ppm = 2860 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; 1 mg/m^3 = 0,35 ppm). Roční průměrné koncentrace SO_2 ve většině venkovských oblastí Evropy jsou 5 až 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. V Evropě jsou však také velké venkovské oblasti, v nichž průměrné koncentrace přesahují 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, což je výsledkem běžné praxe využívat vysoké komíny k rozptylování emisí [10].

5.2.2 Kyselý aerosol

Hlavní podíl emisí síry ze spalování paliv tvoří oxid siřičitý, který je v ovzduší dále oxidován na oxid sírový rychlostí 0,5 až 10 % za hodinu. Ve vlhkém vzduchu se tvoří kyselina sírová ve formě aerosolu, často spolu s dalšími polutanty v kapičkách či tuhých částicích s širokým spektrem velikostí. Většina kyseliny sírové přítomné v ovzduší vzniká z oxidu siřičitého emitovaného při spalování.

Kyselina sírová a produkt její částečné atmosférické neutralizace, hydrogensíran amonný, představují téměř celý silně kyselý podíl aerosolu v ovzduší. Ostatní silné kyseliny v ovzduší, např. kyselina dusičná (HNO_3) či chlorovodíková (HCl), jsou přítomny ve formě par, pokud nejsou absorbovány do kapiček mlhy.

Vzhledem ke své hygroskopičnosti je kyselina sírová v ovzduší vždy přítomna ve formě kapiček roztoku, jehož koncentrace vodíkových iontů H^+ se mění s vlhkostí ovzduší. Čistý hydrogensíran amonný se může v ovzduší vyskytovat jako krystalická sůl až do relativní vlhkosti 80 %. Avšak jakmile se jednou rozpustí do kapek, nevykrytalizuje zpětně dříve, než relativní vlhkost poklesne pod 69 %. Jakmile se dostane do vlhkých dýchacích cest, přijme vodní páru a deponuje se ve formě zředěných kapiček.

Současné průměrné úrovně kyselého aerosolu v Evropě a Severní Americe nejsou známy. Maximální koncentrace v ovzduší se pravděpodobně vyskytují v mlhách ve městech a po směru větru za elektrárnami spalujícími uhlí či topné oleje nebo za průmyslovými emisními zdroji. Distribuce sekundárního kyselého aerosolu je mnohem obecnější, jeho koncentrace v ovzduší závisejí na rychlosti oxidace oxidu siřičitého a na rychlosti neutralizace kyseliny sírové v ovzduší amoniakem (NH_3). Rychlost oxidace oxidu siřičitého závisí na teplotě, vlhkosti a koncentraci oxidantů a katalytických složek částic v ovzduší v kapičkách mraků. Rychlost neutralizace amoniakem závisí na mohutnosti emisních zdrojů amoniaku a na stupni promíchávání ovzduší. Emise amoniaku jsou nejnižší nad vodními a zalesněnými oblastmi a jsou vyšší v oblastech městských a zemědělských [10].

5.3 Vliv na životní prostředí a člověka

Inhalace je jedinou cestou expozice významnou z hlediska účinků kyseliny sírové, kyselých aerosolů na lidské zdraví.

5.3.1 Oxid siřičitý

Absorpce oxidu siřičitého na povrchu nosních sliznic a sliznic horních cest dýchacích je důsledkem jeho rozpustnosti ve vodném prostředí. Tato absorpce závisí na koncentraci: v nosní dutině dochází k 85 % absorpci při 4-6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a k přibližně 99 % absorpci při 46 mg/m^3 . Pouze minimální množství oxidu siřičitého pronikne až do dolních cest dýchacích. Z dýchacích cest se

oxid siřičitý dostává do krve. Vylučování oxidu siřičitého se děje hlavně močí po biotransformaci na sírany, k níž dochází v játrech [10].

Značně toxický je oxid siřičitý pro rostliny, neboť reaguje s chlorofylem a narušuje tak fotosyntézu. Dále ovlivňuje metabolismus proteinů, rovnováhu lipidů a vody a aktivitu enzymů.

Akutní účinky

Vysoké koncentrace oxidu siřičitého mohou vyvolat vážné poškození, jako je bronchokonstrikce – stahování průdušek a průdušinek, chemická bronchitis - zánětlivé onemocnění sliznice průdušek a tracheitis - zánětlivé akutní nebo chronické onemocnění průdušnice při pracovních expozicích nad $10000 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Koncentrace oxidu siřičitého v rozsahu $2600\text{--}2700 \mu\text{g}/\text{m}^3$ způsobují klinické změny spojené s bronchospasmy u astmatiků - křečovitá zúžení průdušek, provázená hvízdavým dýcháním nebo dušením. K ochraně zdraví veřejnosti použít ochranný faktor 2 - ten by znamenal směrnou koncentraci $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (10 min).

Nejzávažnější účinky oxidu siřičitého z hlediska krátkodobých expozic se týkají dýchacího traktu. Jednotlivci se extrémně liší svou citlivostí k oxidu siřičitému. To platí nejen pro zdravé osoby, ale zvláště pro astmatiky. Astmatici mají dýchací trakt velmi labilní a jejich odolnost se pravděpodobně mění v odezvě na mnohé další podněty [10].

Účinky opakované a/nebo dlouhodobé expozice

Opakované krátkodobé pracovní expozice vysokým koncentracím oxidu siřičitého kombinované s dlouhodobými expozicemi nižším koncentracím mohou vést k výskytu chronické bronchitidy, a to zejména u kuřáků cigaret.

V laboratorních testech se ukázalo, že je obtížné definovat nejnižší úroveň nepříznivých účinků, neboť účinek se ukazuje být funkcí citlivosti jedinců, koncentrace, doby trvání expozice (nejčastější doba expozice byla 10 minut), úrovně tělesné činnosti a reologických vlastností tracheobronchiálního sekretu dýchacích cest. Účinky na zdraví lze u citlivějších jedinců demonstrovat již při úrovních oxidu siřičitého okolo $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$, při nižších úrovních lze rozlišit účinky s méně jistými důsledky [10].

Chronická expozice oxidu siřičitému dále negativně ovlivňuje krvetvorbu, způsobuje rozedmu plic, poškozuje srdeční sval, negativně působí na menstruační cyklus [70].

Smyslové účinky

Při koncentraci $10000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ má oxid siřičitý ostrý a dráždivý zápach. Protože prahová úroveň zápachu oxidu siřičitého je až několik tisíc $\mu\text{g}/\text{m}^3$, není toto kritérium ve vztahu ke zdraví veřejnosti rozhodující [10].

5.3.2 Kyselý aerosol

Obraz depozice v respiračním traktu závisí na rozdělení částic či kapének podle velikosti a na vlhkosti vdechovaného vzduchu. Rozdělení velikostí částic kyselého aerosolu je obvykle charakterizováno hmotnostním mediánem aerodynamického průměru $0,3$ až $0,6 \mu\text{m}$. Proto dochází k tomu, že i po hygroskopickém zvětšení aerosolových kapének v dýchacích cestách, jímž se jejich průměr zvýší na dvojnásobek až čtyřnásobek, zůstávají tyto částice v rozsahu jemných částic, které se deponují přednostně v dolních cestách dýchacích a až v alveolech. V důsledku fyziologického endogenního vylučování amoniaku do dýchacích cest mohou být kapénky ještě před depozicí v jisté míře neutralizovány. V mlze je kyselá složka znečištění ovzduší pohlcována do kapének s průměrnou velikostí v intervalu $10\text{--}15 \mu\text{m}$ – londýnský smog. Tyto kapénky mohou rovněž obsahovat rozpuštěnou kyselinu dusičnou a další kyselé páry. Vdechnuté kapičky mlhy se deponují hlavně v horních cestách dýchacích a jen velmi málo jich pronikne do dolních dýchacích cest, kde se deponuje většina jemné frakce kyselých aerosolů [10].

Bylo zjištěno, že kyselina sírová a další sírany ovlivňují jak smyslové, tak dýchací funkce lidského organismu.

Aerosoly kyselin vzniklých z oxidu siřičitého jsou základem pro vznik kyselých dešťů. Kyselý déšť je definován jako typ srážek s pH nižším než 5,6. Kyselý déšť je způsoben oxidy síry nebo také oxidy dusíku pocházejícími například z automobilů. Jakmile se rozptýlí do atmosféry, začnou reagovat s vodou za tvorby sirných a dusíkatých kyselin, které padají na zem ve formě deště. Může také vznikat malé množství kyseliny chlorovodíkové. Zvýšená kyselost v půdě a ve vodních tocích se nepříznivě projevuje na vodních živočiších a rostlinstvu [70].

Existuje přímý vztah mezi nižšími hodnotami pH a ztrátou ryb v rybnících. Při pH nižším než 4,5 prakticky žádná ryba nepřežije, zatímco v pH 6 nebo vyšším žijí zdravé ryby. Kyselina ve vodě také přerušuje produkci enzymů, které umožňují plůdku uniknout z jejich vajíčka. Růst fytoplanktonu je potlačován vysokou kyselostí vod a zvířata, která se jím živí, trpí hladem [70].

Kyselý déšť také urychlí zvětrávání uhličitanových materiálů a korozi. Kyselé deště také způsobují uvolňování těžkých kovů (iontů) a toxických látek z půdy a jejich následný transport do vodních toků. Hliník způsobuje nadbytek slizu, který obaluje rybí žábry, a tím zamezuje řádnému dýchání [70].

Stromům ubližují kyselé deště různými způsoby. Mohou porušovat voskovitý povrch na listech, a strom je tím náchylnější k mrazu, houbám a hmyzu. Mohou také zpomalit růst kořenů což má za následek málo výživy pro strom. Také uvolňují toxické ionty v půdě a ty užitečné jsou vyuhlovány pryč (jako v případě fosforečnanů) [70].

Toxické ionty uvolněné kvůli kyselému dešti tvoří velkou hrozbu lidem. Mobilizovaná měď způsobuje průjem u malých dětí a dávky vody zamořené hliníkem působí na nervový systém člověka, způsobují demenci a předčasné oslabení rozumových schopností - Alzheimerovu nemoc [70].

Akutní expozice

Účinky na dýchací systém vyvolané expozicí aerosolům kyseliny sírové ($350\text{--}500\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$) zahrnují zvýšení rychlosti dýchání a snížení maximálního objemu při nádechu i výdechu. U méně citlivých jedinců tato koncentrace nevede k žádným změnám plicních funkcí. Účinky aerosolů jsou také dány jejich kyselostí, přičemž čím jsou aerosoly kyslejší, tím jsou účinky intenzivnější. U citlivých jedinců (astmatiků) byly pozorovány účinky po vdechování ústy při koncentraci kyseliny sírové při $100\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ - u dospívajících a $350\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ u dospělých [10].

Expozice kyselých aerosolů má vliv také na samočisticí odstraňování částic – clearanci. Nižší koncentrace ($100\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ po dobu 1 hodiny) vedou ke zrychlení clearance ve velkých dýchacích cestách, ale v dolních středních a malých dýchacích cestách dochází ke zpomalení této funkce. Při vyšších koncentracích ($1000\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$) dochází ke zpomalení clearance ve všech dýchacích cestách. Dále je nutné podotknout, že expozice kyselými aerosoly má na tuto funkci kumulativní účinek [10].

Účinky dlouhodobé expozice

Zvýšené koncentrace kyseliny sírové již cca $160\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ vedou ke zvýšenému výskytu alergické astmatické bronchitidy. Po snížení emisí kyselých aerosolů byl zaznamenán trvalý pokles nových onemocnění touto nemocí [10].

Smyslové účinky

Prahová koncentrace pachu kyseliny sírové byla stanovována několika studiemi, ale výsledky se velice liší - 750 a $3000\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ [10].

5.3.3 Spolupůsobení se suspendovanými částicemi

Krátkodobé účinky na zdraví vztažené ke 24hodinovým průměrným hodnotám koncentrací oxidu siřičitého a suspendovaných částic

Účinky oxidu siřičitého se sčítají s účinky suspendovaných částic – aerosolů i tuhých znečišťujících látek. Byl pozorován nárůst mortality (úmrtnosti), morbidity (nemocnosti) a poruch plicních funkcí. Byla přijata hodnota $250 \mu\text{g}/\text{m}^3$ jako nejnižší hladina suspendovaných částic a oxidu siřičitého, při níž byly pozorovány účinky na zdraví. U dětí nastávají potíže při mnohem nižších koncentracích, které však závisí na citlivosti dítěte [10].

Dlouhodobé účinky na zdraví vztažené k průměrné roční koncentraci oxidu siřičitého a suspendovaných částic

Lze sice říci, že existují rozlišitelné účinky dlouhodobé expozice vůči komplexní směsi typu suspendované částice - oxid siřičitý při relativně nízkých středních ročních koncentracích, avšak převládá názor, že na základě vztahů tohoto typu nelze spolehlivě stanovit nejnižší koncentrace, při kterých lze pozorovat zvýšení úmrtnosti.

K prokazatelnému zvýšení nemocnosti dochází tam, kde průměrné roční koncentrace suspendovaných částic a oxidu siřičitého přesahují $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Studie prokázaly korelaci mezi velikostí změn plicních funkcí a úrovní znečištění ovzduší, i když dokumentace úrovní znečištění v této sérii jako celku není úplná a popsané účinky mohly být vyvolány spolupůsobením dalších polutantů [10].

Doporučené směrné hodnoty jsou shrnuty v Tabulka 5.1.

Tabulka 5.1 Směrné hodnoty pro společné působení oxidu siřičitého a suspendovaných částic [10]

Expozice	Doba průměrování	SO ₂	Suspendované částice ^a		
			Metoda černého kouře ^b	Gravimetrické stanovení	
				TSP ^c	TP ^d
	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
krátkodobá	24 hodin	125	125	120 ^e	70 ^e
dlouhodobá	rok	50	50	-	-

^a - Protože se zdravotní ukazatele a metody jejich stanovení liší, nelze odpovídající hodnoty pro částice aerosolu uvedené v této tabulce přímo porovnávat. I když číselně jsou hodnoty TSP a TP obecně větší než hodnoty černého kouře, neexistuje mezi nimi jednoznačný vztah. Jejich vzájemné poměry s značně mění s časem a místem v závislosti na povaze zdrojů.

^b - Počet jednotek $\mu\text{g}/\text{m}^3$ vyhodnocený z reflektance (odrazivosti). Použití metody černého kouře je doporučeno pouze v oblastech, kde je dominantní složkou částic kouř ze spalování uhlí v domácnostech. Metoda nemusí být vhodná, pokud jsou důležitým příspěvkem zplodiny z dieselových motorů.

^c - TSP - celkové suspendovaná částice - měření z velkoobjemového vzorkovače, bez jakékoli selekce velikosti částic.

^d - TP (torakální částice) ekvivalentní hodnoty jako pro vzorkovač s charakteristikami ISO-TP (zachycující s 50 % účinností částice s aerodynamickým průměrem $10 \mu\text{m}$): odhadnuto z hodnot TSP užitím místně specifických poměrů TSP/(ISO-TP).

^e - Uvedené hodnoty jsou v tomto stadiu pouze orientační, neboť jsou založeny na jediné studii (zahrnující rovněž expozici oxidu siřičitému).

6. Sirovodík (H_2S)

6.1 Popis látky

Sirovodík (H_2S , sulfan) je bezbarvý plyn zapáchající po zkažených vejcích. Je silně jedovatý, ve větších dávkách může způsobit smrtelné otravy. Je těžší než vzduch a snadno se zkapalňuje. Je dobře rozpustný v různých kapalinách včetně vody a alkoholu. Rozpouštěním ve vodě vzniká kyselina sulfanová, dříve nazývaná sirovodíková. Její vzorec je stejný jako vzorec sulfanu. Je to slabá kyselina, tvoří soli dvojího typu - sulfidy (S^{2-}) a hydrogensulfidy (HS^-).

6.2 Vznik a výskyt

Sirovodík se může tvořit rozkladem organického materiálu a síranů při nedostatku kyslíku. Většina sirovodíku v ovzduší je přírodního původu. Sirovodík se vyskytuje v přírodě v okolí sirných pramenů, jezer a znečišťuje ovzduší v okolí geotermálně aktivních oblastí. Sirovodík se může rovněž tvořit v solných bažinách. Odhad globálních ročních přírodních emisí sirovodíku do ovzduší ze solných bažin je 830 kt [70].

K uvolnění přirozeně se vyskytujícího sirovodíku do ovzduší může dojít v důsledku lidské činnosti. Sirovodík se například tvoří během výroby koksu a viskózní stříže, v čistírnách odpadních vod, při výrobě celulózy z dřevních hmot sulfátovou metodou, při extrakcích síry, v ropných rafinériích a v průmyslu činění kůží. Sirovodík je také součástí bioplynu z bioplynových stanic, takže se pro další využití musí odstraňovat. Sirovodík je hlavní toxickou látkou, která se uvolňuje při chovu dobytka, zejména z močůvky. Rovněž v zařízeních na zpracování odpadů představuje sirovodík možné ohrožení zdraví. Antropogenní emise sirovodíku však představují pouze asi 10 % globálních emisí.

Průměrná koncentrace sirovodíku ve vnějším ovzduší byla odhadnuta na $0,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($1 \text{ mg}/\text{m}^3 = 0,670 \text{ ppm}$). Poměrně vysoké koncentrace sirovodíku v ovzduší mohou být rovněž zjištěny v okolí bodových emisních zdrojů [10].

6.3 Vliv na životní prostředí a člověka

Hlavní cestou pracovní i mimopracovní expozice lidí je respirační systém. Přesné údaje o absorpci sirovodíku v plicích zatím neexistují, ale absorbovaný podíl je pravděpodobně velký. Otravu sirovodíkem lze však rovněž vyvolat vkapáváním rozpustných sulfidů do gastrointestinálního traktu. Pronikání sirovodíku kůží je nevýznamné.

Mimo působení na člověka a savce jsou ostatní vlivy na životní prostředí zanedbatelné i z toho důvodu, že podíl antropogenních emisí je malý a má lokální charakter.

Akutní expozice

Ve své akutní formě je otrava sirovodíkem hlavně výsledkem účinků na nervový systém. Při koncentracích $15 \text{ mg}/\text{m}^3$ a vyšších vyvolává sirovodík zánět spojivek, neboť sulfidový i hydrogensulfidový anion je silně zásaditý. Sirovodík otupuje smyslové nervy ve spojivce, takže pociťovaná bolest rychle ustupuje a výsledné poškození tkání je mnohem vyšší. K vážnému poškození očí dochází při koncentracích sirovodíku $70 \text{ mg}/\text{m}^3$. Při ještě vyšších koncentracích (nad $225 \text{ mg}/\text{m}^3$, tj. nad 150 ppm) sirovodík paralyzuje čichové vnímání, takže zápach přestává působit jako varovný signál. Při ještě vyšších koncentracích převládá podráždění dýchacího traktu a při koncentracích okolo $400 \text{ mg}/\text{m}^3$ vzniká již nebezpečí plicního edému - otoku. Při ještě vyšších koncentracích sirovodík působí silně na CNS a vyvolává zrychlené dýchání končící zástavou dechu, křečemi, bezvědomím a smrtí. Při koncentracích nad $1400 \text{ mg}/\text{m}^3$ dochází ke kolapsu okamžitě. V případech smrtelných otrav lidí byl zjištěn edém mozku, degenerace a

nekróza, mozkové kůry a bazálních ganglií. Po akutních otravách se dostavují podružné příznaky, které přetrvávají i několik týdnů, jako je amnézie – ztráta paměti, únava, závratě, bolesti hlavy, podrážděnost, nedostatek iniciativy aj. Sloučeniny vzniklé z absorbovaného sirovodíku se vylučují ve formě síranu močí a stolicí [10].

Účinky dlouhodobé expozice

Účincích dlouhodobých expozic (30 mg/m^3) se projevují příznaky, jako je únava, ospalost, ztráta schopnosti soustředit se, bolesti hlavy, podrážděnost, špatná paměť, úzkost, závratě a podráždění. Dlouhodobá expozice má také vliv na zvýšení úmrtnosti na kardiovaskulární nemoci [10].

Smyslové účinky

Sirovodík je páchnoucí látka, která ve své čisté formě má prahovou hodnotu pachové detekce $0,2$ až $2 \text{ } \mu\text{g/m}^3$. Charakteristický zápach shnilých vajec se objevuje při koncentracích 3 až 4krát vyšších, než je uvedený čichový práh. Sirovodík obtěžuje zápachem již při koncentracích mnohem nižších, než jsou koncentrace způsobující ohrožení zdraví.

Účinek sirovodíku v závislosti na dávce popisuje Tabulka 6.1.

Tabulka 6.1 Zjištěné vztahy mezi dávkou a účinkem sirovodík [10]

Koncentrace sirovodíku		Účinky
(mg/m^3)	(ppm)	
1400 – 2800	1000 – 2000	okamžitý kolaps s paralýzou dýchání
750 – 1400	530 – 1000	silná stimulace CNS, zrychlené dýchání končící zástavou dýchání
450 – 750	320 – 530	edém plic s rizikem smrti
210 – 350	150 – 250	ztráta čichového vjemu
70 – 140	50 – 100	vážné poškození očí
15 – 30	10 – 20	prahová koncentrace pro podráždění očí

7. Oxidy dusíku (NO_x)

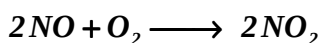
7.1 Popis látky

Existují mnohé oxidy dusíku, a však z hlediska lidského zdraví je zřejmě nejvýznamnější z nich oxid dusičitý (NO₂).

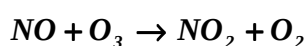
Oxid dusičitý je jedním z pěti oxidů dusíku. V plynném stavu je to červenohnědý, agresivní, jedovatý plyn, v kapalném stavu je to žlutohnědá látka, která tuhne na bezbarvé krystaly. Změna barvy při skupenských přechodech souvisí s rovnováhou mezi dimerní formou (N₂O₄, převládá v kondenzovaných fázích, je bezbarvá) a monomerní formou (NO₂, převládá v plynné fázi, intenzivně červenohnědá) [70]. Oxid dusičitý je plyn rozpustný ve vodě a silné oxidační činidlo [10].

7.2 Vznik a výskyt

V globálním měřítku je množství oxidů dusíku vznikající přirozeně bakteriální a sopečnou činností a při bouřkách mnohem větší než množství vytvářené lidskou činností, je však rozptýleno po celém povrchu zeměkoule, takže výsledná koncentrace přirozeného pozadí je velmi malá. Hlavním zdrojem antropogenních emisí oxidů dusíku do ovzduší je spalování fosilních paliv ve stacionárních emisních zdrojích (při vytápění a v elektrárnách) a v motorových vozidlech (ve spalovacích motorech). Ve většině případů je emitován do ovzduší oxid dusnatý (NO), který je transformován na oxid dusičitý. Oxidace oxidu dusnatého atmosférickými oxidanty, např. ozonem, probíhá velmi rychle i při velmi nízkých koncentracích obou reakčních složek v ovzduší (méně než minutu). Proto je Rovnice 7.1 považována za hlavní rovnici vzniku oxidu dusičitého. NO se oxiduje v atmosféře hlavně ozonem, a to 10⁵krát rychleji než atmosférickým kyslíkem. Oxidace je tedy dána i koncentrací ozonu v ovzduší. Z tohoto důvodu např. v kouřové vlečce není ozon vůbec.



Rovnice 7.1



Rovnice 7.2

Oxidy dusíku vznikají třemi způsoby a podle nich se také dělí. Jedná se o tzv. termické, palivové a rychlé NO_x.

Na tvorbu termických NO_x má velký vliv teplota a doba trvání reakce. Čím je teplota v zóně plamene vyšší, tím více vzniká NO_x.

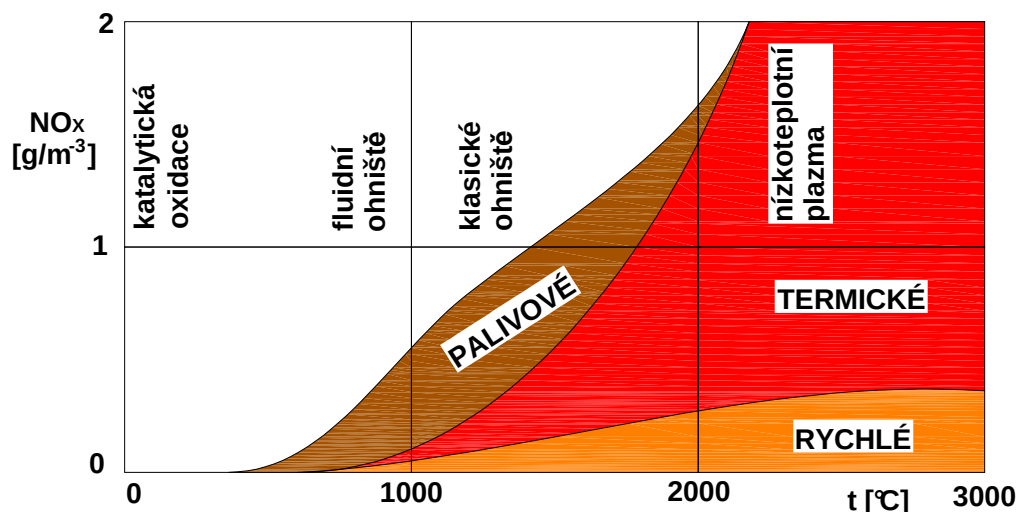
Na tvorbu palivových NO_x mají vliv dusíkaté sloučeniny. Výrazný podíl mají tyto NO_x při spalování hlavně hnědých uhlí a biomasy, kdy se nedosahuje příliš vysokých teplot (1200-1300°C). Nad teplotou 900°C je produkce palivových NO_x prakticky nezávislá na teplotě, produkce je však výrazně závislá na koncentraci kyslíku v zóně plamene – možná oblast pro omezení tvorby NO_x.

Rychlé NO_x vznikají při spalování uhlovodíků, a to ve frontě plamene. Vznik souvisí s vazbou molekul dusíku s radikály v reakcích s nízkou energetickou bariérou. Proces je charakterizován krátkodobostí, malou závislostí na teplotě a velkou závislostí na přebytku vzduchu s maximem tvorby v oblasti stechiometrického poměru.

Popsané tři mechanismy vzniku NO_x se různou měrou podílejí na jeho celkové produkci v závislosti na teplotě plamene, viz Obrázek 7.1.

Průměrné roční koncentrace oxidu dusičitého ve městech na celém světě se obecně pohybují v rozmezí 20 až 90 μg/m³ (0,01 až 0,05 ppm, 1 ppm = 1880 μg/m³). Ve městech se koncentrace oxidu dusičitého ve venkovním ovzduší mění v závislosti na denní době, na ročním období a na

meteorologických podmínkách. Obvykle jsou pozorovány nízké koncentrace pozadí oxidu dusičitého, na které jsou superponovány jedna či dvě epizody se zvýšenými koncentracemi v době nejsilnějšího dopravního provozu. Proto mohou být maximální průměrné hodinové hodnoty 3 až 10krát vyšší, než jsou střední roční hodnoty [10].

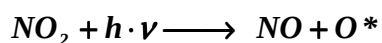


Obrázek 7.1 Tvorba NO_x v závislosti na teplotě

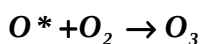
7.3 Vliv na životní prostředí a člověka

Oxid dusičitý existuje v životním prostředí jako plyn. Proto je jedinou relevantní cestou expozice lidí vdechování. Při vdechování může být absorbováno 80 až 90 % oxidu dusičitého. Experimentální studie ukázaly, že oxid dusičitý i jeho chemické produkty mohou zůstat v plicích velmi dlouho.

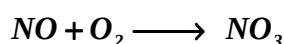
Oxidy dusíku způsobují tzv. letní smog. Letní smog je označení pro znečištění, které vzniká v městských oblastech vlivem slunečních paprsků. Jeho součástí jsou převážně vysoké koncentrace přízemního ozónu, který vzniká vlivem intenzivního příkonu slunečního záření v létě fotochemickými reakcemi ze dvou skupin látek, jimiž jsou oxidy dusíku a těkavé organické látky. Oxid dusičitý se během reakcí regeneruje, proto je výsledkem soustavy rovnic vznik dvou molekul ozónu ze tří molekul kyslíku, viz. Rovnice 7.7.



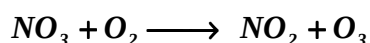
Rovnice 7.3



Rovnice 7.4

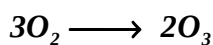


Rovnice 7.5



Rovnice 7.6

Výsledná bilance soustavy chemických reakcí:



Rovnice 7.7

Oxidy dusíku tvoří s vodou dusíkaté kyseliny, které přispívají ke snížení pH deště, a podílejí se tak na vzniku kyselých dešťů. Vliv oxidů dusíku je však menší než vliv oxidů síry, představuje pravděpodobně podíl 30 % [10].

Vlivem působení dusíkatých látek dochází ke změně skladby rostlinného a následně i živočišného ekosystému. Některé druhy rostlin využívají zvýšené mineralizace a stávají se tak dominantními v dané lokalitě, ve které potlačují jiné druhy, u kterých vede zvýšený obsah dusičnanů ke snížení růstu. Tento jev může nastávat jak v suchozemských, tak i v mokřadních či vodních ekosystémech. U vodních systémů může docházet navíc k odčerpání kyslíku rostlinami, kterým vyšší podíl dusičnanů svědčí. Nedostatek kyslíku ve vodě pak vede k úhynu vodních živočichů.

Krátkodobé účinky

Krátké expozice oxidu dusičitému (trvajících 10 až 15 minut) při koncentracích 3000 až 9400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (1,6 až 5 ppm) vyvolávají změny funkce plic u zdravých jedinců i u bronchitických pacientů. Astmatici uváděli subjektivní obtíže při koncentraci 900 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,48 ppm), zatímco zdraví jedinci tyto obtíže uváděli až při koncentracích 1880 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (1 ppm). Oxid dusičitý zvyšuje bronchiální reaktivitu na farmakologické bronchokonstrikční látky [10].

Účinky dlouhodobé expozice

Expozice oxidu dusičitému při koncentracích menších než 1880 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (1 ppm) způsobují množství změn, primárně v plicích, avšak i v dalších orgánech, jako např. ve slezině, v játrech a v krvi. Strukturální změny sahají od změny typu buněk v tracheobronchiální a plicní oblasti až ke změnám podobným emfyzému – rozedma plic. Expozice oxidu dusičitému při nízkých koncentracích také zvyšují vnímavost k bakteriální infekci plic [10].

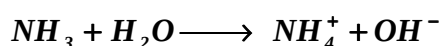
Smyslové účinky

Oxid dusičitý má štiplavý dusivý zápach. Uvádí se prahová koncentrace pachu mezi 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,11 ppm) a 410 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,22 ppm). Při postupném zvyšování koncentrace od nulové hodnoty na 51000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (27 ppm) během 15 minut není v důsledku adaptace pocíťován žádný pach [10].

8. Amoniak (NH₃)

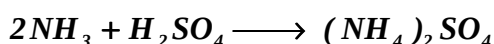
8.1 Popis látky

Amoniak (triviální název čpavek) je bezbarvý velmi štiplavý plyn. Amoniak je toxická, nebezpečná látka zásadité povahy. Je lehčí než vzduch, má hustotu 0,80 kg/m³. Amoniak se velmi dobře rozpouští ve vodě za vzniku zásaditého roztoku, který se nazývá čpavek. Výsledný roztok je silně zásaditý, nejedná se však o hydroxid amonný, i když se tak nesprávně nazývá. Molekula NH₄OH neexistuje. Zásaditý charakter amoniaku je podmíněn jeho schopností vázat proton vodíku H⁺, a ne tvořením hydroxidových iontů OH⁻ v průběhu reakce dle Rovnice 8.1. Dle této reakce reagují pouze 4 z 1000 molekul amoniaku. Správné označení vodního roztoku amoniaku je tudíž NH₃(aq).



Rovnice 8.1

S kyselinami reaguje za vzniku amonných solí, např. s kyselinou sírovou vytváří síran amonný, viz Rovnice 8.2 Amonné soli silných kyselin (např. kyseliny sírové) reagují v roztoku slabě kysel, viz. kapitola 5.2.2, protože „hydroxid amonný“ je jen velmi slabou zásadou [70].



Rovnice 8.2

8.2 Vznik a výskyt

Většina amoniaku vzniká mikrobiálním rozkladem dusíkatých organických zbytků, exkrementů a moči živočichů, přičemž se většinou váže ve formě amonných solí. Je proto ve stopových množstvích obsažen i v zemské atmosféře. Ve formě chloridu amonného se vyskytuje jako minerál.

Část amoniaku je emitována při spalovacích procesech, při výrobě umělých zemědělských hnojiv. Amoniak vzniká také při provozu spalovacích motorů, kdy dochází k jeho tvorbě v katalyzátoru. Při anaerobní fermentaci biomasy prakticky nevzniká.

Úroveň koncentrace amoniaku v atmosféře je velice malá, průměrná denní koncentrace se pohybuje v řádu jednotek až desítek μg/m³ [11].

8.3 Vliv na životní prostředí a člověka

Amoniak má dráždivé účinky na oči, kůži a dýchací cesty. Chronická expozice zvýšeným koncentracím může vést k bolestem hlavy a zvracení. Amoniak se významně podílí na obtěžování obyvatelstva zápachem [11].

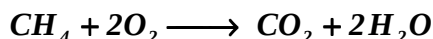
Množství amoniaku velice ovlivňuje růst rostlin. Má-li rostlina nadbytek NH₃, nahromaděný amoniak v pletivech by působil na rostliny toxicky. Toxicita je způsobena tím, že amoniak silně alkalizuje prostředí, což se projevuje vystouplou listovou nervaturou a zasycháním listů od špiček. Na to pak navazuje blokování fotosyntetické fosforylace, omezení dýchání, inhibice enzymových systémů [71].

9. Metan (CH₄)

9.1 Popis látky

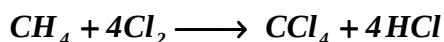
Metan je nejjednodušší alkan a tedy i nejjednodušší uhlovodík vůbec. Při pokojové teplotě je to netoxický plyn bez barvy a zápachu, lehčí než vzduch s hustotou 0,676 kg/m³ při 21 °C a 1013 hPa.

Molekula methanu má symetrii pravidelného čtyřstěnu, v jehož těžišti se nachází uhlíkový atom a v jehož vrcholech se nacházejí vodíkové atomy. Methan může reagovat explozivně s kyslíkem.



Rovnice 9.1

Bod samozážehu je sice velmi vysoký - 595 °C, ale stačí např. elektrická jiskra nebo otevřený plamen a směs methanu se vzduchem může být přivedena k výbuchu. Minimální iniciační energie je 0,28 mJ. Meze výbušnosti jsou od 4,4 do 15 objemových procent. Prudce může methan reagovat i s plynným chlórem, je-li reakce iniciována prudkým zahřátím. Při běžné teplotě tato reakce probíhá v několika fázích.



Rovnice 9.2

Podobně reaguje i s jinými halogeny. Jinak je málo reaktivní [70],[72].

9.2 Vznik a výskyt

Metan se přirozeně vyskytuje v atmosféře, kam se dostává zejména jako produkt rozkladu látek biogenního původu - bioplyn. Dále se vyskytuje v podzemí:

- jako hlavní složka zemního plynu,
- jako součást důlního plynu v dolech,
- rozpuštěný v ropě a
- rozpuštěný ve vodě některých jezer, zvláště v Africe [70],[72].

Na vznik metanu, hlavní složky zemního plynu, existuje více teorií. Jelikož se zemní plyn vyskytuje velice často spolu s ropou (naftový zemní plyn) nebo s uhlím (karbonský zemní plyn), přiklání se teorie jeho vzniku nejčastěji k tomu, že se postupně uvolňoval při vzniku uhlí nebo ropy jako důsledek postupného rozkladu organického materiálu. Podle teorií preferujících organický původ zemního plynu byly tedy na začátku vzniku zemních plynů rostlinné a živočišné zbytky. Mimo tyto teorie existuje i anorganické teorie vzniku metanu [72].

Do atmosféry se dostává jak z přirozených, tak antropogenních procesů. V současné době se v atmosféře neznečištěných oblastí objevuje v koncentraci asi 1,72 ppm [19]. Ročně se tato koncentrace zvyšuje o 0,6 % průměrné koncentrace v minulém roce.

Mezi přirozené procesy patří vyhnívání organických materiálů v mokřadech a aktivita mikroorganismů v trávicích soustavách divoce žijících přežvýkavců.

Mikrobiální aktivity můžeme řadit také mezi antropogenní činnosti. Jedná se ve velké míře o zemědělství, při kterém dochází k produkci metanu z několika zdrojů:

- rýžová pole – 30 až 120 g/m².rok,
- střevní fermentace přežvýkavců:
- velbloud – cca 58 kg/kus.rok,
- skot – 35 až 55 kg/kus.rok,
- kůň – cca 18 kg/kus.rok,
- ovce a kozy – 5 až 8 kg/kus.rok,

- prase – 1 až 1,5 kg/kus.rok,
- neřízené anaerobní vyhnívání zemědělských materiálů a odpadů [19].

Dále se jedná o biologický rozklad části organické hmoty na skládkách komunálního odpadu. Množství metanu vzniklého na skládce je ovlivněno provedením skládky a skladbou komunálního odpadu.

Z nemikrobiálních aktivit antropogenního charakteru se jedná o těžební činnost a to jak plynu, tak ropy a uhlí. Při této aktivitě se uvolňuje asi 10 % z produkovaného množství. Při těžbě plynu a ropy se využívají velice vyspělé technologie, které nedovolují významné úniky metanu do ovzduší. Minimalizace ztrát je pro těžební společnosti ekonomicky výhodná. U těžby černého uhlí je koncentrace metanu v důlních plynech proměnlivá a v některých případech tak nízká, že jeho využití není možné. Uvádí se, že při těžbě vzniká 50 až 100 m³/t černého uhlí a 5 až 15 m³/t hnědého uhlí. Metan vznikající při podpovrchové těžbě se využívá alespoň z části, plyn uvolňující se při povrchové těžbě však není využíván vůbec.

9.3 Vliv na životní prostředí a člověka

Vzhledem k tomu, že silně absorbuje infračervené záření, patří mezi významné skleníkové plyny, zvyšující teplotu zemské atmosféry, viz. kapitola 3.3. Na skleníkovém efektu se podílí metan asi z 15 %.

Jinak není metan příliš reaktivní ani toxický. Pro člověka je nedýchatelný, jelikož je bezbarvý a bez zápachu je v prostorách s velkou koncentrací možná ztráta vědomí a smrt.

10. Chlór a fluor (CL, F)

10.1 Popis látky

Tyto látky patří do skupiny halogenů a tvoří řadu velice nebezpečných sloučenin anorganického i organického původu. Zvláště nebezpečné jsou látky organické, které jsou zmíněny zvláště v kapitolách 11, 13 a 14. Tato kapitola se týká látek samotných a jejich anorganických sloučenin.

Chlór je toxický žlutozelený plyn dusivého zápachu [21]. Je těžší než vzduch, má hustotu $3,2 \text{ kg/m}^3$ při 0°C a $101,325 \text{ kPa}$. Chlór je velmi reaktivní plyn, který se ochotně slučuje s většinou prvků periodické soustavy. V organismu se vyskytuje výhradně jako chloridový anion, je nezbytný pro život.

Jednou z nejjednodušších sloučenin chlóru, která má dopady na životní prostředí je chlorovodík. Chlorovodík HCl je bezbarvý silně dráždivý plyn o bodu varu 53°C , po rozpuštění ve vodě reaguje silně kyselé a je označován jako kyselina chlorovodíková.

Fluor je plyn v silné vrstvě zelenožlutý s dráždivým zápachem, který připomíná chlorovodík. Fluor je extrémně dráždivý, jedovatý a toxický plyn, který leptá dokonce i sklo. Kapalný fluor má žlutou barvu. Ve svých sloučeninách má pouze oxidační číslo F^- . Fluor je extrémně reaktivní plyn, který se ochotně až explozivně slučuje již za studena s většinou prvků. Díky své silné reaktivitě vytěsňuje většinu anionů ze sloučenin a sám přechází v anion [70].

Kyselina fluorovodíková HF leptá a rozpouští sklo, a uplatňuje se proto ve sklářském průmyslu i při chemických rozkladech odolných silikátových hornin. Reakce čistého křemíku s fluorovodíkem se využívá v polovodičovém průmyslu k řízenému odleptávání určených vrstev křemíkové matrice [70].

10.2 Vznik a výskyt

Čistý chlór se až na výjimky dostává do atmosféry antropogenní činností, a to hlavně v provozech, ve kterých se chlór vyrábí nebo se s chlorem pracuje. Spalováním biomasy se do atmosféry emituje malé množství těchto látek, více u spalování odpadů.

Na Zemi je chlor přítomen pouze ve formě sloučenin, většina z nich je rozpuštěna v mořské vodě a ve vodě některých vnitrozemských jezer. Z minerálů je nejznámější chlorid sodný, NaCl neboli kuchyňská sůl. Velká ložiska chloridu sodného se nacházejí např. v Polsku a USA. V zemské kůře je chlor přítomen v koncentraci $200\text{--}1900 \text{ ppm}$ (mg/kg). V mořské vodě tvoří chloridové ionty nejvíce zastoupený anion, jejich koncentrace se pohybuje kolem 19 g/l [70].

Kyselina chlorovodíková je vylučována v trávicím traktu všech savců, často se vyskytuje i u jiných tvorů. Vnitřní stěna žaludku je na velmi nízké pH stavěna, pokud však dojde k poruše slizového krytu, vznikne žaludeční vřed.

Fluor a jeho sloučeniny se do atmosféry dostávají výhradně antropogenní činností a to hlavně z chemického průmyslu, z výroby hliníku a fosfátů. Z celkového množství fluoru v hnědém uhlí se 80% transformuje při spalování na fluorovodík.

Fluor je na Zemi přítomen pouze ve formě sloučenin, a to v nepříliš velkém množství. Z minerálů jsou nejvýznamnější fluorit (kazivec) – fluorid vápenatý CaF_2 , kryolit – hexafluorohlinitan sodný Na_3AlF_6 a apatit – $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl})$. V zemské kůře je fluor přítomen v koncentraci $200\text{--}600 \text{ ppm}$ (mg/kg). Voda oceánů obsahuje pouze přibližně 1 mg F/l [70].

Ve stopovém množství se vyskytuje v tělech živočichů i rostlin.

10.3 Vliv na životní prostředí a člověka

Dráždivý účinek chlóru je dán jeho reakcí s vlhkostí, při které se uvolňuje kyslík – oxidační účinek a vzniká kyselina chlorovodíková – účinek kyseliny [21]. Tento účinek je především nebezpečný pro dýchací cesty a oči. Při chronické expozici dochází k chronické bronchitidě a rozedmě plic. Do koncentrace 2 mg/m^3 není lidskému organismu škodlivý [22].

Pro vegetaci je chlór 2 až 3krát jedovatější než oxid siřičitý.

Jak již bylo řečeno, chlór reaguje s vlhkostí a vytváří kyselinu chlorovodíkovou. Ta se následně objevuje v dešťových srážkách, a podílí se tak částečně na vzniku kyselých dešťů. Vliv na vzniku kyselých dešťů je však mnohem nižší než vliv oxidu siřičitého.

Podobné účinky má také chlorovodík. Plynný chlorovodík je bezbarvý, silně dráždivý plyn, leptá sliznice, pokožku, způsobuje slzení a edém plic. Zasaženého je nutné umístit na čerstvý vzduch a přivolat lékařskou pomoc.

Vodný roztok má leptavé účinky, poškozuje rohovku a kůži. Při zasažení je třeba poraněné místo důkladně několik minut oplachovat tekoucí vodou. Následně je nezbytně nutné co nejrychleji vyhledat lékařskou pomoc. Poleptání očí koncentrovanou kyselinou většinou končí slepotou [21].

Fluor působí na organismy a životní prostředí obdobně jako chlór, ale je podstatně účinnější. Přímý proud fluoru působí na kůži obdobně jako plamen a to v desetinách sekundy. Vysoké koncentrace způsobují velice rychle smrt, nižší koncentrace vedou k edému plic. Nízké koncentrace při dlouhých expozicích způsobují často zápal dýchacích cest, záněty spojivek, zažívací potíže.

Fluorovodík vede při nadýchání ke zvracení, dýchacím problémům vedoucím ke smrti. Na kůži působí velice bolestivé poleptání. Při dlouhodobých expozicích hrozí záněty horních i dolních dýchacích cest s velice těžkými průběhy, dále potíže s krevním oběhem a krvetvorbou. Na rostliny působí škodlivě, vstřebává se listy, které následně odumírají. Jedná se hlavně o ovocné a jehličnaté stromy.

Velice jedovaté jsou také fluoridy. Otrava je projevuje třesem, bolestivými epileptickými křečemi, poruchou řeči. Chronická otrava se nazývá fruktóza a projevuje se poškozením zubů, zhrubnutím kostí a kalcinací kloubních chrupavek.

11. Organické polutanty

Mezi organické polutanty řadíme širokou škálu uhlovodíků. Jednotlivých druhů existuje nepřeberné množství, pro účely definování škodlivých emisí můžeme organické polutanty rozdělit podle jejich těkavosti (schopnost látky změnit se v páru nebo plyn bez chemické přeměny):

- těkavé organické látky (Volatile organic compounds-VOC),
- polotěkavé organické látky (Semivolatile organic compounds-SVOC, POPs),
- netěkavé organické látky (Non-volatile substances).

11.1 Těkavé organické látky

Těkavé organické látky (VOC) – do této skupiny řadíme všechny organické sloučeniny (s výjimkou metanu), které při teplotě 293,15 K (20 °C) vykazují tlak par nejméně 0,01 kPa anebo které jsou srovnatelně těkavé za daných podmínek jejich aplikace.

Do této skupiny patří stovky sloučenin, jejichž výčet je často komplikovaný rozdílnými definicemi a názvoslovím.

Jedná se o látky jak přírodního tak antropogenního původu, které se v atmosféře vyskytují jako plyny. Do této skupiny se neřadí metan.

Nebezpečí těchto látek spočívá v jejich reaktivitě. Tyto látky fotochemicky (při slunečním záření) reagují s NO za vzniku ozonu, NO₂ a složitých organických molekul, peroxyacyl nitrátů (PAN). Znečištění těmito látkami je označováno jako tzv. letní smog. Podrobně se těmito látkám věnuje kapitola 12.

Emise VOC se určují většinou u zdrojů se známým druhem uvolňované látky (lakovny apod.). Pomocí plamenového ionizačního detektoru se určí celkový organický uhlík, který se následně přepočítá na předpokládanou látku.

11.2 Perzistentní organické polutanty (POPs)

Polotěkavé organické látky (SVOC, POPs – perzistentní organické polutanty) jsou organické látky, které se při běžných podmínkách (20 °C, 100 kPa) pomalu vypařují. Z definice VOC vyplývá, že jsou to látky, které při termodynamické teplotě 293,15 K (20 °C) vykazují tlak par menší než 0,01 kPa. Do této skupiny patří např. PCDD/PCDF, PCB, většina PAU. Naftalen patří do skupiny PAU je na hranici rozdělení VOC a POPs.

Dle platné české legislativy [119] jsou jako perzistentní organické polutanty (POPs) označovány organické látky, které vykazují toxické vlastnosti, jsou persistentní, bioakumulují se, dochází u nich k depozicím a k dálkovému přenosu v ovzduší a je u nich pravděpodobný významný škodlivý vliv na lidské zdraví nebo škodlivé účinky na životní prostředí.

Persistentní organické polutanty jsou organické sloučeniny převážně antropogenního původu [74]. Mezi persistentní organické látky řadíme polychlorovaných dibenzo-p-dioxiny a polychlorovaných dibenzofurany, polycyklické aromatické uhlovodíky PAU a polychlorované bifenyly PCB [91].

POPs jsou charakterizovány čtyřmi základními vlastnostmi [74]:

- persistence v prostředí – je to schopnost látky zůstat v prostředí po dlouhou dobu beze změny; persistentní látky jsou odolné vůči chemickému, fotochemickému, termickému i biochemickému rozkladu; to umožňuje jejich koloběh v prostředí a kumulaci v půdách, sedimentech i živých organismech,

- toxicita – jsou teratogenní (poškození plodu, genetické změny), mají schopnost vyvolávat poškození kůže (chlórakné- poškození kůže možné u člověka a králíků),
- semi-volatilita – způsobující pohyb atmosférou na značné vzdálenosti (jejich toxické vlastnosti se mohou uplatnit tisíce kilometrů daleko od místa výroby, použití či likvidace),
- bioakumulace – mají nízkou rozpustnost ve vodě a vysokou v tucích, což vede k jejich hromadění v organismech (je to proces, během kterého živé organismy mohou zachytávat a koncentrovat chemické látky buď přímo z okolního prostředí, ve kterém žijí, nebo nepřímo z jejich potravy [95]).

Jednotlivé látky jsou podrobně popsány v kapitolách 12, 14 a 15.

12. VOC

12.1 Popis látky

Těkavé organické látky (VOC – Volatile Organic Compounds) jsou významnou skupinou polutantů ovzduší, které se vyskytují nižších vrstvách atmosféry měst a průmyslových oblastí. Kategorie VOC zahrnuje mnoho set druhů různých sloučenin, jejichž výčet je často komplikovaný rozdílnými definicemi a názvoslovím. Jedná se o látky, které jsou za podmínek v atmosféře v plynném stavu. Dle US EPA (U.S. Environmental Protection Agency) jsou VOC látky, jejichž tenze nasycených par při 20 °C je rovna nebo větší než 0,13 kPa [19].

Metan mezi VOC nepatří, a to z těchto důvodů:

- přírodní původ,
- odlišné chemické vlastnosti,
- průběh troposférických reakcí a
- nízká fotochemická oxidační aktivita.

Mezi VOC můžeme zařadit:

- uhlovodíky – alkany, alkeny, aromáty,
- deriváty uhlovodíků – Cl, O, N, S, P – alkoholy, ethery, aldehydy, ketony, kyseliny, estery, aminy, heterocykly, viz. Tabulka 12.1.

Tabulka 12.1 Dělení VOC dle US EPA [19]

Skupina organických látek	Maximální počet atomů uhlíku
Alkany	10-11
Alkeny	10-11
Aromáty	10
Alkoholy	5-6
Aldehydy	7-8
Ketony	8
Monokarboxylové kyseliny	4-5
Estery	8-9
Ethery	9
Aminy	9
Heterocyklické N-sloučeniny	10-11

Podle míry působení na zdraví lidí, zvířat a životní prostředí se těkavé organické látky dělí do 4 kategorií [121], [124]:

- látky, které jsou klasifikovány jako látky karcinogenní, mutagenní a toxické pro reprodukci a jsou označeny R-větou R45, R46, R49, R60 a R61,
- halogenové organické látky klasifikované podle zvláštního právního předpisu R-větou R40 ,
- těkavé organické látky, které nespádají do prvních dvou kategorií,
- benzín – jakýkoliv ropný výrobek, s aditivy nebo bez aditiv, jehož tlak nasycených par při teplotě 293,15 K (20 °C) je roven nebo je větší než 1,32 kPa a který je určen pro použití jako palivo motorových vozidel, vyjma kapalného propan-butanu (LPG) a metanu (CNG).

R-věty jsou stanovené v dokumentu Annex III Evropské unie, 67/548/EEC. Nebezpečné látky a přípravky jsou látky a přípravky, které vykazují jednu nebo více nebezpečných vlastností, a pro tyto vlastnosti jsou klasifikovány za podmínek stanovených tímto zákonem jako R-věty.

12.2 Vznik a výskyt

VOC se do atmosféry dostávají jak z biogenních tak antropogenních zdrojů.

Mezi biogenní zdroje řadíme rostliny, volně žijící živočichy, lesní požáry, anaerobní procesy v močálech. Největším z těchto zdrojů jsou rostliny, konkrétně určité dřeviny: *Quercus ilex*, *Pinus alborea* a u nás rostoucí *Myrtus communis* - myrta obyčejná [19].

Nejčastěji se uvolňují z těchto rostlin izopreny, terpeny, hemiterpeny a kyslíkaté sloučeniny. Celkem bylo v atmosféře detekováno 32 druhů těchto látek, z nichž 24 je emitováno výše uvedenými stromy [19].

Mezi hlavní antropogenní zdroje VOC patří:

- použití rozpouštědel,
- výfukové plyny z dopravních prostředků,
- evaporace benzínových par,
- skladování a distribuce benzínu,
- petrochemický a chemický průmysl, rafinace minerálních olejů
- zemní plyn a jeho distribuce,
- spalování paliv,
- skládky odpadů,
- potravinářský průmysl,
- zemědělství a
- materiály z vnitřního zařízení budov (koberce, podlahové krytiny, lepidla, nátěrové hmoty, konstrukční materiál atd.) [19].

12.3 Vliv na životní prostředí a člověka

Nebezpečí těchto látek spočívá v jejich reaktivitě, která však není u všech druhů stejná, což způsobuje také různou dobu setrvání v atmosféře a vliv na různé vrstvy atmosféry. Rozdíly v reaktivitě vycházejí ze strukturní rozmanitosti od lineárních alifatických řetězců, přítomnosti násobných vazeb, cyklů, aromatických jader až po látky s několika různými funkčními skupinami a vazbami [19].

Tyto látky snadno reagují s NO za vzniku ozonu, NO₂ a složitých organických molekul, peroxyacyl nitrátů (PAN). VOC také reagují s OH radikálem, podle něhož se určuje reaktivita látky. Reakcemi VOC v atmosféře dochází k vzniku fotochemického (letního) smogu. Fotochemický potenciál tvorby ozonu (POCP) jednotlivých látek zachycuje Tabulka 12.2

Tabulka 12.2 Klasifikace VOC dle fotochemického potenciálu vzniku ozonu [19]

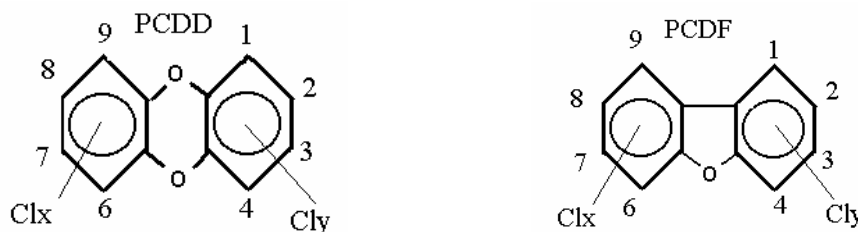
Uhlovodík	Fotochemický potenciál (POCP)
1. nejvýznamnější Ethen, propen, xylen, izopren	> 100
2. středně významné dle reaktivity Alkany > C ₆ , ostatní alkeny, aldehydy s výjimkou formaldehydu a benzaldehydu	50-99
3. méně významné dle reaktivity alkany C ₃ -C ₅ , formaldehyd, ethanol, většina ketonů a esterů	25-49
4. málo významné Methan, ethan, acetylen, benzen, benzaldehyd, aceton, methanol	< 25

13. Polychlorované dibenzo-p-dioxiny/dibenzofurany (PCDD/PCDF)

13.1 Popis látky

Polychlorované dibenzo-p-dioxiny (PCDD) a polychlorované dibenzofurany (PCDF) patří mezi aromatické sloučeniny tvořené dvěma benzenovými kruhy, které jsou spojeny dvěma kyslíkovými atomy v případě PCDD a jedním kyslíkovým atomem v případě PCDF [81].

Strukturní vzorec polychlorovaného dibenzo-p-dioxinu (PCDD) a polychlorovaného dibenzofuranu (PCDF) s vyznačením číslování zachycuje Obrázek 13.1.



Obrázek 13.1 Strukturní vzorec PCDD a PCDF

Polychlorované dibenzo-p-dioxiny mají dva kyslíkové atomy umístěné v pozici para (p), což je první a čtvrtá pozice v kruhu. Na aromatických jádrech zbývá celkem osm vodíků, které mohou být substituovány atomy chlóru [75]. Podle stupně nahrazení vznikají mono- až oktasubstituované deriváty.

PCDD a PCDF v čistém stavu, kdy jde o laboratorní chemikálie, jsou bílé krystalické látky, za normální teploty tuhé. PCDD/PCDF jsou jen velmi málo těkavé a jsou hydrofobní. Dioxiny se dobře rozpouštějí v řadě organických rozpouštědel, jako jsou chlorbenzen, benzen či chloroform, jsou vysoce termostabilní a jsou odolné vůči kyselinám. K rozkladu dioxinů a furanů v jednotlivých složkách životního prostředí dochází za dlouhou dobu - poločas rozkladu nejtoxičtější látky - 2,3,7,8-TCDD v půdě je 12 let, u hovězího dobytka je tato doba 100 dní, u koz 70 dní a u ovcí 50 dní [88].

Expozice těmito látkami je nebezpečná z hlediska jejich toxických, karcinogenních a teratogenních vlastností. Jejich persistence v biosféře, dobrá rozpustnost v tucích a pomalý metabolismus mají za následek postupnou kumulaci těchto látek v živých organismech [82]. U řady POPs byla v laboratorních i terénních podmínkách prokázána řada škodlivých účinků, včetně imunologických, reprodukčních, vývojových, genotoxických, spojených s akutní a chronickou expozicí řadou POPs nebo jejich směsmi. Laboratorní i terénní studie u různých biotoxických druhů včetně člověka ukazují na řadu vysoce specifických škodlivých účinků, jako jsou poruchy metabolismu, genotoxické účinky apod. [77].

Sedmnáct kongenerů PCDD/PCDF je více toxických než ostatní. Tyto toxické kongenery mají atomy chlóru v pozicích 2,3,7,8, Tabulka 13.1 uvádí přehled nejtoxičtějších kongenerů a jejich číslo v systematickém číslování kongenerů dle IUPAC [75]. Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii (International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC) je nejvyšší mezinárodní autoritou v oboru chemického názvosloví [76]. Názvy IUPAC jsou po celém světě přijímány jako oficiální názvy pro legislativní účely (např. v Evropské unii, zákony o registraci chemických látek a chemických přípravků, seznamy nebezpečných a zdraví škodlivých chemických látek) a v mnoha jiných oblastech, kde by nejednoznačný nebo dokonce nesprávný chemický název látky mohl způsobit nedorozumění, záměnu, spor nebo škodu.

Tabulka 13.1 Přehled toxických 2,3,7,8 substituovaných kongenerů PCDD/PCDF

Kongener	Číslo dle IUPAC	Kongener	Číslo dle IUPAC
2,3,7,8-TCDD	D48	2,3,7,8-TCDF	F83
1,2,3,7,8-PeCDD	D54	1,2,3,7,8-PeCDF	F94
1,2,3,4,7,8-HxCDD	D66	2,3,4,7,8-PeCDF	F114
1,2,3,6,7,8-HxCDD	D67	1,2,3,4,7,8-HxCDF	F118
1,2,3,7,8,9-HxCDD	D70	1,2,3,6,7,8-HxCDF	F121
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	D73	1,2,3,7,8,9-HxCDF	F124
OCDD	D75	2,3,4,6,7,8-HxCDF	F130
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	F131
		1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	F134
		OCDF	F135

Na základě studií byl stanoven mezinárodní faktor ekvivalentu toxicity (I-TEF) pro porovnání toxických účinků jednotlivých sloučenin kongenerů PCDD a PCDF. Hodnoty I-TEF nejsou určeny pro žádnou ze 193 ostatních sloučenin, které nejsou považovány za toxikologicky významné [90].

K dispozici je několik různých schémat (Tabulka 13.2). Obecně uznáváno je schéma I-TEF. Systém faktorů ekvivalentů toxicity byl navržen výborem NATO pro problémy a úkoly moderní společnosti (NATO Committee on the Challenges of the Modern Society-NATO-CCMS) v roce 1988 [81]. Tabulka 13.3 uvádí přehled faktorů pro nejvýznamnější PCDD/PCDF [80]. Izomerům PCDD a PCDF se 6 atomy chlóru odpovídá faktor 0,1, mají tedy karcinogenitu 10x slabší než 2,3,7,8-TCDD.

Údaje o tzv. ekvivalentní toxicitě (TEQ-Toxic Equivalency) se získávají vynásobením analyticky zjištěné koncentrace jednotlivých kongenerů příslušnými faktory ekvivalentů toxicity a sečtením dílčích přínosů. Výsledek se pak uvádí jako ekvivalenty 2,3,7,8-TCDD [75].

$$TEQ = \sum (TEF * c)$$

Rovnice 13.1

kde: c – analyticky zjištěná koncentrace jednotlivých kongenerů [ng/vzorek], TEF – faktory ekvivalentů toxicity (viz. Tabulka 13.3)

Tabulka 13.2 Faktory ekvivalentů toxicity pro PCDD/PCDF podle různých systémů [99]

Kongener	NATO-CCMS 1988	Švýcarsko 1988	Švédsko 1988	BGA (FRG) 1985	EPA (USA) 1985
2,3,7,8-TCDD	1	1	1	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	0,5	0,4	0,5	0,1	0,2
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,1	0,1	0,04
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,1	0,1	0,04
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	0,1	0,1	0,1	0,04
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	0,01	0,01	0,01	0
OCDD	0,001	0,001	0,001	0,001	0
2,3,7,8-TCDF	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8-PeCDF	0,05	0,01	0,01	0,1	0,1
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	0,4	0,5	0,1	0,1
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1	0,1	0,01
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1	0,1	0,01
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1	0,1	0,01
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,1	0,1	0,1	0,01
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	0,01	0,01	0,01	0,001
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	0,01	0,01	0,01	0,001
OCDF	0,001	0,001	0,001	0,001	0
ne 2,3,7,8-substituované	0	0	0	0,001-0,01	0-0,01

kde: BGA – German Federal Health Office, FRG – Federal Republic of Germany (Spolková republika Německo)

Tabulka 13.3 Používané faktory ekvivalentů toxicity pro PCDD/PCDF

Kongener	Faktor I-TEF	Kongener	Faktor I-TEF
2,3,7,8-TCDD	1	2,3,7,8-TCDF	0,1
1,2,3,7,8-PeCDD	0,5	1,2,3,7,8-PeCDF	0,05
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	2,3,4,7,8-PeCDF	0,5
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1
OCDD	0,001	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01
		1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01
		OCDF	0,001

13.2 Vznik a výskyt

PCDD/PCDF vznikají jako nežádoucí vedlejší produkty při řadě antropogenních procesů. Nemají žádný praktický význam a žádnou průmyslovou aplikaci, nikdy nebyly vyráběny pro komerční účely.

PCDD/PCDF se do ovzduší dostávají třemi základními cestami:

- emisemi z různých zdrojů, především ze spalovacích procesů,
- vznosem tuhých prachových částic s adsorbovanými PCDD/PCDF do ovzduší,
- odpařováním z půdy, skládek, aplikovaných přípravků atd.

PCDD / PCDF jsou emitovány z termických procesů spalujících organickou hmotu a chlór jako výsledek neúplného spalování. Velkými stacionárními zdroji emisí PCDD / PCDF mohou být následující provozy:

- spalování odpadů, včetně spoluspalování,
- termické metalurgické procesy, například produkce hliníku a dalších neželezných kovů, produkce železa a oceli,
- spalovací závody produkující energii,
- spalování k vytápění obydlí,
- specifické chemické výrobní procesy uvolňující meziprodukty a vedlejší produkty.

Polychlorované dibenzofurany jsou obsaženy jako příměs v průmyslově vyráběných PCB. Tabulka 13.4 uvádí koncentrace PCDF [ppm] v různých technických výrobcích PCB [106].

Tabulka 13.4 Koncentrace PCDF [ppm] ve směsích PCB

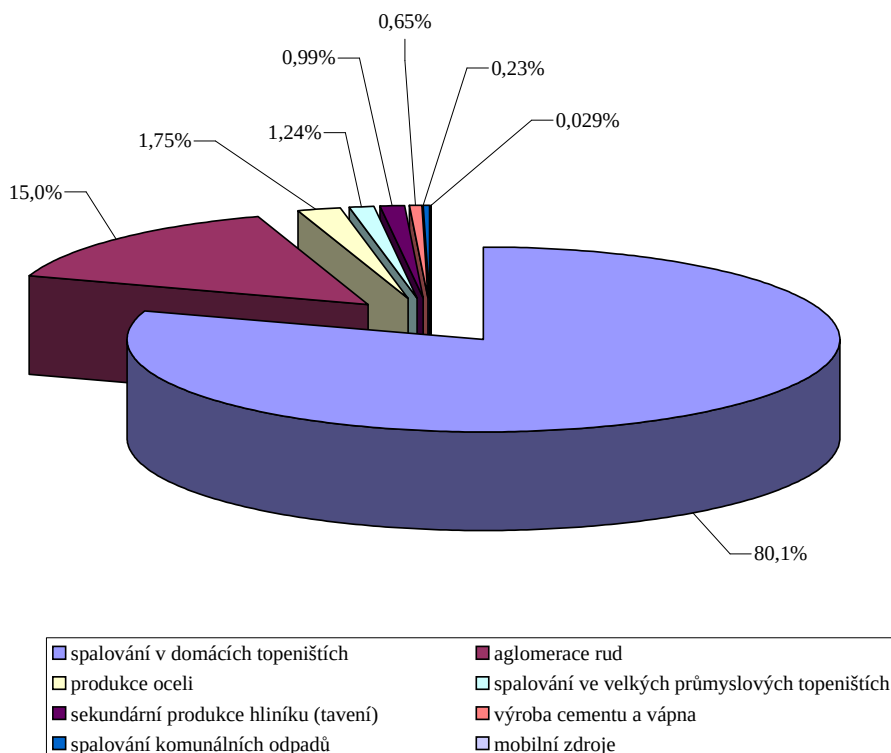
Výrobek PCB	Koncentrace PCDF [ppm]	Výrobek PCB	Koncentrace PCDF [ppm]
KC 400	20 - 510	DELOR 102	3,05
AROCLOR 1242	0,15 - 4,5	DELOR 103	2,88 - 42,5
AROCLOR 1254	0,2 - 5,6	DELOR 104	3
CLOPHEN A60	8,4	DELOR 105	15,9 - 26,6
PHENOCOLOR DP-6	13,6		

Dioxiny vznikají jako vedlejší produkt průmyslové výroby, které se účastní chlór. Jako příklad lze uvést výrobu polyvinylchloridu nebo bělení buničiny sloučeninami na bázi chlóru.

Tabulka 13.5 a Obrázek 13.2 uvádí údaje o emisích PCDD/PCDF (jako TEQ) z nejvýznamnějších zdrojů na území ČR (dle závěrečné zprávy DÚ 02 Ministerstva životního prostředí) [79].

Tabulka 13.5 Emise PCDD/PCDF [gTEQ/rok] z nejvýznamnějších zdrojů na území ČR

Zdroj	PCDD/PCDF [g TEQ/rok]
spalování v domácích topeništích	389,7
aglomerace rud	73,1
produkce oceli	8,5
spalování ve velkých průmyslových topeništích	6,0
sekundární produkce hliníku (tavení)	4,8
výroba cementu a vápna	3,2
spalování komunálních odpadů	1,1
mobilní zdroje	0,1



Obrázek 13.2 Emise PCDD/PCDF [gTEQ/rok] z nejvýznamnějších zdrojů na území ČR

Nejvýznamnějším zdrojem PCDD/PCDF jsou domácí spalovací zařízení, přičemž mohou tyto látky vznikat několika způsoby:

- Nespálením dioxinů obsažených v původním materiálu (při nižších teplotách).
- Spalováním materiálu s vysokým obsahem chloru (PCB, PVC, chlorované pesticidy, pentachlorofenyly atd.). Z těchto látek se například vyrábí chloroprenový kaučuk, pentachlorofenolová napouštědla, staré nátěry, oleje transformátorů a kondenzátorů, PVC aj. PVC – polyvinylchlorid je problematická látka jak pro zdraví člověka, tak pro životní prostředí. Během výroby, spotřeby i likvidace PVC vznikají nebezpečné toxické látky. PVC je druhou nejpopulárnější umělou hmotou na světě. Je to termoplast, jehož problematickým prvkem je chlór (Cl), který tvoří základní surovinu pro výrobu. Při výrobě PVC dochází k častým únikům chlóru do životního prostředí. Jmenované látky by v domácích zařízeních v žádném případě spalovány být neměly.
- Syntézou při spalování z organického uhlíku (popř. CO₂), chlóru a kyslíku. Tuto syntézu značně urychlují (katalyzují) měď a měďné soli. [73]

Jedním z procesů vedoucích ke vzniku PCDD/PCDF je také de-novo syntéza. Jedná se o reakci mezi uhlíkem, kyslíkem a chlorem v určitém teplotním rozmezí za spalovací zónou. Tato syntéza se odehrává v rozmezí 200 - 400°C a aby probíhala úspěšně, musí být např. v reakčním prostoru dostatečné množství chlóru a dost částic uhlíku s jeho vysoce katalyticky aktivním povrchem [96].

Dioxiny se mohou tvořit i v přírodě, např. při požárech lesů. Ty se však podílejí na celkových emisích dioxinů nepatrnou měrou. Dioxiny vznikají jako vedlejší produkt při procesech, kterých se účastní chlór (rozšíření chlóru v životním prostředí díky lidské činnosti je přesvědčivě dokumentovatelné např. tím, že v dřevinách velmi starých stromů je v nejstarších letorostech obsah chlóru nestanovitelný, zatímco současný nárůst dřeviny obsahuje 0,001-0,01 %, kůra pak 0,01-0,02 % chlóru, přičemž v exponovaných regionech mohou být tyto hodnoty výrazně vyšší [83]).

13.3 Vliv na životní prostředí a člověka

PCDD/ PCDF jsou hepatotoxické a jsou pokládány za promotory rakovinných a teratogenních onemocnění [86]. Teratogenní látky jsou takové, jejichž působením může dojít k poškození vyvíjejícího se zárodku (člověka, živočichů). Výsledkem jsou tzv. vrozené vývojové vady, mohou mít podobu morfologických malformací (tvarových změn), může být poškozena funkce některého orgánu, či chování jedince [87].

Hlavní toxikologické vlastnosti PCDD/PCDF:

- jsou vysoce persistentní v lipidových složkách buněk a orgánů,
- jsou karcinogenní pro řadu zvířat, avšak až při akutně toxických dávkách, kdy se projevuje zhoubný syndrom, pro člověka se za pravděpodobně karcinogenní pokládá jen 2,3,7,8-TCDD,
- mají schopnost podporovat růst nádorů,
- jsou teratogenní (způsobující vznik vrozených vývojových vad) v dávkách akutně toxických pro matku,
- mohou vyvolat poškození kůže – chlórakné,
- při vysokých dávkách - neurologické účinky.

Tabulka 13.6 uvádí toxické ekvivalenty nejzávažnějších kongenerů PCDD/PCDF pro savce, ryby a ptáky [85]. Za nejvíce toxický je považován 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (2,3,7,8-TCDD).

Tabulka 13.6 Toxické ekvivalenty PCDD/PCDF pro savce, ryby a ptáky [85]

Kongener	Hodnoty toxicity			Kongener	Hodnoty toxicity		
	savci	ryby	ptáci		savci	ryby	ptáci
2,3,7,8-TCDD	1	1	1	2,3,7,8-TCDF	0,1	0,05	1
1,2,3,7,8-PeCDD	1	1	1	1,2,3,7,8-PeCDF	0,05	0,05	0,1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,5	0,05	2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	0,5	1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	0,01	0,01	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	0,01	0,1	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	0,001	<0,001	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,1	0,1
OCDD	0,0001	<0,0001	0,0001	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
				1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	0,01	0,01
				1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	0,01	0,01
				OCDF	0,0001	<0,0001	0,0001

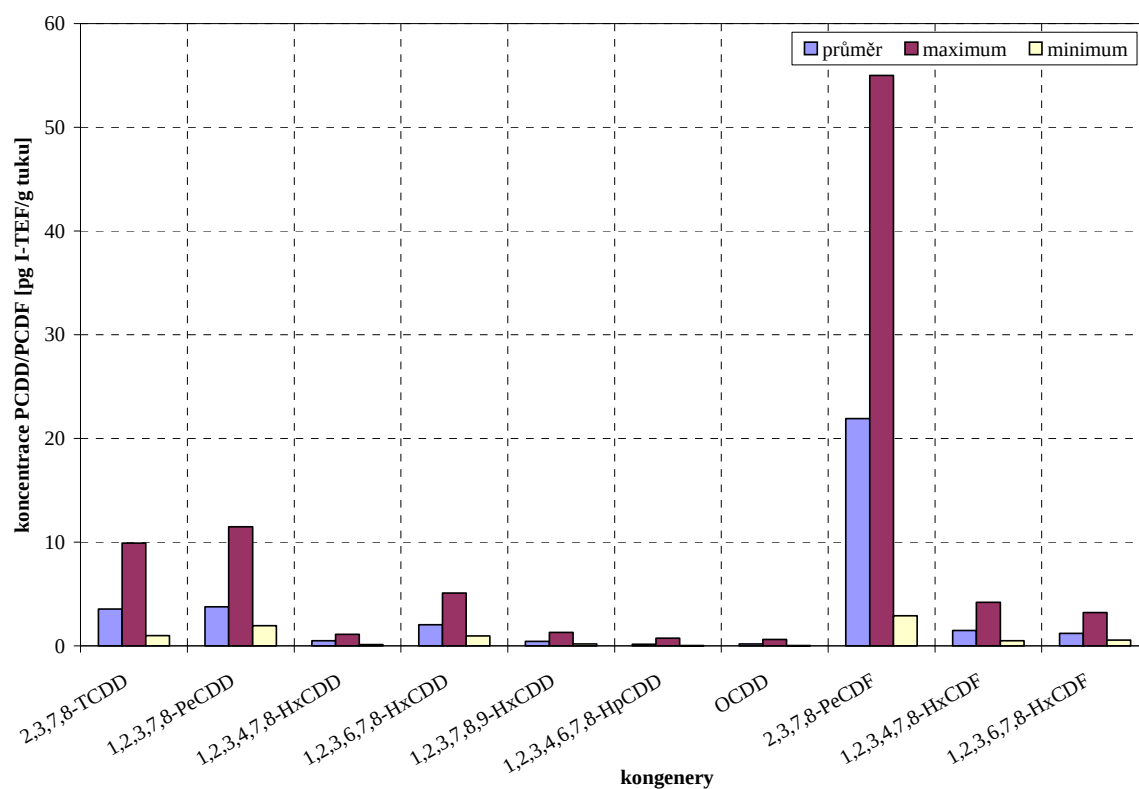
Jak již bylo uvedeno dříve, PCDD/PCDF jsou látky vysoce stabilní, což má za následek jejich dlouhodobé přetrvávání v prostředí. Celková perzistence vzrůstá s rostoucím počtem atomů chlóru v molekule. Poločas rozpadu je u 2,3,7,8-TCDD v lidském těle přibližně 7-11 let [84].

Do potravy se PCDD/PCDF dostávají především emisemi a následnou depozicí těchto látek z různých zdrojů do životního prostředí. PCDD/PCDF se dostávají do půdy a vody, v nichž dochází k bioakumulaci v potravním řetězci. Mezi dalšími zdroji kontaminace potravin figurují kontaminované krmné směsi pro dobytek, drůbež a ryby.

V České republice bylo sledování koncentrací PCDD/PCDF v podkožním tuku zařazeno až v roce 1996 do Systému monitorování zdravotního stavu obyvatelstva ve vztahu k životnímu prostředí, konkrétně do subsystému Zdravotní důsledky expozice lidského organismu toxickým látkám ze zevního prostředí (biologický monitoring). Celkem bylo v roce 1997 odebráno 27 vzorků; přehled průměrných, minimálních a maximálních hodnot uvádí Tabulka 13.7 [93].

Tabulka 13.7 Koncentrace PCDD/PCDF [pg I-TEF/g tuku] v lidském podkožním tuku v ČR (1997)

Kongener	Průměr (pg I-TEF/g tuku)	Maximální hodnota (pg I-TEF/g tuku)	Minimální hodnota (pg I-TEF/g tuku)
2,3,7,8-TCDD	3,56	9,9	1
1,2,3,7,8-PeCDD	3,78	11,5	1,94
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,513	1,1	0,14
1,2,3,6,7,8-HxCDD	2,05	5,1	0,97
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,429	1,3	0,18
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,165	0,73	0,038
OCDD	0,179	0,63	0,054
2,3,7,8-PeCDF	21,9	55	2,9
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,49	4,2	0,49
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,2	3,2	0,55
suma PCDD	10,676	30,26	4,322
suma PCDF	24,59	62,4	3,94



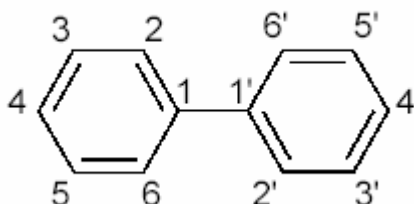
Obrázek 13.3 Koncentrace PCDD/PCDF [pg I-TEF/g tuku] v lidském podkožním tuku

14. Polychlorované bifenily (PCB)

14.1 Popis látky

Polychlorované bifenily (PCB) je souhrnný název pro 209 chemicky příbuzných látek (kongenerů), které se liší počtem a polohou atomů chlóru navázaných na molekule bifenylu (bifenyl je uhlovodík, v němž jsou jednoduchou vazbou spojena 2 benzenová jádra).

Chemický vzorec pro PCB je $C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$, kde n představuje počet atomů chlóru v rozpětí od 1-10. Atomy chlóru mohou substituovat atomy vodíku v polohách 2 až 6 a 2' až 6'.



Obrázek 14.1 Strukturní vzorec bifenylu

V Tabulka 14.1 jsou uvedena názvosloví, počet izomerů, počet atomů chlóru a číslo dle IUPAC pro PCB [106].

Tabulka 14.1 Názvosloví, počet izomerů, počet atomů chlóru a číslo dle IUPAC pro PCB

Název (-chlórbifenylyl)	Počet izomerů	Číslo dle IUPAC	Počet atomů chlóru
mono	3	1-3	1
di	12	4-15	2
tri	24	18-39	3
tetra	42	40-81	4
penta	46	82-127	5
hexa	42	128-169	6
hepta	34	170-193	7
okta	12	194-205	8
nona	3	206-208	9
deka	1	209	10

PCB se vyznačují chemickou a fyzikální stabilitou, jsou stálé i za teplot 300°C, nehořlavé, prakticky nerozpustné ve vodě, dobře se ale rozpouští v organických rozpouštědlech a tucích. K hoření PCB dochází až při teplotách nad 1 000°C [106].

14.2 Vznik a výskyt

PCB byly v poměrně nedávné minulosti průmyslově vyráběné a intenzivně používané. Výroba byla zahájena již koncem 20. let 20. století. Směsi obsahující několik desítek jednotlivých kongenerů s různým poměrovým zastoupením byly produkovány pod různými obchodními názvy (například Aroclor - USA, Kanechlor - Japonsko, Clophen - SRN, Phenoclor - Francie). Celosvětově vyrobené množství těchto látek se odhaduje na 1,5 milionů tun. Po zjištění perzistence PCB v prostředí a jejich škodlivých účinků včetně poškození zdravotního stavu člověka byla již koncem 70. let výroba v USA, Japonsku i státech západní Evropy zastavena.

Výroba PCB na území bývalého Československa byla zahájena v CHEMK Strážské na východním Slovensku v roce 1959 a až do 15. ledna 1984 bylo vyprodukováno 21 481,8 tun těchto látek (výrobky byly produkovány pod komerčním označením DELOR, HYDELOR a DELOTHERM – viz. Tabulka 14.2) [83]. Tabulka 14.3 uvádí obchodní názvy výrobků, které obsahují PCB a které k nám byly dováženy ze zahraničí.

Tabulka 14.2 Obchodní názvy výrobků obsahujících PCB

Označení výrobku	Použití
Delor 103	elektroizolační kapalina
Delor 105	elektroizolační kapalina
Delor 105 T	elektroizolační kapalina
Delor 106	elektroizolační kapalina
Delor 106/80X	elektroizolační kapalina
Delotherm DH	teplonosné médium
Hydrochlor 103	hydraulická kapalina
Hydelor 103	hydraulická kapalina
Hydelor 104	hydraulická kapalina
Hydelor 1104	hydraulická kapalina

Tabulka 14.3 Obchodní názvy výrobků s obsahem PCB dovážených ze zahraničí

Označení výrobku	Země vývozu	Označení výrobku	Země vývozu
Aroclor	USA, Velká Británie a Japonsko	Terminol	USA
Chlorextol	USA	Clophen	SRN
Dykanol	USA	Pyralen	Francie
Inerteen	USA	Phenocloc	Francie
Noflamol	USA	Fenclor	Itálie
Pyranol	USA	Santotherm	Japonsko
		Sovol	SSSR

Oblast průmyslového využití směsí PCB byla značně široká, a to pro jejich výhodné fyzikálně-chemické vlastnosti, především dobrou tepelnou vodivost a stálost. Byly využívány především jako média tepelných výměníků, hydraulických systémů a vakuových čerpadel, jako nehořlavé náplně transformátorů, jako emulgátory, přísady nátěrových hmot, speciálních olejů a mazacích kapalin, používaly se při výrobě střešních lepenek, přidávaly se do kopírovacích papírů, a dokonce i do některých kosmetických výrobků [102].

14.3 Vliv na životní prostředí a člověka

WHO (World Health Organization), respektive International Agency for Research on Cancer (IARC), zařazuje PCB do skupiny 2A – pravděpodobně karcinogenní pro člověka, a to pro sice nejednoznačné výsledky epidemiologických studií, avšak pro dostačující důkazy karcinogenních účinků u zvířat [102].

Tabulka 14.4 Kódy dle systému IUPAC a koeficienty ekvivalentu toxicity pro PCB [119]

PCB		PCB	
Kód IUPAC	Koeficient ekvivalentu toxicity	Kód IUPAC	Koeficient ekvivalentu toxicity
81	0	123	0,0001
77	0,0005	156	0,0005
126	0,1	157	0,0005
169	0,01	167	0,00001
105	0,0001	189	0,0001
114	0,0005	170	0,0001
118	0,0001	180	0,00001

K expozici PCB dochází třemi hlavními cestami:

- při profesionálním styku, tzn. při výrobě těchto látek nebo při jejich použití při výrobě dalších výrobků,
- při haváriích, kdy dojde k úniku PCB do ovzduší, vod nebo jsou kontaminovány potraviny,
- chronickou cestou, při kontaminaci životního prostředí malými koncentracemi těchto látek, kumulací těchto látek v jednotlivých složkách biocenos a přenosem potravními řetězci [107].

Hlavními zdravotními příznaky exponovaných osob jsou kožní potíže, snížení kapacity plic a dýchací potíže, poškození jater.

15. Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU)

15.1 Popis látky

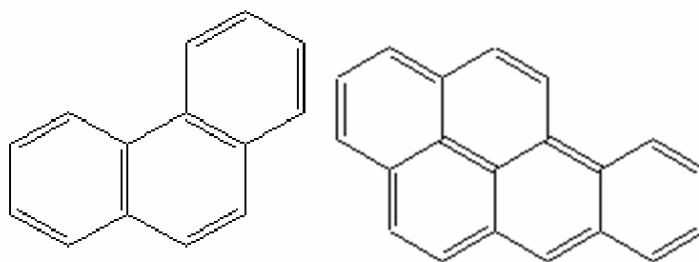
Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU) vznikají kondenzací dvou a více benzenových jader. Podle typu uspořádání kondenzovaných benzenových jader rozdělujeme tyto látky na:

- lineárně anelované (např. tetracen),
- klastrové (minimálně jedno jádro je obklopeno alespoň třemi jinými kondenzovanými jádry - např. pyren) a
- angulárně (úhlově) anelované - např. chrysen.

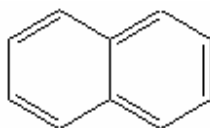
Toto uspořádání má vliv na jejich stabilitu, která roste od lineárních až k angulárním. Dále mohou být benzenová jádra různě substituována, což vede k nesmírné rozmanitosti jejich forem [104].

Tabulka 15.1 Přehled PAU a jejich vzorců

PAU	Vzorec	PAU	Vzorec
Naftalen	$C_{10}H_8$	Chrysen	$C_{18}H_{12}$
Acetnaften	$C_{12}H_{10}$	Benzo(b)fluoranten	$C_{20}H_{12}$
Acetnaftylen	$C_{12}H_8$	Benzo(k)fluoranten	$C_{20}H_{12}$
Fluoren	$C_{13}H_{10}$	Benzo(a)pyren	$C_{20}H_{12}$
Fenantren	$C_{14}H_{10}$	Benzo(g,h,i)perylen	$C_{22}H_{12}$
Antracen	$C_{14}H_{10}$	Dibenz(a,h)antracen	$C_{22}H_{14}$
Fluoranten	$C_{16}H_{10}$	Indeno(1,2,3-c,d)pyren	$C_{22}H_{12}$
Pyren	$C_{16}H_{10}$	Bifenyl	$C_{12}H_{10}$
Benzo(a)antracen	$C_{18}H_{12}$		



Obrázek 15.1 Strukturní vzorce fenantrenu a benzo-a-pyrenu



Obrázek 15.2 Strukturní vzorec naftalenu

PAU jsou za normálních podmínek tuhé látky, většinou bezbarvé, bílé nebo žluté. Fyzikálně-chemické vlastnosti PAU jsou obecně podmíněny molekulovou hmotností: s jejím růstem narůstá bod tání, bod varu, lipofilita (rozpustnost v tucích), resp. rozdělovací koeficient mezi vodou a oktánem, klesá rozpustnost ve vodě a tenze par. Z těchto důvodů jsou PAU s nižší molekulovou hmotností v prostředí pohyblivé, zatímco PAU s vyšší molekulovou hmotností jsou relativně nepohyblivé. Rozpustnost ve vodě (hydrofilita) je malá nebo téměř žádná. Podstatně více

jsou PAU rozpustné v organických rozpouštědlech, jak alifatických nepolárních (pentan, hexan) či polárnějších (metanol, etanol, dichlormetan), tak v aromatických (benzen, toluen).

Obecně jsou PAU reaktivnější než benzen a na jejich reaktivitu mají vliv teplota, světlo, kyslík, ozon a další chemické reagenty (NO_x , SO_x) a také druh a velikost povrchu částic, na kterých mohou být PAU sorbovány [104]. Stejně vlivy působící na reaktivitu působí také na rychlost rozkladu v atmosféře.

15.2 Vznik a výskyt

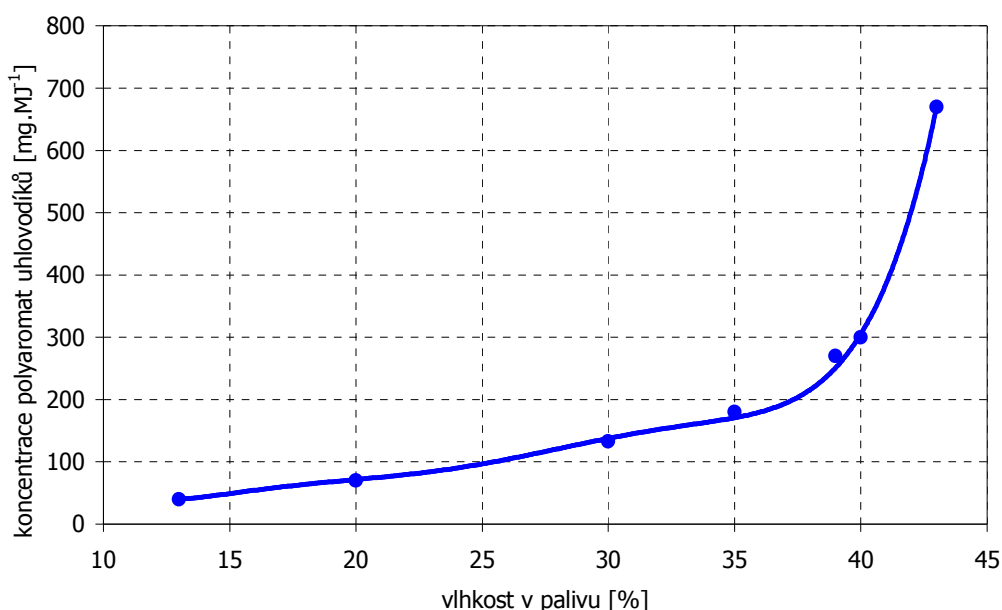
Přirozený výskyt PAU je poměrně vzácný. Nacházejí se v ropě a uhlí a rovněž byl prokázán jejich vznik při určitých geochemických procesech. Dominantním zdrojem PAU v ekosféře dnešního světa je však činnost člověka. Vznikají zejména z nedokonalých spalovacích procesů, přičemž největší množství vzniká v domácích topeništích na tuhá paliva, dále pak ve spalovacích motorech a při pyrolýze prakticky jakýchkoli organických látek. Vlivem zvýšení obsahu vlhkosti v palivu dochází k poklesu teploty spalování, a tím k nárůstu tvorby polycyklických aromatických uhlovodíků, jak ukazuje Obrázek 15.3.

Při ochlazování kouřových plynů obsahujících kondenzují PAU na malých tuhých částicích (saze, popel) a na nich jsou odnášeny do atmosféry.

Mezi zdroje, z nichž se PAU dostávají do životního prostředí, patří:

- spalování uhlí, především nedokonalé spalování,
- koksárenský průmysl,
- rafinerie,
- ropné havárie a nevhodné zacházení s ropnými produkty,
- automobilová doprava - činnost spalovacích motorů,
- lesní požáry.

Zkoumáním různých zdrojů PAU bylo zjištěno, že zastoupení jednotlivých sloučenin závisí na povaze zdroje. Například spalovací motory se vyznačují vysokým poměrem fluorantenu k benzo(a)pyrenu, zatímco nízký poměr těchto polycyklických aromatických uhlovodíků je charakteristický např. pro koksárenské odpadní vody.



Obrázek 15.3 Vliv vlhkosti dřeva na produkci polyaromatických uhlovodíků

PAU se v životním prostředí většinou nevyskytují jednotlivě, ale jako složitá směs s širokým rozsahem molekulových hmotností.

15.3 Vliv na životní prostředí a člověka

Hlavním důvodem zájmu o PAU jsou karcinogenní účinky některých sloučenin tohoto typu a podezření, že do určité míry má minimální mutagenní účinky většina PAU. Obecně platí, že mutagenita PAU se vzrůstajícím počtem kondenzovaných aromatických jader stoupá. Nejvyšší mutagenitu vykazují uhlovodíky s pěti aromatickými kruhy (benzo(a)pyren). Podobná závislost platí i pro karcinogenitu PAU [127].

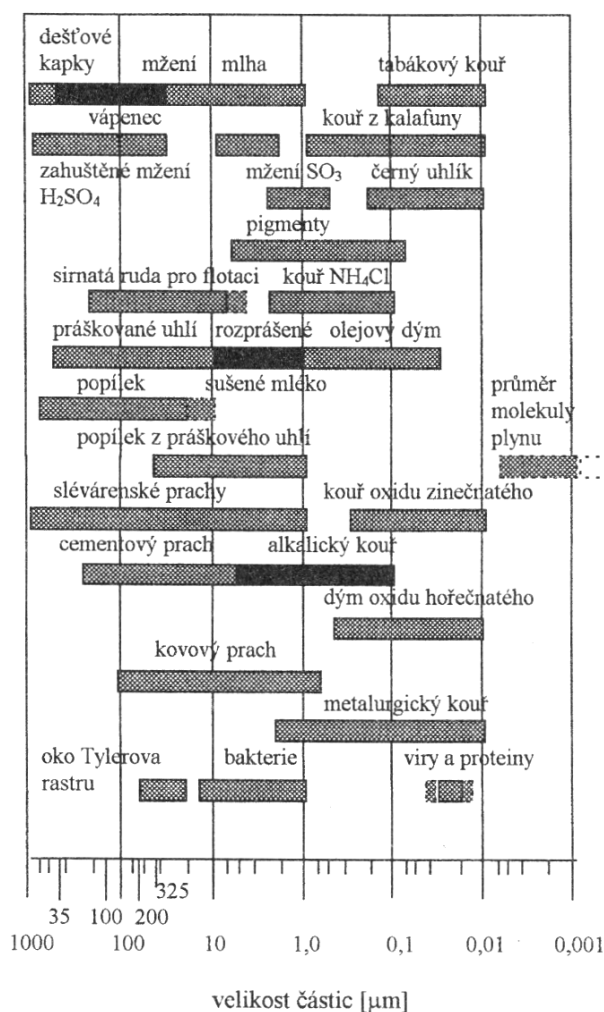
Podle US EPA je následujících 7 PAU klasifikováno jako karcinogenní: benz(a)anthracen, benzo(a)pyren, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, chrysen, dibenz(a,h)anthracen, ideno(1,2,3-c,d)pyren.

V atmosféře PAU sedimentují na zemském povrchu, a tím kontaminují rostliny, vodních toků a půdu. V půdě jsou rozkládány mikroorganismy.

16. Tuhé znečišťující látky

16.1 Popis látky

Mimo plynné a kapalné látky (aerosoly) jsou podstatným polutantem také tuhé znečišťující látky – prachy. Prach zahrnuje malé částice tuhých látek, které po rozptýlení v klidném prostředí mají pádovou rychlost danou zákony volného pádu, aerodynamiky, popřípadě zákony difúze. Patří sem poléťavý, jemný a hrubý prach a různé nečistoty. Jsou to částice od 0,1 μm po 0,5 mm, viz. Obrázek 16.1, charakteristické různorodým složením [20].



Obrázek 16.1 Rozsah velikosti částic aerosolů, prachů a kouřů [20]

16.2 Vznik a výskyt

Tuhé znečišťující látky mohou vznikat jak přírodní tak lidskou činností. Mezi přírodní zdroje řadíme [20]:

- zvířený prach ze zemského povrchu,
- mořské soli,
- lesní požáry a
- vesmírný prach.

Mezi antropogenní činnosti, při kterých vznikají tuhé znečišťující látky patří [20]:

- hutnictví,
- metalurgický průmysl,
- ostatní průmyslová činnost,
- doprava,
- zemědělství a
- spalování paliv.

16.3 Vliv na životní prostředí a člověka

Částice menší než $0,1\ \mu\text{m}$ ulpívají po nárazu na předmět na jeho povrchu (budovy, dopravní značení atd.), kde způsobují zašpinění. V ovzduší vykonávají nepravidelný pohyb – Brownův pohyb a při vzájemných pohybech se shlukují do větších celků – koagulují. Částice větší než $0,1\ \mu\text{m}$ ($0,5\ \mu\text{m}$) z ovzduší sedimentují [20].

Částice větší než $5\ \mu\text{m}$ jsou při vdechování zadrženy v dýchacích cestách (nos, nosní sliznice), odkud jsou následně vylučovány.

Částice od $0,25$ po $5\ \mu\text{m}$ procházejí dýchacími cestami a zadrží se v alveolách (plicních sklípcích).

Částice menší než $0,25\ \mu\text{m}$ se v alveolách nezachytávají, po vdechnutí jsou opět vydechnuty.

Z hlediska lidského zdraví jsou nejnebezpečnější částice v rozmezí $0,25$ až $5\ \mu\text{m}$ [20], přičemž nejvíce jsou zadržovány částice o velikosti kolem $1\ \mu\text{m}$. Plíce mají schopnost samočištění, řada škodlivin, které se dostávají do plic spolu s tuhými částicemi, však tuto schopnost plic trvale narušuje.

Částice mohou být tvořeny různými materiály, např. prach zvířený ze zemského povrchu, částice popela, nespáleného paliva, látky z cementáren a metalurgických závodů. Většina těchto látek není pro člověka nebezpečných a mimo sedimentaci v plicích nemá na zdraví člověka výrazný vliv. Jinou věcí je spolupůsobení těchto látek s jinými škodlivými látkami, které využívají povrch těchto částic ke kondenzaci. Jedná se jak o kapalně látky, hlavně kyselé aerosoly, tak o těžké kovy a perzistentní organické látky. Jednotlivé látky jsou zdraví velice škodlivé, jejich vliv je popsán v jednotlivých kapitolách.

17. Těžké kovy

17.1 Popis látky

Těžkými kovy se rozumí kovy, jejichž hustota je větší než 4500 kg/m^3 , jsou toxické a mají tendenci se akumulovat v potravním řetězci [54], [66], [67].

Kovy se vyznačují různou mírou toxicity a různým působením na živé organismy. Do skupiny silně toxických kovů s kombinovaným účinkem lze zahrnout arsen, kadmium, rtuť, olovo, chrom (hlavně šestimocný), thalium a nikl (Tabulka 17.5). Kobalt, měď, železo, mangan, selen a zinek jsou považovány za kovy esenciální, potenciálně toxické (Tabulka 17.6). Za méně toxické kovy jsou považovány antimon, cín a vanad (Tabulka 17.7) [24], [27]. Další možná klasifikace prvků podle jejich vlivu na životní prostředí během spalování uhlí dle US National Research Council je dělí do následujících skupin [48]:

- Prvky s největším vlivem: As, B, Cd, Hg, Mo, Pb a Se.
- Prvky s velkým vlivem: Cr, Cu, Ni, V a Zn.
- Prvky s malým vlivem: Ba, Co, Ge, Li, Sr, Mn a Sb.
- Radioaktivní prvky: Rn, Th a U.
- Prvky s vlivem na životní prostředí, které se však vyskytují ve velmi nízkých koncentracích: Be, Sn, Te a Tl.

17.2 Vznik a výskyt

Těžké kovy se do atmosféry dostávají jak ze zdrojů přírodních, tak z antropogenních. K možným přírodním zdrojům emisí se řadí emise z vulkanické činnosti, lesních požárů, zvětrávání minerálů, vypařování z půdy, vodních toků apod. Mezi antropogenní emise se řadí spalování fosilních paliv, spalování odpadů, doprava, metalurgie železa a neželezných kovů, sklářský průmysl, výroba cementu a vápna, krematoria, elektrolytická výroba chloru se rtuťovou elektrodou, skládky odpadů, emise z hald a povrchových uhelných dolů. Tabulka 17.1 porovnává hlavní antropogenní a přírodní zdroje emisí těžkých kovů z hlediska jejich příspěvku ke znečištění atmosféry. Lze z ní dovodit, že emise z antropogenních zdrojů převažují u většiny těžkých kovů (konkrétně As, Cd, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, V a Zn) a představují více než polovinu jejich celkových ročních emisí. Mimo to se antropogenní činností dostávají do přírodního prostředí i sloučeniny těžkých kovů, které se jinak v přírodě nevyskytují [48].

Dále je z této tabulky a z informací dostupných v literatuře známo, že spalovací procesy při výrobě energie mohou být významným zdrojem zejména As, Cd, Hg, Ni, Se, Sn a V [48], [53], [69]. Celkové celosvětové roční emise z těchto zdrojů představují např. u Hg 2,3 kt/rok, Ni 42 kt/rok, Se 3,9 kt/rok, Sn 3,3 kt/rok a u V 84 kt/tok [48].

Tabulka 17.1 Příspěvek jednotlivých zdrojů emisí těžkých kovů do atmosféry (hmot. %) upraveno dle [48].

	As	Cd	Cr	Co	Cu	Hg	Mn	Mo
Antropogenní zdroje	% _{hm.}							
Produkce energie*	7,1	8,9	17,2	na	12,6	37,7	3,4	na
Těžba	0,3	-	-	na	0,6	-	0,2	na
Hutnictví a rafinace	39,5	60,0	-	na	36,7	1,6	0,7	na
Výroba	6,4	6,7	23,0	na	3,2	-	4,1	na
Obchod	6,4	-	-	na	-	-	-	na
Spalování odpadů	1,0	8,9	1,1	na	2,5	19,7	2,3	na
Doprava	-	-	-	na	-	-	-	na
Celkově antropogenní zdroje	60,8	84,4	41,3		55,6	59,0	10,8	
Přírodní zdroje	% _{hm.}							
Větre přenášený prach **	8,4	2,2	36,6	66,1	12,6	1,6	62,2	43,3
Kapičky mořských solí	5,5	1,1	0,1	1,6	5,7	0,0	0,3	6,7
Sopeční aktivita	12,2	8,9	20,3	16,1	14,8	16,4	11,8	13,3
Lesní požáry	0,6	1,1	0,1	4,8	6,0	0,0	6,5	20,0
Biogenní zdroje	12,5	2,2	1,5	11,3	5,2	23,0	8,4	16,7
Celkově přírodní zdroje	39,2	15,6	58,7		44,4	41,0	89,2	
Celkově ze všech zdrojů	100	100	100		100	100	100	
	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Tl	V	Zn
Antropogenní zdroje	% _{hm.}							
Produkce energie*	51,9	3,7	21,3	23,1	63,5	21,6	73,9	9,5
Těžba	1,0	0,8	1,6	1,2	-	-	-	0,3
Hutnictví a rafinace	4,9	13,5	23,0	13,0	21,2	-	0,1	40,8
Výroba	5,6	4,6	-	-	-	78,4	0,6	18,9
Obchod		1,3	-	-	-	-	-	1,9
Spalování odpadů	0,5	0,7	11,5	0,6	15,4	-	1,1	3,3
Doprava	-	72,0	-	-	-	-	-	-
Celkově antropogenní zdroje	63,8	96,5	57,4	37,9			75,6	74,7
Přírodní zdroje	% _{hm.}							
Větre přenášený prach **	13,6	1,1	13,1	1,2	na	na	14,1	10,8
Kapičky mořských solí	1,6	0,4	9,8	3,6	na	na	2,7	0,2
Sopeční aktivita	17,3	1,0	11,5	5,9	na	na	4,9	5,4
Lesní požáry	2,8	0,6	3,3	1,8	na	na	1,6	4,3
Biogenní zdroje	0,9	0,5	4,9	49,7	na	na	1,1	4,6
Celkově přírodní zdroje	36,2	3,5	42,6	62,1			24,4	25,3
Celkově ze všech zdrojů	100	100	100	100			100	100

Poznámky:

*

produkce energie zahrnuje spalování uhlí, oleje a plynu

**

zahrnuje i antropogenní zdroje prachu

na

nebylo analyzováno

-

příspěvek tohoto zdroje je bezvýznamný

Jedním z významných zdrojů emisí těžkých kovů do atmosféry je rovněž spalování tuhých a kapalných paliv. Tato paliva mohou obsahovat různá množství těžkých kovů, které se do nich dostávají různými způsoby.

Forma, ve které se těžké kovy vyskytují v palivu, má vliv na množství těchto kovů z něj uvolněné během spalování. Pokud je kov vázán na organickou hmotu, pak s velkou pravděpodobností dojde k jeho odpaření. Naopak, když je vázán v hrubých minerálních částicích, které nejsou v plameni rozloženy, nedojde k jeho uvolnění a menší částice jsou tímto kovem relativně ochuzeny [42].

17.2.2 Uhlí

Těžké kovy se do uhlí dostávají při jeho vzniku z rostlin, hornin nebo půdy. Sedimentace detritu, jenž je jedním ze zdrojů těžkých kovů v uhlí, probíhá současně s tvorbou uhlí. Detrit je transportován do místa vzniku uhlí převážně vodou, některé jemné částice se sem mohou dostávat i větrem. Malá množství detritu jsou v uhlí rozptýlena jako součást rostlinného materiálu, ale většinou toky sedimentů pokryjí rostlinnou hmotu a vytvoří vrstvy minerálů v uhelném loži. Kovy mohou rovněž pocházet z povrchové vody, obsahující rozpuštěné minerály, která se do uhlí dostala během procesu zuhelnění nebo po něm. Tento proces může být zintenzivněn trhlinami vznikajícími v uhelných žilách, jež dovolují přístup minerálním tokům s následnou depozicí minerálů. Součástí uhlí může být i materiál pocházející z vulkanické činnosti.

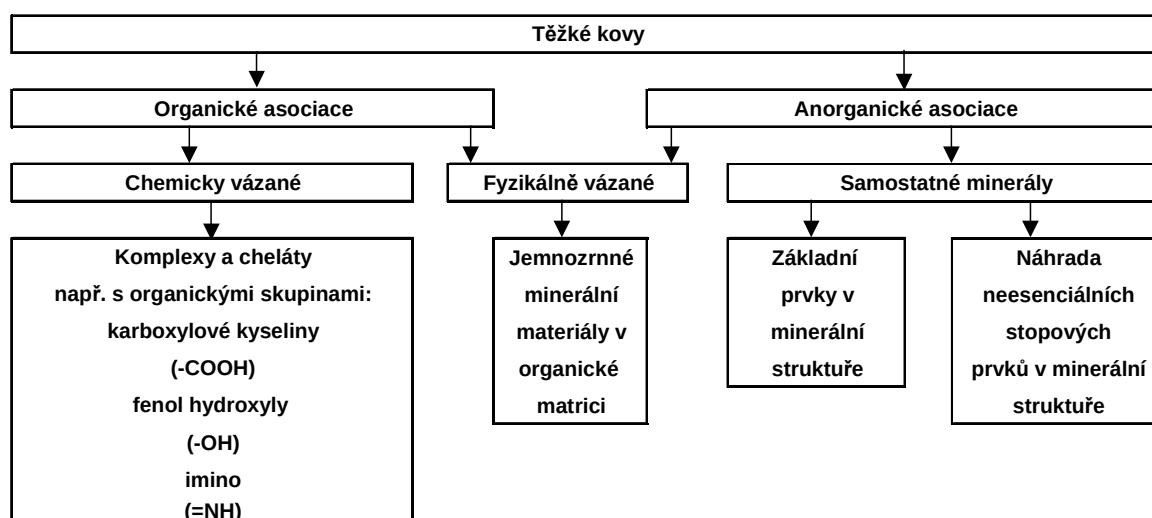
Pokračující sedimentace a ukládání uhlí formujících materiálů je provázáno diagenetickými změnami minerální hmoty. Konečná koncentrace kovů v uhlí závisí na mnoha geologických, fyzikálněchemických a biochemických faktorech, jako jsou např. pH, oxidačně-redukční potenciál, bakteriální aktivita, přítomnost organické hmoty nebo minerální fáze. Rovněž rychlost akumulace organické hmoty má vliv na množství kovů. Změny v pH a oxidačně-redukčním potenciálu dovolují opětovné vyluhování minerální hmoty s následnou rekombinací a uložením. Tímto způsobem často vznikají větší krystalická zrna minerálů z malých. [49] a [51].

Mnoho autorů prezentovalo značné kolísání obsahu kovů a chloru v uhlí pocházejícího jak z jednoho ložiska, tak z různých míst, viz Tabulka 17.2.

Tabulka 17.2 Hodnoty koncentrací kovů a chloru v uhlí v různých státech a ve světě [35],[36], [38] a [49]

Kovy	USA	Británie	Austrálie	Čína	Svět
	ppm				
Cl	100 - 5 400			58,7 - 1865	50 - 2 000
As	0,5 - 93	4 - 73	1 - 55	0,2 - 32 000	0,5 - 80
Cd	0,1 - 65	0,3 - 0,8	do 0,2	0,04 - 1,2	0,1 - 3
Co	1 - 43		0,6 - 30	0,03 - 39,6	0,5 - 30
Cr	4 - 54	12 - 50	1,5 - 30	0,46 - 943	0,5 - 60
Cu	5 - 61		2,5 - 40	4,3 - 134	0,5 - 50
Hg	0,02 - 1,6		0,026 - 0,4	0,046 - 4,8	0,02 - 1
Mn	6 - 181	35 - 180	2,5 - 900	6 - 8540	5 - 300
Ni	3 - 80	12 - 40	0,8 - 70	1,1 - 255	0,5 - 50
Pb	4 - 218	20 - 60	1,5 - 60	5,3 - 69,7	2 - 80
Sb	0,2 - 8,9	0,9 - 9,6	do 20	0,05 - 120	0,05 - 10
Se	0,45 - 7,7	1,8 - 4,4	0,21 - 2,5	0,12 - 57	0,2 - 10
Sn	1 - 51		0,9 - 15		
V	11 - 78	30 - 154	4 - 90	3,4 - 1292	2 - 100
Zn	6 - 5 350		15 - 500	0,56 - 193	5 - 300

V uhlí jsou kovy chemicky vázány v minerální mřížce jako individuální atomy (inherentní minerální hmota), nebo rozptýleny v pevném palivu, částečně jako minerály (inkludovaná minerální hmota), popřípadě rozptýleny mezi tuhými částicemi paliva (exkludovaná minerální hmota). Exkludovaná minerální hmota může pocházet z původně inkludovaných částic uvolněných během mletí nebo drcení uhlí nebo z částic nadloží, které se dostaly do uhlí během těžby nebo transportu uhlí [27], [28], [41], [50], [53].

**Obrázek 17.1** Formy výskytu těžkých kovů v uhlí [48]

Možné způsoby výskytu kovů v uhlí znázorňuje Obrázek 17.1. Většina prvků je částečně vázaná na organickou a částečně na anorganickou hmotu, ale Ge, Be, B a Ga jsou vázány převážně na organickou hmotu, zatím co Hg, Zr, Zn, Cd, As, Pb, Mo a Mn vytvářejí asociace s hmotou anorganickou [49].

Tabulka 17.3 zachycuje výskyt těžkých kovů v různých minerálech, jež mohou být zastoupeny v uhlí. I přesto, že různá uhlí obsahují stejné minerály, obsah kovů v nich se značně mění. Hlavním zdrojem kovů v uhlí jsou železnaté sulfidy, převážně pyrit. Ostatní sulfidy, oxidy železa, hydroxidy a různé jílové minerály mohou být rovněž významným zdrojem kovů, zbývající minerály jsou méně významné [51] a [55].

Tabulka 17.3 Výskyt těžkých kovů v minerálech obsažených v uhlí dle [25], [39], [40], [48], [51] a [55]

Relativní důležitost	Skupina minerálů	Minerály	Výskyt těžkých kovů
hlavní zdroj ↑ ↓ minoritní zdroj	sulfidy	pyrit a markazit	As, Hg, Mn, Se, Ni, Pb, Cd, Co, Tl, Cu, Mo, Fe a Zn
		galenit	Pb, Se
		sfalerit	Cd, Hg, Zn, Cu, Sb a Pb
		ostatní sulfidy	As, Cd, Sb, Co, Ni, Hg, Se
	oxidy a hydroxidy	oxidy nebo hydroxidy železa	Mn, Co, Cr, Cd, As
		chromit nebo korund	Cr
		ostatní oxidy nebo hydroxidy	Mn, Cr, As
	silikáty a aluminosilikáty	jílové minerály	Cr, Be, Cd, Co, Ni, Se, V
		živce	Pb
		ostatní silikáty	Cr, Mn, Ni
	karbonáty	kalcit	Mn, Co, Pb, Zn
		dolomit	Mn, Ni
		siderit	Mn
		ostatní karbonáty	Pb, Mn, As
	ostatní	fosfáty	Pb
		minerály vulkanického původu	Cr, Ni

17.2.3 Biomasa

V kontrastu k uhlí, kde jsou těžké kovy převážně vázány na minerály, je většina prvků vázána v biomase iontově nebo v organické hmotě [31].

Zdrojem kontaminace rostlin těžkými kovy může být kromě imisních složek z ovzduší i kontaminovaná voda či půda. Obecně je příjem těžkých kovů rostlinami z půdy ovlivňován několika faktory – jejich obsahem v půdě, půdními vlastnostmi (pH, bonita apod.), povětrnostními vlivy (množství srážek, rozložení srážek), preferenčními schopnostmi rostlin (druh rostliny, odrůda). Například při identické koncentraci Cd, Pb, Mn, Zn a Co v půdě jejich obsah v pletivech rostlin klesá se vzrůstající hodnotou pH [61]. Rozdíly se rovněž projevují mezi jednotlivými těžkými kovy. Tyto rozdíly jsou dány hlavně jejich rozpustností a pohyblivostí v půdě. Průměrné obsahy těžkých kovů v rostlinách stoupají s obsahy v půdě, ale nikoliv ve stejném poměru, např. desetinásobné zvýšení obsahu Cd a Zn v půdě vyvolalo u rostlin přibližně dvojnásobné zvýšení obsahu. U ostatních těžkých kovů stoupají obsahy v rostlinách v menším rozsahu [56].

Rostliny přijímají těžké kovy kořeny, existuje však i mimokořenový příjem přímo z atmosféry prostřednictvím znečištěného povrchu listů (tento mechanismus převažuje např. u Pb). Pohyb ke kořenům se děje difúzí a hromadným půdním tokem. V bezprostřední blízkosti kořenů dochází k chelataci kovů organickými kyselinami vylučovanými rostlinou, zvyšuje se koncentrační gradient, který způsobuje difúzi, a urychluje se příjem prvku [61]. Vstupními cestami pro atmosférické polutanty do listů jsou otevřené průduchy, trhliny v kutikule, trichomy a poranění rostlin [61].

Kadmium snadno vstupuje do potravního řetězce, neboť přechází do rostlin hlavně kořeny (70 %), v menší míře ho rostliny přijímají z atmosféry (20 – 40 %). Do živočišného organismu se dostává hlavně potravou, z níž je resorbováno asi z 5 % [62]. Jak již bylo dříve uvedeno, rostliny přijímají **olovo** převážně nadzemními částmi z ovzduší. Tento způsob příjmu je hlavním zdrojem

kontaminace rostlin olovem z 80 – 90 %. V půdě se poměrně dobře váže na humus a jílové složky, takže není pohyblivé a nevyplavuje se. Kořenovým systémem je tedy Pb přijímáno jen asi z 10 – 20 %. Olovo přijaté rostlinou se převážně kumuluje v kořenech, kde je jeho obsah v průměru 5krát vyšší než v nadzemních částech (u obilovin více než 10-krát, u píce 2-3-krát). Příjem **rtuti** z atmosféry silně převyšuje nad příjem z půdy, neboť při nízkých hodnotách pH je Hg vázána na organické látky a při vyšších hodnotách pH převažuje vazba na jílové minerály. Celkový příjem rostlinami je tedy malý, i její mobilita v rostlinách je malá. **Chrom** je rostlinami z půdy špatně přijímán, proto je jeho obsah v rostlinách asi 15-krát menší než obsah Pb. Pro zdárný vývoj rostlin je zapotřebí optimální obsah **mědi** (mikroživina) v půdě a rostlině. **Zinek** je podobně jako Cu mikroživinou [62].

Přenos těžkých kovů z půdy do rostlin můžeme vyjádřit následujícími ukazateli:

- **transferfaktor** F_t - poměr koncentrace těžkého kovu v rostlině a v půdě,
- **odběrový faktor** F_o - odběr těžkého kovu rostlinou na jednotku plochy v $\text{g} \cdot \text{ha}^{-1}$,
- **dekontaminační faktor** F_d - poměr hmotnosti těžkého kovu ve sklizni a v dvacetimetřové vrstvě půdy v % [57].

Ve vegetačních pokusech, kdy se dlouhodobě hodnotily transferfaktory u energetických rostlin byla absolutní maxima transferfaktoru zaznamenána u konopí pro As 1,17, u laskavce pro Cd 3,59 a pro Co 2,56, u slunečnice pro Cr 8,32, pro Ni 4,87 a pro Pb 1,16, u sudánské trávy pro Cu 2,88 a u čiroku pro Hg 3,21. U rychlostoucích dřevin (topol, vrba a jasan) byly zjištěny velmi nízké transferfaktory těžkých kovů. Ideálním hyperakumulátorem těžkých kovů je křídlatka (Cd, Pb, Zn, Ni, Hg) a slunečnice (Cr, Ni, Pb, Zn) [58], [57].

17.2.4 Topné oleje

V kapalných palivech jsou kovy přítomny jako rozpustné sloučeniny (organokovy) nebo tuhé částice. Oproti uhlí jsou tedy kovy v olejích vázány pouze inherentně uvnitř organických molekul a neobsahují inkudovanou a exkludovanou minerální hmotu [27], [37] a [41].

Měď obsažená v topných olejích může pocházet z podkladního pokovení poškozených pochromovaných vnitřních povrchů hydraulických válců. Fe, Cr, Ni a Mn se do těchto paliv dostávají otěrem v motorech. Větší obsahy zinku, fosforu a část síry pocházejí z přísady pro zlepšení mazacích schopností olejů (obecně je užívána přísada dialkyldithiofosforečnanu zinečného). Přechodné kovy (Fe, Mn a Co) a kovy alkalických zemin (Ba, Ca a Mg) jsou někdy používány na potlačení tvorby sazí např. mangan může být přidáván jako katalyzátor spalování zbytkového cenosférického koksu [27], [41], [64].

Prvky se vyskytují v olejích v koncentracích řádově až do 0,1 hm.% (tj. např. Ba, Ca, Mg, Zn, Na, Al, Cr, Cu, Fe, K, Si a Sn) kromě olova, jež se v olejích nachází v koncentracích 0,12 až 1,4 hm. % [43].

17.3 Procesy přenosu těžkých kovů v ohništi

Z výše uvedených informací vyplývá, že během spalování se do spalovacích komor dostávají společně s palivem i těžké kovy, které následně přecházejí do produktů spalování tj. do popele, popílku a do emisí. Dosavadní výzkumy v této oblasti ukazují, že většina těžkých kovů má tendenci se koncentrovat na malých částicích popílku. Příklad koncentrací kovů v různých frakcích popílku a tuhých částicích emisí uvádí Tabulka 17.4.

Tabulka 17.4 Koncentrace prvků v různých velikostních frakcích popílku ze spalování práškového uhlí [25]

Frakce	mm	> 65	40 - 65	25 - 40	15 - 25	10 - 15	5 - 10	2,5 - 10	< 2,5
Prvek									
Al	hmot. %	13,5	10,4	12,2	13,5	14,5	14,7	15,2	15,1
Ca		0,99	1,81	1,38	1,21	1,16	1,04	0,93	1,11
Fe		6,76	15,1	10,3	8,75	7,62	6,9	7,24	7,93
K		1,38	0,98	1,19	1,35	1,46	1,54	1,56	1,55
Mg		0,96	1,05	0,96	0,99	1,03	1,01	0,99	1,01
Na		0,27	0,23	0,3	0,28	0,4	0,36	0,46	0,38
P		0,07	0,09	0,09	0,09	0,1	0,12	0,15	0,18
Si		26,4	23,4	24,8	24,6	24,6	24,3	24	23
Ti		0,54	0,52	0,55	0,58	0,61	0,62	0,63	0,65
As	hmot. ppm	18	29	37	57	96	154	186	278
Ba		584	530	537	599	732	734	838	976
Cr		136	221	189	196	206	232	307	448
Cu		470	203	253	286	377	546	849	1480
Mn		601	1108	711	597	562	546	605	736
Mo		5	5	9	12	20	45	43	69
Nb		16	18	20	24	24	22	22	26
Ni		111	170	161	170	187	215	264	325
Pb		35	31	52	68	96	153	232	247
Rb		153	103	129	151	160	177	176	172
Sr		224	194	245	282	316	320	313	366
V		242	290	284	324	350	425	498	580
Zn		54	60	69	99	129	193	312	397

Během spalování dochází tedy v produktech spalování k jejich redistribuci tzn., že jejich koncentrace není stejná ve všech produktech spalování. Názory na redistribuci různých těžkých kovů se u jednotlivých autorů liší.

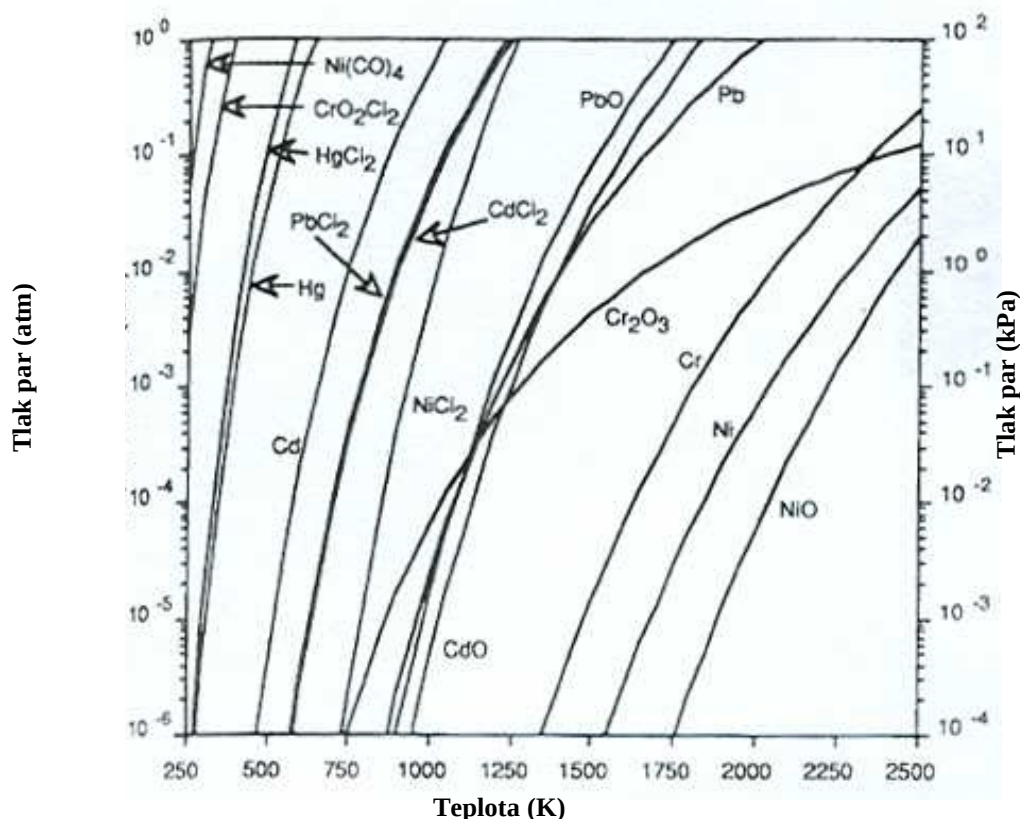
Experimentální práce a teoretické úvahy vysvětlují toto obohacení v emisích a na malých částicích popílku především pomocí mechanismu spočívajícím ve vypaření kovů během spalovacího procesu a následné kondenzaci par kovů na povrchu malých částic při ochlazování spalin. Dalším možným mechanismem tvorby částic obohacených kovy jsou nukleace a koagulace.

Uvolnění kovů z tuhé fáze a jejich následné odpaření tj. uvolnění do plynné fáze v ohništi závisí:

- na fyzikální a chemické formě výskytu daného kovu v palivu, výskytu dalších prvků v palivu (např. Cl, S), vlastnostech samotných těžkých kovů a transformačních mechanismech,
- na podmínkách ve spalovací komoře (např. teplota v ohništi, oxidační nebo redukční podmínky, doba zdržení částic v ohništi).

Jak bylo uvedeno výše, mezi faktory, jež ovlivňují množství kovů v emisích patří těkavost kovů a transformační mechanismy. Těkavost kovů souvisí s bodem varu kovů a jejich sloučenin tzn. pokud je v ohništi dosaženo teplot blízkých bodu varu, kov nebo jeho sloučenina se vypaří. Například Cd má bod varu 767 °C, CdCl₂ 967 °C, a naproti tomu Tl má bod varu 1457 °C a TlCl 720 °C. Z toho vyplývá, že elementární Cd se bude vypařovat v ohništi, kde je dosahováno teplot kolem 1000 °C, jak v elementární formě tak i ve formě chloridu. Tl se vypaří ve formě chloridu, zatímco v elementární formě nikoli. Z uvedeného příkladu rovněž vyplývá, že těkavost některých kovů, a tím i jejich množství v emisích se zvyšuje při vyšším obsahu chloru v palivu tvorbou těkavějších chloridů [29], [30], [31], [50], [52].

Dále těkavost souvisí s tlakem par kovů za teplot dosahovaných v ohništi. Trend křivek (Obrázek 17.2) je u všech látek stejný, tzn., že při poklesu tlaku v ohništi je pro vypaření kovu nebo jeho sloučeniny potřeba nižší teplota [27].



Obrázek 17.2 Závislost tlaku par na teplotě pro vybrané sloučeniny s kovy [27]

V některých případech mohou být kovové sloučeniny v uhlí transformovány (někdy jen dočasně) na jiné více těkavé sloučeniny, a to umožňuje jejich vypaření. Příkladem může být redukce kovů v redukční části plamene, oxidace, chlorace apod. Reakce par kovů s ostatními sloučeninami může pak probíhat na povrchu nebo uvnitř pórů supermikronových částic nebo v plynné fázi.

K homogenní nukleaci par kovů za vzniku zvlášť jemného aerosolu s primární velikostí částic mezi 0,01 až 0,03 μm může docházet již v plameni [26]. Za plamenem se spaliny rychle ochlazují a velikost částic, tohoto nukleací vzniklého aerosolu, roste koagulací. Po ochlazení mohou přesycené kovové páry rovněž kondenzovat na povrchu částic, a pokud povrch není dostatečně přístupný, tvoří se nukleací jádra ve formě drobných částic [52]. Kondenzace probíhá převážně na menších částicích, protože ty mají větší relativní povrch. Dalším procesem, který vede ke vzniku malých částic obohacených kovy je fragmentace. Ta souvisí s fyzikálními vlastnostmi částic obohacených kovy. Pokud jsou tyto částice křehké, může dojít během spalovacího procesu i po něm k jejich rozdrčení (fragmentaci) a uvolnění malých částic.

Malé částice popílku obohacené těžkými kovy nejsou často následně efektivně zachycovány v elektrostatických odlučovačích nebo na filtrech, a proto jsou emitovány do životního prostředí.

Jako výsledek všech procesů probíhajících v ohništi i za ním se mohou tedy těžké kovy dostávat do životního prostředí ve formě par (např. Hg, Se), jako součást tuhých částic emisí nebo jako součást popela či popílku.

17.3.2 Faktory ovlivňující uvolňování kovů z paliva do plynné fáze

Obsah Cl, S a vlhkosti v palivu

Přítomnost chlóru ve spalovací komoře je považována za faktor zvyšující těkavost kovů tvorbou těkavých chloridů, které mají nižší teplotu varu [27]. Termodynamické výpočty prokázaly, že se zvyšujícím se obsahem Cl roste teplotní rozmezí, ve kterém jsou chloridy stabilní. Mimo to chlor zpožďuje kondenzaci a nukleaci kovů [30].

U některých kovů přítomnost síry potlačuje tvorbu chloridů, tj. zvyšuje rosný bod [27]. Termodynamické výpočty rovněž prokázaly, že zvýšená koncentrace síry může vést při nízkých teplotách k tvorbě síranů [31], [33].

V praxi je však celkové množství dostupného chlóru a síry kontrolováno kinetickými omezeními, krátkými časy zdržení, specifickými lokálními podmínkami, apod.

Durlak a kol. [32] sledovali vliv obsahu vlhkosti ve spalovaném odpadu na emise těžkých kovů. Například u olova zvýšený obsah vlhkosti způsobuje snížení obsahu tohoto kovu v popílků, neboť chlor přednostně reaguje s vodíkem za vzniku HCl, a tím vzniká méně PbCl₂.

Podmínky v ohništi a za ním

Oxidační a redukční podmínky - Některé kovy se mohou vypařovat jen ve formě elementární (např. Zn), ale ve formě oxidu se vypařují v mnohem menším množství, což souvisí s body varu kovů nebo jejich sloučenin (u Zn je bod varu 907 °C, ZnO má teplotu tání 1975 °C). Takže k odpaření většího množství kovů je nutno, aby byly nejdříve zredukovány v plameni [68].

Doba zdržení částic v ohništi - Koncentrace těžkých kovů v malých částicích emisí závisí na době zdržení těchto částic v ohništi [44]. Pro dostatečné vyhoření částic paliva nutné k tomu, aby mohly kovy v něm obsažené přejít do plynné fáze (a následně zkondenzovat na povrchu tuhých částic), je potřeba dobu zdržení prodloužit.

Teplota v ohništi - Jak již bylo uvedeno výše, kovy se vypařují za teplot blízkých jejich bodu varu, tzn. že pokud dosahuje teplota v ohništi teploty varu kovů nebo jejich sloučenin dojde s velkou pravděpodobností k jejich odpaření. Teplota varu souvisí však i s tlakem v ohništi. S rostoucím tlakem roste i bod varu, neboť teplota varu látky je teplotou, při níž je tlak par látky roven okolnímu tlaku [65].

17.3.3 Procesy probíhající za ohništěm

Při ochlazování spalin za ohništěm může docházet ke kondenzaci, koagulaci a nukleaci. Výsledná distribuce kovů je závislá na relativní rychlosti chemických reakcí a procesech nukleace, koagulace a kondenzace. Pokud chemické reakce probíhají rychle, může to vést k iniciaci nukleace a formování velmi malých částic, zatím co pomalé reakce a převaha kondenzace může vést k formování velkých částic. Odhad charakteristických časů různých procesů, které vedou k formování aerosolů a jež jsou funkcí parametrů spalování (teplota, doba zdržení částic paliva v ohništi), mohou poskytnout důležité informace. Tímto způsobem se dá zjistit, který z mechanismů bude dominantní při tvorbě aerosolů a stanovit, které složky se budou vyskytovat ve vyšších koncentracích. Například kratší charakteristický čas pro kondenzaci relativně k nukleaci může vést k formování malých koncentrací velkých částic [27], [41]. Obecně je heterogenní kondenzace na povrchu existujících částic termodynamicky upřednostňována před homogenní nukleací [27].

Nukleace [27], [41] je procesem formování částic z plynné fáze a nastává, pokud neexistují dostatečná vhodná místa pro kondenzaci na povrchu existujících částic nebo pokud je supersaturační tlak (tlak přesycení) dostatečně vysoký. Kritériem pro inicializaci nukleace je, že koncentrace par musí překročit kritickou koncentraci potřebnou pro formování stabilních částic. K tomu může dojít při poklesu teploty a při rychlé produkci par během chemických reakcí. Při nukleaci vzniká větší počet malých částic. Teorie rychlosti nukleace se pokouší popsat nukleaci

formováním velmi malých molekulárních shluků, které obsahují jen několik molekul. Tyto shluky se formují působením přitažlivých mezimolekulárních sil [27].

Kondenzace je procesem růstu částic způsobeným molekulami dopadajícími na nebo difundujícími do povrchu částic. Podmínkou kondenzace je, že supersaturační tlak plyných látek musí být relativně nízký a musí existovat velký počet částic s dostatečným povrchem [27], [41]. Zachycování kovových par sorbenty je také kondenzačním procesem.

Koagulace je způsobena nárazy molekul o sebe následované adhezí. Výsledkem je redukce koncentrace částic a zvětšení jejich velikosti [27].

17.3.4 Koloběh těžkých kovů v přírodě

Těžké kovy z přírodních i z antropogenních zdrojů podléhají v přírodě tzv. geologickému a biologickému koloběhu. Geologický cyklus zahrnuje rozpouštění a uvolňování kovů z hornin, půd, rud a jejich transport do vodních toků, jezer a moří, kde se mohou vysrážet a postupně sedimentovat nebo se jako součást odpařené vody a stržených kapek dostávat do ovzduší. Biologický cyklus zahrnuje bioakumulaci kovů ve floře a fauně a postupný pohyb v důsledku potravinového řetězce až ke člověku.

Transport těžkých kovů v atmosféře a následná depozice závisí na několika faktorech, mezi něž se řadí forma, ve které se daný kov nachází při úniku do atmosféry (tj. tuhá nebo plynná fáze), jeho chemické reakce v atmosféře a dále výška a umístění bodového zdroje emisí, lokální geografie, rychlost a směr větru, vymývání deštěm a další meteorologické podmínky [48].

17.4 Vliv na životní prostředí a člověka

Do lidského organismu mohou tyto kovy vstupovat inhalací ze vzduchu nebo jako součást potravy, kam se dostanou ze zdrojů přírodních nebo antropogenních. Obecně lze říct, že inhalované částice v první řadě poškozují zejména respirační systém vznikem nemocí jako je např. chronická bronchitida. Druhým efektem je toxicita způsobená těžkými kovy, jenž jsou součástí jemných částic usazených v plicích, které je mohou v různém množství absorbovat, odkud migrují do ostatních částí těla.

Těžké kovy absorbované v krvi, kam se dostanou z plic po inhalaci, zasahují do normálního metabolismu inhibicí nebo stimulací enzymových systémů. Mohou poškozovat orgány a způsobovat vznik rakovinných nádorů nebo podporovat jejich růst. Některé z nich snadno procházejí placentou a zvyšují riziko vrozené a novorozenecké toxicity. Bylo zjištěno, že například olovo, arsen, organické a anorganické sloučeniny rtuti a kadmium mohou způsobit chromozómové změny a teratogenitu [48]. Za zvláště biologicky nebezpečné lze pokládat organokovové sloučeniny, hlavně organortuťnaté, organoolovnaté nebo jejich chloridy [48]. Metylací olova a rtuti roste toxicita těchto prvků, kadmium a zinek metylací nepodléhají [60]. Toxicita z přebytku příslušného kovu pak obvykle způsobuje snížení dostupnosti nebo využití jiného prvku, např. přebytek olova v těle způsobuje nedostatek vápníku. Je však rovněž nutno uvést, že mnoho těžkých kovů (např. Mn, Cu, Zn) jsou esenciální pro lidský metabolismus [48].

Tabulka 17.5 Vlastnosti silně toxických kovů [47], [63], [25], [46]

Kov	Zn.	Vlastnosti
Arsen	As	Oxid arzenitý je toxický, dávka 0,2 g je smrtelná, otrava se projevuje šedě zbarvenou pokožkou. Některé látky, hlavně s trojmocným arsenem, jsou karcinogenní (nádory kůže a dýchací soustavy). Arzenovodík je vysoce toxický plyn. Po četných různorodých příznacích dochází ke selhání ledvin a často nastává smrt. Dlouhodobý účinek se projevuje anemií a vylučováním hemoglobinu a krevních proteinů močí.
Kadmium	Cd	Ovlivňuje metabolismus cukrů, při nadýchání výparů při výrobě hrozí edém plic. Jedovatý je také CdO, CdCl ₂ způsobuje zvracení. K otravám dochází při požití potravin, které přišly do styku s pokadmiovaným plechem. Chronické expozice se projevují hubnutím, pokašlávání, poškození ledvin, jater, plic a kostí.
Chrom	Cr	Toxické jsou sloučeniny Cr ⁶⁺ , rozpustné sloučeniny jsou navíc karcinogenní a mutagenní. Tyto sloučeniny mají také leptavý účinek na kůži a sliznice, poškozují ledviny a játra.
Olovo	Pb	Olovo zasahuje do metabolismu, imunologických procesů organismu a výrazně ovlivňuje krevtvorbu (poškozením červených krvinek). Kumuluje se především v kostech, nepříznivě ovlivňuje funkci ledvin, jater a postihuje nervový systém. Je podezření na karcinogenitu.
Rtuť	Hg	Výborně se váže na SH skupinu bílkovin, buněčných membrán a enzymů. Projevy otrav jednotlivých sloučenin se velice liší. Při chronické otravě dochází k poškození ledvin a neurotickým projevům.
Nikl	Ni	Jedná se o výrazný jed. Při styku s kůží způsobuje vyrážku. Některé sloučeniny jsou pravděpodobně karcinogenní. Tetrakabonyl niklu je velice toxický, způsobuje poškození mnoha orgánů a smrt již při nízkých koncentracích.
Thalium	Tl	Subakutní otravy postihují především centrální a periferní nervovou soustavu, srdce, pokožku, ledviny, játra, hladké svaly atd. Z organismu se vylučuje velmi pomalu.

Tabulka 17.6 Vlastnosti kovů esenciálních a potenciálně toxických [25], [63], [47]

Kov	Zn.	Vlastnosti
Mangan	Mn	Akutní otravy nejsou významné, účinky jsou místní, dochází k zánětům plic. Při chronických (manganismus) způsobuje značné neurologické a neuropsychické poruchy.
Železo	Fe	Z toxikologického hlediska jsou významné zvláště oxidy a pentakarbonyl železa. Oxid železitý při inhalaci dráždí horní cesty dýchací, chronická otrava způsobuje siderózu a existuje nebezpečí vzniku rakoviny plic. Pentakarbonyl železa má akutní toxicitu téměř o dva řády vyšší než ostatní sloučeniny železa. Je nebezpečný po požití, při inhalaci a dobře proniká přes pokožku.
Kobalt	Co	Kovový kobalt sám je výrazně jedovatý. Může způsobit kožní záněty a zažívací potíže. Při inhalační expozici má fibrogenní účinky. Inhalace prachů vede k bronchitidám. Chronické otravy se projeví poškozením jater, ledvin a astmatem.
Měď	Cu	Toxické jsou hlavně rozpustné soli, např. požití 8 - 10 g síranu měďnatého může být pro člověka smrtelné. Inhalace par způsobuje horečku a poškození zažívacích orgánů.
Zinek	Zn	Nebezpečné jsou některé zinečnaté soli (síran zinečnatý, chlorid zinečnatý), které způsobují poleptání, zánět ledvin a poškození srdečního svalu a v menších dávkách nutí ke zvracení.
Selen	Se	Akutní otravy selenem se podobají otravě vyvolané arsenem. Navíc přistupuje k projevům intoxikace psychický neklid a závratě. Dále jsou to křeče, zástava dechu a smrt. Oxid seleničitý má intenzivně dráždivé účinky. Inhalace prachu způsobuje záněty průdušek a plic. Při otravách chronických dochází ke ztrátě chuti k jídlu, průjmům a v moči se zvýší obsah bilirubinu.

Tabulka 17.7 Vlastnosti méně toxických kovů [47], [63], [25], [46]

Kov	Zn.	Vlastnosti
Vanad	V	Otravy působí prach oxidu vanadičného. Příznaky akutní otravy jsou podráždění spojivek, dýchacích cest a při požití i zažívacího traktu. Projevem chronické otravy je bledost, zelenočerně zbarvený jazyk, křečovitý kašel, psychické příznaky a třes rukou.
Cín	Sn	Chlorid cíničitý je na vzduchu dýmající kapalina, která uvolňuje HCl dráždící kůži a sliznice. Při otravách touto sloučeninou dochází ke zvracení, zácpám a bolestem končetin. Stanan (cínovodík) je plyn a z toxikologického hlediska je považován za nebezpečnou látku. Cínaté a cíničité soli mohou dráždit v důsledku svých redukčních vlastností a hydrolýzy.
Antimon	Sb	Nedochází k jeho kumulaci v organismu. Akutní otrava se projevuje bolestmi hlavy, zvracením a dochází k poškození ledvin, jater a štítné žlázy. Chronická otrava je provázena jaterními poruchami a žaludečními obtížemi (nausea). Stiban je plyn s nepříjemným zápachem mající účinek na centrální nervovou soustavu. Oxid antimonitý a antimoničitý mají leptavé účinky a jsou nebezpečné pro oči. Fluoridy SbF ₃ a SbF ₅ jsou silně toxické, dráždí pokožku (opary, vyrážky, pálení

18. Jiné vlivy

18.1 Skladování biomasy

Skladování biomasy není vždy jednoduchou záležitostí. Biomasa má některé vlastnosti, které skladování komplikují a jsou to:

- proměnlivá a poměrně velká vlhkost,
- nízká energetická hustota a
- biologická rozložitelnost.

Tyto vlastnosti mohou způsobovat vážné technické problémy při skladování, ale také problémy ve smyslu poškozování životního prostředí. Z technických problémů se jedná o samovznícení, dimenzování zásobníků, manipulace, klenbování a degradace paliva živými organismy [2].

Živé organismy způsobující rozklad biomasy mohou představovat riziko také z ekologického hlediska. Ve skladech vlhké štěpky se mohou vyskytovat velké koncentrace spor plísní a hub v řádu koncentrace až tisíce spor na 1 m^3 . Ve Švédsku je považována za škodlivou koncentraci již 500 zárodků na 1 m^3 . Zvýšená koncentrace spor ohrožuje plíce lidí, může způsobit zápal plic, alergie a astma. Kritické období nastává po třech až čtyřech měsících skladování [7].

Biomasa rozumíme mimo jiné zbytky zemědělské výroby (nekvalitní obilí, plevy atd.), záměrně pěstovanou biomasu či zbytky z potravinářské výroby. Tato biomasa je potravou pro různé druhy hlodavců, kteří mohou být přenašeči nebezpečných nemocí a mohou narušovat místní ekosystém.

Další problém způsobuje jeho nízká sypná hustota. Při skladování biomasy s jemnou frakcí na otevřených prostranstvích dochází k unášení jemné frakce větrem, a tím k obtěžování obyvatelstva a znečišťování objektů v okolí.

18.2 Odpad charakterizovaný jako biomasa

Část biomasy je charakterizována jako odpad, a v některých případech může být tento odpad nebezpečný pro lidské zdraví. Jedná se například o odpady z živočišné výroby, tzv. statkové odpady – hnůj, exkrementy. Dále se může jednat o biologicky rozložitelný podíl komunálního odpadu. Nejnebezpečnější je skupina odpadů z jatek a stravovacích zařízení.

Tato biomasa může být zdrojem pro šíření různých chorob a nález infekčního charakteru. V rámci ochrany zdraví lidí a zvířat by měla být přijata opatření vedoucí k maximálnímu potlačení možnosti šíření infekcí. Řada technologií (tepelné procesy) využívající tyto druhy biomasy toto riziko naprosto odstraňují, takže ve výsledných produktech tyto zárodky nejsou vůbec. Jiné technologie (fermentace) odstraňují riziko částečně a k potřebnému dalšímu snížení se využívají hygienizační zařízení [2].

18.3 Množství popela

S množstvím popela vznikajícím při spalování paliva jsou spojeny problémy s odvodem, zpracováním nebo odstraněním popela. Dále se snižuje výhřevnost paliva, takže na pokrytí výkonu je třeba přivádět větší množství paliva, což vede k větší spotřebě energie pro dopravu paliva do kotle.

Ideálním stavem by bylo, kdyby v palivu nebyla popelovina vůbec, a tím by nevznikal žádný popel. Tomuto stavu odpovídá spalování plynných paliv a velice se tomu blíží spalování

kapalných paliv. Naopak co se týče tuhých paliv není situace tak příznivá a u jednotlivých tuhých paliv se množství popeloviny velice liší.

Biomasa je na tom mezi tuhými palivy z pohledu obsahu popelovin poměrně dobře, ale nedá se tak hovořit o biomase celkově, jelikož jsou značné rozdíly mezi jednotlivými druhy tuhé biomasy, jak ukazuje Tabulka 18.1. Až na výjimky je obsah popelovin v sušině biomasy velice malý, u kvalitních dřevin se pohybuje pod 1 %, u bylin většinou kolem 4 %. Oproti tomu se podíl popeloviny v českém hnědém uhlí pohybuje od 10 po 40 % [137]. Podíl popeloviny v českém černém uhlí je od 6,5 do 8 % [138] při neuvážení proplástků a prachu. Jak je vidět popela musí nezbytně vznikat z biomasy mnohem méně než z uhlí, a prostory pro uložení popele tak budou také menší. Další věcí je řádově menší podíl těžkých kovů v palivu, které se popelem a popílkem odvádí. Popel z biomasy obsahuje velké množství alkalických kovů (Na, Ca, Mg, K a P), které jsou součástí řady minerálních hnojiv.

Tabulka 18.1 Obsah popela u vybraných typů biomasy[1]

Typ biomasy	Obsah popela v sušině [%]
Jedle (s kůrou)	0,6
Buk (s kůrou)	0,5
Topol	1,8
Vrba	2,0
Kůra jehličnatá	3,8
Žitná sláma	4,8
Pšeničná sláma	5,7
Triticale	5,9
Ječná sláma	4,8
Řepková sláma	6,2
Kukuřičná sláma	6,7
Slunečnice	12,2
Konopná sláma	4,8
Ozdobnice	3,9
Žito - zrno	2,0
Pšenice - zrno	2,7
Triticale - zrno	2,1
Řepka - zrno	4,6
Cukrová třtina	4,0

19. Ekologické aspekty vyplývající z vyhodnocení experimentů

19.1 Porovnání plynných emisí

19.1.1 Spalování uhlí a pelet v kotlích malého výkonu

Srovnání emisí oxidu uhelnatého, oxidů dusíku a oxidu uhličitého při spalování tuhých fosilních paliv (černé a hnědé uhlí) a biomasy (dřevních pelet) v kotlích malého výkonu bude provedeno díky experimentům uskutečněným na VŠB – TUO za použití různých spalovacích zařízení a následného vyhodnocení dat, viz. [128].

Rozsah experimentů a použítá paliva

Při spalovacích zkouškách bylo použito různých typů paliv. Jejich druh a označení uvádí Tabulka 19.1. Hrubý rozbor jednotlivých použitých paliv uvádí Tabulka 19.2. Přestože je hlavní pozornost této práce věnována spalování uhlí, byly s ohledem na trendy v energetice provedeny také spalovací zkoušky s biomasou (převážně v podobě dřevěných pelet).

Tabulka 19.1 Seznam paliv použitých při spalovacích zkouškách

Poř.	Charakteristika	Dále používané označení
1	černé uhlí Kladno, hrášek praný	černé uhlí I
2	černé uhlí Lazy	černé uhlí II
3	hnědé uhlí, ořech 2, SD a.s.	hnědé uhlí I
4	hnědé uhlí SD, méněsirnáté, neaditivované, $Sr=0,64\%$	hnědé uhlí II
5	hnědé uhlí SD, vícesirnáté, aditivované, $Sr=0,87\%$	hnědé uhlí III
6	hnědé uhlí SD, vícesirnáté, neaditivované, $Sr=0,84\%$	hnědé uhlí IV
7	hnědé uhlí SD, méněsirnáté, aditivované, $Sr=0,59\%$	hnědé uhlí V
8	hnědé uhlí, ořech 2, Bílina	hnědé uhlí VI
9	dřevěné pelety 12 mm, Červený Kostelec	pelety I
10	dřevěné pelety 14 mm, ZD Fryšták	pelety II
11	dřevěné pelety 20 mm, Červený Kostelec	pelety III
12	dřevěné pelety 14 mm, Červený Kostelec	pelety IV
13	hnědé uhlí z uhelných skladů (bez specifikace)	hnědé uhlí VII

Při spalovacích zkouškách byly nastavovány různé provozní stavy (režimy). Jednotlivé režimy se lišily hlavně v nastavení:

- výkonu (změna nastavení příkonu - množství dodávky paliva),
- teploty vstupní a výstupní topné vody (teplotní spád),
- celkového množství spalovacího vzduchu a jeho rozdělení (primární, sekundární),
- polohy kouřové klapky a tlakových poměrů v kouřovodu,
- umístění keramických stabilizátorů v ohništi.

Při vyhodnocování jednotlivých režimů byl z průběhu spalovací zkoušky vybrán úsek, kdy při určitém nastavení došlo dle možností spalovacího zařízení k ustálení režimu (z pohledu výkonu a tvorby emisí). Minimální doba trvání jednoho režimu byla nejméně jedna hodina (dle kolísání parametrů). Přehled o množství režimů, které byly vyhodnoceny, uvádí Tabulka 19.3 včetně typu použitého kotle a paliva.

Tabulka 19.2 Hrubý rozbor paliv použitých při spalovacích zkouškách

označení vzorku	W_t^r	A^r	A^d	S^r	V^{daf}	Q_i^r
	% _{hm.}					MJ/kg
černé uhlí I	13,83	9,68	11,20	0,32	35,90	23,25
černé uhlí II	2,54	9,40	9,60	-	30,8	29,79
hnědé uhlí I	17,17	7,98	9,60	1,14	49,20	21,11
hnědé uhlí II	28,01	3,91	5,40	0,64	51,70	18,75
hnědé uhlí III	30,66	5,43	7,80	0,87	52,00	18,15
hnědé uhlí IV	27,86	5,03	7,00	0,84	51,30	18,81
hnědé uhlí V	26,44	6,30	8,60	0,59	53,80	19,09
hnědé uhlí VI	22,13	12,09	15,50	0,79	50,80	18,51
pelety I	10,36	1,41	1,60	-	84,70	16,23
pelety II	9,57	2,63	2,90	-	83,20	15,77
pelety III	5,87	0,68	0,72	-	-	17,42

Tabulka 19.3 Seznam provedených spalovacích zkoušek a počet vyhodnocených režimů kotlů

Použitý kotel	Použitá palivo pro daný režim	Počet změřených režimů	Suma
Ling 25	černé uhlí I	29	140
	černé uhlí II	22	
	hnědé uhlí I	4	
	hnědé uhlí II	12	
	hnědé uhlí III	13	
	hnědé uhlí IV	11	
	hnědé uhlí V	12	
	hnědé uhlí VI	3	
	pelety I	6	
	pelety II	13	
	pelety III	15	
Ling 50	černé uhlí I	3	7
	hnědé uhlí VI	1	
	pelety IV	3	
U22	hnědé uhlí II	1	4
	hnědé uhlí III	1	
	hnědé uhlí IV	1	
	hnědé uhlí V	1	
Varimatik 25	hnědé uhlí II	2	11
	hnědé uhlí III	2	
	hnědé uhlí IV	2	
	hnědé uhlí V	2	
	hnědé uhlí VII	3	
Varimatik 40	hnědé uhlí VII	3	3
			165

Jak je zřejmé z uvedeného rozsahu spalovacích zkoušek, není možné a ani vhodné uvádět v této publikaci výsledky všech (165) režimů. Dále budou uvedeny zajímavé dílčí výsledky včetně komentářů.

Emisní faktory

Emisní faktory jednotlivých škodlivin jsou vyjádřením produkce škodliviny v takových jednotkách, ve kterých je produkce porovnatelná pro jednotlivá paliva, druhy spalovacích zařízení, tepelné výkony. Emisní faktor může být vyjádřen jako množství škodliviny vyprodukované spálením jednotky paliva (t, m^3), například kg_{CO}/t_{paliva} . Jelikož mají paliva různou výhřevnost, je výhodnější užívat vyjádření dané jako množství škodliviny vyprodukované spálením paliva o jednotkovém energetickém obsahu (GJ, kWh), například $kg_{CO}/GJ_{v\text{ palivu}}$. Jak uvádí příklad, jedná se o energii v palivu, ale je možné použít i energii vyrobenou, například $kg_{CO}/GJ_{vyrobený}$, toto vyjádření je však ovlivněno účinností použité technologie.

Jednotlivé emisní faktory určené experimentem jsou vyjádřeny jako množství dané znečišťující látky, které vznikne spálením jedné tuny paliva (pro tuhá paliva). Pro účel této publikace byly emisní faktory přepočteny na energetický obsah v palivu (výhřevnost). Emisní faktory jsou stanoveny pro:

- druh paliva,
- druh topeniště,
- tepelný výkon kotle.

Hodnoty uvedené v následujících sloupcových grafech představují průměrné hodnoty ze všech spalovacích zkoušek provedených pro dané podmínky. Porovnání nebylo provedeno pro SO_2 , protože tato hodnota je jen přímo úměrná obsahu síry v palivu (s výjimkou aditivního odsířování).

Emisní faktory CO

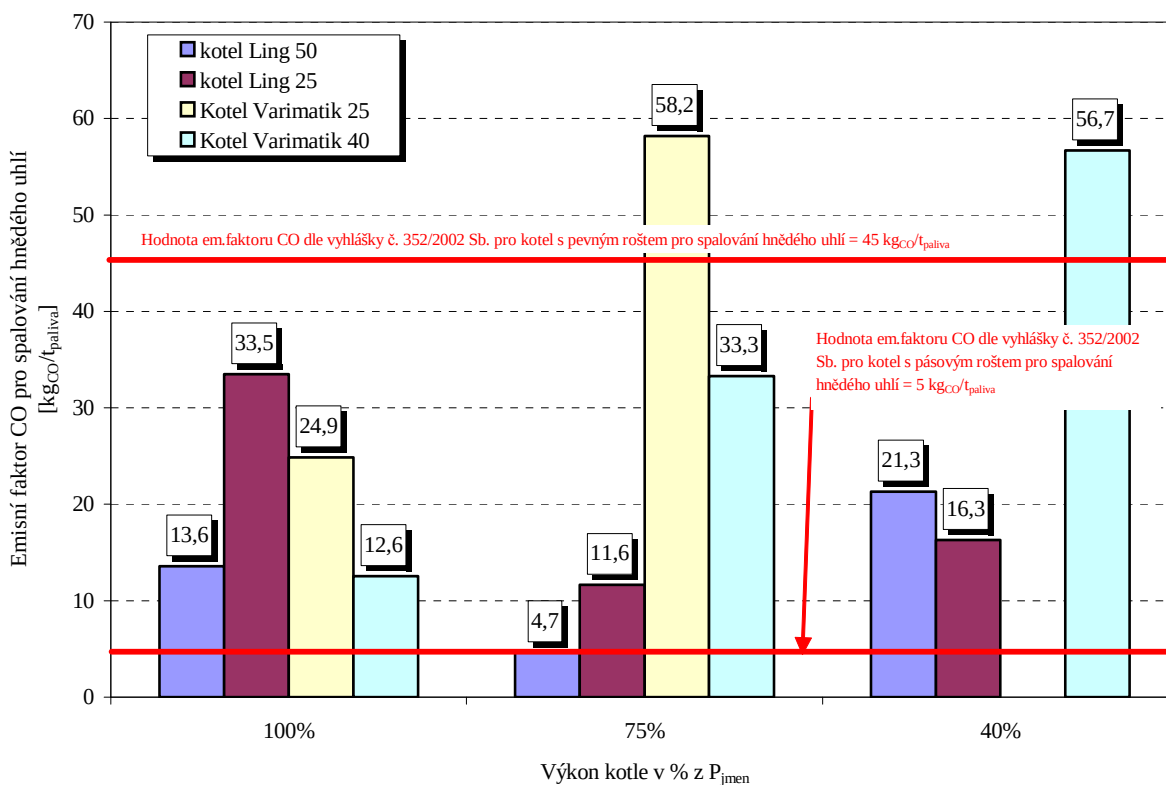
Koncentrace CO ve spalinách za kotlem nejlépe ukazuje na kvalitu spalovacího procesu. Nedohořelý CO představuje nevyhořelou hořlavinu, která také ovlivňuje účinnost spalovacího zařízení. Hodnoty předepsaných emisních faktorů jsou uvedeny přímo v příslušných grafech.

Porovnání skutečných a předepsaných hodnot emisních faktorů pro CO při spalování hnědého uhlí, černého uhlí a biomasy je zobrazeno jako Obrázek 19.1 až Obrázek 19.3. Obsah CO nejlépe vyjadřuje dokonalost spalování. Z uvedených hodnot je zřejmé, že:

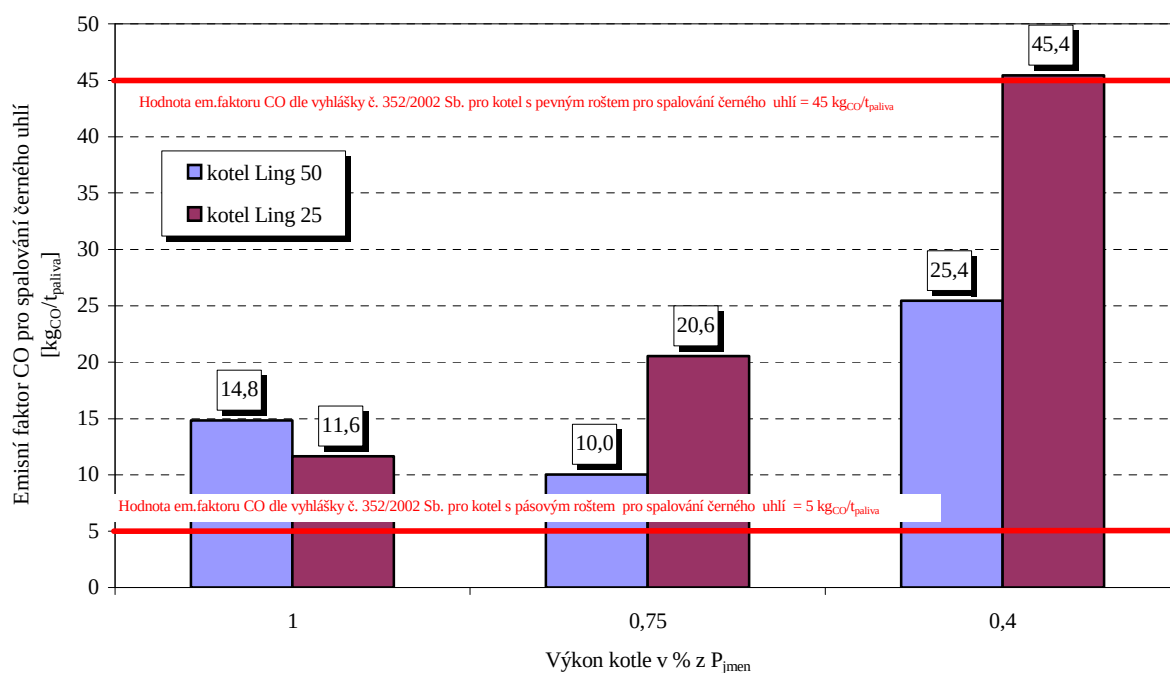
- Při spalování hnědého uhlí v moderních kotlích (Obrázek 19.1) byla průměrná hodnota emisních faktorů cca $26\text{ kg}_{CO}/t_{paliva}$, což je cca čtyřnásobné překročení předepsané hodnoty. Dokonce byly v některých případech také překročeny hodnoty emisních faktorů stanovených pro kotle s pevným roštem.
- Při spalování černého uhlí v moderních kotlích (Obrázek 19.2) byla průměrná hodnota emisních faktorů cca $21\text{ kg}_{CO}/t_{paliva}$, což je cca trojnásobné překročení předepsané hodnoty.
- Při spalování biomasy v moderních kotlích (Obrázek 19.3) byla průměrná hodnota emisních faktorů cca $19\text{ kg}_{CO}/t_{paliva}$, což je cca osmnáctinásobné překročení předepsané hodnoty.
- Předepsaný emisní faktor pro spalování biomasy je přísnější než u uhlí, ale po porovnání výsledných hodnot lze konstatovat, že nižších hodnot nebylo dosaženo.

Jak ukazují výsledky experimentu, při spalování biomasy bylo dosaženo nižších emisních faktorů oxidu uhelnatého než při spalování fosilních paliv. Při srovnání s hnědým uhlím, jehož

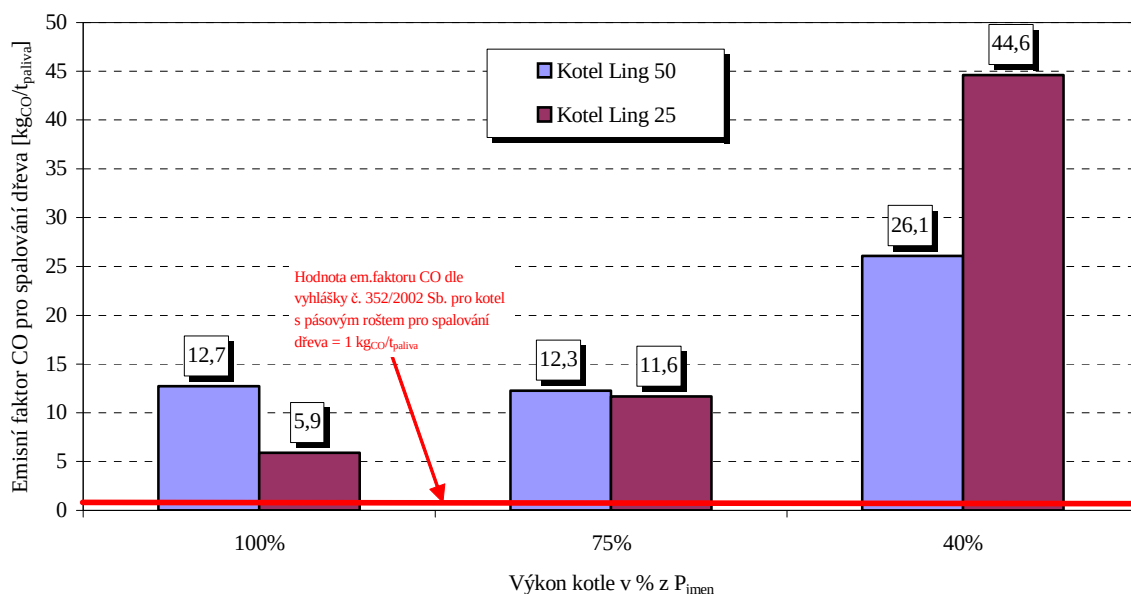
výhřevnost se přibližuje výhřevnosti biomasy, by byl emisní faktor přepočtený na výhřevnost paliva s nejlepší výhřevností cca $1,091 \text{ kg}_{\text{CO}}/\text{GJ}_v \text{ palivu}$, u hnědého uhlí pak tento faktor vychází $1,231 \text{ kg}_{\text{CO}}/\text{GJ}_v \text{ palivu}$. Pro černé uhlí tento emisní faktor vychází $0,705 \text{ kg}_{\text{CO}}/\text{GJ}_v \text{ palivu}$. Podle těchto dat vychází z experimentu z pohledu produkce oxidu uhelnatého nejlépe černé uhlí. Biomasa se svou produkcí oxidu uhelnatého řadí před hnědé uhlí.



Obrázek 19.1 Porovnání skutečných a předepsaných hodnot emisních faktorů CO pro spalování hnědého uhlí



Obrázek 19.2 Porovnání skutečných a předepsaných hodnot emisních faktorů CO pro spalování černého uhlí



Obrázek 19.3 Porovnání skutečných a předepsaných hodnot emisních faktorů CO pro spalování biomasy

S ohledem na vysokou hodnotu emisního faktoru CO, kterého bylo dosaženo u kotle U22 (pro hnědé uhlí), nebylo možné tyto hodnoty zobrazit (s ohledem na přehlednost) ve výsledných grafech. Průměrné hodnoty jednotlivých emisních faktorů pro všechny kotle pro spalování hnědého uhlí jsou uvedeny v Tabulka 19.4.

Tabulka 19.4 Průměrné emisní faktory pro jednotlivé kotle ze všech zkoušek pro spalování hnědého uhlí

Typ kotle		U 22	Ling 25	Ling 50	Varimatik 25	Varimatik 40	Emisní faktor dle vyhlášky
Průměrný výkon kotle	kW	27,4	17,8	30,9	19,4	28,0	
CO	mg/kWh	484 023	3 479	3 376	14 104	6 476	
	kg/t _{paliva}	1 450,1	20,5	13,2	41,5	34,2	45,0
NO _x	mg/kWh	7 685	1 180	997	881	380	
	kg/t _{paliva}	4,6	4,2	3,6	3,8	2,0	3,0
SO ₂	mg/kWh	7 108	3 842	2 547	3 581	1 935	
	g/kWh	3 008	469	427	495		
CO ₂	g/kWh						
	kg/t _{paliva}	1 742	1 747	1 673	1 739		1450

Srovnáním hodnot, které uvádí Tabulka 19.4, je zřejmý zásadní rozdíl v tvorbě emisí CO při užití technologie využívající jednorázové přikládání paliva, prohořivací princip pro palivo s velkým obsahem prchavé hořlaviny a technologie spalování s kontinuální dopravou paliva. Emise CO u kotle s prohoříváním byly cca stonásobně větší než emise CO u kotlů s kontinuální dopravou paliva.

Emisní faktory NO_x

Porovnání skutečných a předepsaných hodnot emisních faktorů pro NO_x při spalování hnědého uhlí, černého uhlí a biomasy je zobrazeno jako Obrázek 19.4 až Obrázek 19.6. Z uvedených hodnot je zřejmé, že:

- Při spalování hnědého uhlí (Obrázek 19.4) byla průměrná hodnota emisních faktorů cca 3,4 kg_{NO_x}/t_{paliva}, což představuje minimální překročení předepsané hodnoty.
- Při spalování černého uhlí (Obrázek 19.5) byla průměrná hodnota emisních faktorů cca 5,0 kg_{NO_x}/t_{paliva}, což je cca dvojnásobné překročení předepsané hodnoty.

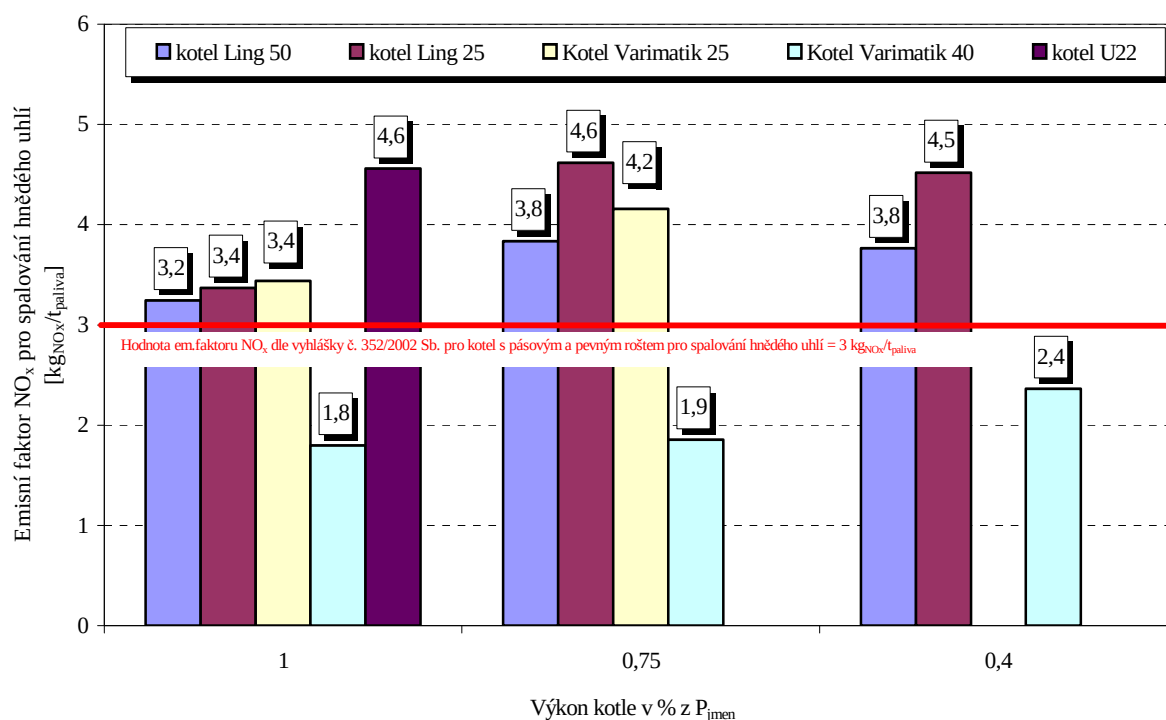
- Při spalování biomasy (Obrázek 19.6) byla průměrná hodnota emisních faktorů cca $2,1 \text{ kg}_{\text{NO}_x}/\text{t}_{\text{paliva}}$, což je cca 70 % z předepsané hodnoty.
- Největší hodnoty emisních faktorů bylo dosaženo při spalování černého uhlí, což je způsobeno vyšší teplotou ve spalovací komoře, a tím také větším množstvím termických NO_x .

Emise NO_x jsou nejvíce ovlivněny obsahem dusíku v palivu a teplotou ve spalovací komoře. Vysoká teplota (nad $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$) způsobuje vznik tzv. termických NO_x , viz. kapitola 7.2. Teplota v ohništích malých výkonů je ve většině případů menší než kritická hodnota, takže termické NO_x tvoří hlavní díl výsledných emisí NO_x . Hlavní podíl na tvorbě emisí NO_x má obsah dusíku v palivu. Tato skutečnost byla také potvrzena výsledky měření. Nejmenší hodnoty emisních faktorů bylo dosaženo při spalování pelet, což je způsobeno menším obsahem dusíku v palivu při porovnání s uhlím.

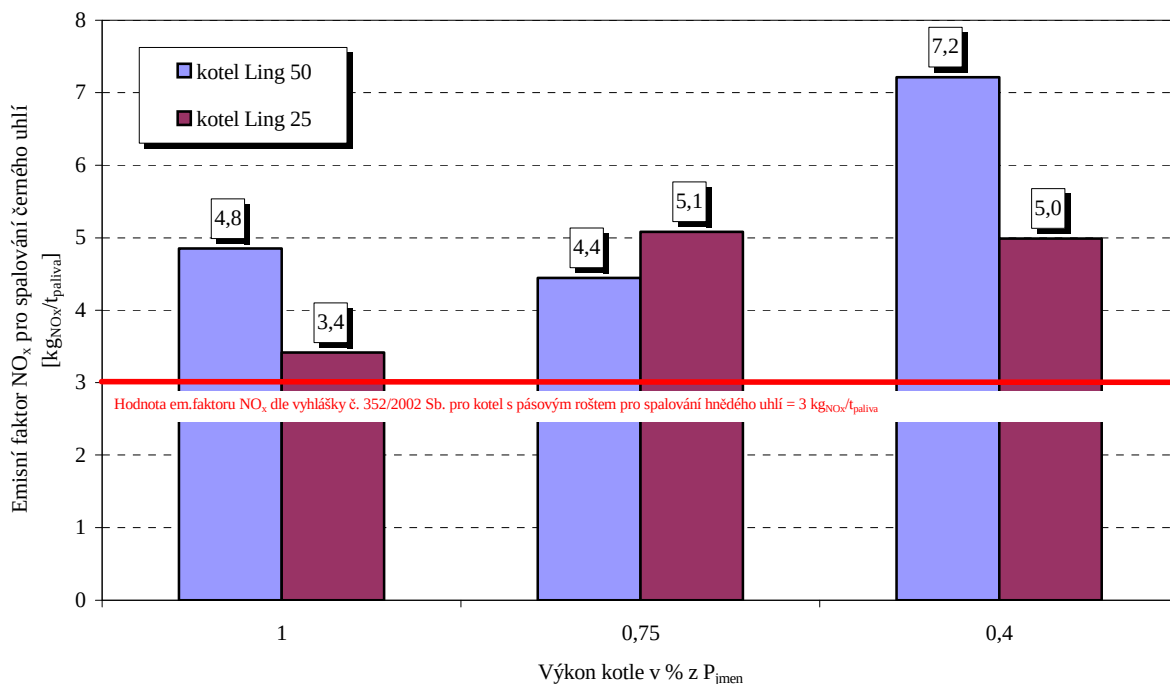
Při přepočtení na výhřevnost jednotlivých druhů paliv vychází emisní faktory takto:

- pro hnědé uhlí - $161 \text{ g}_{\text{NO}_x}/\text{GJ}_v \text{ palivu}$,
- pro černé uhlí - $167 \text{ g}_{\text{NO}_x}/\text{GJ}_v \text{ palivu}$ a
- pro biomasu - $120 \text{ g}_{\text{NO}_x}/\text{GJ}_v \text{ palivu}$.

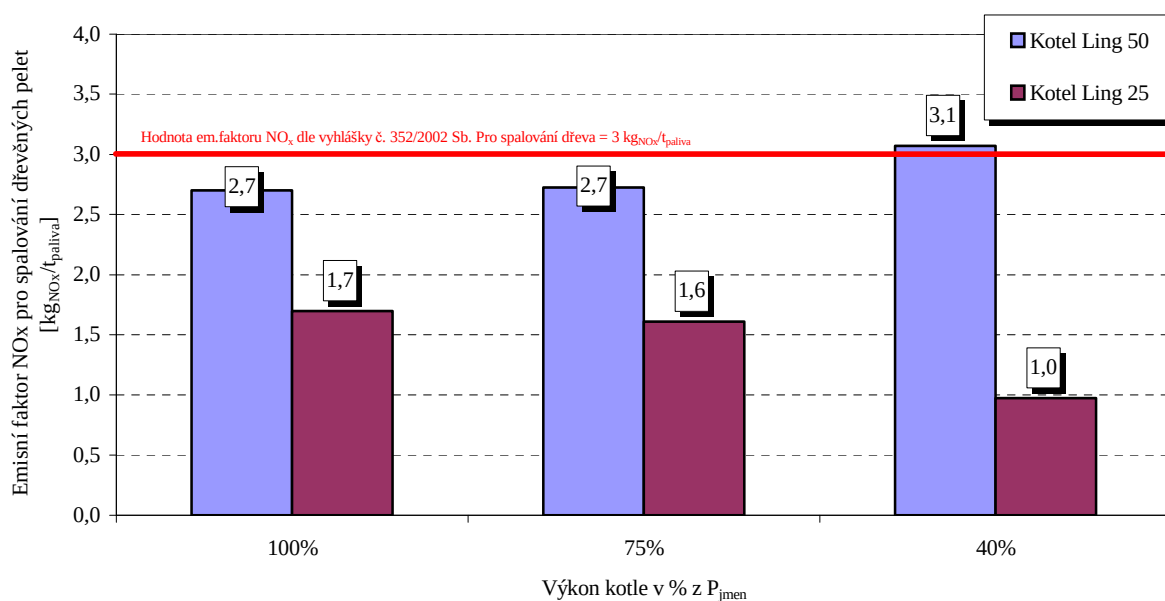
Podle těchto dat vychází jednoznačně z experimentu nejlépe biomasa.



Obrázek 19.4 Porovnání skutečných a předepsaných hodnot emisních faktorů NO_x pro spalování hnědého uhlí



Obrázek 19.5 Porovnání skutečných a předepsaných hodnot emisních faktorů NO_x pro spalování černého uhlí



Obrázek 19.6 Porovnání skutečných a předepsaných hodnot emisních faktorů NO_x pro spalování biomasy

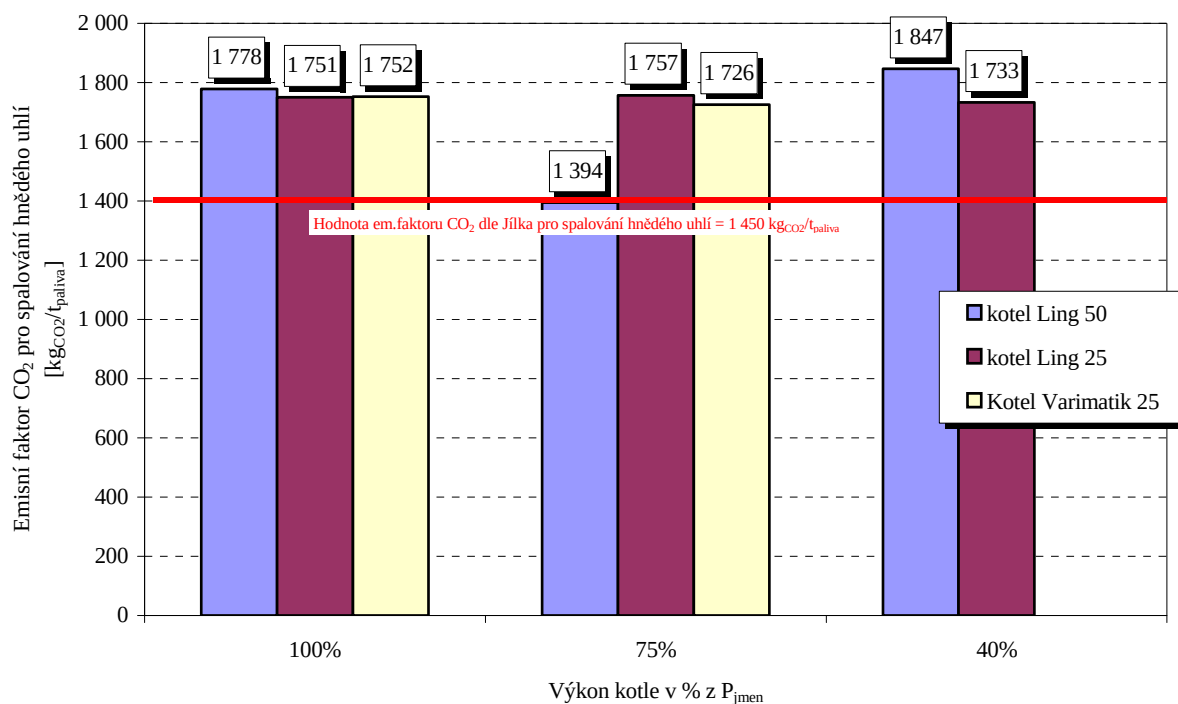
Emisní faktory CO₂

Přestože se současná legislativa nezabývá emisemi CO₂, byly pro zajímavost hodnoty skutečných emisních faktorů dosažených při spalovacích zkouškách pro CO₂ srovnány s hodnotami uváděnými v literatuře [132], které se používají při bilanci emisí z malých zdrojů znečištění ovzduší.

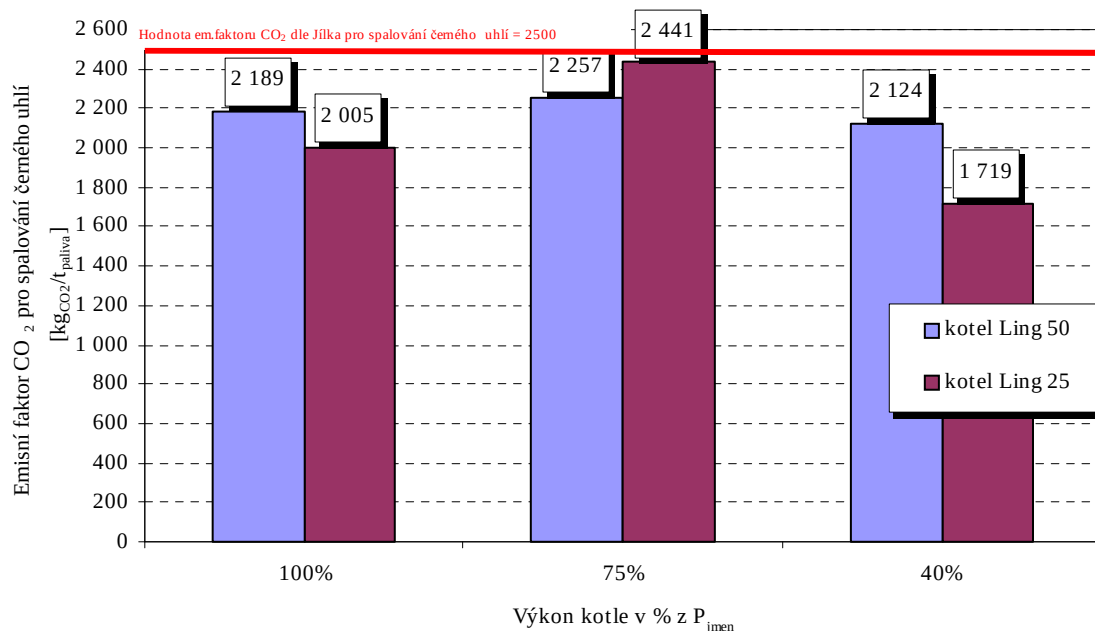
Porovnání bylo s ohledem na tok uhlíku při spalování biomasy provedeno pouze pro spalování černého a hnědého uhlí (viz. Obrázek 19.7 a Obrázek 19.8). Jak již bylo řečeno v předcházejících kapitolách, stejné množství oxidu uhličitého, které vznikne spálením biomasy,

je biomasou absorbováno během růstu. Emisní faktor při spalování není nulový, ale lze jej za nulový považovat. Z uvedených hodnot je zřejmé, že:

- při spalování hnědého uhlí (Obrázek 19.7) byla průměrná hodnota emisních faktorů cca 1 717 kg_{CO₂}/t_{paliva}, což představuje překročení hodnoty uváděné v literatuře cca o 20 %.
- při spalování černého uhlí v moderních kotlích (Obrázek 19.8) byla průměrná hodnota emisních faktorů cca 2123 kg_{CO₂}/t_{paliva}, což je cca o 15 % méně než je hodnota uváděná v literatuře.



Obrázek 19.7 Porovnání skutečných a doporučených hodnot emisních faktorů CO₂ pro spalování hnědého uhlí



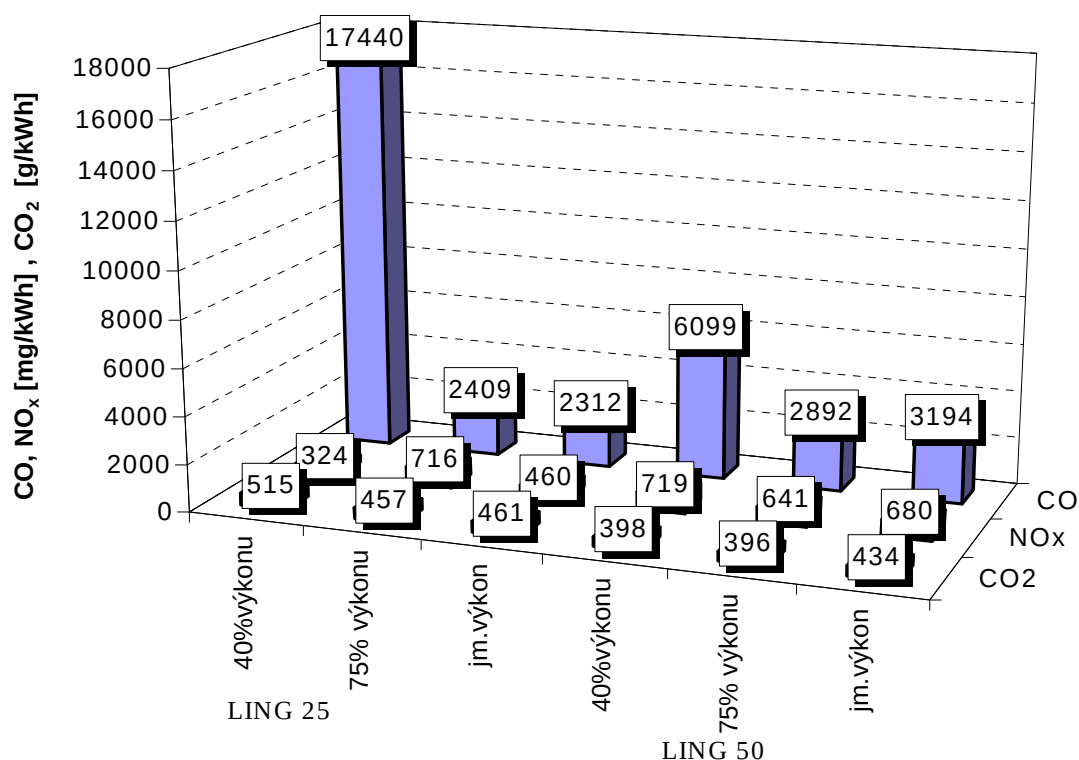
Obrázek 19.8 Porovnání skutečných a doporučených hodnot emisních faktorů CO₂ pro spalování černého uhlí

Po přepočtení emisních faktorů na výhřevnost paliva vychází emisní faktor pro hnědé uhlí 81,3 kg_{CO2}/GJ_{v palivu}, u černého uhlí se pak jedná o hodnotu asi 71,3 kg_{CO2}/GJ_{v palivu}.

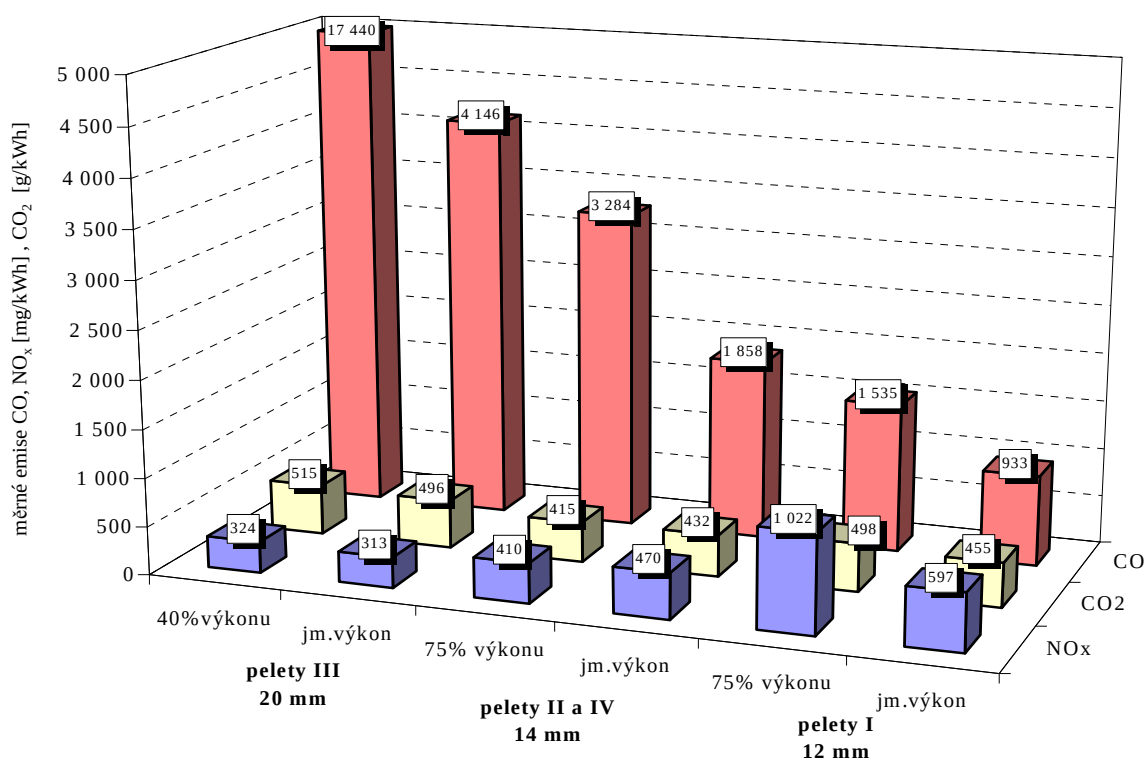
Spalování biomasy a tvorba znečišťujících látek

Biomasa byla spalována ve formě dřevěných pelet v kotlích Ling 25 a Ling 50. Velkou výhodou spalování biomasy v porovnání se spalováním ostatních druhů pevných paliv je minimalizace emisí SO₂. Stejně tak emise CO₂ s ohledem na svůj charakter vzniku nepředstavují problém. Závislosti zvýšené tvorby CO na snižujícím se výkonu kotle se projevila u spalování biomasy (viz. Obrázek 19.9). Příčina kolísání výsledných emisí NO_x (u kotle Ling 25) není známa.

Byla sledována závislost tvorby emisí na průměru dřevěných pelet (Obrázek 19.10). Měrné emise CO rostou se zvětšujícím se průměrem spalovaných pelet, což je dáno jejich menším měrným reakčním povrchem.



Obrázek 19.9 Měrné emise ze spalování pelet I až IV v závislosti na výkonu kotle Ling 25 a Ling 50



Obrázek 19.10 Měrné emise ze spalování pelet v závislosti na průměru pelet

19.1.2 Plynné emise při spalování přebytků zemědělské výroby

Srovnání plynných emisí při spalování poměrně netradiční formy biomasy – zrní, a jiných forem biomasy v kotlích malého výkonu lze nalézt ve studii Energetické využívání zemědělských přebytků (zemědělské přebytky jako alternativní palivo) [130]. V této kapitole bude proveden rozbor experimentu a dosažených výsledků.

Při experimentech byla použita paliva, jejichž obsah vody, popela, síry a výhřevnost uvádí následující tabulky (Tabulka 19.5). Jak je vidět, co se týče výhřevnosti, jedná se o velice kvalitní paliva.

Tabulka 19.5 Výsledné rozborů paliva (potravinářské přebytky)

pšenice - VZ 139/01

W_t^x	8,4	%
A^x	2,3	%
Q_i^x	15,59	MJ/kg
S^x	0,16	%

kukuřice - VZ 140/01

W_t^x	14,6	%
A^x	2,3	%
Q_i^x	14,38	MJ/kg
S^x	0,10	%

hořčičné semínko - VZ 141/01

W_t^x	5,8	%
A^x	4,5	%
Q_i^x	23,62	MJ/kg
S^x	1,28	%

šřovíkové pelety - VZ 571/05

W_t^x	7,9	%
A^x	5,6	%
Q_i^x	15,96	MJ/kg
S^x	0,29	%

Naměřené a vypočtené hodnoty pro spalovací zkoušky uvádí Tabulka 19.6.

Jelikož šlo o experiment, na kterém se ověřovala možnost spalování uvedených paliv samostatně nebo ve směsi s černým uhlím, spalovací zařízení se nastavovalo pro dané palivo, a řada měření tak neodpovídá ideálnímu stavu spalování. Jak je vidět z tabulky, v některých případech byly emise u spalování čisté biomasy mnohem vyšší než při spalování směsi biomasy s uhlím. Postupně se podařilo nalézt vhodné nastavení, úroveň naměřených emisí byla nízká a vyhovovala požadavkům normy pro malé kotle (viz. Tabulka 19.7).

Tabulka 19.6 Naměřené a vypočtené hodnoty ze spalovacích zkoušek

Měření č.	Typ paliva	Poměr č.uhlí / biomasa	Výkon kotle	Teplota spalin	O ₂	CO _{prep}	NO _{x prep}	CO _{2 prep}
			[kW]	[°C]	[%]	[mg/m ³ _N]	[mg/m ³ _N]	[mg/m ³ _N]
1	kukuřice	1/1	20,4	231	13,8	1184	662	-
2	pšenice VZ 139/01	1/1	24	265	11,2	1408	507	214
3	pšenice VZ 139/01	0/1	14,8	204	15,7	2839	1466	228
4	hořčičné semínko	1/1	26,6	291	10,3	2858	528	203
5	hořčičné semínko	0/1	17,7	222	12	2345	758	188
6	šťovíkové pelety	0/1	24,2	245	9,7	5856	1213	200
7	štěpka	0/1	35,9	194	10,1	1188	509	208
8	dřevěné pelety	0/1	43,9	-	7,7	180	205	210
9	pšenice VZ 964/05	0/1	23,7	177	4,4	4393	615	203
10	pšenice VZ 964/05	0/1	23,9	187	7,8	533	1032	206
11	oves	0/1	18,6	162	8,9	835	929	200
12	oves	0/1	22,0	190	7,7	1057	893	201
13	oves	0/1	23,0	198	7,4	702	903	202
14	oves	0/1	24,0	210	7,6	587	961	202

Pozn: index „prep“ – emise přepočteny na referenční obsah kyslíku ve spalínách 10 %.

Tabulka 19.7 Mezní hodnoty emisí pro kotle na tuhá paliva do 300kw [131]

Dodávka paliva	Palivo	Jmenovitý tepelný výkon kW	Mezní hodnoty emisí									
			CO			OGC			prach			
			mg/m ³ při 10 % O ₂ ^{*)}									
			třída 1	třída 2	třída 3	třída 1	třída 2	třída 3	třída 1	třída 2	třída 3	
ruční	biologické	≤ 50	25000	8000	5000	2000	300	150	200	180	150	
		> 50 až 150	12500	5000	2500	1500	200	100	200	180	150	
		> 150 až 300	12500	2000	1200	1500	200	100	200	180	150	
	fosilní	≤ 50	25000	8000	5000	2000	300	150	180	150	125	
		> 50 až 150	12500	5000	2500	1500	200	100	180	150	125	
		> 150 až 300	12500	2000	1200	1500	200	100	180	150	125	
	samo- činná	biologické	≤ 50	15000	5000	3000	1750	200	100	200	180	150
			> 50 až 150	12500	4500	2500	1250	150	80	200	180	150
			> 150 až 300	12500	2000	1200	1250	150	80	200	180	150
fosilní		≤ 50	15000	5000	3000	1750	200	100	180	150	125	
		> 50 až 150	12500	4500	2500	1250	150	80	180	150	125	
		> 150 až 300	12500	2000	1200	1250	150	80	180	150	125	

^{*)} vztahuje se k suchým spalinám, 0 °C, 1013 mbar

^{*)} vztahuje se k suchým spalínám, 0 °C, 1013 mbar

19.1.3 Plynné emise změřené při měření PCDD/PCDF

V následující tabulce jsou uvedeny výsledné koncentrace plynů – CO, SO₂ a NO₂ [mg/m³_N] pro měření uskutečněná v rámci experimentu popsaného v literatuře [11] a kapitole 19.3. Během experimentu byly měřeny emise při spalování uhlí, biomasy a směsi uhlí a biomasy v kotlích malého výkonu. Naměřené hodnoty zobrazuje Tabulka 19.8.

Tabulka 19.8 Souhrnná tabulka koncentrací CO, SO₂ a NO₂ [mg/m³_N]

	Jednotky	Měření - uhlí			
		A1	A2	A3	A4
CO	mg/m ³ _N	2 829	7 969	6 065	4 448
SO ₂	mg/m ³ _N	566	732	528	596
NO ₂	mg/m ³ _N	238	590	911	322
	Jednotky	Měření - biomasa			
		A5	A6	A7	A8
CO	mg/m ³ _N	4 526	775	5 376	3 597
SO ₂	mg/m ³ _N	258	74,3	10,6	32,5
NO ₂	mg/m ³ _N	214	202	71,0	85,1
	Jednotky	Měření - směsi uhlí a biomasy			
		A9	A10	A11	A12
CO	mg/m ³ _N	6 406	4 534	4 329	5 054
SO ₂	mg/m ³ _N	465	233	559	610
NO ₂	mg/m ³ _N	232	203	311	283

kde:

A1 – (I-J-FEB) černé uhlí "Julian" (ořech 25-80 mm)

A2 – (I-J-JUN) černé uhlí "Julian" (ořech 25-80 mm)

A3 – (I-W-AUG) černé uhlí "Wujek" (ořech 25-80 mm)

A4 – (CW II) černé uhlí "Wujek" (5-25 mm)

A5 – (RSt) sláma z řepky (balíky 800x400x400 mm)

A6 – (WhSt) pšeničná sláma (balíky 800x400x400 mm)

A7 – (LPW) kusové borovicové dřevo (40-80 mm)

A8 – (BSD) brikety z borovicových pilin (průměr 50 mm, délka 80 mm)

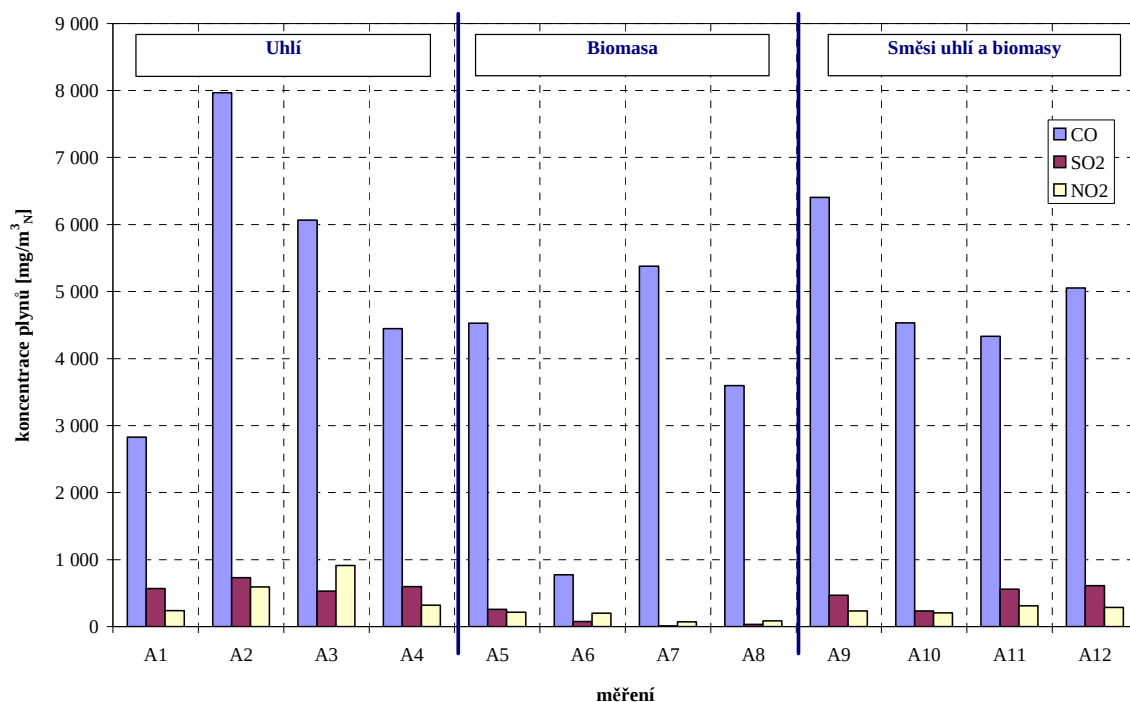
A9 – (BSIC) brikety z kalů a uhlí "Julian" (67% uhlí, 13,8% kalů, 7,4% škrobu jako pojiva)

A10 – (BCWS) brikety z pilin a uhlí "Wujek" (67% uhlí a 33% pilin bez pojiva)

A11 – (CW II SD) směs pilin a uhlí "Wujek" (1:2)

A12 – (CW II RSt) směs slámy z řepky a uhlí "Wujek" (1:2)

Jak je vidět i na následujícím grafu (Obrázek 19.11) z experimentu vychází jednoznačně nejlépe biomasa. Emise při spalování biomasy jsou nižší u všech sledovaných složek.



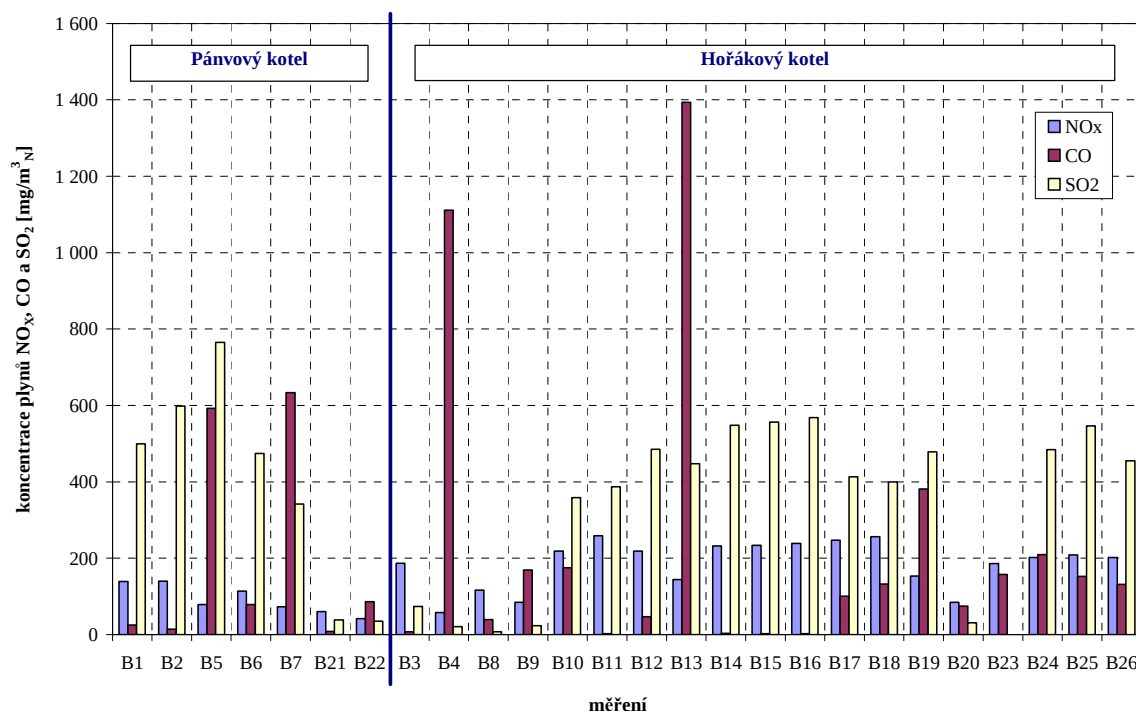
Obrázek 19.11 Grafické znázornění koncentrací CO, SO₂ a NO₂ [mg/m³ N] v emisích při spalování uhlí, biomasy a jejich směsí v kotlích malých výkonů

Další část tohoto experimentu byla věnována spalování kapalných paliv v pánvovém a hořákovém kotli. V emisích byly stanoveny koncentrace plynů – NO_x, CO, SO₂ [mg/m³ N].

Tabulka 19.9 Koncentrace NO_x, CO a SO₂ [mg/m³ N], O₂ [%], Cu a Hg [μg/m³ N], HCl a TZL [mg/m³ N] v emisích při spalování v pánvovém kotli AT400 a AT500

Měření	Typ kotle	Charakteristika paliva	NO _x	CO	SO ₂	HCl	TZL
			[mg/m ³ N]			mg/m ³ N	
B1	AT500	vyjetý převodový a motorový olej používaný v těžké technice	139	24,7	499	5,61	48,5
B2	AT500	vyjetý převodový a motorový olej používaný v těžké technice	140	13,8	598	10,2	42,7
B5	AT500	lehký topný olej s obsahem parafínu	78,9	593	765	43,2	376
B6	AT500	regenerovaný olej z čištění cisteren s vysokým podílem granulárního znečištění	114	78,9	474	26,6	21,4
B7	AT500	vyjetý převodový a motorový olej používaný v těžké technice	72,8	634	342	5,95	96,7
B21	AT400	běžně používaná nafta	60,0	8,01	38,4	11,7	3,74
B22	AT400	lehký topný olej	42,0	86,4	35,1	9,55	6,43

Vysoký obsah síry v lehkém topném oleji s obsahem parafínu dobře koresponduje s vysokým obsahem SO₂ v emisích při měření B5. Vysoké obsahy chlóru v olejích při měření B5 a B6 dobře korespondují s vysokými obsahy HCl v emisích při spalování [11].



Obrázek 19.12 Koncentrace NO_x , CO a SO_2 [$\text{mg}/\text{m}^3 \text{N}$] při spalování kapalných paliv v pánvovém kotli AT400 a AT500 a v hořákovém kotli U22

Z uvedeného grafu (Obrázek 19.12) nelze jednoznačně určit, která technologie produkuje méně škodlivých plynů. Výjimku tvoří emise NO_x , které jsou vyšší u hořákového kotle.

Oproti spalování tuhých paliv jsou výrazně nižší emise CO , emise NO_x jsou na stejné úrovni.

19.1.4 Experimenty provedené v rámci spalování biomasy v krbových kamnech

Zajímavá data poskytla měření provedená v rámci projektu Energetické parametry biomasy (projekt GAČR 101/04/1278), při kterém byly zjišťovány energetické parametry biomasy, konkrétně pak 7 dřevin a 8 bylin. Z dřevin se jednalo o buk, smrk, břízu, borovici, akát, topol a vrbu. Z bylin byl vybrán len, pšenice, řepka, šťovík, amarant, sléz a saflor.

Experimenty byly prováděny na experimentálním zařízení, které představovala upravená krbová kamna o výkonu cca 16 kW. Při jednotlivých experimentech se pro každé palivo nastavovaly stejné provozní parametry, aby byly naměřené výsledky porovnatelné.

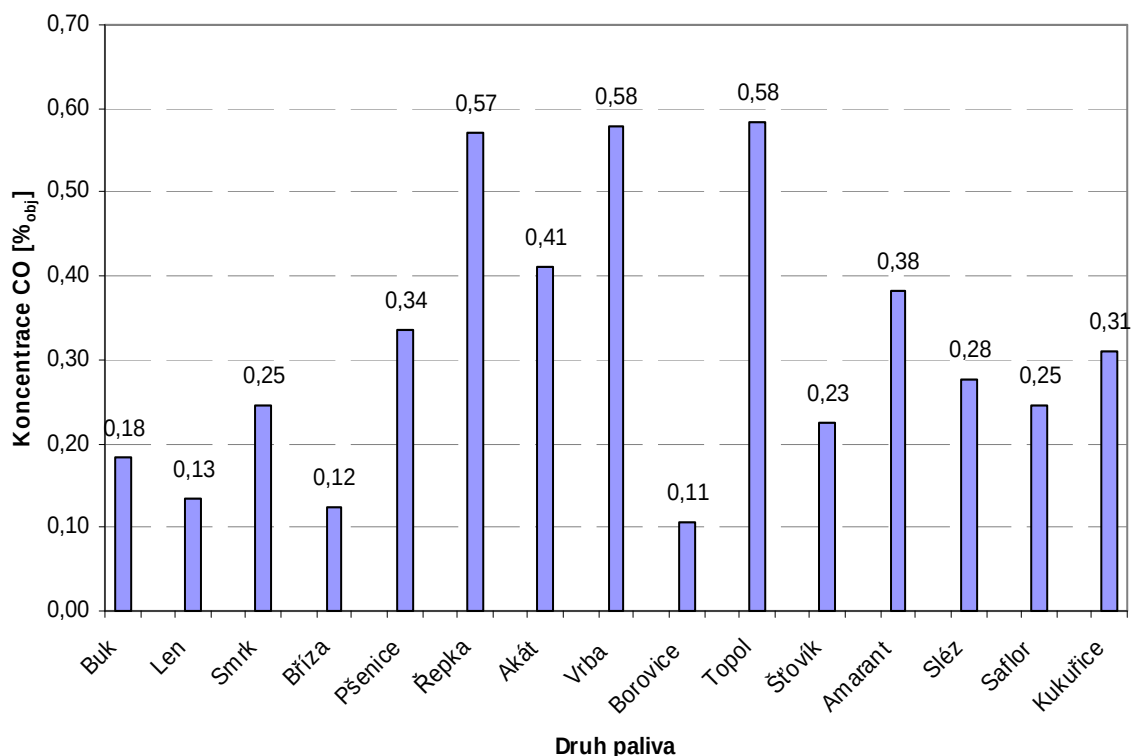
Při experimentech byly u uvedených rostlin určovány různé parametry paliva, spalovacího, ale i zplyňovacího režimu. Z velkého množství dat byl pro tento účel vybrán soubor dat zobrazený v grafech v následujících obrázcích.

Obrázek 19.13 zachycuje koncentrace oxidu uhelnatého v suchých spalínách přepočtené na $\text{O}_{2,\text{ref}} = 13\%$. Jak je z hodnot vidět, výrazně nižší emise vznikají při spalování kvalitních dřevin, tj. buku, smrku, břízy a borovice. Naopak největší emise vznikají při spalování topolu a vrby.

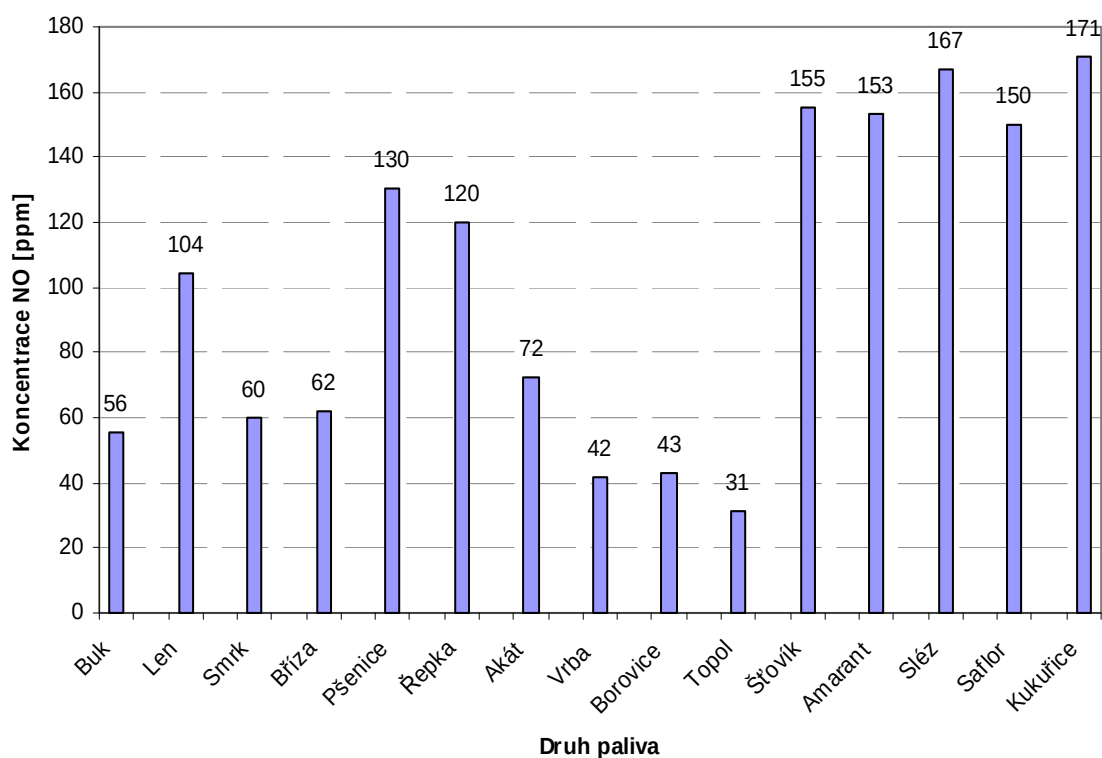
Obrázek 19.14 zachycuje koncentrace NO v suchých spalínách. Jak je z grafu vidět, na tvorbě emisí oxidu dusíku se podílejí výrazněji byliny než dřeviny.

Obrázek 19.15 zachycuje emisní faktor pro tuhé znečišťující látky. Nižší emise má opět dřevo.

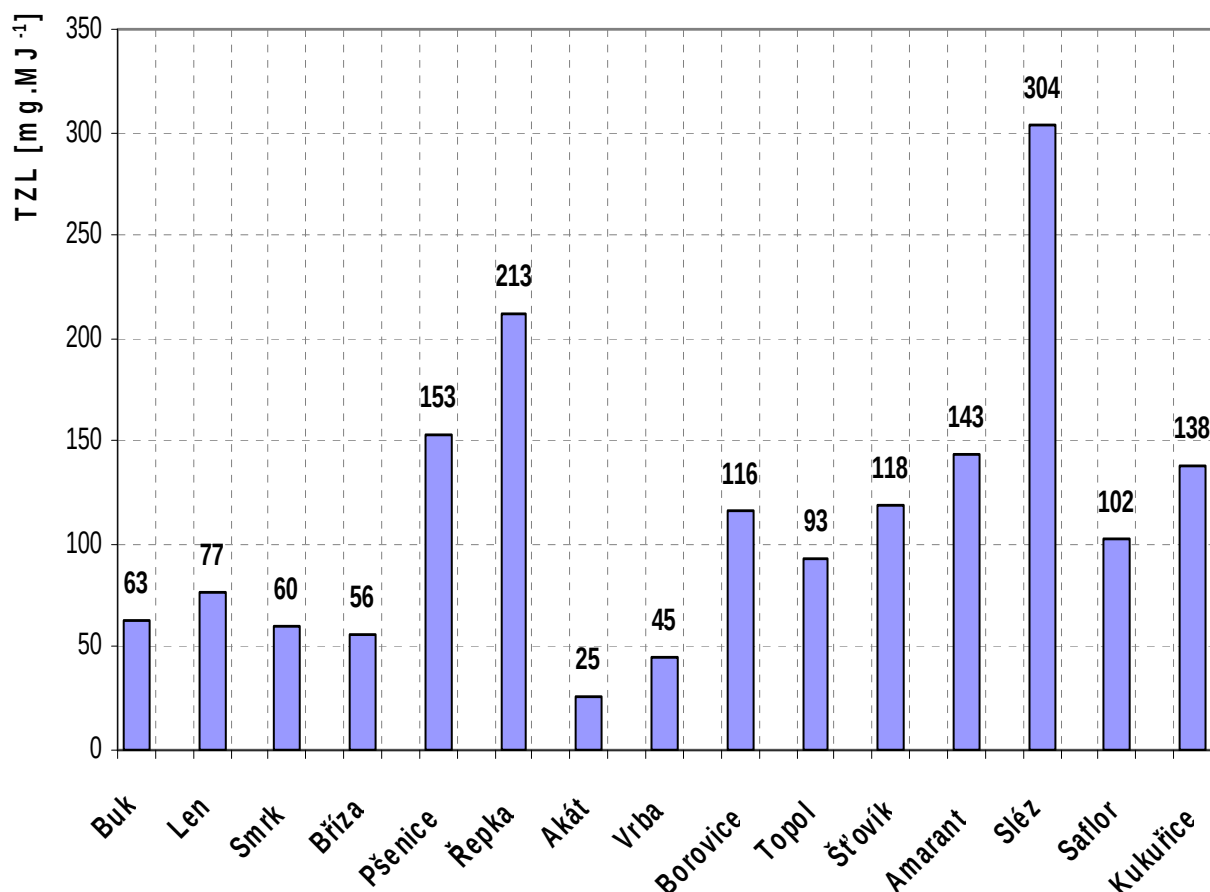
Díky tomuto experimentu lze vzájemně srovnávat pouze jednotlivé druhy biomasy. Srovnání s fosilními palivy lze provést srovnáním s daty uvedenými v předcházejících kapitolách.



Obrázek 19.13 Koncentrace oxidu uhelnatého v suchých spalínách přepočtené na $O_{2,ref} = 13 \%$.



Obrázek 19.14 Koncentrace NO v suchých spalínách přepočtené na $O_{2,ref} = 13 \%$.



Obrázek 19.15 Emisní faktory TZL vztažené na výhřevnost paliva

19.2 Těžké kovy

Srovnání emisí těžkých kovů při spalování tuhých fosilních paliv (černé a hnědé uhlí), kapalných fosilních paliv (nafty, olejů) a biomasy (dřevních pelet) či směsí biomasy a uhlí ve stacionárních spalovacích zařízeních různých výkonů lze nalézt rozbohem dat z experimentu uvedeném v literatuře [12]. V této kapitole bude proveden rozbor experimentu a dosažených výsledků.

19.2.1 Malé zdroje

Experimenty se spalováním tuhých paliv v kotlích malého výkonu byly provedeny na kotli ECO C-30 s výkonem 30 kW a na kotli RM 10 s výkonem 65 kW – originální kotle polské firmy.

Kotel ECO C-30 s výkonem 30kW je vybaven jak přívodem primárního, tak sekundárního vzduchu, kotel pracuje na odhořívacím principu. Jedná se o typ kotle běžně používaného v Polsku pro spalování uhlí a biomasy.

V kotli RM 10 o výkonu 65 kW se spalovala sláma (RSt, WhSt) a vkládala se do něj ve formě balíků o rozměrech 80x40x40 cm.

Experimenty se spalováním kapalných paliv byly prováděny ve třech kotlích, z nichž byl jeden hořákový a další dva byly pánvové. U hořákového kotle se jednalo o kotel české výroby ke spalování tuhých paliv s instalovaným hořákem. Pánvové kotle byly holandské výroby.

Koncentrace ve spalínách

Koncentrace tuhých znečišťujících látek a jednotlivých těžkých kovů ve spalínách pro jednotlivá paliva charakterizovaná v tabulce, viz Tabulka 19.13, uvádí Tabulka 19.10.

Jak je vidět, koncentrace jednotlivých kovů ve spalínách se dosti liší, a to i v rámci jednoho druhu paliva. U některých kovů jsou koncentrace přibližně na stejné úrovni, u některých se koncentrace ve spalínách pro jednotlivá paliva velice liší. Přestože hodnocení koncentrací není zcela objektivní (nezcela shodná zařízení), ani zde nelze z uvedených dat jednoznačně určit, zda je z pohledu emisí těžkých kovů výhodnější spalovat fosilní paliva nebo biomasu.

U uhlí se ve spalínách objevuje z těžkých kovů řádově více olova než ostatních kovů. U koncentrací kovů s velkým vlivem na zdraví, jako je As, Cd, je koncentrace těchto kovů nižší u uhlí než u biomasy. U některých dalších vysoce toxických kovů, jako je již zmíněné olovo a dále pak rtuť, jsou koncentrace těchto kovů výrazně nižší u biomasy. U ostatních kovů se nedá jednoznačně stanovit, ze kterých paliv pronikají tyto kovy do spalín více. Při spalování řepkové slámy se ve spalínách objevuje extrémní množství mědi, další extrémní hodnota se objevuje u olova při spalování jednoho z uhlí.

Koncentrace těžkých kovů ve spalínách při spalování kapalných paliv (Tabulka 19.12) jsou ve většině případů několikrát nižší než při spalování uhlí, biomasy či směsi těchto paliv.

Tabulka 19.10 Koncentrace kovů v emisích ze spalování uhlí a biomasy v malých zdrojích (ECO C-30 a RM 10)

Kovy		uhlí				biomasa			
		I-J-FEB	I-J-JUN	I-W-AUG	CW II	RSt	LPW	BSD	WhSt
TZL	[mg/m³_N]	123	460	595	261	1330	261	80	740
As	[μg/m³_N]	6,3	15,1	3,4	9,2	7,4	12,0	19,5	11,7
Cd		6,0	11,2	4,0	6,8	43,0	49,6	52,5	11,1
Co		5,0	10,5	12,5	4,4	0,5	0,9	1,6	
Cr		7,8	33,4	6,1	32,6	7,4	14,7	27,5	11,1
Cu		67,0	76	962	109	6 415	78	190	50
Mn		23,3	230	63,5	37,3	44,3	86,1	232	44,4
Ni		20,2	84,7	41,2	33,0	281,5	33,3	46,7	17,4
Pb		746	1596	759	521	110	431	448	56
Sb		3,2	10,6		3,9	2,1		4,1	1,7
Sn		7,6	12,9		10,9		5,9	5,7	
Tl		9,5	36,2		3,9	2,3	7,6	3,9	
V		3,8	4,1	3,9	5,5	0,7	8,9	5,5	1,0
Hg		1,6	3,8	23,8	2,8	1,4	2,7	0,2	0,9

Tabulka 19.11 Koncentrace kovů v emisích ze spalování směsi uhlí a biomasy v malých zdrojích

Kovy		směsi			
		BSIC	BCWS	CW II SD	CW II RSt
TZL	[mg/m ³ _N]	765	133	511	341
As	[μg/m ³ _N]	97,2	16,5	18,4	17,0
Cd		65,8	45,2	20,6	4,7
Co		11,5	12,2	11,7	9,4
Cr		38,3	11,9	39,3	148
Cu		695	302	216	205
Mn		150,7	111,4	90,2	28,9
Ni		115	73	56	136
Pb		4 131	708	579	625
Sb		19,9	26,9	7,7	6,5
Sn		168,3	13,7	17,0	10,6
Tl		39,0	5,3		
V			9,1	11,0	7,2
Hg		3,8	1,2	7,0	7,5

Tabulka 19.12 Koncentrace kovů v emisích ze spalování kapalných paliv v malých zdrojích (AT 500 a U22)

parametr	jednotka	1-P-Les	2-P-Les	3-H-Hon	4-H-Naf	5-P-LTO	6-P-Rec	7-P-Les	8-HVNaf	9-H-Naf	10-H-Uni	11-HVUni	12-HVUni	13-H-Uni
TZL	mg/m ³ _N	48,5	42,7	175,9	ND	375,7	21,4	96,7	2,9	1,5	161,2	144,1	156,6	174,6
As	μg/m ³ _N	7,1	14,3	0,1	0,2	0,0	15,9	3,8	38,6	8,9	8,0	12,7	0,9	1,0
Cd		1,9	1,9	7,4	5,4	ND	0,7	1,9	0,3	ND	5,3	3,4	3,5	4,3
Co		ND	ND	2,2	1,6	ND	ND	ND	ND	ND	1,2	1,0	1,2	1,5
Cr		15,8	15,4	33,1	31,1	0,0	0,9	0,8	3,4	0,5	90,6	79,9	73,1	86,4
Cu		100,8	110,9	505,9	482,5	20,4	14,9	19,1	14,1	5,1	398,6	344,1	345,8	343,5
Hg		0,2	0,2	0,2	0,1	0,4	0,3	1,0	0,02	0,0	0,0	0,0	1,9	5,3
Mn		13,5	10,7	33,3	32,5	2,6	1,0	1,4	2,9	0,7	54,9	50,9	36,0	39,1
Ni		4,5	3,9	9,0	44,1	8,6	2,8	3,4	0,9	0,4	30,8	25,8	18,2	19,0
Pb		81,6	47,4	662,6	614,3	13,2	72,8	25,0	20,9	2,0	607,1	516,9	287,0	309,4
Tl		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Poznámka: Les, Hon – převodový a motorový olej, Naf – běžně používaná nafta, LTO – lehký topný olej, Rec – regenerovaný olej z čištění cisteren,

Tabulka 19.13 Seznam tuhých paliv spalovaných v daných kotlích

Pořadové číslo paliva	Označení paliva	Charakteristika
1	I-J-Feb	Černé uhlí "Julian" (ořech 25-80 mm) - 1. test
2	I-J-Jun	Černé uhlí "Julian" (ořech 25-80 mm) - 2. test
3	I-W-Aug	Černé uhlí "Wujek" (ořech 25-80 mm)
4	BSD	Brikety z borovicového dřeva - bez pojiva (průměr 50 mm, délka 80mm)
5	LPW	Kusové borovicové dřevo (40-80 mm)
6	BCWS	Brikety z pilin a uhlí "Wujek" (67% uhlí a 33% pilin bez pojiva)
7	WhSt	Pšeničná sláma (balíky 800x400x400 mm)
8	RSt	Sláma z řepky (balíky 800x400x400 mm)
9	BSIC	Brikety z uhlí "Julian" a kalů z ČOV (67% uhlí, 13,8% kalů a 7,4% škrobu jako pojiva)
10	CW II	Černé uhlí "Wujek" (5 - 25 mm)
11	CW II SD	Směs pilin a uhlí "Wujek" (1:2)
12	CW II RSt	Směs slámy z řepky a uhlí "Wujek" (1:2)

Hmotnostní bilance

Obrázek 19.16 zobrazuje průměrné hodnoty hmotnostní bilance pro biomasu. Hmotnostní bilance pro uhlí a směs uhlí a biomasy je velice podobná, jak uvádí následující obrázky.

Obecně lze konstatovat, že při spalování kapalných paliv v hořákovém kotli přechází u většiny těžkých kovů do emisí větší podíl těchto kovů oproti kotli pánvovému. Při spalování kapalných paliv v malých kotlích se u pánvového kotle dostává do emisí přibližně 5 % kovů z celkového obsahu v produktech spalování a u kotle s hořákem kolem 30 % kovů.

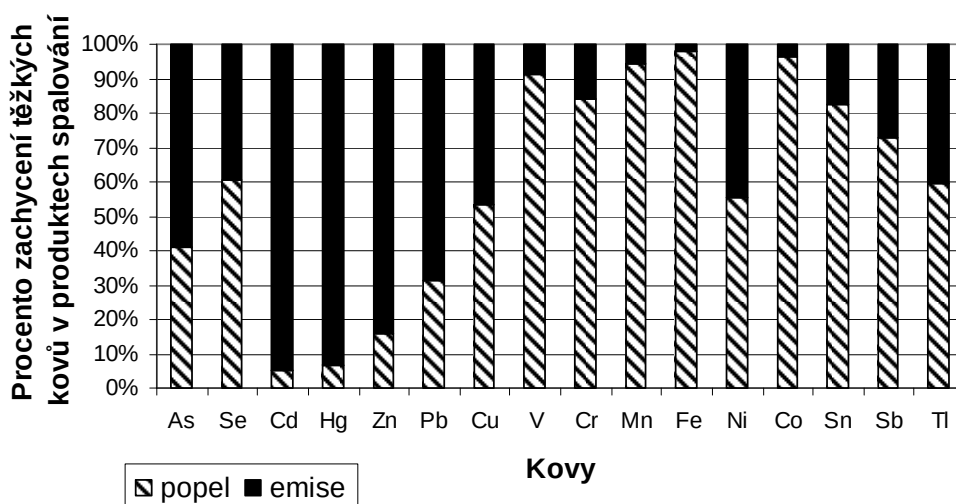
Jednotlivé těžké kovy jsou v produktech spalování tuhých paliv redistribuovány rozdílně, některé z nich mají tendenci se spíše koncentrovat na malých částicích emisí a jiné zůstávají v popelu. Dle tohoto chování lze kovy rozdělit na následující dvě skupiny:

- obohacené v emisích případně popílku: As, Cd, Cu, Hg, Sb, Se, Sn, Pb a Zn,
- obohacené v popelu: Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Tl a V.

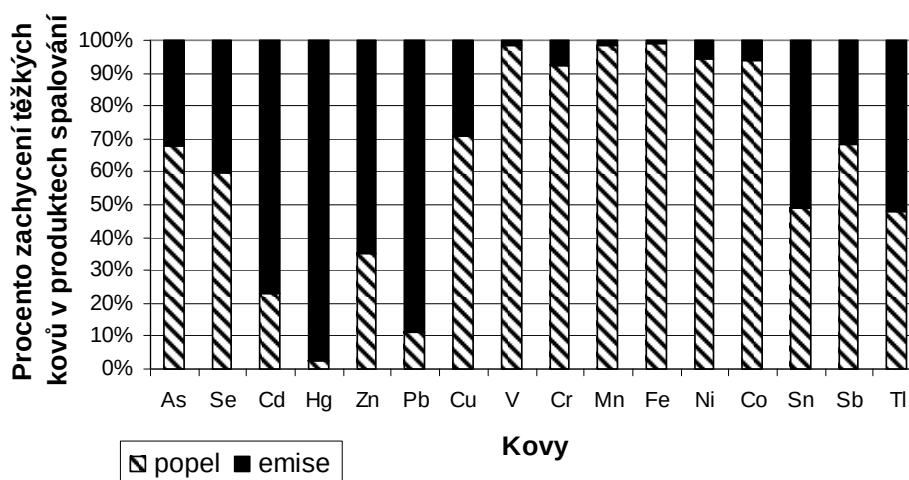
Toto chování (rozdělení kovů do skupin) je podobné jak u malých zdrojů, tak u zdrojů velkých výkonů (kapitola 19.2.2) spalujících různá tuhá paliva. Jinými slovy, chování kovů dle jejich podobné redistribuce během spalovacích procesů nezávisí z hlediska jejich tendence obohacovat se více či méně v různých produktech spalování ani na výkonu a typu kotle ani na spalovaném palivu.

Redistribuce kovů vede ke zvýšeným emisím těkavějších z nich (tj. As, Cd, Cu, Hg, Sb, Se, Sn, Pb a Zn), což v důsledku vede k většímu zatížení životního prostředí emisemi těchto kovů, než bylo očekáváno na základě složení paliva. Jako těkavé složky jsou považovány oxidy kovů (HgO , As_2O_3 , SeO_2 a SnO), jejich chloridy (HgCl_2 , PbCl_2 , PbCl_4 , CuCl , ZnCl_2 a TlCl) i elementární kovy (Hg, Se, Cd, Zn a Tl), popřípadě jejich karbonyly Ni(CO)_4 . K obohacení emisí kovy u skupiny těchto kovů, může docházet mechanismem vypařování kovů a jejich sloučenin a následné kondenzace případně nukleace či koagulace.

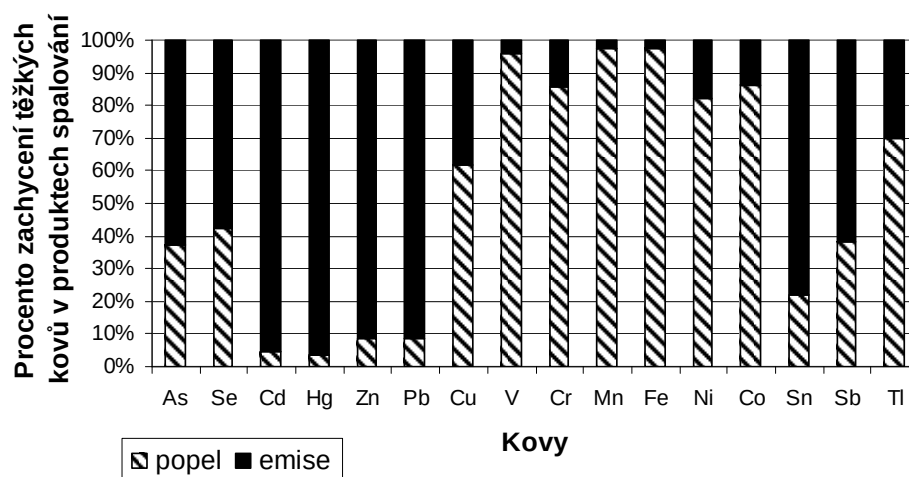
U skupiny kovů Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Tl a V jsou za teplot ve spalovací komoře tvořeny sloučeniny v tuhém stavu, takže se u nich neuplatní výše zmíněný mechanismus a zůstává jimi obohacen popel.



Obrázek 19.16 Hmotnostní bilance kovů v produktech spalování – průměrné hodnoty pro roštový kotel ze spalování biomasy



Obrázek 19.17 Hmotnostní bilance kovů v produktech spalování – průměrné hodnoty pro roštový kotel ze spalování uhlí



Obrázek 19.18 Hmotnostní bilance kovů v produktech spalování – průměrné hodnoty pro roštový kotel ze spalování směsí biomasy a uhlí

Srovnání emisních faktorů

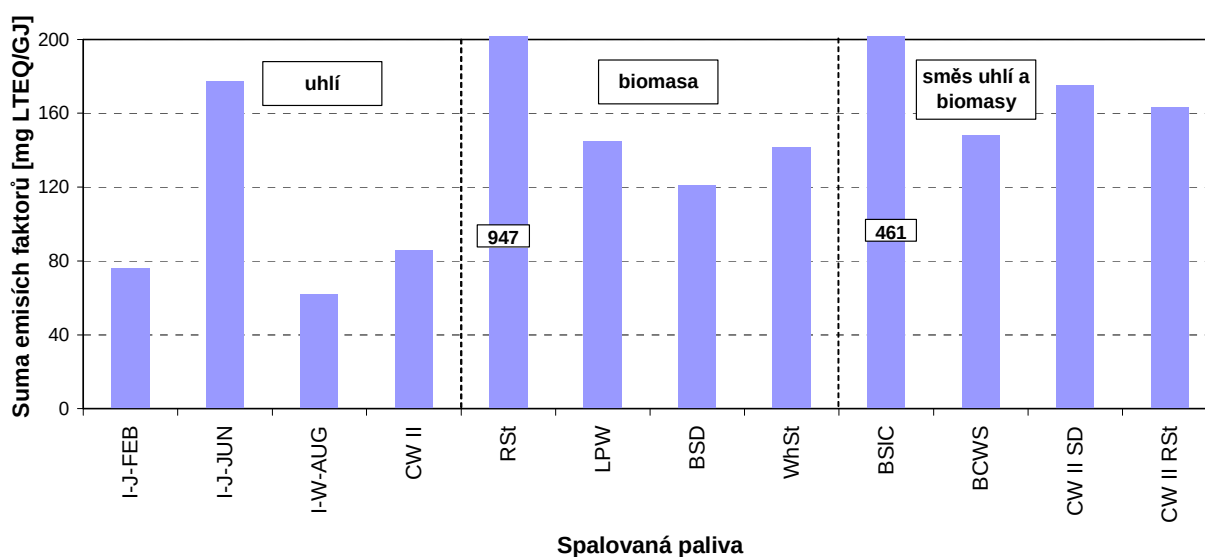
Srovnání emisních faktorů je nejobjektivnějším hodnocením produkce škodlivin pro jednotlivá paliva, přestože může být ovlivněno režimem spalování nebo použitou technologií. LTEQ (legislativní toxický ekvivalent) je koeficient, jímž se násobí emisní faktory jednotlivých kovů a který zohledňuje jejich vliv na životní prostředí a vychází z hodnot emisních limitů pro jednotlivé kovy.

Jak ukazuje Obrázek 19.19, je patrné, že mezi jednotlivými palivy není významný rozdíl z hlediska množství emitovaných těžkých kovů s výjimkou spalování slámy z řepky (RSt) a briket z uhlí Julian a kalů z ČOV (BSIC).

Vysoká hodnota sumy emisních faktorů ze spalování slámy z řepky (RSt) je způsobena především Cu a Ni.

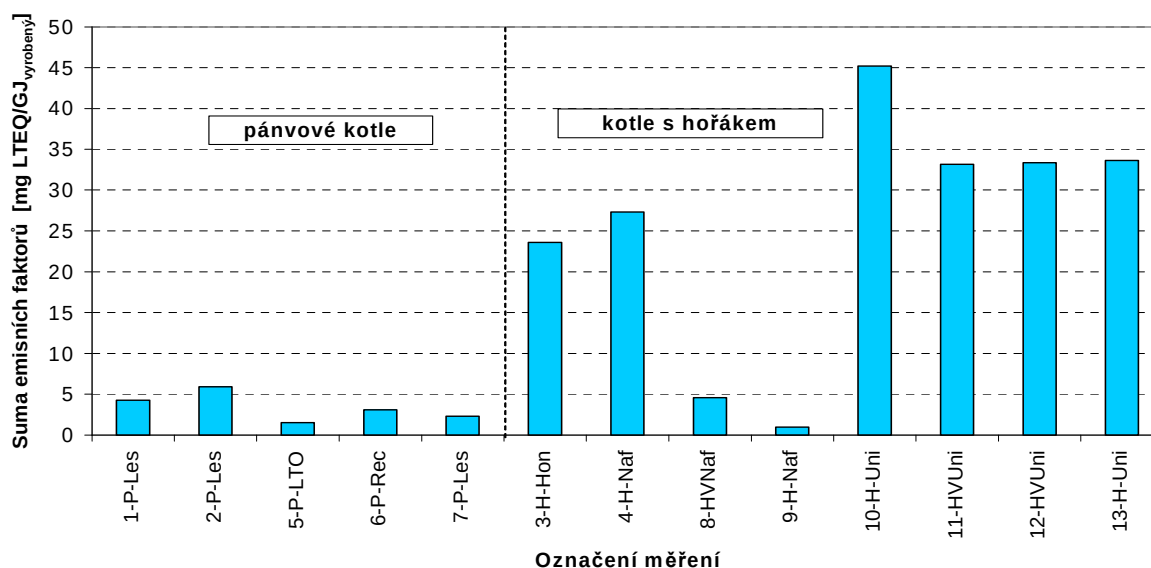
U emisí ze spalování briket z uhlí Julian a kalů z ČOV (BSIC) je vysoká hodnota sumy emisních faktorů způsobena hlavně Pb, Cu, Cd a Tl, při čemž koncentrace Cu a Pb byly v tomto palivu vysoké ve srovnání s ostatními palivy.

I přes tyto extrémy lze konstatovat, že z pohledu emisního faktoru těžkých kovů vychází z experimentu lépe fosilní palivo (černé uhlí).



Obrázek 19.19 Suma emisních faktorů těžkých kovů přepočítaných na LTEQ (dle obecných emisních limitů) pro různá paliva spalovaná v roštovém kotli ECO – C30

Srovnání emisí těžkých kovů pomocí LTEQ pro různá kapalná paliva spalovaná kotli AT 500 (pánvový - označeno P) a U 22 (hořákový – označeno H) uvádí Obrázek 19.20. Z obrázku je patrné, že u těchto kotlů je významný rozdíl v množství emitovaných těžkých kovů v závislosti na způsobu spalování kapalných paliv. Emisní faktory kovů jsou několikanásobně vyšší u kotlů hořákových oproti emisím při spalování kapalných paliv v kotli pávnovém, a to i přesto, že se koncentrace kovů v jednotlivých palivech příliš neliší.



Poznámka: Les, Hon – převodový a motorový olej, Naf – běžně používaná nafta, LTO – lehký topný olej, Rec – regenerovaný olej z čištění cisteren,

Obrázek 19.20 Suma emisních faktorů těžkých kovů přepočítaných na LTEQ (dle obecných emisních limitů) pro různá kapalná paliva spalovaná v pávnovém nebo hořákovém kotli

Emisní faktory na GJ vyrobené energie přepočítané na legislativní toxický ekvivalent u těchto kotlů malých výkonů dosahují přibližně desetinásobku emisních faktorů u kotlů s velkým

výkonem (kapitola 19.2.2). Malé zdroje, včetně spalování biomasy, jsou z hlediska příspěvku k celkovým ročním emisím těžkých kovů v České republice stejně významným zdrojem emisí těchto znečišťujících látek jako velké zdroje znečišťování ovzduší. Mimo to dochází k horšímu rozptylu emisí z nich unikajících než u zdrojů velkých z důvodu nižší výšky komínů, takže místní environmentální dopad bývá větší.

Typ kotle má vliv na množství kovů v emisích, zejména u spalování kapalných paliv, kde emisní faktory na GJ vyrobené energie přepočítané na LTEQ u hořákového kotle několikrát vyšší než u kotle pánvového, což je dáno přímým rozstříkem těžkých kovů do spalovací komory a minimálním zachytem v tuhých zbytcích.

Srovnání s emisními limity

Srovnání emisních koncentrací s legislativou platnou pro spalovny odpadů a emisními limity obecně platnými u malých zdrojů spalujících tuhá paliva uvádí Tabulka 19.14. Při srovnání s emisním limitem pro spalovny odpadů dle nařízení vlády č. 354/2002 Sb. je limit u skupiny kovů As, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb a V překročen pro všechna paliva s výjimkou pšeničné slámy (WhSt). U skupiny kovů Tl a Cd je emisní limity překročeny u LPW (borovicové dřevo), BSD (brikety z pilin), BSIC (brikety z kalů z ČOV a uhlí) a BCWS (brikety z pilin a uhlí). Obecné emisní limity platné v ČR by byly překročeny u skupiny kovů Cu, Mn, Pb, Sn, V, Zn téměř pro všechna paliva s výjimkou I-J-FEB, I-W-AUG, CWII, BSD a WhSt. U spalování kapalných paliv v malých zdrojích je situace mnohem příznivější.

Emisní koncentrace u malých zdrojů znečišťování ovzduší jsou pro některé kovy vyšší než emisní limity stanovené pro spalovny odpadů i obecné emisní limity.

Tabulka 19.14 Srovnání emisních koncentrací těžkých kovů ze spalování různých tuhých paliv v malých zdrojích s emisními limity platnými pro spalovny odpadů a obecnými emisními limity

Koncentrace těžkých kovů v emisích ze spalování různých druhů paliv a jejich srovnání s emisními limity dle české legislativy									
Kovy	emisní limity	uhlí				biomasa			
	µg/m ³ _N	I-J-FEB	I-J-JUN	I-W-AUG	CW II	RSt	LPW	BSD	WhSt
Emisní limity pro spalovny odpadu dle NV č. 354/2002 (příloha č.5)									
suma (Tl a Cd)	50	16	47	4	11	45	57	56	11
suma (Hg)	50	2	4	24	3	1	3	0	1
suma (Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni a V)	500	882	2 060	1 852	756	6 869	665	975	193
Emisní limity obecně platné dle vyhlášky č. 356/2002 (příloha č.1)									
suma (Tl,Hg, Be, Cd)	200	17	51	28	14	47	60	57	12
suma (As,Co,Cr,Ni, Te, Se)	2 000	44	150	68	86	298	64	97	44
suma (Cu,Mn,Pb,Sn,V, Zn)	5 000	2 611	7 495	1 788	3 879	46 243	6 482	4 535	2 467
Kovy	emisní limity	směsi							
	µg/m ³ _N	BSIC	BCWS	CW II SD	CW II RSt				
Emisní limity pro spalovny odpadu dle NV č. 354/2002 (příloha č.5)									
suma (Tl a Cd)	50	105	50	21	5				
suma (Hg)	50	4	1	7	7				
suma (Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni a V)	500	5 258	1 271	1 029	1 183				
Emisní limity obecně platné dle vyhlášky č. 356/2002 (příloha č.1)									
suma (Tl,Hg, Be, Cd)	200	109	52	28	12				
suma (As,Co,Cr,Ni, Te, Se)	2 000	272	114	144	318				
suma (Cu,Mn,Pb,Sn,V, Zn)	5 000	20 521	6 232	8 061	7 467				

Tabulka 19.15 Srovnání emisních koncentrací těžkých kovů ze spalování kapalných paliv v malých kotlích s emisními limity pro spalování odpadních olejů

kovy nebo skupiny kovů	limit ²⁾	1	2	3	4	5	6	7
	$\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$	1-P-Les	2-P-Les	3-H-Hon	4-H-Naf	5-P-LTO	6-P-Rec	7-P-Les
Cd	100	2	2	7	5	ND	1	2
suma Cr, V a Cu ¹⁾	500	117	126	539	514	20	16	20
Ni	500	4	4	9	44	9	3	3
Pb	1000	82	47	663	614	13	73	25
kovy nebo skupiny kovů	limit	8	9	10	11	12	13	
	$\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$	8-HVNaf	9-H-Naf	10-H-Uni	11-HVUni	12-HVUni	13-H-Uni	
Cd	100	0	ND	5	3	3	4	
suma Cr, V a Cu ¹⁾	500	18	6	489	424	419	430	
Ni	500	1	0	31	26	18	19	
Pb	1000	21	2	607	517	287	309	

pozn. ¹⁾ do sumy nebyl započítán vanad, protože nebyla stanovována jeho koncentrace ve spalínách

²⁾ emisní limity dle přílohy č. 6 nařízení vlády č. 354/2002 Sb.

19.2.2 Velké zdroje

V rámci práce [12] byla shromážděna data jednak z různých měření na zdrojích velkého výkonu, a dále data z experimentálních měření provedených v rámci práce. Popis jednotlivých zařízení uvádí Tabulka 19.16. U všech měření byla spalována fosilní paliva, ale k určitým zajímavým závěrům naměřená data vedou. Vzhledem k použitým palivům (pouze různá uhlí) jsou výsledky uvedeny především pro možnost srovnání s malými zdroji.

Tabulka 19.16 Přehled všech experimentů

označení zařízení	typ kotle	technologie	typ odlučovače	výkon	palivo
Z1	kotel s přirozenou cirkulací, strmotrubnatý s výtavným práškovým topením	pf	elektrost.	160 MW	č.ú.
Z2	granulační kotel	pf	elektrost.	49 MW	č.ú.
Z3	granulační kotel	pf	elektrost.	64 MW	h.ú.
Z4	kotel s roštovým fluidním spalováním	ignifluid	elektrost.	52 MW	č.ú.
Z5	horkovodní kotel	pf	elektrost.	58 MW	č.ú.
Z6	kotel s roštovým fluidním spalováním	ignifluid	elektrost.	52 MW	č.ú.
Z7	průtočný granulační kotel s práškovým topením	pf	elektrost.	55 MW	č.ú.
Z8	sálavý strmotrubnatý granulační kotel	pf	tkaninový	258 MW	č.ú.
Z9	kotel s roštovým fluidním spalováním	ignifluid	tkaninový	58 MW	č.ú.
Z10	kotel s roštovým fluidním spalováním	ignifluid	tkaninový	60 MW	č.ú.

Pozn.: pf – kotel s práškovým hořákem

Koncentrace kovů ve spalínách

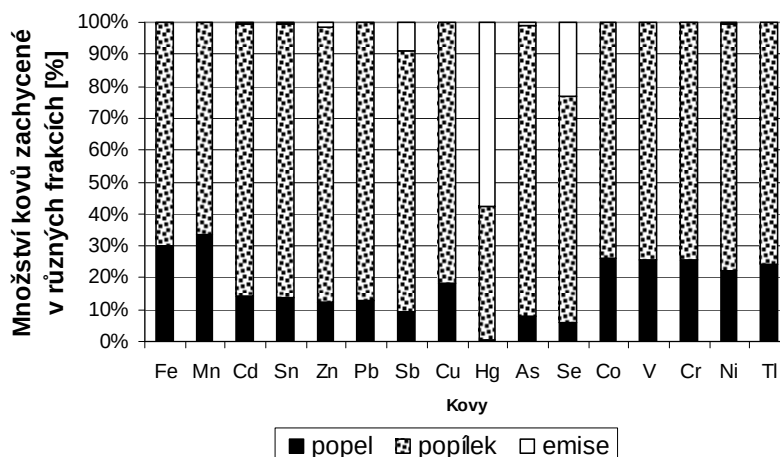
Tabulka 19.17 uvádí koncentrace kovů v emisích ze spalování uhlí ve zdrojích Z1 až Z10. Přestože byla u všech měření spalována fosilní paliva, je patrný obrovský pokles koncentrací těžkých kovů ve spalínách oproti malým zdrojům.

Tabulka 19.17 Koncentrace kovů v emisích ze spalování uhlí v kotlích o výkonu nad 50 MW (Z1 – Z10)

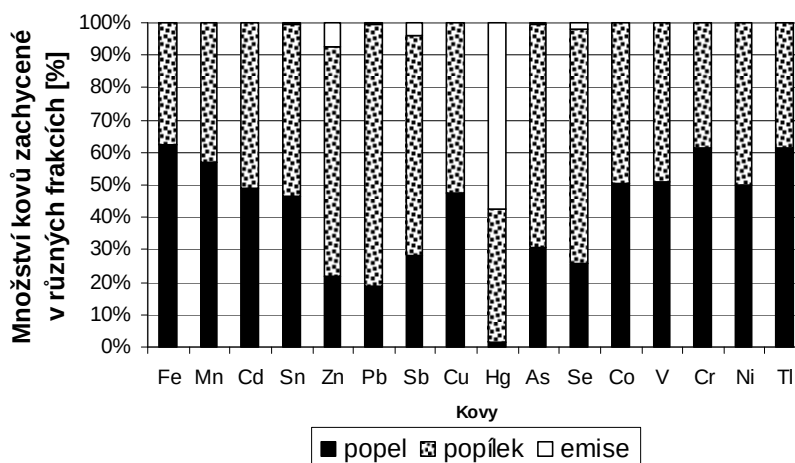
Zařízení		Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9	Z10
TZL	mg/m ³ _N	12,57	3,63	84,54	24,90	26,80	2,68	36,65	2,10	0,66	0,60
As	μg/m ³ _N	0,0	1,1	40,6	2,0	0,5	0,0	0,0	0,6	0,0	0,0
Cd		0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0
Co		0,4	0,2	1,3	0,3	0,7	0,3	0,5	0,0	0,1	0,0
Cr		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Cu		2,5	8,4	4,0	9,2	6,6	5,1	5,0	1,0	3,3	5,1
Hg		3,6	2,3	5,1	84,6	0,0	0,0	0,0	0,0	5,5	6,6
Mn		11,9	7,9	5,7	2,3	13,2	6,6	19,0	0,6	2,1	0,5
Ni		1,0	85,8	3,9	10,1	4,6	1,9	1,7	0,4	0,7	5,1
Pb		1,1	1,5	2,3	6,5	2,1	1,7	2,1	0,4	1,2	0,2
Sb		0,0	65,3	0,0	6,4	1,5	0,0	0,0	0,0	1,2	4,9
Se		12,5	2,0	16,9	0,0	7,2	2,7	6,8	1,5	4,2	2,7
Sn		0,1	0,2	0,0	0,3	0,4	0,3	0,4	0,1	0,1	0,0
Tl		0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
V		5,5	1,3	11,3	3,4	7,9	4,1	7,1	0,4	0,4	0,8
Zn		6,1	88,2	40,7	49,9	128,3	120,7	35,7	130,4	47,4	49,1

Hmotnostní bilance

Obrázek 19.21 znázorňuje průměrné hodnoty hmotnostních bilancí pro všechny kotle s práškovými hořáky v granulačních i výtavných kotlích (tj. Z1, Z2, Z3, Z5, Z7 a Z8). U kotle typu IGNIFLUID, viz. Obrázek 19.22, je mnohem větší podíl zachycených částic v popelu - 60 %. Těžké kovy, které se objevují nejvíce v emisích práškových kotlů, se vyskytují i ve fluidních kotlích, i když v trochu jiných podílech.



Obrázek 19.21 Hmotnostní bilance kovů v produktech spalování – průměrné hodnoty pro kotle s práškovými hořáky

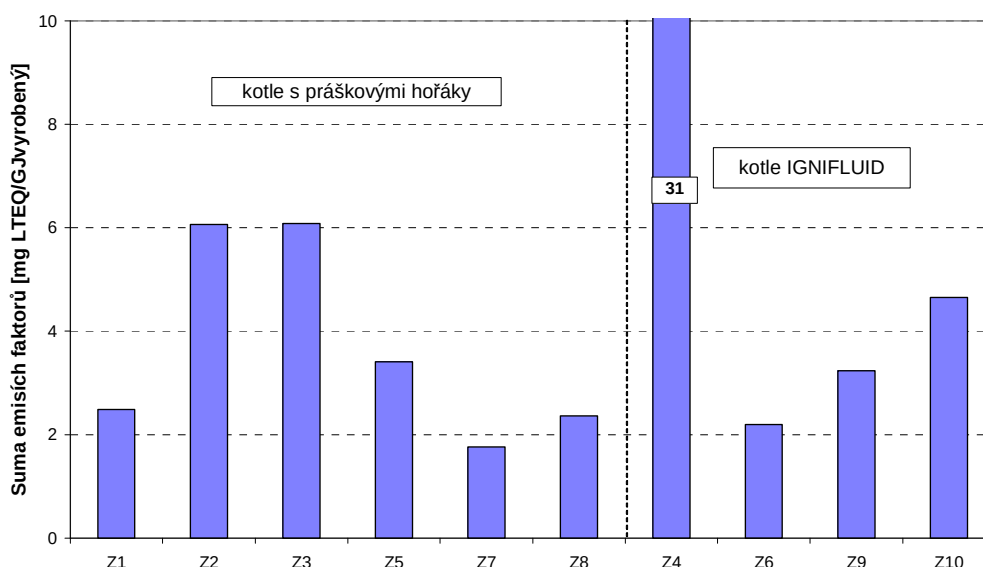


Obrázek 19.22 Hmotnostní bilance kovů v produktech spalování – průměrné hodnoty pro kotle IGNIFLUID

Srovnání emisních faktorů

Obrázek 19.23 uvádí srovnání zdrojů Z1 - Z10 z hlediska emisí těžkých kovů. I přesto, že se jedná o různé kotle (spalující však černá a hnědá uhlí s podobnými obsahy těžkých kovů [12]), není mezi jednotlivými zdroji významný rozdíl z hlediska množství těžkých kovů v emisích s výjimkou emisí u zařízení Z4 (chyba při odběru). To znamená, že množství kovů v emisích není závislé na typu a výkonu kotle.

Jak je vidět, emisní faktor u velkých zdrojů je oproti malým zdrojům nepatrný. U malých zdrojů se pohybuje kolem hranice 150 mg LTEQ/GJ v palivu, u velkých zdrojů se emisní faktor pohybuje kolem 4 mg LTEQ/GJ, a to dokonce na GJ vyrobený. Při vztahování na GJ v palivu by byly hodnoty cca o 10 % nižší.



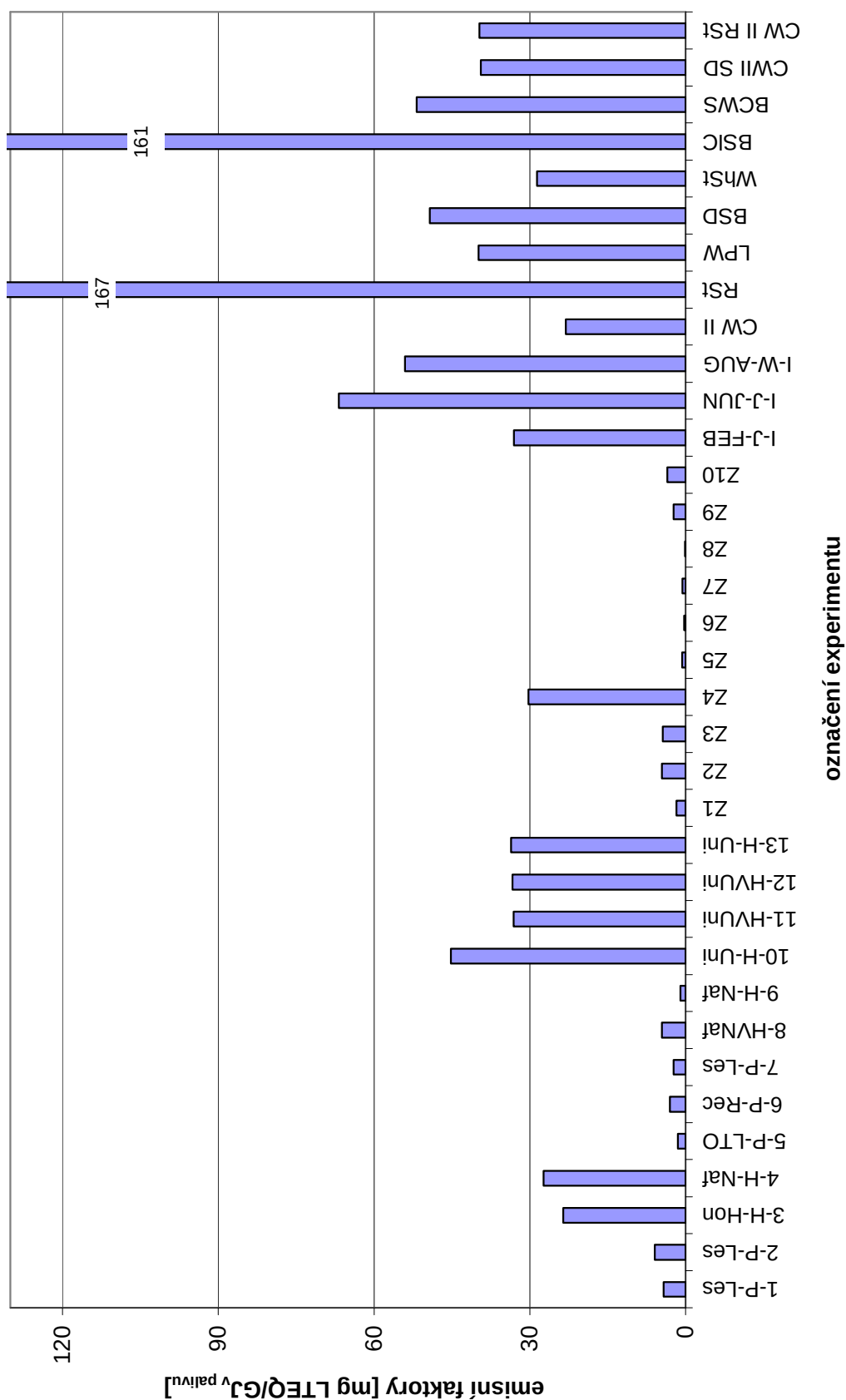
Obrázek 19.23 Suma emisních faktorů těžkých kovů přepočítaných na LTEQ (dle obecných emisních limitů) pro zdroje s výkonem nad 50 MW

Srovnání s emisními limity

Tabulka 19.18 zachycuje srovnání emisních koncentrací jednotlivých skupin kovů při spalování paliva ve zdrojích nad 50 MW. Jak je vidět, emisní limit pro spalovny odpadů dle nařízení vlády č. 354/2002 Sb. byl překročen jen v jednom případě.

Tabulka 19.18 Srovnání emisních koncentrací těžkých kovů ze spalování ve zdrojích s výkonem nad 50MW s emisními limity platnými pro spalovny odpadů a obecnými emisními limity

Zařízení			Z1	Z2	Z3	Z4	Z5
Palivo			Černé uhlí	Černé uhlí	Hnědé uhlí	Černé uhlí	Černé uhlí
Emisní limity pro spalovny odpadu dle NV č. 354/2002 (příloha č.5)							
suma (Tl a Cd)	50	μg/m ³ _N	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1
suma (Hg)	50		3,6	2,3	5,1	84,6	0,0
suma (Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni a V)	500		22,3	171,7	69,1	40,1	37,2
Emisní limity obecně platné dle vyhlášky č. 356/2002 (příloha č.1)							
suma (Tl,Hg, Be, Cd)	200	μg/m ³ _N	3,7	2,3	5,2	84,8	0,2
suma (As,Co,Cr,Ni, Te, Se)	2000		13,9	89,2	62,7	12,3	13,0
suma (Cu,Mn,Pb,Sn,V, Zn)	5 000		27,1	107,6	64,0	71,6	158,6
Zařízení			Z6	Z7	Z8	Z9	Z10
Palivo			Černé uhlí	Černé uhlí	Černé uhlí	Černé uhlí	Černé uhlí
Emisní limity pro spalovny odpadu dle NV č. 354/2002 (příloha č.5)							
suma (Tl a Cd)	50	μg/m ³ _N	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0
suma (Hg)	50		0,0	0,0	0,0	5,5	6,6
suma (Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni a V)	500		19,6	35,4	3,4	9,0	16,6
Emisní limity obecně platné dle vyhlášky č. 356/2002 (příloha č.1)							
suma (Tl,Hg, Be, Cd)	200	μg/m ³ _N	0,1	0,2	0,1	5,6	6,6
suma (As,Co,Cr,Ni, Te, Se)	2000		4,9	9,0	2,5	5,0	7,9
suma (Cu,Mn,Pb,Sn,V, Zn)	5 000		138,4	69,2	132,9	54,5	55,7



Obrázek 19.24 Srovnání sum emisních faktorů přepočítaných na LTEQ (dle obecných emisních limitů) pro různá spalovací zařízení spalující různá paliva

Srovnání emisí těžkých kovů z různých zdrojů

Obrázek 19.24 uvádí srovnání emisních faktorů různých zdrojů. Ze sumy těchto emisních faktorů byly v případě zdrojů s výkonem nad 50 MW a malých zdrojů spalujících tuhá paliva vynechány hodnoty pro Se, Sn, Zn a V, aby je bylo možno porovnat s výsledky pro malé zdroje spalující kapalná paliva, u nichž nebyly v emisích stanovovány koncentrace těchto kovů. K tomu je důležité uvést, že z těchto vynechaných emisních faktorů, byly hodnoty pro Zn poměrně vysoké, což se projevilo snížením hodnot sum emisních faktorů oproti předchozím uvedeným hodnotám.

Ze srovnání vyplývá, že nejvíce těžkých kovů je emitováno z malých zdrojů spalujících tuhá paliva (uhlí, biomasu a jejich směsi) a malých zdrojů s hořáky spalujících kapalná paliva (tj. použité oleje a naftu).

19.3 PCDD/PCDF

Srovnání emisí polychlorovaných dibenzo-p-dioxinů/dibenzofuranů (PCDD/PCDF) při spalování tuhých fosilních paliv (černé a hnědé uhlí), kapalných fosilních paliv (nafty, olejů) a biomasy (dřevních pelet) či směsi biomasy a uhlí ve stacionárních spalovacích zařízeních různých výkonů vychází mimo jiné z dat experimentu uvedeném v literatuře [11] a dalších podkladů.

Tabulka 19.19 Přehled PCDD/PCDF analyzovaných v emisích

PCDD	PCDF
2,3,7,8 - TCDD	2,3,7,8 - TCDF
1,2,3,7,8 - PeCDD	1,2,3,7,8 - PeCDF
1,2,3,4,7,8 - HxCDD	2,3,4,7,8 - PeCDF
1,2,3,6,7,8 - HxCDD	1,2,3,4,7,8 - HxCDF
1,2,3,7,8,9 - HxCDD	1,2,3,6,7,8 - HxCDF
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD	2,3,4,6,7,8 - HxCDF
OCDD	1,2,3,7,8,9 - HxCDF
	1,2,3,4,6,7,8 - HpCDF
	1,2,3,4,7,8,9 - HpCDF
	OCDF

19.3.2 Malé zdroje

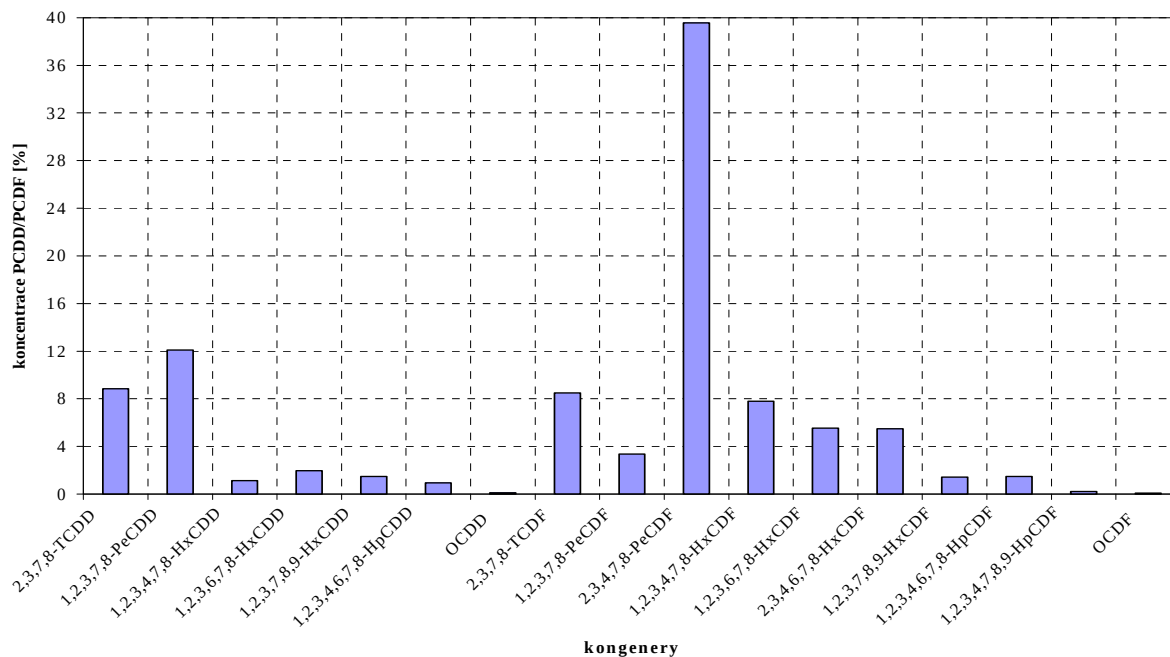
Popis zařízení

Při experimentech byla spalována stejná paliva jako v případě experimentu s emisemi těžkých kovů (kapitola 19.1.3). U některých experimentů byl seznam paliv rozšířen (uvedeno níže). V případě malých zdrojů byla použita i stejná spalovací zařízení.

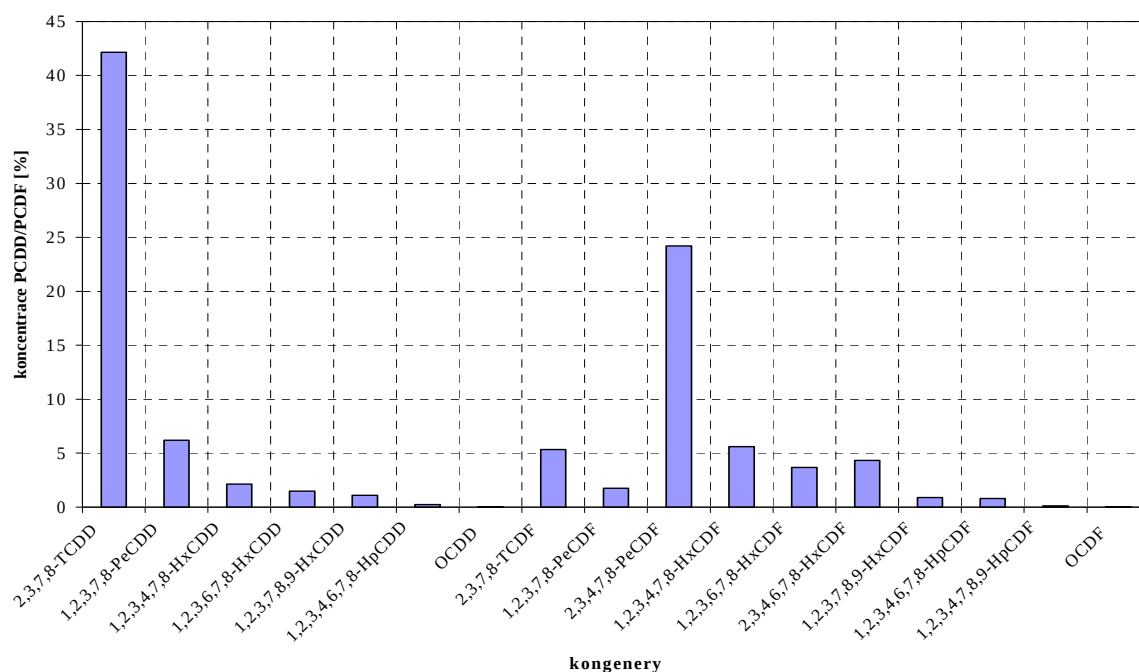
Toxické kongenery u malých zdrojů

Pro sedmáct toxických kongenerů (jednotlivých typů) dioxinů a furanů byly na základě výsledných koncentrací PCDD/PCDF v emisích vyhotoveny kongenerové profily. Tyto profily znázorňují poměry koncentrací (vyjádřených procenty) jednotlivých kongenerů a slouží k tomu, abychom si mohli názorně utvořit představu o tom, v jakém zastoupení se vyskytují jednotlivé kongenery.

V následujících grafech jsou uvedeny příklady kong. profilů při spalování uhlí a biomasy a kapalných paliv v kotlích malých výkonů.

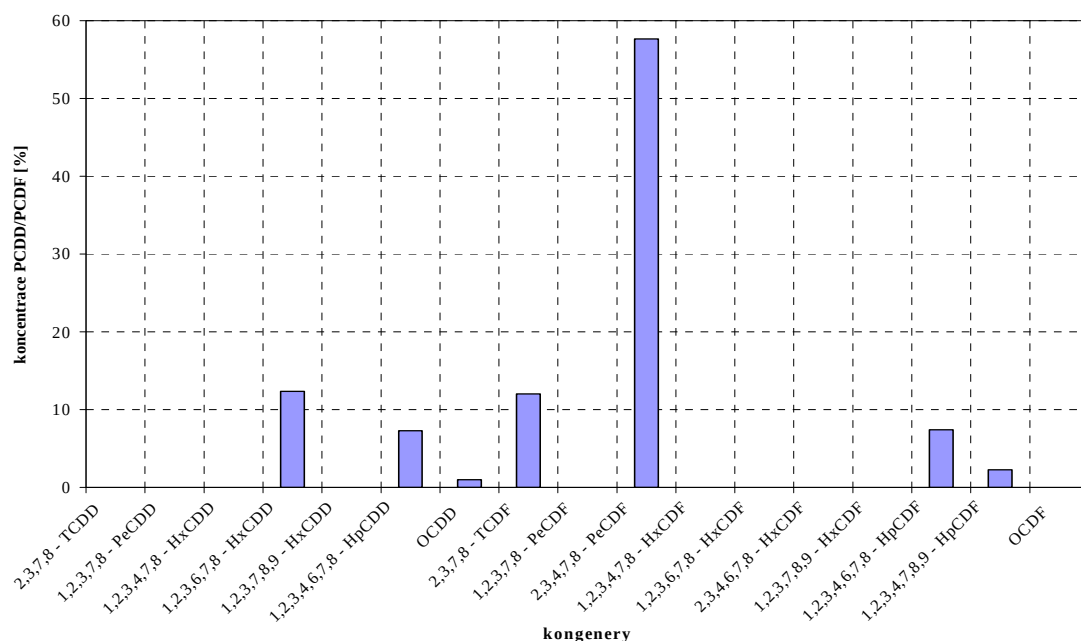


Obrázek 19.25 Kongenerový profil - měření A1 (spalování uhlí)



Obrázek 19.26 Kongenerový profil – měření A5 (spalování biomasy)

Při spalování uhlí a biomasy u dioxinů převládají oproti ostatním kongenerům 2,3,7,8-TCDD (u biomasy) a 1,2,3,7,8-PeCDD, u furanů je dominantní výskyt 2,3,4,7,8-PeCDF. Jak prvně jmenovaný z dioxinů, tak uvedený furan patří mezi nejtoxičtější z této skupiny látek.

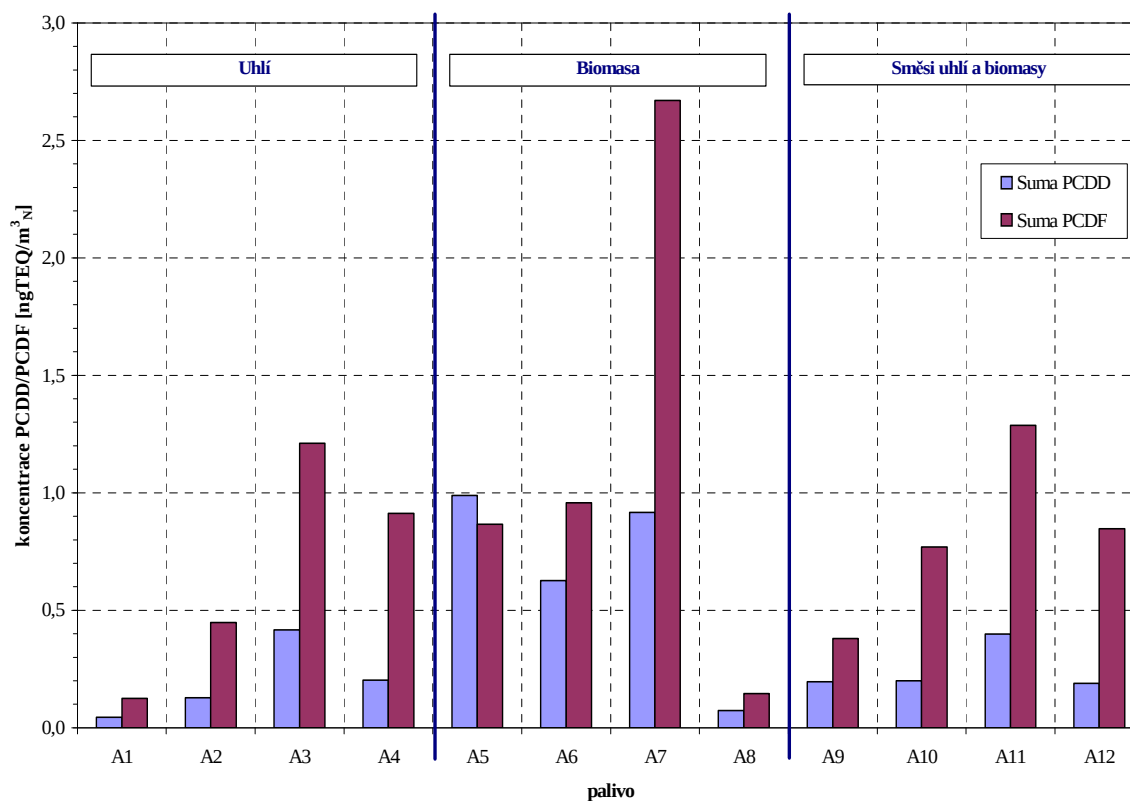


Obrázek 19.27 Kongenerový profil – měření B1 (pánvový kotol AT500)

Při spalování kapalných paliv je hlavním nositelem toxicity 2,3,4,7,8-PeCDF.

Koncentrace PCDD/PCDF ve spalinách

Na následujícím grafu jsou uvedeny výsledky měření koncentrace PCDD/PCDF v emisích [$\text{ngTEQ/m}^3_{\text{N}}$] (viz. Obrázek 19.5).

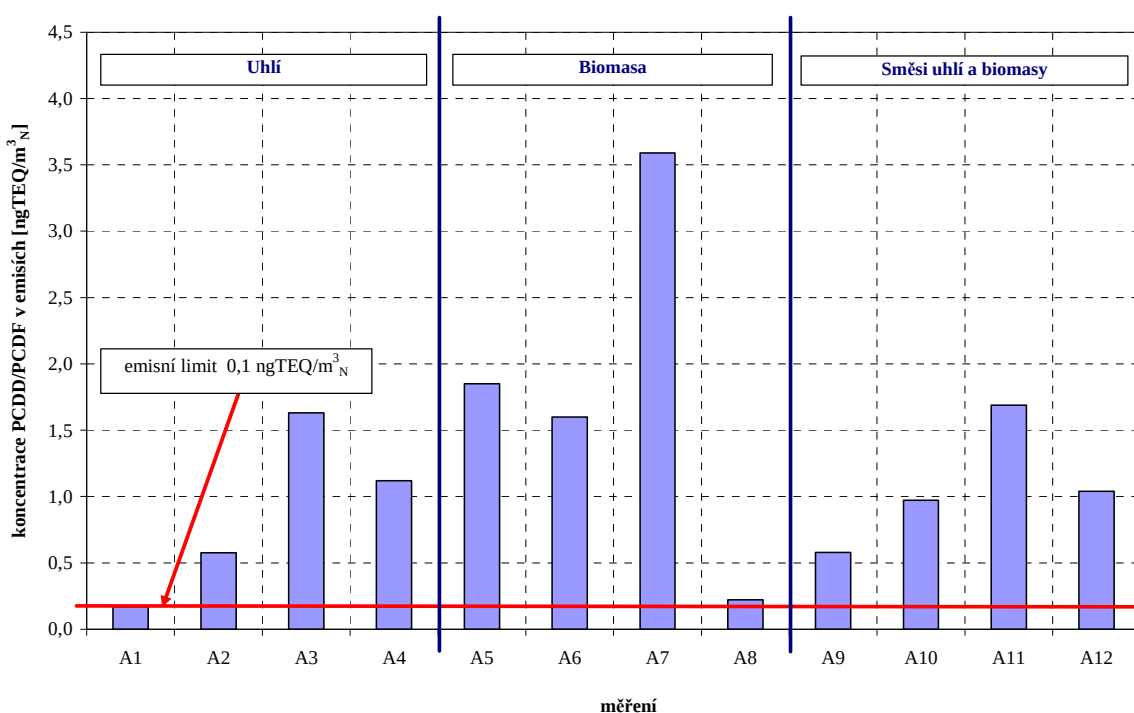


Obrázek 19.28 Koncentrace dioxinů a furanů [$\text{ngTEQ/m}^3_{\text{N}}$] při spalování uhlí, biomasy a jejich směsí

kde:

- A1 – (I-J-FEB) černé uhlí "Julian" (ořech 25-80 mm)
- A2 – (I-J-JUN) černé uhlí "Julian" (ořech 25-80 mm)
- A3 – (I-W-AUG) černé uhlí "Wujek" (ořech 25-80 mm)
- A4 – (CW II) černé uhlí "Wujek" (5-25 mm)
- A5 – (RSt) sláma z řepky (balíky 800x400x400 mm)
- A6 – (WhSt) pšeničná sláma (balíky 800x400x400 mm)
- A7 – (LPW) kusové borovicové dřevo (40-80 mm)
- A8 – (BSD) brikety z borovicových pilin (průměr 50 mm, délka 80 mm)
- A9 – (BSIC) brikety z kalů a uhlí "Julian" (67% uhlí, 13,8% kalů, 7,4% škrobu jako pojiva)
- A10 – (BCWS) brikety z pilin a uhlí "Wujek" (67% uhlí a 33% pilin bez pojiva)
- A11 – (CW II SD) směs pilin a uhlí "Wujek" (1:2)
- A12 – (CW II RSt) směs slámy z řepky a uhlí "Wujek" (1:2)

U všech spalovacích zkoušek (s výjimkou měření A5 – sláma z řepky) převládá výskyt furanů. Obrázek 19.6 zachycuje výsledné celkové hodnoty koncentrací PCDD/PCDF v emisích [ngTEQ/m³_N], které byly porovnány s legislativně stanoveným emisním limitem 0,1 ngTEQ/m³_N.



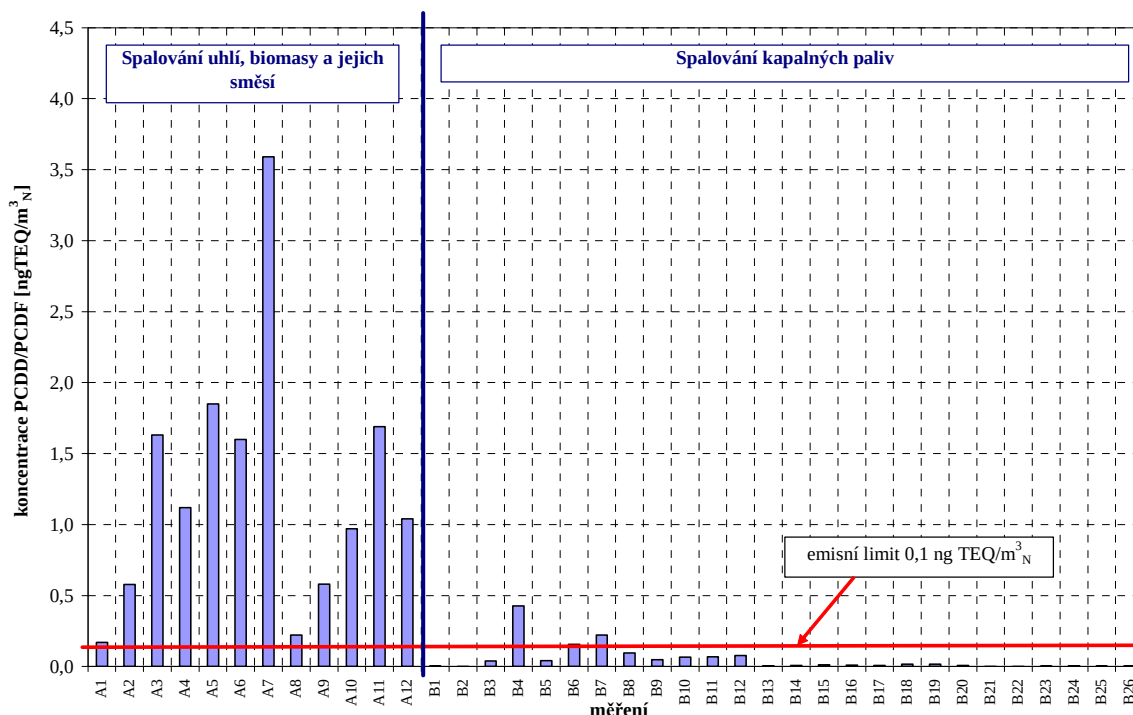
Obrázek 19.29 Srovnání koncentrace PCDD+PCDF [ngTEQ/m³_N] v emisích s emisním limitem při spalování uhlí, biomasy a jejich směsí v kotlích malých výkonů

Emisní limit 0,1 ngTEQ/m³_N pro dioxiny a furany stanovený legislativou byl překročen u všech sledovaných experimentů.

Z pohledu nižší produkce vychází z tohoto experimentu lépe fosilní palivo, nízké koncentrace se však podařilo dosáhnout i při spalování briket z borovicového dřeva. Dále je velice zajímavé, že naopak nejvyšší koncentrace bylo dosaženo při spalování také borovice, ale tentokrát ve formě kusového dřeva.

Z výsledků experimentů [11] na kotlích spalujících kapalná paliva (Tabulka 19.20) je zřejmé, že při spalování vzniká více emisí furanů než dioxinů. Výsledné hodnoty koncentrací PCDD/PCDF [ngTEQ/m³_N] v emisích byly porovnány s legislativně stanoveným emisním limitem – 0,1 ngTEQ/m³_N a zároveň s hodnotami pro tuhá paliva (viz. Obrázek 19.7). Situace je mnohem

příznivější než u tuhých paliv, limit byl překročen pouze ve třech případech. Emise PCDD/PCDF jsou při spalování mnohem nižší než při spalování biomasy i uhlí. Spalování tuhých paliv v malých zdrojích (uhlí a biomasy) je tak významnějším zdrojem kontaminace PCDD/PCDF.



Obrázek 19.30 Srovnání koncentrace PCDD/PCDF [ngTEQ/m³] při spalování tuhých a kapalných paliv na malých zdrojích

Tabulka 19.20 Seznam jednotlivých experimentu s kapalnými palivy s popisem jednotlivých paliv

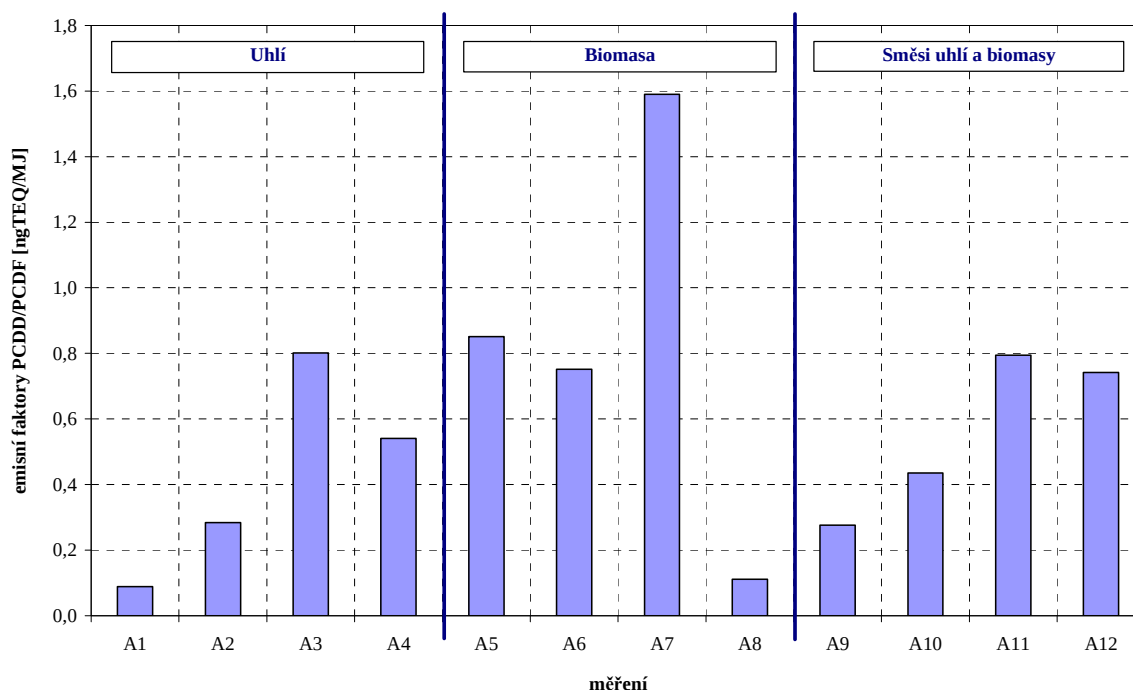
Měření	Typ kotle	Charakteristika paliva
B1	AT500	vyjetý převodový a motorový olej používaný v těžké technice
B2	AT500	vyjetý převodový a motorový olej používaný v těžké technice
B5	AT500	lehký topný olej s obsahem parafinu
B6	AT500	regenerovaný olej z čištění cisteren s vysokým podílem granulárního znečištění
B7	AT500	vyjetý převodový a motorový olej používaný v těžké technice
B21	AT400	běžně používaná nafta
B22	AT400	lehký topný olej
B3	kotel U22	vyjetý převodový a motorový olej používaný v osobních automobilech
B4	kotel U22	běžně používaná nafta
B8	kotel U22 V	běžně používaná nafta
B9	kotel U22 V	běžně používaná nafta
B10	kotel U22	vyjetý převodový a motorový olej používaný v osobních automobilech a dodávkách

Měření	Typ kotle	Charakteristika paliva
B11	kotel U22 V	vyjetý převodový a motorový olej používaný v osobních automobilech a dodávkách
B12	kotel U22 V	vyjetý převodový a motorový olej používaný v osobních automobilech a dodávkách
B13	kotel U22	vyjetý převodový a motorový olej používaný v osobních automobilech a dodávkách
B14	kotel U22 V	vyjetý olej ze servisu
B15	kotel U22 V	vyjetý olej ze servisu
B16	kotel U22 V	vyjetý olej ze servisu
B17	kotel U22	vyjetý převodový a motorový olej používaný v osobních automobilech a dodávkách
B18	kotel U22 V	vyjetý převodový a motorový olej používaný v osobních automobilech a dodávkách
B19	kotel U22	vyjetý olej ze servisu
B20	kotel U22	běžně používaná nafta
B23	kotel U22 V	vyjetý olej ze servisu
B24	kotel U22 V	vyjetý olej ze servisu
B25	kotel U22 V	vyjetý olej ze servisu
B26	kotel U22 V	vyjetý olej ze servisu

Emisní faktory PCDD/PCDF

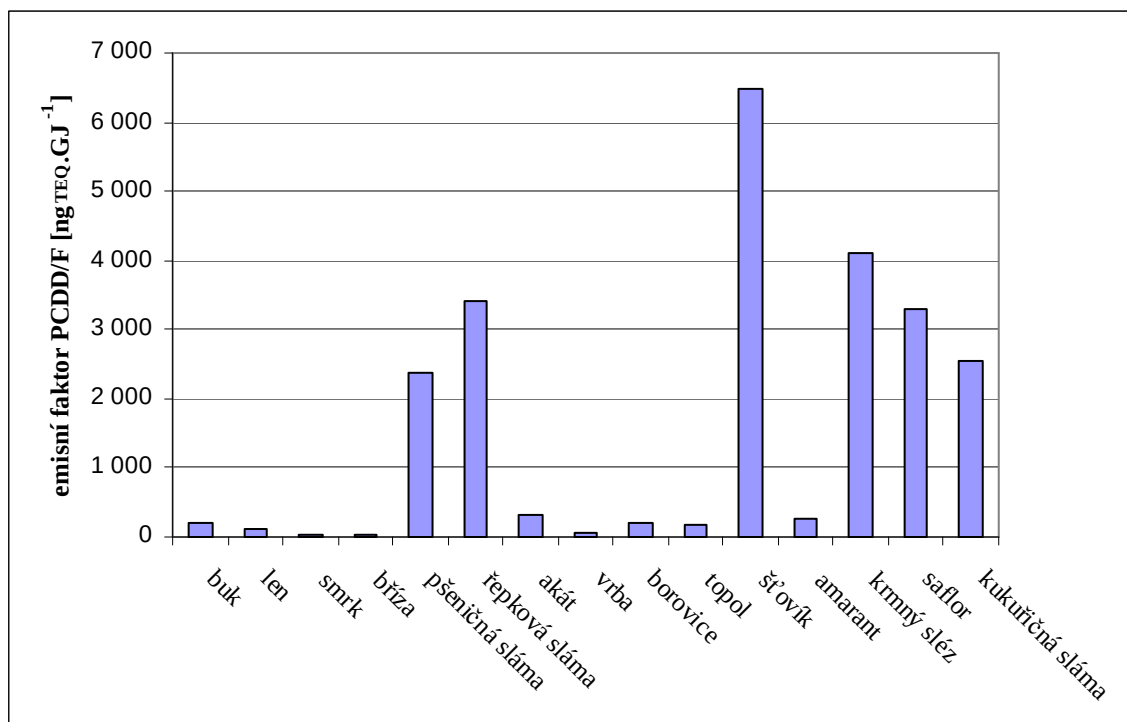
Srovnání emisních faktorů je neobjektivnějším hodnocením produkce škodlivin pro jednotlivá paliva, přestože může být ovlivněno režimem spalování nebo použitou technologií. TEQ je koeficient, jímž se násobí emisní faktory jednotlivých dioxinů a furanů a který zohledňuje jejich toxicitu, viz. kapitola 13.

I po přepočtu produkovaných emisí na energii v palivu vychází z experimentu lépe černé uhlí. Biomasa má cca 2krát vyšší emisní faktor, ale vyskytlo se i měření, které mělo naopak emisní faktor oproti uhlí přibližně třetinový. Srovnání s kapalnými palivy není možné, jelikož nebyly při experimentu emisní faktory na výhřevnost paliva stanovovány.



Obrázek 19.31 Emisní faktory PCDD/PCDF [ngTEQ/MJ] jako sumy při spalování uhlí, biomasy a jejich směsí

Předchozí graf je ale možné srovnat s grafem následujícím (Obrázek 19.9), který zachycuje emisní faktory PCDD/F při spalování různých druhů biomasy v krbových kamnech. Přestože jsou emisní faktory při spalování tuhých paliv v kotlích malého výkonu mnohem vyšší než u velkých zdrojů, emisní faktory PCDD/F pro biomasu spalovanou v krbových kamnech jsou v případech spalování bylin ještě vyšší. Velice nízké faktory jsou naopak u různých druhů dřev, pro které jsou také krbová kamna určena.



Obrázek 19.32 Emisní faktor PCDD/PCDF u zdrojů malého výkonu při spalování biomasy v krbových kamnech

Tabulka 19.21 Paliva použitá při spalování ve velkých a zvláště velkých zdrojích

Měření	Zařízení	Palivo	Jmenovitý výkon
C1	Z1	černé uhlí	55,3 MW
C2	Z2	černé uhlí	161 MW
C3	Z3	černé uhlí	58,1 MW
C4	Z4	hnědé uhlí	141 MW
C5	Z5/1	černé uhlí	125 t/h
	Z5/2		125 t/h
	Z5/3		100 t/h
C6	Z6	černé uhlí	72,1 MW
C7	Z7	černé uhlí	60 MW
C8	Z8	černé uhlí	57 MW
C9	Z9	koksárenský plyn	32 t/h
C10	Z10	zemní plyn	49,7 MW
C11	Z11	černé uhlí	49,7 MW
C12	Z12/1	černé uhlí	45 t/h
	Z12/2		58 MW
	Z12/3		58 MW
C13	Z13	dehet	75 t/h
C14	Z14	zemní plyn	75 t/h
C15	Z15	černé uhlí	62 MW
C16	Z16/1	směs zemního plynu a dřevní kůry	50 t/h
	Z16/2		70 t/h
C17	Z17	černé uhlí	100 t/h

← spalování kůry

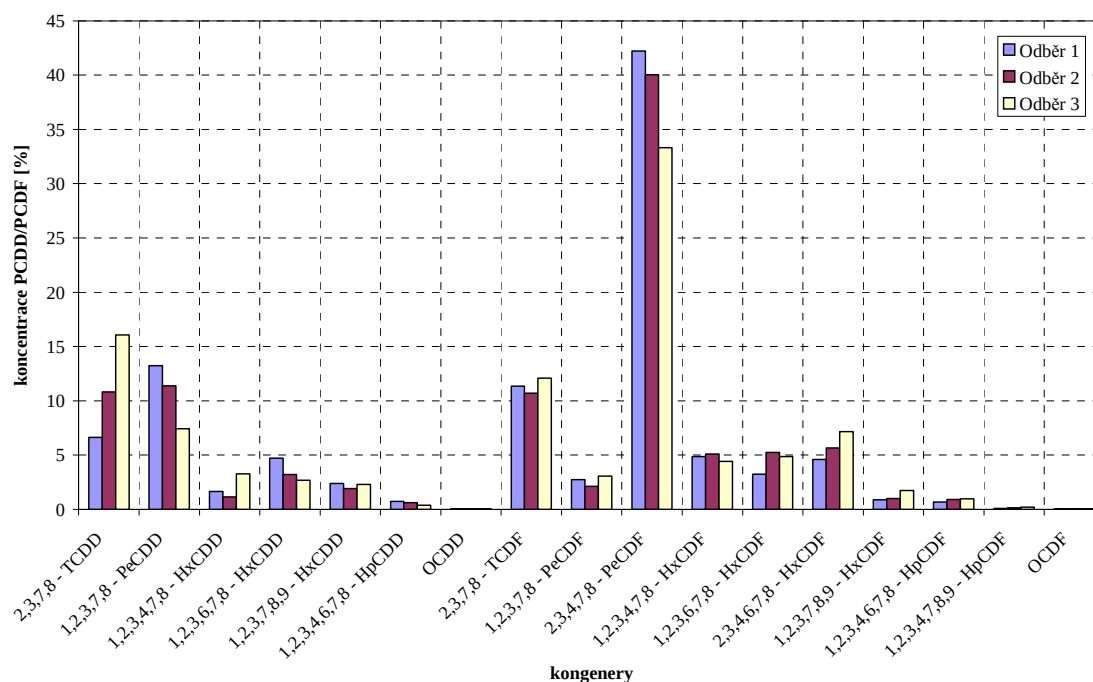
← spalování zemního plynu

19.3.3 Velké zdroje

Popis měřených zařízení

Vyhodnocovaná data byla shromážděna celkem z 22 měření, která byla provedena na sedmnácti zdrojích. Ve zdrojích byla spalována jak tuhá, tak kapalná a plynná paliva, černé i hnědé uhlí a biomasa. Popis jednotlivých měření s určením paliva a výkonu zařízení zachycuje Tabulka 19.21 na straně 105.

Toxické kongenery



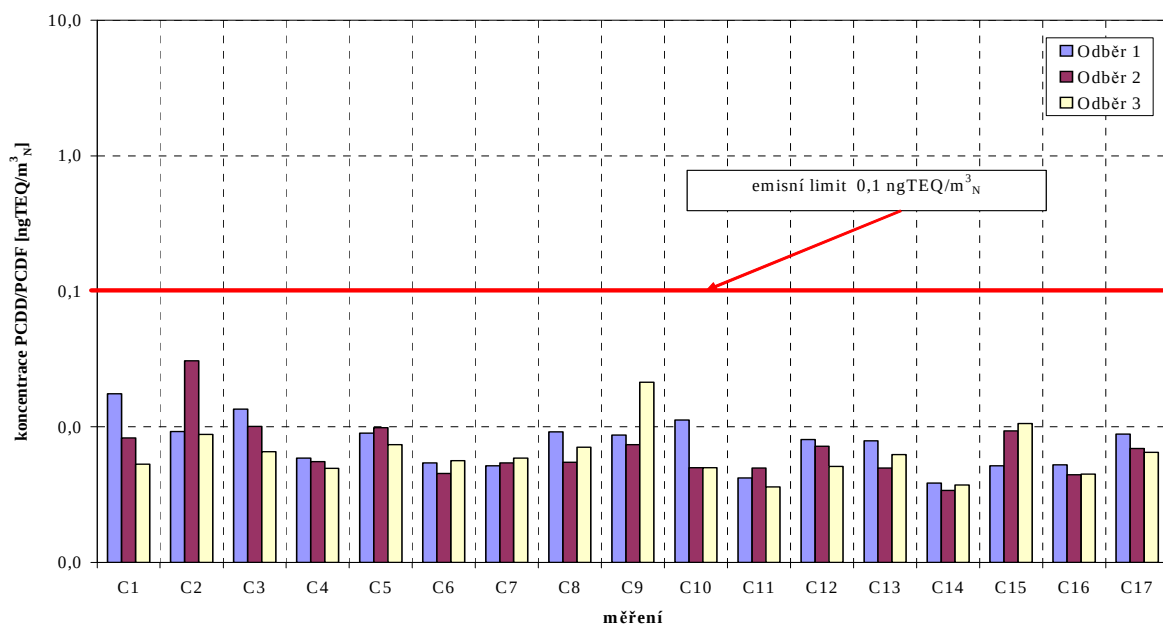
Obrázek 19.33 Kongenerový profil – měření C1

Vyhodnocením kong. profilů PCDD/PCDF při spalování tuhých paliv ve velkých a zvláště velkých zdrojích bylo zjištěno, že převládá 2,3,4,7,8-PeCDF, což odpovídá spalování uhlí v kotlích malého výkonu.

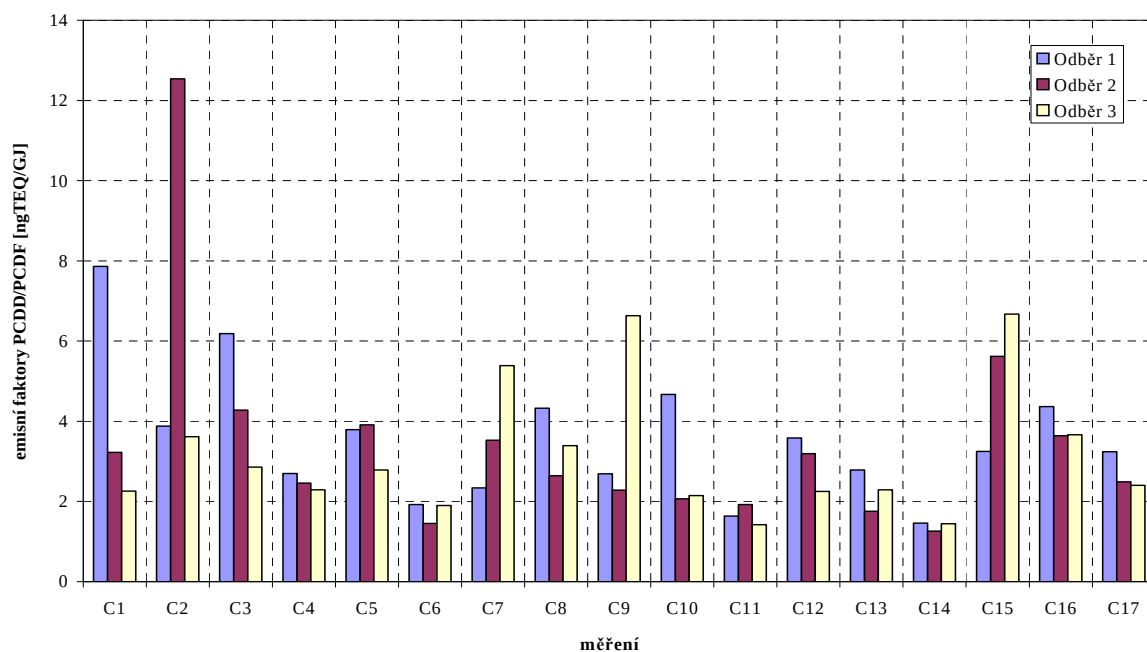
Koncentrace PCDD/PCDF ve spalinách

Výsledné koncentrace PCDD/PCDF byly porovnávány s legislativně stanoveným emisním limitem (viz. Obrázek 19.11).

Měření byla provedena na zdrojích vybavených zařízeními na čištění spalin a monitoringem vypouštěných emisí do ovzduší – ani u jednoho měření nedošlo k překročení emisního limitu pro PCDD/PCDF ($0,1 \text{ ngTEQ/m}^3_{\text{N}}$), nejvyšší naměřená koncentrace byla 11krát nižší než emisní limit.



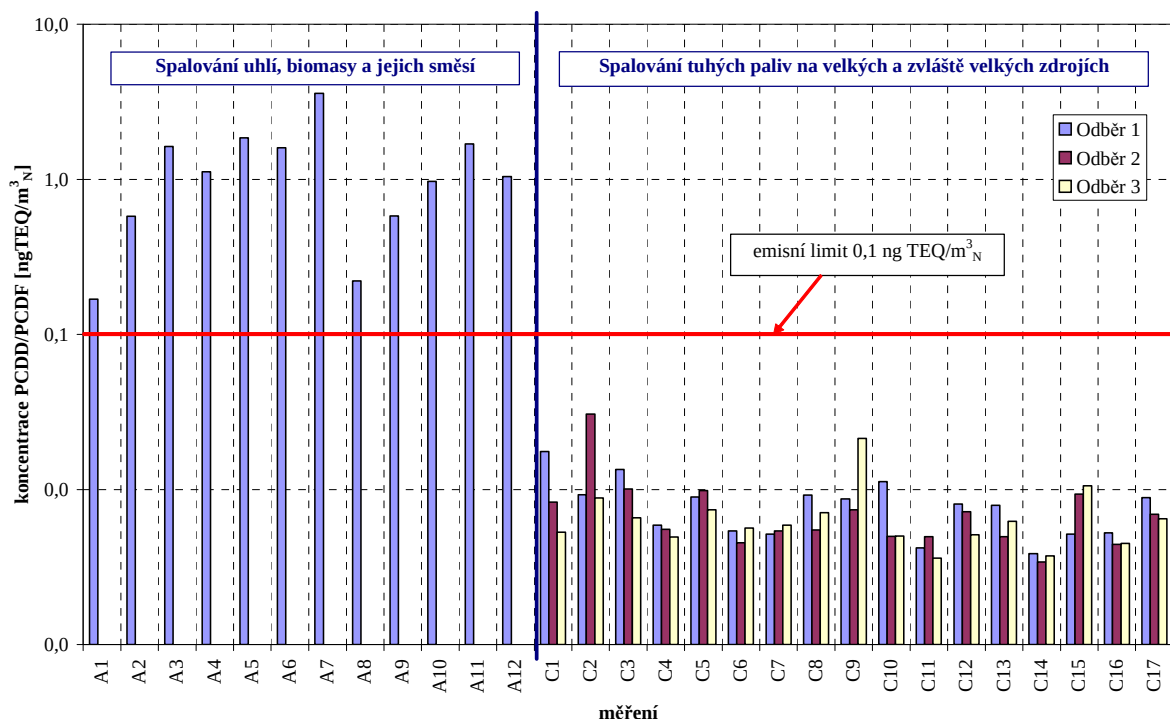
Obrázek 19.34 Koncentrace PCDD/PCDF [ngTEQ/m³] při spalování tuhých paliv na velkých a zvláště velkých zdrojích



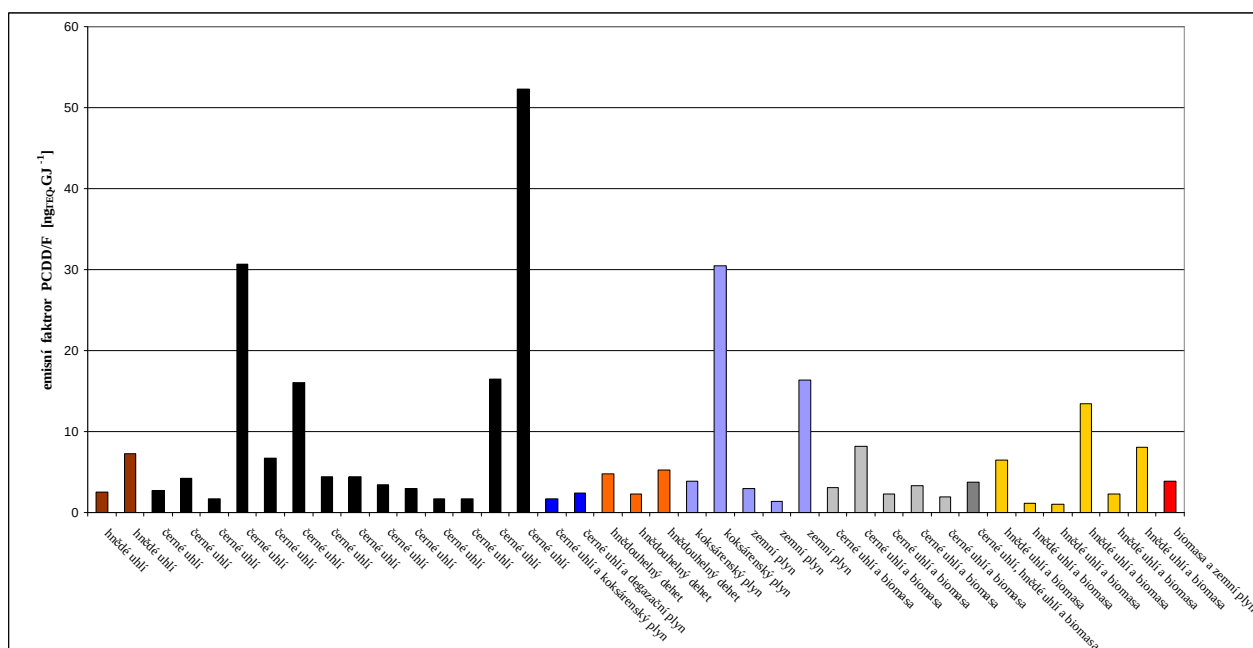
Obrázek 19.35 Emisní faktory PCDD/PCDF [ngTEQ/GJ]

Emisní faktory PCDD/PCDF

Jak je vidět z grafu (Obrázek 19.12) mezi palivy nejsou příliš velké rozdíly. Při srovnání s emisními faktory u malých kotlů jsou emisní faktory u velkých zdrojů téměř o tři řády nižší. Podobně vypadá i srovnání koncentrací ve spalínách (Obrázek 19.13).



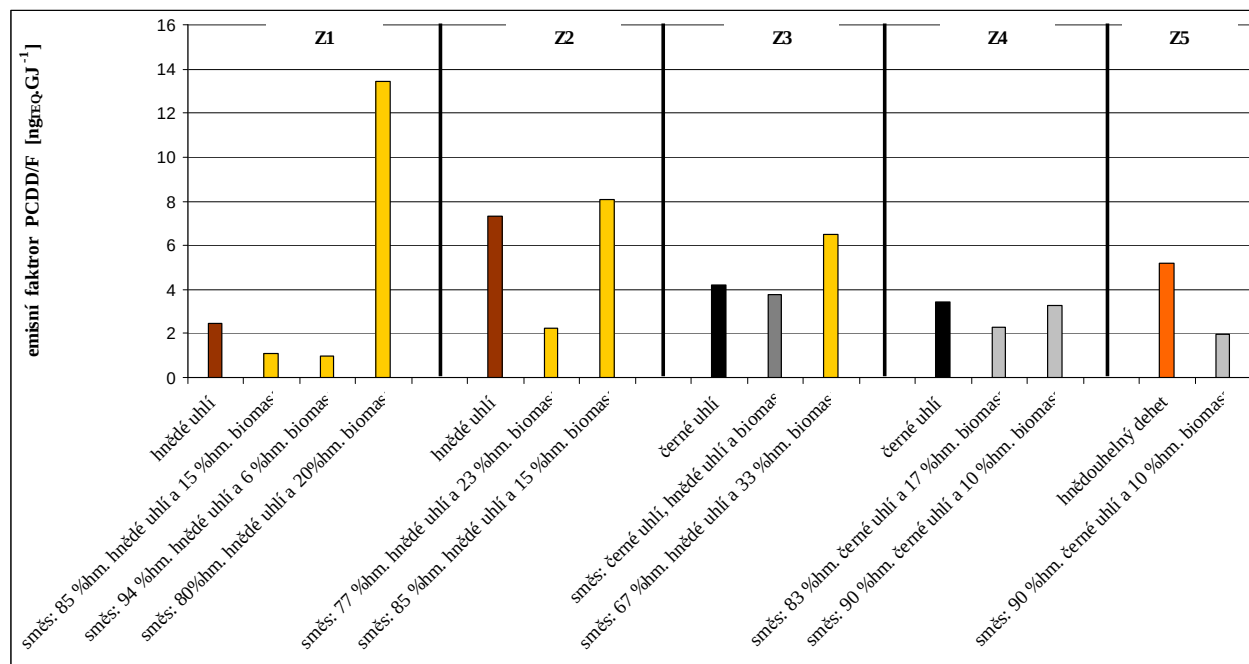
Obrázek 19.36 Koncentrace PCDD/PCDF [$\text{ngTEQ/m}^3_{\text{N}}$] při spalování tuhých paliv v malých a velkých a zvláště velkých zdrojích



Obrázek 19.37 Emisní faktory PCDD/PCDF [ngTEQ/GJ] velkých zdrojů při spalování různých paliv získané z komerčních měření

Obrázek 19.14 zachycuje emisní faktory PCDD/PCDF velkých zdrojů při spalování různých paliv získané z komerčních měření Výzkumného energetického centra Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava. Jednotlivá paliva jsou odlišena barevně. Jak je z grafu patrné, jednotlivá paliva vykazují velké rozkolísání emisní v rámci jednoho paliva, z čehož plyne, že produkce PCDD/F je velice závislá na provozních podmínkách, což dokládá Obrázek 19.15. Při srovnání čistých fosilních paliv se směsmi fosilních paliv a biomasy lze říci, že jsou emisní

faktory na stejné úrovni, u některých paliv je dokonce emisní faktor mírně nižší než u spalování samotného fosilního paliva.



Obrázek 19.38 Emisní faktory PCDD/PCDF [ngTEQ/GJ] velkých zdrojů při spalování různých paliv získané z komerčních měření rozdělené podle zdrojů

19.4 Emise polyaromatických uhlovodíků a polychlorovaných bifenyly

Tabulka 19.22 Přehled PCB a PAU analyzovaných v emisích

PCB - velké zdroje	PCB - kapalná paliva	PAU
PCB81	TriCB	Fluoranten
PCB77	TetraCB	Pyren
PCB126	PentaCB	Benzo(a)antracen
PCB169	HexaCB	Chrysen
PCB123	HeptaCB	Benzo(b)fluoranten
PCB118	OktaCB	Benzo(k)fluoranten
PCB114	NonaCB	Benzo(a)pyren
PCB105	DekaCB	Benzo(g,h,i)perylene
PCB167		Indeno(1,2,3-cd)pyren
PCB156		Dibenzo(ah)antracen
PCB180		
PCB170		

Srovnání emisí polychlorovaných bifenyly (PCB) a polyaromatických uhlovodíků (PAU) při spalování tuhých fosilních paliv (černé a hnědé uhlí), kapalných fosilních paliv (nafty, oleje) a biomasy (dřevních pelet) či směsí biomasy a uhlí ve stacionárních spalovacích zařízeních různých výkonů je provedeno na základě dat uvedených v literatuře [13]. V této kapitole bude proveden rozbor experimentu a dosažených výsledků.

Při experimentu byla použita stejná spalovací zařízení, která byla použita při experimentech pro určení emisí těžkých kovů a polychlorovaných dibenzo-p-dioxinů/dibenzofuranů, viz. kapitoly 19.2 a 19.3.

Tabulka 19.22 představuje seznam jednotlivých analyzovaných polychlorovaných bifenyly u malých a velkých zdrojů a jednotlivých polyaromatických uhlovodíků.

19.4.2 Malé zdroje

Tuhá paliva

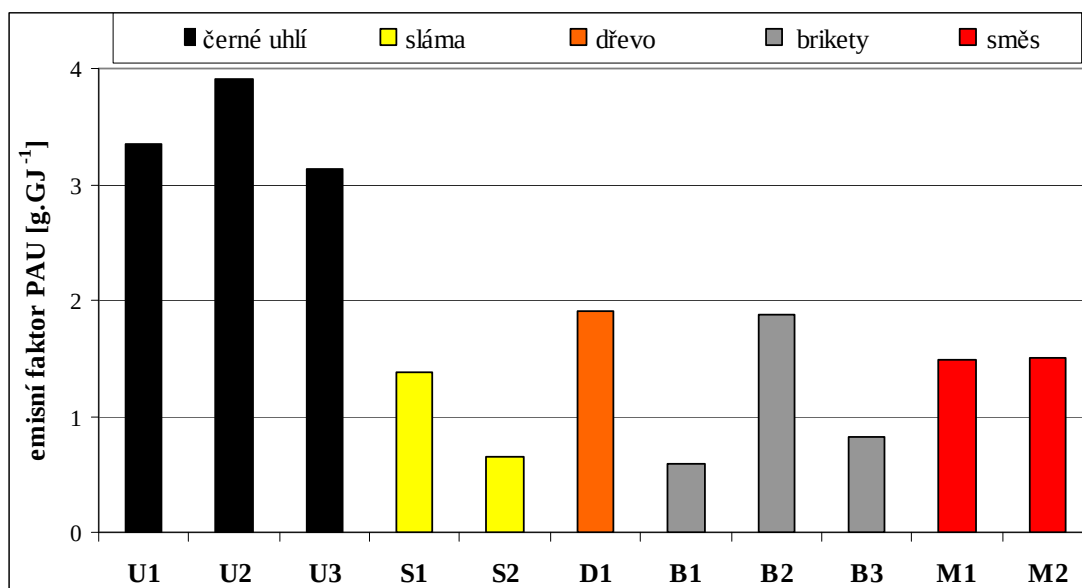
Jak je vidět na grafu (Obrázek 19.16) jsou emisní faktory PAU u uhlí asi trojnásobné oproti průměrným emisním faktorům pro biomasu. Výrazně nižší jsou také emisní faktory pro směsi biomasy a uhlí. Jak vyplývá z tohoto experimentu, jsou emise při spalování biomasy výrazně nižší než při spalování uhlí.

Tabulka 19.23 Označení experimentu, použité palivo a spalovací zařízení

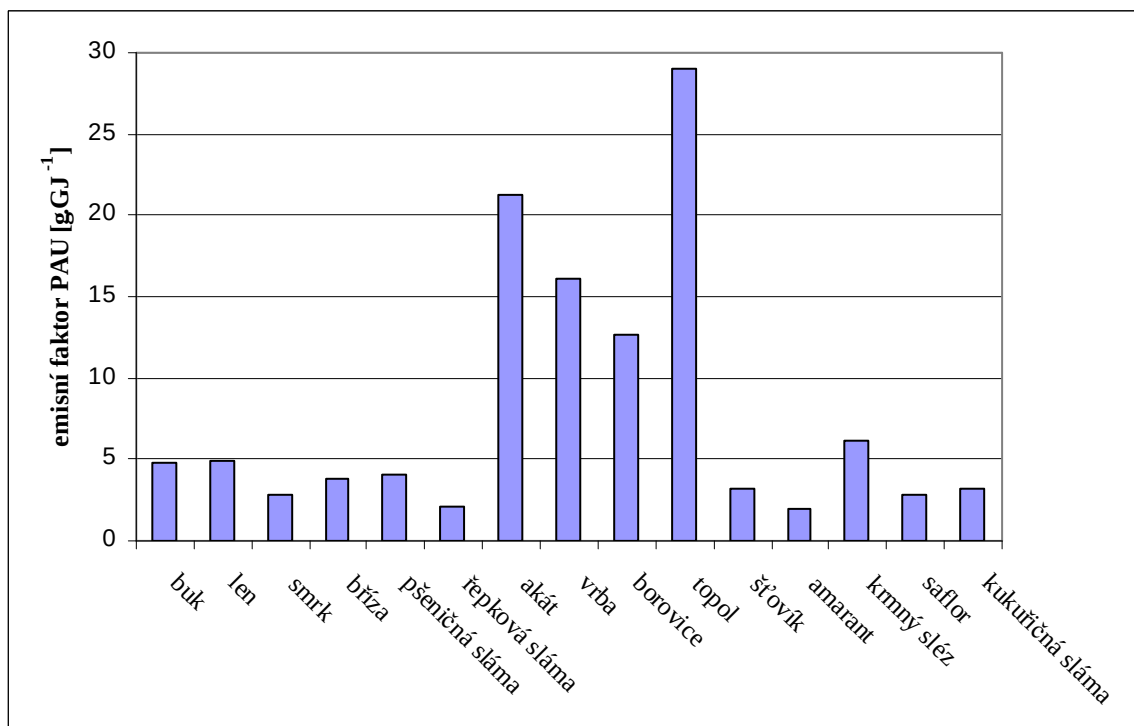
označení paliva	charakteristika paliva	spalovací zařízení
U1	černé uhlí z polského dolu „Julian“ (velikost 25 až 80 mm)	roštový kotel ECO C-30, 30 kW _t
U2	černé uhlí z polského dolu „Wujek“ (velikost 25 až 80 mm)	
U3	černé uhlí z polského dolu „Wujek“ (velikost 5 až 25 mm)	
S1	řepková sláma (balíky o velikosti 800x400x400 mm)	kotel RM 10, 65 kW _t
S2	obilná sláma (balíky o velikosti 800x400x400 mm)	
D1	kusové borovicové dřevo (velikost 40 až 80 mm)	roštový kotel ECO C-30, 30 kW _t
B1	brikety z borovicových pilin bez pojiva (velikost 50x80 mm)	
B2	brikety z kalu z ČOV a uhlí z dolu „Julian“ (13,8%hm. kalu, 67%hm. uhlí o velikosti pod 3 mm a 7,4%hm. škrobu jako pojiva)	
B3	brikety z borovicových pilin a uhlí z dolu „Wujek“ bez pojiva	
M1	směs borovicových pilin a uhlí z dolu „Wujek“ (poměr 1 : 2)	
M2	směs řepkové slámy a uhlí z dolu „Wujek“ (poměr 1 : 2)	

Výrazný rozdíl je ale, pokud srovnáme emisní faktory pro spalování biomasy v kotlích malého výkonu a emisní faktory pro biomasu spalovanou v krbových kamnech, viz. Obrázek 19.17. Několikrát vyšší emisní faktory jsou dosahovány při spalování v krbových kamnech. Například pro borovici je poměr cca 6,5. Experiment se spalováním biomasy v krbových kamnech je popsán v kapitole 19.1.4, ve které jsou hodnoceny plynné emise.

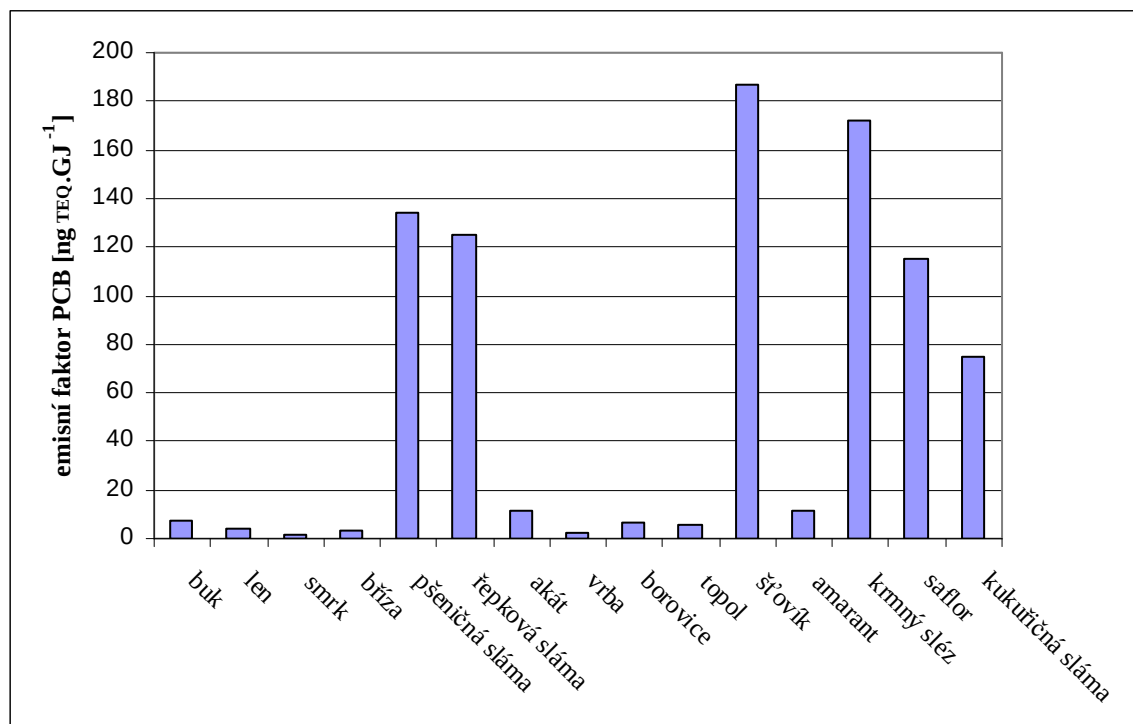
Emisní faktory PAU pro jednotlivá biopaliva se podstatně liší, vysoké hodnoty produkovaných PAU však nekorespondují s emisemi polychlorovaných bifenyly (Obrázek 19.18). U těchto látek byla zaznamenána výraznější produkce při spalování bylin než při spalování dřevin. Poměr mezi emisními faktory bylin a dřevin činí cca 10. Emise PCB při spalování tuhých paliv v kotlích malého výkonu nebyly během experimentu stanoveny, proto je nelze srovnat s emisemi z krbových kamen ani s emisemi z ostatních zdrojů.



Obrázek 19.39 Emisní faktor PAU u zdrojů malého výkonu při spalování různých paliv



Obrázek 19.40 Emisní faktor PAU u zdrojů malého výkonu při spalování biomasy v krbových kamnech



Obrázek 19.41 Emisní faktor PCB u zdrojů malého výkonu při spalování biomasy v krbových kamnech

Kapalná paliva

Hodnoty produkovaných emisí vycházejí z experimentu popsaného v [11], který se zabývá emisemi PCDD/PCDF, ale emise PAU a PCB byly při něm změřeny také. Seznam jednotlivých měření s popisem typu kotle a použitého paliva zachycuje Tabulka 19.24.

Tabulka 19.24 Seznam jednotlivých experimentu s kapalnými palivy s popisem jednotlivých paliv

Měření	Typ kotle	Charakteristika paliva
B1	AT500	vyjetý převodový a motorový olej používaný v těžké technice
B2	AT500	vyjetý převodový a motorový olej používaný v těžké technice
B5	AT500	lehký topný olej s obsahem parafinu
B6	AT500	regenerovaný olej z čištění cisteren s vysokým podílem granulárního znečištění
B7	AT500	vyjetý převodový a motorový olej používaný v těžké technice
B21	AT400	běžně používaná nafta
B22	AT400	lehký topný olej
B3	kotel U22	vyjetý převodový a motorový olej používaný v osobních automobilech
B4	kotel U22	běžně používaná nafta
B8	kotel U22 V	běžně používaná nafta
B9	kotel U22 V	běžně používaná nafta
B10	kotel U22	vyjetý převodový a motorový olej používaný v osobních automobilech a dodávkách

Měření	Typ kotle	Charakteristika paliva
B11	kotel U22 V	vyjetý převodový a motorový olej používaný v osobních automobilech a dodávkách
B12	kotel U22 V	vyjetý převodový a motorový olej používaný v osobních automobilech a dodávkách
B13	kotel U22	vyjetý převodový a motorový olej používaný v osobních automobilech a dodávkách
B14	kotel U22 V	vyjetý olej ze servisu
B15	kotel U22 V	vyjetý olej ze servisu
B16	kotel U22 V	vyjetý olej ze servisu
B17	kotel U22	vyjetý převodový a motorový olej používaný v osobních automobilech a dodávkách
B18	kotel U22 V	vyjetý převodový a motorový olej používaný v osobních automobilech a dodávkách
B19	kotel U22	vyjetý olej ze servisu
B20	kotel U22	běžně používaná nafta
B23	kotel U22 V	vyjetý olej ze servisu
B24	kotel U22 V	vyjetý olej ze servisu
B25	kotel U22 V	vyjetý olej ze servisu
B26	kotel U22 V	vyjetý olej ze servisu

Tabulka 19.25 uvádí koncentrace PCB [$\text{ng}/\text{m}^3_{\text{N}}$] a PAU [$\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$] v emisích vyjádřené jako sumy všech PCB při spalování kapalných paliv v pánvovém kotli AT400 a AT500.

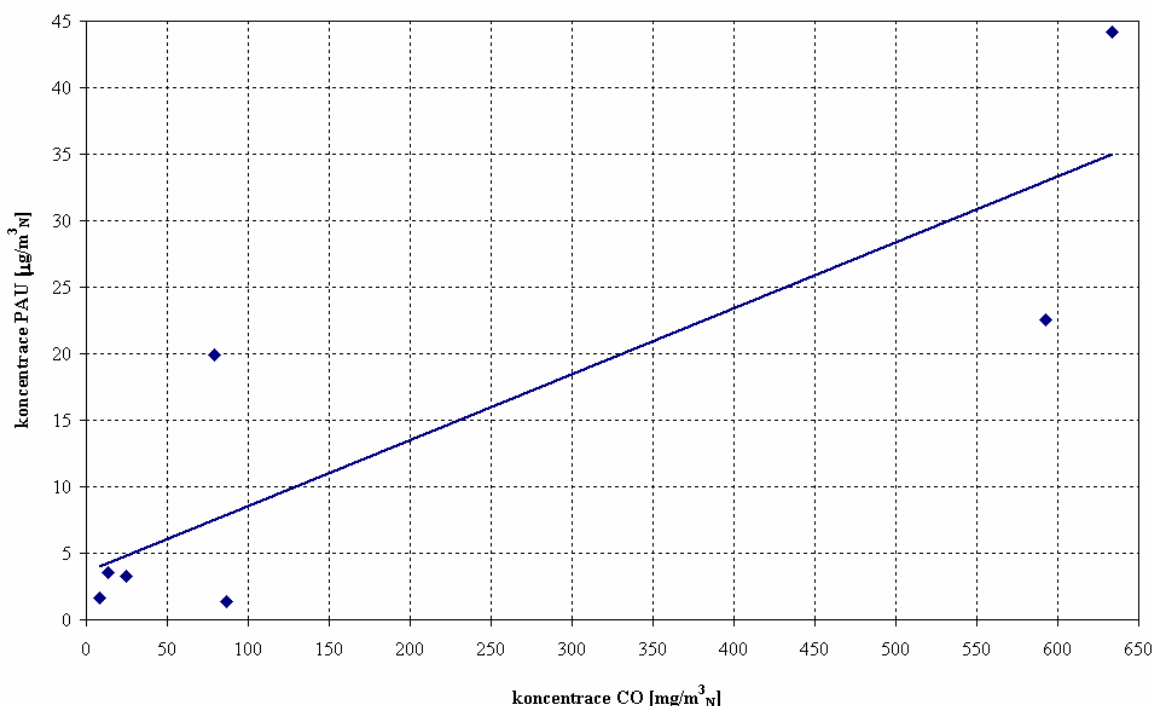
Tabulka 19.25 Emise PCB [$\text{ng}/\text{m}^3_{\text{N}}$] a PAU [$\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$] jako sumy při spalování kapalných paliv v kotli AT400 a AT500

Měření	Suma PAU	Suma PCB
	$\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$	$\text{ng}/\text{m}^3_{\text{N}}$
B1	3,3	79
B2	3,6	189
B5	23	410
B6	20	252
B7	44	712
B21	1,7	546
B22	1,4	674

Z výsledků měření emisí PAU je patrné, že emise PAU jsou ze spalování v pánvovém kotli AT400 a AT500 celkově nízké, hladiny koncentrací polycyklických aromatických uhlovodíků v emisích dosahují maximální hodnoty $0,044 \text{ mg}/\text{m}^3_{\text{N}}$, což je méně než čtvrtina limitu uváděného pro tyto emise ($0,2 \text{ mg}/\text{m}^3_{\text{N}}$).

Velké rozdíly v produkci PCB nekorrespondují s obsahem chloru v palivu, což vede k závěru, že obsah chloru v palivu není hlavním určujícím prvkem tvorby PCB.

Spalovací zkoušky vykazují závislost koncentrace PAU v emisích na koncentraci CO v emisích [$\text{mg}/\text{m}^3_{\text{N}}$] – viz. Obrázek 19.19.



Obrázek 19.42 Závislost koncentrace PAU [$\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$] v emisích na koncentraci CO [$\text{mg}/\text{m}^3_{\text{N}}$] v emisích při spalování kapalných paliv v pánvovém kotli AT400 a AT500

V následující tabulce (Tabulka 19.26) jsou uvedeny koncentrace PCB a PAU v emisích vyjádřené jako sumy při spalování kapalných paliv v hořákovém kotli U22.

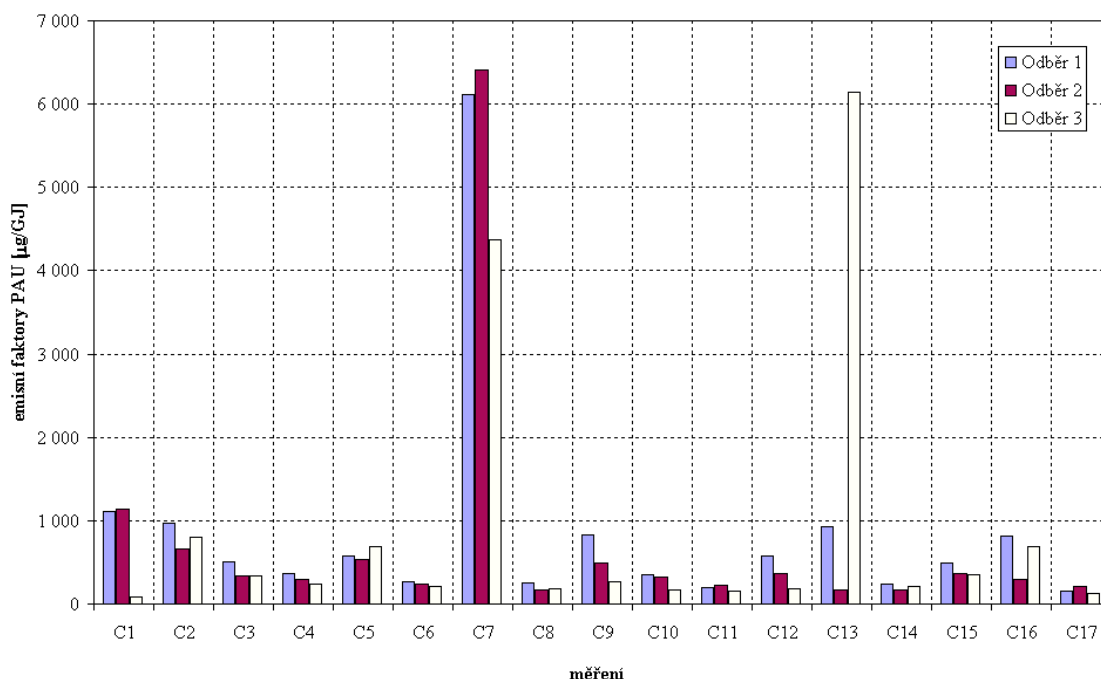
Hodnoty emisí PAU a PCB při spalování v hořákovém kotli odpovídají emisím produkovaným z pánvových kotlů.

Tabulka 19.26 Emise PCB [$\text{ng}/\text{m}^3_{\text{N}}$] a PAU [$\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$] jako sumy při spalování kapalných paliv v kotli U22

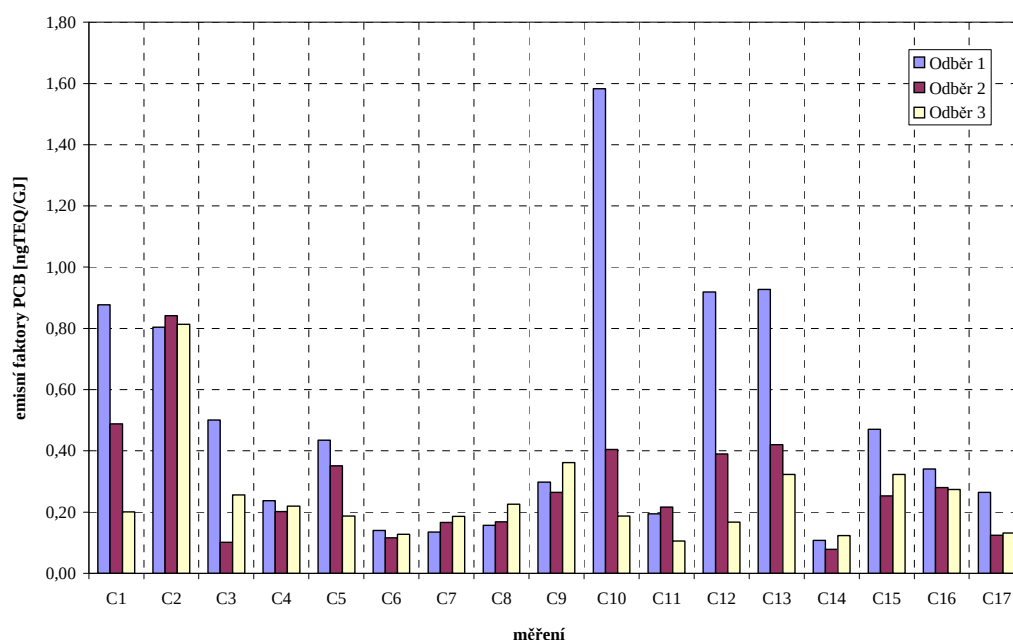
Měření	Suma PAU	Suma PCB	Měření	Suma PAU	Suma PCB
	$\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$	$\text{ng}/\text{m}^3_{\text{N}}$		$\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$	$\text{ng}/\text{m}^3_{\text{N}}$
B3	5,4	470	B16	7,3	60
B4	385	285	B17	25	718
B8	5,2	177	B18	8,8	136
B9	4,3	102	B19	6,3	216
B10	3,1	162	B20	4,3	126
B11	4,0	2 604	B23	8,2	90
B12	10	1 332	B24	4,1	80
B13	10	225	B25	3,3	68
B14	61	60	B26	2,3	60
B15	11	64			

19.4.3 Velké zdroje

Hodnoty produkovaných emisí vycházejí opět z experimentu popsaného v [11], který se zabývá emisemi PCDD/PCDF. Při experimentu bylo spalováno většinou černé uhlí, popřípadě plyn. Tabulka s výkony zařízení a použitými palivy (Tabulka 19.21) je uvedena na straně 105.



Obrázek 19.43 Emisní faktory PAU [$\mu\text{g}/\text{GJ}$] při spalování tuhých paliv ve velkých a zvláště velkých zdrojích



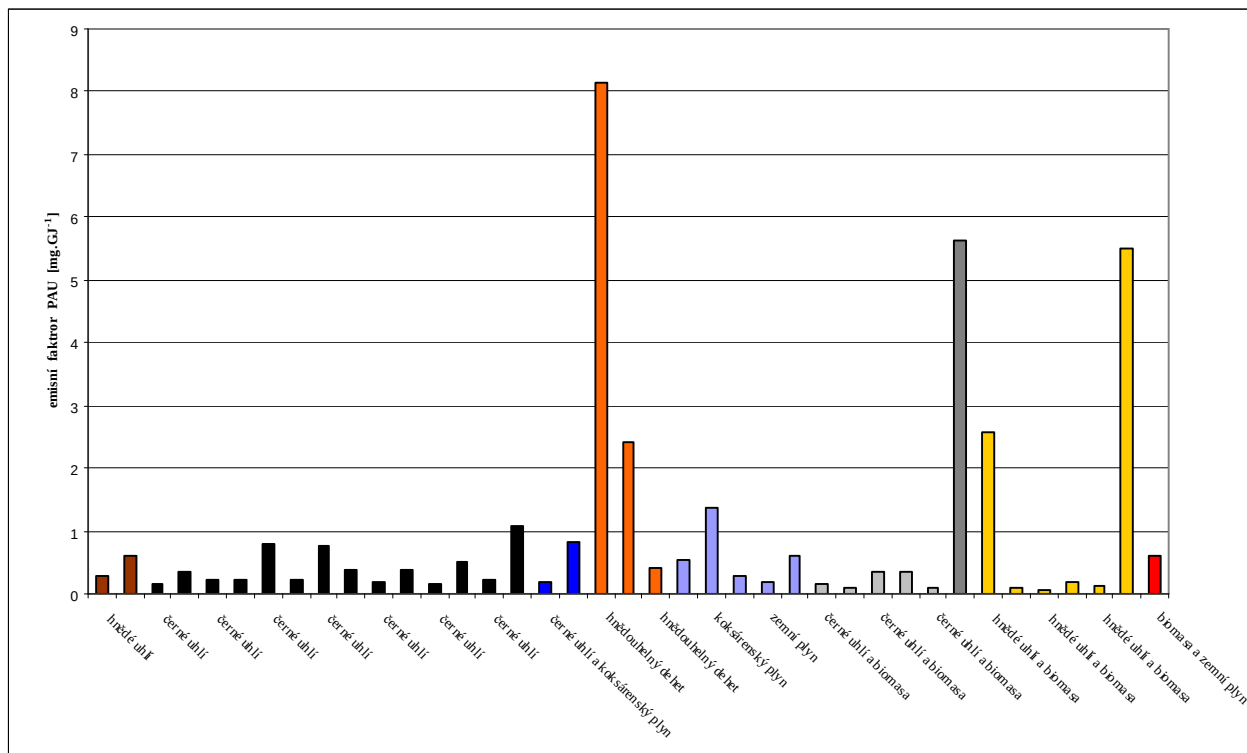
Obrázek 19.44 Emisní faktory PCB [ngTEQ/GJ] při spalování tuhých paliv ve velkých a zvláště velkých zdrojích

Jak ukazují předchozí grafy, jsou emisní faktory PAU cca 6000-krát nižší než u zdrojů malých výkonů. Dále je vidět, že emisní faktory velice kolísají i v rámci jednoho zdroje, respektive jednoho měření.

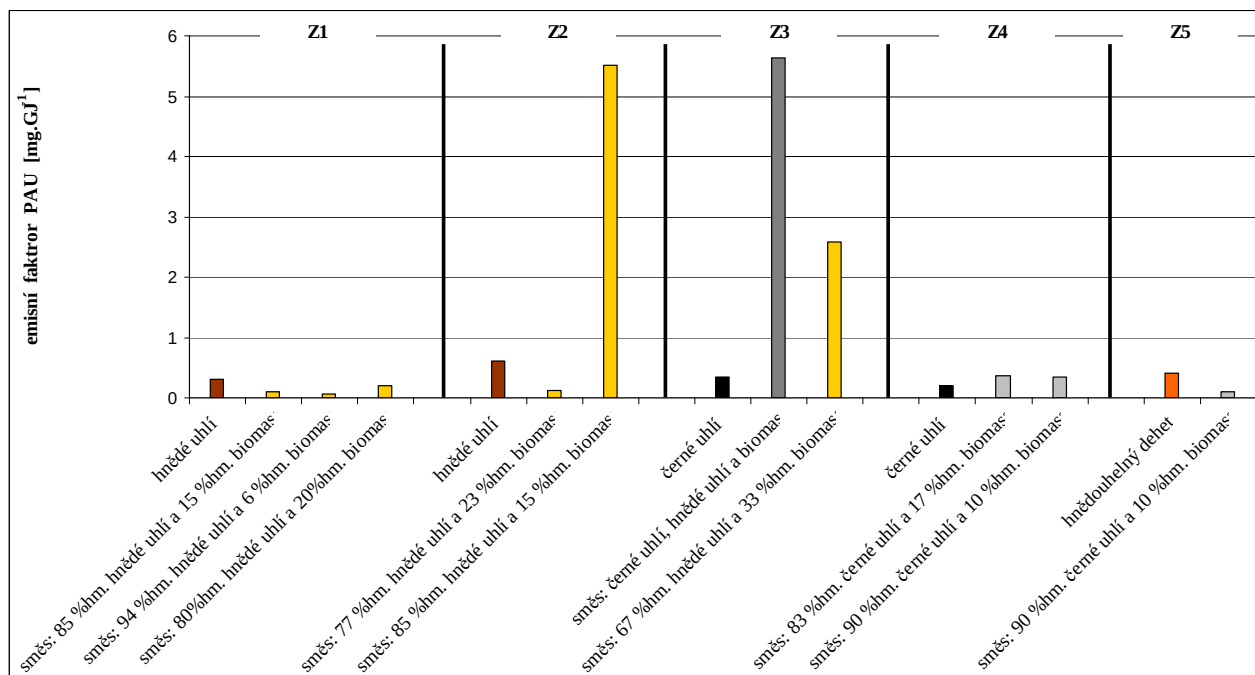
Předchozí závěry potvrzují i data shromážděná v rámci komerčních měření Výzkumného energetického centra Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava, viz. Obrázek 19.22. Jednotlivá paliva jsou odlišena barevně. Jak je z grafu patrné, u jednotlivých paliv můžeme dojít k velmi rozdílným emisním faktorům, z čehož plyne, že produkce PAU je velice závislá na provozních podmínkách.

Měření byla prováděna na některých zdrojích několikrát, a to při použití jiných paliv. U některých zdrojů došlo při použití paliva s příměsí biomasy k poklesu tvorby PAU, u některých byla úroveň tvorby polyaromatických uhlovodíků přibližně stejná, ale u některých zdrojů došlo k nárůstu produkce této škodliviny, viz. Obrázek 19.23.

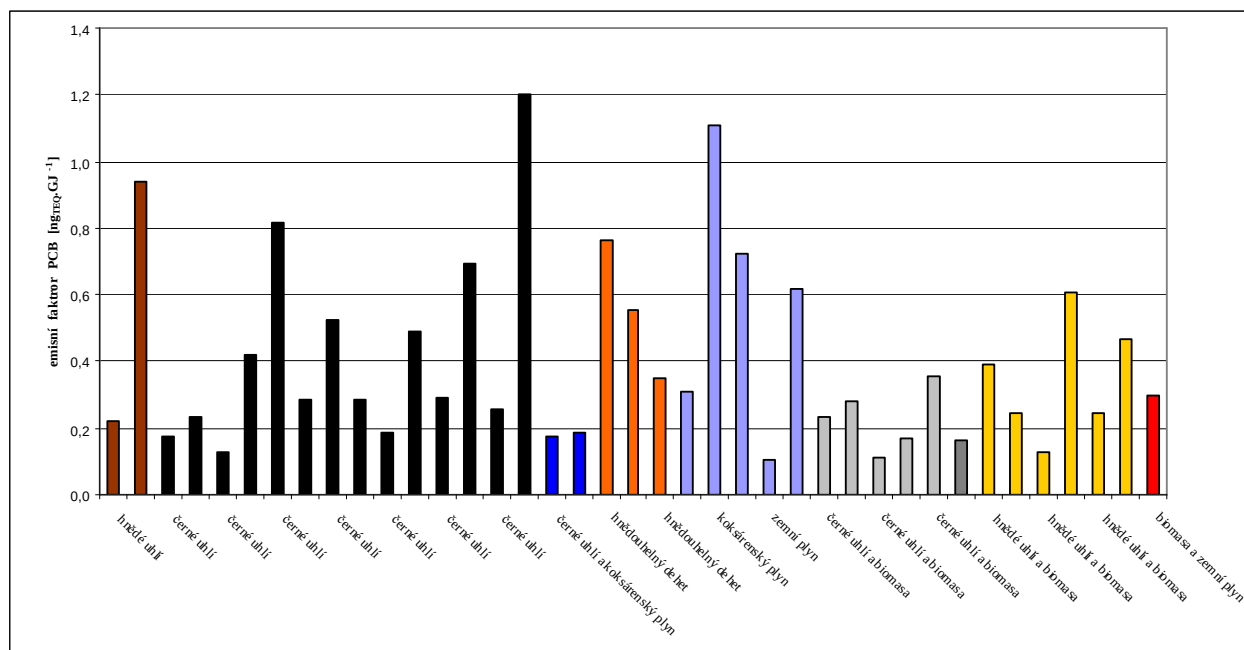
Podobná situace je také u emisních faktorů PCB. Rozkmit emisních faktorů pro jednotlivá paliva je také značný. Při spalování směsí fosilních paliv a biomasy došlo v některých případech opět ke snížení produkce škodlivin, u některých se situace příliš nezměnila. Opět se potvrzuje, že tvorba je velice závislá na provozních podmínkách.



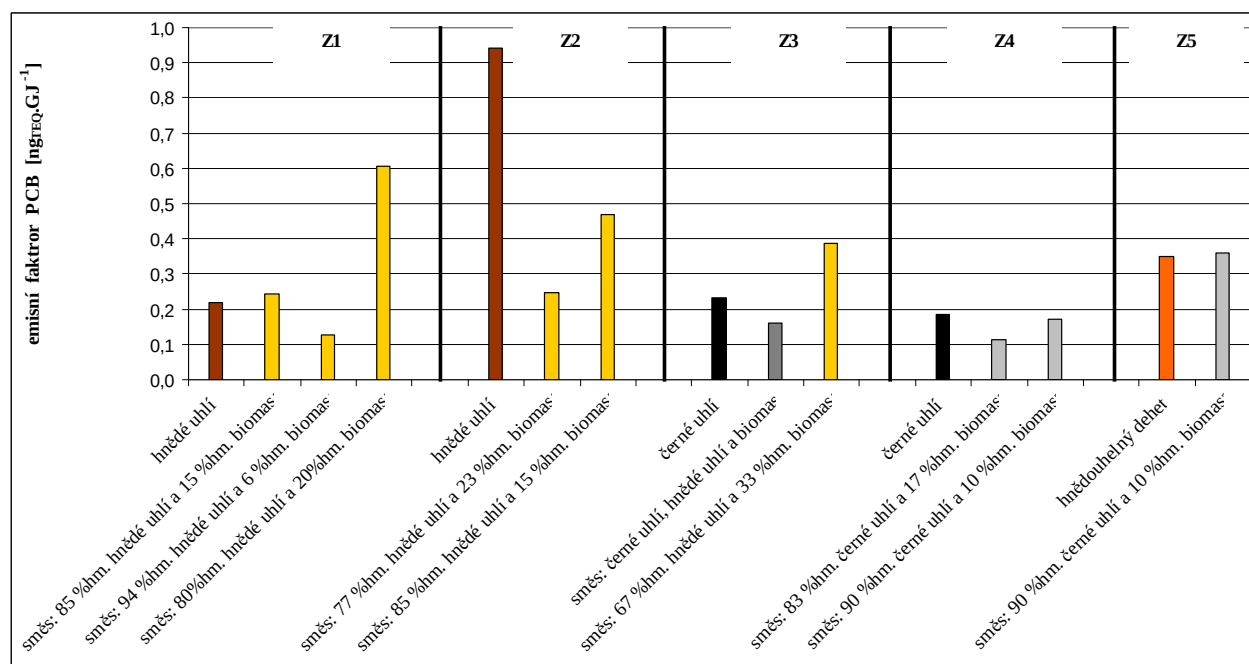
Obrázek 19.45 Emisní faktor PAU u velkých zdrojů při spalování různých paliv získané z komerčních měření



Obrázek 19.46 Emisní faktor PAU u velkých zdrojů při spalování různých paliv získané z komerčních měření rozdělené podle jednotlivých zdrojů



Obrázek 19.47 Emisní faktor PCB u velkých zdrojů při spalování různých paliv získané z komerčních měření



Obrázek 19.48 Emisní faktor PCB u velkých zdrojů při spalování různých paliv získané z komerčních měření rozdělené podle jednotlivých zdrojů

20. Minimalizace vlivu využívání biomasy na životní prostředí

Přestože jsou emisní faktory řady škodlivin při spalování biomasy nižší než při spalování fosilních paliv, spalováním v nevhodných topeništích nebo nevhodným způsobem mohou být emise škodlivin mnohem vyšší než uvádí experimenty, literatura či výrobce.

Podmínky vzniku škodlivin a jejich možná eliminace řízením spalovacího procesu (primární opatření) jsou u některých škodlivin známy, u některých škodlivin se o těchto věcech vedou diskuze.

Mezi škodliviny, jejichž vznik se nedá vůbec nebo jen v omezené míře ovlivnit vedením spalovacího procesu patří mj. SO_2 , tuhé částice, Cl, F a toxické kovy. Jejich množství je dáno složením paliva.

Mezi škodliviny, jejichž množství lze zcela nebo výrazně omezit vedením spalovacího procesu patří hlavně CO, uhlovodíky a dále NO_x .

Mezi látky, jejichž vznik není ještě přesně prozkoumán patří PCDD/PCDF a PCB.

Následující odstavce se věnují popisu minimalizace vzniku jednotlivých škodlivých látek při spalování biomasy

20.1 Oxid siřičitý

Biomasa obsahuje malé množství síry, proto emise oxidu siřičitého nedosahují vyšší úrovně a není nutné je snižovat sekundárními opatřeními (odsíření).

20.2 Tuhé znečišťující látky, těžké kovy

Emise tuhých znečišťujících látek je dána množstvím a složením popelovin a strukturou biomasy. Úroveň emisí se pohybuje v širokých mezích a je srovnatelná s fosilními palivy. Jelikož je popelovina biomasy tvořena z větší části jemnou frakcí, je u větších zařízení vhodné použít odlučovače nebo filtry.

20.3 Oxid uhelnatý a uhlovodíky

Díky velkému podílu prchavé hořlaviny může při spalování biomasy v zařízeních určených pro fosilní paliva s malým podílem prchavé hořlaviny vznikat velké množství CO. Ke snížení emisí CO je důležité spalovat biomasu v zařízeních určených pro tato paliva. Tato zařízení jsou charakteristická prostornou spalovací komorou, která bývá často vyložena keramikou. Tato konstrukce zaručuje dostatečnou teplotu spalin po dlouhý čas, a tím mohou hořlavé složky dohořet. Pro hoření je samozřejmý přívod vzduchu, který musí být u biomasy přiváděn postupně po výšce plamene, a to až ve třech úrovních.

Tvorba uhlovodíků je spjata s tvorbou oxidu uhelnatého a pro jejich minimalizaci platí stejná opatření.

20.4 Oxidy dusíku

Tvorba oxidů dusíku souvisí u biomasy především s dusíkatými sloučeninami v palivu. Jejich eliminace je u zařízení malého výkonu poměrně komplikovaná. U zařízení velkého výkonu je jejich eliminace možná podstechiometrickým spalováním a přívodem vzduchu v několika úrovních. Pro eliminaci termických NO_x je důležité zamezit vzniku oblastí s vysokou teplotou a velkému přebytku vzduchu v oblasti ohniště.

21. Stav produkce emisí v Moravskoslezském a Zlínském kraji

Moravskoslezský region je charakteristický velkým počtem velkých zdrojů znečištění a velkým zalidněním, viz. Obrázek 21.4. Mezi významné provozovatele stacionárních zdrojů znečišťování ovzduší ovlivňující kvalitu ovzduší v kraji patří Vysoké Pece Ostrava, a.s., Třinecké Železárny, a.s., Mittal Steel Ostrava a.s., Dalkia Česká republika, a. s., OKD, OKK, a.s., Vítkovice Steel, a.s., Energetika Vítkovice, a.s., ČEZ, a.s., Kotouč Štramberk, s. r. o., Biocel, a.s., Energetika Třinec, a.s.

Podstatným zdrojem emisí znečišťujících látek do ovzduší jsou rovněž lokální topeniště s nedokonalým spalováním méně hodnotných paliv a mobilní zdroje. Lokální topeniště se podílejí na znečišťování významně právě v zimních měsících při inverzním počasí a jsou významným producentem tuhých znečišťujících látek a široké škály organických látek [139].

Jak je vidět na grafu (Obrázek 21.1) dominantní škodlivinou v Moravskoslezském kraji (MSK) je oxid uhelnatý, který je z hlavní části produkován velkými zdroji. Jak je uvedeno výše, jedná se z velké části o hutní a strojírenské podniky, které pro svůj provoz fosilní paliva nezbytně potřebují. Omezení produkce těchto emisí je možné spíše úpravou provozního režimu a inovací technologií. Částečné snížení by přinesla záměna fosilního paliva za biomasu u zdrojů, která tuto záměnu dovolují.

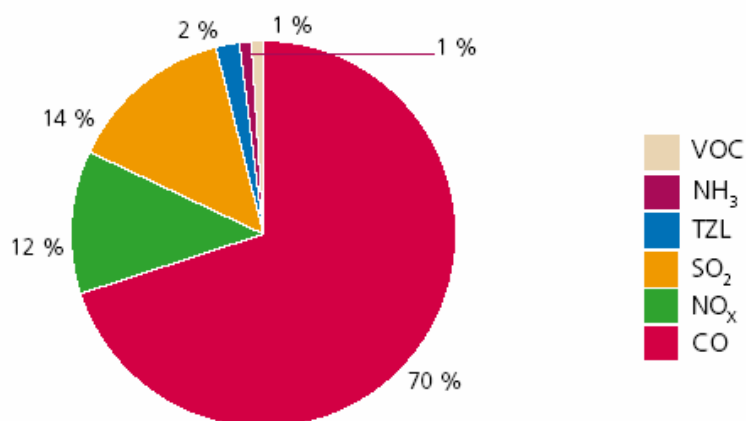
Další oproti CO však mnohem méně produkovanou škodlivinou je oxid siřičitý. Většina emisí SO₂ je produkována z velkých zdrojů. U zdrojů produkujících teplo a elektrickou energii a teplo, které umožňují záměnu fosilního paliva nebo jeho podílu za biomasu, by došlo k významnějšímu snížení produkce této škodliviny.

Z pohledu oxidů dusíku, které jsou třetí nevýznamnější škodlivinou, se na produkci podílí z velké části velké zdroje a dále mobilní zdroje. Jak vyplývá z experimentů popsaných v kapitole 19.1, částečné snížení by záměna fosilních paliv za biomasu v kotlích přinesla.

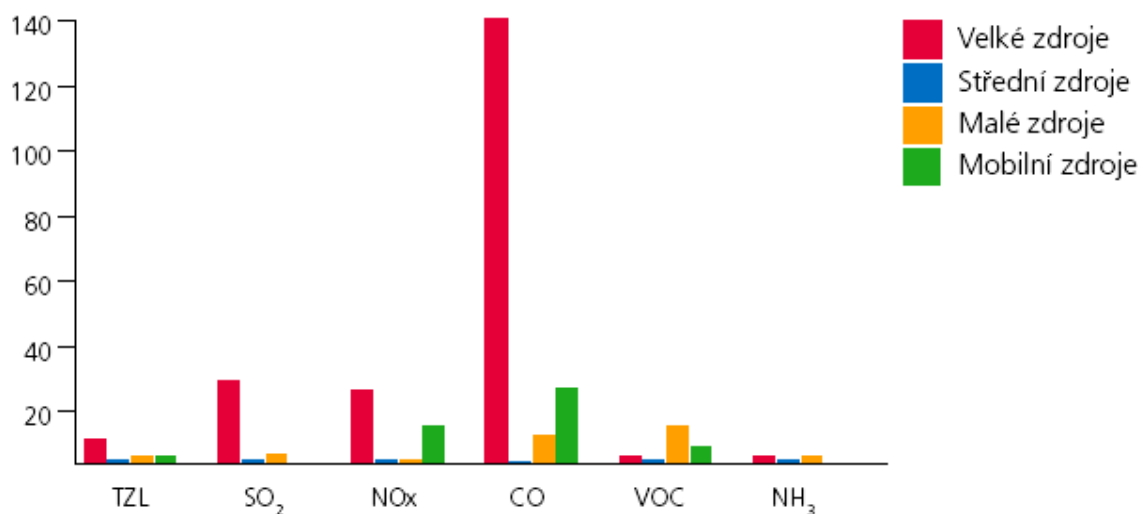
Malé zdroje dominují při produkci organických látek. Celková produkce těchto látek tvoří z celkové produkce škodlivin jen asi 1 %, ale jedná se o velice škodlivé látky. Jak dokazují výsledky experimentů v kapitole 19.4, z pohledu produkce těchto látek by mohla záměna fosilních paliv za biomasu vést k podstatnému snížení emisí, to však za předpokladu, že bude použita vhodná technologie a zařízení bude optimálně provozováno.

Je nutné připomenout, že záměnou fosilních paliv za biomasu nebude docházet k tvorbě dodatečného oxidu uhličitého, a tím dodatečného skleníkového efektu.

Ostatní škodliviny jsou produkovány především z technologií, u kterých není možná záměna fosilních paliv za biomasu, nebo by záměna neměla na celkovou produkci vliv.



Obrázek 21.1 Podíly jednotlivých znečišťujících látek na celkové skladbě znečištění MSK [139]



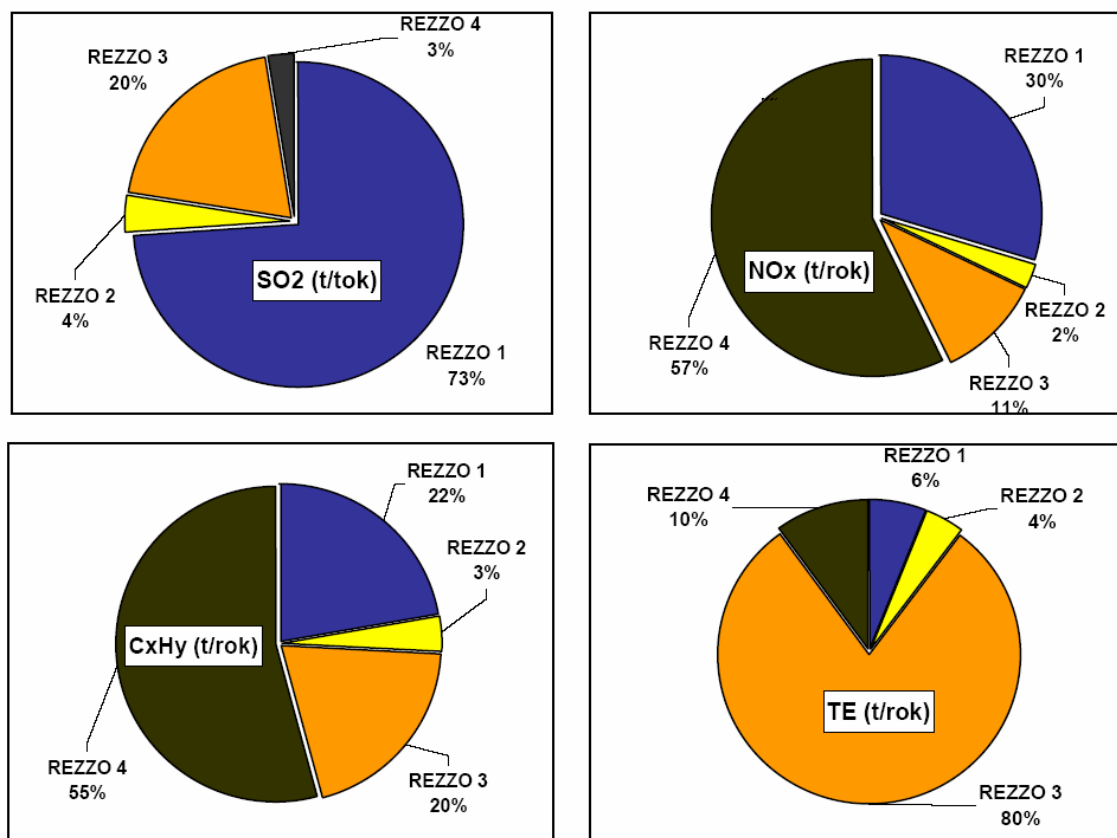
Obrázek 21.2 Podíl jednotlivých zdrojů na znečištění MSK v tis. t/rok 2005 [139]

Ve Zlínském kraji je oproti Moravskoslezskému vyprodukováno mnohem méně škodlivin. Přestože je rozloha Moravskoslezského kraje cca o 40 % větší než rozloha Zlínského kraje, celkové emise jsou 2 až 30krát větší, viz. Tabulka 21.1. Tabulka uvádí celkové emise z velkých zdrojů znečištění REZZO 1 a ze středních zdrojů znečištění REZZO 2. Podrobně se registrům zdrojů znečištění ovzduší věnuje kapitola 2.3.

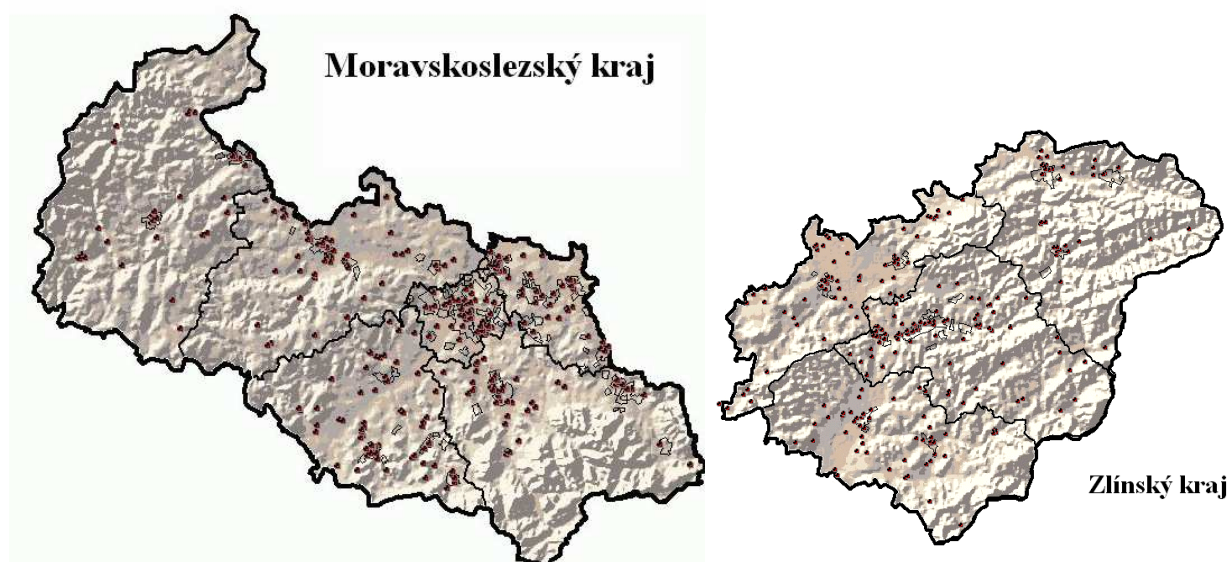
Situace u jednotlivých škodlivin je obdobná jako u MSK, viz Obrázek 21.3. U emisí oxidu siřičitého, který lze záměnou fosilních paliv za biomasu výrazně eliminovat, je výraznější podíl malých (REZZO 3) a středních zdrojů (REZZO 2). Záměna paliva u těchto zdrojů by přinesla výrazné snížení této škodliviny. Mimo malé a střední zdroje je možné provést záměnu paliv u velkých zdrojů (REZZO1). Přestože část emisí pochází z chemické výroby, větší část je produkována tepelnými zdroji, u kterých je část paliva za biomasu nahraditelná.

Tabulka 21.1 Emise ze zdrojů REZZO 1-2 v Moravskoslezském a Zlínském kraji v roce 2005[141]

Okres	Tuhé látky	SO ₂	NO _x	CO	VOC
	[t/rok]	[t/rok]	[t/rok]	[t/rok]	[t/rok]
Zlínský kraj	1067	7302,5	3458,3	4372,8	1893,3
Kroměříž	142,7	356,0	245,0	970,3	214,8
Uherské Hradiště	138,9	425,9	281,1	521,7	297,9
Vsetín	457,6	2171,4	1599,0	1622,0	474,2
Zlín	327,8	4349,2	1333,2	1258,8	906,4
Moravskoslezský kraj	5713,1	29437,5	24935,9	132390,1	4084,1
Bruntál	504,4	1165,6	497,8	1251,1	491,8
Frydek - Místek	1759,2	5510,4	3562,1	48394,7	664,9
Karviná	461,8	4721,8	5713,8	2825,3	528,1
Nový Jičín	410,5	674,1	606,9	2187,2	565,7
Opava	317,5	684,5	415,6	1076,0	385,4
Ostrava	2259,7	16681,1	14139,7	76655,8	1448,2



Obrázek 21.3 Podíl jednotlivých zdrojů na znečištění ZK [140]



Obrázek 21.4 Mapky krajů s vyznačením velkých a středních zdrojů znečištění

Tabulka 21.2 uvádí emise v avizovaných krajích od roku 2000 do roku 2004. Hodnoty emisí v těchto krajích příliš neklesají, a to ani u emisí oxidu siřičitého, což je známkou zvýšeného využívání sirnatých paliv. U každého kraje je uveden vývoj u velkých zdrojů znečištění (REZZO 1) – Zlínský kraj 1 a Moravskoslezský kraj 1, a také vývoj pro celkové emise ze stacionárních zdrojů (REZZO 1 - 3).

Tabulka 21.2 Vývoj znečišťování ovzduší 2000-2004 v tis. t/rok [141]

Kraj	Rok	Tuhé látky	Oxid siřičitý SO ₂	Oxidy dusíku NO _x	Oxid uhelnatý CO
Zlínský kraj 1	2000	0,2	6,3	3,3	0,9
	2001	0,2	6,2	3,1	0,9
	2002	0,2	5,8	2,6	1,5
	2003	0,2	6,5	2,8	1,5
	2004	0,3	7,5	2,9	0,8
Zlínský kraj 1-3	2000	1,4	8,4	4,1	7,4
	2001	1,3	8,3	3,9	7,4
	2002	1,9	7,0	3,7	5,1
	2003	2,1	7,7	3,7	5,3
	2004	2,1	8,9	3,8	4,6
Moravskoslezský kraj 1	2000	4,5	24,9	21,2	124,1
	2001	4,4	26,3	23,0	125,0
	2002	4,7	26,7	22,5	123,1
	2003	5,8	27,4	22,8	135,0
	2004	4,8	26,4	22,4	141,6
Moravskoslezský kraj 1-3	2000	7,4	28,8	22,8	139,0
	2001	6,7	29,6	24,5	137,2
	2002	7,5	28,8	23,8	130,2
	2003	8,6	29,6	24,3	142,9
	2004	7,0	28,7	23,8	148,4

V uvedených datech jsou hodnoty pro REZZO 3 získávány výpočtem z emisních faktorů jednotlivých paliv (Tabulka 21.3), počtu bytů, zastavěné plochy bytu a použitého vytápění. Tyto informace jsou získány Českým statistickým úřadem při Sčítání lidu, domů a bytů 2001. Tento způsob určení znečišťování (následně znečištění) je zatížen chybou, jelikož se jedná o statistická, ne však o skutečná data.

Tabulka 21.3 Emisní faktory jednotlivých paliv dle vyhlášky 352/2002 Sb.

Palivo	koks	černé uhlí	hnědé uhlí	dřevo	zemí plyn
Jednotky	kg/t				kg/10 ⁶ m ³
TZL	1,0 . Ap	1,0 . Ap	1,0 . Ap	12,5	20
SO ₂	19,0 . Sp	19,0 . Sp	19,0 . Sp	1,0	9,6
NO _x	1,5	1,5	3,0	3,0	1600
Jednotky (PAU)	g/t				
PAU	49,69	112,90	868,00		

Jak může dojít ke snížení či zvýšení znečištění vlivem záměny fosilních paliv za biomasu ve skutečných podmínkách, lze usuzovat z výsledků projektu VaV 740/4/01 MŽP „Charakterizace zátěže obyvatel malých sídel škodlivinami z ovzduší a znečištění ovzduší bioaerosoly“, které jsou uvedeny v [143].

Projekt porovnával imise předem určených škodlivin během jednoho roku ve třech malých sídlech, jejichž výběr byl dán předem definovanými pravidly. Jednalo se o tato sídla:

- Malé sídlo Habartice,
- Malé sídlo Havlovice,
- Malé sídlo Trešt.

Jednou z podmínek výběru lokality bylo vybrání sídel s odlišným způsobem převažujícího vytápění. Byly tedy vybrány lokality, u kterých převažuje vytápění uhlím, dřevem a plynem. Spotřeby paliv v jednotlivých obcích udává Tabulka 21.4.

Tabulka 21.4 Spotřeby paliv jednotlivých sídel

	Jednotky	Havlovice	Habartice	Třešť
hnědé uhlí	t	477,1	41,8	29,1
brikety		0,5	4	-
černé uhlí		12,0	-	-
koks		12,3	-	-
dřevo		325,6	113,8	150,3
zemní plyn	m ³	3000	-	264671

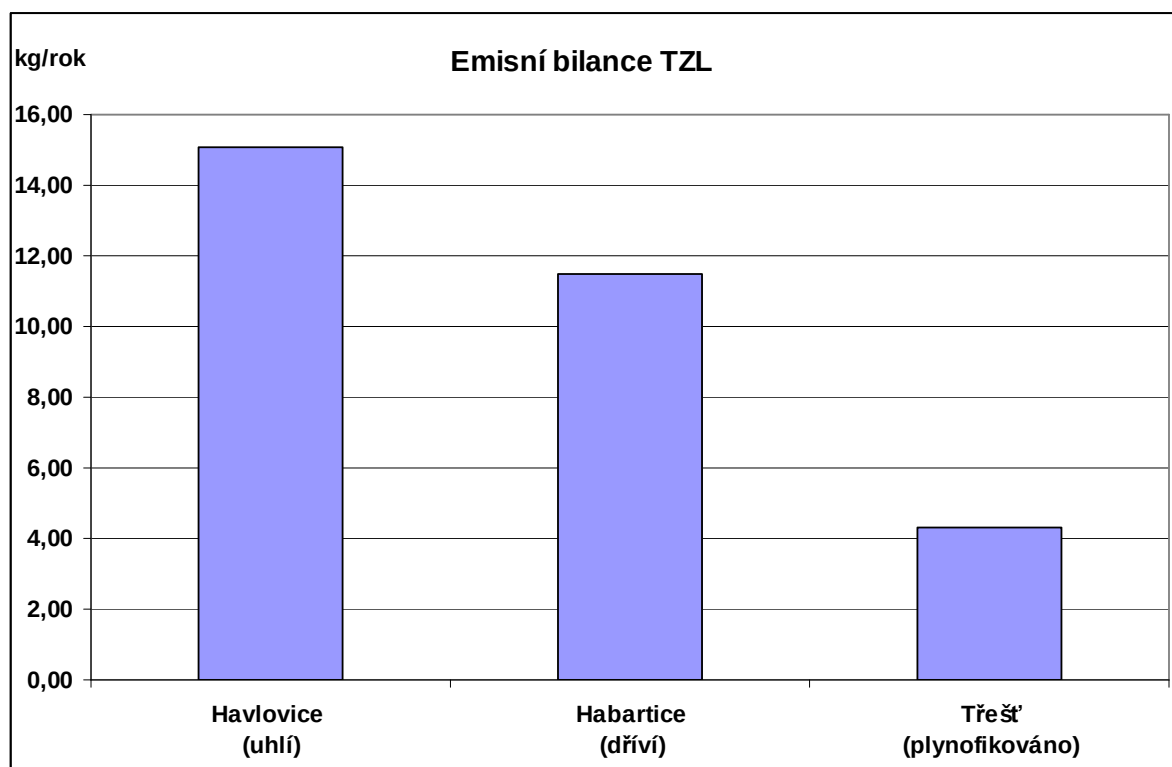
Ve vybraných lokalitách byly v září 2002 rozmístěny tři stanice osazené moduly pro měření imisních hodnot SO₂, NO_x a suspendovaných částic frakce TSP. Konstrukce stanice umožňovala souběžný sběr vzorku pro stanovení vybraných prvků ve vzorcích suspendovaných částic a odběr vzorku na XAD a křemenný filtr pro stanovení PAU. Modelově byly následně určeny roční emise na jednoho obyvatele, viz. Tabulka 21.5.

Tabulka 21.5 Modelové roční odhady ročních emisí přepočtené na jednoho obyvatele

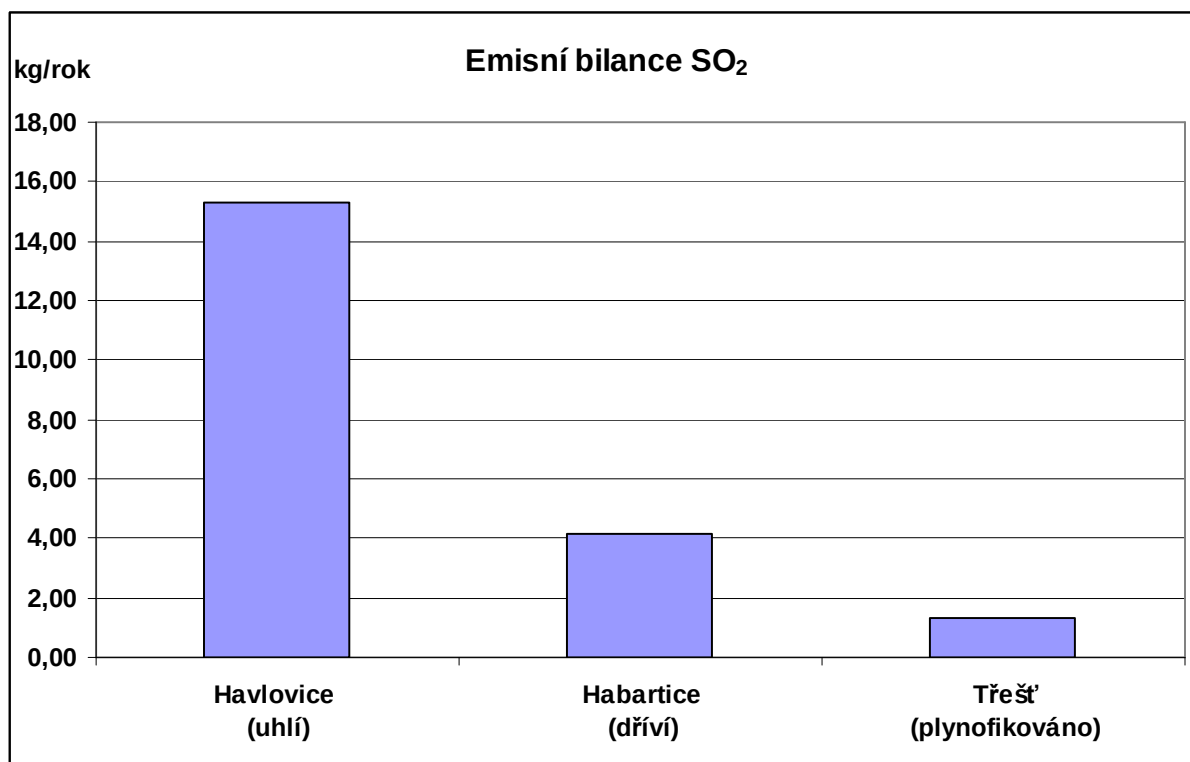
Látka	Jednotka	Havlovice (uhlí)	Habartice (dříví)	Třešť (plynofikováno)
TZL	kg/rok	15,06	11,50	4,33
SO ₂	kg/rok	15,31	4,15	1,35
NO _x	kg/rok	4,87	3,10	2,00
PAU	kg/rok	0,0711	0,1149	0,0031
Cd	g/rok	0,0062	0,0018	0,0004
Hg	g/rok	0,1322	0,0378	0,0076
Pb	g/rok	0,2898	0,8465	0,0168
As	g/rok	0,1711	0,0512	0,0103
Cr	g/rok	0,0368	0,0114	0,0023
Cu	g/rok	0,0889	0,0243	0,0049
Ni	g/rok	0,0336	0,0102	0,0020
Se	g/rok	0,0519	0,0154	0,0031
Zn	g/rok	1,0180	0,2932	0,0591

Jak je vidět, až na dvě výjimky jsou emisní bilance škodlivin největší u spalování uhlí. Pouze u emisních bilancí PAU a olova je situace horší při spalování dřeva. Nejnížší a až o řád nižší jsou emisní faktory v obci s převahou plynových vytápění. Hodnoty emisních bilancí TZL, SO₂, NO_x a PAU a sumy těžkých kovů byly pro názornost převedeny do grafické podoby, viz. Obrázek 21.5 až Obrázek 21.9

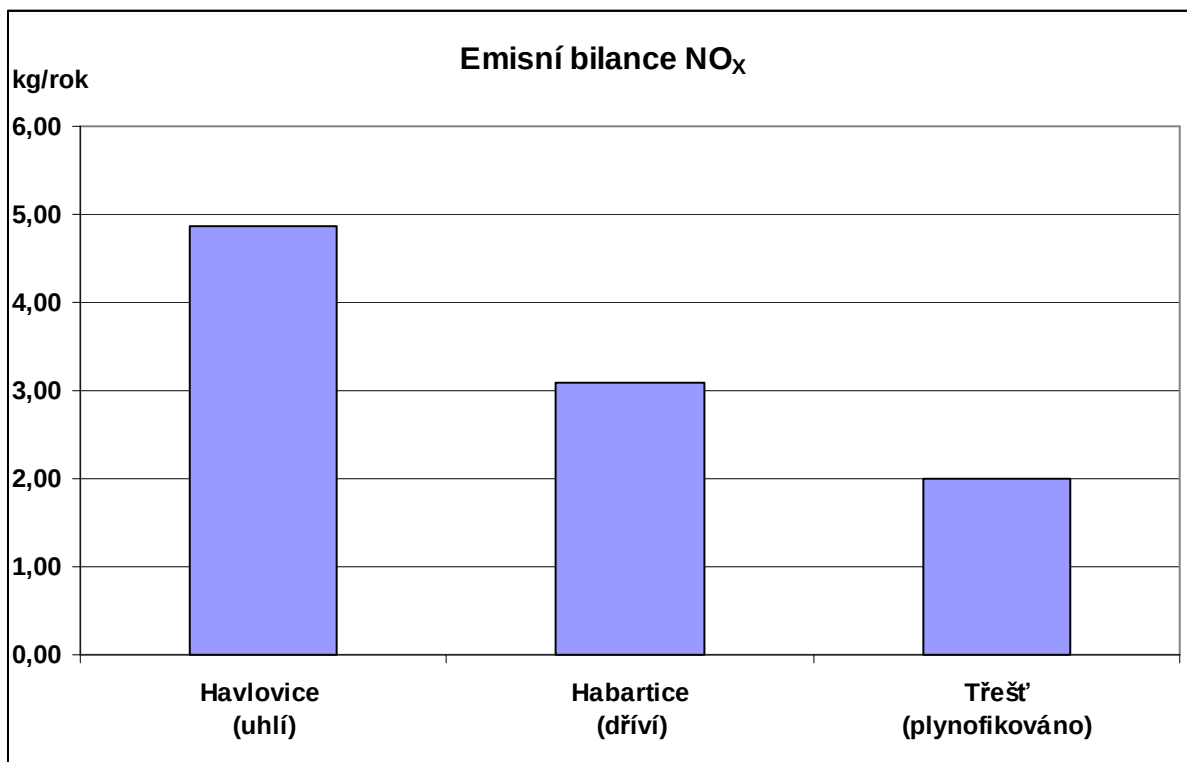
Volba paliva se tak ukazuje jako důležitý faktor a záměna fosilního paliva (uhlí) za biomasu povede ke snížení znečištění téměř u všech škodlivin.



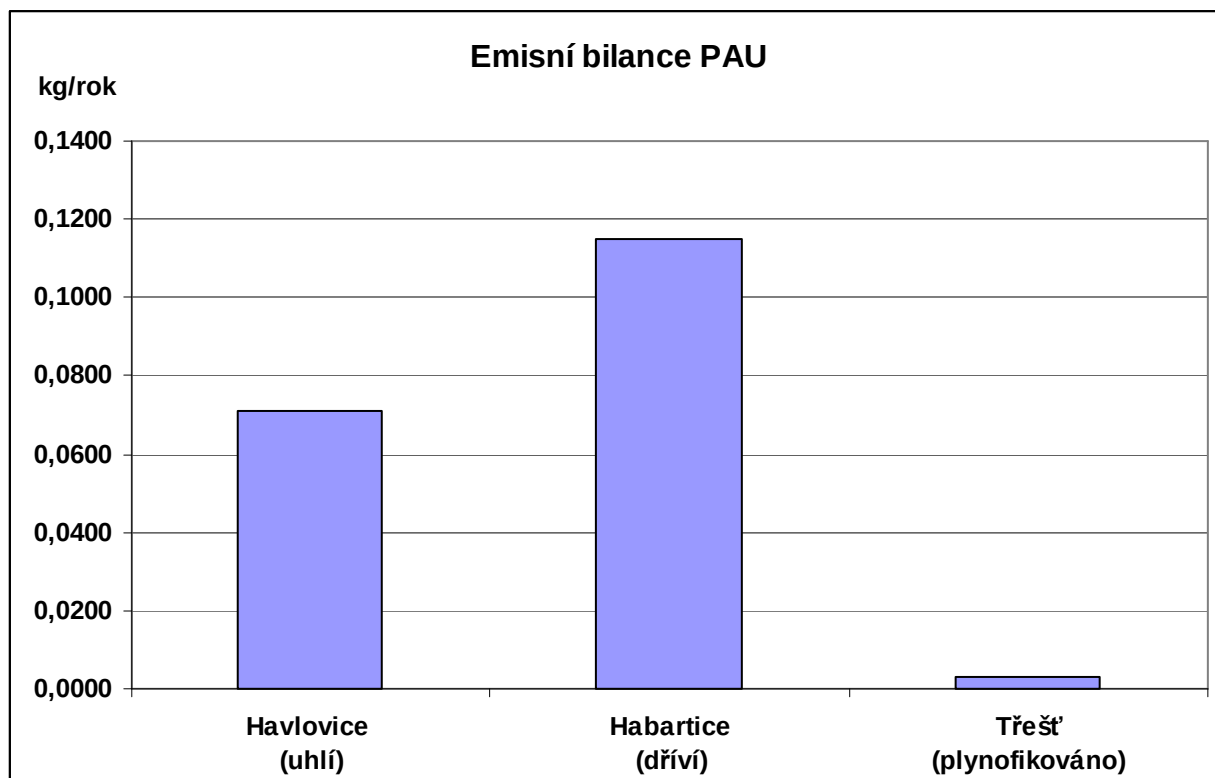
Obrázek 21.5 Emisní balance TZL přepočtené na jednoho obyvatele



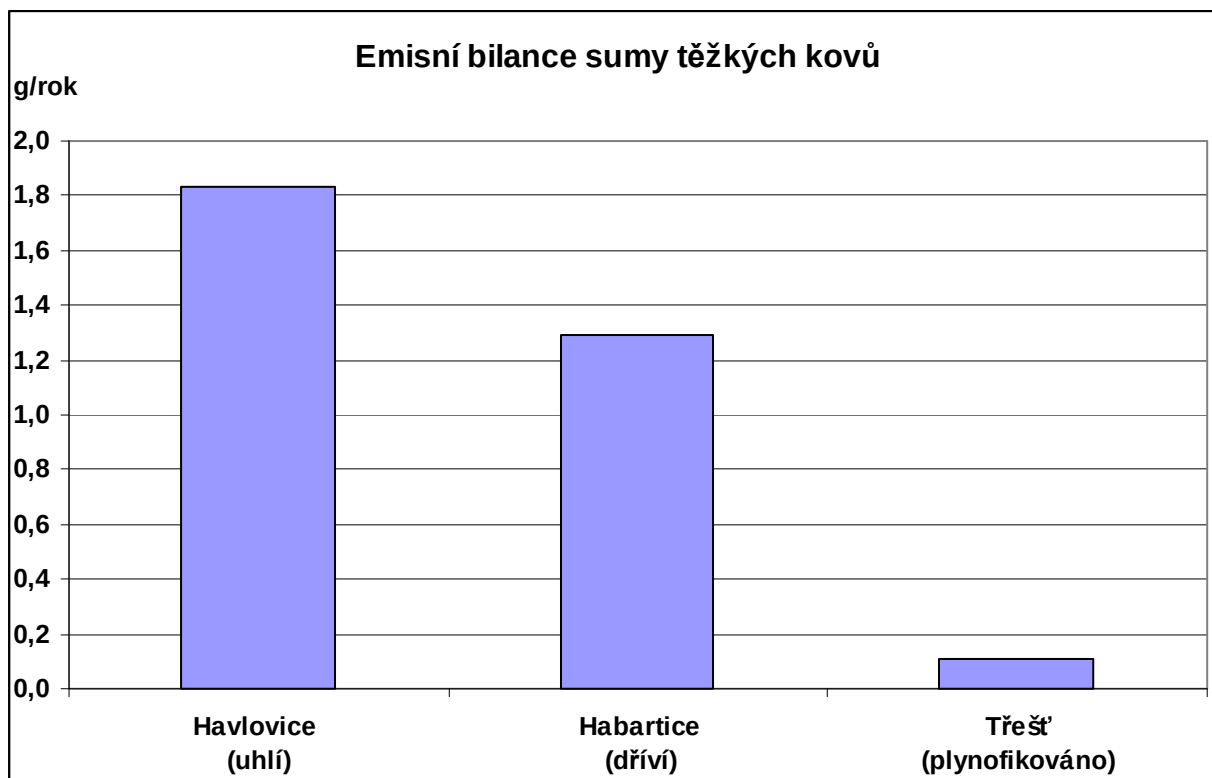
Obrázek 21.6 Emisní balance SO₂ přepočtené na jednoho obyvatele



Obrázek 21.7 Emisní balance NO_x přepočtené na jednoho obyvatele



Obrázek 21.8 Emisní balance PAU přepočtené na jednoho obyvatele



Obrázek 21.9 Emisní balance sumy těžkých kovů přepočtené na jednoho obyvatele

Dle ČSÚ [141] není v Moravskoslezském kraji přípojkou na plynovod vybaveno přes 68500 domů, ve Zlínském kraji to je pak přes 55500 domů. Jelikož jsou oba kraje poměrně hornaté s rozptýlenými lidskými sídly, řada z nich není plynifikována, a jsou tak vytápěna tuhými fosilními palivy (cca 23 % malých zdrojů v MSK [1]). Malá sídla jsou situována v údolích, ve kterých se během topné sezóny množství škodlivin do jisté míry kumuluje a dochází k sezónnímu zhoršení kvality ovzduší.

Zvláště v malých horských sídlech obou krajů by záměna fosilních paliv za biomasu vedla k podstatnému zlepšení hodnot imisí škodlivin během topného období.

22. Kvalita ovzduší v Žilinském a Trenčianském kraji

Základním kritériem hodnocení kvality ovzduší jsou výsledky měření koncentrací znečišťujících látek v ovzduší, které zabezpečuje Slovenský hydrometeorologický ústav (SHMÚ) prostřednictvím stanic Národnej monitorovacej siete kvality ovzdušia (NMSKO).

Území Žilinského kraje je vymezené jako zóna, ve které jsou určeny tři oblasti řízení kvality ovzduší a na území Trenčianského kraje se nachází tyto oblasti dvě.

Tabulka 22.1 Vymezené oblasti ovzduší v Žilinském Trenčianském kraji

Zóna	Vymezená oblast řízení kvality ovzduší	Znečišťující látka	Plocha [km ²]	Počet obyvatel
Trenčianský kraj	území okresu Prievidza	PM ₁₀ , SO ₂	960	139 238
	území města Trenčín	PM ₁₀	82	56 750
Žilinský kraj	území e města Martin	PM ₁₀	68	59 257
	území města Ružomberok	PM ₁₀	127	29 979
	území města Žiliny	PM ₁₀	80	85 425

PM₁₀ – suspendované částice v ovzduší, které přejdou zařízením selektujícím částice s aerodynamickým průměrem 10 µm s 50 % účinností

22.2 Stav znečišťování ovzduší v Trenčianském kraji

Trenčianský kraj patří svou rozlohou 4501 km² mezi menší kraje SR, a to i podle počtu obyvatel. K 31. 12. 2005 měl 600 386 obyvatel, s hustotou zalidnění 133 obyvatel na 1 km², přičemž osídlení není rovnoměrné (největší hustota obyvatelstva je v okrese Trenčín). Jeho severozápadní hranice je současně státní hranicí s ČR.

Z hospodářského hlediska má kraj dvě výrazné odlišné oblasti, a to Pováží a Ponitří. Severní region kraje má intenzivnější vazby s Žilinou než s Trenčínem. Průmysl je různorodý, ale převahu má strojírenství. V Horní Nitře je nejvýznamnější hornická a energetická oblast Slovenska. Silné postavení v kraji má i oděvní a textilní výroba, výroba pneumatik, skla, stavebních hmot, elektrické energie, chemický a obuvnický průmysl. Významné je pěstování chmelu a ovocných stromů. Z dopravního hlediska se zde nacházejí důležité silniční a železniční trasy, vedoucí Povážím.

22.2.1 Monitorovací síť kvality ovzduší v Trenčianském kraji

Monitorovací síť kvality ovzduší na území Trenčianského kraje se skládá celkem ze šesti monitorovacích stanic, z nichž jedna je majetkem města Trenčín.

22.2.2 Produkce znečišťujících látek v zóně Trenčianský kraj

V roce 2005 byly na monitorovacích stanicích Trenčianského kraje zaznamenávána častá překročení 24-hodinových limitů emisí TZL (50 µg.m⁻³). Na některých stanicích to bylo 147krát.

V současnosti jsou v Trenčianském kraji rozhodujícími lokálními zdroji TZL:

- výfukové plyny z automobilů,
- emise tuhých částic z dopravy (oděr pneumatik, brzdových obložení a povrchu cest.),
- stavebnictví,

- větrná eroze,
- lokální vytápění tuhými palivy,
- malé a střední lokální průmyslové zdroje bez náležité odlučovací techniky.

Další škodlivinou, jejichž znečištění byla v roce 2005 překročena je SO₂, u které je stanoven emisní limit 350 µg·m⁻³. Počet překročení byl však velmi malý a oproti roku 2004 se jednalo o pokles znečištění.

V roce 2005 bylo v Trenčianském kraji v provozu 1494 stacionárních zdrojů. Ze kterých bylo 107 velkých zdrojů znečišťování (VZZO) a 1387 středních zdrojů znečišťování ovzduší (SZZO).

Tabulka 22.2 Velké a střední zdroje znečišťování ovzduší v Trenčianském kraji za rok 2005

Okres	Počet zdrojů	Počet VZZO	Počet SZZO
Bánovce nad Bebravou	126	8	118
Ilava	120	10	110
Myjava	118	5	113
Nové Mesto nad Váhom	229	11	218
Partizánske	126	14	112
Považská Bystrica	89	9	80
Prievidza	269	29	240
Púchov	72	10	62
Trenčín	345	11	334
Trenčianský kraj celkem	1494	107	1387

Množství emisí (TZL, SO₂, CO, NO_x, NH₃ a těžké kovy) v tunách a tunách na plochu vyprodukovaných v jednotlivých okresech Trenčianského kraje v roce 2005 uvádí Tabulka 22.3 a Tabulka 22.4.

Tabulka 22.3 Emise TZL, SO₂ a CO v Trenčianském kraji za rok 2005

Okres	TZL		Oxid siřičitý		Oxid uhelnatý	
	[t]	[t·km ⁻²]	[t]	[t·km ⁻²]	[t]	[t·km ⁻²]
Bánovce nad Bebravou	18,63	0,040	3,23	0,007	43,62	0,094
Ilava	129,69	0,361	10,33	0,029	1319,04	3,674
Myjava	4,75	0,015	1,91	0,006	21,02	0,064
Nové Mesto nad Váhom	12,14	0,021	4,88	0,008	42,32	0,073
Partizánske	185,09	0,615	497,22	1,652	366,47	1,217
Považská Bystrica	10,17	0,022	167,17	0,361	284,23	0,614
Prievidza	1382,01	1,440	39458,8	41,103	666,25	0,694
Púchov	32,67	0,087	51,22	0,137	52,09	0,139
Trenčín	107,31	0,159	142,13	0,211	1601,25	2,372
Celkem	1882	2,76	40337	43,513	4396,3	8,9426

Tabulka 22.4 Emise NO_x , NH_3 a těžkých kovů v Trenčianském kraji za rok 2005

Okres	NO_x		Amoniak		Těžké kovy	
	[t]	[t·km ⁻²]	[t]	[t·km ⁻²]	[t]	[t·km ⁻²]
Bánovce nad Bebravou	27,99	0,061	79,81	0,173	0,0001	0,0000
Ilava	791,38	2,204	27,94	0,078	0,5535	0,0015
Myjava	19,80	0,061	49,18	0,151	0,3868	0,0012
Nové Mesto nad Váhom	49,70	0,086	88,14	0,152	0,0019	0,0000
Partizánske	118,07	0,392	74,56	0,248	0,0004	0,0000
Považská Bystrica	159,70	0,345	23,91	0,052	0,3227	0,0007
Prievidza	4024,39	4,192	78,97	0,082	1,4868	0,0015
Púchov	532,94	1,421	54,34	0,145	0,3042	0,0008
Trenčín	1077,80	1,597	228,58	0,339	0,3205	0,0005
Celkem	6802	10,359	705	1,419	3,3768	0,0063

Mezi největší znečišťovatele patří SE, a.s. - Elektrárň Nováky - Zemianske Kostolany, Považská cementárň, a.s. - Ladce, Cemmac, a.s.- Horné Slnie. Tyto tři zdroje vyprodukují většinu škodlivin v celém regionu. V některých případech se jedná až o 96 %.

22.2.3 Zhodnocení znečištění ovzduší v Trenčianském kraji

Z územního rozčlenění jednotlivých zdrojů vyplývá, že většina emisí pochází z okresu Prievidza. V okrese jsou situovány velké průmyslné zdroje, které jsou významnými zástupci palivo - energetického a chemického průmyslu na Slovensku.

Tabulka 22.5 Vývoj emisí základních znečišťujících látek v Trenčianském kraji

Emise	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005
TZL	2 978	4 641	1 948	2 397	2 162	2 157	2 256	1 882
SO_2	46 499	49 863	26 443	43 557	37 461	45 259	43 468	40 337
NO_x	8 576	9 065	8 826	9 510	8 801	7 908	8 805	6 802
CO	8 922	12 262	5 495	4 415	3 822	3 799	3 932	4 396

Z vývoje emisí základních znečišťujících látek v období 1998 až 2005, který uvádí Tabulka 22.5, je možné pozorovat klesající tendenci, a to i přes určité výkyvy.

Velké množství oxidu siřičitého je možné výrazně snížit budováním odsiřovacích zařízení v teplárnách a elektrárnách.

22.3 Stav znečištění ovzduší v Žilinském kraji

Žilinský kraj, který sousedí s Trenčianským krajem má rozlohu 6 808 km² a ke dni 31.12. 2005 dosahoval počet obyvatel 694 891. S hustotou obyvatel 102 obyvatel na km² patří Žilinský kraj mezi hustě osídlené kraje v SR. Největší město na území kraje je Žilina s počtem obyvatel 85 425. Na území kraje je 11 okresů: Bytča, Čadca, Dolný Kubín, Kysucké Nové Mesto, Liptovský Mikuláš, Martin, Námestovo, Ružomberok, Turčianske Teplice, Tvrdošín a Žilina.

Území kraje tvoří hlavně pohorie a pahorkatiny. Údolí řek Váh, Orava, Turiec, Kysuca a jiných leží v nadmořské výšce okolo 300 m. Územím kraje procházejí důležité mezinárodní silniční tahy (E 50, E 75, E 78 a E 442).

Oblasti řízení kvality se nacházejí v kotlinách a údolích řek, které obklopují vysoké pohorie, a proto jsou ovlivněny klimatické poměry v těchto sídlech. Vyznačují se slabou větrností. V zimním období se zde často vyskytují inverze, což má vliv hlavně na rozptýlení emisí znečišťujících látek. Největším znečišťovatelem ovzduší je rozvinutý průmysl.

22.3.1 Monitorovací síť kvality ovzduší v Žilinském kraji

Monitorovací síť kvality ovzduší na území Žilinského kraje se ke dni 31. 12. 2005 skládá celkem z 12 monitorovacích stanic, přičemž 6 monitorovacích stanic spadá pod Národní monitorovací síť kvality ovzduší (vlastníkem je Slovenský hydrometeorologický ústav - SHMÚ). Provozovateli ostatních šesti stanic jsou různé akciové společnosti. Jednotlivé měřicí stanice se vyznačují různou měřicí technikou.

22.3.2 Produkce znečišťujících látek v zóně Žilinský kraj

Hlavními lokálními zdroji TZL na území Žilinského kraje jsou v současnosti

- automobilová doprava,
- vytápění tuhými palivy, ke kterému se vzhledem k cenám plynu vrací část obyvatelstva,
- stavebnictví,
- větrná eroze,
- velké průmyslové stacionární zdroje,
- malé a střední lokální průmyslové zdroje obvykle umístěné v průmyslových zónách měst,
- zemědělství.

Mimo frakce suspendovaných částic s průměrem menším než 10 μm (PM_{10}) a ozónu nebyla v roce 2005, na žádné měřicí stanici Žilinského kraje překročena limitní hodnota u žádné další znečišťující látky. Povolený počet překročení 8-hodinových limitů (25dní) byl překročen na dvou stanicích.

Tabulka 22.6 uvádí počet velkých a středních zdrojů znečišťování ovzduší v Žilinském kraji v letech 2004 a 2005.

Mezi největší znečišťovatele v Žilinském kraji patří následující podniky: Mondi Business Paper SCP, a.s. – Ružomberok, Žilinská teplárenská, a.s. – Žilina, Martinská teplárenská, a.s. – Martin, Dolvap, s r. o. – Varín.

Ze statistických údajů z let 2000 až 2004 je možné pozorovat pokles emisí na úrovni jednotlivých okresů. V tomto období narostly emise TZL, což bylo způsobeno opětovným používáním tuhých paliv v některých okresech. Emisní zátěže v jednotlivých okresů Žilinského kraje v roce 2004 uvádí Tabulka 22.7.

22.3.3 Zhodnocení znečištění ovzduší v Žilinském kraji

Stav ovzduší v Žilinském kraji je ovlivněn především průmyslovou výrobou se svými průmyslovými zdroji. Hlavní příčinou produkce značného množství emisí do ovzduší z energetických zdrojů je jejich palivová základna, založená na spalování méně kvalitního hnědého uhlí a topných olejů. Zjevný je přechod na plynové kotle s vysokou účinností. Mimo průmyslové zdroje se na znečišťování podílí automobilová doprava a lokální zdroje. V Žilinském kraji se nacházejí dvě rizikové oblasti vyhlášené Vyhláškou MŽP SR č.112/1993 z.z. za zasažené imisemi (Žilina, Ružomberok) a připravuje se vyhlášení další (Martin). Znečištění ovzduší v Ružomberku je způsobeno spalováním fosilních paliv a největším průmyslovým zdrojem SCP,

a.s. Ružomberok. Tento velký zdroj emituje do ovzduší mimo základní znečišťující látky i sirné organické sloučeniny periodicky unikající z výroby.

Nízké zastoupení průmyslu v některých okresech se promítá i do nižší produkce emisí. Viditelně se to projevuje v okresech Kysucké Nové Mesto, ale hlavně v Turčianskych Tepliciach. Na snižování produkce emisí se mimo poklesu výroby zúčastňují i rekonstrukce kotelen a změny palivové základny na plyn nebo biomasu. Problémem je stále nižší úroveň plynofikace obcí.

Specifikem Žiliny jsou nadměrné hodnoty NO_x naměřené v centru, které mají svůj původ v automobilové dopravě a hlavních průmyslových zdrojích (PCHZ, SEZ Tepláreň). Na trvalém působení zvýšeného obsahu škodlivin v ovzduší se mimo místní zdroje znečišťování podílí i dálkově přenášené imise znečišťovatelů původem z průmyslových aglomerací Polska (oblast Katovic) a České Republiky (oblast Ostravska).

Tabulka 22.6 Počet velkých a středních zdrojů znečišťování ovzduší v Žilinském kraji

Okres	2004	2005
Bytča	65	61
Čadca	149	144
Dolný Kubín	135	147
Kysucké Nové Mesto	72	73
Liptovský Mikuláš	290	287
Martin	275	268
Námestovo	134	123
Ružomberok	165	156
Turčianske Teplice	30	31
Tvrdošín	95	89
Žilina	289	275
Žilinský kraj celkem	1699	1654

Tabulka 22.7 Emisní zátěže v okresech Žilinského kraje

Okres	TZL [t·rok ⁻¹]	SO ₂ [t·rok ⁻¹]	NO _x [t·rok ⁻¹]	CO [t·rok ⁻¹]
Bytča	335	95	102	519
Čadca	1008	494	330	1706
Dolný Kubín	295	317	510	3173
Kysucké Nové Mesto	201	53	83	328
Liptovský Mikuláš	526	350	315	870
Martin	464	1401	544	997
Námestovo	999	368	233	1485
Ružomberok	722	1280	1574	1103
Turčianske Teplice	166	43	51	278
Tvrdošín	148	46	71	245
Žilina	987	1700	886	6549
Žilinský kraj celkem	5851	6147	4699	17253

23. Závěr

Tato studie se zaměřila na vyčíslení dopadu záměny fosilních paliv za biomasu na obsah škodlivých emitovaných látek v emisích při spalování paliv. Jako nejvhodnější podklad byly vybrány skutečně naměřené hodnoty emisí jednotlivých škodlivin za využití autorizovaných a akreditovaných metodik. Byly vybrány zařízení všech výkonových úrovní a řady typů tak, aby porovnání bylo co nejkompletnější a aby zařízení představovalo nejčastěji používané typy.

Ze zpracovaných hodnot vyplynulo několik zajímavých závěrů. Emisní faktory škodlivin u velkých zdrojů jsou oproti malým zdrojům nepatrné. Např. u emisí těžkých kovů se u malých zdrojů pohybujeme kolem hranice 150 mg LTEQ/GJ v palivu, u velkých zdrojů se emisní faktor pohybuje kolem 4 mg LTEQ/GJ, a to dokonce na GJ vyrobený. Při vztažení na GJ v palivu by byly hodnoty cca ještě o 10% nižší. Nejvíce těžkých kovů je tedy emitováno z malých zdrojů spalujících tuhá paliva (uhlí, biomasu a jejich směsi) a malých zdrojů s hořáky spalujících kapalná paliva (tj. použité oleje a naftu), přičemž v případě biomasy byly naměřeny emise jak nižší tak výrazně vyšší proti fosilním palivům.

U emisí PCDD/PCDF z pohledu nižší produkce vychází lépe fosilní palivo, nízké koncentrace se však podařilo dosáhnout i při spalování briket z borovicového dřeva. Dále je velice zajímavé, že naopak nejvyšší koncentrace byly dosaženy při spalování také borovice, ale tentokrát ve formě kusového dřeva. Jednotlivá paliva vykazují kolísání emisních limitů v rámci jednoho paliva, z čehož plyne, že produkce PCDD/PCDF je závislá na provozních podmínkách. Při srovnání čistých fosilních paliv se směsmi fosilních paliv a biomasy lze říci, že jsou emisní faktory na stejné úrovni, u některých paliv je dokonce emisní faktor mírně nižší než u spalování samotného fosilního paliva.

U emisí PAU a PCB byly zjištěny velké rozdíly při srovnání emisních faktorů pro spalování biomasy v kotlích malého výkonu a emisní faktory pro biomasu spalovanou v krbových kamnech, viz. Obrázek 19.40. Několikrát vyšší emisní faktory jsou dosahovány při spalování v krbových kamnech. Například pro borovici je poměr cca 6,5. Emisní faktory PAU pro jednotlivá biopaliva se podstatně liší, vysoké hodnoty produkovaných PAU však nekorrespondují s emisemi polychlorovaných bifenyly (Obrázek 19.41). U těchto látek byla zaznamenána výraznější produkce při spalování bylin než při spalování dřevin. Poměr mezi emisními faktory bylin a dřevin činí cca 10.

Obecně lze konstatovat, že ne vždy je úroveň škodlivosti emisí ze spalování biomasy nižší než při spalování fosilních paliv. Velice závisí na technologické úrovni zařízení, kvalitě vedení spalovacího procesu a obsahu škodlivých látek v samotném palivu. U základních škodlivin lze říci, že spalování biomasy může potenciálně vést k vyšší úrovni emisí CO ve spalínách, naopak emise NO_x bývají obecně nižší a z principu emise CO₂ považujeme za nulové. Z porovnání dalších škodlivých látek v emisích již není možné jednoznačně říci, že je na tom biomasa lépe, neboť zde vstupuje v úvahu řada dalších faktorů, někdy zdánlivě nepodstatných (jako např. forma paliva), které však mají velký vliv na výslednou úroveň emisí.

Na konci studie je dále uveden přehled množství emisí jednotlivých škodlivin a jejich rozdělení v Moravskoslezském a Zlínském regionu stejně jako ve slovenských krajích.

Vzhledem k obšírnosti a hloubce problému nebylo možné uvést zjednodušené informace a jejich vyhodnocení, neboť by pak ztratily svou vypovídací hodnotu, což v důsledku bohužel vede k větší náročnosti na čtenáře publikace.

Literatura

1. Ochodek, T.; Koloničný, J.; Janásek P. Potenciál biomasy, druhy, bilance a vlastnosti paliv z biomasy. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 2006. 185 s. ISBN 80-248-1207-X
2. OCHODEK, T., KOLONIČNÝ, J., BRANC, M. Technologie pro přípravu e energetické využití biomasy. Studie vypracována v rámci projektu „Možnosti lokálního vytápění výroby elektřiny z biomasy“, Výzkumné energetické centrum, Ostrava 2007. ISBN 978-80-248-1426-1.
3. ZÁKON Č. 86/2002 Sb. O ochraně ovzduší a o změně některých dalších zákonů
4. Vyhláška MŽP č. 357/2002 Sb., kterou se stanovují požadavky na kvalitu paliv z hlediska ochrany ovzduší
5. Kára, J.; Stražil, Z.; Hutla, P.; Ustál, S. Energetické rostliny, technologie pro pěstování a využití. Praha: Výzkumný ústav zemědělské techniky, 2005. 81 s. ISBN 80-86884-06-6.
6. Kolektiv autorů: Sborník příspěvků ze semináře: Biomasa jako zdroj energie, Ostrava: VŠB – TU Ostrava, 2006. 124 s. ISBN 80-248-1182-0
7. Pastorek, Z.; Kára, J.; Jevič, P.: Biomasa, obnovitelný zdroj energie, Praha: FCC PUBLIC s.r.o., 2004. 288 s. ISBN 80-86534-06-5
8. ČSN EN 303-5. Kotle pro ústřední vytápění – Část 5: Kotle pro ústřední vytápění na pevná paliva, s ruční nebo samočinnou dodávkou, o jmenovitém tepelném výkonu nejvýše 300 kW – Terminologie, požadavky, zkoušení a značení
9. Ochodek, T.: Spalování uhlí v ohništích malých výkonů - habilitační práce. Ostrava, 2004.
10. Směrnice pro kvalitu ovzduší v Evropě. Praha, Ministerstvo životního prostředí ČR, 1996. 444 s. ISBN 80-7212-000-X
11. Adamčíková, L. Emise polychlorovaných dibenzo-p-dioxinů a polychlorovaných dibenzofuranů ze spalovacích procesů – disertační práce. Ostrava, 2005.
12. Volná, Z. Chování těžkých kovů během spalování tuhých a kapalných paliv – disertační práce. Ostrava, 2004
13. Dej, M. Emise organických polutantů ze stacionárních zařízení – disertační práce. Ostrava, 2004.
14. Jandačka, J., Malcho, M., Mikulík, M. Biomasa ako zdroj energie – Potenciál, druhy, bilance a vlastnosti palív. Žilina: Juraj Štefuň – GEORG, 2007. 241 s. ISBN 978-80-969161-3-9
15. Jandačka, J., Malcho, M.. Biomasa ako zdroj energie (Metodická príručka). Žilina: Juraj Štefuň – GEORG, 2007. 78 s. ISBN 978-80-969161-4-6
16. Jandačka, J., Malcho, M., Mikulík, M. Technológie pre prípravu a energetické využití biomasy. Žilina: Juraj Štefuň – GEORG, 2007. 222 s. ISBN 978-80-969595-3-2
17. Jandačka, J., Mikulík, M.. Technológie pre zvyšovanie energetického potenciálu biomasy (Metodická príručka). Žilina: Juraj Štefuň – GEORG, 2007. 78 s.
18. Kolektiv autorů: Znečištění ovzduší na území České Republiky v roce 2004. Praha, Český hydrometeorologický ústav, 2005. 168 s. ISBN 80-86690-29-6

19. Holoubek, I.: Organické látky v ovzduší I. Kompendium ochrany kvality ovzduší, část 7 – příloha časopisu Ochrana ovzduší. Praha, Občanské sdružení ochrany kvality ovzduší, 2007. 15 s.
20. Herčík, M.: Životní prostředí – Úvod do studie. Ostrava, VŠB – TU Ostrava, 2000. 141 s. ISBN 80-7078-340-0
21. Tölgyessy, J.; Fargašová, A.: Základy ekológie a toxikológie. Bratislava, Slovenská technická univerzita v Bratislave, 1986. 170 s. ISBN 80-227-0371-0
22. Šiška, F.: Ochrana ovzdušia. Bratislava, ALFA a SNTL, 1981. 336 s. MDT 502.55.628.5
23. Grünwald, A.: Voda a ovzduší 20 (Chemie). Praha, ČVUT, 1999. 206 s. ISBN 80-01-01241-7
24. SVOBODA, K. a kol. Emisní zdroje těžkých kovů v ČR a možnosti snižování emisí - emise těžkých kovů ze spalování uhlí a odpadů. *Ochrana ovzduší*, 1998, ročník 10, číslo 4.
25. MARTINES-TARAZONA, M.R., SPEARS, D. A. The Fate of trace elements and bulk minerals in pulverized coal combustion in a power station. *Fuel Processing Technology*, 1996, 47, 79-92.
26. SENIOR, C.L., BOOL, L.E. MORENCY, J.R. Laboratory study of trace element vaporization from combustion of pulverized coal. *Fuel Processing Technology*, 2000, 63, 109-124.
27. LINAK, W.P., WENDT, J.O.L. Toxic metal emissions from incineration: mechanisms and control. *Prog. En. Combust. Science*, 1993, 19, 145-185.
28. SANDELIN, K., BACKMAN, R. A simple two-reactor method for predicting distribution of trace elements in combustion systems. *Environ. Sci. Technology*, 1999, 33, 4508-4513.
29. FURIMSKI, E. Characterisation of trace element emission from coal combustion by equilibrium calculations. *Fuel Processing Technology*, 2000, 63, 29-44.
30. YAN R., GAUTHIER, D., FLAMANT, G. Possible interactions between As, Se and Hg during coal combustion. *Combustion and Flame*, 2000, 120, 49-60.
31. LJUNG, A., NORDIN, A. Theoretical Feasibility of Ecological Biomass Ash Recirculation: Chemical Equilibrium Behaviour of Nutrient Elements and Heavy Metals during Combustion. *Enviro. Sci. Technol.*, 1997, 31, 2499-2503.
32. DURLAK, S.K., BISWAS, P., SHI, J. Equilibrium analysis of the affect of temperature, moisture and sodium content on heavy metal emissions from municipal solid waste incinerators. *Journal of Hazardous Materials*, 1997, 56, 1-20.
33. VERTHULST, et al. Thermodynamic behaviour of metal chlorides and sulphates under the conditions of incineration furnaces. *Environ. Sci. Technology*, 1996, 30, 50-56.
34. LOPES, H. Characterisation of FBC ashes from co-combustion of coal with oily
35. SWAINE D.J. Why trace elements are important. *Fuel Processing Technology*, 2000, 65-66, 21-33.
36. DAVIDSON, R.M. Trace elements in coal. *Energeia*, 1996, 7, 3, 1-3.
37. LINAK, W.P., MILLER, C.A. Comparison of particle size distributions and elemental partitioning from the combustion of pulverized coal and residual fuel oil. *J. Air and Waste Manage. Assoc.*, 2000, 50, 1532-1544.

38. REN, D. ET AL. Distribution of minor and trace elements in Chinese coals. *International Journal of Coal Geology*, 1999, 40, 109-118.
39. TOOLE-ONEIL, B. et al. Mercury concentration in coal. *Fuel*, 1999, 78, 47-54.
40. SENIOR, C.L. et al. Distribution of trace elements in selected pulverized coals as a function of particle size and density. *Fuel Processing Technology*, 2000, 63, 215-241.
41. BISWAS, P., WU, CH.Y. Control of toxic metal emissions from combustor using sorbents: A review. *J. Air and Waste Manage. Assoc.*, 1998, 48, 113-127.
42. ZENG, T., SAROFIM, A.F. Vaporization of arsenic, selenium and antimony during coal combustion. *Combustion and Flame*, 2001, 126, 1714-1724.
43. GULYURTLU, I. et al. The determination of emissions of pollutants from burning waste oils. *Fuel*, 1996, 75, 940-944.
44. NERÍN, C. et al. Distribution of Pb, V, Cr, Ni, Cd, Cu and Fe in particles formed from combustion of waste oils. *Chemosphere*, 1999, 38, 7, 1533-1540.
45. Paleček, J., Palatý, J. *Toxikologie, hygiena a bezpečnost práce v chemii*. Praha: VŠCHT, 1994.
46. Bencko, V. a kol. *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka*. Praha: Avicenum, 1984.
47. Matrká, M., Rusek, V. *Průmyslová toxikologie - Úvod do obecné a speciální toxikologie*. Pardubice: VŠCHT, 1994.
48. Clarke, L.B., Sloss, L.L. *Trace elements - emission from coal combustion and gasification*. London: IEA Coal Research, 1992.
49. Lim, M. Y. *Trace elements from coal combustion - atmospheric emissions*. London: IEA Coal Research, 1979.
50. Volná, Z. *Distribuce toxických kovů při spalovacích procesech*, Diplomová práce, Ostrava: VŠB – TU Ostrava, 1999.
51. DAVIDSON R.M., Clarke L.B. *Trace elements in coal*. London: IEA Coal Research, 1996.
52. Valkovičová, L. Diplomová práce, Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 1998.
53. Gibb, w.h. et al. The Fate of Coal mercury during combustion. *Fuel Processing Technology*, 2000, 65 – 66, 365 – 377.
54. Zákon č. 86/2002 Sb. o ochraně ovzduší a o změně některých dalších zákonů (zákon o ochraně ovzduší).
55. Luttrell, G.H., Kohmuench, J.N., Yoon, R-H. An evaluation of coal preparation technologies for controlling trace element emissions. *Fuel Processing Technology*, 2000, 65-66, 407-422.
56. Diez, Th., Krauss, M. Příjem těžkých kovů plodinami z různě kontaminovaných půd. In *Sborník z česko-bavorského semináře: Těžké kovy v zemědělské půdě a rostlinách konaného dne 18. října 1995* [online]. Praha: Výzkumný ústav rostlinné výroby v Praze – Ruzyni, časopis BIOM. 1995 [cit. 2002-05-22]. Dostupné z <<http://www.vurv.cz/czbiom/biom.html>>.
57. Váňa, J. Dekontaminace těžkých kovů z půd rostlinami. In *Cizorodé látky v zemědělských ekosystémech* [online]. Praha: Výzkumný ústav rostlinné výroby v Praze – Ruzyni, časopis BIOM. 1997-[cit. 2002-07-19]. Dostupné z

- <http://www.vurv.cz/czbiom/sborniky/sb97PrVana/sb97PrVana_vana.html>. ISBN 80-238-1397-8.
58. Petříková, V., Váňa, J. a Ustjak, S. Pěstování a využití technických a energetických plodin na rekultivovaných pozemcích [online]. Praha: Výzkumný ústav rostlinné výroby v Praze – Ruzyni, časopis *BIOM*. 1996 [cit. 2002-03-29]. Dostupné z <<http://www.vurv.cz/czbiom/člen/vp/kniha.html>>.
 59. *Směrnice pro kvalitu ovzduší v Evropě*. Praha: MŽP ČR, 1996. ISBN 80-7212-000-X.
 60. Šindelářová, J. Kontaminace půdy, sledování zdravotní nezávadnosti vstupů do rostlinné výroby a jejích produktů. In *Cizorodé látky v půdě a v rostlině*. České Budějovice: Dům techniky ČSVTS České Budějovice. 1988, s. 25-31.
 61. Cibulka, J., a kol.: *Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře*. Praha: Academia, 1991.
 62. Stoeppler, M. *Hazardous metals in the environment*. Amsterdam: Elsevier, 1992.
 63. Tichý, M.: Toxikologie pro chemiky – toxikologie obecná, speciální, analytická a legislativní. Praha: Karolinum, 1998.
 64. Tydlitát, V., Pekárek, V., Janota, J. Toxické látky ve spalínách odpadních olejů z odpařovacího kotle 29 kW. *Ochrana ovzduší*, 2002, 14 (34), č. 3 - 4, str. 33-37.
 65. Adamcová, Z. *Příklady a úlohy z fyzikální chemie*. Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1989.
 66. URL: <www.nalms.org/glossary/lkword_h.htm> [cit. 2004-09-24].
 67. URL: <www.ene.gov.on.ca/envision/deloro/glossary.htm> [cit. 2004-09-24].
 68. BREF Referenční dokument k aplikování nejlepších dostupných technik (BAT) pro velká spalovací zařízení, březen 2003, [cit. 2004-11-15]. Dostupné z <<http://www.ippc.cz/soubory/spalzar/index.html>>.
 69. MŽP. Zpráva o stavu životního prostředí v České republice v roce 2003. Praha: MŽP, 2004.
 70. <http://encyklopedie.seznam.cz/>
 71. http://www.af.mendelu.cz/ustav/221/multitexty/html/biogenni_prvky/ninkorporace.htm
Prof. Ing. Rostislav Richter, DrSc.: Multimediální učební texty z výživy rostlin, 2004
 72. <http://www.zemniplyn.cz>
 73. HERČÍK, M. Životní prostředí - úvod do studia, Ostrava, ISBN 80-7078-340-0
 74. HOLOUBEK, I. Návrh protokolu o persistentních organických polutantech – stávající verze, možná realizace závazků v podmínkách ČR, *Ochrana ovzduší*, 6/1998
 75. HOLOUBEK, I., KOHOUTEK, J. Polychlorované dibenzno-p-dioxiny a dibenzofurany (PCDD/PCDF), současné přístupy k hodnocení toxicity, hodnocení zdrojů ČR., Sborník přednášek mezinárodní konference Měření emisí, Lázně Bohdaneč, březen 2000
 76. Podnikové stránky Ústavu makromolekulární chemie Akademie věd ČR v Praze, <http://www.imc.cas.cz/czwinl2/imc/centrum.html>
 77. HOLOUBEK, I., KOČAN, A., HOŘEJŠÍ, J., MITERA, J. Strategie v oblasti persistentních organických polutantů (POPs), *Ochrana ovzduší*, 2/1997, s. 4-6
 78. Podnikové stránky akciové společnosti Termizo v Liberci, <http://www.termizo.cz>
 79. KOTULÁN, J. Riziková analýza potenciálního vlivu emisí PCDD/PCDF ze spalovny komunálního odpadu v Liberci na obyvatelstvo, září 2000

80. NAŘÍZENÍ VLÁDY Č. 354/2002 Sb., kterým se stanoví emisní limity a další podmínky pro spalování odpadu, příloha č. 1
81. Protokol o persistentních organických polutantech – součást úmluvy o dálkovém přeshraničním přenosu škodlivin (LRTAP) – 1979
82. Dokoupilová, H., HOLOUBEK, I., DUŠEK, L. Polychlorované dibenzo-p-dioxiny a dibenzofurany (PCDDs/Fs), Ochrana ovzduší, 3/1997, s. 8-24
83. Punčochář, M., PEKÁREK, V., STACH, J., Průmyslové zdroje halogenovaných organických polutantů a jejich potenciální prevence, Zpravodaj MŽP, 7/1997
84. Mukerjee, D. Health impact of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins: A Critical Review, Journal of the Air&Waste Management Association, February 1998, 157-165, ISSN 1047-3289
85. Church, F. The American People's Dioxin Report, Centre for Health, Environment and Justice, November 1999
86. Pekárek, V., PUNČOCHÁŘ, M. Problematika likvidace ekologicky škodlivých organických halogenovaných látek – současný stav a perspektivy řešení, Studie pro České ekologické manažerské centrum, 1995
87. Prokeš, J. Základy toxikologie I. – Obecná toxikologie a ekotoxikologie, Praha 1996, ISBN 80-7184-418-7
88. Fiala, L. Dioxiny – produkty spalování. Energie, Praha, s. 62- 65
89. Podnikové stránky Odštěpného závodu Synthesia akciové společnosti Aliachem, <http://www.synthesia.cz>
90. NORMA ČSN EN 1498-1 Stacionární zdroje emisí – Stanovení hmotnostní koncentrace PCDD/PCDF – Část 1: Vzorkování
91. Znečištění ovzduší na území České republiky v roce 2002, Český hydrometeorologický ústav, Úsek ochrany čistoty ovzduší, Praha 2001, ISBN 80-86690-07-5
92. Internetová prezentace ekologického sdružení občanů Arnika, <http://pvc.arnika.org/>
93. ZPRÁVA pracovní skupiny zřízené MŽP ČR pro dioxiny a podobné látky, Praha, 24. 6. 1997
94. Rozhodnutí Evropské komise 479/2000/ES ze dne 17. července 2000 o implementaci Evropského emisního registru znečištění podle článku 15 Směrnice Rady 96/61/ES ze dne 24. září 1996 o integrované prevenci a omezování znečištění
95. HOLOUBEK, I., KOČAN, A., HOLOUBKOVÁ, I., KOHOUTEK, J. Persistentní organické polutanty, Podklady pro důvodovou zprávu pro ratifikaci protokolu o POPs, příloha č. 2: Podklady pro veřejnou kampaň vysvětlující problematiku POPs a možné postupy jejich vzniku a šíření prostředím, Tocoen Report No. 149, Brno, srpen 1999
96. KOUTSKÝ, M. Emise při spalování biomasy, časopis Energie & peníze, duben 2002
97. DIRNER, V. Ochrana životního prostředí, Ostrava, ISBN 80-7078-490-3
98. Praha - Životní prostředí 1999, Institut městské informatiky hl. m. Prahy, prosinec 1999
99. BAUMBACH, G. Air Quality Control, Germany, ISBN 3-540-57992-3
100. KOUTSKÝ, M., MACHNÍKOVÁ, E., HENKEL, M., DITTRICH, M., VOŠTA, J., KOUTSKÝ, B. Emise při spalování biomasy – část 1., Energie&Peníze, duben 2002, s. 126-127

101. NOSKIEVIČ, P. Spalování uhlí. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 1993, ISBN 80-7078-197-1
102. ČERNÁ, M. : Polychlorované bifenyly, dibenzodioxiny a dibenzofurany – expozice, zátěž populace a zdravotní rizika, Státní zdravotní ústav, Praha
103. Podnikové stránky Energetického informačního systému společnosti Energ, spol. s r.o., www.energ.cz/hlavni.html
104. DEJ, M. Emise organických polutantů ze stacionárních zařízení, Teze disertační práce, Ostrava, 2000
105. Podnikové stránky Spalovací stanice odpadů KAUCUK, a.s., <http://www.kaucuk.cz/spalovna/>
106. HOLOUBEK, I. a kol.: PCB a další typy halogenovaných polutantů v prostředí, Sborník referátů ze semináře E'96, 1996
107. HAVLÍK, B. Hygienická problematika PCB, Sborník referátů - seminář E'92, 1992
108. MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ ČR. Zákon č. 86/2002 o ochraně ovzduší a o změně některých dalších zákonů (zákon o ochraně ovzduší)
109. HADAČ, E. Ekologické katastrofy, Praha, 1987, nakladatelství Horizont
110. MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ ČR. Nařízení vlády č. 354/2002 Sb., kterým se stanoví emisní limity a další podmínky pro spalování odpadu, příloha č. 7
111. SMĚRNICE pro kvalitu ovzduší v Evropě, vydala Evropská regionální úřadovna Světové zdravotnické organizace pod názvem Air Quality Guidelines for Europe (Regionální publikace WHO, Evropská řada č. 23), 1987
112. VÝROČNÍ ZPRÁVA akciové společnosti Spalovna a komunální odpady Brno, 2001
113. HOSNEDL, J. Zajímavé příklady z atmosférické optiky doplněné pokusy, Diplomová práce, PEF ZČU Plzeň, 1999
114. NOSKIEVIČ, P., KOLONIČNÝ, J., OCHODEK, T. Malé zdroje znečišťování, VŠB – TU Ostrava, Výzkumné energetické centrum, 2004
115. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY World energy outlook 2000. Paris: IEA 2000
116. MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ ČR. Nařízení vlády č. 352/2002 Sb. ze dne 3. července 2002, kterým se stanoví emisní limity a další podmínky provozování spalovacích stacionárních zdrojů znečišťování ovzduší
117. DUFKA J. Vytápění domů a bytů. Praha: Grada Publishing, a.s., 2004
118. BOROVEC, K. Tvorba N₂O ze spalovacích procesů, disertační práce, Ostrava 2003
119. MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ ČR. Vyhláška č. 356/2002 Sb. ze dne 11. července 2002, kterou se stanoví seznam znečišťujících látek, obecné emisní limity, způsob předávání zpráv a informací, zjišťování množství vypouštěných znečišťujících látek, tmavosti kouře, přípustné míry obtěžování zápachem a intenzity pachů, podmínky autorizace osob, požadavky na vedení provozní evidence zdrojů znečišťování ovzduší a podmínky jejich uplatňování
120. MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ ČR. Vyhláška č. 357/2002 Sb. ze dne 11. července 2002, kterou se stanoví požadavky na kvalitu pliv z hlediska ochrany ovzduší
121. MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ ČR. Vyhláška č. 355/2002 Sb. ze dne 11. července 2002, kterou se stanoví emisní limity a další podmínky provozování ostatních

- stacionárních zdrojů znečišťování ovzduší emitujících těkavé organické látky z procesů aplikujících organická rozpouštědla a ze skladování a distribuce benzínu
122. ROSS, A., JONES, J.M., CHAIKLANGMUANG, S., POURKASHANIAN, M., WILLIAMS, A., KUBICA, K., ANDERSSON, J. T., KERST, M., DANIHELKA, P., BARTLE, K.D. Measurement and prediction of the emission of pollutants from the combustion of coal and biomass in a fixed bed furnace. *Fuel*, 2002, 81,571-582.
 123. OCELKA, T., GRABIC, R., TYDLITÁT, V., PEKÁREK, V., DANIHELKA, P., HORÁK, J., ADAMČÍKOVÁ, L., KRPEC, K. Studium možností snižování emisí toxických látek při spalování tekutých paliv v kotlích do 70 kW, část 1. – Spalování v odpařovacích kotlích, *Ochrana ovzduší* 2/2004, s. 7-13
 124. Nařízení vlády č. 25/1999 Sb., kterým se stanoví postup hodnocení nebezpečnosti chemických látek a chemických přípravků, způsob jejich klasifikace a označování a vydává Seznam dosud klasifikovaných nebezpečných chemických látek, ve znění nařízení vlády č. 258/2001 Sb.
 125. Zákon č. 185/2001 Sb., o odpadech a o změně některých dalších zákonů, ve znění zákona č. 477/2001 Sb.
 126. Internetový zpravodaj BBCCZECH.com
 127. DEJ, M. Emise organických polutantů ze stacionárních zařízení, VŠB – TU Ostrava 2004, Disertační práce
 128. HORÁK, J. Kvalita spalování tuhých paliv v ohništích malých výkonů, VŠB – TU Ostrava, 2001. Disertační práce
 129. KRPEC, K., HORÁK, J. Energetické využití zemědělských přebytků. In *Časopis Energie kolem nás*. 2005, (č.6), s. 41-44. ISSN 1214-5998,
 130. HORÁK, J., KRPEC, K., NOSKIEVIČ, P. Studie: Energetické využívání zemědělských přebytků (zemědělské přebytky jako alternativní palivo), Zpráva, Ostrava 12/2005,
 131. ČSN EN 303-5 Kotle pro ústřední vytápění – Část 5: Kotle pro ústřední vytápění na pevná paliva, s ruční nebo samočinnou dodávkou, o jmenovitém tepelném výkonu nejvýše 300 kW – Terminologie, požadavky, zkoušení a značení (únor 2000)
 132. JÍLEK, P. Problém oxidu uhličitého. *Ochrana ovzduší*, 1991, s. 115-119
 133. Informace o aktivitách v rámci Mnohostranných environmentálních smluv, kterých je ČR signatářem či smluvní stranou a MŽP gestorem. [http://www.env.cz/AIS/web-pub.nsf/\\$pid/MZPKQF44S6VG](http://www.env.cz/AIS/web-pub.nsf/$pid/MZPKQF44S6VG)
 134. Návrh Národního implementačního plánu Stockholmské úmluvy v České republice. <http://www.recetox.muni.cz/projekty/Unido/unido-NIP.htm>
 135. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs). http://www.pops.int/documents/convtext/convtext_en.pdf
 136. HORÁK, J. Dioxiny jako zdroj ohrožení životního prostředí a zdraví, *Chem. Listy* 96, s. 863-868, 2002
 137. <http://www.sdas.cz/files/sdas/kataloguhli2006/index.html>
 138. http://www.okd.cz/strana.aspx?P=Produkty/produkty&ID=2_01
 139. http://www.kr-moravskoslezsky.cz/publikace/zivotni_prostredi2.pdf
 140. http://ww1.kr-zlinsky.cz/ksei/pdf/ksei_pse_kap05.pdf

141. <http://www.czso.cz/> - Český statistický úřad
142. <http://www.chmu.cz> – Český hydrometeorologický ústav
143. Kotlík, B., Kazmarová, H., Morávek, J., Keder, J. Kvalita ovzduší na českých vesnicích – příčiny a zamyšlení nad možnými způsoby nápravy. In Časopis Ochrana ovzduší. 4/2006, s. 5 – 8. ISSN 1211-0337

Seznam obrázků

Obrázek 2.1 Přenos znečišťujících látek atmosférou	10
Obrázek 2.2 Schéma vazeb ISKO na zdroje dat a kooperující systémy	13
Obrázek 3.1 Zásoby uhlíku na Zemi a roční výměna oxidu uhličitého mezi zásobníky v Gt [9]	17
Obrázek 3.2 Toky látek při fotosyntéze	18
Obrázek 3.3 Oběh uhlíku v přírodě.....	18
Obrázek 7.1 Tvorba NO _x v závislosti na teplotě	31
Obrázek 13.1 Strukturní vzorec PCDD a PCDF	42
Obrázek 13.2 Emise PCDD/PCDF [gTEQ/rok] z nejvýznamnějších zdrojů na území ČR	46
Obrázek 13.3 Koncentrace PCDD/PCDF [pg I-TEF/g tuku] v lidském podkožním tuku	48
Obrázek 14.1 Strukturní vzorec bifenylu.....	49
Obrázek 15.1 Strukturní vzorec fenantrenu a benzo-a-pyrenu	52
Obrázek 15.2 Strukturní vzorec naftalenu	52
Obrázek 15.3 Vliv vlhkosti dřeva na produkci polyaromatických uhlovodíků	53
Obrázek 16.1 Rozsah velikosti částic aerosolů, prachů a kouřů [20].....	55
Obrázek 17.1 Formy výskytu těžkých kovů v uhlí [48].....	60
Obrázek 17.2 Závislost tlaku par na teplotě pro vybrané sloučeniny s kovy [27]	64
Obrázek 19.1 Porovnání skutečných a předepsaných hodnot emisních faktorů CO pro spalování hnědého uhlí.....	75
Obrázek 19.2 Porovnání skutečných a předepsaných hodnot emisních faktorů CO pro spalování černého uhlí.....	75
Obrázek 19.3 Porovnání skutečných a předepsaných hodnot emisních faktorů CO pro spalování biomasy	76
Obrázek 19.4 Porovnání skutečných a předepsaných hodnot emisních faktorů NO _x pro spalování hnědého uhlí	77
Obrázek 19.5 Porovnání skutečných a předepsaných hodnot emisních faktorů NO _x pro spalování černého uhlí	78
Obrázek 19.6 Porovnání skutečných a předepsaných hodnot emisních faktorů NO _x pro spalování biomasy	78
Obrázek 19.7 Porovnání skutečných a doporučených hodnot emisních faktorů CO ₂ pro spalování hnědého uhlí.....	79
Obrázek 19.8 Porovnání skutečných a doporučených hodnot emisních faktorů CO ₂ pro spalování černého uhlí.....	79
Obrázek 19.9 Měrné emise ze spalování pelet I až IV v závislosti na výkonu kotle Ling 25 a Ling 50.....	80
Obrázek 19.10 Měrné emise ze spalování pelet v závislosti na průměru pelet.....	81
Obrázek 19.11 Grafické znázornění koncentrací CO, SO ₂ a NO ₂ [mg/m ³ _N] v emisích při spalování uhlí, biomasy a jejich směsí v kotlích malých výkonů	84
Obrázek 19.12 Koncentrace NO _x , CO a SO ₂ [mg/m ³ _N] při spalování kapalných paliv v pánvovém kotli AT400 a AT500 a v hořákovém kotli U22.....	85
Obrázek 19.13 Koncentrace oxidu uhelnatého v suchých spalinách přepočtené na O _{2,ref} = 13 %.....	86
Obrázek 19.14 Koncentrace NO v suchých spalinách přepočtené na O _{2,ref} = 13 %.....	86
Obrázek 19.15 Emisní faktory TZL vztažené na výhřevnost paliva	87
Obrázek 19.16 Hmotnostní bilance kovů v produktech spalování – průměrné hodnoty pro roštový kotel ze spalování biomasy.....	90
Obrázek 19.17 Hmotnostní bilance kovů v produktech spalování – průměrné hodnoty pro roštový kotel ze spalování uhlí	91
Obrázek 19.18 Hmotnostní bilance kovů v produktech spalování – průměrné hodnoty pro roštový kotel ze spalování směsí biomasy a uhlí	91
Obrázek 19.19 Suma emisních faktorů těžkých kovů přepočítaných na LTEQ (dle obecných emisních limitů) pro různá paliva spalovaná v roštovém kotli ECO – C30.....	92
Obrázek 19.20 Suma emisních faktorů těžkých kovů přepočítaných na LTEQ (dle obecných emisních limitů) pro různá kapalná paliva spalovaná v pánvovém nebo hořákovém kotli	92
Obrázek 19.21 Hmotnostní bilance kovů v produktech spalování – průměrné hodnoty pro kotle s práškovými hořáky	96
Obrázek 19.22 Hmotnostní bilance kovů v produktech spalování – průměrné hodnoty pro kotle IGNIFLUID	96
Obrázek 19.23 Suma emisních faktorů těžkých kovů přepočítaných na LTEQ (dle obecných emisních limitů) pro zdroje s výkonem nad 50 MW	97
Obrázek 19.24 Srovnání sum emisních faktorů přepočítaných na LTEQ (dle obecných emisních limitů) pro různá spalovací zařízení spalující různá paliva	98
Obrázek 19.25 Kongenerový profil - měření A1 (spalování uhlí)	100
Obrázek 19.26 Kongenerový profil – měření A5 (spalování biomasy)	100
Obrázek 19.27 Kongenerový profil – měření B1 (pánvový kotel AT500)	101
Obrázek 19.28 Koncentrace dioxinů a furanů [ngTEQ/m ³ _N] při spalování uhlí, biomasy a jejich směsí	101
Obrázek 19.29 Srovnání koncentrace PCDD+PCDF [ngTEQ/m ³ _N] v emisích s emisním limitem při spalování uhlí, biomasy a jejich směsí v kotlích malých výkonů.....	102

Obrázek 19.30 Srovnání koncentrace PCDD/PCDF [$\text{ngTEQ/m}^3_{\text{N}}$] při spalování tuhých a kapalných paliv na malých zdrojích.....	103
Obrázek 19.31 Emisní faktory PCDD/PCDF [ngTEQ/MJ] jako sumy při spalování uhlí, biomasy a jejich směsí ...	104
Obrázek 19.32 Emisní faktor PCDD/PCDF u zdrojů malého výkonu při spalování druhů biomasy křbových kamnech	105
Obrázek 19.33 Kongenerový profil – měření C1	106
Obrázek 19.34 Koncentrace PCDD/PCDF [$\text{ngTEQ/m}^3_{\text{N}}$] při spalování tuhých paliv na velkých a zvláště velkých zdrojích.....	107
Obrázek 19.35 Emisní faktory PCDD/PCDF [ngTEQ/GJ]	107
Obrázek 19.36 Koncentrace PCDD/PCDF [$\text{ngTEQ/m}^3_{\text{N}}$] při spalování tuhých paliv v malých a velkých a zvláště velkých zdrojích	108
Obrázek 19.37 Emisní faktory PCDD/PCDF [ngTEQ/GJ] velkých zdrojů při spalování různých paliv získané z komerčních měření	108
Obrázek 19.38 Emisní faktory PCDD/PCDF [ngTEQ/GJ] velkých zdrojů při spalování různých paliv získané z komerčních měření rozdělené podle zdrojů	109
Obrázek 19.39 Emisní faktor PAU u zdrojů malého výkonu při spalování různých paliv.....	111
Obrázek 19.40 Emisní faktor PAU u zdrojů malého výkonu při spalování druhů biomasy křbových kamnech	111
Obrázek 19.41 Emisní faktor PCB u zdrojů malého výkonu při spalování biomasy v křbových kamnech.....	112
Obrázek 19.42 Závislost koncentrace PAU [$\mu\text{g/m}^3_{\text{N}}$] v emisích na koncentraci CO [mg/m^3_{N}] v emisích při spalování kapalných paliv v pánvovém kotli AT400 a AT500.....	113
Obrázek 19.43 Emisní faktory PAU [$\mu\text{g/GJ}$] při spalování tuhých paliv na velkých a zvláště velkých zdrojích	114
Obrázek 19.44 Emisní faktory PCB [ngTEQ/GJ] při spalování tuhých paliv na velkých a zvláště velkých zdrojích	115
Obrázek 19.45 Emisní faktor PAU u velkých zdrojů při spalování různých paliv získané z komerčních měření	116
Obrázek 19.46 Emisní faktor PAU u velkých zdrojů při spalování různých paliv získané z komerčních měření rozdělené podle jednotlivých zdrojů.....	116
Obrázek 19.47 Emisní faktor PCB u velkých zdrojů při spalování různých paliv získané z komerčních měření.....	117
Obrázek 19.48 Emisní faktor PCB u velkých zdrojů při spalování různých paliv získané z komerčních měření rozdělené podle jednotlivých zdrojů.....	117
Obrázek 21.1 Podíly jednotlivých znečišťujících látek na celkové skladbě znečištění MSK [139].....	119
Obrázek 21.2 Podíl jednotlivých zdrojů na znečištění MSK v tis. t/rok 2005 [139].....	120
Obrázek 21.3 Podíl jednotlivých zdrojů na znečištění ZK [140]	121
Obrázek 21.4 Mapky krajů s vyznačením velkých a středních zdrojů znečištění	121
Obrázek 21.5 Emisní bilance TZL přepočtené na jednoho obyvatele.....	124
Obrázek 21.6 Emisní bilance SO ₂ přepočtené na jednoho obyvatele	124
Obrázek 21.7 Emisní bilance NO _x přepočtené na jednoho obyvatele.....	125
Obrázek 21.8 Emisní bilance PAU přepočtené na jednoho obyvatele	125
Obrázek 21.9 Emisní bilance sumy těžkých kovů přepočtené na jednoho obyvatele	126

Seznam tabulek

Tabulka 2.1 Seznam základních znečišťujících látek (0. skupina) [4].....	8
Tabulka 2.2 Plynne a kapalně znečišťující látky podle chemického složení [8].....	9
Tabulka 2.3 Přehled vlivu jednotlivých znečišťujících látek na člověka	11
Tabulka 2.4 Rozdělení zdrojů znečišťování ovzduší – REZZO	14
Tabulka 4.1 Účinky na lidské zdraví spojené s expozicemi oxidu uhelnatého při nízkých koncentracích. (nejnižší koncentrace, při kterých byly pozorovány účinky)	22
Tabulka 5.1 Směrné hodnoty pro společné působení oxidu siřičitého a suspendovaných částic [10]	27
Tabulka 6.1 Zjištěné vztahy mezi dávkou a účinkem sirovodíku [10]	29
Tabulka 12.1 Dělení VOC dle US EPA [19]	40
Tabulka 12.2 Klasifikace VOC dle fotochemického potenciálu vzniku ozonu [19]	41
Tabulka 13.1 Přehled toxických 2,3,7,8 substituovaných kongenerů PCDD/PCDF	43
Tabulka 13.2 Faktory ekvivalentů toxicity pro PCDD/PCDF podle různých systémů [99]	44
Tabulka 13.3 Používané faktory ekvivalentů toxicity pro PCDD/PCDF	44
Tabulka 13.4 Koncentrace PCDF [ppm] ve směsích PCB	45
Tabulka 13.5 Emise PCDD/PCDF [gTEQ/rok] z nejvýznamnějších zdrojů na území ČR.....	45
Tabulka 13.6 Toxické ekvivalenty PCDD/PCDF pro savce, ryby a ptáky [85].....	47
Tabulka 13.7 Koncentrace PCDD/PCDF [pg I-TEF/g tuku] v lidském podkožním tuku v ČR (1997).....	48
Tabulka 14.1 Názvosloví, počet izomerů, počet atomů chlóru a číslo dle IUPAC pro PCB	49
Tabulka 14.2 Obchodní názvy výrobků obsahujících PCB	50
Tabulka 14.3 Obchodní názvy výrobků s obsahem PCB dovážených ze zahraničí.....	50
Tabulka 14.4 Kódy dle systému IUPAC a koeficienty ekvivalentu toxicity pro PCB [119]	51
Tabulka 15.1 Přehled PAU a jejich vzorců.....	52
Tabulka 17.1 Příspěvek jednotlivých zdrojů emisí těžkých kovů do atmosféry (hmot. %) upraveno dle [48],.....	58
Tabulka 17.2 Hodnoty koncentrací kovů a chloru v uhlí v různých státech a ve světě [35],[36], [38] a [49]	60
Tabulka 17.3 Výskyt těžkých kovů v minerálech obsažených v uhlí dle [25], [39], [40], [48], [51] a [55]	61
Tabulka 17.4 Koncentrace prvků v různých velikostních frakcích popílku ze spalování práškového uhlí [25]	63
Tabulka 17.5 Vlastnosti silně toxických kovů [47], [63], [25], [46].....	67
Tabulka 17.6 Vlastnosti kovů esenciálních a potenciálně toxických [25], [63], [47]	68
Tabulka 17.7 Vlastnosti méně toxických kovů [47], [63], [25], [46]	69
Tabulka 18.1 Obsah popela u vybraných typů biomasy[1].....	71
Tabulka 19.1 Seznam paliv, která byla použita při spalovacích zkouškách	72
Tabulka 19.2 Hrubý rozbor paliv použitých při spalovacích zkouškách	73
Tabulka 19.3 Seznam provedených spalovacích zkoušek a počet vyhodnocených režimů kotlů.....	73
Tabulka 19.4 Průměrné emisní faktory pro jednotlivé kotle ze všech zkoušek pro spalování hnědého uhlí	76
Tabulka 19.5 Výsledné rozboru paliva (potravinářské přebytky).....	81
Tabulka 19.6 Naměřené a vypočtené hodnoty ze spalovacích zkoušek č.1-6.....	82
Tabulka 19.7 Mezní hodnoty emisí pro kotle na tuhá paliva do 300kw [131].....	82
Tabulka 19.8 Souhrnná tabulka koncentrací CO, SO ₂ a NO ₂ [mg/m ³ _N]	83
Tabulka 19.9 Koncentrace NO _x , CO a SO ₂ [mg/m ³ _N], O ₂ [%], Cu a Hg [μg/m ³ _N], HCl a TZL [mg/m ³ _N] v emisích při spalování v pánvovém kotli AT400 a AT500	84
Tabulka 19.10 Koncentrace kovů v emisích ze spalování uhlí a biomasy v malých zdrojích (ECO C-30 a RM 10)....	88
Tabulka 19.11 Koncentrace kovů v emisích ze spalování směsi uhlí a biomasy v malých zdrojích	89
Tabulka 19.12 Koncentrace kovů v emisích ze spalování kapalných paliv v malých zdrojích (AT 500 a U22).....	89
Tabulka 19.13 Seznam tuhých paliv spalovaných v daných kotlích.....	89
Tabulka 19.14 Srovnání emisních koncentrací těžkých kovů ze spalování různých tuhých paliv v malých zdrojích s emisními limity platnými pro spalovny odpadů a obecnými emisními limity.....	94
Tabulka 19.15 Srovnání emisních koncentrací těžkých kovů ze spalování kapalných paliv v malých kotlích s emisními limity pro spalování odpadních olejů.....	94
Tabulka 19.16 Přehled všech experimentů	95
Tabulka 19.17 Koncentrace kovů v emisích ze spalování uhlí v kotlích o výkonu nad 50 MW (Z1 – Z10).....	95
Tabulka 19.18 Srovnání emisních koncentrací těžkých kovů ze spalování ve zdrojích s výkonem nad 50MW s emisními limity platnými pro spalovny odpadů a obecnými emisními limity.....	97
Tabulka 19.19 Přehled PCDD/PDDF analyzovaných v emisích	99
Tabulka 19.20 Seznam jednotlivých experimentů s kapalnými palivy s popisem jednotlivých paliv	103
Tabulka 19.21 Paliva použitá při spalování na velkých a zvláště velkých zdrojích	105
Tabulka 19.22 Přehled PCB a PAU analyzovaných v emisích.....	109
Tabulka 19.23 Označení experimentu, použité palivo a spalovací zařízení.....	110

Tabulka 19.24 Seznam jednotlivých experimentů s kapalnými palivy s popisem jednotlivých paliv	112
Tabulka 19.25 Emise PCB [$\text{ng}/\text{m}^3_{\text{N}}$] a PAU [$\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$] jako sumy při spalování kapalných paliv v kotli AT400 a AT500.....	113
Tabulka 19.26 Emise PCB [$\text{ng}/\text{m}^3_{\text{N}}$] a PAU [$\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$] jako sumy při spalování kapalných paliv v kotli U22	114
Tabulka 21.1 Emise ze zdrojů REZZO 1-2 v Moravskoslezském a Zlínském kraji v roce 2005[141]	120
Tabulka 21.2 Vývoj znečištění ovzduší 2000-2004 v tis. t/rok [141]	122
Tabulka 21.3 Emisní faktory jednotlivých paliv dle vyhlášky 352/2002 Sb.....	122
Tabulka 21.4 Spotřeby paliv jednotlivých sídel.....	123
Tabulka 21.5 Modelové roční odhady ročních emisí přepočtené na jednoho obyvatele.....	123
Tabulka 22.1 Vymezené oblasti ovzduší v Žilinském Trenčianském kraji	127
Tabulka 22.2 Velké a střední zdroje znečištění ovzduší v Trenčianském kraji za rok 2005	128
Tabulka 22.3 Emise TZL, SO_2 a CO v Trenčianském kraji za rok 2005	128
Tabulka 22.4 Emise NO_x , NH_3 a těžkých kovů v Trenčianském kraji za rok 2005.....	129
Tabulka 22.5 Vývoj emisí základních znečišťujících látek v Trenčianském kraji	129
Tabulka 22.6 Počet velkých a středních zdrojů znečištění ovzduší v Žilinském kraji.....	131
Tabulka 22.7 Emisní zátěže v okresech Žilinského kraje	131

Autor:	doc. Dr. Tadeáš Ochodek, Ing. Jan Koloničný, Ph.D., Ing. Michal Branc	
Vysokoškolský ústav:	Výzkumné energetické centrum	740
Název:	Ekologické aspekty záměny fosilních paliv za biomasu	
Místo, rok vydání:	Ostrava, 2007, I. vydání	
Počet stran:	144	
Vydala:	Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava	
Tisk:	Repronis Ostrava	
Náklad:	100 ks	
Neprodejné		

Za obsah studie jsou odpovědni autoři. Informace zde uvedené nejsou oficiálním stanoviskem orgánů Evropské unie.

ISBN 978-80-248-1595-4

