

EMISE RTUTI, JEJÍ ANTROPOGENNÍ ZDROJE, ENVIRONMENTÁLNÍ A ZDRAVOTNÍ RIZIKA

Tomáš Ružovič^{a, b}, Karel Svoboda^a, Michael Pohořelý^{a, b}, Marek Staf^c

^{a)} Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i., Rozvojová 135/1, 165 02 Praha 6

^{b)} Ústav energetiky, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6

^{c)} Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6
e-mail: ruzovic@icpf.cas.cz

Článek se věnuje emisím rtuti, které představují významné environmentální riziko. Úvodem je načrtnuta historie využívání tohoto prvku a jeho uvolňování do všech složek životního prostředí, atmosféry, hydrosféry i litosféry. Detailněji je popsána distribuce emisí rtuti z nejvýznamnějších průmyslových odvětví v současné době. Odpovídající prostor je vyčleněn též popisu zdravotních rizik spojených s expozicí organismu tomuto toxickému kovu. Separátně je pojednáno o elementární rtuti, její oxidované formě Hg^{2+} ve sloučeninách a Hg vázané na tuhé částice, neboť každá z uvedených forem představuje jinou míru rizika, jinak se transformuje a váže v lidském organismu atd. Z důvodu aktuálně probíhající diskuze ohledně omezení emisí rtuti ze sektoru energetiky ČR je tento problém zmíněn i ve zde prezentovaném příspěvku. V rámci příslušné kapitoly je přiblížena počáteční fáze výzkumu využití elektrárenských popílků transformovaných na zeolity k adsorpci Hg z plynných směsí.

Klíčová slova: rtuť, emise, energetika, toxicita, adsorpce

Došlo 18. 09. 2019, přijato 20. 11. 2019

1. Úvod

Znečišťování životního prostředí rtutí a její dopady na zdraví živých organismů má celosvětový význam. Zdravotní účinky znečištění Hg se začaly dostávat do širšího povědomí až v relativně nedávné době v padesátých letech, kdy byl společností Chisso Corporation v japonském Minamata chemický odpad s obsahem rtuti vypouštěn do blízkého moře. Docházelo k hromadění biologicky dostupné methylrtuti (monomethylrtuti a dimethylrtuti) v rybách. V důsledku toho bylo zjištěno mimořádné poškození zdraví tisíců místních obyvatel, kteří konzumovali ryby jako svůj hlavní zdroj potravy [1]. Zmíněná událost vyvolala zvýšený zájem o rtuť a snahu po zjištění jejich toxikologických rizik. Výsledkem těchto aktivit bylo podepsání tzv. Minamatské konvence v roce 2013, k níž se připojilo 125 zemí včetně České republiky [2]. Smyslem konvence je celosvětové omezení všech emisí rtuti nejen do ovzduší, ale i do dalších složek životního prostředí. Kromě intenzifikace výzkumu a inovací v oboru technologií pracujících se rtutí a jejími sloučeninami je v důsledku uvedeného aktu v celosvětovém měřítku zpřísnována též legislativa týkající se příslušných emisních limitů.

Cílem příspěvku je především stručně přiblížit problematiku zdrojů rtuti v životním prostředí a jejího vlivu na životní prostředí a zdraví člověka. Ve vztahu k aktuálně široce diskutovaným emisím Hg ze spalování tuhých paliv obsahuje příspěvek též základní informace o současném vlastním výzkumu adsorpčního zachytu Hg ze palin.

2. Přírodní a antropogenní emise rtuti

2.1. Emise Hg v historii

Využití rtuti a s tím logicky spojené její úniky do životního prostředí lze sledovat až do starověku.

Rtuť byla aplikována převážně ve své elementární podobě nebo ve formě minerálu cinabaritu tvořeného HgS . Cinabarit díky své červené barvě sloužil jako pigment v malířství, pečeti vosku aj. Kovová rtuť, získávaná redukcí právě ze zmíněného cinabaritu, měla několik zásadních využití. Z nich na prvním místě je třeba jmenovat metalurgii stříbra a zlata založenou na tvorbě amalgámu. Ve středověku se rozšířilo rovněž poněkud kontroverzní používání HgS i elementární rtuti k výrobě mastí na léčbu kožních chorob včetně projevů syfilis. Zmínit je třeba i používání elementární Hg v měřicích přístrojích, jako je Torricelliho barometr z r. 1643 nebo Fahrenheitův teploměr z r. 1720 [2, 3].

Počet aplikací rtuti a jejích sloučenin postupně narůstal do současných cca 3 000 druhů výrobků, jako jsou rozbušky, bateriové články, výbojky, elektrotechnické součástky, zubní amalgamové výplně, insekticidy, anti-septika atd. [4].

2.2. Přírodní zdroje plynné Hg

Po vstupu do atmosféry je rtuť v ovzduší buď transportována v původní podobě, nebo dochází k její transformaci do jiné formy interakcí s plynným okolím či s přítomnými aerosoly [5]. Byly identifikovány tři různé formy, v nichž se Hg v atmosféře vyskytuje, a to:

- plynná elementární rtuť,
- reaktivní plynná forma sloučenin Hg^{2+} ,
- rtuť adsorbovaná na povrch pevných částic atmosférického aerosolu [2].

Plynná elementární rtuť je z uvedeného výčtu v atmosféře dominantní a reprezentuje až 90 % z celkových detekovatelných koncentrací Hg. Tato forma je rovněž typická svou nízkou reaktivitou. Naproti tomu sloučeniny Hg^{2+} , jejichž nejtypičtějším zástupcem je HgCl_2 (g), představují pouze cca 3 % z celkové koncentrace plynné rtuti v atmosféře, ale jsou značně reaktivní. Rtuť adsorbovaná na povrchu aerosolu patří rovněž k minoritním atmosférickým formám Hg, nicméně ve znečištěných industriálních oblastech je její koncentrace podstatně vyšší než je celosvětový průměr [3-5].

Interakce částic, jejich koagulace a reaktivita se rtuť je ovlivněna chemickým složením i elektrickým nábojem částic. Pro setrvání částice v atmosféře je rozhodující její velikost a hmotnost. Pro atmosférický aerosol je charakteristická tzv. střední velikost částic (Mass Median Diameter, MMD), jež pro rtuť činí 0,6 μm .

V atmosféře jsou identifikovatelné tzv. Aitkenovy částice rtuti, nesoucí elementární náboj a vznikající chemickými procesy (redukci sloučenin rtuti, oxidací Hg na sírany nebo dusičnany apod.) případně kondenzací. Větší kapalně i pevně částice jsou generovány následně koagulační nebo růstem primárních kondenzovaných částic. Z hlediska původu aerosolu, na němž je Hg sorbována, lze konstatovat, že hrubé částice jsou tvořeny biogenními a lithogenními složkami, jako např. pyly, semena, terienní produkty větrné eroze pedosféry nebo mořský aerosol, a lze mezi ně zařadit i průmyslové prachy [3-5].

Současné odhady přirozených globálních zdrojů emisí rtuti do atmosféry zmiňují v průměru 2 500 t.rok^{-1} , existují však i odborné studie uvádějící hodnotu přibližně dvojnásobnou [6]. Naproti tomu antropogenní emise jsou odhadovány na 2 300 t.rok^{-1} , přepočtených na elementární Hg. Podle hrubých odhadů jsou nejvýznamnějšími přirozenými zdroji emisí rtuti oceány, lesní požáry, zatravněná a zalesněná území, ložiska rud, vulkanická činnost a též některé biologické procesy [2]. Kvantifikovat přesně toky Hg v ovzduší je za současného stavu poznání obtížné. Jak dokládá tab. 1, odhadovanými přírodními toky Hg jsou zpravidla velmi široké intervaly závislé na metodice měření a výpočtu [4].

2.3. Distribuce průmyslových zdrojů Hg

Streets a kol. ve své studii uvádí, že v letech 1850 – 2010 bylo v souvislosti s lidskou hospodářskou činností uvolněno přibližně 336 000 t plynné rtuti [7]. Při hustotě kapalné rtuti, jež činí 13,534 t.m^{-3} , je uvedená hmotnost ekvivalentní krychli o hraně cca 29 m. Stejná studie uvádí kromě plynné rtuti ještě odhad celkové hmotnosti Hg uvolněné v jakékoli formě do životního prostředí antropogenními zdroji. Publikovaný odhad pro stejné časové období 1850 – 2010 je 1 540 000 tun [7].

Na rozdíl od přírodních zdrojů docházelo od počátku industriální éry k výrazným změnám v distribuci hlavních zdrojů antropogenní Hg v závislosti na rozvoji různých průmyslových technologií. Velkou roli historicky hrála chemická výroba chlóru a technologie užívající rtuťové elektrody [3, 7].

Tab. 1 Odhad přírodních toků Hg v atmosféře [4]

Tab. 1 Estimation of the natural Hg flows in the atmosphere [4]

Zdroj	Rozpětí [t.rok^{-1}]	Průměr [t.rok^{-1}]
Prach transportovaný větrem	0 – 100	50
Mořský aerosol	0 – 40	20
Sopečná činnost	30 – 2 000	1 000
Spontánní lesní požáry	0 – 50	20
Biologické procesy:		
- na kontinentech (aerosol)	0 – 40	20
- na kontinentech (plynná fáze)	20 – 1 200	610
- v oceánech	40 – 1 500	770
Celkem	100 – 4 900	2 500

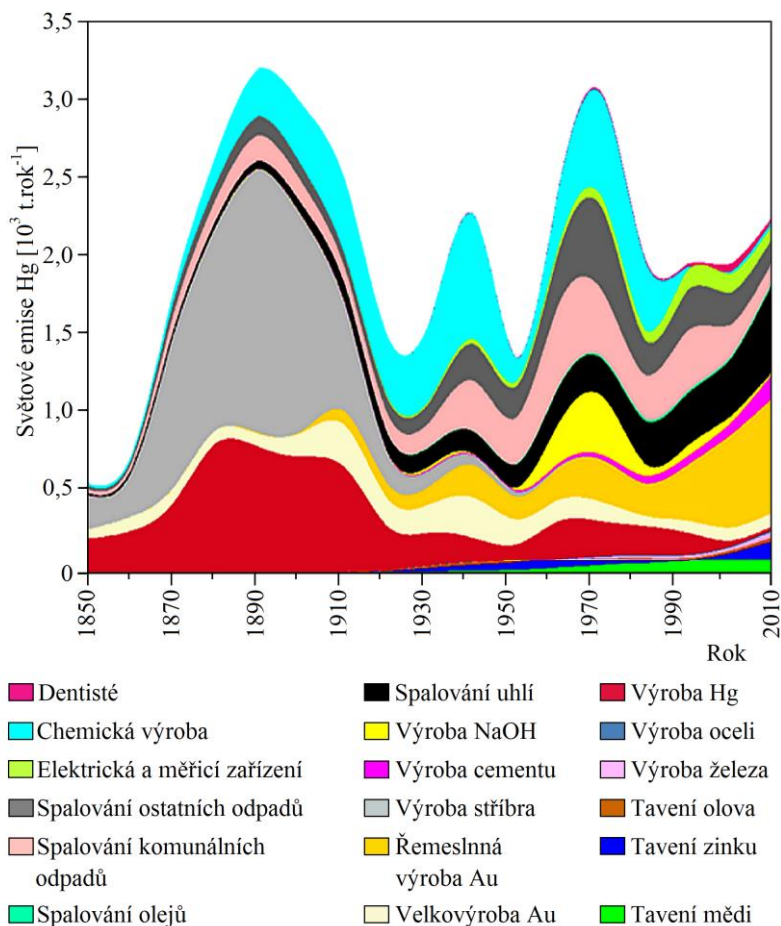
Bez ohledu na tyto fluktuace lze však identifikovat tři skupiny průmyslových procesů, které byly v letech 1850 – 2010 dominantní. Byla jimi výroba stříbra (cca 146 000 t Hg), výroba samotné rtuti (cca 92 000 t) a všechny ostatní chemické výroby emitující Hg (cca 48 000 t) [7]. Graficky jsou celosvětové trendy v distribuci hlavních antropogenních zdrojů emisí rtuti znázorněny na obr. 1.

Od poloviny 20. stol. se nejproblematictějšími procesy z pohledu emisí Hg staly kromě chemických výrobních procesů termické, reprezentované spalováním odpadů a uhlí a v menší míře i výrobou cementu. Významnou roli v důsledku rychle rostoucí světové populace hraje i nakládání s komunálním odpadem, výroba a používání dentálních materiálů (na bázi amalgámu). Za kritický problém je možné označit rostoucí emise z technicky nedokonalé malovýroby zlata v rozvojových zemích [7].

Z pohledu hledání možných řešení prezentovaného problému je důležité diskutovat příspěvky jednotlivých světových regionů k celkovým emisím. I tuto otázku zpracovali Streets a kol., přičemž graficky vyjádřené trendy v příspěvcích nejvýznamnějších světových regionů jsou znázorněny na obr. 2 [7].

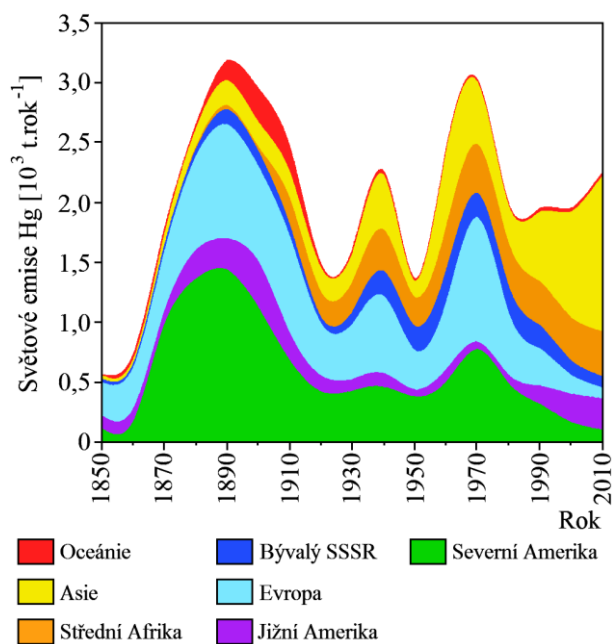
K údajům obsaženým v grafu je třeba zdůraznit následující. V období druhé poloviny 19. stol. byly největší emise Hg generovány ve vysoce industrializovaných oblastech, jimiž v té době byly bez pochyby severní Amerika a Evropa. Na grafu je dobře patrný útlum vyvolaný oběma světovými válkami a též velkou hospodářskou krizí na přelomu 20. a 30. let. Stejně tak je patrné, že hospodářská konjunktura po druhé světové válce se negativně promítla do rostoucích emisí Hg. Protože v Evropě a severní Americe docházelo postupně k restrukturalizaci, modernizaci a ekologizaci průmyslu, začala se na přední pozici v emisích Hg dostávat s mírně rostoucím trendem střední Afrika a zejména Asie.

V souvislosti s posledně jmenovaným regionem je třeba zdůraznit výjimečně alarmující nárůst emisí Hg datující se přibližně do začátku 80. let a až do současnosti akcelerující [7].



Obr. 1 Časový vývoj emisí Hg do atmosféry z hlavních hospodářských sektorů ve světě [7].

Fig. 1 Time trends in Hg emissions into the atmosphere from the major economic sectors in the World [7].



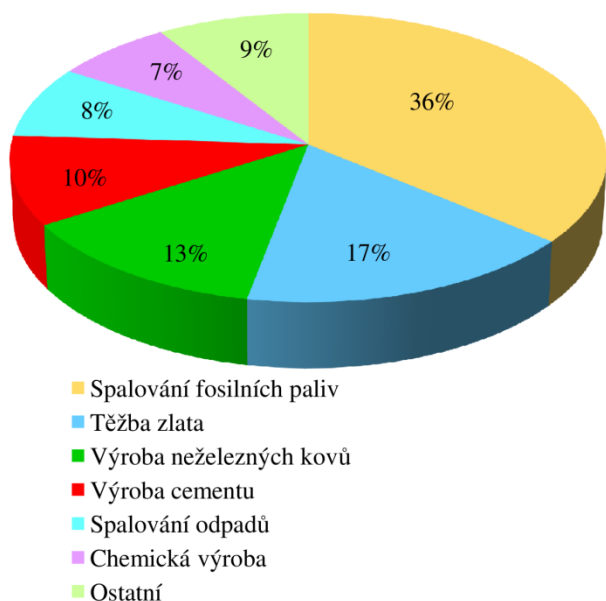
Obr. 2 Časový vývoj emisí Hg do atmosféry z vybraných regionů [7].

Fig. 2 Time trends in Hg emissions into the atmosphere from the selected regions [7].

Příčiny tohoto vývoje nejsou v literatuře konkretizovány, a proto lze pouze spekulovat, zda se jedná o menší environmentální ohleduplnost, nedostatek politické vůle nebo ekonomické faktory. Procentuální rozdělení příspěvků nejvýznamnějších průmyslových technologií ke světovým emisím Hg, stanovené v roce 2010, je znázorněno formou výsečového grafu na obr. 3.

Jak již bylo konstatováno, mezi významné přispěvatele k emisím Hg patří spalovací procesy. Pro emise Hg a chemickou formu, v níž je emitována, je určující též koncentrace Cl v palivu resp. spalovaném odpadu. Emise $HgCl_2$ významně rostou se zvyšující se koncentrací chlóru, danou např. přítomností PVC ve spalovaném odpadu apod. Reaktivitu uvolněné rtuti a též její emitované množství dále výrazným způsobem ovlivňují fyzikálně-chemické podmínky spalování a v neposlední řadě i použitý systém čištění spalin [8, 9].

Obecně vzato, za zdroj antropogenních emisí rtuti lze považovat jakýkoli proces, při němž je materiál obsahující i stopová množství Hg spalován, žíhán, pyrolyzován, taven či jinak vystavován vysokým teplotám. Je třeba zmínit, že v řadě případů se nejedná pouze o emise způsobené nedokonalými technologiemi, ale též o úmyslné zanedbávání příslušných norem a legislativy.



Obr. 3 Rozdělení průmyslových zdrojů emisí Hg v současnosti [2].

Fig. 3 Present distribution of the industrial sources of Hg emissions [2]

Děje se tak především s cílem minimalizace provozních nákladů, přičemž typickým příkladem je již zmíněná malovýroba zlata v rozvojových zemích.

Problém s vysokými koncentracemi Hg v ovzduší se netýká jen rozvojových zemí, což lze dokumentovat na příkladu rtuti vázané na částicích prашného aerosolu (tzv. partikulární Hg). V globálním měřítku je tato rtuť nejméně zastoupenou v atmosféře. V čistých, relativně málo znečištěných oblastech tvoří jen 0,3 – 0,9 % celkové koncentrace atmosférické Hg. Ve velkých městských aglomeracích vysoce industrializovaných oblastí může podíl partikulární Hg vzrůst až na 40 % z celkové koncentrace Hg. Podobný stav byl zjištěn jak v rozvojových, tak i v rozvinutých zemích [9]. Jak významný dopad toto může mít na zdraví lidí ve městech a průmyslových oblastech s vysokou prašností, je diskutováno v dalších odstavcích.

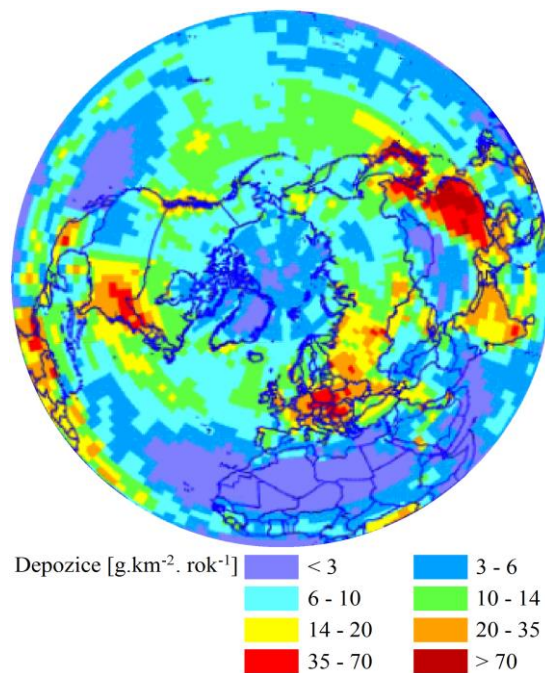
3. Environmentální a zdravotní důsledky emisí rtuti

3.1. Výskyt Hg v životním prostředí

Mezi jednotlivými součástmi planety (atmosféra, hydrosféra, litosféra atd.) probíhá výměna hmoty a energie, což mimo jiné umožňuje i dálkový transport polutantů. Rtuť pocházející z přirozených i antropogenních zdrojů je v jednotlivých sférách transportována, transformována, sorbována a bioakumulována s různou rychlostí a změnou stavu v čase. Při změně podmínek může nastat mobilizace dříve relativně bezpečně deponované rtuti a s tím spojené ovlivňování kvality prostředí a funkce živých organismů.

Atmosférická rtuť (elementární, iontová, vázaná na částice) interaguje s různými faktory, jako je UV záření, fotochemické reaktanty, chemické reaktanty, teplota,

ozon, volné radikály aj. Jejich vlivem přechází na složky rozpustné ve vodě nebo se naopak pevněji váže na aerosoly a prach [5]. Byl vysledován atmosférický transport Hg lokální v řádu desítek km, regionální (stovky km), ale též kontinentální či globální [3]. V jednotlivých zemských sférách probíhá v závislosti na fyzikálně-chemické formě Hg a aktuálních podmínkách její akumulace, ale i ředění. Na obr. 4 ukazujícím severní zemskou polokouli je zřetelně patrné, že depozice Hg je silně závislá na regionu, přičemž hustěji osídlené a průmyslové oblasti jsou kontaminované výrazněji [10].



Obr. 4 Celkový roční spad rtuti na severní polokouli [10].

Fig. 4 Total annual mercury deposition on the north hemisphere [10].

Hydrosféra je považována za významný rezervoár rtuti, v němž dochází nejen k její transformaci, transportu a postupné bioakumulaci v tkáních živých organismů, ale též k důležitému ukládání Hg do sedimentů a její přenos do litosféry. V ní probíhá snadný transfer do těl vyšších rostlin skrze kořeny, interakce s bakteriemi apod.

Rtuť v hydrosféře pochází z velké části z atmosféry a je transformována na iontovou formu Hg²⁺, přítomnou ve sloučeninách anorganických i organických, rozpuštěných ve vodě, emulzích nebo nepolárních látkách jako tuky, micely, aj. Menší část pochází z kapalného průmyslového odpadu vypouštěného do vodních toků. Ve formě roztoků pak vstupuje do biochemických cyklů a stává se součástí potravního řetězce od mikroorganismů až po vyšší organismy [2, 4, 5, 9, 11].

Rtuť v hydrosféře může nabývat jedné ze čtyř základních forem, jimiž jsou:

- anorganické soli (Hg²⁺ zejm. ve formě sulfidů nebo halogenidů),

- komplexní sloučeniny $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Hg}_2\text{NCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{HgCl}_4]^{2-}$, $[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$,
- organokovové sloučeniny typu R-HgX , kde X je obvykle halogen, nebo typu R_2Hg (monomethylrtuť, dimethylrtuť apod.),
- Hg vázaná v biomolekulárních strukturách (Hg^{2+} vázaná v proteinech, enzimech apod. obsahujících vazbu $-\text{SH}$ nebo $-\text{S}-$) [12].

V tuzemsku je koncentrace Hg v pitné vodě a potravinách limitována legislativou, která mimo jiné rozlišuje druh potravin. Např. v doplňcích stravy činí limitní koncentrace $0,1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, zatímco u ryb je tato koncentrace $1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [13]. Obdobně jako tomu je u Hg v atmosféře, i v případě vodních toků jsou nejvíce ohroženy regiony v rozvojových zemích. Příkladem může být kontaminace povodí Amazonky v důsledku intenzivní těžby zlata v Kolumbii. Rtuť byla ve vysokých koncentracích zjištěna v tělech říčních ryb a jimi se živícím místním obyvatelstvu. Kromě akutní toxicity hraje v tomto případě významnou úlohu také bioakumulace Hg [1,2,4, 14].

Jak již bylo naznačeno, Hg relativně snadno přechází mezi hydrosférou a litosférou. Do půdy diskutovaný prvek proniká též depozicí z ovzduší a díky hromadění odumřelých kontaminovaných rostlinných a živočišných těl. Následně sloučeniny Hg podstupují reakce s minerály a horninami obsahujícími např. sulfidickou síru. Tímto způsobem dochází ke vzniku dlouhodobých rezervoárů, v nichž Hg setrvává až stovky let. V důsledku geologických pochodů nebo lidské činnosti může nastat opětovná mobilizace Hg a její přechod do živých organismů. Pochody, jež za tento jev odpovídají, lze rozdělit do tří oblastí:

- eroze s následným transportem kontaminovaných částic do hydrosféry a atmosféry (uvolnění Hg někdy provázeno transformací na toxičtější formu nebo její bioakumulací),
- přechod z litosféry do pedosféry a půdního edafonu, neboli půdních organismů (možné zhoršení úrodnosti intoxikací edafonu a vstup rtuti do potravního řetězce od mikrobů po vyšší organizmy a člověka),
- interakce rtuti s kořenovým systémem rostlin spojená s fytoextrakcí do nadzemních částí rostlin s možností následného vstupu do potravního řetězce nebo vaporizace či volatilizace do atmosféry [2 - 4, 15].

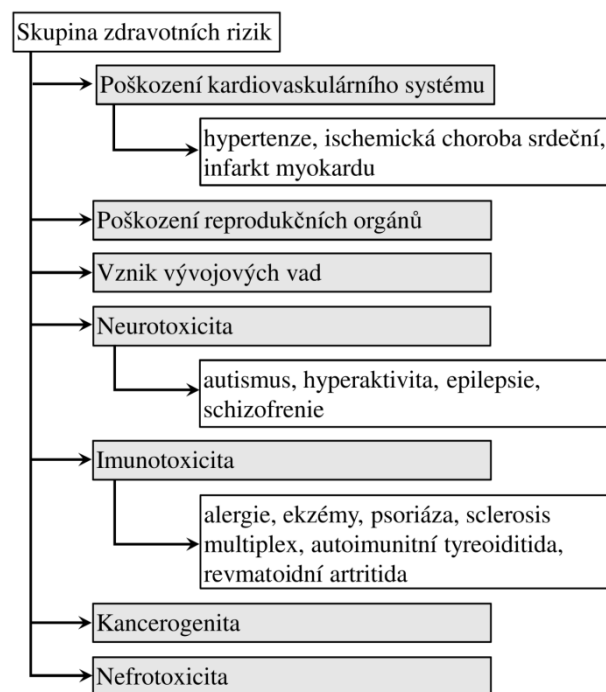
Rtuť v biosféře je převážně přítomna jako Hg^{2+} v podobě organokovových sloučenin. Nejvýznamnější podíly připadají na monomethylrtuť, dimethylrtuť a Hg vázanou na biomolekulární struktury v interakci s $-\text{SH}$ skupinami. V biosféře nedochází k tak rychlému a intenzivnímu transportu Hg jako ve výše diskutovaných sférách, ale biosféra je jejím bioakumulátorem a vytváří strukturu potravních řetězců. Na jejich počátku je rtuť methylována řasami a bakteriemi a postupuje řetězcem vzhůru, což je příčinou nejvyšších naměřených koncentrací ve velkých dravých rybách a parybách (mečoun, žralok, losos, tuňák) [16]. U velkých mořských predátorů byly zjištěny koncentrace dimethylrtuti odpovídající 10^5 násobku koncentrace v okolním prostředí [17].

3.2. Toxikologické působení rtuti

Ze všech negativních vlivů, jež má rtuť na organismus živočichů, je třeba zdůraznit její neurotoxicitu.

V úvodu je zmiňován případ bioakumulace Hg v rybách v oblasti Minamata. U dospělých lidí, kteří jedli kontaminované ryby, se vyvinul soubor symptomů zvaný Minamatská nemoc. Jednalo se o řadu neurologických poruch zahrnující poškození smyslů, řeči, svalovou slabost, podrážděnost a nestálost chování, ztrátu paměti a deprese. Podobné příznaky byly pozorovány i u obyvatel v Iráku konzumujících chléb vyráběný z obilí ošetřeného ethylrtutí [17]. Z dalších neurologických příznaků chronické expozice rtutí (včetně nízkých koncentrací) je třeba uvést ještě ztrátu rovnováhy, bilaterální poruchu citlivosti končetin a ataxii [18].

Rozdělení onemocnění indukovaných chronickou expozicí Hg, nebo onemocnění, u nichž je důvodné podezření, že s ní jejich incidence souvisí, je znázorněno pomocí schématu na obr. 5. Kromě onemocnění zde uvedených je třeba zmínit i dosud neprokázané obavy, že chronická expozice rtutí zvyšuje pravděpodobnost vzniku amyotrofické laterální sklerózy, jejíž příčina není dosud známa a nebylo jí tudíž možno do schématu zařadit [17]. Rtuť v organismu zvyšuje tvorbu volných radikálů, neboť snižuje aktivitu antioxidantních enzymů, jako je glutathion peroxidáza [17]. Elementární Hg je vysoce difundovatelná (schopná procházet) buněčnými membránami. Je-li přítomna v krevním řečišti, snadno se v přítomnosti katalázy a peroxidázy oxiduje v červených krvinkách i tkáních na anorganickou rtuť Hg^{2+} .



Obr. 5 Přehled onemocnění souvisejících s chronickou expozicí rtutí [14, 17].

Fig. 5 Overview of diseases related to chronic mercury exposure [14, 17].

Anorganické formy Hg^{2+} vykazují nízkou lipofilitu a tím omezenou schopnost pronikat buněčnými membránami. Dvojmocné kationty rtuti se v krevním oběhu váží na cysteinové sulfhydrylové skupiny na erythrocytech, glutathionu a metallothioneinech, nebo jsou transportovány a suspendovány v krevní plazmě. Byly provedeny experimentální důkazy, že se ionty Hg^{2+} prostřednictvím své vazby na cystein akumulují v mozku, játrech, ledvinách a svalech [17].

Pro organismus nejtoxičtější formou rtuti je methylrtuť. Tato organická sloučenina v přírodě vzniká biomethylací Hg prováděnou vodními anaerobními bakteriemi redukujícími sulfáty. V organismu dochází rovněž k methylaci anorganické rtuti, a to mikroorganismy v těle přítomnými. Přibližně 85 % použité methylrtuti je absorbováno v gastrointestinálním traktu. Organické sloučeniny rtuti jsou rozpustnější v lipidech než anorganické látky, což zvyšuje jejich potenciální toxicitu. Poločas rozpadu v těle (tj. pokles koncentrace rtuti na polovinu původní koncentrace) je asi 70 dnů [17]. Doporučuje se, aby hladiny rtuti nepřekročily $5,0 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ v plné krvi nebo $1,0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ vlasů, což odpovídá referenční dávce $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ tělesné hmotnosti za den. Americká FDA (Food and Drug Administration) také omezuje hmotnostní zlomek rtuti v kosmetice na 1 ppm [18].

V důsledku vysoké afinity k volným sulfhydrylovým skupinám má rtuť schopnost narušovat metabolismus a biologickou aktivitu řady proteinů a enzymů. Vedle již zmíněného cysteinu, jenž hraje klíčovou úlohu v indukovatelných endogenních detoxikačních mechanismech, a glutathionu je třeba zmínit též nežádoucí interakci Hg s N-acetylcysteinem a kyselinou alfa-lipoovou [16].

Kromě skupiny $-\text{SH}$ se rtuť váže i na skupinu selenolu ($-\text{SeH}$), narušuje homeostázu Ca^{2+} a v metabolických drahách soutěží též se zinkem a mědí, čímž narušuje biochemickou rovnováhu pro optimální fungování buněk a tkání v určitých orgánech [17, 18].

4. Experimentální část

V rámci EU je problematice rtuti věnována velká pozornost, což se promítlo mimo jiné do Nařízení Evropského parlamentu a Rady (EU) č. 2017/852 [19]. V souvislosti s emisními limity, které budou platné počínaje rokem 2021 pro provozovatele velkých spalovacích zdrojů v EU, probíhá široká diskuze o technických možnostech jejich plnění. Určitá polemika vznikla i ohledně započítávání hodnoty nejistoty měření emisí Hg dle směrnice Evropské unie č. 2010/75/EU o průmyslových emisích [20, 21].

VŠCHT Praha a ÚCHP AV ČR se v rámci svých výzkumných aktivit zapojily i do výzkumu adsorpčního zachytu rtuti. Na tomto místě je popsán jeden ze směrů, kterými je výzkum realizován na VŠCHT Praha. Konverze elektrárenských popílků na adsorbenty je na Ústavu plyných a pevných paliv a ochrany ovzduší řešena po dobu několika let.

Děje se tak především za účelem vývoje postupů adsorpčního zachytu oxidu uhličitého v uspořádání post-combustion [22, 23]. Vlastnosti získaných produktů však

kořespondovaly s publikovanými údaji týkajícími se aplikace těchto materiálů též pro sorpci Hg. Proto byl navržen vlastní postup modifikace popílků za účelem maximalizace jeho schopností sorbovat Hg přítomnou ve spalinách elektráren apod.

Přestože je výzkum teprve ve své počáteční fázi, lze uvést některá z předběžných zjištění. Obdobně jako v případě citované adsorpce CO_2 i v případě rtuti se uvažuje o implementaci adsorpce až za systém odsíření spalin. Důvodem je především teplota spalin, která se v případě mokrého způsobu odsíření pohybuje v intervalu cca 50 až 60 °C.

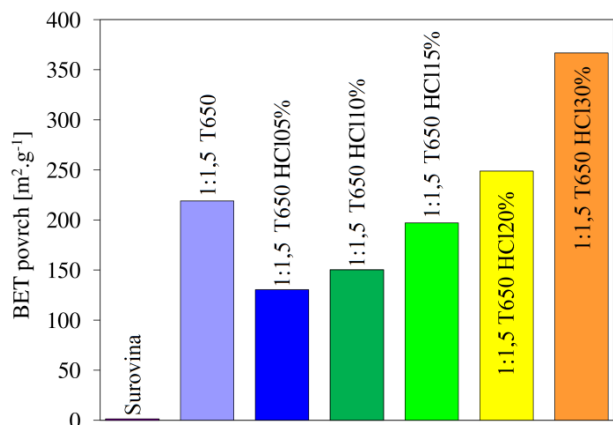
Testovaný postup vycházel z metody publikované Ojhou a kol., jejíž parametry byly upraveny na základě vlastního výzkumu [24]. Modifikace byla zahájena mísením popílku s jemně rozetřeným NaOH následovaným tavením směsi v muflové peci. Po vychlazení taveniny byla tato směs smíchána s vodou a vzniklá suspenze byla po dobu 24 hodin míchána za studena. V dalším kroku proběhlo zrání směsi ohřáté na teplotu 95 °C po dobu 6 h v klidu. Proces byl završen opakovaným ředěním velkými objemy vody, dekantací, vakuovou filtrací a sušením při 105 °C.

Pro experimenty s přípravou sorbentu na záchyt rtuti byl vyčleněn vzorek popílku ze spalování biomasy, v němž hmotnostní zlomky SiO_2 a Al_2O_3 činily 0,6 a 0,12.

Popílek daného původu a složení se ukázal být nepříliš vhodným pro přípravu sorbentů aplikovatelných pro záchyt CO_2 , ale nabízí alternativní využití [23].

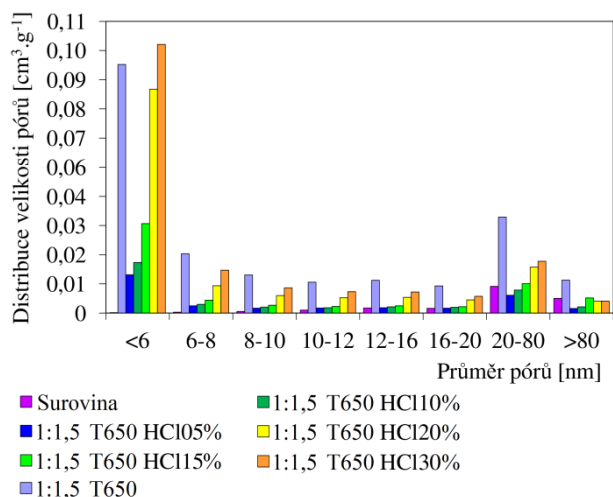
S ohledem na nízké koncentrace Hg ve spalinách a na maximální adsorpční kapacity, jichž je při testech v laboratoři dosahováno, vyslovil výzkumný tým předpoklad, že pro sorpci rtuti v průmyslovém měřítku bude nutné dosahovat řádově vyšších kapacit, než jsou dosažitelné jakýmkoli dosud popsaným procesem alterace popílků [25, 26]. Prvotní data naznačují, že toho však půjde dosáhnout mokrou impregnační vhodným organickým impregnantem. Aby byla impregnace proveditelná v potřebném rozsahu, je třeba zvýšit specifický povrch sorbentu a specifický celkový objem pórů.

Do postupu chemické modifikace popílku byl proto zařazen další krok, a sice převedení části sloučenin obsažených ve struktuře materiálu na rozpustné chloridy a jejich následné vymytí vodou. Experimentům byl podroben vzorek získaný tavením směsi výše specifikovaného popílku s NaOH v poměru hmotností 1 : 1,5 při teplotě 650 °C. Získaný meziprodukt byl poté při teplotě 30 °C vymýván po dobu 30 min. různě koncentrovanými roztoky HCl, a to v rozsahu od 5% do 30% kyseliny. Sloupcové grafy na obr. 6 a 7 dokladují, že navrženým postupem lze optimalizovat porézní strukturu materiálu. Tímto ověřením se výzkum posunul do další fáze, v jejímž rámci budou testovány podmínky impregnace, vedoucí k nejlepšímu sorpčním vlastnostem vůči Hg ve spalinách.



Obr. 6 Specifický povrch BET u vzorku podrobeného různým podmínkám modifikace

Fig. 6 Specific surface BET of the sample subjected to the modification under various conditions



Obr. 7 Distribuce velikosti pórů u vzorku podrobeného různým podmínkám modifikace

Fig. 7 Pore size distribution of the sample subjected to the modification under various conditions

5. Závěr

Rtuť je považována za nejnebezpečnější z těžkých kovů, kterým mohou být vystaveni lidé a volně žijící zvířata [18]. Přestože v letech 1990 – 2014 klesly ve státech Evropské unie emise rtuti do ovzduší cca o 73 %, deklaruje EU zintenzivnění úsilí o další snížení a urychlené zavedení nejlepších dostupných technologií pro snížení těchto emisí do praxe [27].

Antropogenní činnost je významným zdrojem rtuti. Přírodní zdroje rtuti nejsou zanedbatelné, ale jejich omezení je v podstatě mimo lidské možnosti. Akumulace a koncentrování různých forem rtuti v živých organismech je nepopiratelná skutečnost, která ohrožuje potravní řetězec. Rtuť narušuje řadu metabolických procesů a je rizikem pro zdraví už při nízkých koncentracích a

dlouhodobých expozicích. Expozice může nastat prostřednictvím vody, vzduchu, prachu i alimentární cestou. Důsledkem toho mnohou vznikají různé závažné choroby jako alergie, kardiovaskulární problémy, poruchy vývoje plodu a neurologická onemocnění. Příspěvek tak zpřehledňuje důvody, proč je důležité provádět monitoring nízkých koncentrací rtuti v životním prostředí a průmyslových exhalacích, snížit emise Hg a posílit ochranu živočichů, lidí a složek životního prostředí před kontaminací daným těžkým kovem.

V rámci krátké experimentální části bylo ukázáno, že je možné i z odpadních materiálů, jako jsou např. elektrárenské popílků, připravit materiál s vysokým specifickým povrchem umožňujícím výrobu impregnovaného sorbentu pro záchyt Hg.

Poděkování

Autoři děkují za finanční podporu pro specifický výzkum (MSMT No 21-SVV/2019) a podporu "Strategic Partnership for Environmental Technologies and Energy production" (SPETEP), Reg. No. CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_026/0008413.

Literatura

- Ha, E.; Basu, N.; Reilly, S. B.; Dórea, J. G.; McSorley, E.; Sakamoto, M.; Man, H. Current Progress on Understanding the Impact of Mercury on Human Health. *Environ. Res.* 2017, 152, 419–433.
- Navrátil, T.; Rohovec, J. Rtuť v Životním Prostředí, 1. st. ed.; Středisko společenských činností AV ČR, V. v. i., Ed.; Praha, 2016.
- Fara, M. Problematika emisí a monitoringu rtuti; Technická zpráva Projektu MŽP VaV SM 9/14/04, Praha, 2006.
- Préda, L. Rtuť a její sloučeniny v životním prostředí, Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, 2007.
- Lin, C.; Pehkonen, S. O. The Chemistry of Atmospheric Mercury: A Review. *Atmos. Environ.* 1999, 33, 2067–2079.
- Pirrone, N.; Cinnirella, S.; Feng, X.; Finkelman, R. B.; Friedli, H. R.; Leaner, J. et al. Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2010, 10, 5951–5964.
- Streets, D. G.; Horowitz, H. M.; Jacob, D. J.; Lu, Z.; Levin, L.; Schure, A. F. H.; Sunderland, E. M. Total Mercury Released to the Environment by Human Activities. *Environ. Sci. Technol.* 2017, 51 (11), 5969–5977.
- Svoboda, K.; Hartman, M.; Šyc, M.; Pohořelý, M.; Kameníková, P.; Jeremiáš, M.; Durda, T. Possibilities of Mercury Removal in the Dry Flue Gas Cleaning Lines of Solid Waste Incineration Units. *J. Environ. Manage.* 2016, 166, 499–511.
- Navrátil, T. Dynamika Rtuť v Životním Prostředí (habilitační práce), Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, 2011.

10. Fedorová, V. Možnosti využití fytořemediace pro odstranění kontaminace způsobené toxickými kovy a radionuklidy, Vysoká škola báňská-Technická univerzita Ostrava, 2009.
11. Mercury in the Environment and Water Supply. https://people.uwec.edu/piercech/Hg/mercury_water/cycling.htm (accessed May 6, 2019).
12. Smolíková, V. Stanovení Rtuti v Pangasu Spodnookém a Vyhodnocení Případných Rizik z Konzumace Ryb, Mendelova univerzita v Brně, 2015.
13. Nařízení komise (ES) č. 629/2008 kterým se mění nařízení (ES) č. 1881/2006, kterým se stanoví maximální limity některých kontaminujících látek v potravinech.
14. Rice, K. M.; Walker, E. M. Jr.; Wu, M.; Gillette, C.; Blough, E. R. Environmental Mercury and Its Toxic Effects. *J. Prev. Med. Public Heal.* 2014, 47, 74–83.
15. Ariya, P. A.; Amyot, M.; Dastoor, A.; Deeds, D.; Feinberg, A.; Kos, G.; Poulain, A.; Ryjkov, A.; Semeniuk, K.; Subir, M.; et al. Mercury Physicochemical and Biogeochemical Transformation in the Atmosphere and at Atmospheric Interfaces: A Review and Future Directions. *Chem. Rev.* 2015, 115 (10), 3760–3802.
16. Quig, D. Cysteine Metabolism and Metal Toxicity Cysteine & Heavy Metals. *Altern. Med. Rev.* 1998, 3 (4), 262–270.
17. Genchi, G.; Sinicropi, M. S.; Carocci, A.; Lauria, G. Mercury Exposure and Heart Diseases. *Int. J. Environ. Res. Public Heal. Rev.* 2017, 14 (1), 74–87.
18. Martinez-Finley, E. J.; Aschner, M. Recent Advances in Mercury Research. *Curr. Environ. Heal. Reports* 2014, 1 (2), 163–171.
19. Nařízení Evropského parlamentu a Rady (EU) č. 2017/852 o rtuti a o zrušení nařízení (ES) č. 1102/2008.
20. Reakce na tvrzení aktivistů z Greenpeace, Hnutí Duha a Frank Bold k měření rtuti. Ministerstvo životního prostředí České republiky. https://www.mzp.cz/cz/news_190430-reakce-na-tvrzeni-aktivistu-Greenpeace-Hnuti%20Duha-Frank-Bold-mereni-rtuti (accessed Sep 10, 2019).
21. Směrnice Evropského parlamentu a Rady č. 2010/75/EU o průmyslových emisích (integrované prevenci a omezování znečištění).
22. Staf, M.; Miklová, B. Mezinárodní výzkum aplikace popílků pro sorpci CO₂. *Paliva* 2018, 10 (4), 113–121.
23. Miklová, B.; Staf, M.; Kyselová, V. Influence of ash composition on high temperature CO₂ sorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2019, 7, 1–6.
24. Ojha, K.; Pradhan, N., C.; Samanta, A., N. Zeolite from fly ash: synthesis and characterization. *Bulletin of Materials Science* 2004, 27 (6), 555–564.
25. Gu, Y.; Zhang, Y.; Lin, L.; Xu, H.; Orndorff, W.; Pan, W. (2015). Evaluation of elemental mercury adsorption by fly ash modified with ammonium bromide. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2015. 119. 1663–1672.
26. Xu, W.; Wang, H.; Zhu, T.; Kuang, J.; Jing, P. Mercury removal from coal combustion flue gas by modified fly ash. *J. Environ. Sci.* 2013, 25 (2), 393–398.
27. EU Rules on Mercury in Action. Reducing use and emissions of mercury. <http://ec.europa.eu/environment/chemicals/mercury/pdf/ENV-17-011-IndustrialEmissionsFactsheet-MERCURY-E-web.pdf> (accessed Aug 5, 2019).

Summary

Mercury in the environment, its anthropogenic sources, environmental and health risks

Tomáš Ružovič^{a, b}, Karel Svoboda^a,
Michael Pohořelý^{a, b}, Marek Staf^c

The article deals with mercury emissions representing a significant environmental risk. The introduction outlines the history of the use of this element and its release to all environmental compartments, such as lithosphere, hydrosphere and atmosphere. The actual situation in distribution of mercury emissions from the most important industrial sectors is described in more detail. A corresponding space is also reserved to the description of health risks associated with short-term and chronic exposure of human and animal organisms to this toxic metal.

Elemental mercury, its oxidized form of Hg²⁺ bound in various compounds and Hg adsorbed onto solid particles are discussed separately. This is because each of these forms represents a different level of risk, transforms and binds differently in the human body, etc.

As there is currently an intensive debate in the Czech Republic on reducing Hg emissions from the power industry, this issue is also mentioned in the paper presented here.

Within the relevant chapter the initial phase of the research on the use of fly ashes transformed into zeolites for Hg adsorption from gaseous mixtures is sketched. Testing of the conditions under which domestic fly ashes, generated by the combustion of brown coal and biomass, can be converted to the efficient adsorbents has been started.

In the published studies, the main attention is paid to the largest possible specific surface and nanopore percentage. For this reason, the research has begun to address the conditions under which the above-mentioned product properties are achieved. A method, in which the intermediate was exposed to 30% HCl after hydrothermal treatment of the appropriate raw material with NaOH, gave a structure having the BET surface significantly exceeding 350 m²g⁻¹. Measurements of the sorption properties of the product using gases containing defined Hg concentrations will follow in the next phase of the research.