

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra chemie



Vztah mezi koncentrací rtuti v půdě a půdní mikrobiotou

Bakalářská práce

Autor práce: Jakub Pácal

Obor studia: Kvalita produkce

Vedoucí práce: Ing. Matyáš Orsák, Ph.D.

© 2018 ČZU v Praze

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci "Vztah mezi koncentrací rtuti v půdě a půdní mikrobiotou" jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce, s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušil autorská práva třetích osob.

V Praze dne 18. dubna 2018

.....
Jakub Pácal

Poděkování

Rád bych touto cestou chtěl poděkovat panu Ing. Matyáši Orsákovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady a informace, paní prof. Ing. Jiríně Szákové, CSc. a slečně Ing. Tereze Michlové, Ph.D. za pomoc, ochotu a podporu při zpracování tohoto tématu.

Vztah mezi koncentrací rtuti v půdě a půdní mikrobiotou

Souhrn

Bakalářská práce se zabývá toxicitou rtuti a jejího vlivu na člověka a životní prostředí. Byla sledována toxicita tohoto prvku v různých částech životního koloběhu, jako je voda, atmosféra a zejména půda a jejího vlivu na kumulaci a přeměnu na různé formy rtuti. Pozornost je třeba hlavně brát na organické formy, které na rozdíl od anorganických forem nebo elementární rtuti jsou vysoce toxické a mobilní. Velice těžko se také odstraňují díky jejich dobré bioakumulaci nebo ukládání do tkání. Z těchto organických forem se tedy jedná konkrétně o methyl, dimethyl a ethylrtuť, které představují vysoké riziko kontaminace a toxicity. Je zkoumána přeměna anorganických forem rtuti na organické a účinky, které mají dopad na životní prostředí a zdraví člověka. Zejména je zaměřena pozornost na rtuť v půdách. Bylo zjištěno, že mobilita rtuti v půdách je silně ovlivněna pH dané půdy. Vzhledem k vysoké pufrací kapacitě v kyselých a alkalických půdách je mobilita rtuti silně snížena při $\text{pH} < 3$ a při $\text{pH} > 12$. Záleží také na obsahu huminových a fulvových kyselin v půdách. Jsou popsány také některé anorganické formy rtuti, ale hlavně jejich největší riziko, a to přeměna na organickou formu procesem zvaným methylace. Za tuto přeměnu jsou v půdě zodpovědné především některé druhy mikroorganismů, jako jsou: *Bacillus*, *Clostridium*, *Mycobacterium*, *Pseudomonas*, *Aspergillus*, *Neurospora*, *Scopulariopsis*, díky kterým se rtuť dále uvolňuje. Dá se tedy předpokládat, že vybrané mikroorganismy rtuť nejenom kumulují, ale také přeměňují na mnohem toxičtější formy. Byla také prokázána zvýšená koncentrace rtuti v plodnicích některých běžně sbíraných hub a poukázáno na riziko přítomnosti rtuti v potravinovém řetězci člověka, zejména v mořských rybách, které díky bioakumulaci v těchto organismech představují nebezpečné riziko zejména pro těhotné ženy a malé děti. Pro tyto účely byly zkoumány nejběžnější metody, kterými lze co nejpřesněji stanovit množství rtuti ve vzorcích a co nejlépe stanovit riziko kontaminace rtutí v dané lokalitě.

Klíčová slova: rtuť, koncentrace rtuti, půda, půdní mikrobiota, kontaminace půdy rtutí

Relation between the concentration of mercury in soil and soil microbiota

Summary

The bachelor thesis deals with the toxicity of mercury and its influence on humans health and the environment. The toxicity of this element has been monitored in various parts of the life cycle, such as water, atmosphere and especially soil, and its effect on cumulation and conversion to various forms of mercury. Caution should mainly be taken for organic forms which unlike inorganic forms or elemental mercury are highly toxic and mobile. They are also very difficult to remove due to their good bioaccumulation or storage in tissues. Thus, these organic forms are in particular, methyl, dimethyl and ethylmercury, which present a high risk of contamination and toxicity. It examines the conversion of inorganic forms of mercury into organic and effects, that impact on the environment and human health. Particular attention is paid to mercury in soils. It has been found, that mercury mobility in soils is strongly influenced by the pH of the soil. Due to the high buffering capacity in acidic and alkaline soils, mercury mobility is strongly reduced at $\text{pH} < 3$ and at $\text{pH} > 12$. It also depends on humic and fulvic acids in soils. Some inorganic forms of mercury are also described, but mainly their the greatest risk, namely the transformation into the organic form is called methylation. In particular, some microorganisms such as: *Bacillus*, *Clostridium*, *Mycobacterium*, *Pseudomonas*, *Aspergillus*, *Neurospora*, *Scopulariopsis* are responsible for the transformation of the mercury in the soil. It can be assumed therefore, that the selected microorganisms are not only accumulate or convert mercury into more toxic forms, but also that mercury is an element, which this is very dangerous and mainly poorly eliminating. There has also been evidence of increased mercury concentrations in some of the normally harvested mushrooms and the risk of mercury being present in the human food chain, particularly in seafood, which due to bioaccumulation in these organisms, poses and dangerous risk particularly to pregnant women and young children. For these purposes, the most common methods were used to quantify the amount of mercury in the samples as accurately as possible and to determine the risk of contamination by mercury at the site, as best as possible.

Keywords: *mercury, concentration of mercury, soil, soil microbiota, soil contamination of mercury*

Obsah

1	Úvod.....	1
2	Cíl práce	2
3	Základní charakteristika rtuti.....	3
3.1	Historie rtuti.....	3
3.2	Základní vlastnosti rtuti.....	4
3.3	Výskyt rtuti	5
3.4	Výroba rtuti.....	6
3.5	Využití rtuti.....	7
3.6	Významné sloučeniny rtuti.....	8
3.6.1	Anorganické sloučeniny.....	8
3.6.2	Organické sloučeniny.....	10
3.7	Zajímavosti o rtuti	11
3.8	Toxicita rtuti	12
3.9	Zdravotní rizika.....	12
3.10	Ekologická rizika	13
4	Rtuť v půdě.....	13
4.1	Cesta rtuti do půdy	14
4.2	Mikroorganismy v půdě	15
4.2.1	Transformace rtuti- methylace.....	16
4.3	Kumulace Hg houbami.....	17
4.3.1	Hodnoty rtuti některých vybraných hub.....	18
4.3.2	Snížení obsahu rtuti při kuchyňských úpravách hub.....	19

5	Cyklus rtuti	20
5.1	Atmosféra	21
5.2	Voda	22
6	Metody stanovení rtuti	23
6.1	Extrakční metody	23
6.2	Standardizované metody	24
6.3	Nestandardizované metody.....	24
6.3.1	Metody molekulové spektrometrie	24
6.3.2	Metody atomové spektrometrie	26
6.4	Kombinované metody	27
	Závěr.....	28
	Seznam obrázků	29
	Seznam Tabulek	30
	Seznam použité literatury	31

1 Úvod

Anorganická chemie je dnes chemií více než jednoho sta prvků. Nalezneme zde prvky biogenní, ale také prvky, které jsou z hlediska životního prostředí pokládány za rizikové, a také věnujeme pozornost prvkům, které mají průmyslový význam. U většiny prvků sledujeme také jejich sloučeniny, které dané prvky tvoří (Hejtmánková a Dolejšová, 2015).

V této bakalářské práci se zaměřím konkrétně na jednu skupinu prvků, a to na ty, které pokládáme za rizikové vůči zdraví a životnímu prostředí. Jedná se o tzv. **toxické prvky** (těžké kovy), mezi které patří hlavně olovo, rtuť, kadmium, cín, arsen, ale také thalium a ve vyšších koncentracích mohou toxické účinky vykazovat také některé prvky, které jsou z hlediska potřeb organismu v nižších koncentracích zásadně potřebné (železo, zinek, cín, chrom, měď, nikl, selen, aj. Mě bude hlavně zajímat jeden těžký kov, a to konkrétně **rtuť**.

Již Paracelsus v 16. století pronesl známý výrok: „*Všechny látky jsou jedy, pouze množství dané látky určuje, zda bude látka jedem nebo lékem*“. Usmrtit organismus lze každou látkou, záleží jen na dávce. Věda, která zkoumá, zda látka působí jako jed nebo jako lék (působení látek na živý organismus) se nazývá **toxikologie**.

Žádný prvek nepůsobí izolovaně, nýbrž v komplexu dalších prvků. Tím může docházet k zesílení škodlivého působení (**synergický účinek**) nebo naopak k zeslabení účinku, kdy jeden prvek může snížit škodlivé působení druhého prvku (**antagonistický účinek**). Je známo, že řada rostlin může přijímat stopové prvky ve vyšších koncentracích než v obvyklých, aniž by došlo k jejich poškození. V závislosti na stupni kontaminace životního prostředí mohou potom některé druhy rostlin hromadit ve svých orgánech vyšší obsahy rizikových stopových prvků a tím se stávají toxickými pro živočišné organismy. Účinek toxických látek na živé organismy je velice různorodý. Obecně lze konstatovat, že zasahují negativně do metabolismu například tím, že inhibují činnost enzymů, způsobují denaturaci bílkovin, ovlivňují redoxní pochody a pH. Na toxicitu prvku může mít významný vliv jeho začlenění do sloučenin, tzv. **speciace prvku**. Příkladem naší rtuti, jejíž převedení do formy **dimethylrtuti** ($(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$) značně zvyšuje její toxicitu. Relativní nebezpečnost a toxicita závisí tedy nejen na celkové koncentraci prvku v prostředí, ale velmi i na jeho formě a biodostupnosti. Chemické, biologické a toxikologické vlastnosti prvku v závislosti na jeho formě je třeba brát v úvahu při hodnocení rizik plynoucích z jejich výskytu v životním prostředí. Za těžké kovy se považují kovy s hustotou větší než 5 g/cm^3 (železo, měď, zinek, kadmium, olovo, rtuť). Některé z nich jsou nezbytné pro živé organismy (železo, měď, zinek). Ostatní působí toxicky i v nízkých koncentracích (Hejtmánková a Dolejšová, 2015).

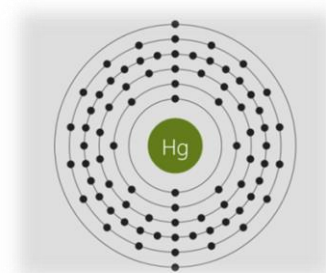
2 Cíl práce

Bakalářská práce se zabývá teoretickou problematikou chemického prvku rtuti a jejího vlivu na půdu a půdní mikroflóru. Začíná pojednávat o základní charakteristice rtuti, přes toxicitu rtuti a koloběh toho prvku. Cestou, jak se rtuť dostává do půdy a její vliv na půdní mikroflóru. Bakalářská práce je teoretická. Bude na ni navazovat diplomová práce, která bude již zaměřena praktickým směrem, měřením v chemické laboratoři koncentrace rtuti v jednotlivých půdách a amalgamátorech.

3 Základní charakteristika rtuti

3.1 Historie rtuti

Řecké slovo *hydrargyrum*, což v překladu znamená tekuté stříbro, je označení pro jediný kapalný kov v periodické tabulce prvků, pro **rtuť**. První zmínky o tomto toxickém kovu jsou známy již ze starověkého Egypta, či antického Řecka, Říma nebo starověké Číny. Anglické slovo pro rtuť je mercury. Z dochovaných záznamů je patrné, že tento název dostala rtuť podle planety naší sluneční soustavy, a tou je Merkur. Některé zdroje uvádějí, že tento název si vysloužila díky svému rychlému pohybu v kapalném stavu, ve kterém se nachází při normální pokojové teplotě. Díky této vlastnosti můžeme hledat jisté spojitosti také s již zmíněnou planetou Merkur, která je ze všech planet sluneční soustavy nejbližší Slunci a obíhá ze všech planet kolem naší největší hvězdy nejrychleji. První zmínky jsou ze starověkého Egypta, kde se našly zkumavky se rtutí v hrobkách faraonů kolem roku 1500 př. n. l. Byla zde používána ve formě amalgámů (kapalné nebo pevné slitiny rtuti s jedním nebo několika kovy) různých kovů. Řekové zase používali rtuť ve formě nejrůznějších mastí, zato Římané v kosmetice. V Číně a v Tibetu zase věřili, že rtuť podporuje prodloužení života a zdraví, léčí zlomeniny a udržuje lidské tělo zdravé. Jeden z čínských vládců byl dokonce nalezen v hrobě, do kterého byla nalitá rtuť, což dokazuje fakt, že rtuť měla podle místních zajistit jedinci “věčný život“. Starověcí alchymisté nazývali rtuť, jako tzv. “první věc“ nebo “první materiál“, protože věřili, že rtuť je prvek, ze kterého byly vytvořeny všechny ostatní kovy. Věřili také, že ostatní kovy lze vyrábět změnou kvality nebo úpravou množství síry obsažené v rtuti. Docházelo k tzv. transmutaci kovů (přeměna kovů na zlato), z nichž nejčistější bylo zlato, což byl největší cíl alchymistů v té době. Jelikož rtuť se v přírodě nevyskytuje zcela volně, musela se těžit i v dávných dobách, a to z minerálu, který se nazývá **rumělka**. Pochází pravděpodobně z Indie. Chemicky se jedná o sulfid rtuťnatý (HgS). Nejvíce se tento minerál těžil hlavně na území Španělska, Itálie a na území dnešního Slovinska. V dnešní době je to především jenom Španělsko a Itálie, jejichž těžba rtuti představuje zhruba polovinu zásob na světě (Stewart, 2017).



Obrázek 1 Elektronový obal atomu rtuti
Zdroj: Asparion periodická tabulka

3.2 Základní vlastnosti rtuť

Rtuť je kapalný kovový prvek, stříbrně bílé barvy, který leží ve 12. skupině a 6. periodě periodické tabulky prvků. Chemická značka je **Hg** z latinského slova *Hydrargyrum* a atomovým číslem 80. Pro zařazení do periodického systému se označuje, jako přechodný kov, který má své valenční elektrony v d-sféře, a tedy patří do tzv. **d prvků**. Rtuť má velice významnou a specifickou elektronovou konfiguraci, jelikož elektrony v atomovém obalu rtuťi zaplní všechny vrstvy a podvrstvy: $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^{14} 5d^{10} 6s^2]$. Tato elektronová konfigurace silně zamezuje odtržení elektronu z obalu atomu, a proto můžeme v tomto ohledu přirovnat rtuť k vzácným plynům, které tvoří slabé vazby a lze je roztavit za nízkých teplot.

Dobře vede elektrický proud a je velice dobrým supravodičem I. typu. Je to těžký a velice toxický prvek. Nachází se ve skupině II B, z čehož je patrné nejvyšší možné mocenství tohoto prvku, ve kterém se vyskytuje, a to ve dvou formách Hg^{I+} a Hg^{II+} . Na vzduchu je rtuť neomezeně stálá. Velmi ochotně však reaguje s elementární sírou a halogeny (Haynes, 2014).

Periodická tabulka prvků s zvýrazněním rtuťi (Hg) a jejími vlastnostmi. Rtuť (Hg) je umístěna v 12. skupině a 6. periodě. Její atomová hmotnost je 200,59 u, elektronová konfigurace je 2/8/18/32/18/2 a elektronegativita je 1,9. V tabulce jsou také uvedeny další prvky a jejich vlastnosti.

Skupina	Prvek	Atomové číslo	Atomová hmotnost
I A	H	1	1,008
II A	Be	4	9,012
III A	B	5	10,81
IV A	C	6	12,01
V A	N	7	14,01
VI A	O	8	16,00
VII A	F	9	18,99
VIII A	Ne	10	20,18
I B	Cu	29	63,55
II B	Zn	30	65,38
III B	Al	13	26,98
IV B	Si	14	28,09
V B	P	15	30,97
VI B	S	16	32,07
VII B	Cl	17	35,45
VIII B	Ar	18	39,95
IX B	K	19	39,10
X B	Ca	20	40,08
XI B	Sc	21	44,96
XII B	Ti	22	47,88
I B	Na	11	22,99
II B	Mg	12	24,31
III B	Y	39	88,91
IV B	Zr	40	91,22
V B	Nb	41	92,91
VI B	Mo	42	95,94
VII B	Tc	43	98,91
VIII B	Ru	44	101,07
VIII B	Rh	45	102,91
VIII B	Pd	46	106,42
VIII B	Ag	47	107,87
VIII B	Cd	48	112,41
I B	Rb	37	85,47
II B	Sr	38	87,62
III B	Hf	72	178,49
IV B	Ta	73	180,95
V B	W	74	183,84
VI B	Re	75	186,21
VII B	Os	76	190,23
VIII B	Ir	77	192,22
VIII B	Pt	78	195,08
VIII B	Au	79	196,97
I B	Cs	55	132,91
II B	Ba	56	137,33
III B	Rf	104	261
IV B	Db	105	262
V B	Sg	106	263
VI B	Bh	107	264
VII B	Hs	108	265
VIII B	Mt	109	266
VIII B	Ds	110	267
I B	Fr	87	223
II B	Ra	88	226
III B	La	57	138,91
IV B	Ce	58	140,91
V B	Pr	59	140,91
VI B	Nd	60	144,24
VII B	Pm	61	145
VIII B	Sm	62	150,36
IX B	Eu	63	151,96
X B	Gd	64	157,25
XI B	Tb	65	158,93
XII B	Dy	66	162,50
I B	Ho	67	164,93
II B	Er	68	167,26
III B	Tm	69	168,93
IV B	Yb	70	173,05
V B	Lu	71	174,97
VI B	Ac	89	227
VII B	Th	90	232,04
VIII B	Pa	91	231,04
IX B	U	92	238,03
X B	Np	93	237,05
XI B	Pu	94	244
XII B	Am	95	243
I B	Cm	96	247
II B	Bk	97	247
III B	Cf	98	251
IV B	Es	99	252
V B	Fm	100	257
VI B	Md	101	258
VII B	No	102	259
VIII B	Lr	103	260

Obrázek 2 Postavení rtuťi v periodické tabulce prvků
Zdroj: Asparion periodická tabulka

Oxidační číslo +II je u sloučenin rtuťi častější, ovšem oxidační číslo +I, kation rtuťný (Hg^{I+}), má strukturu $-Hg-Hg-$ a tvoří dimerní sloučeniny, jako například kalomel, chemicky chlorid rtuťný Hg_2Cl_2 . Kromě jednoduchých sloučenin tvoří často sloučeniny podvojně a komplexní. Rtuť je ušlechtilý kov, což znamená, že v Beketově řadě prvků je až za vodíkem. Rtuť se také nerozpouští ve zředěné kyselině chlorovodíkové a sírové, ale na druhou

stranu se rozpouští v koncentrované kyselině sírové za vzniku síranu rtuťnatého a vodíku. Při reakci rtuti s kyselinou dusičnou vznikají soli rtuťné nebo rtuťnaté. Oxidační stupeň rtuti ve vzniklé soli závisí na složení reakční soustavy. Pokud reaguje přebytek rtuti se zředěnou kyselinou dusičnou, vzniká dusičnan rtuťný. Probíhá-li reakce v nadbytku koncentrované kyseliny dusičné, vzniká dusičnan rtuťnatý. Rtuť má významnou vlastnost ve tvorbě slitin s různými kovy. Tyto slitiny se nazývají **amalgámy**. Rtuť je ochotně vytváří se zlatem, stříbrem, mědí, zinkem, kadmiem i sodíkem. Naopak s železnými kovy, jako jsou železo, kobalt, nikl nevytváří nic. Amalgámy jsou za běžné teploty kapalné nebo pevné, ale měkké. Amalgámy alkalických kovů a kovů alkalických zemin dnes mají časté použití jako redukční činidla (např. sodíkový amalgám NaHg_x). Vodou se rozkládají na rtuť, vodík a příslušný hydroxid. Rtuť má nejnižší bod tání $-38,83\text{ }^\circ\text{C}$ a nejnižší bod varu $356,73\text{ }^\circ\text{C}$ ze všech kovových prvků. Za běžné teploty má relativně vysoký parciální tlak páry, s čímž je třeba počítat při práci v laboratoři. Důležité je časté větrání. Rtuť je potřeba uchovávat v uzavřených nádobách. Při kontaminaci laboratoře kapalnou rtuťí je první pomocí převedení kapiček rtuti na sulfid nebo amalgám. Stačí je posypat práškovou sírou nebo zinkem. Vzniklé produkty lze potom mechanicky odstranit (Hejtmánková a Dolejšová, 2015).

Svémi chemickými vlastnostmi se podobá drahým kovům. Oxiduje se zahříváním na asi $400\text{ }^\circ\text{C}$, poté se však vzniklé oxidy opět rozkládají. Rtuť může být oxidována i vlhkým vzduchem, což způsobuje vznik tenké vrstvy oxidu rtuťnatého na jejím povrchu. Při vylití rtuti do nádoby se nám rozpadne na malé kuličky, jak můžeme vidět na následujícím obrázku č. 3, což souvisí s další významnou vlastností rtuti, a to je vysoké povrchové napětí, při němž nesmáčí stěny nádoby. Rtuť je doposud jediným



Obrázek 3 Ukázka vysoké hodnoty povrchového napětí, které způsobuje kuličky rtuti při rozliti
Zdroj: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Rtuť>

známým prvkem, který tvoří sloučeniny helia- **helidy**.

3.3 Výskyt rtuti

Rtuť se samostatně vyskytuje v přírodě jen velice málo. Ve vesmíru připadá na jeden atom rtuti přibližně 120 miliard atomů vodíku. Její obsah v zemské kůře činí kolem $0,1 - 0,3\text{ mg/kg}$ ($0,067\text{ ppm}$). I v mořské vodě je její hodnota velice nízká, a to tak, že až skoro nezměřitelná. Tato hodnota je zhruba $0,03\text{ }\mu\text{g}$ v jednom litru. Velice vzácně se nachází ryzí rtuť v přírodě, jako sekundární produkt oxidace v ložiskách cinabaritu. Přírodní rtuť je směsí 8 stabilních izotopů. Nejvyšší podíl $26,65\%$ a $23,1\%$ mají izotopy ^{202}Hg a ^{200}Hg . Nejdelší radioizotop je ^{194}Hg , který má poločas rozpadu 444 let a po něm je ^{203}Hg .

s poločasem rozpadu zhruba 46 dní. Pokud bychom chtěli hledat rtuť v přírodě, najdeme ji hlavně ve formě minerálů. Nejznámější minerál je **cinabarit** nebo-li rumělka (HgS). Celkem je známo přibližně 95 nerostů s obsahem rtuti. Z těchto minerálů má nejvyšší obsah rtuti vzácný nerost **hanawaltit** (92,75 % Hg), chemicky $\text{Hg}_7[\text{Cl}(\text{OH})]_2\text{O}_3$. Mezi další nerosty s vyšším obsahem rtuti patří například **coloradoit** (HgTe), **montroydit** (HgO), **tiemanit** (HgSe), **grumiplucit** (HgBi_2S_4) nebo také **livingstonit** (HgSb_4S_8) a **laffittit** (AgHgAsS_3) (Barthelmy, 2010).



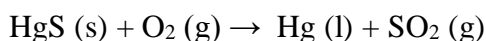
Obrázek 4 Minerál hanawaltit
Zdroj:https://sites.google.com/a/gnj.cz/2a_pavlica/vyskyt



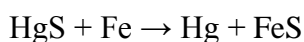
Obrázek 5 Rumělka nebo také cinabarit
Zdroj:<http://web.natur.cuni.cz/ugmz/mineral/mineral/cinabarit.html>

3.4 Výroba rtuti

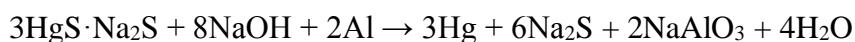
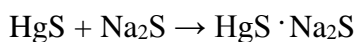
Jak již bylo avizováno v předchozí kapitole, rtuť najdeme v přírodě, mořské vodě nebo zemské kůře jen velmi málo. V kovové formě je vzácná, a to hlavně díky vulkanickým aktivitám. Výroba rtuti tedy závisí především na těžbě a zpracování minerálů, ve kterých je rtuť obsažena. Nejčastěji je výroba rtuti prováděna oxidačním pražením cinabaritu v různých typech ať už šachtových, stříškových nebo rotačních pecí, kdy při teplotách nad 450 °C dochází k tepelnému rozkladu HgS na rtuť a oxid siřičitý s následnou kondenzací kovové rtuti. V současnosti jsou tyto pece nahrazovány fluidními pecemi. Rtuť vyrobená ve všech typech pecí obsahuje malý podíl olova a zinku a musí se rafinovat promýváním zředěnou kyselinou dusičnou nebo opakovanou destilací. Tento proces lze popsat následující rovnicí:



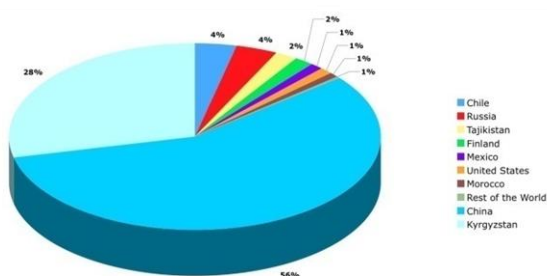
Bohatší rudy se potom mohou pražit také bez přístupu vzduchu v retortách. Rtuť se z cinabaritu vyredukuje pomocí přídavku železa nebo vápna podle následujících rovnic:



Méně využívaná metoda je potom tzv. mokrá cesta, kdy dochází k rozpouštění jemně mletého cinabaritu v roztoku sirníku sodného. Rtuť se poté v alkalickém prostředí z roztoku vysráží hliníkem:

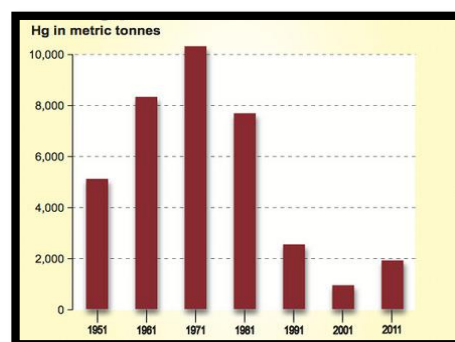


Významným zdrojem rtuti jsou také **pražné plyny** vznikající při pražení ocelku během výroby železa. Rtuť může být také odpadním produktem při elektrolytické rafinaci mědi a může se rovněž uvolňovat při zpracování železné rudy s obsahem rtuti. V dnešní době se nejvíce rtuti těží v Číně a Kyrgyzstánu. V České republice se dnes již rtuť netěží, ovšem v dřívějších dobách se těžila hlavně v Horních Lubech na Chebsku a na Hořovicku.



Obrázek 6 Země, které těží v dnešní době rtuť

Zdroj: <http://www.bgs.ac.uk/mineralsuk/free-downloads/home.html> WMP (British Geological Survey)



Obrázek 7 Množství vytěžené rtuti v letech 1951- 2011

Zdroj: Mercury Statistics and informatik, Mineral Commodity Summaries, Design by Zoil Environment Network/GRID-ARENDAL, December 2012

3.5 Využití rtuti

Využití rtuti je velmi rozšířené. Nejvíce se jí spotřebuje v podobě různých sloučenin (dezinfekční látky a léčiva, třaskavá rtuť, barvy a různé nátěry). Jako kovu se spotřebuje nejvíce rtuti v různých fyzikálních a elektrochemických přístrojích (teploměry, tlakoměry, rtuťové vývěvy), v přístrojích k analýze plynů a kontrolních přístrojích. Kovová rtuť slouží dále na filtry při výrobě plsti, na zubní amalgámy, na amalgamací při výrobě zlata a stříbra, na zlacení a stříbření v ohni apod. S velkým počtem kovů tvoří rtuť slitiny, tzv. **amalgámy**. Tvoření amalgámů souvisí se schopností rtuti rozpouštět některé kovy. Velmi dobře se tvoří amalgám zlata a stříbra, dále kadmia, zinku, olova, bismutu a cínu. Nesnadno potom amalgámy arsenu, antimonu a platiny, a to jen v jemném rozptýlení (suspenzi). Vůbec neamalguje se železnými kovy, jako jsou železo, nikl a kobalt. Je to i jeden z důvodů, proč se rtuť přepravuje v ocelových lahvích. Rozpustnost kovů v rtuti stoupá rychle s teplotou.

Příkladem těchto amalgámů mohou být rtuťové elektrody používané na amalgámovou metodu výroby chlóru a hydroxidu sodného nebo rtuťové elektrody pro volumetrii, včetně polarografie.

Každý člověk se v běžném životě setkává hlavně s tzv. amalgámy dentálními, které se používají v zubním lékařství, jako výplň po odstranění zubním kazu. Jedná se o amalgámy rtuti a slitin především stříbra, mědi a cínu. I když se v dnešní době používají dentální amalgámy čím dál méně, jelikož jsou nahrazovány plastickými polymery, patří stále k nejspolehlivějším, z důvodu jejich dobrých mechanických vlastností. Tyto moderní amalgámy jsou považovány za bezpečné, i když uvolňují přibližně 1 µg páry rtuti za den, přičemž světová zdravotnická organizace WHO stanovila limitní hodnotu 50 µg/den. Ve zdravotnictví se můžeme ještě setkat s přístroji na měření krevního tlaku tzv. **sfygmomanometry** obsahující rtuť, kterou lze používat po dokončení již probíhajících epidemiologických studií, a jako kalibrační normály.

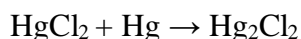
V minulosti se používala také jako součást vakcín. Rtuť zde byla obsažena ve stopovém množství ve formě sloučeniny nazvané **thimerosal**. Tato látka zabráňovala množení bakterií, ale hlavně likvidovala pozůstatky aktivních virů (účinně likvidovala hepatitidu typu B, meningitidu, tetanus, viry dětské obrny a mnoho dalších). Některé studie ovšem poukazovaly na toxicitu této látky, a proto bylo na začátku 90. let její použití zakázáno v USA, zemích Evropské unie a v některých dalších zemích.

V neposlední řadě se jedná o výbojky a zářivky. V prostředí rtuťových par spolu s některými inertními plyny vyvolává elektrický výboj silné světelné vyzařování v ultrafialové oblasti spektra. Tento princip se využívá při výrobě osvětlovacích těles s vyšší světelnou účinností, než jsou klasické žárovky s wolframovým vláknem. V zářivkových trubicích je tak obsažené malé množství rtuti a je tedy třeba dbát zvýšené opatrnosti při jejich likvidaci.

3.6 Významné sloučeniny rtuti

3.6.1 Anorganické sloučeniny

Většina rtuťných solí je ve vodě nerozpustná nebo málo rozpustná. Rozpustné rtuťné soli jsou dusičnany, chlorečnany, chloristany nebo síran rtuťný. Soli organických kyselin jsou rozpustné jen velmi nepatrně. V laboratoři se nejčastěji setkáváme s málo rozpustným chloridem rtuťným Hg_2Cl_2 (kalomelem). Připravuje se reakcí chloridu rtuťnatého s kovovou rtutí, jak ukazuje následující rovnice:



Jde o obecně platnou reakci přípravy rtuťných solí ze solí rtuťnatých. **Hg₂Cl₂** je bílý prášek, velmi málo rozpustný ve vodě, který není jedovatý (Hejtmánková a Dolejšová, 2015).

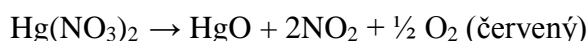
Mezi nejznámější sloučeniny rtuti řadíme:

Dusičnan rtuťný Hg₂(NO₃)₂ · 2H₂O, je stálý pouze v okyseleném roztoku, vzniká působením rtuti (v nadbytku) na mírně zředěnou kyselinu dusičnou nebo reakcí rtuti s dusičnanem rtuťnatým. Je silným redukčním činidlem.

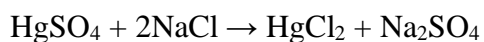
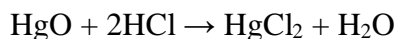
Síran rtuťný Hg₂SO₄, se získává srážením dusičnanu rtuťného zředěnou kyselinou sírovou nebo zahříváním v nadbytku rtuti se zředěnou kyselinou sírovou. Používá se, jako katalyzátor oxidace naftalenu na kyselinu ftalovou a užívá se při stanovení organického dusíku **Kjeldahlovou metodou**.

Rtuťnaté sloučeniny se získávají rozpuštěním oxidu rtuťnatého v příslušných kyselinách nebo oxidací příslušných rtuťných sloučenin. Většina těchto solí je ve vodě rozpustná a dobře ve vodě disociují (dusičnan, chloristan a další). Některé však, například kyanidy, thiokyanatany, chloridy, bromidy jsou ve vodě velmi dobře rozpustné, ale na jednoduché ionty disociují jen velmi málo. Vysvětlení spočívá pravděpodobně v tom, že na rozdíl od rtuťných iontů mají ionty rtuťnaté velmi silný sklon k tvorbě komplexních sloučenin např. [HgX₃].

Oxid rtuťnatý HgO, je podle způsobu přípravy žlutý nebo červený prášek. Zahříváním se potom rozkládá na kyslík a kovovou rtuť.

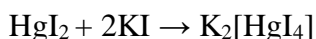


Sulfid rtuťnatý HgS, je znám ve dvou modifikacích. Minerál cinabarit, červená rumělka, se používá jako malířská barva. Černá modifikace vzniká srážením roztoků rtuťnatých solí sulfonem. Sublimát chlorid rtuťnatý (HgCl₂) se dá připravit rozpuštěním HgO v kyselině chlorovodíkové nebo reakcí NaCl s HgSO₄. Je také dobře rozpustný ve vodě, i když velmi málo disociuje.



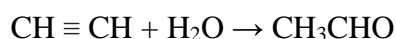
Jodid rtuťnatý HgI₂, je červený prášek. Při teplotách 126 °C je žlutý.

Používá se v kožním lékařství. Ve vodě je velmi málo rozpustný. Používá se v analytice k důkazu amoniaku a amonných iontů. Při reakci s KI vzniká **Nesslerovo činidlo**, což je komplexní sloučenina tetrajodortuťnatan draselný K₂[HgI₄].



Dusičnan rtuťnatý $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, vzniká reakcí rtuti se zředěnou i koncentrovanou kyselinou dusičnou. Je ve vodě rozpustný a často výchozí sloučeninou k získání ostatních sloučenin rtuti.

Síran rtuťnatý HgSO_4 , lze připravit reakcí rtuti nebo oxidu rtuťnatého s koncentrovanou kyselinou sírovou. Má použití jako katalyzátor při výrobě acetaldehydu, adicí vody na acetylen.



Sloučeniny rtuti, podobně jako její páry, jsou až na výjimky (např. kalomel) velmi jedovaté (Hejtmánková a Dolejšová, 2015).

3.6.2 Organické sloučeniny

Tyto sloučeniny jsou považovány za nejrizikovější, jak z hlediska životního prostředí, tak z hlediska toxicity a vlivu na lidské zdraví.

Za nejtoxičtější sloučeniny rtuti jsou pokládány její ethyl- a methyl- sloučeniny. Obecně jsou to alkyl- sloučeniny, které navíc mají výraznou tendenci k bioakumulaci. **Methylrtuť (MeHg)**, je skupina látek, která se skládá z monomethylrtuti a dimethylrtuti, kdy obě formy mají velmi podobné biologické účinky a podobnou toxicitu. Výrazně se však liší svou stabilitou v prostředí. Monomethylrtuť je mnohem stabilnější a v prostředí hojnější než dimethylrtuť. Toxicita methylrtuti spočívá v její schopnosti bioakumulace (hromadění v tkáních živočichů, u savců i u člověka především v mozku) a dlouhé doby rozpadu v tělech organismů. Velmi nebezpečná vlastnost methylrtuti je její snadná prostupnost přes placentu a hematoencefalickou bariéru mezi krví a mozkiem (King et al., 2002). V přírodě bývají nejvyšší koncentrace naměřené u dravců. Pochopitelně i dravé ryby jsou součástí našeho jídelníčku. Nejvyšší koncentrace rtuti v rybách byla naměřena v Labi pod Spolanou u Neratovic. Zvýšená koncentrace byla také naměřena na Odře v Ostravě.

Dimethylrtuť ($\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, je hořlavá bezbarvá kapalina s nasládlou vůní, která patří mezi nejsilnější neurotoxiny. Smrtelná dávka pro dospělého člověka se označuje již 0,1 ml. Její molekula má lineární strukturu. Na centrální atom rtuti jsou navázány dvě methylové skupiny. Velice snadno proniká do živé tkáně, pravděpodobně to způsobuje schopnost vytvářet komplex s aminokyselinou cysteinem. Příznaky otravy se navíc mohou projevit příliš pozdě na to, aby proběhla efektivní a úspěšná léčba. Účinnou ochranu neposkytují při práci s touto sloučeninou ani běžné laboratorní rukavice. Dimethylrtuť totiž během několika mála sekund pronikne bez větších obtíží skrze latex, PVC i neopren a poté je vstřebávána pokožkou. Je vylučována z organismu pomalu, a proto má tendenci

k bioakumulaci. Příznaky otravy se mohou objevit až za měsíce, což vede v mnoha případech k tomu, že diagnóza byla stanovena v okamžiku, kdy bylo už pozdě pro účinnou léčbu. Její nebezpečnost a vysoká toxicita byla zjištěna poté, co na otravu touto sloučeninou zemřela velice známá chemička Karen Wetterhahn (Herrman and Salzer, 1996).

Ethylrtuť, je jeden z metabolitů thiomersalu, který se používá jako konzervační látka u některých vakcín. Jde o organokovovou sloučeninu, která obsahuje funkční skupinu ethylrtuť, jako je chlorid ethylortuťnatý (Baker, 2008). Přestože je methylrtuť považována za nebezpečnou látku, u které je třeba se vyvarovat i na malých úrovních při konzumaci v potravinách, jako jsou mořské plody a rýže (v Asii), světová zdravotnická organizace považuje malé dávky thimerosalu za bezpečné bez ohledu na opakované expozice vakcíny, které jsou převážně užívány během těhotenství nebo dětství (Dórea et al., 2013). Její toxicita se může přirovnat k toxicitě methylrtuti a stejně jako ona se distribuje do všech tělních tkání, prochází krevní mozkovou bariérou a placentární bariérou. Ethylrtuť se také volně pohybuje po celém těle (Clarkson et al., 2007).

3.7 Zajímavosti o rtuti

Asi největší otázkou, pokud se podíváme na periodickou tabulku prvků, ohledně rtuti je to, proč je rtuť jako jediný kov při normální pokojové teplotě v kapalném stavu. Tento jev se dá vysvětlit, špatným sdílením valenčních elektronů s jinými kovy. Svým složením je rtuť velice podobná inertním plynům. Z toho vyplývá její stabilita a plně zaplněné orbitály ve valenční vrstvě. Je to první prvek, který má po naplněném f- orbitalu i plný d- orbital a s- orbital. Plnost orbitalů značí špatné reakční vlastnosti (Calvo et al., 2013).

Většina atomů kovů snadno sdílí valenční elektrony s jinými atomy. Elektrony v atomu rtuti jsou s jádrem pevněji spojeny než obvykle. Ve skutečnosti se s elektrony pohybují tak rychle a blízko k jádru, že se chovají, jako by byly mnohem mohutnější než pomalu se pohybující elektrony. Pro překonání slabé vazby mezi atomy rtuti je zapotřebí jen velmi málo tepla. Vzhledem k chování valenčních elektronů má rtuť nízkou teplotu tání, je špatný elektrický a tepelný vodič a v plynné fázi netvoří diatomické molekuly rtuti (Calvo et al., 2013). Co se týče produkce do ovzduší, největším producentem jsou krematoria, která ročně vypouštějí do ovzduší zhruba 14 tun rtuťnatého odpadu. Tato problematika se týká také elektráren, konkrétně tedy uhelných elektráren. Údaje z roku 2006 ukazují, že uhelné elektrárny uvolnily dohromady asi 300 kg rtuti. Nejvíce aktivní jsou elektrárna Prunéřov a Počerady.

3.8 Toxicita rtuti

Toxicita je vlastnost chemických sloučenin, která spočívá ve vyvolání otravy osob, zvířat, které látku požily, vdechly nebo absorbovaly přes kůži. Je to míra negativního vlivu, jakým působí látky na živé organismy. Každá látka (včetně destilované vody) je v nadbytku pro živý organismus jedovatá. Toxicita látek tedy velice úzce souvisí s koncentrací. Nejrizikovější látky jsou takové, které působí toxicky už v malých koncentracích. Mezi antropogenní procesy umožňující masivní vstup do životního prostředí patří těžba rud, metalurgické procesy, spalování fosilních paliv, automobilová doprava, výroba barviv a jejich aplikace v textilním průmyslu, výroba plastů a používání pesticidů a nekvalitních hnojiv v zemědělství (Hejtmánková a Dolejšová, 2015).

Nejtoxičtější forma rtuti je Hg_2^{2+} . Ve vodě a půdě převažuje až při $\text{pH} < 4$, kdy se uvolňuje ze svých sloučenin. Je reaktivní, a proto snadno vstupuje do organismu. Rtuť podléhá procesu, který se nazývá **biomethylace**. Biomethylace je proces přeměny anorganické formy rtuti, na organokovové sloučeniny za působení nižších organismů. Příčina je prudký nárůst toxicity. Prostřednictvím tohoto procesu se bakterie zbavují těžkých kovů a probíhá v anaerobním prostředí (vodní sedimenty, trávicí trakt obratlovců). V tomto procesu se anorganická rtuť přeměňuje na organickou methylrtuť CH_3Hg a dále se potom může přeměňovat na dimethylrtuť $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ (WHO, 2006).

3.9 Zdravotní rizika

Rtuť je vysoce nebezpečná pro lidské zdraví. Jedná se hlavně o nebezpečí při vývinu kojenců a dětí. Objevuje se přirozeně a v různých formách. Jedná se především o elementární rtuť (kovová), anorganickou formu (HgCl_2) a organickou formu (methyl- ethyl- rtuť). Elementární rtuť je nebezpečná hlavně v kapalné formě, jelikož se snadno vypařuje. Na lidské zdraví má negativní vliv také ze spalování uhlí, či odpad ve spalovacích pecích. Jedním z rizik jsou také potraviny. Jsou to především mořské ryby, a to hlavně žraloci, mečouni a někteří měkkýši. Tito živočichové absorbují rtuť z fytoplanktonu, ve kterém je uložena již rtuť z výparů z atmosféry. Tato rtuť je však během procesu usazování na vodní plochy přeměněna právě na velmi nebezpečnou methyl rtuť. V běžném životě se setkáváme hlavně s dnes již méně používanými rtuťovými teploměry nebo také s dentálními amalgámy v dermatologii. Je to způsobeno právě výpary, ionty nebo zjemněnými částicemi, kterou jsou následně inhalovány. Ve 40. letech 20. století se používaly také ochranné vakcíny, než byly

v roce 2006 organizací WHO zakázány. Tyto vakcíny obsahovaly látku, tzv. thiomersal, který obsahoval zhruba 49,6 % ethylrtuti (WHO, 2006).

Pokud se rtuť dostane do organismu, napadá hlavně nervovou soustavu. Inhalování výparů může působit také imunitní a zažívací poruchy, selhání plic a ledvin a v neposlední řadě také působí nepříznivě na pokožku, oči a gastrointestinální trakt (IPCS, 2000).

3.10 Ekologická rizika

Nejenom na lidskou populaci, ale také významně negativně ovlivňuje životní prostředí. Rtuť se kumuluje hlavně v půdě a půdních organismech. Její výpary jsou potom uvolňovány do atmosféry, kde se mohou globálně udržet až několik let (Cibulka a kol., 1991). Velké procento obsahu rtuti je také v řekách, jezerech, rybnících, mořích a zálivech, kde je uložena do fytoplanktonu nebo později také do zooplanktonu (WHO, 2004).

4 Rtuť v půdě

Vzhledem k potenciálnímu toxickému vlivu rtuti na životní prostředí je nejpřesnější hodnocení a popis sorpce rtuti, která je podstatná. Zdroje antropogenní kontaminace mohou být různorodé, např. těžba a tavení (Fernández- Martínez et al., 2005), průmyslová výroba, spalování odpadu a zemědělství (Kacálková et al., 2009). Obsah rtuti v půdě závisí na fyzikálně- chemických parametrech, jako jsou minerální kompozice a pH. Nicméně chemická afinita k jednotlivým frakcím organické hmoty je odlišná a závisí na komplexní kapacitě a komplexní stabilitě těchto frakcí (Yao et al., 2006). Organické látky se skládají z vysokomolekulárních látek (FA), jednodušší hydrofilní sloučeniny s nízkou molekulovou hmotností (HY) a hydrofobní neutrální (HON) organická hmota. Obecné hydrofilní sloučeniny obsahují komplexní složku přibližně 50 % atomů uhlíku s proměnlivým přínosem huminových a fulvových kyselin. Huminové kyseliny mají slabou komplexní kapacitu pro Hg, ale vysokou komplexní stabilitu, což způsobuje pokles její mobility (Yao et al., 2006). Silná interakce rtuti s huminovou kyselinou je výsledkem přítomností bohatých O- ligandů. Stabilita komplexů fulvové kyseliny je připisována jejich relativně vysokému obsahu karboxylových skupin. Sloučeniny, které obsahují fulvové kyseliny jsou relativně dobře rozpustné. Mobilita rtuti je silně ovlivněna pH a snížena při $\text{pH} < 3$ a při $\text{pH} > 12$, vzhledem k extrémně vysoké pufrací kapacitě v kyselých i alkalických půdách (Wallschlager et al., 1996). Rtuť nemůže být přímo vázaná na uhlík, ale většinou se váže na funkční skupiny

v organické hmotě, zejména na síru. Tyto vazebná místa thiolu jsou spojena silněji s Hg, než se vážou některé jiné těžké kovy, jako je kadmium nebo zinek (Mousavi, 2015).

Rtuť je v půdě přítomná v četných chemických formách s odlišnou mobilitou a toxicitou. Negativní rtuť se nachází například ve vyšších horninách se zvýšeným obsahem rtuti. Zde je rtuť pevně vázána právě na síru, se kterou tvoří nerozpustný HgS (Boszke et al., 2008). Elementární Hg je méně nebezpečná z důvodů její nízké mobility a menšího dopadu na životní prostředí. Největší riziko těchto anorganických forem je riziko přeměny na organickou formu rtuti, a to zejména na methylrtuť. Půdy s nízkou organickou konstantou obsahují více reaktivní rtuti a jsou náchylné k methylaci (Skylberg et al., 2006).

4.1 Cesta rtuti do půdy

Rtuť se do půdy může dostat různými způsoby, ať už je to z atmosféry, přírodních zdrojů nebo lidské činnosti. Mezi hlavní přírodní zdroje patří vulkanická činnost, zvětrávání hornin, pohyby vody nebo biologické procesy. Do lidských zdrojů řadíme hlavně spalování fosilních paliv (obzvláště uhlí), těžba zlata a rtuti, výroba tmelu, pesticidů, chlóru a žíravé sody. Patří sem také lékařské vybavení, hlavně dermatologické, a také spalování mrtvol (WHO, 2004).

Nejvíce kontaminované půdy bývají v oblastech historické a aktivní těžby Hg. Zvýšená koncentrace rtuti v těchto dolech vede ke kontaminaci také okolního prostředí. Uvolňování a transport Hg z důlního odpadu se objevuje především ve formě Hg- obohacených částic a koloidů (Rytuba, 2003). Na rozdíl od jiných potenciálně toxických prvků, které se většinou vztahují ke koloidům, jako jsou oxidu železa, byly identifikovány koloidní formy HgS, jako dominantní forma. Půdy kontaminované těžbou Hg závisí na mnoha faktorech, především na geologickém původu rudy, metody zpracování rudy a fyzikálně- chemické vlastnosti půd (Davis et al., 1997). Velmi vysoké koncentrace Hg v půdách jsou spojené hlavně s průmyslovými zdroji a mineralizací Hg. Průměrná koncentrace Hg pro evropské orné půdy a lesní půdu je asi 0,14 - 1 µg. V České republice jsou nejvíce kontaminovány střední Čechy díky historické těžbě Ag, Fe, Pb a Hg a související rudní zpracování. Zde se koncentrace Hg pohybovala v rozmezí 0,9 - 1,25 µg.

Nejběžnějším zdrojem kontaminace půd jsou atmosférické imise, vzniklé z emisí v energetice při spalování fosilních paliv. V zemské kůře je Hg zastoupena 0,02 mg/kg, kyselé a vyvěřelé horniny mají vyšší obsah Hg než horniny bazické a ultrabazické. Nejméně Hg je obsaženo v píscích a karbonátech, nejvíce v jílech a břidlicích (0,025 - 0,5 mg/kg). Přirozené

obsahy Hg v půdách kolísají v rozmezí 0,002 - 2,00 mg/kg. Značné obsahy Hg v půdách jsou způsobeny několika faktory, především mikrobiální činností v půdě. Mikrobiální methylační proces probíhá hlavně za anaerobních podmínek, ale určité mikroorganismy ji jsou schopny uskutečnit i za poměrně vysokých parciálních tlaků kyslíku v půdním vzduchu. Faktory, které ovlivňují mikrobiální činnost v půdě (vlhkost, teplota, pH) značně ovlivňují procesy transformace Hg v půdách. V půdách se rtuť může vyskytovat v různých formách, které se vzájemně liší svojí mobilitou. Kovová rtuť a dimethylrtuť ($(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$) mají poměrně vysokou tenzi par, jsou těkavé. K reaktivním sloučeninám dále patří Hg_2^{2+} , $\text{Hg}^{\text{X}2}$, $\text{Hg}^{\text{X}3-}$ (X – OH, Cl, Br, H_2O na aerosolových částicích) a Hg^{2+} komplexy s organickými kyselinami. Jako nereaktivní sloučeniny se v zeminách projevují HgS a Hg^{2+} ve vazbě na huminové kyseliny. Typ sloučeniny v zeminách je ovlivněn pH a redoxním potenciálem. Kationtová forma Hg může být snadno sorbována částicemi zemin, a to jak na jílové minerály a hydratované oxidy a hydroxidy Fe a Mn, tak na organickou složku, kde je Hg kompletována kovalentní vazbou (Raclavská a kol., 2008).

4.2 Mikroorganismy v půdě

Biomasy jsou schopny absorbovat velké množství iontů rtuti z vodních roztoků. Sorbované koncentrace jsou závislé na hodnotě pH, na kmeni mikroorganismů a na mikroorganismech substrátu používaného pro kultivaci. Příjem rtuti probíhá při vysoké rychlosti reakce a je dokončen po několika minutách. Je uváděn mechanismus absorpce rtuti mikroorganismy, které se skládají ze dvou kroků. Tyto kroky jsou:

- získání rtuti na povrchu mikroorganismů pomocí sorpce na buněčné stěně a membráně
- akumulace mikroorganismů uvnitř

Rtuť byla nalezena v kvasinkách, kde byla přítomna v mitochondriích, membránách jádra a v endoplazmatickém retikulu. Příjem rtuti pomocí mikroorganismů je důležitým procesem odstraňování rtuti a jejích sloučenin z odpadních vod a odpadních materiálů (Glombitza et al., 1984).

Ačkoliv anorganická rtuť je neurotoxická, nehromadí se a otravy Hg jsou reverzibilní při chelátové léčbě. Methylrtuť je několikrát karcinogenní a neurotoxická než anorganická rtuť a bioakumuluje se. Otrava MeHg je navíc nevratná, jak již bylo řečeno a je obzvláště nebezpečná. Methylrtuť se bioakumuluje ve vodních potravinových řetězcích a je schopna překročit hematoencefalickou bariéru, což činí tuto organokovovou sloučeninu mnohem znepokojivější znečišťující látkou než anorganická rtuť. Víme, že methylační proces anorganické rtuti

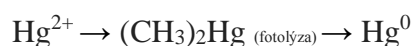
se provádí mikroby v anoxických vrstvách sedimentů a vodních sloupců, ale faktory které regulují rozsah této metylace, jsou slabě známé. Obecně se předpokládá, že methylace rtuti je náhodně katalyzována některým enzymem (metylací 1, 2) a bylo navrženo, že vychytávání buněčné rtuti je výsledkem pasivní difúze neutrálních komplexů rtuti. Uvádí se, že methylace rtuti bakteriemi *Geobacter sulfurreducens* je značně zvýšena v přítomnosti nízkých koncentrací aminokyseliny cysteinu. Tvorba komplexu rtu²⁺-cystein podporuje, jak absorpci anorganické rtuti bakteriemi, tak enzymatickou tvorbu methylrtuti, která se následně uvolňuje do vnějšího prostředí. Některé výsledky naznačují, že přijímání rtuti a methylace mikroby jsou lépe kontrolovány biologickými mechanismy. Dříve se předpokládalo, že tvorba specifických komplexů rtuti v anoxických vodách moduluje účinnost mikrobiální methylace rtuti (Schaefer and Morel, 2009).

4.2.1 Transformace rtuti- methylace

Vypuštění rtuti do půdy a vodních zdrojů může být hlavní znepokojení pro zdraví zvířat, včetně lidí. Jak již bylo zmíněno, páry kovové rtuti jsou snadno vypařovány z půdy za vzniku octanu fenylortuťnatého, ethyl- methylacetátu a rtuťných a rtuťnatých iontů. Anorganická forma rtuti není sama o sobě toxická, avšak její přeměna tzv. **methylace**, na organickou formu je velmi nebezpečná. Mikroorganismy v sedimentech přeměňují kovovou rtuť (Hg⁰) na její methyl formu- mono nebo dimethyl rtuť, jak můžeme vidět na následujícím schématu.

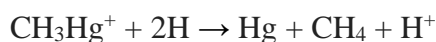


Methyl formy nejsou jenom těkavé a lipofilní, ale také toxické. Monomethyl rtuť je rozpustná ve vodě a snadno se absorbuje a uchovává v tkáních zvířat, což má za následek karcinogenní účinky. Naopak dimethyl rtuť je sice toxická, ale není rozpustná ve vodě. Dochází k její bioakumulaci v tkáních a je velice těžké ji odstranit. Methyl rtuť je schopná narušit krevní mozkovou bariéru a působit zde jako neurotoxin. Má za příčinu narušení chování u postižených osob. V půdě je obvykle koncentrace kovové rtuti < 1 ppm a nejčastěji je zde ve formě kationtu Hg²⁺. Redukce tohoto kationtu je v půdě nejsnadněji dosaženo biologickými nebo chemickými reakcemi.



Za anaerobních podmínek půdní mikroby methylují těkavé formy organických sloučenin, které jsou biologicky dostupné a toxické k mikroorganismům. V tuto samou chvíli mohou

anaerobní podmínky přeměnit Hg^{2+} na mimořádně nerozpustný HgS . Mikroby, kteří se podílejí na methylaci, jsou bakterie, houby a kvasinky, jako například: *Bacillus*, *Clostridium*, *Mycobacterium*, *Pseudomonas*, *Aspergillus*, *Neurospora*, *Scopulariopsis*, a mnoho dalších. Kromě methylace těchto mikroorganismů dochází také k uvolnění organicky vázané rtuti během své heterotrofní aktivity. Methylrtuť může být demetylována mnoha organismy, což vede k uvolnění rtuti.



Rtuťné a rtuťnaté ionty mohou reagovat s Hg_2S , který je produkován během mikrobiální redukce síranu.



Celkový proces shrnuje následující diagram:

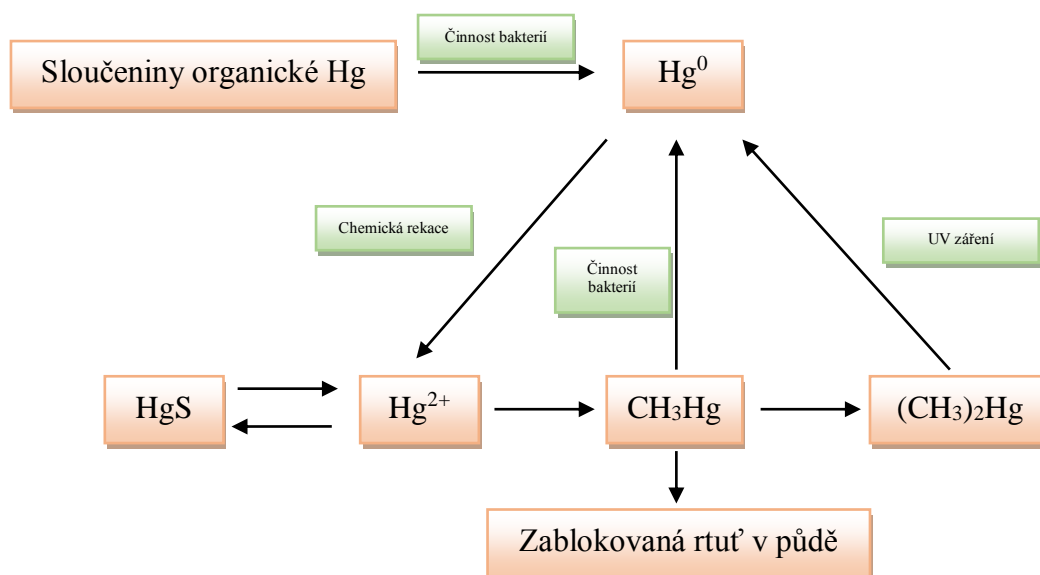


Schéma 1 Methylace rtuti. Zroj: (Hassan Dar, 2010)

Kyselá oxidační podmínky v půdě mají tendenci ke stabilizaci Hg^{2+} , která je komplexní s fenolickými a karboxylovými funkčními skupinami. Absorpce Hg^{2+} na silikátových jílech a oxidech je více příznivá při vyšším pH. Při redukci půdního prostředí je spojen a rtuť se sulfidem méně mobilní (Hassan Dar, 2010).

4.3 Kumulace Hg houbami

Tak, jako většina látek nebo potravin, mohou být i vyšší jedlé houby jedy. Některé z nich obsahují velké množství zdravotně rizikových těžkých kovů, zejména kadmia, olova a hlavně rtuti.

Rtuť je obsažena v plodnicích hub a její obsah závisí na druhu. Do jisté míry také i na rodu. Dalším významným faktorem je složení substrátu, z něhož houba získává živiny. Mycelium (podhoubí) většiny hub je rozšířeno ve svrchní vrstvě rozkládajícího se odpadu jehličí a listů. V plodnicích se kumuluje hlavně rtuť a měď, jejichž obsah je vyšší než obsah těchto prvků v substrátu. Tento vztah vystihuje již zmíněný bioakumulační faktor, což je poměr obsahu stopového prvku v sušině plodnice ku obsahu v sušině substrátu. Pro rtuť je tato hodnota v intervalu mezi 30 - 500 mg/kg (Kalač, 2008).

Méně významný je vliv stáří, resp. velikost plodnice. Obsah nejenom rtuti, ale dalších kovů je významně ovlivněn stářím mycelia a délkou prodlevy mezi fruktifikacemi. Nejvyšší obsah rtuti je v první sklizňové vlně pěstovaných hub a skutečnost, že hladina rtuti v plodnicích pěstovaných hub je výrazně nižší, než ve stejném druhu volně rostoucí v přírodě. To by bylo možné přisoudit stáří mycelia, které se v přírodě vyskytuje na stanovišti až desítky let, zatímco u pěstovaných druhů hub vesměs jen několik měsíců. Pokud dojde k tomu, že houba dlouhou dobu neroste, dá se očekávat, že její obsah rtuti a dalších rizikových kovů bude nejvyšší v první vlně sklizně. Nejvyšší obsahy rtuti jsou ve výtrusové vrstvě, méně potom ve zbytku klobouku a nejméně je rtuť zastoupena ve třeni. Nejvyšší obsah rtuti mají potom houby, které se vyskytují v blízkosti silně znečištěných lokalit, v okolí hutí, ale také uvnitř velkých měst nebo čistíren odpadních vod (Kalač, 2008).

4.3.1 Hodnoty rtuti některých vybraných hub

Opakovaně bylo prokázáno, že mezi výrazně kumulující druhy hub patří čirůvka májová, čirůvka fialová, pečárka ovčí, ale obecněji i další druhy pečárek (viz. Tabulka 1), a také běžné bedly. Extrémně vysoké obsahy rtuti až 100 - 200 mg/kg sušiny byly zjištěny u kumulujících druhů hub v oblasti střední Spíše na východním Slovensku.

Vyhláška č. 53/2002 Sb. uváděla nejvyšší přípustné obsahy rtuti 0,5 mg/kg pro volně rostoucí houby, ale jen 0,1 - 1 mg/kg pro houby pěstované. Podle světové zdravotnické organizace je přijatelná týdenní dávka rtuti 0,005 mg/kg tělesné hmotnosti neboli 0,3 mg pro osobu o hmotnosti 60 kg. Z toho nesmí být více než 0,2 mg ve formě velmi nebezpečných methylrtuťnatých sloučenin (Kalač, 2008).

Nejvíce nebezpečnou složkou v houbách je organická forma- methylrtuť. Tvoří ovšem velmi malý podíl z celkové sušiny než například v mořských rybách, kde se koncentrace methylrtuti pohybuje okolo 80%.

Tabulka 1 Obvyklé obsahy rtuti (mg/kg sušiny) v plodnicích volně rostoucích jedlých hub ze znečištěných lokalit. **Zdroj:** Kalač, 2008).

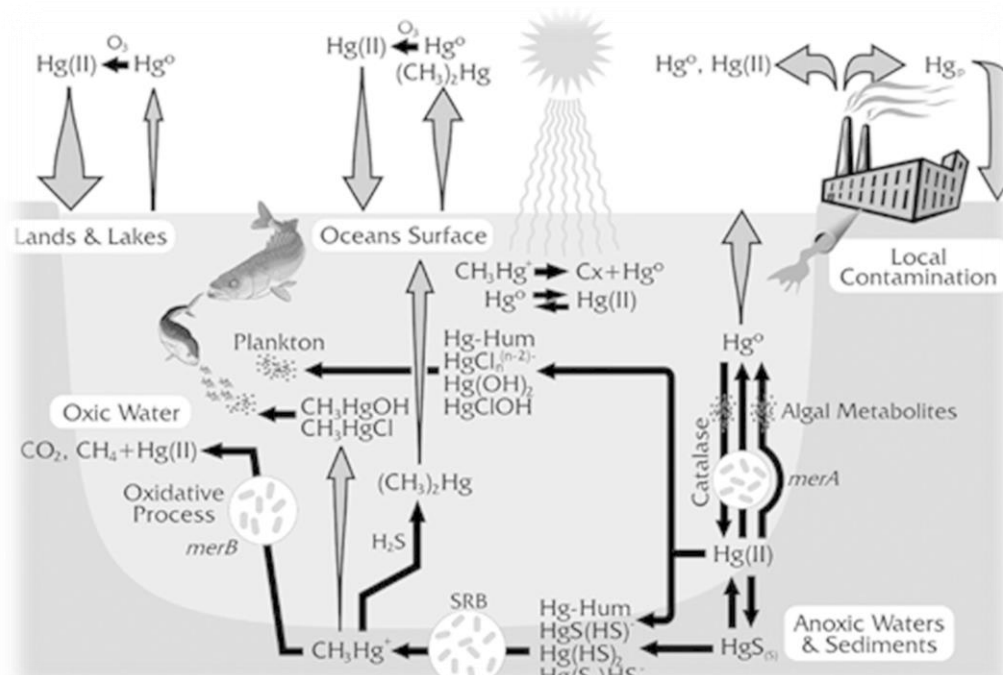
Poř. č.	Název houby	< 0,5 mg/kg sušiny	0,5 - 1	1 - 2	2 - 5	5 - 10	10 - 20
1.	hřib dubový			●	●		
2.	hřib smrkový				●		
3.	suchohřib hnědý	●	●				
4.	klouzek strakoš	●					
5.	kozák březový	●					
6.	¹ klouzek obecný						
7.	liška obecná	●					
8.	pečárka polní			●	●	●	
9.	bedla červenající				●	●	
10.	bedla vysoká				●	●	
11.	muchomůrka růžovka		●	●			
12.	čirůvka fialová				●	●	●
13.	václavka obecná	●					
14.	holubinka namodralá		●				
15.	ryzec pravý	●	●				
16.	pýchavka obecná			●	●		

4.3.2 Snížení obsahu rtuti při kuchyňských úpravách hub

Existuje mnoho kuchyňských operací, při kterých můžeme snížit obsah jednotlivých těžkých kovů. Ovšem ze všech kovů se obsah rtuti snižuje nejhůře. K těm nejznámějším operacím patří omytí, oloupaní klobouku, blanšírování, namáčení ve vodě, vysušení lyofilizací, zmrazení na -60 °C a poté vysušení za velmi nízkého tlaku nebo také namáčení v solném roztoku (15-60 min.). Nejefektivnější je zmrazení a následné volné vysušení. Při tomto procesu se nejlépe uvolňuje kadmium, méně potom olovo a rtuť nejméně (Kalač, 2008).

¹ U klouzku obecného nebyly naměřeny žádné dostačující hodnoty

5 Cyklus rtuti



Obrázek 8 Schématické znázornění koloběhu rtuti v přírodě

Zdroj: Publikováno: Barkay T, Miller SM, Summers AO.. Bacterial mercury resistance from atoms to ecosystems.

Rtuť v prostředí je neustále cyklizována a recyklována biogeochemickým cyklem. Tento cyklus má šest hlavních kroků:

- Uvolnění rtuti ze skály, půdy a povrchových vod nebo emisí ze sopky a lidské činnosti.
- Pohyb v plynné formě v atmosféře
- Ukládání rtuti do půdy a povrchové vody
- Převedení prvku na nerozpustný sulfid rtuti
- Srážení nebo biokonverze do těkavějších nebo rozpustných forem, jako je methylrtuť

Cyklus rtuti v životním prostředí je v důsledku přírodních (geotermální aktivity) a antropogenních (lidských) aktivit. Primární antropogenní zdroje jsou: spalování fosilních paliv a tavení. Obě tyto přírodní a lidské aktivity uvolňují elementární rtuťové páry (Hg^0) do atmosféry. Jakmile je v atmosféře, rtuťová pára může cirkulovat po dobu až jednoho roku, a proto se stává široce rozptýlenou. Elementární rtuťová pára může následně podstoupit fotochemickou oxidaci, aby se stala anorganickou rtutí, která se může spojit s vodními parami a cestovat zpět na zemský povrch ve formě dešťových srážek. Tato "rtuťová voda" je uložena v půdách a vodách. Ve vodě může být anorganická rtuť převedena na nerozpustný sulfid rtuti,

který se usazuje do vody a do sedimentu nebo může být přeměněn bakteriemi, které zpracovávají sulfát na methylrtuť. Přeměna anorganické rtuti na methylrtuť je důležitá ze dvou důvodů:

- methylrtuť je mnohem toxičtější než anorganická rtuť
- bioakumulace

Bakterie tuto rtuť zpracovávají a mohou uvolňovat methylrtuť do vody, kde se může absorbovat na plankton, který může být také spotřebován dalším vyšším organismem potravinového řetězce. Tento vzorec pokračuje tím, že malé ryby / organismy se dostávají do potravinového řetězce postupně větších ryb, dokud tyto ryby nejsou konečně konzumovány lidmi nebo jinými zvířaty. Alternativně se může, jak elementární rtuť, tak organická methylrtuť vypařit a znovu vstoupit do atmosféry a cyklovat přes životní prostředí (Abelsohn et al., 2002).

5.1 Atmosféra

Rtuť je vysoce těkavý, bioakumulační, toxický, stopový kov s dlouhou (1 rok) atmosférickou dobou pobytu. Je silně obohacena vulkanickou aktivitou a sopky jsou jedinými přírodními zdroji přímé emise Hg do volné troposféry a stratosféry (Pyle and Mather, 2003).

Emitovaná Hg se v atmosféře vyskytuje nejčastěji ve třech anorganických formách: elementární Hg^0 , reaktivní plynná rtuť (Reactive Gaseous Mercury, RGM) a partikulární Hg adsorbovaná na částice nebo obsažená přímo v nich (Carpí, 1997). Elementární forma Hg^0 je nejvíce zastoupenou plynnou formou Hg v atmosféře, kde tvoří 90% z celkové koncentrace rtuti. $HgCl_2$ tvoří do 3% celkové plynné koncentrace Hg v atmosféře a je velice reaktivní. Partikulární Hg je pak nejméně zastoupenou formou Hg v atmosféře, přičemž v neznečištěných oblastech tvoří 0,3 - 0,9 % z celkové koncentrace Hg (Slemr et al., 1985).

Pokles antropogenních emisí Hg vedl k poklesu koncentrací Hg^0 v atmosféře a ukládání Hg^{II+} za mokra v Evropě a USA (-1,5 % až -2,2 % ročně). Menší atmosférický pokles Hg^0 byl zaznamenán ve vysokých severních šířkách, ale nikoliv na jižní polokouli. Zatímco ve východní Asii jsou stále hlášeny zvýšené zatížení v atmosféře. Nové pozorování a aktualizované modely nyní naznačují vysokou koncentraci oxidované Hg^{II+} v tropické a subtropické volné troposféře. V důsledku toho se předpokládá, že do tropických oceánů dojde až k 50 % celkové vlhké depozici Hg^{II+} . Oceány pro Hg^{II+} je velký zdroj současných úniků Hg do atmosféry (přibližně 2900 mg/rok, rozsah 1900 - 4200 mg/rok). Odhady plynných emisí Hg^0 do atmosféry nad pevninou, které byly dlouho považovány za kritický

zdroj Hg, byly revidovány směrem dolů a většina pozemských prostředí se nyní považuje za čisté prostředí atmosférické Hg v důsledku značného příjmu Hg rostlinami. Odpady zákalu rostlinami se nyní odhadují na 1020 - 1230 mg/rok na celém světě. Přímé antropogenní emise Hg představují přibližně 30 % z celkových ročních vstupů. Oxidace Hg^0 na $\text{Hg}^{\text{II}+}$ je považována za klíčový krok při odstraňování Hg z atmosféry (Obrist et al., 2018).

5.2 Voda

Rtuť nikdy nezmizí. Pohybuje se, mění se z jedné chemické formy na druhou, přičemž voda hraje hlavní roli, jak v transportu, tak v transformaci rtuti. Jakmile je rtuť propuštěna do vodních cest může skončit téměř kdekoli. Oceánské proudy ji mohou přenášet po celém světě. Mohou se vypařit do atmosféry a být uloženy zpět do oceánů nebo do země. Voda také hraje zásadní roli při transformaci kovové rtuti na její mnohem nebezpečnější formu, methylrtuť. Skutečná konverze je prováděna širokým spektrem různých druhů bakterií, které potřebují vlhké prostředí. (Cmaecocycle, 2017).

Organická rtuť (především methylová rtuť) je produkována specifickými bakteriálními organismy v povrchových vodách. Methylrtuť je obvykle přijímána rybami a bioakumuluje se, jak v tkáních ryb, tak i v těch, kteří tyto ryby konzumují. Velké dravé ryby mohou obsahovat až 100 000krát více methylrtuti než okolní vodní médium. Tato forma je zřídka přítomna v pitné vodě, ale je velmi častým kontaminantem v tkáních ryb a způsobuje poškození nervového systému, stejně jako teratogenezi (Abelsohn et al., 2002).

Rtuť je jedním z vedlejších produktů procesu výroby elektrického proudu v elektrárnách a je likvidována vzduchem nebo v blízkosti řeky nebo potoka. Jedno z největších rizik kontaminace vody rtutí je pro malé děti nebo těhotné ženy. Rtuť ovlivňuje děti a nenarozené děti nejhůře. Bylo prokázáno, že způsobuje trvalé poškození mozku. Snižuje také kognitivní schopnosti a je známo, že způsobuje vývojové problémy. Ženy, které jsou těhotné a malé děti, by proto neměly jíst příliš mnoho ryb. V důsledku toho vzniklo rozdělení ryb podle obsahu rtuti v jejich tkáních (Hearn, 2017).

Ryby s vysokým obsahem rtuti:

- losos, chilský mořský vlk, žralok, mečoun, tuňák, krab modrý

Ryby se středními úrovněmi rtuti:

- bass pruhovaný, bass černý, kapr, treska, humr, mahi mahi, tuňák

Ryby s nízkým obsahem rtuti:

- treska, ančovičky, sumec, rak, sardinka, kreveta, chobotnice (Hearn, 2017).

Schválené metody odstraňování rtuti z dodávky pitné vody jsou následující: koagulace, filtrace, granulovaný aktivovaný uhlík, změkčení vápna a reverzní osmóza. (Abelsohn et al., 2002).

6 Metody stanovení rtuti

Rtuť tvoří stabilní formy ve vodě rozpustné a je schopná tvořit i komplexy s halidy. Je často stanovována spektrofotometricky s dithizonem. Organická rtuť ve formě fenylrtuti, ethylrtuti a methylrtuti reaguje také s dithizonem a může být touto technikou stanovena. Rtuť v environmentálních vzorcích může být stanovena po chemické úpravě vzorku a separaci i dalšími technikami (např. atomová absorpční spektrometrie se studenými parami, atomovou emisní spektrometrií a další). Techniky, které umožňují přímou analýzu a nezahrnují tak předpravu vzorku jsou např. neutronová aktivační analýza a atomová absorpční spektrometrie po tepelné dekompozici. Mezi nejjednodušší techniky stanovení rtuti patří katodická stripovací volumetrie, polarografie, spektrofluorimetrie (Jones and Nickless, 1978).

6.1 Extrakční metody

1. Nestandardizované postupy extrakce rozkladu

Jedná se o stanovení rtuti v environmentálních vzorcích s digescí s kyselinou dusičnou a chloristou CV – AAS. Tato metodika se používá pro digesci vzorku dichromanem draselným v roztoku kyseliny sírové (1:1), destilace probíhá 60 min., při teplotě 180 °C. Páry rtuti kapalní na chladiči.

2. Extrakce rtuti pomocí ultrazvuku podle (Collasiol et al., 2004).

Půdní vzorky jsou promyty následujícími činidly:

- a) Roztokem 33% kyseliny dusičné (vzorek se nechá stát 7 dní).
- b) Destilovanou vodou.
- c) 2% převařeným roztokem okyselené vody (kyselina dusičná)- vzorky se nechají stát 24 hod.

Po promytí se vzorky usuší, pomelou a naváží do polyethylenové lahve. Dále se přidá kyselina a vzorek a nechá se 30 minut stát. Poté se přidá chlorid draselný tak, aby konečná koncentrace ve vzorku byla 0,15 %. Provede se sonifikace (ošetření vzorku ultrazvukem) a následně 2 minuty probíhá centrifugace (Raclavská a kol., 2008).

6.2 Standardizované metody

1) Výparová atomá spektrometrie

Tato metoda je určena pro analýzu půd v extraktu získaném z lučavky královské. Jako metoda stanovení je využita CVAA nebo atomová fluorescenční spektrometrie s CV (could vapour). Mez detekce metody je nejméně 0,1 mg/kg.

2) Metoda CV – AA (could vapour AAS)- Rtuť v tuhých nebo polotuhých vzorcích

Metoda je aplikovatelná pro stanovení celkové rtuti (organické a anorganické) v půdách, sedimentech, usazeninách a kalech. Vzorky musí být před analýzou upraveny. Technika je založená na absorpci záření při 253,7 nm. Rtuť je redukována na základní stav a aerována z roztoků do uzavřeného systému.

3) Rtuť v pevných matricích a roztocích po termickém rozkladu, amalgamací stanovená metodou AAS

Kontrolovaný ohřev v oxidačním prostředí rozkladné pece slouží k uvolnění Hg z tuhé matrice a vodného prostředí. Vzorek je nejprve usušen a následně termicky a chemicky rozložen v peci. Produkt rozkladu je unášen kyslíkem do katalytické sekce pece, kde je dokončena oxidace a jsou zachyceny uvolňované halogeny / SO₂ a NO_x. Absorpce je měřena při vlnové délce 253,7 nm. Detekční limit je 0,01 ng Hg.

4) Rtuť v půdách nebo sedimentech metodou AAS s generováním studených par (could vapour)

5) Celková rtuť v tkáni, kalech, sedimentech a půdě pomocí kyselého trávení a oxidací BrCl.

Vzorek se oxiduje BrCl a uvolněná Hg je zachycena na Au- pásce, odtud je termicky desorbována a převedena do CVAAS a dále měřena za standardních podmínek (Raclavská a kol., 2008).

6.3 Nestandardizované metody

6.3.1 Metody molekulové spektrometrie

1) Stanovení rtuti dithizonem podle (Marczenko, 1986).

Ionty rtuti reagují v kyselém médiu s nadbytkem dithizonu za vzniku oranžově- žlutého komplexu dithizonátu- rtuť, který je dobře rozpustný v tetrachlormethanu a chloroformu. Při stanovení rtuti interferují vzácné prvky: zlato,

paladium, stříbro, platina a ionty mědi. Při tomto stanovení se měří absorbance při 485 nm.

2) Stanovení rtuti chloridem trifenyltetrazolu (TTC) podle (Kamburova, 1993).

Metoda je založena na vzniku kyselého komplexu rtuti (II) s chloridem trifenyltetrazolu (TTC). 2 g půdy se smísí s 5 – 7 ml koncentrované kyseliny sírové a na dno baňky se umístí manganistan draselný. Promíchaná směs se poté vloží do destilační aparatury, kde se zahřívá tak dlouho, dokud se vyvíjí páry SO_3 . Ze vzorku je nutné odstranit železo, a to srážením s hydroxidem sodným. Měří se absorbance při vlnové délce 255 nm.

3) Stanovení rtuti Thio- Michlerovou metodou podle (Marczenko, 1986).

Stanovení rtuti je založeno na selektivní reakce Hg (II) s thio- Michlerovým ketonem (roztok 4,4- bis(dimethanolamino)thiobenzofenon v 0,001M roztoku dimethylformamidu). V roztoku při pH 2 – 5 a nadbytku TMK vzniká červeno- fialově zbarvený komplex. Reakce rtuti s TMK může být provedena i ve 40% etanolu nebo v 30% n-propanolu, ale roztok dimethylformamidu je nejcitlivější. Komplex rtuť – TMK není tvořen v přítomnosti jodidů. V této metodě neinterferují chloridy, bromidy, sírany, octany, citráty a vínany. Na konci procesu se vše změří při absorbanzi 560 nm.

4) Stanovení rtuti pomocí semikvantitativní metody (SQM) podle (Yallouz et al., 2008).

SQM byla vyvinuta pro analýzu rtuti. Jedná se o kolorimetrickou, levnou a snadnou metodu. Tato analýza je prováděna ve dvou krocích- kyselinovou digescí (směs HNO_3 , H_2SO_4 , V_2O_5 - sulfonitrilový roztok) a vizuálním stanovením, použitím detekčního papíru pokrytého emulzí, která vyvíjí charakteristickou barvu, která vzniká v důsledku komplexu HgI_4 . Semikvantitativní metody jsou techniky přibližné, orientační, v žádném případě nedosahují přesnosti, která je srovnatelná s modifikacemi atomové absorpční spektrometrie, molekulové spektrometrie a dalších metod.

5) Stanovení celkové rtuti spektrofluorimetricky podle (Vedrina-Dragojevič et al., 1997).

Metoda založena na fluorescenčním ochlazení rhodaminu B s Hg (II) v přítomnosti jodidu draselného. Všechny formy rtuti (anorganické a organické) ve vzorku jsou preoxidovány pomocí manganistanu draselného. Kompletní oxidace je dosažena peroxidisíranem draselným a zahřátím. Fluorescenční ochlazení rhodaminu B je měřeno v absorpčním roztoku při excitační vlnové délce 485 nm a emisní vlnové

délce 586 nm. Tato technika poskytuje dobrou opakovatelnost, reprodukovatelnost a nízký detekční limit (0,7 ng/l).

6.3.2 Metody atomové spektrometrie

1) Stanovení rtuti pomocí atomové absorpční spektrometrie s generací studených par (CV - AAS) podle (Landi and Fagioli, 1994).

Nejcitlivější a nejjednodušší technika pro stanovení stopových a ultra stopových množství rtuti v biologických a environmentálních vzorcích. Přesné stanovení rtuti vyžaduje přeměnu rtuti na anorganickou divalentní formu. Dekompoziční metody zahrnují procesy mokré digesce a spálení vzorku. K digesci se nejčastěji využívají následující druhy kyselin: kyselina dusičná, směs kyselina dusičná – sírová, kyselina dusičná - chloristá, kyselina dusičná – peroxid vodíku. Nejvhodnější směsí k digesci je směs kyselin dusičné a chloristé.

2) Stanovení rtuti atomovou fluorescenční spektrometrií s elektrotermální atomizací (AFS - ETTAS) podle (Pagano et al., 1994).

Stanovení rtuti v této metodice je prováděno za pomoci laserem excitované atomové fluorescenční spektrometrie s elektrotermální atomizací (LEAFS – ETA) digestovaných vzorků. Digesce vzorků se provádí pomocí mikrovlnného záření. AFS – ETTAS poskytuje přesné, snadné a rychlé stanovení rtuti v půdách. Spojení laserové excitace s atomovou fluorescenční spektrometrií poskytuje selektivitu dvou excitačních procesů, zvyšuje fluorescenční citlivost a účinnost atomizace v grafitové tubě. Je to velice citlivá technika pro stanovení rtuti.

3) Stanovení rtuti atomovou absorpční spektrometrií (AAS) se Zeemanovou korekcí podle (Sholupov et al., 2004).

K měření se používá atomová absorpční spektrometrie se Zeemanovou korekcí s vysoce frekvenční modulační světelnou polarizací. Radiační stroj je umístěn přímo v ornamentním magnetickém poli. Rezonanční linie vlnové délky je 254 nm a je štěpena na tři polarizované Zeemanovy komponenty. Tato metoda obsahuje tzv. rtuťový analyzátor RA – 915+ vybavený RP – 91, který je užíván pro determinaci obsahu rtuti v kapalných vzorcích. Jelikož má nízký limit detekce, vysokou selektivitu a rychlou odpověď, proto je vhodný pro stanovení rtuti ve vzduchu nebo v nosném plynu. Je také vhodný pro analýzu komplexních matic (půdy, horniny, biologické vzorky).

4) Stanovení rtuti pomocí atomové absorpční spektrometrie s generací studených par a elektrotermální atomizací (CVAAS – ETA) podle (Piñero– Moreda et al., 2002).

Koncentrace rtuti je stanovována pomocí atomového spektrometru bez korekčního systému. Bezelektrodová výbojka operuje při 183 mA. Hybridní generační systém je užíván pro generaci studených par. Vzorek páry je transferován do tuby, která se skládá z křemenné kapiláry. Grafitová pec je ošetřena iridiem pro zvýšení životnosti. Tvorba par je ovlivněna velikostí částic, koncentrací kyseliny chlorovodíkové a tetraboritanu sodného, zachycením a účinností atomizace a rychlostí toku argonu při transportu par. Proto je nutné pečlivě provést přípravu vzorku a nastavení operačních podmínek.

6.4 Kombinované metody

1) Stanovení rtuti pomocí plynné difúzní injektáže s amperometrickou detekcí podle (Amini et al., 2005).

Spektrofotometrický plynový – difúzní injektážní systém (GD – FI) pro determinaci rozpuštěné anorganické rtuti ve vodných roztocích je vhodnou, ekonomicky méně náročnější, alternativou k AAS a AFS.

2) Stanovení rtuti RTG - absorpční spektroskopií (XANES) podle (Bernaus et al., 2006).

Půdní vzorky pro analýzu jsou zpracovány analytickým mikrovlnným systémem MARS 5. Digesce se provádí v kyselině fluorovodíkové, která zabezpečuje celkovou digesci vzorku. Pro XANES analýzu je možné vzorky upravit i sekvenční extrakční procedurou, která se skládá ze čtyř rozdílných kroků a zahrnuje rozdílné formy rtuti:

- Ve vodě rozpustná- rtuť je uvolněna ve vodném médiu
- Vyměnitelná frakce rtuti- stanovena za alkalických podmínek (pH 8,4)
- Vázaná rtuť na organickou hmotu- pomocí 0,2M NaOH a CH₃COOH
- Reziduální rtuť- extrahována pomocí kyseliny fluorovodíkové

Závěr

V dnešní době není problematika rtuti natolik známá a objasněná. Vedle více probíraného olova, kadmia nebo mědi se riziku rtuti nevěnuje tak velká pozornost. Rtuť je přitom nebezpečná již ve velmi malých koncentracích a je riziková, jak pro člověka, tak pro životní prostředí a organismy v něm. Ze všech forem rtuti, které je schopna tvořit, jsou nejnebezpečnější organické formy, které představují hlavní toxicitu. Nejvíce to jsou methylrtuť, dimethylrtuť a také ethylrtuť. Tyto formy se přeměňují z anorganických forem hlavně díky mikroorganismům a jejich schopnosti přeměny, kumulace a uvolnění těchto forem hlavním procesem zvaným methylace. Potvrdilo se také, že tento proces probíhá, jak za anaerobních, tak i za aerobních podmínek a schopnost kumulace rtuti mikroorganismy je závislá hlavně na několika faktorech dané půdy. Zejména to jsou vlhkost, teplota a pH. Tyto formy se mohou kumulovat v prostředí, jako jsou půdy, kde jsou vstřebávány půdní mikrobiotou nebo se uvolňují do vodních zdrojů, ve kterých se ukládají hlavně do ryb. Byly zjištěny podmínky, při kterých se rtuť snadněji kumuluje v půdách. V České republice byla naměřena zvýšená koncentrace hlavně ve středočeském kraji. Zde se koncentrace Hg pohybovala v rozmezí 0,9 - 1,25 μg , což je považováno za zvýšenou koncentraci vzhledem k tomu, že průměrná koncentrace Hg pro evropské orné půdy a lesní půdu je asi 0,14 - 1 μg . V zemské kůře je potom Hg zastoupena 0,02 mg/kg. Byly také zkoumány různé druhy půd a jejich schopnost kumulovat rtuť. Došlo k zjištění, že nejméně Hg je obsaženo v píscích a karbonátech, nejvíce v jílech a břidlicích (0,025 - 0,5 mg/kg). Další možností je také, v rámci cyklu rtuti, uvolnění do atmosféry a zpět ve formě srážek. Rtuť se tedy může dostat některou z těchto cest i do potravinového řetězce člověka a tedy i do jeho organismu, kde může způsobovat zdravotní komplikace hlavně u malých dětí nebo těhotných žen. Problém v lidském organismu je také i velmi pomalý rozpad rtuti na atomární rtuť, který trvá v rozmezí 44 – 80 dnů. Za vyšší, a tím i rizikové koncentrace rtuti, je zodpovědný také sám člověk, jelikož rtuť se vyskytuje ryzí velice ojediněle a hlavní zdroje kontaminace jsou tedy spalování komunálního odpadu, fosilních paliv, kremace, těžba, průmyslová výroba nebo neméně důležitá vulkanická činnost. Rtuť se v těchto případech dostává do koloběhu a dochází ke kontaminaci a neustálým změnám a procesům v rámci koloběhu rtuti v životním prostředí. I když se o tomto prvku v této souvislosti tolik nemluví, každý z nás se s ním setkává. Ať už je to v lékařství, potravinářství nebo průmyslové výrobě. Koncentrace rtuti by měli být co nejnižší, aby se zabránilo nebezpečné toxicitě tohoto těžkého kovu.

Seznam obrázků

Obrázek 1 Elektronový obal atomu rtuti	3
Obrázek 2 Postavení rtuti v periodické tabulce prvků	4
Obrázek 3 Ukázka vysoké hodnoty povrchového napětí rtuti při rozlití.....	5
Obrázek 4 Minerál hanawaltit.....	6
Obrázek 5 Rumělka nebo také cinabarit.....	6
Obrázek 6 Množství vytěžené rtuti v letech 1951- 2011.....	7
Obrázek 7 Země, které těží v dnešní době rtuť.....	7
Obrázek 8 Schematické znázornění koloběhu rtuti v přírodě	20

Seznam Tabulek

Tabulka 1 Obvyklé obsahy rtuti (mg/kg sušiny) v plodnicích volně rostoucích jedlých hub ze znečištěných lokalit.....	19
--	----

Seznam použité literatury

Knižní zdroje a internetové články

ABELSOHN, A., GIBSON, B. L., SANBORN, M., MARGARET, D., WEIR, E. 2002. Identifying and managing adverse environmental health effects: 5 persistent organic pollutants. *CMAJ: Canadian Medical Association Journal*. p. 1549-1555.

AMINI, N., CARDWELL, T. J., CATTRALL, R. W., KOLEV, S. 2005. Determination of mercury at trace levels by gas-diffusion flow injection analysis with amperometric detection. *Analytica Chimica Acta*, Warsaw, Poland. p. 203- 207. ISBN: 978-3-527-31830-8.

BAKER, JP. Thimerosal in vaccines. Center for Biologics Evaluation and Research, U. S. Food and Drug Administration [online]. 2008. [cit. 2017-12-08]. Dostupné z <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2376879/>>.

BARTHELMY, D. Mineral Species containing Mercury. In: *Mineralogy database* [online]. 2010 [cit. 2018-03-08]. Dostupné z: <<http://webmineral.com/>>.

BERNAUS, A., GANOVA, X., van REE, D., VALIENTE, M. Determination of mercury in polluted soils surrounding a chlor-alkali plant Direct speciation by X-ray absorption spectroscopy techniques and preliminary geochemici charakterision of the area. *Analytica Chimica Acta* [online]. 2006. [cit. 2018-03-14]. p. 73- 80. Dostupné z <https://www.researchgate.net/publication/222211945_Determination_of_mercury_in_polluted_soils_surrounding_a_chlor-alkali_plant>.

CALVO, F., PAHL, E., WORMIT, M., SCHWERDTFEGER, P. *Angewandte Chemie International Edition*. Wiley- VCH [online]. 2013. [cit. 2017-11-30]. Dostupné z <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201302742>>.

CARPI, A. 1997. Mercury from combustion sources: a review of the chemical species emitted and their transport in the atmosphere, *Water Air and Soil Pollution. An International Journal of Environmental Pollution*. p. 241-254. ISBN: 0049-6979.

CIBULKA, J. 1991. Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře. Academia ve spolupráci s ministerstvem životního prostředí ČR. Praha. ISBN: 80-200-0401-7.

CLARKSON, T. W., VYAS, J. B., BALLATORI, N. Mechanisms of mercury disposition in the body. *Am J Ind Med* [online]. 2007. [cit. 2017-12-08]. Dostupné z <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17477364>>.

CMAECOCYCLE. Do you have a mercury problem. *Cmaecocycly*. Australia [online]. 2017. [cit. 2018-01-22]. Dostupné z <<http://www.cmaecocycle.net/mercury/effects-mercury-water/>>.

COLLASIOL, A., POZEBON, D., MAIA, S. M. 2004. Ultrasound assisted mercury extraction from soil and sediment. *Anal Chim Acta*. p. 157–164. ISBN: 9150-970.

DAVIS, A., BLOOM, N. S., QUE HEE, S. S. 2006. The environmental geochemistry and bioaccessibility of mercury in soils and sediments, *Risk Analysis*. Society for Risk Analysis. p. 557-569.

DÓREA, J. G., FARINA, M., ROCHA, J. B. Toxicity of ethylmercury (and Thimerosal): a comparison with methylmercury. Department of Nutrition, Faculty of Health Sciences, Universidade de Brasilia [online]. 2013. [cit. 2018-02-06]. Dostupné z <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23401210>>.

FERNÁNDEZ– MARTÍNEZ, R., LOREDO, J., ORDÓÑEZ, A., RUCADIO, M. 2005. Distribution and Mobility of Mercury in Soils from an Old Mining Area in Mieres. Asturias, Spain. p. 200–212.

GLOMBITZA, F., ISKE, U., GWENNER, CH., KRISHNAN, M. R. Bisorption of Mercury by Microorganisms. Institute of Technical Chemistry, Leipzig [online]. 1984. [cit. 2018-02-27]. p. Dostupné z <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/abio.370040311>>.

HASSA, D. G. 2010. *Soil Microbiology and Biochemistry*. New India Publishing Agency, Pitam Pura, New Delhi. ISBN: 9789380235134.

HAYNES, M., W. 2014. CRC Handbook of Chemistry and Physics. Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 95th Edition. ISBN: 978-1482208672.

HEARN, M. Mercury in Water Causes and Effects on Our Health and the Environment. Water benefits health. America [online]. 2017. [cit. 2018-03-08]. Dostupné z <<https://www.waterbenefitshealth.com/mercury-in-water.html>>.

HEJTMÁNKOVÁ, A., DOLEJŠKOVÁ, J. 2015. Význam prvků a jejich sloučenin v životním prostředí. Česká zemědělská univerzita. Praha. p. 96-114. ISBN:978-80-213-2550-0.

HERRMAN, W. A., SALZER, A. 1996. Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry. Stuttgart, Germany.

IPCS. International chemical safety card. World Health Organization, International programme on Chemical safety. Geneva [online]. 2000. [cit. 2017-11-15]. Dostupné z <<http://www.who.int/ipcs/en/>>.

JONES, P., NICKLESS, G. 1978. Spectrophotometric determination of methylmercury in fish tissue with dithizone using a dual-wavelength procedure. Issue. p. 138-142.

KALÁČ, P. 2008. Houby- víme, co jíme?. Dona. České Budějovice. p. 64-94. ISBN:978-80-7322-112-6.

KACÁLOVÁ, L., TLUSTOŠ, P., SZÁKOVÁ, J. 2009. Phytoextraction of cadmium, copper, zinc and mercury by selected plants, Plant, Soil and Environment Praha [online]. 2009. [cit. 2018-02-01]. Dostupné z <<http://www.agriculturejournals.cz/publicFiles/09193.pdf>>.

KAMBUROVA, M. Spectrophotometric determination of mercury in soils with triphenyltetrazolium chloride. Talanta [online]. 1993. [cit. 2018-01-08]. p. 461-465. Dostupné z <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003991409380285Y>>.

KING, J., HARMON, M., FU, T., GLADDEN, J. Mercury removal, methylmercury formation, and sulfate-reducing bacteria profiles in wetland mesocosms. Westinghouse Savannah River Company [online]. 2002. [cit. 2018-02-05]. Dostupné z <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11922066>>.

LANDI, S., FAGIOLI, F. The adaption of the dichromate digestion method for total mercury determination by cold-vapour atomic absorption spektrometry to the analysis of soils, sediments and sludges. University of Ferrara, Italy [online]. 1994. [cit. 2017-12-02]. Dostupné z <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000326709400286X>>.

MARCZENKO Z. 1986. Separation and spectrophotometric determination of elements. John Wiley and Sons, New York. 678 pp. ISBN: 0853129037.

MOUSAVI, A., Quantitative structure-property relationships for predicting group IIB metal binding by organic ligands. The University of New Mexico [online]. 2010. [cit. 2018-03-14]. Dostupné <http://digitalrepository.unm.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1005&context=chem_etds>.

OBRIST, D., KIRK, L. J., ZHANG, L., SUNDERLAND, E. M., JISKRA, M., SELIN, E. N. A review of global environmental mercury processes in response to human and natural perturbations: Changes of emissions, climate, and land use. Published online [online]. 2018. [cit. 2018-03-15]. Dostupné z <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5794683/>>.

PAGANO, S. T., SMITH, B. W., WINEFORDNER, J. D. Determination of mercury in microwave-digested soil by laser-excited atomic fluorescence spektrometry with electrothermal atomization. Copyright, Talanta [online]. 1994. [cit. 2018-03-13]. p. 2073-2078. Dostupné z <<https://eurekamag.com/research/002/592/002592026.php>>.

PINERO-MOREDA, J., LÓPEZ-MAHÍA, P., MUNIATEGUI-LORENZO, S., FERNÁNDEZ-FERNANDÉZ, E., PRADA-RODRÍGUEZ, D. Direct determination in aqueous slurries of environmental and biological samples by cold vapour generation-electrothermal atomic absorption spektrometry. Analytica Chimica Acta [online]. 2002. [cit. 2018-02-02]. p. 111-122.

Dostupné z <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000326700200137X>>.

PYLE, M. P., MATHER, A. T. The importance of volcanic emissions for the global atmospheric mercury cycle. University of Michigan, Ann Arbor [online]. 2002.

[cit. 2018-03-14]. Dostupné z

<<https://pdfs.semanticscholar.org/6e8d/ed7ba09566cd2d6b46212584513f52f0fba2.pdf>>.

RACLAVSKÁ, H., KUCHAROVÁ, J., PLACHÁ, D. 2008. Přehled metod a identifikace látek sledovaných podle protokolu o registrech úniků a přenosů znečišťujících látek v únicích do půd. VŠB, MŽP. Praha.

RYTUBA, J. J. 2003. Environmental Geology. Springer Berlin Heidelberg, Berlin. p. 326–338.

SHOLUPOV, S., POGAREV, S., RYZHOV, V., MASHYANOVA, N., STROGANOV, A. Zeeman atomic absorption spectrometer RA- 915+ for direct determination of mercury in air and complex matrix samples. St. Petersburg State University, Russia [online]. 2004.

[cit. 2018-01-08]. p. 473- 485. Dostupné z

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382003002479>>.

SCHAEFER, J. K., MOREL, M. M. F. High methylation rates of mercury bound to cysteine by *Geobacter sulfurreducens*. Nature Geoscience[online]. 2009. [cit. 2018-02-02]. p. 123–126. Dostupné z <<http://www.nature.com/articles/ngeo412>>.

SKYLLBERG, U., BLOOM, R. P., QIAN, J., MIN LIN, CH., BLEAM, F. W. Complexation of Mercury(II) in Soil Organic Matter. Swedish University of Agricultural Sciences, Sweden [online]. 2006. [cit. 2018-03-15].

Dostupné z <<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es0600577>>.

SLEMR, F., SCHUSTER, G., SEILER, W. 1985. Distribution, speciation and budget of atmospheric mercury, Journal of Atmospheric Chemistry. Rosenstiel School of Marine and Atmospheric Science, Miami, FL, USA. p. 407-434. ISBN: 0167-7764.

STEWART, D. Discovery of mercury. Chemicool [online]. 2017. [cit. 2018-03-08]. Dostupné z <<https://www.chemicool.com/elements/mercury.html>>.

VEDRINA- DRAGOJEVIC, I., ČADEŽ, S. Spectrofluorimetric method for the determination of the total mercury content in sediment and soil. *Analytica Chimica Acta* [online]. 1997. [cit. 2018-01-23]. p. 151-156. Dostupné z <https://www.researchgate.net/publication/229285193_Spectrofluorimetric_method_for_the_determination_of_the_total_mercury_content_in_sediment_and_soil>.

YALLOUZ, A. V., CESAR, R. G., EGLER, S. G. Potential application of semi-quantitative method for mercury determination in soils, sediments and gold mining residues. *Cidade Universitária, Rio de Janeiro, Brazil* [online]. 2008. [cit. 2017-10-01]. p. 429- 433. Dostupné z <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17614168>>.

YAO, A., CHANGLE, Q., SHUSEN, M., REARDON, E. Effects of humus on the environmental activity of mineral-bound Hg. *Zhongguo Huanjing China* [online]. 2011. [cit. 2018-03-14]. p. 446-454. Dostupné z <https://www.researchgate.net/publication/287017697_Effects_of_humic_acids_on_the_reduction_of_different_mineral_bound_Hg>.

WALLSCHLAGER, D., DESAI, M. V. M., VILKEN, R. D. 1996. The role of humic substances in the aqueous mobilization of mercury from contaminated floodplain soils, *Water air and Soil Pollution. An International Journal of Environmental Pollution*. p. 507- 520. ISBN: 0049-6979.

WHO. Statement of thiomersal. WHO gloval advisory committee on vacine safety. World Health Organization. Genova [online]. 2006. [cit. 2018-01-08]. Dostupné z <http://www.who.int/vaccine_safety/committee/topics/thiomersal/en/>.

WHO. Guidelines for drinking-water quality edition. World Health Organization. Geneva [online]. 2004.[cit. 2018-01-08]. Dostupné z <<https://scholar.google.cz/scholar>>.