

Bakalářská práce

2011

Juraj Hasík

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích

Zemědělská fakulta

Katedra zemědělské dopravní a manipulační techniky

Bakalářská práce

Problematika měření emisí amoniaku a skleníkových plynů
při chovu skotu na pastvě a vlivu chovu na životní prostředí.

Vedoucí práce: doc. Ing. Antonín Jelínek, CSc.

Autor práce: Juraj Hasík

Studijní obor: Zemědělská technika, obchod, servis a služby

Forma studia: Prezenční

2011

Prohlašuji, že svoji bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně pouze s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu citované literatury.

Prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své bakalářské práce, a to v nezkrácené podobě (v úpravě vzniklé vypuštěním částí archivovaných Zemědělskou fakultou JU) elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejich internetových stránkách.

4. ledna 2011

Podpis studenta

Rád bych touto cestou poděkoval doc. Ing. Antonínu Jelínkovi, CSc. za cenné rady, připomínky a odborné vedení, které mi poskytnul při zpravování této bakalářské práce. Zároveň děkuji, za zapůjčení podkladů k vypracování bakalářské práce.

Obsah

1. Úvod.....	8
2. Literární přehled.....	9
2.1 Životní prostředí	9
2.1.1 Zákony a složky o životním prostředí v ČR	9
2.1.2 Ovzduší	11
2.1.3 Voda.....	12
2.1.4 Horniny	12
2.1.5 Půda	13
2.1.6 Organismy.....	13
2.1.7 Ekosystém.....	14
2.1.8 Energie	15
2.2 Emise	15
2.3 Amoniak	16
2.4 Skleníkový efekt.....	18
2.4.1 Skleníkové plyny (radiční).....	19
2.4.1.1 Vodní pára (H ₂ O)	20
2.4.1.2 Oxid uhličitý (CO ₂).....	21
2.4.1.3 Metan (CH ₄)	24
2.4.1.4 Oxid dusný (N ₂ O).....	26
2.4.1.5 Fluorované skleníkové plyny	28

2.5 Metody měření	28
2.5.1 Metody měření amoniaku	29
2.5.2 Metody měření skleníkových plynů	40
2.5.2.1 Stanovení vodní páry	40
2.5.2.2 Stanovení oxidu uhličitého.....	41
2.5.2.3 Stanovení metanu	42
2.5.2.4 Stanovení oxidu dusného	43
2.5.2.5 Stanovení fluorovaných skleníkových plynů	43
3. Cíl práce	44
4. Metodika	45
4.1 Metoda použita pro měření emisí amoniaku ze stájového odchovu.....	45
4.2 Metoda použita pro měření emisí amoniaku z pastevního odchovu	46
5. Vlastní práce.....	49
5.1 Měření emisí amoniaku ze stájového odchovu na farmě Krásná Hora nad Vltavou	49
5.1.1 Účel měření.....	49
5.1.2 Popis zařízení.....	49
5.1.3 Průběh měření	50
5.1.4 Výsledky měření	52
5.1.5 Závěr měření	62
5.2 Měření emisí amoniaku z pastevního odchovu	62

5.2.1 Výsledky měření	62
5.2.2 Závěr měření	67
6. Závěr	68
7. Abstrakt	69
8. Přehled použité literatury	70
9. Přílohy	74
9.1 Odběr vzorku pro stanovení amoniaku dle ČSN 83 4728	74

1. Úvod

Ovzduší je pro člověka jednou z nejdůležitějších složek životního prostředí. Vzduch, který člověk vdechuje, se dostává do lidského těla, kde přímo působí na zdraví člověka. Z tohoto důvodu se kvalitě ovzduší musí věnovat a je věnována velká pozornost jak na národní, tak mezinárodní úrovni.

Kvalita ovzduší a její znečištění je zapříčiněno vypouštěním znečišťujících látek z různorodých zdrojů lidské činnosti (např.: zemědělství, průmyslová výroba, spalování, doprava, atd.). Látky, které jsou vypouštěny do ovzduší, jsou přenášeny a mohou tak negativně ovlivňovat kvalitu ovzduší přímo u zdroje znečištění, nebo ve vzdálenějších oblastech. Znečištěné ovzduší svými účinky může ovlivňovat zdraví lidí, vegetaci, ekosystémy i materiály.

Zemědělství je jedním ze zdrojů znečišťování ovzduší. A to ne jen z pracovní činnosti strojů, ale i z chovatelské činnosti. Práce je proto zaměřena na různé druhy měření amoniaku a skleníkových plynů při chovu skotu. Ve vlastní práci je pak popsána vybraná metoda měření emisí amoniaku s výpočty a výslednými grafy.

2. Literární přehled

2.1 Životní prostředí

V roce 1967 pojem životní prostředí definovala konference UNESCO takto: *„Prostředí člověka je ta část světa, se kterou je člověk ve vzájemné interakci (ve vzájemném působení), tj. které používá, ovlivňuje ji a přizpůsobuje se jí.“* [1] Obě konference tedy chápou člověka a životní prostředí jako jeden celek, protože právě člověk své prostředí nejenom používá a ovlivňuje, ale také se mu přizpůsobuje.

V červnu roku 1972 se ve švédském hlavním městě Stockholmu konala konference OSN, která formulovala životní prostředí takto: *„Člověk je součástí i tvůrcem svého prostředí, které mu dává předpoklady pro život a poskytuje mu možnosti pro intelektuální, morální, sociální a duchovní rozvoj. Při dlouhém a strastiplném vývoji lidské rasy na této planetě bylo dosaženo stavu, kdy v důsledku rychlého pokroku ve vědě a technologii získal člověk sílu, aby vytvářel své prostředí nesčetnými způsoby a v rozsahu, který nemá příkladu. Oba aspekty lidského prostředí – prostředí přirozené a umělé – jsou podstatně důležité, aby člověk mohl žít v blahobytu a využívat základních lidských práv – dokonce i samotného práva na život.“* [1]

Životním prostředím je vše, co vytváří přirozené podmínky existence organismů včetně člověka a je předpokladem jejich dalšího vývoje. Jeho složkami jsou zejména ovzduší, voda, horniny, půda, organismy, ekosystémy a energie. [2]

2.1.1 Zákony a složky o životním prostředí v ČR

Zjištěním, že zemědělství patří k nejvýznamnějším znečišťovatelům povrchových i podzemních vod byla radou Evropské unie v roce 1991 přijata směrnice rady č. 91/676/EHS o ochraně vod před znečištěním dusičnany ze zemědělských zdrojů.

Nitrátová směrnice je jednou ze 17 směrnic EU přijatých na ochranu a nakládání s vodními zdroji. Využívá se hlavně v oblastech s provozováním intenzivního zemědělství ve zranitelných oblastech.

Jejím cílem je snížit a dále předcházet znečištění vod dusičnany ze zemědělských zdrojů. Tento cíl byl stanoven z důvodu zajištění dostatku kvalitní pitné vody pro obyvatelstvo a pro omezení eutrofizace (soubor přírodních a uměle vyvolaných procesů vedoucích ke zvyšování obsahu anorganických živin stojatých a tekoucích vod) povrchových vod a moří.

Nitrátová směrnice spadá do životního prostředí – podoblast vod. Je však zaměřená zejména na aktivity zemědělců. Z tohoto důvodu jí v České republice zpracovává Ministerstvo zemědělství ve spolupráci s Ministerstvem životního prostředí.

V právním řádu České republiky je nitrátová směrnice obsažena zejména v paragrafu 33 zákona č. 254/2001 Sb., o vodách v nařízení vlády č. 103/2003 Sb., o stanovení zranitelných oblastí a o používání a skladování hnojiv a statkových hnojiv, střídání plodin a provádění protierozních opatření ve zranitelných oblastech a z části také v paragrafu 9 zákona č. 156/1998 Sb., o hnojivech.

Zákon č. 238/1991 Sb., § 1 Zákon stanoví práva a povinnosti orgánů státní správy a povinnosti právnických a fyzických osob při nakládání s odpady. Pokud zvláštní předpisy nestanoví jinak, vztahuje se tento zákon též na nakládání s odpadními a zvláštními vodami, s látkami znečišťujícími ovzduší, s odpady drahých kovů, s radioaktivními odpady, s odpady ukládanými v podzemních prostorech, s odvaly, výsypkami a odkališti a s konfiskáty živočišného původu. [3]

Zákon č.17/1992 Sb., § 1 Zákon vymezuje základní pojmy a stanoví základní zásady ochrany životního prostředí a povinnosti právnických a fyzických osob při ochraně a zlepšování stavu životního prostředí a při využívání přírodních zdrojů; vychází přitom z principu trvale udržitelného rozvoje. [2]

Zákon č.114/1992 Sb., § 1 Účelem zákona je za účasti příslušných krajů, obcí, vlastníků a správců pozemků přispět k udržení a obnově přírodní rovnováhy v krajině, k ochraně rozmanitosti forem života, přírodních hodnot a krás, k šetrnému hospodaření s přírodními zdroji a vytvořit v souladu s právem Evropský společenství 1c) v České republice soustavu Natura 2000. Přitom je nutno zohlednit hospodářské, sociální a kulturní potřeby obyvatel a regionální a místní poměry. [4]

Zákon č. 244/1992 Sb., § 1 Zákon upravuje posuzování vlivů připravovaných staveb, jejich změn a změn v jejich užívání¹⁾ (dále jen „stavby“), činností,²⁾ technologií,³⁾ rozvojových koncepcí a programů,⁴⁾ (dále jen „koncepce“) a výrobků³⁾ na životní prostředí a určuje orgány státní správy příslušné k posuzování vlivů na životní prostředí.⁵⁾

¹⁾ Zákon č. 50/1976 Sb., o územním plánování a stavebním řádu (stavební zákon), ve znění pozdějších předpisů. Vyhláška č. 85/1976 Sb., o podrobnější úpravě územního řízení a stavebním řádu, ve znění pozdějších předpisů.

²⁾ § 17 odst. 2 zákona č. 17/1992 Sb., o životním prostředí

³⁾ § 17 odst. 3 zákona č. 17/1992 Sb.

⁴⁾ § 20 odst. 2 zákona č. 17/1992 Sb.

⁵⁾ § 21 odst. 1 a 2 zákona č. 17/1992 Sb. [5]

2.1.2 Ovzduší

Hlavní příčinou znečišťování ovzduší v České republice je bezesporu výroba tepla a energie spalováním fosilních paliv, které je provázeno emisemi oxidu síry, dusíku, uhlíku, tuhými úlety včetně emisí stopových prvků, jako jsou např. těžké kovy, dále emisemi těkavých organických látek a řady dalších látek anorganické a organické povahy, které znečišťují ovzduší. [6]

Zákon č. 309/1991 Sb., § 1 Zákon upravuje práva a povinnosti právnických a fyzických osob při ochraně vnějšího ovzduší (dále jen „ovzduší“) před vnášením

znečišťujících látek lidskou činností a způsob omezování příčin a zmírňování následků znečišťování. [7]

2.1.3 Voda

Současný stupeň narušení vodního prostředí plně odpovídá celkově nepříznivému stavu ostatních složek životního prostředí a je přirozeným a nepříznivým důsledkem politického a hospodářského vývoje. Na rozdíl od ovzduší a půdy byly trendy zhoršování režimu vod a celého vodního hospodářství pozorovány a do značné míry přiznávány mnohem dříve. Pravděpodobně proto, že vodě byl připisován především hospodářský význam, byla přijímána a z části i uskutečňována opatření, jimiž se zpomaloval, nikdy však nezastavil nepříznivý vývoj. Naproti tomu dlouhodobé nedoceňování vody jako významné součásti životního prostředí a jako významné součásti potravy vedlo k tomu, že se kladl větší důraz na zajištění jejího dostatečného množství a potřebné jakosti byla věnována nedostatečná péče. [6]

Zákon č. 254/2001 Sb., § 1 Účelem tohoto zákona je chránit povrchové a podzemní vody, stanovit podmínky pro hospodárné využívání vodních zdrojů a pro zachování i zlepšení jakosti povrchových a podzemních vod, vytvořit podmínky pro snižování nepříznivých účinků povodí a sucha a zajistit bezpečnost vodních děl v souladu s právem Evropských společenství. Účelem tohoto zákona je též přispívat k zajištění zásobování obyvatelstva pitnou vodou a k ochraně vodních ekosystémů a na nich přímo záviselých suchozemských ekosystémů. [8]

2.1.4 Horniny

Horniny jsou po atomech a minerálech jednou z dalších organizačních úrovní, v níž se vyskytuje hmota na Zemi, tvoří pevné a vnější obaly planety Země. Jsou nejrozšířenější a nejdůležitější součástí neživé přírody. Nejpestřejší soubory hornin jsou zastoupeny zejména v zemské kůře. Složení pevného svrchního pláště je z hlediska zastoupení hornin již značně jednodušší. O formě v níž vystupuje hmota ve větších hloubkách pláště a zemského jádra máme jen dosti mlhavé představy.

Horniny jsou seskupením nerostů nebo organických zbytků, příp. přírodními vulkanickými skly, které vznikají rozmanitými geologickými procesy. Vytvářejí samostatná geologická tělesa nejrůznějších rozměrů a tvarů (deskovité vrstvy sedimentů, kuželovité sopky, složitě tvarovaná, rozsáhlá hlubinná tělesa. [9]

2.1.5 Půda

Půda je samostatný přírodně historický útvar, který vzniká a vyvíjí se z povrchových zvětralin kůry zemské a zbytků ústrojenců zákonitým procesem působením půdotvorných faktorů a je schopen zajišťovat životní podmínky organismů v něm žijícím. Půdu je třeba chápat komplexně jako část terestrického ekosystému, funkční celek, zahrnující živé organismy a jejich prostředí. Půda vzniká a vyvíjí se na styku při vzájemném působení litosféry, biosféry, hydrosféry a činností člověka. Můžeme ji tedy nazvat srdcem životního prostředí s tím, že jednotlivé složky se navzájem ovlivňují. [10]

2.1.6 Organismy

Všechny organismy mají společné základní vlastnosti, které je charakterizují jako živé soustavy. Všechny mají v principu stejné chemické složení, stejné základní metabolické procesy, stejný princip genetické paměti, jejich chování směřuje k zachování existence a k reprodukci a jejich vývoj řídí stejné evoluční mechanismy. Tím, čím se různé organismy navzájem nápadně liší, je především složitost jejich organizace.

Většinu organismů můžeme zařadit – podle složitosti organizace jedinců – do tří základních úrovní: *organismy nebuněčné* (podbuněčné), *organismy jednobuněčné* a *organismy mnohobuněčné*. Vedle toho existují organismy, které tvoří určité přechody mezi některými stupni této organizovanosti. Jsou to *buněčné kolonie*, které tvoří pravděpodobně evoluční přechod mezi organismy jednobuněčnými a mnohobuněčnými. Pouze u některých druhů (zejména blanokřídlého hmyzu) se setkáváme s ještě vyšším stupněm organizace, než je mnohobuněčný jedinec, s tzv. *individui vyššího řádu* (obligátní společenstva). [11]

2.1.7 Ekosystém

Společenstvo tvoří s abiotickým prostředím, v němž žije, ekosystém. Je to základní jednotka, v níž dochází **k oběhu látek a energie** a která je jako celek v neustálém styku se svým okolím. Pro popisné účely i jako základ pro analýzu stavu a funkce ekosystému je účelné rozlišovat tyto základní složky zastoupené v každém ekosystému:

- **neústrojné (anorganické) látky** zapojené do oběhu,
- **ústrojné (organické) látky** na rozhraní mezi živou a neživou částí ekosystému (bílkoviny, cukry, tuky, huminové látky atd.),
- **klimatický režim** (teplotu, vlhkost a další fyzikální faktory),
- **producenty** (autotrofní organismy, především zelené rostliny),
- **konzumenty** (heterotrofní organismy, především živočichy, kteří se živí živými těly jiných organismů) a
- **destruenty** čili **rozkládače** (heterotrofní organismy, především saprofytické, jako houby a mikroby, které se živí odpady organismů, jejich mrtvými těly a zbytky.).

Producenti, konzumenti a destruenti představují živou hmotu ekosystému, biomasu. Ekosystém je svázán stálým plynulým převodem energie z jedné složky na druhou. Energie slunečního záření poutaná zelenými rostlinami (autotrofy) a přeměněná v energii chemických vazeb v organických látkách je postupně přenášena na další organismy v ekosystému; jeden organismus je vždy zdrojem potravy pro druhý. Tak se vytvářejí **potravní řetězce**, které představují cesty energie a látek (tzv. energomateriálové toky) a jsou typické pro každý ekosystém. [12]

2.1.8 Energie

Energie je schopnost konat práci. Například dodáváme-li nějakému stroji či zařízení energii, stroj koná práci. Nebo konáme-li práci a točíme generátorem elektrické energie, generátor vyrábí elektrickou energii. Energie může být v různé formě, například mechanická energie, elektrická energie, tepelná energie, jaderná energie apod. Různé formy energie se v sebe mohou přeměňovat, vždy platí zákon zachování energie. Primární zdroji energie nazýváme takové zdroje, které nacházíme v přírodě (např. uhlí, ropa apod.). Sekundárními zdroji nazýváme takové zdroje, které vznikly přeměnou či zušlechtěním primárních zdrojů (např. benzín, svítiplyn, elektřina apod.). [13]

2.2 Emise

1. množství příměsí, zpravidla její hmotnost, vstupující za jednotku času ze zdroje znečišťování do ovzduší; 2. Vypouštění nebo únik příměsí do atmosféry, tj. primární znečišťování ovzduší. Sekundárním znečišťováním ovzduší se naproti tomu rozumí vznik příměsí přímo v atmosféře v důsledku různých chemických a fyzických pochodů. [14]

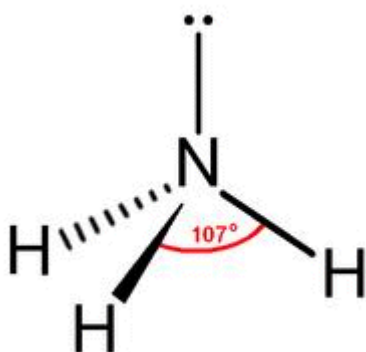
Nařízení vlády č. 615/2006 Sb., o stanovení emisních limitů a dalších podmínek provozování ostatních stacionárních zdrojů znečišťování ovzduší ve znění nařízení vlády č. 475/2009 Sb.

Příloha č. 2 k nařízení vlády č. 615/2006 Sb., určuje kategorie, emisní faktory a plány zavedení zásad správné zemědělské praxe u zemědělských zdrojů. Publikovaná novela č. 475/2009 Sb., kterým se mění zákon č. 615/2006 Sb., o stanovení emisních limitů a dalších podmínek provozování ostatních stacionárních zdrojů znečišťování ovzduší.

- Výrobu gumárenských a pomocných přípravků (v příloze č. 1 části III. bod 4.1.4),
- výrobu síry (Clausův proces) uveden v příloze č. 1 části III. bod 4.2.3.

2.3 Amoniak

Chemický vzorec NH_3 . Je v čistém stavu za normálních podmínek bezbarvý plyn s typickým čpícím štiplavým zápachem. Je zásaditý, dráždivý a žíravý. Hustotou $0,77 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ je zhruba o polovinu lehčí než vzduch. Může být skladován za zvýšeného tlaku v kapalném stavu. Jeho rozpustnost ve vodě je výborná ($540 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$). Reaguje s kyselinami za vzniku amonných solí.



Obr. 1. Molekula amoniaku, prostorové uspořádání atomů. Nad atomem dusíku se nachází volný pár elektronů.

Používá se především k výrobě kyseliny dusičné, průmyslových hnojiv, výbušnin, polymerů, farmaceutických výrobků, kaučuků, tenzidů a některých pesticidů. Uplatňuje se i v petrochemickém průmyslu a v galvanickém pokovování, kde se přidává do některých lázní. Může se rovněž používat přímo jako hnojivo ve formě vodného roztoku, kterým se provádí zavlažování.

Hlavní podíl na celkových emisích amoniaku do atmosféry představuje rozklad lidských i zvířecích biologických odpadů (uvádí se až 74%), protože suchozemští živočichové se zbavují dusíku vylučováním močoviny, ze které je následně činností mikroorganismů amoniak uvolňován. Ostatní antropogenní zdroje se podílejí na celkových emisích jen menším dílem. Patří mezi ně zejména:

- výroba kyseliny dusičné,
- výroba hnojiv, výbušnin a některá další odvětví (farmaceutický průmysl, petrochemie),
- splaškové odpadní vody,
- odpadní vody za tepelného zpracování uhlí a galvanického pokovování,

- používání dusíkatých hnojiv,
- průmyslové chlazení, výroba ledu,
- rozklad rostlinného odpadu, odpadní vody ze zemědělských výroby.

Amoniak se v malé míře vyskytuje v cigaretovém kouři a je v minimálních množstvích emitován i životními projevy člověka a živočichů (vydechování, pocení).

Dopady na životní prostředí: amoniak je velice toxický pro vodní organismy (zejména ryby), proto hraje důležitou roli jeho velmi dobrá rozpustnost ve vodě. Toxické koncentrace amoniaku mohou být uvolňovány rozkladem chlévské mrvy, kejdy a odpadů z velkochovů drůbeže. Rovněž rostliny mohou být negativně zasaženy, pokud jsou vystaveny vyšším koncentracím amoniaku jak v ovzduší, tak ve vodě. Ve vodách s dostatečným obsahem kyslíku je amoniak nitrifikačními bakteriemi oxidován na dusičnany, které jsou pro vodní organismy toxické podstatně méně.

V půdách se přirozeně vyskytuje amoniak zejména ve formě amonného iontu. Amoniakální forma dusíku je přitom klíčovým zdrojem dusíku pro rostliny. Z tohoto důvodu se aplikují dusíkatá průmyslová hnojiva, ze kterých se však do podzemních vod uvolňují dusičnany. Podzemní vody pak mohou být nevhodné pro využití člověkem, resp. s jejich využitím jsou spojeny vysoké náklady na čištění a odstranění dusičnanů. Přítomnost dusičnanů (původem přímo z hnojiv či bakteriální oxidací amoniaku) rovněž zvyšuje kyselost půd s negativními důsledky.

Kyselost zemin je zvyšována i depozicí pocházející z ovzduší. Amoniak tvoří relativně stabilní soli se sírany a dusičnany (pocházejícími z kyselých plynů SO_2 , SO_3 a NO_x), které jsou v atmosféře přítomny. Takové soli jsou potom ve srovnání s kyselými plyny a samotným amoniakem podstatně ochotněji a rychleji z atmosféry uvolněny ve formě dešťů či spadu a dostávají se tak do půd. Přestože je tedy amoniak sám o sobě zásaditou látkou, podílí se na kyselých depozicích. Je

rovněž jedním z původců fotochemického smogu vyskytujícího se především ve městech.

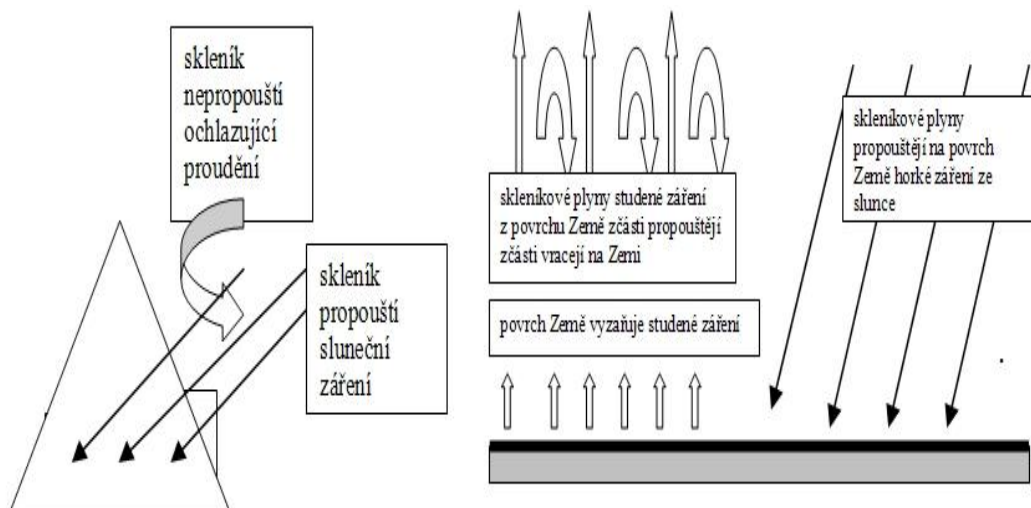
Další působení amoniaku spočívá v jeho působení v rámci parametru „celkový dusík“, kde hlavní negativní dopad na životní prostředí je přílišné vnášení živin na životní prostředí a s tím spojená například eutrofizace vod (nárůst řas a sinic).

Celkově lze amoniak charakterizovat jako látku toxickou, která však díky svému využití a pronikavému zápachu upozorňujícímu včas na její přítomnost většinou nepředstavuje výrazné riziko pro člověka. Pro životní prostředí se jedná o látku závažnou. Podílí se na okyselování půd a podporuje eutrofizaci vod (nárůst řas a sinic). [15]

2.4 Skleníkový efekt

Některé plyny v atmosféře mají schopnost pohlcovat infračervené paprsky, které vyzařuje povrch Země. Tento přírodní jev, nazývaný skleníkový efekt, přispívá k udržování teplot vhodných pro život. Plyny dusík a kyslík, které tvoří převážnou většinu atmosféry (99%), záření ani nepohlcují ani nevysílají. Vodní pára, oxid uhličitý a některé další plyny, obsažené v ovzduší v mnohem menším množství, určitou část tepelného záření, jež opouští povrch Země, pohlcují; tyto plyny působí tedy na vyzařování jako částečná „pokrývka“ a způsobují rozdíl asi 21°C mezi skutečnou a průměrnou povrchovou teplotou na Zemi, jež se pohybuje asi kolem 15°C a hodnotou -6°C, která by nastala v atmosféře obsahující pouze kyslík a dusík. Působení této „pokrývky“ se nazývá přirozený skleníkový efekt a příslušným plynům se říká skleníkové plyny. Tento účinek se nazývá přirozený proto, že všechny atmosférické plyny zde byly dávno předtím, než se objevili lidé. O zvýšeném skleníkovém účinku mluvíme v případě navýšení účinku způsobeného plynů přítomnými v atmosféře vlivem aktivit lidí, jako je odlesňování a spalování fosilních paliv.

Pojem skleníkový efekt se užívá podle podobnosti vlastností skla ve skleníku a zemské atmosféry. Záření slunce prochází sklem dovnitř, kde je rostlinami a půdou uvnitř skleníku pohlcováno (absorbováno). Avšak tepelné záření vycházející z rostlin a půdy je pohlcováno sklem a zpětně vráceno. Sklo tedy v tomto případě funguje také jako „přikrývka“, která pomáhá udržet ve skleníku teplo. [16]



Obr. 2. Porovnání funkce zahradního skleníku s účinkem tzv. skleníkového efektu skleníkových plynů.

2.4.1 Skleníkové plyny (radiační)

Podnebí na Zemi je velmi závislé na malých příměsích atmosféry, kterým se souhrnně říká skleníkové plyny. Dohromady jich je jen asi tři promile, ale právě jim a v tomto vhodném množství vděčíme za to, že naše planeta je obyvatelná. Skleníkových plynů ale lidskou činností rychle přibývá a podnebí se díky tomu mění – rychleji, než kdykoliv v posledních miliónech let. Jde o nejnebezpečnější a nejosudnější experiment, který lidstvo se svou planetou uskutečňuje.

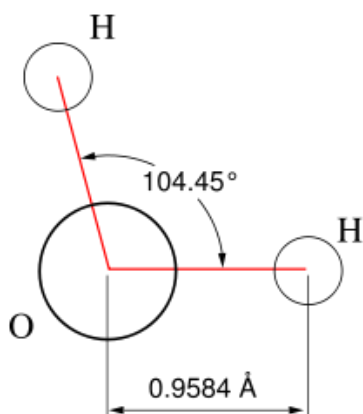
Skleníkové plyny zachycují teplo, které se odráží od zemského povrchu, ale naproti tomu nebrání pronikání slunečního záření. Už v roce 1859 vědci objevili, že více skleníkových plynů ve vzduchu zvyšuje globální teplotu. [17]

Mezi nejznámější skleníkové plyny patří:

- vodní pára (H_2O),
- oxid uhličitý (CO_2),
- metan (CH_4),
- oxid dusný (N_2O),
- Fluorované skleníkové plyny.

2.4.1.1 Vodní pára (H_2O)

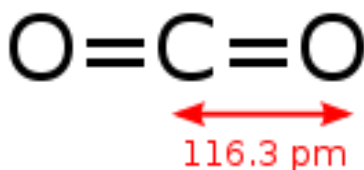
Hlavním skleníkovým plynem je vodní pára, která odpovídá přibližně za dvě třetiny přirozeného skleníkového efektu. Molekuly vody v atmosféře zachycují teplo vyzařované zemským povrchem, opět je vyzařují všemi směry, ohřívají zemský povrch, a nakonec teplo vyzáří zpět do vesmíru. Vodní pára v atmosféře je součástí hydrologického cyklu, uzavřeného systému oběhu vody – již je na Zemi konečné množství – z oceánů a půdy do atmosféry a zpět díky vypařování a odpařování, kondenzaci a srážení. Lidské činnosti do atmosféry vodu nepřidávají. Ovšem teplejší vzduch může pojmout mnohem více vlhkosti, proto rostoucí teploty dále zintenzivňují změnu klimatu. [18]



Obr. 3. Molekula vody, prostorové uspořádání atomů.

2.4.1.2 Oxid uhličitý (CO₂)

Také jako suchý led nebo kyselina uhličitá. Oxid uhličitý je bezbarvý plyn bez zápachu. Při nadýchání ve větším množství působí štiplavě na sliznicích a vytváří kyselou chuť. To je způsobeno jeho rozpouštěním na vlhkých sliznicích a ve slinách za vzniku slabého roztoku kyseliny uhličitě. Při ochlazení na -78 °C oxid uhličitý přechází do tuhého skupenství a vzniká bílá tuhá látka, tzv. suchý led. Kapalný může existovat jen za tlaku vyššího než přibližně 500 kPa (5-ti násobek atmosférického tlaku). Jedná se o látku nepříliš reaktivní a nehořlavou. Je konečným stupněm oxidace uhlíku (organických látek) a výsledkem hoření za dostatečného přístupu kyslíku. Hustotou 1,98 kg.m⁻³ je plynný oxid uhličitý zhruba 1,5 x těžší než vzduch.



Obr. 4. Molekula oxidu uhličitého, prostorové uspořádání atomů.

Kapalný nebo tuhý oxid uhličitý je využíván v potravinářském průmyslu jako chladiivo zejména při přepravě mražených výrobků. Dále je využíván pro výrobu šumivých nápojů a sodové vody. Oxid uhličitý je některými výrobci přidáván do piva a šumivých vín, přestože je zde obsažen díky přirozeným fermentačním pochodům. Další oblastí použití je kypření těst, kterého se dosahuje buď využitím kvasnic vytvářejících oxid uhličitý biologicky, nebo kypřícími přísadami, které oxid uhličitý uvolňují buď zahřátím, nebo působením kyseliny. Rovněž je využíván jako ochranná atmosféra.

Oxid uhličitý je rovněž používán jako levný a nehořlavý stlačený plyn pro nafukování záchranných vest či člunů. Malé bombičky slouží jako zdroj hnacího plynu pro vzduchové pušky či zbraně na paintball i k domácí výrobě sifonu. Nehořlavost oxidu uhličitého je využívána v podobě hasicích přístrojů plněných

kapalným oxidem uhličitým. Z důvodu své velmi nízké ceny se využívá i jako ochranná atmosféra pro svařování kovů, přestože sváry vytvořené v ochranné atmosféře vzácných plynů helia či argonu jsou prokazatelně kvalitnější. Kapalný oxid uhličitý je dobré rozpouštědlo pro řadu organických látek a je využíván například k extrakci kofeinu z kávy. Začal rovněž přitahovat pozornost farmaceutického i chemického průmyslu jako méně toxická alternativa pro tradičně používaná rozpouštědla na bázi chlorovaných organických látek. Oxid uhličitý je někdy přidáván na omezenou dobu (několik hodin) do atmosféry skleníků s cílem podpořit růst rostlin a především vyhubit škůdce jako moly, svilušky a další, jimž zvýšená koncentrace oxidu uhličitého v ovzduší škodí. Suchý led (tuhý oxid uhličitý) je využíván v divadlech a při hudebních představeních ke tvorbě zvláštních efektů. Po vložení do vody suchý led sublimuje a vznikající směs oxidu uhličitého a kondenzované vodní páry vytváří efekt mlhy těžší než vzduch.

Další uplatnění lze nalézt v medicíně (stabilizace rovnováhy kyslík/oxid uhličitý v krvi) a v průmyslových laserech. Může být rovněž využit při těžbě ropy, kdy je injektován buď přímo do vrtu, nebo do jeho blízkého okolí, kde jednak působí zvýšení tlaku a jednak se v surové ropě rozpouští a snižuje tak její viskozitu.

Přírodním zdrojem emisí oxidu uhličitého je dýchání aerobních organismů, zatímco procesem vedoucím k jeho přirozenému úbytku je fotosyntéza zelených rostlin a absorpce oceány. Tyto přírodní pochody působí protichůdně a výsledkem by byl v podstatě vyvážený stav. Mezi další přírodní pochody emitující oxid uhličitý patří požáry a vulkanická činnost.

Do koncentrace oxidu uhličitého v atmosféře zásadním způsobem promlouvá člověk, konkrétně spalování fosilních uhlíkatých paliv, které představuje velmi významný zdroj emisí. Ostatní antropogenní emise ve srovnání se spalováním zaslouží označení jako málo důležité. Oxid uhličitý je emitován všude tam, kde dochází ke spalovacím procesům uhlíkatých fosilních paliv – zemního plynu,

ropných produktů, uhlí, koksu. Zdrojem emisí je samozřejmě i spalování paliv biologického původu – biomasy, dřeva, bionafty a bioplynu. Zdrojem emisí oxidu uhličitého jsou průmyslové provozy, kde se buď využívá spalování či termických procesů, nebo je surovinou například vápenec a dochází k emisím oxidu uhličitého:

- spalovací procesy (uhlíkatá paliva),
- koksárenství,
- rafinerie olejů a plynu,
- hutnictví a kovoprůmysl,
- cementárny,
- sklárny, výroba keramiky,
- tavení nerostných materiálů,
- zpracování celulózy a dřeva,
- před úpravou vláken a textilií, vydělávání kůží a kožešin,
- zařízení na zneškodňování uhynulých zvířat.

Protože oxid uhličitý jako takový nachází použití v celé řadě odvětví a je využíván k nejrůznějším účelům, existuje rovněž široká možnost jeho emisí do atmosféry. Shrňme-li oblasti, kde se oxid uhličitý přímo využívá a může tudíž unikat do životního prostředí, vychází následující výčet:

- potravinářský průmysl,
- využití v podobě stlačeného plynu,
- hašení hasicími přístroji s náplní kapalného oxidu uhličitého,
- svařování v ochranné atmosféře oxidu uhličitého,
- farmaceutický a chemický průmysl (alternativní rozpouštědlo),
- zemědělská činnost (úprava složení atmosfér skleníků).

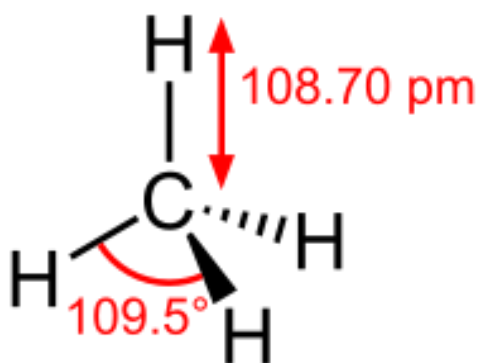
Dopady na životní prostředí: oxid uhličitý v atmosféře absorbuje infračervené záření zemského povrchu, které by jinak uniklo do vesmírného prostoru, a přispívá tak ke vzniku tzv. skleníkového efektu a následně

ke globálnímu oteplování planety. Někdy je oxid uhličitý označován jako jediná příčina vzniku skleníkového efektu, to však není přesné, protože k jeho vzniku přispívají i jiné látky. Oxid uhličitý však ve vzniku skleníkového efektu hraje hlavní roli. Koncentrace oxidu uhličitého v atmosféře se neustále zvyšuje.

Oxid uhličitý je hlavním plynem přispívajícím k intenzifikaci skleníkového efektu a následně k oteplování planety. Nelze ho sice považovat za přímo nebezpečnou jedovatou látku (vyjma přímého nadýchání), avšak jeho dopady na globální klima jsou skrze skleníkový efekt velmi závažné. [19]

2.4.1.3 Metan (CH₄)

Jeho další názvy jsou bioplyn, bahenní plyn, methylhydrid, R 50 a důlní plyn. Těžko zkapalnitelný bezbarvý plyn, bez zápachu. Je hořlavý, směs s kyslíkem 1:2 po zkapalnění exploduje. Je součástí důlního, bahenního a sopečného plynu. Vzniká při metanovém kvašení celulosy a při jiných anaerobních degradacích organické biologické hmoty. Jako základní součást zemního plynu má velký význam pro energetickou bilanci průmyslově vyspělých zemí. [20]



Obr. 5. Molekula metanu, prostorové uspořádání atomů.

Zdrojem emisí metanu jsou biologické pochody, které probíhají bez přístupu kyslíku. Metan se v přírodě vyskytuje při zahnívacích procesech v rašeliništích, proto je někdy označován jako plyn bahenní. 80% současných emisí metanu je biologického původu. Přírodními zdroji emisí metanu jsou: všechny druhy

mokřadů (50% přírodních emisí), výměna plynů mezi atmosférou a oceány, termity. Antropogenními zdroji emisí metanu jsou:

- chov domácích zvířat (především skotu, 65–100 mil. tun ročně),
- emise z těžby a zpracování fosilních paliv (40–100 mil. tun ročně),
- spalování biomasy (20–100 mil. tun ročně),
- skládky odpadů (bioplyn – 20–70 mil. tun ročně),
- pěstování rýže (170 mil. tun ročně),
- výroba látek jako acetylen, vodík, kyanidy a metanol,
- koksárenství,
- čistírny odpadních vod s anaerobní stabilizací kalu (vyhívání, vznik bioplynu).

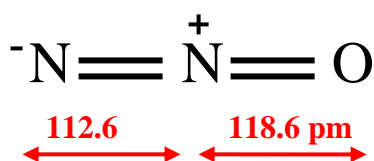
Dopady na životní prostředí: Vzhledem ke své povaze (plynná látka) proniká metan pouze do ovzduší. Ostatní složky životního prostředí nejsou metanem ovlivněny, pokud však pomineme sekundární dopady například klimatického jevu zvaného skleníkový efekt, ke kterému metan přispívá. Metan přítomný v atmosféře absorbuje infračervené záření zemského povrchu, které by jinak uniklo do vesmírného prostoru. Tímto způsobem metan přispívá k oteplování atmosféry a řadí se proto mezi skleníkové plyny (tedy plyny přispívající k intenzifikaci tzv. skleníkového efektu a následně ke globálnímu oteplování planety). Potenciál metanu přispívat k intenzifikaci skleníkového efektu (tedy schopnost molekul absorbovat unikající infračervené záření zemského povrchu) je odhadován jako 23x silnější ve srovnání s nejvíce diskutovaným oxidem uhličitým. To však na druhou stranu, v souvislosti s jeho relativně krátkým setrváváním v atmosféře (12 let) dává prostor úvahám o možném zpomalení globálního oteplování v krátkodobém horizontu (cca 25 let), pokud však zaznamenaná stagnace jeho koncentrace v atmosféře v posledních letech nebude následována dalším nárůstem. Přestože jsou za látky poškozující ozonovou vrstvu Země označovány především organické sloučeniny s obsahem chloru, je prokázáno, že na rozkladu stratosférického ozonu se podílí i metan.

Metan je za normálních podmínek plynnou látkou mírně lehčí než vzduch, proto je jeho transport v atmosféře možný v podstatě bez omezení. Vzhledem k tomu, že je navíc téměř nerozpustný ve vodě, není z ovzduší v podstatné míře odstraňován ani srážkovou činností. Proto lze jeho působení označit jako globální.

Celkově lze z hlediska životního prostředí označit metan za látku, která sice nepředstavuje závažné přímé toxické ohrožení některé ze složek životního prostředí nebo zdraví člověka, avšak vykazuje značnou schopnost přispívat k intenzifikaci skleníkového efektu a následného globálního oteplování se všemi důsledky z toho plynoucími. Podílí se i na poškozování ozonové vrstvy Země. [21]

2.4.1.4 Oxid dusný (N₂O)

Oxid dusný je za normálních podmínek bezbarvý nehořlavý plyn (teplota varu -88°C) s příjemnou, mírně nasládlou vůní. Je běžně známý pod názvem „rajský plyn“, vzhledem k jeho působení při inhalaci vedoucímu k radostné náladě a případně ke spontánnímu smíchu exponovaných osob. Hmotností je srovnatelný se vzduchem (jeho hustota je 1,25 kg.m⁻³ oproti 1,29 kg.m⁻³ vzduchu při 101,325 kPa a 20°C).



Obr. 6. Molekula oxidu dusného, prostorové uspořádání atomů.

Oxid dusný je slabší celkové anestetikum, které musí být pro dosažení a udržení narkózy podáno inhalací v poněkud větší dávce. Vykazuje však velmi nízkou toxicitu při krátkodobé expozici a je vynikající analgetikum. Uvedených vlastností se využívá v medicíně. Další využití našel oxid dusný v potravinářském průmyslu, kde je využíván jako hnací plyn ve sprejích (například u šlehaček) a jako inertní atmosféra například ve „snack“ výrobcích (chipsy apod.). Oxid dusný je využíván i jako oxidovadlo. Konkrétně se toto využití týká například raketových motorů nebo speciálních přístrojů (atomové absorpční

spektrometry pracující s plamenem acetylen-oxid dusný). Oxidačních vlastností se využívá i v závodních spalovacích motorech, kde vstřikování oxidu dusného podstatně zvyšuje výkon.

Oxid dusný je emitován do prostředí jak přírodními, tak antropogenními cestami. Mezi přírodní procesy uvolňující oxid dusný patří především nitrifikace a denitrifikace probíhající v půdách a vodách činností mikroorganismů. Mezi antropogenní zdroje emisí oxidu dusného lze jmenovat:

- zemědělská činnost (hlavně používání dusíkatých průmyslových hnojiv poskytujících zdroj dusíku pro nitrifikaci a denitrifikaci),
- výroba kyseliny dusičné a adipové (surovina pro výrobu nylonu),
- spalovací procesy v energetice a dopravě (málo významné zdroje emisí),
- raketová a letecká technika (přímé emise do vyšších vrstev atmosféry).

Dopady na životní prostředí: hlavní dopad oxidu dusného na životní prostředí spočívá jeho schopnosti absorbovat infračervené záření zemského povrchu, čímž se řadí mezi tzv. skleníkové plyny, tedy látky podílející se na vzniku skleníkového efektu s důsledky v globálním oteplování Země. Jeho potenciál přispívat k intenzifikaci skleníkového efektu (tedy schopnost molekul absorbovat unikající infračervené záření zemského povrchu) je ve srovnání s nejvíce diskutovaným oxidem uhličitým zhruba 270–310 x vyšší. Ve velkých výškách (30 km) je fotochemicky rozkládán na dusík a kyslík. Malá část (10%) je však rozkládána na oxid dusnatý (NO). Součástí reakcí oxidu dusného jsou i reakce s ozonem, proto se řadí i mezi látky poškozující ozonovou vrstvu Země. Oproti oxidům dusíku (NO_x) se však jedná o látku považovanou za neškodnou.

Oxid dusný vykazuje vlastnosti skleníkového plynu a látky poškozující ozonovou vrstvu Země. I když jeho emise nejsou ve srovnání s jinými plynnými

látkami nejvýznamnější, tyto vlastnosti vyžadují, aby byly emise oxidu dusného monitorovány. [22]

2.4.1.5 Fluorované skleníkové plyny

Fluorované skleníkové plyny, označované také jako tzv. F-plyny, se dělí do skupin obsahujících částečně fluorované uhlovodíky (látky HFC), zcela fluorované uhlovodíky (látky PFC), a fluorid sírový (SF₆).

F-plyny mají řadu velmi dobrých technických vlastností, pro které jsou v praxi široce používány. Jde o stejné případy použití, jako byly případy dřívějšího používání pro životní prostředí značně nebezpečných látek poškozujících ozonovou vrstvu (halony a freony). V devadesátých letech byly F-plyny zavedeny jako jejich náhrada.

F-plyny se používají hlavně v oboru chlazení, klimatizace a tepelných čerpadel, ve výrobě a aplikacích tepelných izolací, jako hasiva v požární ochraně, při výrobě obuvi, průmyslových elektrických spínačů apod. Celosvětová výroba a spotřeba představuje každoročně asi milion tun a má stoupající tendenci. Tyto látky se při jejich používání dostávají formou emisí do ovzduší jako jeho znečišťující složky. Chemicky jsou velmi stálé a v atmosféře přetrvávají desítky až stovky let. Nepříznivě přispívají ke změně globálního klimatu, za které se považuje především jeho oteplování. Některé z nich jsou více než tisícinásobně škodlivější než oxid uhličitý, mají vysoký potenciál globálního oteplování.

Podle Kjótského protokolu se emise F-plynů započítávají do limitů snížení emisí skleníkových plynů, kterých mají jeho signatářské země, včetně EU, v příštích letech dosáhnout. Pro EU to není snadný úkol, a proto její vrcholové orgány přijímají další přísná opatření k jeho splnění. [23]

2.5 Metody měření

Plyn, který sledujeme je podle analytické chemie tvořen analytem a maticí vzorku. Analyt je prvek nebo sloučenina, kterou zjišťujeme. Všechny ostatní plynné směsi (např.: směs vodní páry) se označují maticí vzorku.

2.5.1 Metody měření amoniaku

Pro měření emisí amoniaku lze využít třech hlavních druhů metod měření.

- Manuální metody stanovení,
- Instrumentální on-line metody stanovení,
- Normované metody stanovení.

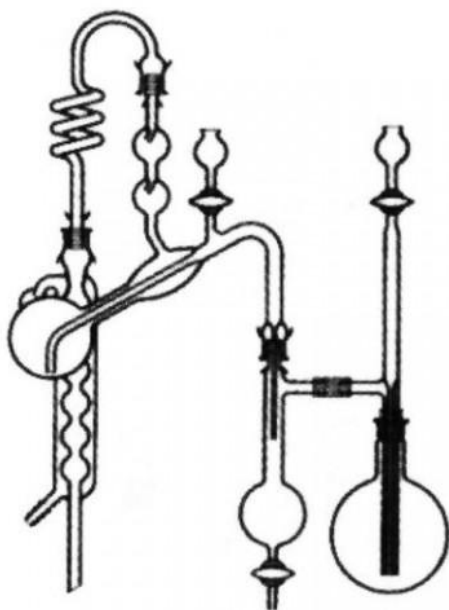
Manuální metody:

Ke zjištění obsahu amoniaku v plynné směsi se nám nabízí hned několik druhů manuálních metod. Při rozhodování jakou metodou měřit se rozhodujeme v závislosti na koncentraci amoniaku. Tyto koncentrace jsou $0,2 \text{ mg/m}^3$, 1 mg/m^3 a 400 mg/m^3 . Všechny metody zjišťování amoniaku jsou založeny na dvou krocích. V prvním kroku absorbujeme (pohlcování jedné látky v druhé) amoniak ve vodném roztoku kyseliny sírové. Ve druhém kroku roztok upravíme a použijeme rovnou k analýze, nebo dle nutnosti amoniak destilujeme z absorpčního roztoku.

Metoda odměrného stanovení (ČSN 83 4728 - část 3)

Tato norma se týká měření emisí amoniaku v odpadních plynech za pomoci titrace odměrným roztokem kyseliny. Při analýze je důležité se řídit částí 1 a 2 ČSN 83 4728.

Podstatou zkoušky je oddělit amoniak ze vzorku plynu absorpcí v roztoku kyseliny sírové. V Parnas-Wagnerově přístroji dochází k destilaci odpovídající části vzorku s vodní parou. Odpoutaný amoniak se absorbuje v odměrném roztoku kyseliny sírové. Za pomoci titrace odměrného roztoku hydroxidu sodného na methyl-červeň nebo směsný indikátor dle Tashira se určí přebytek kyseliny.



Obr. 7. Mikrodestilační
Parnas Wagnerův přístroj na absorpční
analýzu plynů.

Metody odměrného stanovení ke zjištění amoniaku v odpadních plynech se použije při hmotnostní koncentraci od 400 do 20 000 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ amoniaku při objemu plynného vzorku 50 l.

Přesnost měření za pomoci této metody nám mohou rušit těkavé aminy.

Mimo běžného a speciálního laboratorního vybavení se dále používá:

- odběrové zařízení,
- destilační přístroj dle Parnas-Wagnera,
- byreta na 50 ml, dělená po 0,1 ml,
- pipety.

Chemikálie a jejich roztoky, které se používají pro stanovení amoniaku:

- Kyselina sírová, roztok $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,25 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$,
- kyselina sírová, odměrný roztok $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$,
- hydroxid sodný, odměrný roztok $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$,

- hydroxid sodný, roztok 40%,
- methylčerveně – indikátor (nebo směsný indikátor dle Tashira),
- Tuk na zábrusy.

Obsah amoniaku (c_{NH_3}) se za normálních podmínek vypočítá takto:

$$c_{\text{NH}_3} = \frac{\{B * c(\text{H}_2\text{SO}_4) - \frac{1}{2} A * c(\text{NaOH})\} * 34,0612 * Q * 1000}{D (V_N + V_{\text{NH}_3})}$$

$$V_{\text{NH}_3} = \frac{\{B * c(\text{H}_2\text{SO}_4) - \frac{1}{2} A * c(\text{NaOH})\} * 44,16 * Q}{D * 1000}$$

V_{NH_3} – je objem NH_3 , který je za normálních podmínek rovnocenný obsahu amoniaku ve vzorku. U obsahu do $3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ se může V_{NH_3} opomenout.

Metoda fotometrického stanovení (ČSN 83 4728 – část 4)

Tato norma se uplatňuje při měření emisí amoniaku v odpadních plynech metodou fotometrickou za pomoci Nesslerova činidla. Používá se zejména pro plyny, kde amoniak dosahuje nízkých hodnot. Při analýze je důležité se řídit částí 1 a 2 ČSN 83 4728.

Zkouška je založena na oddělení amoniaku absorpcí ze vzorku plynu v roztoku kyseliny sírové. Z alikvotní části roztoku se oddestiluje amoniak (mikrodestilační aparát). Oddestilovaný amoniak se absorbuje ve vodě. Prostřednictvím Nesslerova činidla se v destilační předloze stanoví fotometricky obsah amoniaku.

Rozsah užití fotometrického stanovení amoniaku v odpadních plynech je od 1 do $400 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ při 50 l plynného vzorku. Úpravou vzorku při odběru lze rozsah užití rozšířit.

Přesnost měření nám mohou rušit jako u předchozí metody těkavé aminy.

Mimo běžného a speciálního laboratorního vybavení se dále používá:

- odběrové zařízení,
- destilační přístroj,
- spektrofotometr (spektronom 201, 203 apod.).

Chemikálie používané pro stanovení amoniaku:

- Hydroxid sodný, roztok 40%,
- jodid rtuťnatý,
- jodid draselný,
- kyselina sírová, roztok $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$,
- Nesslerovo činidlo,
- voda prostá amoniaku,
- základní roztok chloridu amonného,
- standardní roztok chloridu amonného.

Obsah amoniaku se zjistí z kalibračního grafu.

Množství amoniaku (c_{NH_3}) v $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ suchých unikajících plynů za běžných podmínek se vypočítá ze vzorce:

$$c_{\text{NH}_3} = \frac{m_{\text{NH}_3} * Q}{D * V_N}$$

Metoda potenciometrická (ČSN 83 4728 – část 5)

Potenciometrická metoda lze využít pro měření amoniaku v odpadních plynech v úplném koncentračním rozsahu. Při analýze je důležité se řídit částí 1 a 2 ČSN 83 4728.

Zkouška je opět založena jako u předchozích metod na izolaci amoniaku ze vzorku plynu v roztoku kyseliny sírové. Na bázi potenciálu selektivní amoniakové elektrody se zajistí obsah amonných iontů, který se ustaví při ponoření elektrody do přijatelně zředěného roztoku vzorku.

Metody lze použít při hmotnostní koncentraci amoniaku od 5 do 20 000 mg*m³ při 50 l plynného vzorku. Úpravou objemu vzorku při odběru lze rozsah potenciometrické metody rozšířit.

Přesnost měření nám mohou narušit těkavé aminy, které mají nižší molekulovou hmotnost.

Mimo běžného a speciálního laboratorního vybavení se dále používá:

- odběrové zařízení,
- amoniaková selektivní elektroda (Orion typ 95-10, USA),
- pH-metr, s přesností čtení na 0,1 mV (Orion typ 701 A nebo jiný vhodný typ).

Chemikálie a jejich roztoky užitá ke stanovení amoniaku:

- kyselina sírová, roztok c (H₂SO₄) = 0,25 mol*l⁻¹,
- kyselina sírová, roztok c (H₂SO₄) = 0,05 mol*l⁻¹,
- hydroxid sodný, roztok c (NaOH) = 10 mol*l⁻¹,
- chlorid amonný, základní roztok c (NH₄Cl) = 0,1 mol*l⁻¹,
- voda prostá amoniaku.

Obsah amoniaku (c_{NH3}) v mg*m⁻³ suchých unikajících plynů za běžných podmínek se vypočte takto:

$$c_{NH3} = \frac{c_L * 17030,4 * Q}{V_N + V_{NH3}}$$

$$V_{\text{NH}_3} = \frac{c_L * Q * 22,08}{1000}$$

V_{NH_3} – objem amoniaku ve vzorku. Při výpočtu je možno tento objem zanedbat pro koncentrace c_{NH_3} do $3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$.

Metoda Indofenolová (ČSN 83 5711*)

Tato metoda se používá pro měření krátkodobé a průměrné denní koncentrace amoniaku v ovzduší a to při hmotnostní koncentraci od $0,1$ až $1,0 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Stanovení amoniaku indofenolovou metodou je založena na interakci amoniaku, chlornanu a fenolu za přítomnosti nitroprussidu sodného.

Stanovení hmotnostní koncentrace amoniaku v odpadních plynech nám při této metodě ruší aromatické amidy a formaldehyd.

Indofenolová metoda by se neobešla bez použití důležitých přístrojů a aparatur kterými jsou:

- elektrický aspirátor s průtokoměrem,
- Richterův absorbér se značkou odpovídající 6 ml nebo jiný absorbér,
- spektrofotometr nebo elektrický fotokolorimetr se světelným filtrem s maximem propustnosti při 625 nm a květami o tloušťce vrstvy 10 mm,
- zkumavky na 10 ml se zabroušenými zátkami,
- Büchnerova nálevka.

Ke zjištění amoniaku se používají tyto chemikálie, činidla a roztoky:

- hydroxid sodný,
- jodid draselný, roztok $100 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$,
- chlorid amonný,

- nitroprussid sodný $\text{Na}_2 \text{Fe}(\text{CN})_5 \text{NO}$,
- uhličitan sodný,
- kyselina sírová $\rho = 1,84 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ roztok 10% obj.,
- chlorid sodný,
- kyselina salicylová $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$,
- thiosíran sodný $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, roztok $0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$,
- kyselina šťavelová,
- fenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$,
- chlorové vápno CaOCl_2 ,
- destilovaná voda,
- voda prostá amoniaku.

Odběr vzorků:

Pro určení krátkodobé hmotnostní koncentrace amoniaku prostupuje odpadní plyn absorbérem, který je naplněn absorpčním roztokem po rysku 10 ml. Zkoušený vzduch (odpadní plyn) prostupuje absorbérem při průtoku $0,5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ po dobu 20 až 30 minut.

Pro určení průměrné denní hmotnostní koncentraci amoniaku se vzorky zkoušeného vzduchu odebírají nejméně 6x během 24 hodin v pravidelných časových intervalech za stejných podmínek jako při určování krátkodobé hmotnostní koncentrace amoniaku. Vzorky zkoušeného vzduchu se mohou také odebírat neustále po dobu 24 hodin o průtoku $0,2 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ do absorberu naplněného absorpčním roztokem po rysku 50 ml.

Čs. Norma je doplněna o články, které jsou platné pouze v ČR. Tyto články upravují odběry vzorků.

- Mimo elektrického aspirátoru s průtokoměrem lze aplikovat i jiného zdroje sání. Místo průtokoměru lze užít i plováчковý průtokoměr nebo mokry plynoměr.
- Kapilárový absorbér odebírá vzorky vzduchu.
- Pro určení průměrné denní hmotnostní koncentrace amoniaku se používá absorbér, který je naplněn absorpčním roztokem po rysku 15 ml, průtok $0,5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$. Vzorek vzduchu se odebírá stále po dobu 24 hodin, nebo se odebírá 12 krátkodobých vzorků pravidelně rozdělených v časovém úseku 24 hodin.

Obsah amoniaku (c_{NH_3}) v $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ v odpadním plynu se vypočítá takto:

$$c_{\text{NH}_3} = \frac{aB}{B_a * V_o}$$

a – hmotnost amoniaku ve zkoumaném roztoku [μg],

B – celkový objem zkoumaného roztoku [ml],

B_a – objem zkoumaného roztoku použitého k rozboru [ml],

V_o – objem vzorku vzduchu přepočítaný na normální podmínky [m^3].

Při určování průměrné denní hmotnostní koncentrace amoniaku se objem vzduchu na běžné podmínky nepřepočítává.

Metoda stanovení amoniaku podle kolektivu Ing. M. Skybové

Podstatou zkoušky je prosávání odebraných vzorků vzduchu absorpčním roztokem kyseliny sírové zařízením tvořící kapilární absorbér, plynoměr řídicí ventil nebo tlačku a membránové čerpadlo. Za pomoci Nesslerova činidla v absorpčním roztoku nám amonné soli při nízkých koncentrací dávají žlutohnědé zbarvení, které je přímo úměrné množství iontu NH_4 .

Přístroje a vybavení ke stanovení NH_3 :

- mokrý plynoměr,
- membránové čerpadlo,
- odběrové hadice PE,
- nasávací nálevka, sklo,
- spektrofotometr SPECOL 11.

Chemikálie, činidla a roztoky potřebné při této zkoušce:

- kyselina sírová – roztok $0,005 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$,
- Nesslerovo činidlo,
- Chlorid amonný,
- vinan sodnodraselný.

Absorbérem, který je naplněn 15 ml absorpčním roztokem $0,005 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ kyseliny sírové se prosává zkoumaný vzduch. Při krátkodobém odběru se odebírá 50 l vzduchu při průtoku $11 \cdot \text{min}^{-1}$. Do baňky o objemu 100 ml se převede obsah absorbéru a doplní se po rysku absorpčním roztokem. Dále se pracuje s 25 ml vzorku. Pro slepý vzorek se využívá zbylý absorpční roztok. K 25 ml vzorku, se kterým se nyní pracuje, se přidá 0,5 ml Nesslerova činidla. Dále se přidává 0,5 ml vinanu sodnodraselného, aby se předešlo vzniku zákalu. Po 20 minutách při vlnové délce 380 nm se měří intenzita zbarvení proti slepému pokusu (čistý absorpční roztok). Pomocí sestrojené kalibrační křivky se zjistí množství NH_3 .

Kalibrační křivka se sestavuje tak, že do baněk o objemu 50 ml se odměří 2,5; 4,0; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0; 20,0 ml běžného pracovního roztoku chloridu amonného a po rysku se doplní absorpčním roztokem. K práci se používá 25 ml každého roztoku. Do tohoto roztoku se dále přidává 0,5 ml Nesslerova činidla a 0,5 ml vinanu sodnodraselného. Intenzita zbarvení se opět měří po 20 minutách

při vlnové délce 380 nm proti slepému pokusu. Naměřené hodnoty absorpance se vynášejí do grafu proti hodnotám obsahu NH_3 v $\mu\text{g ml}^{-1}$.

Koncentrace amoniaku v $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ se vypočítá takto:

$$C_{\text{NH}_3} = \frac{c * V_a * 1000}{V}$$

C_{NH_3} – koncentrace amoniaku ve vzduchu [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$]

c – množství NH_3 odečtené z kalibrační křivky [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]

V_a – objem konečného roztoku [ml]

V – objem prosátého roztoku [l]

Metoda stanovení amoniaku elektrickými snímači

Jedná se o metodu měření koncentrace amoniaku, které používá Výzkumný ústav zemědělské techniky (VÚZT).

V metodě se využívá elektronických snímačů, které vyvinuly a vyrobily laboratoře měřicí techniky VÚZT. Snímače jsou osazeny japonskými polovodičovými čidly od firmy FIS. Tato čidla dokážou zaznamenat amoniak i při menších koncentracích. Snímač je napájen stejnosměrným napětím od 15 V, až do 24 V. Proudový odběr snímačů se pohybuje v rozpětí 70 - 120 mA. Zde záleží na tom, jaké čidlo použijeme. Pomocí trimru, který se nachází na desce snímače, se nastavují hodnoty koncentrace amoniaku. Překročení nastavené koncentrace amoniaku signalizuje LED dioda, která je umístěná na krabici snímače. Navíc při překročení této koncentrace se můžou pomocí snímače, který je vybaven komparátorem a spínačem výkonového prvku (např.: relé) ovládat zapínání ventilátorů ve stáji. Výstupní napětí ze snímačů a každá nově naměřená hodnota se okamžitě zapisuje na pevný disk počítače pomocí karty ADVANTECH PCL812. Při vyhodnocení naměřených hodnot amoniaku je zapotřebí provádět vždy automatickou opravu dle relativní vlhkosti vzduchu.

Teplotu a relativní vlhkost vzduchu zjistíme pomocí COMMETER D 3121E od firmy COMET. Výhodou tohoto přístroje je dokonalá komunikace s počítačem.

Přesného a spravedlivého měření amoniaku ve stájích docílíme správným rozmístěním snímačů. Při měření s ohledem na životní prostředí rozmístíme snímače co nejbližší výstupním ventilátorům, kde je koncentrace amoniaku nejvyšší. Snímač však nesmí být umístěn přímo v proudu odsávaného vzduchu. V okolí čidla snímače nesmí rychlost proudění překročit hranici $0,2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, jinak by docházelo k poklesu teploty žhavené polovodičové destičky.

Při měření s ohledem na životní podmínky zvířat a pracovní podmínky zaměstnanců se snímače umísťují do zóny zvířat nebo do zón zaměstnanců. Snímače se rozmístí tak, aby zahrnovali celou vyhraničenou zónu. Poté se může spočítat průměrná koncentrace v zóně, nebo se může porovnávat koncentrace amoniaku v jednotlivých místech zóny.

Opakovatelnost a přesnost měření se docílí kalibrací snímačů. Kalibruje se za pomoci směsi syntetického vzduchu a čistého amoniaku v koncentracích 0; 5; 10; 15; 20; 30; 50; 80 a 120 ppm.

Instrumentální on-line metody:

Ke zjištění amoniaku v ovzduší se používá FTIR spektrometrie (NIOSH method 3800 1994). Hranice stanovení amoniaku v pracovním ovzduší při optické dráze 10 m je vyjádřena objemovým zlomkem $0,77 \cdot 10^{-6}$. Jeho horní hranice je formulovaná objemovým zlomkem $4,7 \cdot 10^{-4}$.

Normované metody:

Pro toto měření amoniaku v odpadních plynech ze stacionárních zdrojů stále platí normované manuální metody stanovení uvedeny v normě ČSN 834728, část 1–5.

2.5.2 Metody měření skleníkových plynů

2.5.2.1 Stanovení vodní páry

Množství vodních par ve vzduchu nazýváme vlhkost vzduchu. Vlhkost vzduchu můžeme vyjádřit několika způsoby

1.) absolutní vlhkost v $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$; $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

$$\alpha = \frac{m_v}{V} = \rho_v$$

m_v – hmotnost vodních par

V – objem vzduchu

ρ_v – hustota vodních par

2.) relativní vlhkost v %

$$\varphi = \frac{m_v}{m_v''} * 100$$

m_v – hmotnost vodních par

m_v'' – hmotnost vodních par nasyceného vzduchu

3.) měrná vlhkost v $\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$; $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

$$x = \frac{m_v}{m_s}$$

m_v – hmotnost vodních par

m_s – hmotnost suchého vzduchu

Vodní páry ze zkoumaného vzduchu se měří pomocí různých hygrometrů. Například dilatační hygrometr. Tento hygrometr pracuje na principu změny rozměru některých organických látek působením vlhkosti. Organické látky se roztahují na základě přijímání vody ze vzduchu. Roztažení látek se mechanismem přenáší na ukazatel. Jako organické látky se používají živočišné blány, lidské

vlasý a syntetické látky. Nejpoužívanější a nejběžnějším je vlasový hygrometr používaný především neoborníky. Nevýhodou hygrometrů je nutnost časté regenerace. Regenerace probíhá na základě vystavení čidla vysoké vlhkosti přibližující se stavu nasycení. V pokojových hygrometrech nelze regeneraci většinou zabezpečit. Takový hygrometr pak ukazuje nepřesně. Při meteorologických aplikacích dochází k regeneraci samočinně. A to v noci při poklesu teploty kdy vlhkost vzroste až k rosnému bodu.

2.5.2.2 Stanovení oxidu uhličitého

Pro měření oxidu uhličitého lze využít třech hlavních druhů metod měření.

- Manuální metody stanovení,
- Instrumentální on-line metody stanovení,
- Normované metody stanovení.

Manuální metody:

Pro stanovení oxidu uhličitého ze zkoumaného vzorku se používá duální metoda GC TCD. Mez zjištění oxidu uhličitého touto metodou je při 250 ml/m³. Detektor TCD se sestává z elektricky vyhřívaného drátu nebo z termistoru. Teplota čidla závisí na tepelné vodivosti plynů, které kolem něj proudí. Změna tepelné vodivosti způsobují zvýšení teploty v prvku, který je snímán.

Instrumentální on-line metody:

Infračervená absorpční spektrometrie je jediná používaná metoda pro stanovení oxidu uhličitého on-line stanovením. Ke stanovení CO₂ v binárních směsích se používají vodivostní a termochemické analyzátory. Analyzátor se skládá z válcové komory, ve které je v ose natažen tenký drát zahříván elektrickým proudem na teplotu 100 až 150°C. Přítomností oxidu uhličitého ve zkoumaném plynu se teplota drátku zvyšuje.

Normované metody:

Do dnešní doby nebyla pro stanovení CO₂ v odpadních plynech vypracovaná evropská technická norma.

2.5.2.3 Stanovení metanu

Pro měření oxidu uhličitého lze využít třech hlavních druhů metod měření.

- Manuální metody stanovení,
- Instrumentální on-line metody stanovení,
- Normované metody stanovení.

Manuální metody:

Pro stanovení metanu v odpadních plynech se používá duální metoda GC TCD. Mez detekce metanu při této metodě je 300 ml/m³.

Instrumentální on-line metody:

Instrumentální on-line metody ke zjištění metanu v odpadních plynech využívají infračervené absorpční spektrometrie.

Druhý způsob stanovení metanu v odpadních plynech je založen hoření metanu. Termochemický analyzátor je vhodný pouze pro hořlavé plyny. V komoře je napjatý drát, který je elektricky zahříván na určitou teplotu. Nejvyšší teplotu pro hoření potřebuje metan a to 600°C.

Normované metody:

Do dnešní doby nebyla pro stanovení CH₄ v odpadních plynech vypracovaná evropská technická norma.

2.5.2.4 Stanovení oxidu dusného

Pro měření oxidu uhličitého lze využít třech hlavních druhů metod měření.

- Manuální metody stanovení,
- Instrumentální on-line metody stanovení,
- Normované metody stanovení.

Manuální metody:

Vzorek se odebírá pomocí plastových vaků nebo kanistrů s korozivzdorné oceli. Aby se zamezilo ztrátám, musí se analýza provést do 2 hodin po odběru. Analýza se provádí využitím molekulové absorpční spektrometrie v infračervené oblasti při vlnové délce 4,48 μm .

Instrumentální on-line metody:

Pro stanovení oxidu dusného se využívá FTIR spektrometrie. Dolní mez detekce vyjádřena objemovým zlomkem při délce optické dráhy 10 m je $0,36 \cdot 10^{-6}$ a horní mez detekce je $9,04 \cdot 10^{-4}$.

Normované metody:

Zatím neexistují žádné normované metody stanovení oxidu dusného.

2.5.2.5 Stanovení fluorovaných skleníkových plynů

Fluorované uhlovodíky HFC a PFC je obtížné v odpadních plynech stanovit a změřit. Proto jejich stanovení není v žádných technických normách či normovaných metodách. V ovzduší se vyskytují v $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ a v odpadních plynech v desítkách $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$.

3. Cíl práce

Cílem této práce je nalézt, popsat, navrhnout a ověřit způsob měření emisí amoniaku a skleníkových plynů v pastevních areálech a stájích. Podle sestavené metodiky provést orientační měření v určené lokalitě.

4. Metodika

Abych zjistil celkové uvolňování emisí amoniaku do ovzduší při chovu skotu na pastvě, potřeboval jsem zjistit i uvolňování emisí amoniaku ze stájového odchovu. Hovězí kejda z odchovu ve stájích je později rozvezena na pastvu z důvodu obohacení půdy živinami.

4.1 Metoda použita pro měření emisí amoniaku ze stájového odchovu

Způsob měření

Měření koncentrace amoniaku probíhalo dle schválené metodiky VÚZT. Sondy odebírající vzorky vzduchu, jsou umístěny v plovákových měřicích komorách. Ty byly rozmístěny na hladině skladované kejdy. V měřicích komorách byla předem nastavena rychlost proudění plynů $0,2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Měřicí komora byla utěsněna. Produkce amoniaku byla vypočtena z nárůstu koncentrace. Měření vzduchotechnických parametrů bylo opět prováděno dle schválené metodiky VÚZT.

V jímkách č. 1 a č. 2 se nacházela kejda, která byla ponechána bez aplikace přípravků pro omezení emisí amoniaku. V laguně č. 1 došlo podle pokynů dodavatele k aplikaci přípravku AMALGEROL. Podle dokumentů ČIA Evropská spolupráce pro akreditaci EA 4/02 jsou stanoveny nejistoty měření.

Popis měřicího zařízení

Pro stanovení koncentrace amoniaku bylo použito zařízení Photoacoustic Multi-gas Monitor firmy INNOVA Air Tech Instruments s vícekanálovým vzorkovacím a dávkovacím zařízením 1309. Hodnoty, které byly, naměřeny se průběžně ukládaly.

Snímacím Přístrojem COMMETER D3121 pro registraci, dokumentaci a vyhodnocení teploty a vlhkosti byla v hale monitorována teplota vzduchu i jeho relativní vlhkost. Tyto hodnoty byly opět průběžně ukládány.

Vzduchotechnické parametry byly měřeny anemometrem - přístrojem TESTO 445 s kuličkovou sondou pro měření nízkých rychlostí proudění.

Všechny použité měřicí přístroje splňují podmínky ČSN EN ISO/IEC 17 025.

Nejistota přístrojů: (1312 Photoacoustic Multi-gas Monitor firmy INNOVA - $\text{NH}_3 \pm 0,2 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$; $\text{CO}_2 \pm 3,4 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$; COMMETER D3121 – teplota $\pm 0,21^\circ\text{C}$, vlhkost $\pm 1,8 \%$).

4.2 Metoda použita pro měření emisí amoniaku z pastevního odchovu

Použití metody pro stanovení emisí amoniaku na pastvě se využívá trasovacích plynů. Metoda založena na používání trasovacích plynů je v ČR zatím nedostupná. Proto byla využita jiná metoda. Tato metoda měří emise ze substrátu (výkaly) v měřicím tunelu.

Popis měřicího zařízení

Měřicí tunel – tunel je tvaru kvádru o rozměrech: délka = 151 cm, šířka = 102 cm, výška = 51 cm, hmotnost = 28,5 kg. Materiál, ze kterého je tunel vyroben: překližkové desky (10 mm). Tunel má otevřenou stranu se směrem k zemi. Na horní straně je vysouvací deska pro umožnění instalace čidel měřicího zařízení a pro modelové zásahy do integrity „výkalového koláče“. Pro dosažení požadovaného průtoku vzduchu byl na zadní straně tunelu instalován ventilátor o průměru 120 mm. Výkaly se ukládaly na plochu o rozměrech 1,5 a 1 m. Za touto plochou se nacházeli prostory pro umístění čidel a dalších měřicích přístrojů. Na přední straně je výstupní prostor o ploše $0,01 \text{ m}^2$. Tunel musí umožňovat fyzikální zásahy do výkalů modelující běžné pastevní podmínky.

Výkaly – čerstvé výkaly se přenesli do měřicího tunelu. Při ukládání se vytvarovaly na průměr 22,5 cm o výšce 5 cm. Hmotnost „výkalového koláče“ byla 4 až 4,2 kg. Do tunelu byly vloženy celkem 4 „výkalové koláče“. Hmotnost těchto výkalů činila 16 až 16,8 kg.

Během měření se fyzikálně zasahovalo do výkalů. Tyto zásahy měli simulovat běžné pastevní podmínky: dešťové srážky, mechanické poškození nohou u dojnice, údržba pastviny a jejich kombinace. Fyzikální zásahy byly uskutečněny od 20. Dne vzniku „výkalového koláče“. V tabulce č. 1 jsou zapsány modelové aplikace zásahů do integrity „výkalových koláčů“.

Tabulka č. 1: Modelové aplikace zásahů do integrity „výkalového koláče“.

Druh	Poř. dne	Den apl.	Popis aplikačního zásahu
A	2 - 8	3	Vodní srážky – 10 mm (jednorázově).
B	7 - 13	8	Mech. Porušení kopytem (jednorázově).
C	11 - 17	12	Smykování povrchu (jednorázově).
D	11 - 18	12	Srážky – 10 mm + mech. porušení (jedn.).

Způsob měření

Pro měření koncentrace amoniaku byl využíván systém Aseko a Babuc/M ve spojení s elektrochemickými čidly. Rychlost proudění vzduchu byl měřen anemometrem B 101 ve spojení se systémem Babuc/M. Podobně jako u měření koncentrace amoniaku v objektech s ustájeným skotem byl základem 24 hodinový den měření.

Mikroklimatické podmínky (teplota, relativní vlhkost) a jejich hodnoty v průběhu měření jsou uvedeny v tabulce č. 2.

Tabulka č. 2: Podmínky experimentu v měřícím tunelu.

Týden	1	2	3	4	5	6	7	8
Teplota [°C]	13,2	15,5	20,6	18,1	17,5	15,2	12,8	10,6
Rel. vlhkost [%]	86,2	84,6	82,6	83,9	81,3	79,0	88,4	93,1

Veškerá data a hodnoty z měření koncentrace amoniaku v měřícím tunelu byly převedeny do programu Excel. Koncentrace byla přepočtena na $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ a rychlost proudění vzduchu na $\text{m}^3\cdot\text{den}^{-1}$. Z těchto hodnot byla stanovena denní produkce koncentrace amoniaku ze sledované hmotnosti substrátu v $\text{mg}\cdot\text{den}^{-1}$. Vypočítaná hodnota se poté přepočítala na denní produkci výkalů (30 kg) od 1 ks skotu na pastvině. Výsledek byl tedy v $\text{g}\cdot\text{ks}^{-1}\cdot\text{den}^{-1}$. Tento výsledek byl základem pro výpočet celkové koncentrace amoniaku uvolněného do ovzduší za pastevní období a v závislosti na mikroklimatických podmínkách.

5. Vlastní práce

5.1 Měření emisí amoniaku ze stájového odchovu na farmě Krásná Hora nad Vltavou

Zemědělské družstvo Krásná Hora nad Vltavou a.s. se nachází v bramborářsko-ovesné výrobní oblasti s nadmořskou výškou 450 m.

Společnost vznikla postupným spojováním 9 menších zemědělských družstev založených v letech 1956 až 1959.

Hospodaření této společnosti probíhá na pozemcích, které má z velké části dlouhodobě pronajaté. Výměra obhospodařované půdy činí 5 294 ha, z toho 1 679 ha louky a pastviny. Zemědělské družstvo Krásná Hora nad Vltavou se specializuje jak na živočišnou výrobu, tak i na rostlinnou výrobu. Vlastní 4 146 ks skotu. Z toho mají 1 399 ks krav dojných a 250 ks krav bez tržní produkce. Roční dojivost krav je 7 350 l/ks. Přírůstek mladého skotu dosahuje 0,81 kg/ks a den.

5.1.1 Účel měření

Účelem měření bylo zjištění a stanovení množství emisí amoniaku a vybraných referenčních veličin (teplota prostředí, relativní vlhkost vzduchu) vytvářejících se při skladování kejdy u chovu skotu. Výsledky měření jsou použity ke stanovení účinku aplikovaného přípravku AMALGEROL, který potlačuje tvorbu amoniaku.

5.1.2 Popis zařízení

V zemědělském družstvu Krásná Hora nad Vltavou je ustájení dojnic volné na betonové podlaze v zastřešených halách. Odkliz kejdy je automatizován.

Na této farmě se hovězí kejda skladuje ve dvou zakrytých jímkách a dvou otevřených lagunách. Měření probíhalo ve třech zásobnících kejdy. Kapacita a aktuální stav zaplnění jednotlivých zásobníků se nachází v tabulce č. 3.

Tabulka č. 3: Aktuální stav zaplnění měřených zásobníků.

Jímka	Kapacita [m ³]	Aktuální stav zaplnění [m ³]
Jímka č. 1	96	32,00
Jímka č. 2	97	24,25
Laguna č. 1	3 500	1 273,00

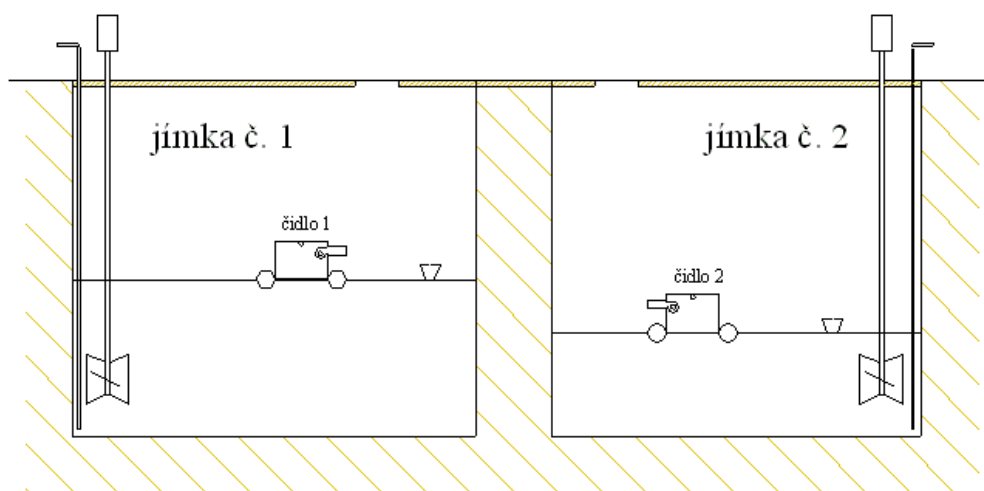
5.1.3 Průběh měření

Měření č. 1 – jímky.

Měřicí přístroje byly nainstalovány dne 14.10.2010 ve 13:00.

Po celou dobu měření byly sondy, které měří koncentraci amoniaku umístěny v komoře v proudu odvětrávaných plynů. Koncentrace naměřené v průběhu měření amoniaku jednotlivými snímači byly průběžně zaznamenávány. Měření teploty a relativní vlhkosti zajišťovala čidla umístěna vedle venkovní sondy ve vzdálenosti 3 m od otvoru jímek.

V tentýž den 14.10.2010 v čase 13:30 započalo odečítání a ukládání měrných hodnot. Již předem byl nastaven interval ukládání hodnot z jednotlivých snímačů na 7 minut. Zařízení pracovalo do 15.10.2010 do 8:45. Z důvodu kondenzace vlhkosti v přívodních hadičkách bylo nutné měření přerušit v době od 21:00 do 7:00. Celková doba měření č. 1 trvala 9 hodin 15 minut. Průběh měření se obešel bez vážnějších problémů.



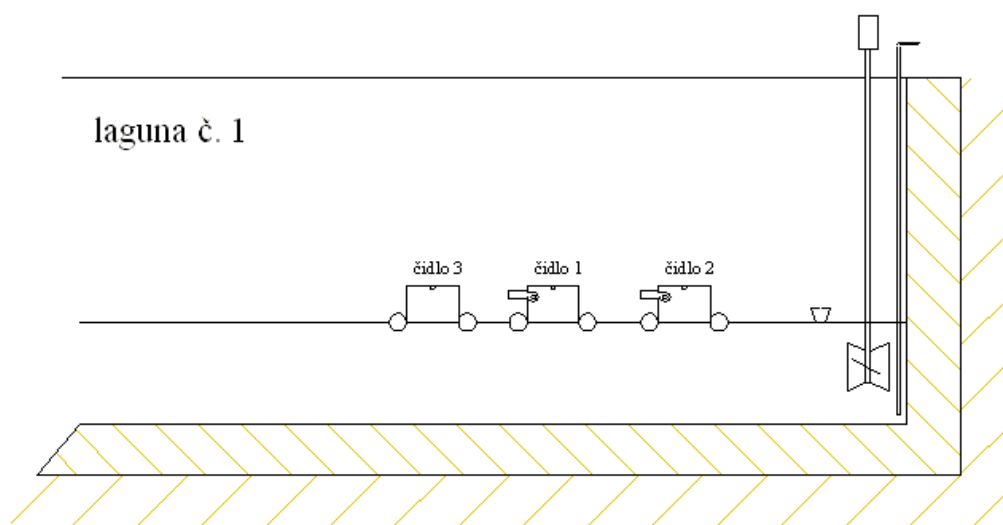
Obr. 8. Rozmístění snímacích sond v jímkách.

Měření č. 2 – laguna.

Měřicí přístroje byly nainstalovány dne 15.10.2010 v 7:35.

Po celou dobu měření byly sondy, které měří koncentraci amoniaku umístěny v komoře v proudu odvětrávaných plynů. Koncentrace naměřené v průběhu měření amoniaku jednotlivými snímači byly průběžně zaznamenávány. Měření teploty a relativní vlhkosti zajišťovala čidla umístěna vedle sondy č. 4 vně laguny ve vzdálenosti 3 m od kraje. Podle pokynů dodavatele došlo v jímané kejdě k aplikaci přípravku AMALGEROL.

Odečítat a ukládat naměřené hodnoty se začalo 15.10.2010 v 10:00. Předem byl opět nastaven interval ukládání hodnot z jednotlivých snímačů na 7 minut. Zařízení pracovalo do 15.10.2010 do 19:30. Celková doba měření č. 2 trvala 9 hodin 30 minut. Průběh měření se obešel bez problémů.



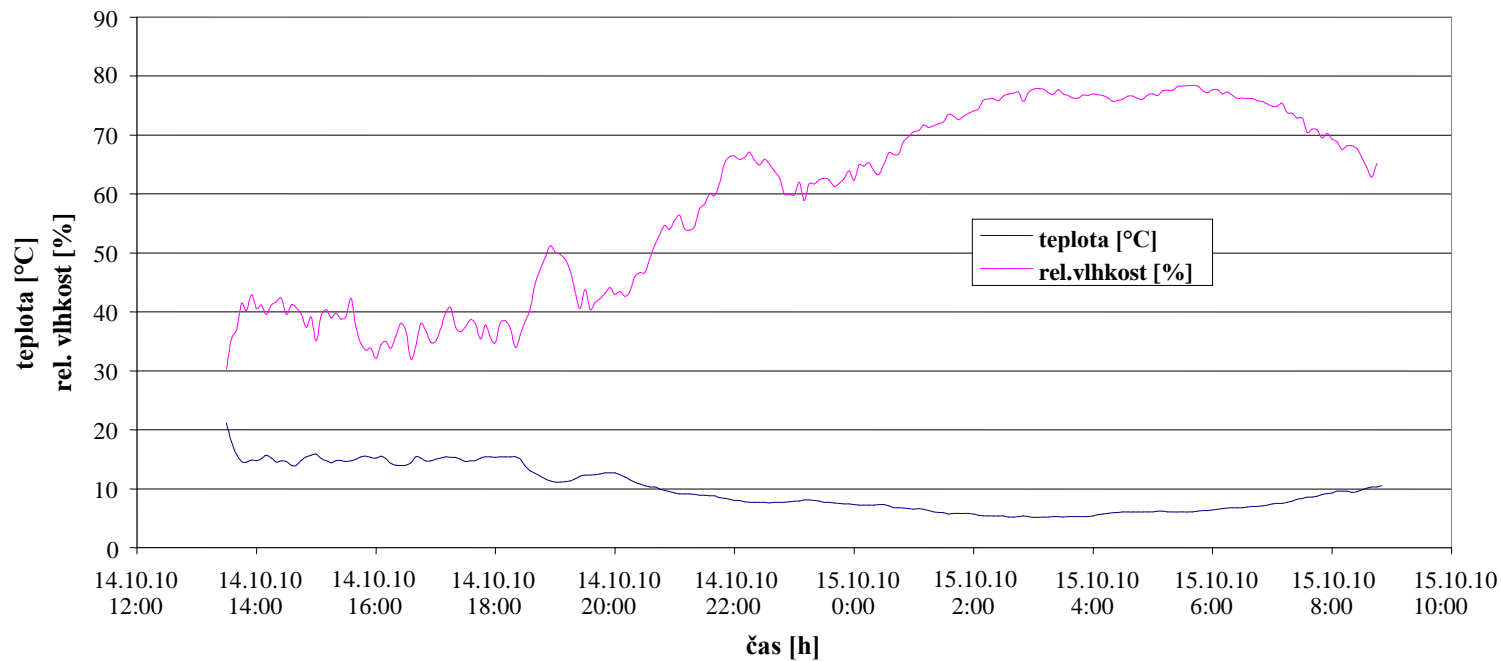
Obr. 9. Rozmístění snímacích sond v laguně.

5.1.4 Výsledky měření

Měření č. 1 – jímky č. 1 a č. 2

Průběh teploty, relativní vlhkosti a koncentrace amoniaku nad hladinou kejdy a v okolí v průběhu měření č. 1 je graficky znázorněno v grafech č. 1; č. 2; č. 3.

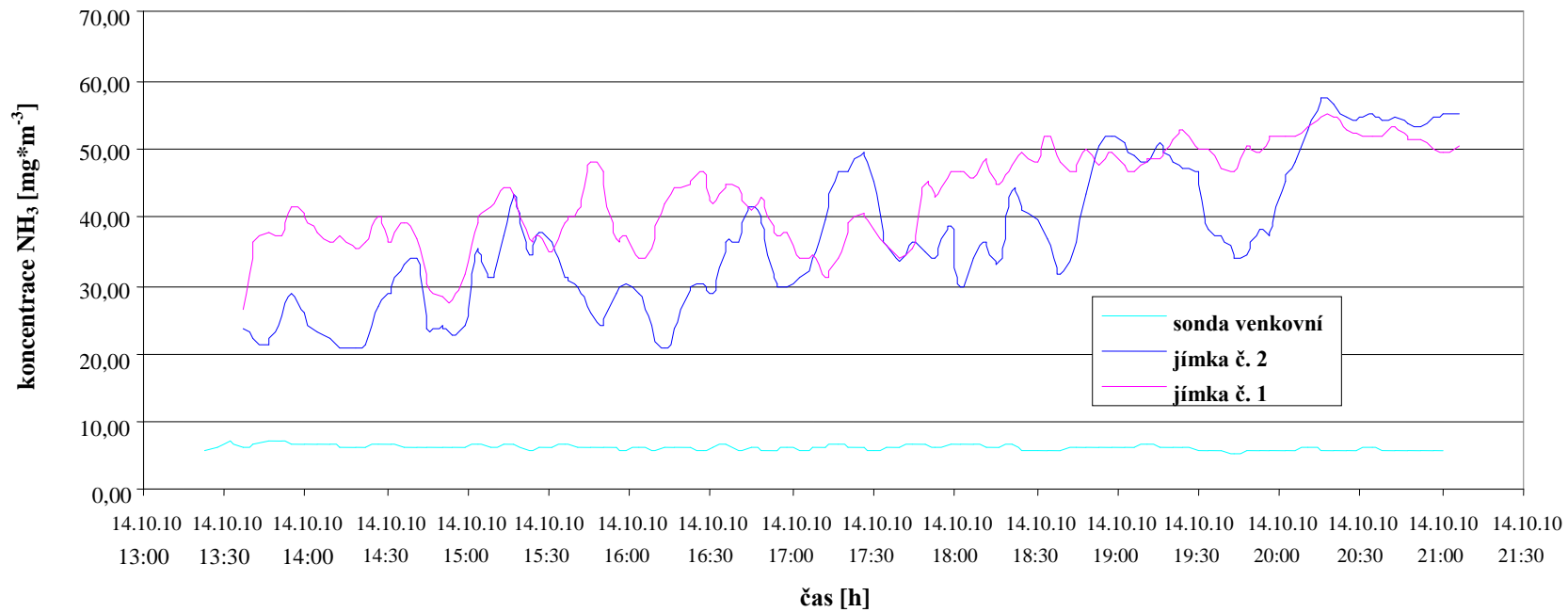
**ZD Krásná Hora nad Vltavou 14.10.2010,
neošetřená kejda v jímkách č. 1 a č. 2.**



Graf č. 1. Průběh relativní vlhkosti a teploty venkovního vzduchu během měření jímek č. 1 a č. 2.

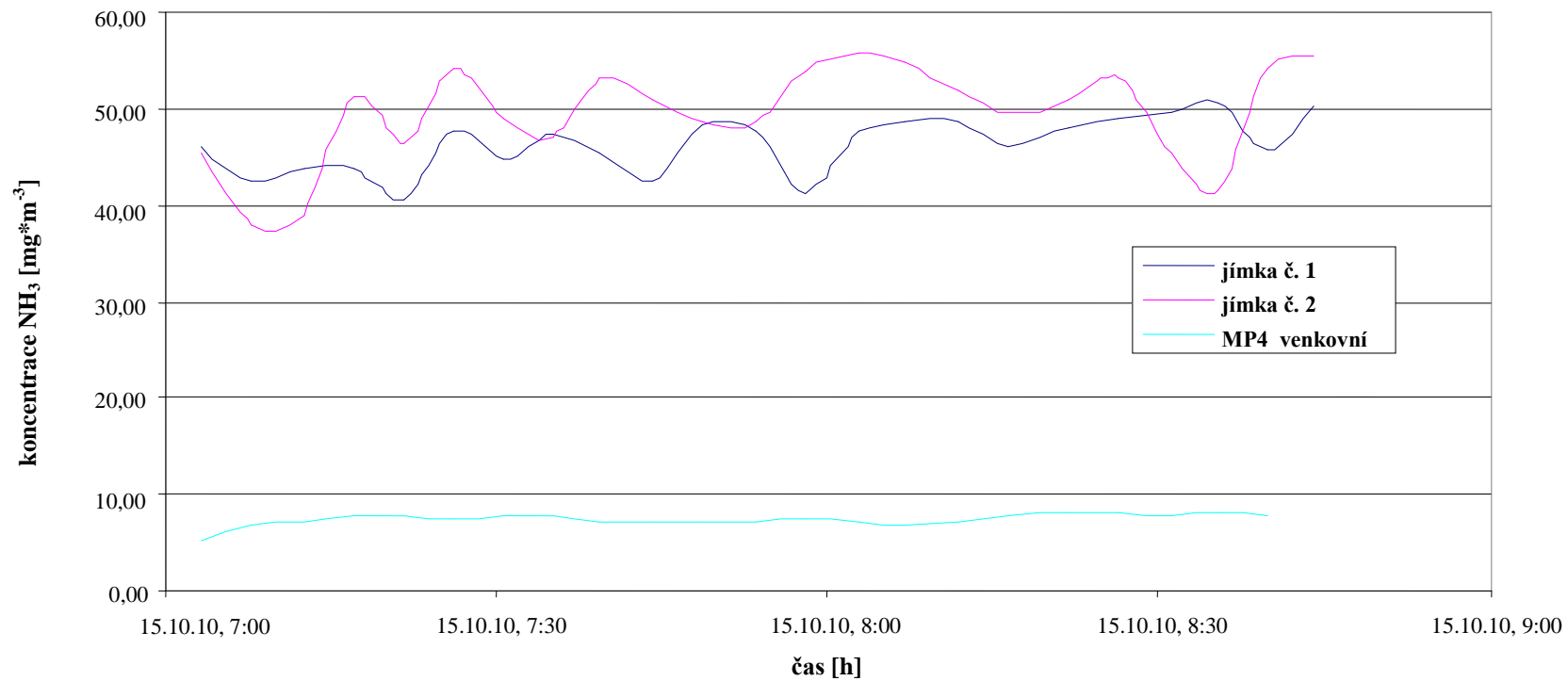
Směrodatná odchylka měření relativní vlhkosti byla $\pm 16,01$ % a do korekce koncentrace amoniaku byla započtena.

**ZD Krásná Hora nad Vltavou 14.10.2010,
neošetřená kejda v jímkách č. 1 a č. 2.**



Graf č. 2. Koncentrace NH₃ v jímkách v průběhu měření.

**ZD Krásná Hora nad Vltavou 15.10.2010,
neošetřená kejda v jímkách č. 1 a č. 2.**



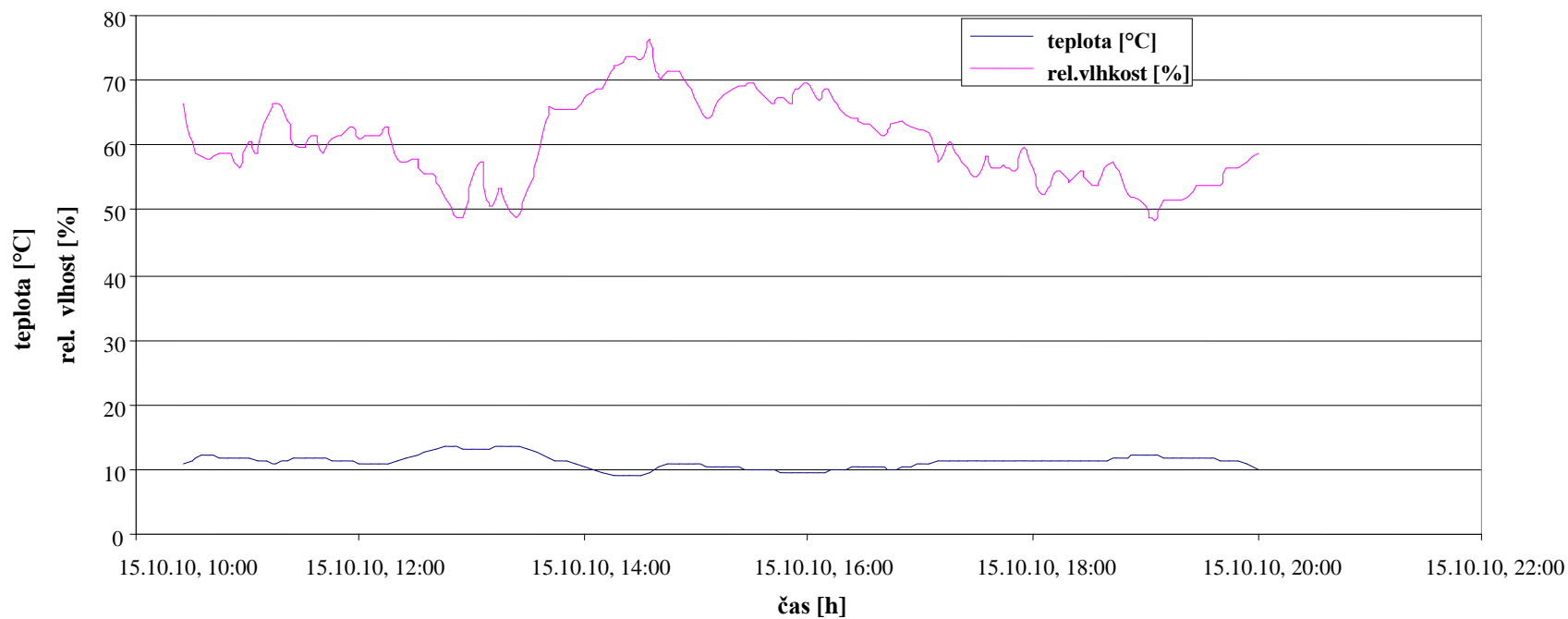
Graf č. 3. Koncentrace NH_3 v jímkách v průběhu měření – pokračování.

Měření č. 2 – laguna

Průběh teploty, relativní vlhkosti a koncentrace amoniaku na hladině ošetřené kejdou v průběhu měření č. 2 je graficky znázorněno v grafech č. 4; č. 5; č. 6

ZD Krásná Hora nad Vltavou 15.10.2010,

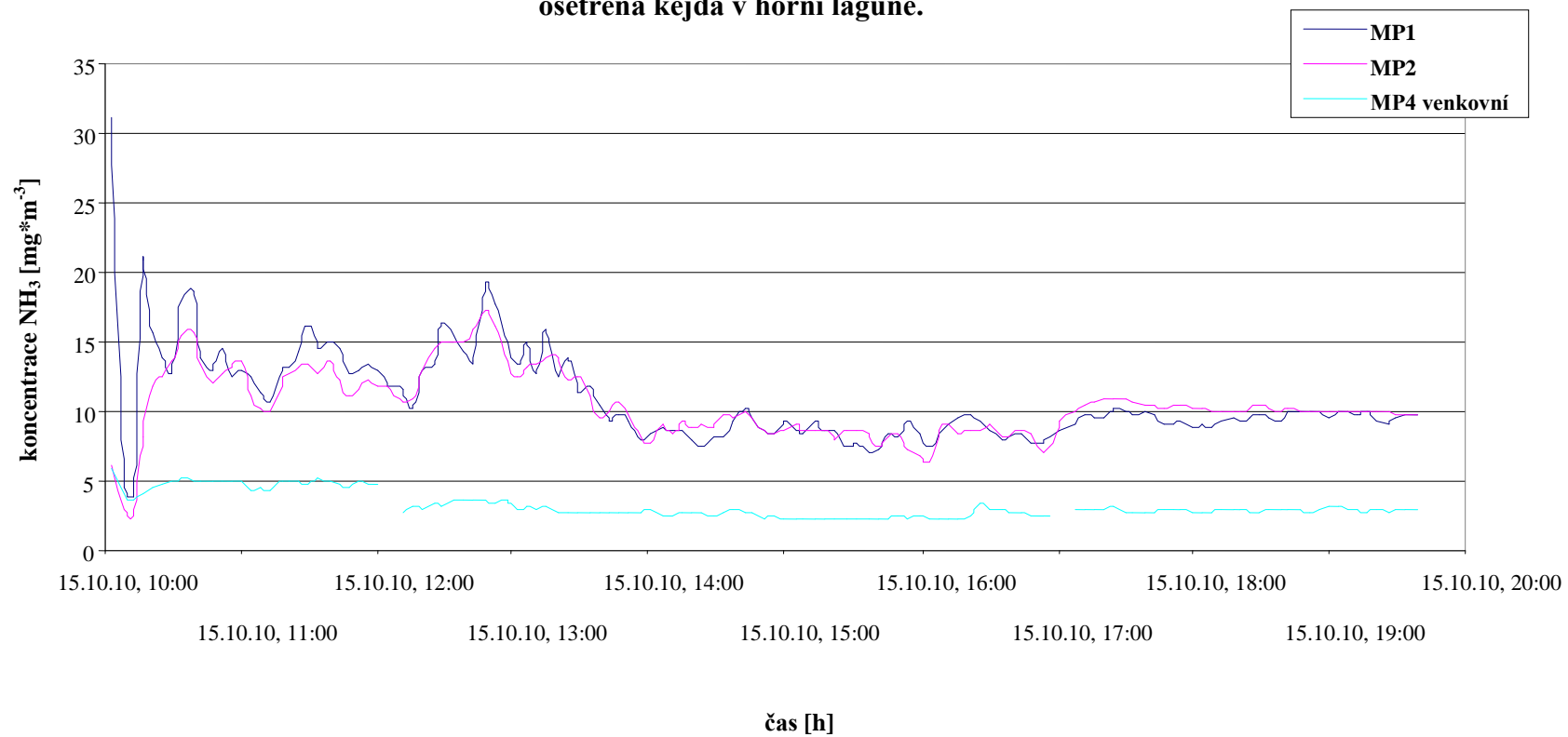
ošetřená kejda v laguně.



Graf č. 4. Průběh relativní vlhkosti a teploty venkovního vzduchu během měření laguny.

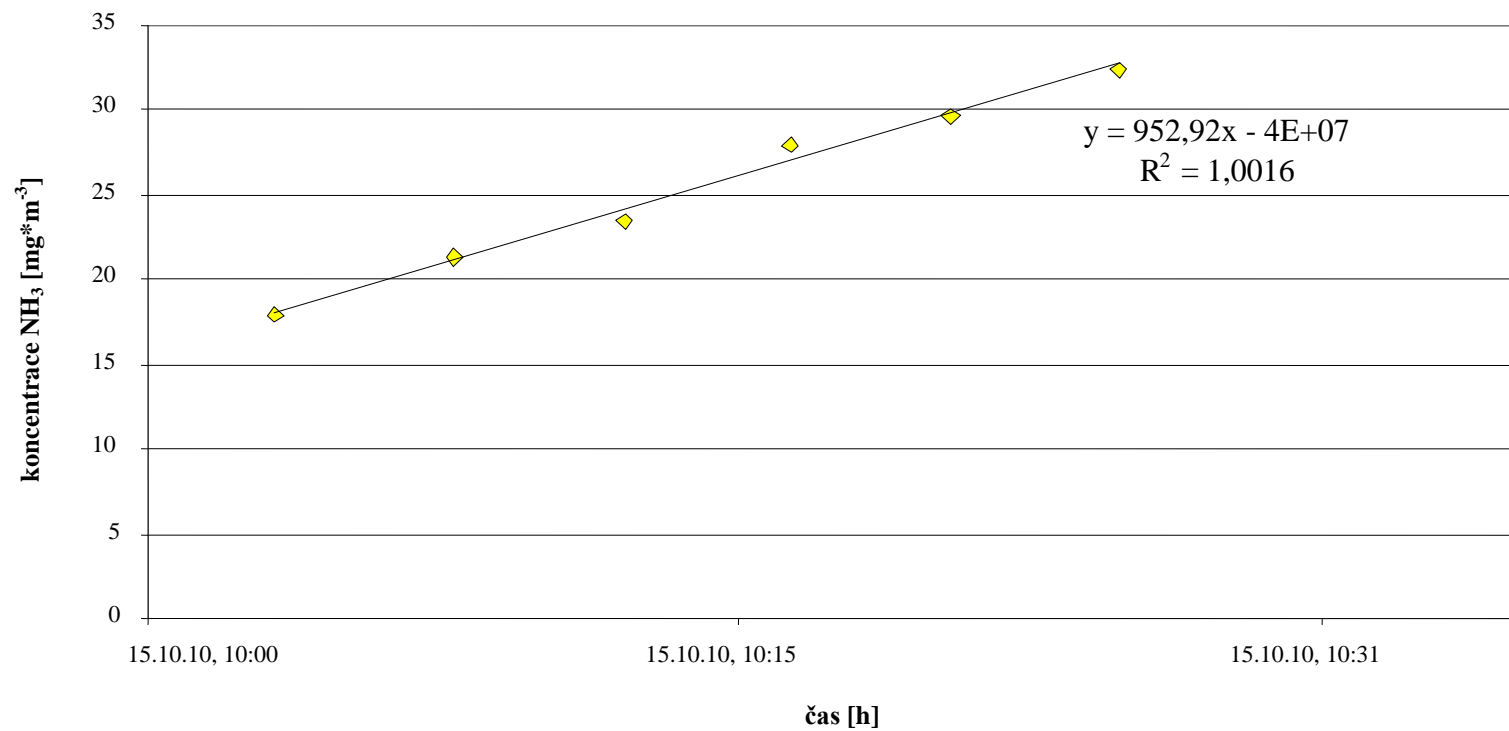
Směrodatná odchylka měření relativní vlhkosti byla $\pm 6,42$ % a do korekce koncentrace amoniaku byla započtena.

**ZD Krásná Hora nad Vltavou 15.10.2010,
ošetřená kejda v horní laguně.**



Graf č. 5. Koncentrace NH_3 v jímkách v průběhu měření.

**ZD Krásná Hora nad Vltavou 15.10.2010,
ošetřená kejda v horní laguně (nárůst koncentrace NH₃)**



Graf č. 6. Průběh koncentrace NH₃ na hladině kejdy v laguně (uzavřená měřicí komora).

V grafech č. 1 až č. 6 je graficky zobrazen průběh sledovaných parametrů pomocí všech naměřených hodnot.

Průměrná koncentrace amoniaku ve vzduchu nad hladinou jímané kejdy během 9 hodin a 15 minut v průběhu měření č. 1 v jímce (neošetřeno) byla naměřena $40,05 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$. Průměrná rychlost proudícího ovzduší byla naměřena $0,2 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$. Průměrná teplota vzduchu ve stáji byla během měření $9,73 \text{ }^\circ\text{C}$. Průměrná relativní vlhkost byla v průběhu měření $58,72 \%$.

Průměrná koncentrace amoniaku ve vzduchu nad hladinou jímané kejdy během 9 hodin a 30 minut v průběhu měření č. 2 v laguně (ošetřeno přípravkem Amalgerol) byla naměřena $12,65 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$. Průměrná rychlost proudícího ovzduší byla naměřena $0,2 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$. Průměrná teplota vzduchu ve stáji byla během měření $11,19 \text{ }^\circ\text{C}$. Průměrná relativní vlhkost byla v průběhu měření $60,54 \%$. Po ošetření kejdy přípravkem amalgerol byl emisní faktor $0,453 \text{ kg NH}_3 \cdot \text{rok}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$.

Naměřené a vypočtené hodnoty jsou zapsány v tabulce č. 4.

Tabulka č. 4: Naměřené a vypočtené hodnoty.

Měření	Rychlost proudění [m*s ⁻¹]	Aplikovaný prostředek	Teplota [°C]	Relativní vlhkost vzduchu [%]	Průměrná koncentrace NH ₃ [mg*m ⁻³]
č. 1 - jímky	0,2	neošetřeno	9,73	58,72	40,05
č. 2 - laguna	0,2	Amalgerol	11,19	60,54	12,65

5.1.5 Závěr měření

Při měření koncentrace amoniaku byl v laguně s jímanou hovězí kejdou použit přípravek Amalgerol. Díky tomuto přípravku byla nad hladinou kejdy naměřená koncentrace $12,65 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. V jímkách, kde nebyl použit žádný přípravek, byla naměřena nad hladinou kejdy koncentrace amoniaku $40,05 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Ošetřená kejda v laguně produkovala během měření množství amoniaku, které odpovídá emisnímu faktoru $0,453 \text{ kg NH}_3\cdot\text{rok}^{-1} \cdot\text{m}^{-3}$. V porovnání koncentrace amoniaku nad hladinou kejdy v laguně oproti koncentraci amoniaku nad hladinou v jímkách došlo ke snížení emisí amoniaku o 68,41%.

5.2 Měření emisí amoniaku z pastevního odchovu

5.2.1 Výsledky měření

Maxima produkce amoniaku bylo dosaženo 2. den experimentu a to $766,8 \text{ mg}\cdot\text{ks}^{-1}\cdot\text{den}^{-1}$. Po 2. dni začala produkce amoniaku do 12. dne rychle klesat. Od 13. dne byl pokles až do 37. dne lineární. 37. den bylo měření emisí amoniaku ukončeno.

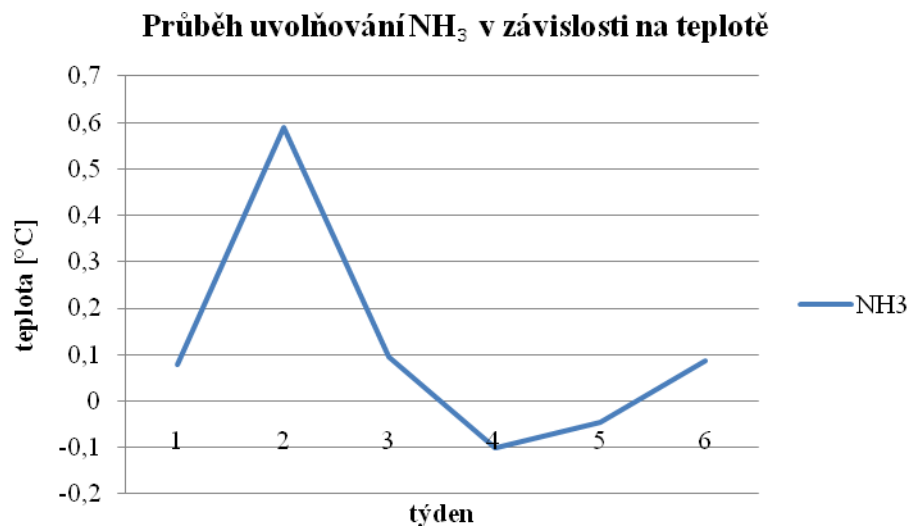
Tabulka č. 5: Průběh produkce NH_3 v jednotlivých týdnech.

Týden	Ø emise NH_3 [$\text{mg}\cdot\text{ks}^{-1}\cdot\text{den}^{-1}$]
1	684,0
2	296,7
3	136,1
4	81,2
5	18,7
6	0,2
7	0

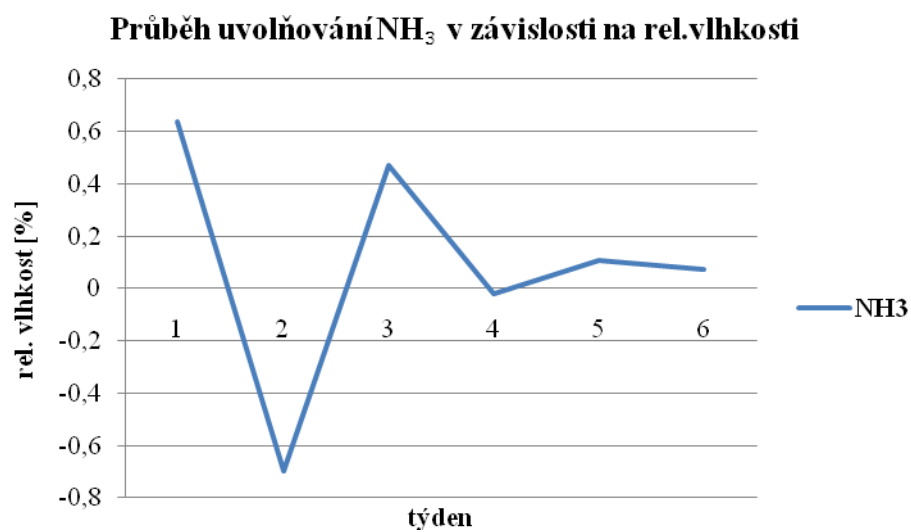
Teplota měla pozitivní vliv na emise amoniaku ve 2. týdnu experimentu. V prvním, třetím a dalších týdnech teplota emisi již příliš neovlivňovala. Tyto hodnoty jsou vyneseny v grafu 7 (průběh uvolňování NH₃ v závislosti na teplotě). Relativní vlhkost působila na emisi kladně v prvním týdnu. Ve druhém týdnu působila opačně. Ve třetím týdnu opět kladně. V dalších týdnech emise nebyla vlhkostí ovlivněna. Hodnoty jsou vyneseny v grafu 8 (průběh uvolňování NH₃ v závislosti na relativní vlhkosti). Korelace mezi uvolňování amoniaku a mikroklimatickými podmínkami je uvedena v tabulce č. 6.

Tabulka č. 6. Korelace mezi uvolňování amoniaku a mikroklimatickými podmínkami.

Týden	NH ₃	
	teplota	rel.vlhkost
1	+0,079	+0,638
2	+0,59	-0,698
3	+0,096	+0,47
4	-0,102	-0,021
5	-0,045	+0,109
6	+0,088	+0,073
7	-	-



Graf č. 7. Průběh uvolňování NH_3 v závislosti na teplotě. (Vyjádřeno korelačním koeficientem)



Graf č. 8. Průběh uvolňování NH_3 v závislosti na relativní vlhkosti. (Vyjádřeno korelačním koeficientem)

Za pomoci fyzikálních zásahů do výkalů se zvyšovaly emise amoniaku. Aplikace srážek (A) ve 3. dni po existenci „výkalového koláče“ se emise

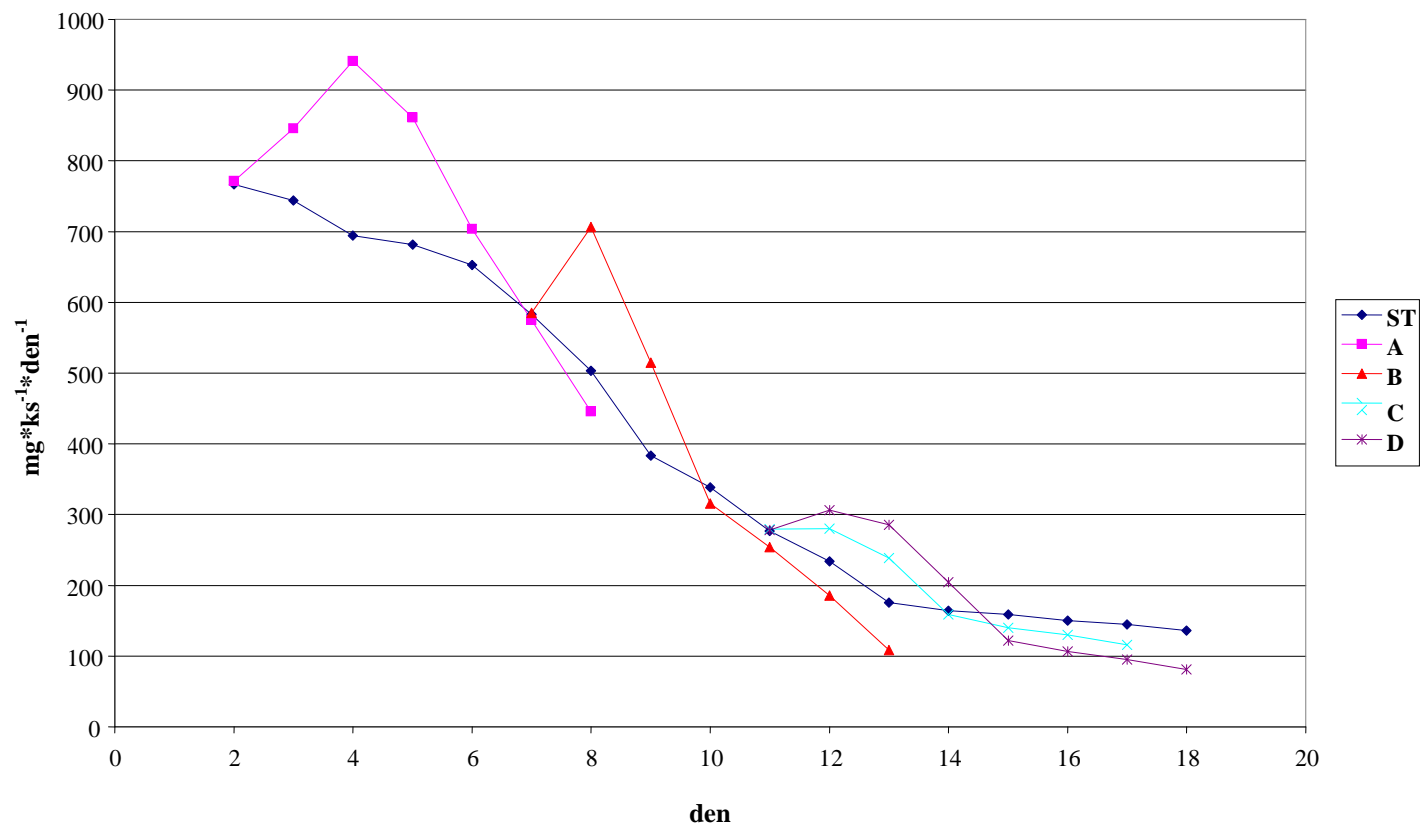
amoniaku zvýšily o 11,2%. 8. den se „výkalový koláč“ mechanicky poškodil (B) a emise se zvýšily o 7%. Při smykování a kombinaci srážek s mechanickým poškozením ve 12. dni existence „výkalového koláče“ se emise zvýšily pouze o 2,8%. Toto vypovídá o postupném uvolňování vazeb N – látek. Toto vše je zapsáno v tabulce č. 7.

Tabulka č. 7. Ovlivnění emisí amoniaku vlivem fyzikálních zásahů.

NH ₃	Režim	Jednotka	Aplikace zásahu			
			A	B	C	D
	Reference	g*ks ⁻¹ *den ⁻¹	4,63	2,5	1,3	1,44
	Aplikace	g*ks ⁻¹ *den ⁻¹	5,14	2,67	1,34	1,48
		index/aplikace/ref.	1,112	1,07	1,03	1,028

Průběh emisí amoniaku při fyzikálních zásazích do integrity „výkalového koláče“ je zakreslen v grafu č. 9.

Průběh emise amoniaku při aplikacích A až D



Graf č. 9. Průběh emise amoniaku při fyzikálních zásazích A až D.

5.2.2 Závěr měření

Na základě tohoto pokusu bylo zjištěno, že fyzikální zásahy do integrity substrátu zrychlují uvolňování amoniaku pouze v počátku existence „výkalového koláče“. Po 10 dnech již tyto zásahy nemají podstatný vliv na uvolňování amoniaku do ovzduší.

6. Závěr

Hlavním cílem bakalářské práce bylo zhodnotit dostupné možnosti měření emisí amoniaku a skleníkových plynů v pastevních areálech. Dále bylo cílem nalézt a popsat metody měření sledovaných plynů. V bakalářské práci byla navržena metodika pro měření amoniaku v pastevních areálech a ve stájích.

Uvádí se, že až 74% celkových emisí amoniaku uvolňovaných do atmosféry představuje rozklad lidských a zvířecích biologických odpadů. Suchozemští živočichové vylučují močovinu a tím se zbavují dusíku. Z močoviny činností mikroorganismů se poté uvolňuje amoniak.

Z důvodu obnovy a získání živin zpět do půdy se na podzim rozváží a zapravuje kejda na pastviny a louky. Po rozstříku kejdy na pozemek, kde vyžadujeme rekultivaci, dochází k uvolňování amoniaku do ovzduší. Ve vlastní práci bylo zjištěno, že při ošetření kejdy, která je skladována v laguně, přípravkem (AMALGEROL) se do atmosféry dostává v průměru $12,65 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ amoniaku. Naopak u kejdy neošetřené tomu bylo v průměru $40,05 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Hovězí dobytek je zpět nahnán začátkem jara (růst trávy) a tím začíná zatížení pastviny výkaly. Výkaly skotu se pohybují v rozmezí 30 až 50 kg/den. V práci bylo zjištěno, že ze 30 kg, což odpovídá denní produkci výkalů od dojnice na pastvě uniká do ovzduší v prvním týdnu existence „výkalového koláče“ průměrně $684,0 \text{ mg} \cdot \text{ks}^{-1} \cdot \text{den}$ amoniaku. V dalších týdnech tato koncentrace klesá. Na unikání koncentrace amoniaku do prostředí má zásadní vliv mikroklimatické (teplota, vlhkost) a fyzikální zásahy (mechanické narušení, smykování povrchu).

Amoniak ve větších koncentracích nepříznivě ovlivňuje zdraví lidí, vegetaci, ekosystémy i materiály. Proto se musí nejen koncentraci amoniaku, ale i kvalitě ovzduší věnovat velká pozornost.

7. Abstrakt

Bakalářská práce obsahuje různé druhy měření koncentrace amoniaku dle norem ČSN a dle VÚZT Praha. Dále obsahuje vybrané metody měření koncentrace jednotlivých skleníkových plynů. Vlastní práce probíhala v ZD Krásná Hora nad Vltavou, kde se měřila koncentrace amoniaku ve stájích metodou elektrických snímačů a na pastvách metodou měření substrátu v měřícím tunelu. Měřením koncentrace amoniaku ve stájích se porovnávaly hodnoty neošetřené kejdy s ošetřenou kejdou přípravkem AMALGEROL. Měření koncentrace amoniaku na pastvě bylo zaměřeno na únik amoniaku do ovzduší po mikroklimatických a fyzikálních zásazích.

Klíčová slova: Amoniak, skleníkové plyny, metody měření amoniaku ve stáji, metody měření amoniaku na pastvě.

The Bachelor's Thesis lists different methods for measurements of ammonia concentration according to the standards of Czech Technical Standards (ČSN) and the Research Institute of Agricultural Engineering (VÚZT Praha). Further, it includes selected methods for measurements of concentration of individual greenhouse gases. The project took place in the co-operative farm (ZD) Krásná Hora nad Vltavou. The ammonia concentration was first measured in the stables using the electronic sensors method and then using the method of measurement of the substrate in the measuring tunnel on pastures. In the stables, the obtained values from untreated cattle slurry and the obtained values from cattle slurry treated by AMALGEROL were being compared. The measurements of ammonia concentration on the pasture were focused on the ammonia release into the air after micro climatic and physical intervention.

Key words: Ammonia, greenhouse gases, methods for ammonia measurement in the stables, methods for ammonia measurement on pastures.

8. Přehled použité literatury

Citace:

- [1] ŠVEC, František. *Člověk a prostředí*. Praha : Avicenum, zdravotnické nakladatelství, n.p., 1982. 304 s.
- [2] Československo. Zákon ze dne 5. prosince 1991 o životním prostředí. In *Sbírka zákonů, Česká republika*. 1991, částka 4, s. 81-82.
- [3] Československo. Zákon ze dne 22. května 1991 o odpadech. In *Sbírka zákonů, Česká republika*. 1991, částka 47, s. 1087-1088.
- [4] Československo. Zákon ze dne 19. února 1992 o ochraně přírody a krajiny. In *Sbírka zákonů, Česká republika*. 1992, částka 28, s. 666.
- [5] Československo. Zákon ze dne 15. dubna 1992 o posuzování vlivů na životní prostředí. In *Sbírka zákonů, Česká republika*. 1992, částka 49, s. 1269.
- [6] MOLDAN, Bedřich, et al. *Životní prostředí České republiky*. Praha : Academia, Nakladatelství Československé akademie věd, 1990. 284 s. ISBN 80-200-0292-8.
- [7] Československo. Zákon ze dne 9 července 1991 o ochraně ovzduší před znečišťujícími látkami (zákon o ovzduší). In *Sbírka zákonů, Česká republika*. 1991, částka 57, s. 1343.
- [8] Česko. Zákon ze dne 28. června 2001 o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon). In *Sbírka zákonů, Česká republika*. 2001, částka 98, s. 5617.
- [9] KACHLÍK, Václav. *Základy geologie*. Praha : Karolinum, Univerzita Karlova, 1996. 342 s. ISBN 80-7184-200-1.

- [10] LEDVINA, Rostislav; HORÁČEK, Jan. *Agrotechnické požadavky na zemědělské stroje (část půdoznalství)*. České Budějovice : Jihočeská univerzita, Fakulta zemědělská, Katedra zemědělské, dopravní a manipulační techniky, 2000. 145 s.
- [11] NEČAS, Oldřich, et al. *Obecná biologie pro lékařské fakulty*. Jinočany : H&H Vyšehradská, s.r.o., 2000. 554 s. ISBN 80-86022-46-3.
- [12] CÍŠAR, Václav, et al. *Člověk a životní prostředí*. Praha : Státní pedagogické nakladatelství, n.p., 1987. 264 s.
- [13] LIBRA, Martin; POULEK, Vladislav. *Zdroje a využití energie*. Praha : Česká zemědělská univerzita v Praze, 2007. 141 s. ISBN 978-80-213-1647-8.
- [14] SOBÍŠEK, Bořivoj, et al. *Meteorologický slovník výkladový a terminologický s cizojazyčnými názvy hesel ve slovenštině, angličtině, němčině, francouzštině a ruštině*. Brno : MV tiskárna spektrum, s.p., 1993. 594 s. ISBN 80-85368-45-5.
- [15] *Irz.cz* [online]. 2002 [cit. 2011-01-18]. Amoniak. Dostupné z WWW: <<http://www.irz.cz/irz/new/node/11>>.
- [16] *Meteocentrum.cz* [online]. c2007 [cit. 2011-02-01]. Skleníkový efekt. Dostupné z WWW: <<http://www.meteocentrum.cz/encyklopedie/sklenikovy-efekt.php>>.
- [17] *Pf.jcu.cz* [online]. 2009 [cit. 2011-02-01]. Skleníkové plyny. Dostupné z WWW: <http://www.pf.jcu.cz/stru/katedry/bi/vs_poster_klima.pdf>.
- [18] *Ec.europa.eu* [online]. 2003 [cit. 2011-02-01]. Skleníkové plyny. Dostupné z WWW: <http://ec.europa.eu/clima/sites/campaign/pdf/gases_fi.pdf>.
- [19] *Irz.cz* [online]. 2002 [cit. 2011-01-26]. Oxid uhličitý. Dostupné z WWW: <<http://www.irz.cz/irz/new/node/78>>.
- [20] HUBÁČEK, Jaromír, et al. *Chemie pro vysoké školy zemědělské*. Praha : Státní zemědělské nakladatelství, 1988. 768 s.

[21] *Irz.cz* [online]. 2002 [cit. 2011-01-20]. Methan. Dostupné z WWW: <<http://www.irz.cz/irz/new/node/68>>.

[22] *Irz.cz* [online]. 2002 [cit. 2011-01-26]. Oxid dusný. Dostupné z WWW: <<http://www.irz.cz/irz/new/node/76>>.

[23] *Mzp.cz* [online]. c2008 [cit. 2011-02-05]. Fluorované skleníkové plyny. Dostupné z WWW: <http://www.mzp.cz/cz/fluorovane_sklenikove_plyny>.

Použité obrázky:

Obr. 1. <http://www.irz.cz/irz/new/node/11> [2011-01-18]

Obr. 2. http://www.svobodomyslni.cz/img/obr4_1.jpg [2011-02-01]

Obr. 3. <http://molekularni-geometrie.navajo.cz/> [2011-02-01]

Obr. 4. <http://cs.wikipedia.org/wiki/Soubor:Carbon-dioxide-2D-dimensions.svg> [2011-01-26]

Obr. 5. <http://commons.wikimedia.org/wiki/file:methane-2D-dimensions.svg?uselang=cs> [2011-01-20]

Obr. 7. <http://www.verkon.cz/pristroje-ostatni/> [2011-02-14]

Seznam další použité literatury a zdrojů:

www.irz.cz/irz/new

www.zdkh.cz/

<http://vzdelavani.brontosaurus.cz/>

ČSN 83 4728 část 3 - Měření amoniaku ze zdrojů znečišťování ovzduší (Metoda odměrného stanovení)

ČSN 83 4728 část 4 - Měření amoniaku ze zdrojů znečišťování ovzduší (Metoda fotometrického stanovení)

ČSN 83 4728 část 5 - Měření amoniaku ze zdrojů znečišťování ovzduší (Metoda potenciometrická)

ČSN 83 5711* Měření imisí amoniaku indofenolovou metodou

Ing. Antonín Jelínek, CSc. a kol. Periodické zprávy - Výzkum technologií chovu prasat a drůbeže snižujících emise amoniaku negativně ovlivňujících životní prostředí.

J. Dolejš, O. Toufar, J. Knížek a T. Adamec. Uvolňování plynů z výkalů dojnic na pastvině.

9. Přílohy

9.1 Odběr vzorku pro stanovení amoniaku dle ČSN 83 4728

Pro odběr vzorku se používá mikroténový vak o průměru 20 cm a délce 80 cm do kterého je plyn nasáván. Vak je na jednom konci opatřen trubičkou o průměru 8 mm a délce 10 cm. Vak je vložen do uzavřené válcové nádoby, která je o něco málo větší než naplněný vak plynem. Trubička z vaku prochází horním odnímatelným víkem nádoby. Na druhé straně válcové nádoby je malý ventilátor. Ventilátor je poháněn NiCd akumulátorem. Pomocí ventilátoru je vyháněn vzduch z nádoby, ve které vzniká mírný podtlak. Podtlak působí na stěny vyprázdněného vaku a tím se docílí, že trubičkou je do vaku nasáván plyn z ovzduší. Po naplnění vaku se ventilátor vypne, trubička se utěsní zátkou a vak se vyjme z nádoby.