

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin



**Fakulta agrobiologie,
potravinových a přírodních zdrojů**

**Zvýšené obsahy rizikových prvků v půdě jako důsledek
těžby cinabarity**

Diplomová práce

Bc. Anna Cieslarová

Ochrana a využívání přírodních zdrojů

prof. Ing. Jiřina Száková, CSc.

© 2022 ČZU v Praze

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci "Zvýšené obsahy rizikových prvků v půdě jako důsledek těžby cinabarity" jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autorka uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušila autorská práva třetích osob.

V Praze dne 14.4.2022

Poděkování

Ráda bych touto cestou poděkovala paní prof. Ing. Jiřině Szákové, CSc. za její velkou ochotu, pomoc a trpělivost během vedení diplomové práce. Děkuji také paní Ing. Janě Najmanové a paní Ing. Haně Zámečnickové za pomoc v laboratoři. V neposlední řadě bych chtěla poděkovat své rodině, která mě podporovala a motivovala během celého studia.

Zvýšené obsahy rizikových prvků v půdě jako důsledek těžby cinabaritu

Souhrn

Obsah prvků v půdě je významně ovlivněn těžbou rud, která narušuje přirozená ložiska prvků v podloží. Tyto prvky se při těžbě, transportu a rozdružování rud dostávají do prostředí.

Cinabarit je hlavní rudou rtuti a v minulosti se na našem území těžil na pěti lokalitách. Na místech bývalé těžby cinabaritu lze očekávat zvýšené obsahy rtuti, ale i dalších rizikových prvků, které se mohou dále šířit do životního prostředí, akumulovat se v potravních řetězcích a ohrozit lidské zdraví.

V této práci byly hodnoceny úrovně kontaminace na třech lokalitách bývalé těžby rud; v Libčicích u Nového Knína, na Jedové hoře u Hořovic a v Horních Lubech u Chebu. Na Jedové hoře a v Horních Lubech se v minulosti těžil cinabarit, kontaminace okolní půdy rtutí zde byla očekávána. V Libčicích probíhala v minulosti těžba zlata a rtuť se zde používala k amalgamací. Tato lokalita sloužila jako srovnávací, jelikož zde byl obsah rtuti pouze antropogenního původu. Na každé lokalitě bylo náhodně odebráno 7 půdních vzorků, ve kterých byly následně analyzovány celkové obsahy rtuti, pseudocelkové obsahy rizikových prvků a půdní výměnná reakce.

V Libčicích bylo u rtuti a arsenu zjištěno překročení preventivních hodnot stanovených vyhláškou č. 153/2016 Sb. V Horních Lubech byly preventivní hodnoty nejčastěji překročeny u arsenu, rtuti, kadmia, zinku a kobaltu. Na Jedové hoře byly hodnoty nadlimitní u rtuti a v několika případech u zinku a olova. V případě arsenu byla mobilita ve všech lokalitách velice nízká a nepředstavovala tak riziko. Naopak u kadmia byla mobilita vysoká. Se snižující se výměnnou půdní reakcí byly zinek a kadmium nejmobilnější.

Největší environmentální riziko bylo zjištěno pro rtuť a kadmium. S kyselou půdní výměnnou reakcí, typickou pro těžební oblasti, je mobilita některých rizikových prvků, včetně kadmia, vysoká. Rtuť se může z těchto lokalit rozptýlovat do životního prostředí, kde může být pomocí bakterií přeměněna na metylrtuť a začleněn a do potravního řetězce. Je třeba blíže porozumět vniknutí rtuti do okolních složek životního prostředí a zabránit tak akumulaci v potravních řetězcích. V případě kadmia je vhodné zaměřit další výzkum na původ tohoto prvku v půdách.

Klíčová slova: cinabarit, půda, rizikové prvky, polymetalická kontaminace

The elevated risk element contents in soils as a result of the cinnabarite mining

Summary

The content of elements in the soil is significantly affected by ore mining, which disrupts the natural deposits of elements in the subsoil. These elements enter the environment during mining, transport and separation of ores.

Cinnabarite is the main mercury ore and was mined in five locations in the Czech Republic. Increased levels of mercury, as well as other risk elements, can be expected in the former cinnabar mines, which can further spread to the environment, accumulate in food chains and endanger human health.

In this work, the levels of contamination at three sites of former ore mines were evaluated; in Libčice near Nový Knín, in Jedová hora near Hořovice and in Horní Luby near Cheb. Cinnabarite was mined in Jedová hora and Horní Luby in the past, and contamination of the surrounding soil with mercury was expected. In the past, gold mining took place in Libčice and mercury was used here for amalgamation process. This site served as a comparison, as the mercury content was only of anthropogenic origin.

At each site, seven soil samples were randomly taken, in which the total mercury contents, pseudo-total contents of risk elements and pH were subsequently analyzed.

In Libčice, the mercury and arsenic were found to exceed the preventive values set by European Directive 2015/1535/EU. In Horní Luby, the preventive values were most often exceeded for arsenic, mercury, cadmium, zinc and cobalt. In Jedová hora, the values were above the limit for mercury and in several cases for zinc and lead. In the case of arsenic, mobility was very low on all sites and did not pose a risk. In contrast, cadmium mobility was high. With the decreasing soil exchange reaction, zinc and cadmium were the most mobile.

The greatest environmental risk was identified for mercury and cadmium. With low soil pH typical for mining areas, the mobility of some risk elements, including cadmium, is high. Mercury can be dispersed from these sites into the environment, where it can be converted to methylmercury by bacteria and incorporated into the food chain. The penetration of mercury into the surrounding components of the environment has to be better understood and thus prevent accumulation in food chains. In the case of cadmium, it is appropriate to focus further research on the origin of this element in soils.

Keywords: cinnabar ore, soil, risk elements, polymetallic contamination

Obsah

1	Úvod	9
2	Vědecká hypotéza a cíle práce	10
3	Literární přehled	11
3.1.	Rtuť	11
3.1.2.	Zdroje rtuti	11
3.1.3.	Využití rtuti	13
3.1.4.	Minamatská úmluva.....	14
3.1.5.	Speciace rtuti.....	15
3.1.5.1.	Speciace rtuti v půdě.....	16
3.1.6.	Obsah a mobilita rtuti v půdě.....	17
3.1.7.	Vliv rtuti na organismy	18
3.1.7.1.	Vliv rtuti na rostliny	18
3.1.7.2.	Vliv rtuti na člověka	20
3.1.8.	Historie těžby rtuti	20
3.1.9.	Těžba rtuti v České republice	22
3.1.10.	Kontaminace prostředí těžbou a zpracováním rtuti	23
3.1.11.	Doprovodné prvky	24
4	Metodika	26
4.1.	Vzorkování	26
4.2.	Analytické metody	26
4.2.1.	Stanovení půdní výměnné reakce	26
4.2.2.	Stanovení pseudocelkového obsahu prvků v půdě	27
4.2.3.	Výluh v kyselině octové	27
4.2.4.	Stanovení rtuti	27
4.3.	Zpracování dat	28
4.3.1.	Stanovení RAC	28
4.3.2.	Faktor kontaminace.....	28
5	Výsledky	30
5.1.	Výměnná půdní reakce	30
5.2.	Pseudocelkové obsahy prvků	32
5.2.1.	Faktor kontaminace (CF)	34
5.3.	Výluh v kyselině octové	36
6	Diskuze	41
6.1.	Libčice	41
6.2.	Jedová hora	42
6.3.	Horní Luby	42

7	Závěr	44
8	Literatura	45
8.1.	Tištěné zdroje	45
8.2.	Internetové zdroje.....	54
9	Samostatné přílohy	I

1 Úvod

Přírozenou součástí zemské kůry jsou chemické prvky a jejich sloučeniny, které se z litosféry dostávají přírodními procesy do pedosféry a biosféry. Těmito procesy jsou např. zvětrávání minerálů, vulkanická činnost nebo vodní a větrná eroze. Obsah prvků v půdě je také významně ovlivněn lidskou činností. S rozvojem lidské civilizace byla těžbou rud narušena přírodní ložiska prvků v podloží, které se při těžbě, transportu a rozdělování rud dostávají do prostředí.

Cinabarit je hlavní rudou rtuti a v místech bývalé těžby lze očekávat zvýšené obsahy tohoto prvku. Rtuť je také přítomna v místech těžby zlata, kde se používá při získávání zlata z rudy amalgamací.

Ložiska vybraných rud jsou doprovázena minerály dalších rizikových prvků, které mohou kontaminovat půdu a šířit se dál do ekosystémů. Mobilita a transport těchto prvků závisí na chemických a mineralogických charakteristikách půdy (Tlustoš 2006).

V rámci diplomové práce byla na třech lokalitách bývalých dolů hodnocena úroveň kontaminace rtutí a dalšími rizikovými prvky. Bývalé zlaté doly v Libčicích u Nového Knína se nachází ve středočeském kraji, kde se v první polovině 20. století vytěžilo až 76 kg zlata (Váňa et al., 2001). Horní Luby u Chebu jsou historicky nejvýznamnější lokalitou, kde se těžil cinabarit, který se na místě zpracovával a následně používal pro výrobu rtuti (Velebil 2009). Na Jedové hoře u Hořovic se v minulosti těžila železná ruda a cinabarit byl těžen jako vedlejší produkt, v řádu několika tun za rok (Velebil 2003). Důlní odpady však stále zůstávají na svých původních místech bez preventivních opatření, která by zabránila šíření těchto materiálů do životního prostředí (Hojdová et al. 2008). Rtuť se tak může z těchto lokalit rozptýlovat do povrchových vod a sedimentů, kde může být přeměněna na nebezpečnější formy a začleněna do potravního řetězce (Bueno et al. 2007). Rtuť je také schopna přeměny na plynnou formu a volatilizace do ovzduší (Pacyna 2020). Expozice rtuti je hrozbou nejen pro životní prostředí, ale i pro lidské životy, z důvodu jejího potenciálu poškodit téměř každý orgán a tělesný systém (Kim 2016). Zvláštní hrozbu představuje rtuť pro vývoj dítěte v děloze a v raném věku (WHO 2017).

2 Vědecká hypotéza a cíle práce

Jedním z významných zdrojů rizikových prvků v prostředí je těžba a zpracování rud. Oblasti s historickou těžbou rud mohou být zdrojem znečištění životního prostředí z důvodu chybějících preventivních opatření k zamezení šíření kontaminantů. Pro těžební oblasti je typická kyselá půdní reakce, což má za následek ovlivnění mobility rizikových prvků. Cílem této práce je zhodnotit úroveň kontaminace půdy rizikovými prvky v půdě v okolí oblastí bývalé těžby cinabaritu v závislosti na vybraných fyzikálně-chemických vlastnostech půdy.

Hypotéza: Těžba rudy konkrétního kovového prvku má za následek zvýšení obsahů doprovodných prvků v půdě.

3 Literární přehled

3.1. Rtuť

Rtuť (Hg), také nazývaná tekuté stříbro, latinsky hydrargyrum, je lesklý, stříbřitě bílý kov (Beckers & Rinklebe 2017). Jedná se o toxický, perzistentní a mobilní kontaminant; v prostředí se nerozkládá a z důvodu své těkavosti se stává mobilní. Rtuť má schopnost být transportována v rámci vzdušných mas na velmi dlouhé vzdálenosti (Pacyna 2020). Kontaminace je distribuovaná globálně kvůli vlastnostem rtuti, jako jsou nízký bod varu a tání, přeměny mezi chemickými formami a účast v biologických cyklech (Gworek et al. 2020).

Bod tání rtuti je $-38,8\text{ }^{\circ}\text{C}$, zatímco bod varu je $356,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Wang et al. 2012). Při pokojové teplotě je v kapalném skupenství, pod bodem tání je pevnou bílou látkou a v plynném stavu je bezbarvou párou (Beckers & Rinklebe 2017). Rtuť je dobrým vodičem elektřiny, ale špatným vodičem tepla (Jasinski 1995). Je vysoce těkavá a nasycená atmosféra par rtuti obsahuje přibližně 18 mg Hg/m^3 při $24,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Sato 2013).

Světová zdravotnická organizace (WHO 2020) považuje rtuť za jednu z deseti látek vzbuzujících velké obavy o veřejné zdraví. Odhaduje se, že globální hmotnost akumulované rtuti v půdě je v rozmezí 250–1000 Gg (Obrist et al. 2018).

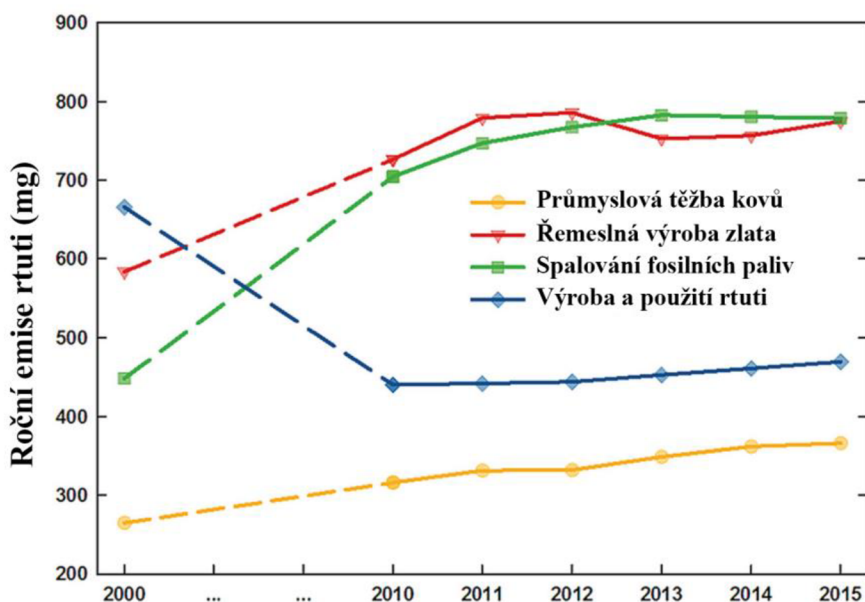
3.1.2. Zdroje rtuti

Zpráva UNEP (2008) rozlišuje tři zdroje emisí:

- Současné emise z přírodních zdrojů;
- Současné emise z antropogenních zdrojů;
- Reemise z historických ložisek z přírodních a antropogenní zdroje.

Přirozenými zdroji rtuti jsou zvětrávání hornin, sopečná činnost, pohyb vody a biologické procesy. Většina rtuti v životním prostředí však pochází z antropogenních zdrojů, a to ze spalování fosilních paliv, těžby zlata a rtuti, elektráren, výroby cementu, chlóru, louhu sodného, pesticidů, zrcadel, lékařského vybavení, stomatologie, průmyslových úniků a spalování odpadů. Řemeslná těžba zlata v malém měřítku (ASMG) přispívá v rámci antropogenních zdrojů z 38 %, spalování uhlí z 21 %, výroba neželezných kovů z 15 % a výroba cementu z 11 % (US-EPA 2017). Obrázek 1 zobrazuje roční emise rtuti z antropogenních zdrojů v letech 2000-2015. Mezi nejběžnější zdroj kontaminace půd rtutí se řadí atmosférické emise vzniklé spalováním fosilních paliv (Raclovska et al. 2008).

V rámci reemisí z historických zdrojů se rtuť uvolňuje z půd, sedimentů, vody, skládek a odpadů (WHO 2017).



Obrázek 1 Roční emise rtuti podle vybraných kategorií zdrojů (Streets et al. 2019).

Roční emise rtuti ve vybraných regionech světa v letech 2000–2015 jsou uvedeny v Tabulce 1. Globální emise rtuti se v letech 2000–2015 zvýšily o 1,8 %, navzdory mnoha globálním, regionálním a národním programům a úmluvám zaměřeným na snižování rtuti. Ke snížení emisí došlo pouze v Severní Americe a západní Evropě (Streets et al. 2019).

Tabulka 1 Roční emise rtuti podle vybraných světových regionů (mg/rok) (Streets et al. 2019).

	2000	2015	2000–2015 růst (%/rok)	2010–2015 růst (%/rok)
USA	127.7	42.7	– 66.6	– 10.2
OECD Evropa	106.2	38.0	– 64.2	– 5.8
Kanada	12.7	8.3	– 34.6	– 3.2
Východní Evropa	49.4	33.6	– 32.0	– 1.3
Střední Amerika	33.5	34.3	2.4	5.4
Jižní Asie	120.8	191.6	58.6	4.6
Východní Afrika	19.1	72.9	281.7	4.0
Východní Asie	532.7	1012.3	90.0	2.6
Jižní Amerika	239.0	275.8	15.4	0.7
Jihovýchodní Asie	224.6	187.5	– 16.5	2.2
Svět celkově	1964.1	2389.8	21.7	1.8

3.1.3. Využití rtuti

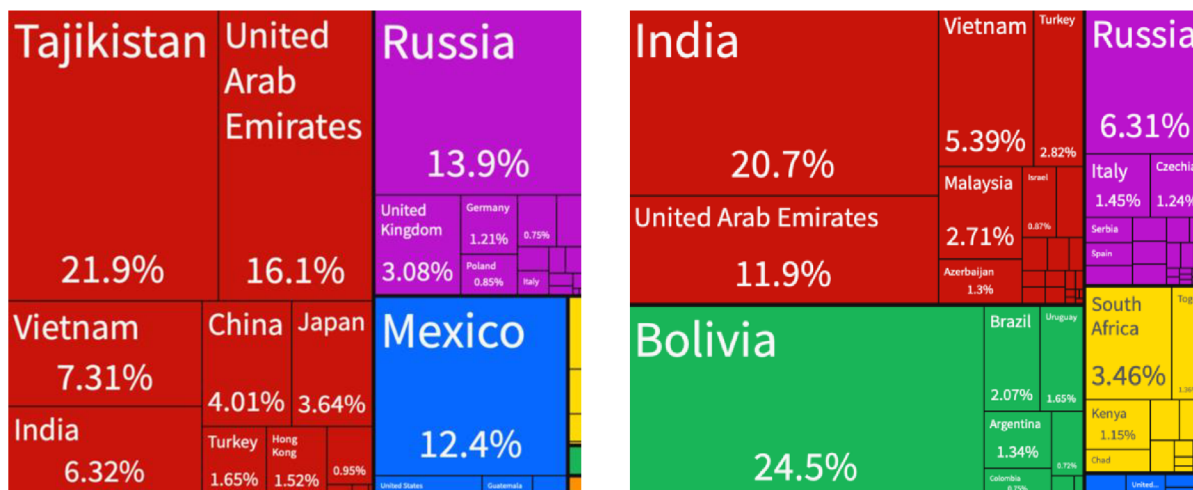
Elementární rtuť se využívala po staletí v lékařství (Ball et al. 2001). Staří Řekové a Římané ji používali jako kosmetiku k bělení pokožky. V Evropě se také podávala jako jeden z primárních léků na syfilis (Riley et al. 2001). Rtuť se prodávala jako dermální nebo orální antispetikum (Ball et al. 2001) a jako dezinfekční a konzervační prostředky pro hubení bakterií a plísní (Kümmerer 2001). Má velkou tepelnou roztažnost, která je ve velkém rozsahu teplot konstantní a při pokojové teplotě je kapalná, proto rtuť našla využití v teploměrech (Natasha et al. 2020). Nadále se také organická forma rtuti používá jako konzervační látka ve vakcínách (Ball et al. 2001). Rtuť obsahují také monometry, barometry, fluorescenční žárovky, spínače a využívá se při elektrolytické výrobě chlóru a v procesu amalgamace různých kovů (Gonçalves et al. 2017). Z průmyslového hlediska je široce používána v automobilovém průmyslu, elektronice, kosmetice, barvivech, barvách, farmacii, chemickém a plastikářském průmyslu (NCBI 2018). V zemích s nižšími příjmy je rtuť poptávána při výrobě monomerů vinylchloridu, bateriích, kosmetických a zesvětlujících krémech a barvách, ale i v zemědělství a lesnictví jako složka insekticidů, herbicidů, fungicidů, baktericidů a slimicidů (Maxson 2006). Zvláště toxická methylrtuť nemá žádné průmyslové využití a vyskytuje se přirozeně tam, kde existují podmínky k metylaci rtuti (Grandjean & Herz 2015). Podle odhadu US-EPA (2017) jsou roční globální emise rtuti z přírodních i antropogenních zdrojů 5 000 až 8 000 tun za rok.

Světová produkce rtuťových dolů byla v roce 2018 byla odhadnuta na 4 060 t (George 2021). Odhady světové produkce však nejsou spolehlivé, protože většina zemí a společností neuvádí údaje o hlavních dolech, vedlejších produktech nebo recyklaci rtuti. Pouze čtyři země mají primární rtuťové doly – Čína, Indonésie, Kyrgyzstán a Mexiko. Ostatní země, včetně Číny a Mexika, které produkují rtuť, ji získávají jako vedlejší produkt těžby jiných kovů (George 2021).

Čína byla v roce 2021 největším světovým producentem rtuti s objemem těžby 2000 t. Druhý přední výrobce rtuti, Tádžikistán, vyrobil v tomto roce přibližně 170 t (Statista 2022). Výroba vinylchlorid monomeru (VCM) v Číně představovala v roce 2017 asi 80 % až 90 % světové produkce. VCM se používá výrobě polyvinylchloridu (PVC), široce používaného plastu. Většina čínských zařízení VCM používá proces založený na uhlí jako hlavní surovině, který vyžaduje použití rtuti (US-EPA 2016).

ASGM představuje asi 12 % až 15 % světové produkce zlata a zaměstnává asi 15 milionů lidí v odlehlých a venkovských oblastech. Tento typ těžby je typicky prováděn horníky s omezeným ekonomickým kapitálem, kteří často působí v neformálním ekonomickém sektoru, někdy ilegálně. Země, kde byly aktivity ASGM pozorovány, byly obvykle v regionech, kde bylo pro pracovníky k dispozici jen málo ekonomických alternativ, nejčastěji v Africe, Jižní Americe či jihovýchodní Asii. Se zvýšenou světovou cenou zlata je tento druh těžby ještě atraktivnější. Většina takto použité rtuti není recyklována a uvolňuje se do životního prostředí (George 2021).

V roce 2020 byli hlavními exportéry rtuti (viz Obrázek 2) Tádžikistán (6,05 mil. USD), Spojené arabské emiráty (4,43 mil. USD), Rusko (3,84 mil. USD), Mexiko (3,43 mil. USD) a Vietnam (2,02 mil. USD) (OEC 2022).



Obrázek 2 Exportéři rtuti pro rok 2020 (OEC 2022) **Obrázek 3** Importéři rtuti pro rok 2020 (OEC 2022)

Hlavními dovozci rtuti byly v roce 2020 (viz Obrázek 3) Bolívie (6,75 mil. USD), Indie (5,71 mil. USD), Spojené arabské emiráty (3,27 mil. USD), Rusko (1,74 mil. USD) a Vietnam (1,49 mil. USD) (OEC 2022).

Globální používání rtuti klesá kvůli obavám o zdraví a životní prostředí. Očekává se, že celosvětové používání rtuti bude nadále klesat, protože více zemí zavádí omezení nebo zákazy používání a obchodu se rtutí. Očekává se, že s více než 128 signatáři Minamatské úmluvy, se celosvětový obchod se rtutí a jejího používání dále sníží, nejvýrazněji v zemích, kde se rtuť používá pro ASGM (USGS 2018).

3.1.4. Minamatská úmluva

Důležitost problému znečištění rtutí zdůrazňuje fakt, že rtuť je jediným prvkem v periodické tabulce prvků, který má svou vlastní environmentální úmluvu, tj. Minamatskou úmluvu o rtuti (WHO 2017). Tato úmluva byla vytvořena pod patronací Programu OSN pro životní prostředí (UNEP) (MŽP 2022). Cílem úmluvy je globálnější úsilí o zvládnání rizik, které rtuť představuje pro životní prostředí a lidské zdraví má 128 smluvních stran a vstoupila v platnost 16. srpna 2017 (Selin et al. 2018).

Jako reakci na Minamatskou úmluvu přijala Evropa 17. května 2017 Nařízení Evropského parlamentu a Rady (EU) 2017/852 o rtuti. Obsah nařízení se týká omezení dovozu kovové rtuti, omezení vývozu výrobků se rtutí, omezení použití rtuti v určitých výrobních procesech a u nových výrobků, zákazu těžby zlata v malém měřítku pomocí rtuti a omezení používání dentálního amalgámu. Toto evropské nařízení se promítlo do české legislativy, a to konkrétně do zákona o odpadech, chemického zákona a zákona o zdravotních službách (MŽP 2022).

Řídícím orgánem Minamatské úmluvy o rtuti, je Konference smluvních stran (COP), která byla zřízená podle jejího článku 23. Prostřednictvím rozhodnutí přijatých na svých zasedáních COP prosazuje implementaci úmluvy, kterou má neustále kontrolovat a hodnotit (ICMGP 2021)

V roce 1990 vznikla Mezinárodní konference o rtuti jako globální polutant (ICMGP), jako mezinárodní fórum o vědě o rtuti (ICMGP 2021).

Na 14. mezinárodní konferenci ICMGP v roce 2019 byl definován hlavní úkol pro zlepšení našich znalostí o zdrojích rtuti, jejích osudech, dopadech a možnostech regulace emisí, jako „Propojení znalostí o rtuti s odpovědností vůči životnímu prostředí, lidskému blahobytu a politické reakci“ (ICMGP 2019). Jeho 15. zasedání s tématem Snížení emisí rtuti k dosažení zelenějšího světa, se bude konat od 24. do 29. července 2022 v Kapském Městě. Toto setkání se bude snažit zhodnotit implementaci řešení ke snížení emisí a expozice rtuti a otestovat účinnost implementace Minamatské úmluvy v různých částech světa. Na konferenci se sejdou zástupci průmyslu, vlády, výzkumných institucí, nevládních organizací (NGO) a akademické sféry, aby diskutovali mimo jiné o možnostech nízkortuťové energetiky a průmyslových technologiích a konceptu „nízko rtuťové společnosti“ (ILM 2022).

3.1.5. Speciace rtuti

Oxidační a redukční procesy v přírodním prostředí vedou ke změnám ve speciaci rtuti (Tan et al. 2004), což následně ovlivňuje biologický příjem rtuti (Xu et al. 2015). Rtuť může být přítomna ve třech oxidačních stavech jako Hg^0 (elementární nebo kovová rtuť), Hg^+ (jednomocná rtuť) a Hg^{2+} (dvojmocná rtuť). Hg^0 a Hg^{2+} jsou hlavní dva oxidační stavy (Beckers & Rinklebe 2017). Hg^+ není v přírodních podmínkách stabilní, protože se rozkládá na Hg^0 a Hg^{2+} (Schuster 1991). V atmosféře se rtuť vyskytuje z 95 % ve formě Hg^0 (Megaritis et al. 2014).

Rtuť se také nachází ve formě organických a anorganických sloučenin (Xinmin et al. 2006). Mezi anorganické formy se řadí chlorid rtuťnatý (HgCl_2), sulfid rtuťnatý (HgS) a oxid rtuťnatý (HgO). Anorganické sloučeniny rtuti se také nazývají Hg soli a nacházejí se v práškové a krystalické formě. Organickými formami rtuti jsou methylrtuť (MeHg), dimethylrtuť ($(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$), ethylrtuť ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}$) a fenylrtuť ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}$). Fenylrtuť a methylrtuť existují i jako soli (chlorid methylrtuťnatý a acetát fenylrtuťnatý) a vyskytují se jako bílé krystalické pevné látky (Alloway 2013). Většina rtuti ve vodě, půdách a sedimentech je v anorganické Hg^{2+} formě, zatímco methylrtuť je dominantní v biotě (Beckers & Rinklebe 2017). Methylrtuť je nejnebezpečnější sloučeninou rtuti v životním prostředí (Liang et al. 2009), z důvodu bioakumulace a biomagnifikace ve sladkovodních a mořských rybách (Bradley et al. 2017).

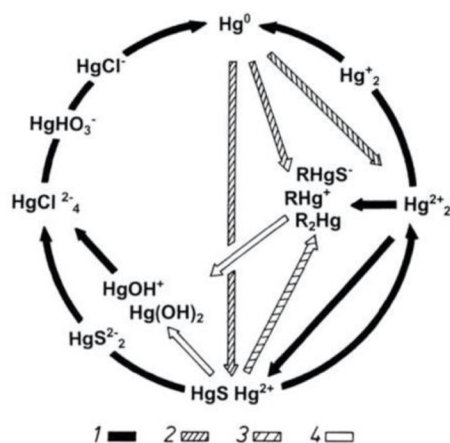
Elementární rtuť Hg^0 je nejjednodušší formou rtuti, která je sama o sobě nebezpečná pro člověka a životní prostředí. Hg^0 je kapalina, která se snadno odpařuje a v atmosféře může zůstat až rok. Atmosferická distribuce Hg^0 po celém světě může mít za následek znečištění nedotčených oblastí bez místních zdrojů emisí. Usazuje se nakonec v sedimentech jezer, řek nebo zálivů, kde se přeměňuje na methylrtuť, která se pak hromadí ve vodních organismech (WHO 2017).

Existuje také několik dalších těkavých sloučenin rtuti, včetně HgBr_2 , HgCl_2 a $\text{Hg}(\text{OH})_2$, které jsou snadno rozpustné ve vodě a redukují se na Hg^0 (Wang et al. 2012).

V zemské kůře je rtuť vázána na minerály ve formě pyritu a sulfidu (Mukherjee et al. 2008). Kovová forma rtuti se získává z rudy sulfidu rtuťnatého (HgS) (Donatello et al. 2012).

3.1.5.1. Speciace rtuti v půdě

Speciace prvku v půdě závisí na fyzikálně-chemických vlastnostech půdy, např. pH, elektrická vodivost, podíl organické hmoty, kationtová výměnná kapacita (Natasha et al. 2020). Iontové spécie a přeměny sloučenin rtuti v půdách znázorňuje Obrázek 4.



Obrázek 4 Iontové spécie a přeměny sloučenin rtuti v půdách. 1 - Redukce, 2 - oxidace, 3 - tvorba organických sloučenin, 4 – hydratace, R: CH_3 , CH_3CH_2 , C_6H_5 (Kabata-Pendias 2011).

Půda zadržuje rtuť převážně ve formě mírně pohyblivých organokomplexů. Transformace organortuťových sloučenin hraje nejdůležitější roli v cyklu rtuti v životním prostředí, a to zejména methylace elementární rtuti. Je známo, že huminové látky zprostředkovávají chemickou methylaci anorganické rtuti tím, že uvolňují labilní methylové skupiny. Je také zjištěno, že při kontaktu organické rtuti a Hg^{2+} s huminovými látkami vzniká rychlá přeměna rtuti do elementárního stavu Hg^0 (Kabata-Pendias 2011). Yao et al. (2000) zjistili, že huminové látky mohou rozpouštět a komplexně vázat více než 90 % celkové rtuti v půdě.

Methylace může probíhat také mikrobiální činností v půdě, v anaerobních podmínkách. Některé mikroorganismy jsou však schopny methylovat rtuť i za vysokých parciálních tlaků kyslíku v půdním vzduchu (Raclovská et al. 2008). Zvýšení teploty může vést ke zvýšení biologické aktivity a následně i vyšším rychlostem methylace Hg^{2+} (Xu et al. 2015).

Bylo také prokázáno, že mikroorganismy žijící v půdě, mohou přeměnit anorganické druhy Hg^{2+} na Hg^0 pomocí enzymu, známý jako reduktáza rtuti, který se nachází v bakteriích, jako jsou *Pseudomonas* sp., *Staphylococcus aureus*, *Thiobacillus ferrooxidans*, *Streptomyces* sp. a *Cryptococcus* sp. které mají gen *MerA* (Gonzalez-Raymat et al. 2017). Výsledkem tohoto procesu je těkání rtuti z média. Mikroorganismy mohou také oxidovat Hg^0 na její kationtovou formu (Kabata-Pendias 2011).

Chování rtuti v půdách závisí do značné míry na jeho formě, která závisí na půdních parametrech a počáteční koncentraci rtuti, ale i dalších iontů v půdním roztoku (Kabata-Pendias 2011). Landa (1978) uvedl, že když je do půdy rtuť přidána v její elementární formě, nebo jako kationtové či aniontové komplexy, je pravděpodobně silně vázána. Snadno těkavé frakce jsou například Hg^0 a dimethylrtuť ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Hg}$). Snadno rozpustnými frakcemi jsou chlorid rtuťnatý (HgCl_2), chlorid hydroxidu rtuťnatého ($\text{Hg}(\text{OH})\text{Cl}$) a hydroxid rtuťnatý

(Hg(OH)₂). Mezi mírně pohyblivé formy se řadí hlavně organické komplexy (CH Hg⁺ a CH HgS⁻) (Kabata-Pendias 2011).

V půdě s nízkým obsahem organické hmoty je rtuť přítomna v nejreaktivnějších formách HgCl₂ a Hg(OH)₂ a přeměňuje se na reaktivnější a toxičtější druhy, tj. Hg⁰ a CH₃Hg (Skylberg et al. 2006). V oxidačním prostředí s omezenou dostupností organické hmoty je nejperzistentnější formou HgS, přičemž dominantními formami jsou HgO a HgSO₄ (Park et al. 2015).

Garcia-Ordiales et al. (2018) zkoumali celkovou koncentraci rtuti a jeho speciaci v povrchových sedimentech v těžební oblasti, a ukázalo se, že HgS byl hlavní sloučeninou ve vrstvě ornice v blízkosti zdroje. Kromě toho byla nalezena Hg²⁺ a pak také metylrtuť, která ukazuje na mikrobiální aktivitu bakterií redukcí sírany (Garcia-Ordiales et al. 2018). Boszke a kol. (2008) zjišťovali speciaci rtuti v půdě kontaminované rtutí. Frakce HgS tvořila 56 % z celkové koncentrace Hg, což také potvrzuje, že HgS je nejméně mobilní formou rtuti v půdě.

3.1.6. Obsah a mobilita rtuti v půdě

Hladiny rtuti v půdách jsou závislé na tektonických a mineralogických vlastnostech lokality a atmosférické depozici rtuti, ale zejména na fyzikálně-chemických vlastnostech půdy (Driscoll et al. 2013).

Rtuť je v zemské kůře zastoupena 0,02 mg/kg (Raclovská et al. 2008). Průměrná pozad'ová koncentrace rtuti se v půdě pohybuje od 0,03 do 0,1 mg/kg, s průměrnou hodnotou 0,06 mg/kg. Půdy, které jsou rtutí kontaminované mají často koncentrace v půdě 2 až 4 řády vyšší (Wang et al. 2012).

Rtuť má na povrchu půd relativně dlouhý poločas rozpadu z důvodu neustálých přesunů mezi povrchy a atmosférou. K trvalému odstranění antropogenní rtuti z biologicky aktivní části prostředí dojde až po jejím pohřbením v minerálních půdách (AMAP 2019).

Vyšší obsahy rtuti lze nalézt v horninách bohatých na organickou hmotu (v jílových minerálech) (Gworek et al. 2016). Rtuť má silnou afinitu k organické hmotě, zejména k organickým thiolům, a proto se koncentruje v černých břidlicích, v uhlí a nachází se také v ložiscích ropy a zemního plynu (Wilhelm 2001; Hazen et al. 2012). Z výsledků studie Soares et al. (2015) bylo pozorováno, že A-horizont, kde je více organické hmoty, adsorbuje více rtuti, než B-horizont stejného typu půdy.

Silná afinita rtuti k organické hmotě roste se zvyšující se kyselostí půdy (Lodenus 1989). Studie ve Švédsku prokázaly relativní mobilitu rtuti vázanou na organickou hmotu. Z půdních profilů se rtuť vázaná na organické sloučeniny vyplavuje v alkalickém prostředí, v mírně alkalických a neutrálních půdách se vyluhuje v anorganické aktivní frakci (Lindgvist 1984). I v písčitéch půdách je rtuť silně adsorbována a její rozpustnost se nezvyšuje ani kyselým deštěm nebo přidáním solného roztoku. Vyplavování rtuti z půdy může být stimulováno faktory zvyšujícími vyplavování organické hmoty (Kabata-Pendias 2011).

Sorpce všech sloučenin rtuti pozitivně koreluje také s kationtovou výměnnou kapacitou (KVK) půd (Kabata-Pendias 2011). Kromě jílových minerálů a organické hmoty se kationtová forma rtuti může snadno sorbovat také na hydratované oxidy a hydroxidy Fe a Mn (Raclovská et al. 2008).

Na mobilitu rtuti má vliv obsah hliníku v půdě, proto je krystalický a amorfnní hliník považován za účinné adsorbenty rtuti v půdách (He et al. 2007).

3.1.7. Vliv rtuti na organismy

Rtuť nemá žádné příznivé účinky na organismy, je velmi škodlivá pro rostliny i zvířata a je toxická (Asati et al. 2016).

Byl zkoumán dlouhodobý vliv znečištění rtutí na půdní mikrobiální společenství a bylo zpozorováno snížení velikosti populací bakterií a prvoků v půdě kontaminované rtutí (Müller et al. 2001). Půdní mikroorganismy jsou velmi citlivé na koncentrace rtuti. Jako kritická koncentrace, nad kterou budou ovlivněny rostliny a půdní organismy, se navrhuje hladina 0,36 mg/kg rtuti v půdách (Lima et al. 2015). Některé studie také prokázaly, že rtuť může způsobit smrtelné chyby v genetickém materiálu rostlin a zvířat (Alloway 2013).

3.1.7.1. Vliv rtuti na rostliny

Vzhledem k tomu, že se rostliny odlišují ve schopnostech přijímat rtuť, existují výrazně rozdílné koncentrace rtuti v rostlinách (Rothenberg et al. 2012). Pokud rostliny rostou v kontaminovaném prostředí, mohou si vyvinout toleranci k vysokým koncentracím rtuti (Kabata-Pendias 2011).

Rostliny, ve kterých se vyskytují vysoké koncentrace rtuti se často nacházejí na stanovištích s vysokým obsahem rtuti v půdách. Neexistuje však lineární vztah mezi koncentracemi rtuti v půdách a v rostlinách (Beckers & Rinklebe 2017). Extrémně vysoké koncentrace rtuti byly zjištěny v houbách (Falandysz 2017), které jsou společně s bezkořenovými mechy, lišejníky a jehličím považovány za citlivé bioindikátory rtuti v ekosystémech (Kabata-Pendias 2011).

Distribuce rtuti v rostlinách je v poslední době hlavně studována kvůli jejímu vstupu do potravního řetězce. Pozad'ové hladiny rtuti v ovoci a zelenině se pohybují od 2,6 do 86 ppb v sušině. Nejvyšší koncentrace rtuti jsou zjištěny v plodinách pěstovaných v průmyslových regionech. Některé části rostlin mají větší schopnost adsorbovat rtuť, jako je tomu v případě jablečné dužiny a jader (Beckers & Rinklebe 2017).

Podle Ericssen et al. (2003) se přibližně 80 % celkové akumulované rtuti v nadzemní biomase nachází v listech a přibližně 1 % z této rtuti je methylováno. V pletivech topolu pěstovaného na půdě s vysokým obsahem rtuti se obsah rtuti zvyšoval v následujícím pořadí:

Lodyhy < větve < řapíky < kořeny < listy.

Obrist et al. (2016) uvádí syntézu koncentrací rtuti ze západu USA v nadzemní biomase:

Listy (26 mg/kg) ~ větve (26 mg/kg) > kůra (16 mg/kg) > kmenové dřevo (1 mg/kg).

Koncentrace rtuti v listech byly sledovány od vzejití až po senescenci a byla zjištěna silná pozitivní korelace se stářím listů (Assad et al. 2016). Hlavní zdroj rtuti v listech tedy pochází ze znečištění ovzduší Hg^0 , nikoli z kontaminace půdy (Gustin et al. 2004). Je odhadováno, že ve vysoce kontaminovaných půdách je pro rostliny k dispozici méně než 2 % přítomné rtuti

(Dago et al. 2014). Studie Laacouri et al. (2013) potvrdila hypotézu, že absorpce atmosferické rtuti (nejpravděpodobněji Hg^0) stomaty je potenciální cestou příjmu rtuti.

Moreno-Jiménez et al. (2006) provedl terénní studii v těžebním revíru Almadén ve Španělsku, kde se těží 1/3 celkové produkce rtuti na světě. Těžba zde začala před více než 2000 lety a je to oblast považovaná za jednu z nejvíce znečištěných rtutí na světě. Byly zkoumány koncentrace rtuti v polních rostlinách *Rumex induratus* a *Marrubium vulgare*, které byly pěstovány v těchto půdách. U žádného ze studovaných druhů rostlin však nebyly pozorovány příznaky toxicity. Podle poznatků, které publikovali Moreno et al. (2004), není rtuť ve většině kontaminovaných půd a důlních hlušínách snadno dostupná pro příjem rostlinami. Absorpce organické i anorganické formy rtuti rostlinami je nízká a existuje zde překážka pro translokaci rtuti z kořenů do vrcholků. Vyšší obsahy rtuti v půdě tak způsobí pouze mírné zvýšení koncentrace rtuti v rostlinách, pokud se jedná o přímý příjem z půdy (Patra & Sharma, 2000). Tyto poznatky lze zobecnit tak, že v suchozemské vegetaci pochází rtuť v nadzemní části biomasy primárně z atmosféry, zatímco rtuť v kořenech pochází z půdy (Obrist 2007).

Příjem rtuti rostlinami závisí na speciaci rtuti a vlastnostech půdy (Natasha et al. 2020). Nejtoxičtější je organická rtuť, zejména methylrtuť, která má vysokou rozpustnost v lipidech a je tak snadno přijímána rostlinami (Clayden et al. 2013).

Podle Kabata-Pendias (2011) je maximální přípustná koncentrace rtuti v půdě je 0,5–5 mg/kg. Při překročení této úrovně je u rostlin způsobena vážná toxicita. Za tu je zodpovědná hlavně anorganická rtuť a Hg^{2+} . Hg^0 má malou afinitu k buněčným ligandům, a tak je toxická jen v případě, že je v buňce oxidována na Hg^{2+} (Barkay & Wagner-Döbler 2005).

Rtuť se v rostlinách váže na sulfhydryl/thiolové skupiny proteinů a tvoří $SHgS$. Vazbou rtuti na SH skupiny proteinů dochází k vytěsnění esenciálních prvků a narušení proteinové struktury (Safari et al. 2019).

Zvýšené obsahy rtuti v půdě mají nepříznivé účinky na růst a metabolismus rostlin (Asati et al. 2016), jako je snížená fotosyntéza, příjem vody, transpirace, syntéza chlorofylu (Cargnelutti et al. 2006) a zvýšená peroxidace lipidů (Cho & Park 2000).

Vysoký obsah rtuti v rostlinách ovlivňuje aktivitu většiny enzymů. Po ošetření rtutí se zvyšuje celková aktivita stresových enzymů jako je peroxidáza, superoxiddismutáza a askorbát peroxidáza. Při vyšších koncentracích byla naprostá většina enzymů inhibována (Zhou 2007).

Rostliny si ke zmírnění oxidativního stresu vyvolanému rtutí vyvinuly obranné mechanismy, jako jsou enzymatické antioxidanty a některé neenzymatické antioxidanty. Patří mezi ně fytochelatiny (Rellán-Álvarez et al. 2006), glutathion (Zhang et al. 2017), kyselina salicylová (Shao et al. 2008), kyselina askorbová (Sobrino-Plata et al. 2009), tokoferoly (Stahl & Sies 2003) a selen a prolin (Meng et al. 2011).

Nízká dostupnost rtuti rostlinám a její omezená rozpustnost vodě může být důvodem, proč nebyly dosud identifikovány rostliny jako hyperakumulátory rtuti (Obrist 2007). Jsou však známy potenciální kandidáti, jako je např. Brukev sítinovitá, *Brassica juncea*, na odstraňování rtuti z půdy (Su et al. 2008). Kacálková et al. (2009) zjistili, že v kontaminované půdě (11,9 mg/kg) akumulovala *Zea mays* až 8,08 mg Hg/kg sušiny, z toho 7,39 mg/kg bylo akumulováno v kořenech. Byly popsány také metody fytovolatizace rtuti, pomocí genových manipulací u rostlin jako je *Arabidopsis thaliana* (Meagher 2000).

3.1.7.2. Vliv rtuti na člověka

Rtuť je to extrémně toxickým kovem a podle Agentury pro registr toxických látek a nemocí (ATSDR 2017) se umístil na 3. místě mezi nebezpečnými látkami. Toxicita rtuti pro člověka je vysoce závislá na cestě expozice (vdechováním, jídlem, pitím nebo dermálním kontaktem), dávce, délce trvání, věku, pohlaví, nutričním stavu, genetických vlastnostech atd. Konzumace potravin kontaminovaných rtutí je hlavní cestou expozice člověka rtuti (Natasha et al. 2020).

Všichni lidé jsou vystaveni určitému množství rtuti (WHO 2017). Podle WHO (2008) je průměrný příjem rtuti potravou v různých zemích od 2 do 20 mg/den na osobu.

Hlavní zdravotní riziko u lidí souvisí s expozicí methylrtuti prostřednictvím potravy (Pavlish et al. 2003). K expozici dochází konzumací vodních organismů, zejména ryb (Davidson et al. 2004). Primárním zdravotním účinkem methylrtuti je narušený neurologický vývoj. Matky, které v těhotenství konzumují ryby a měkkýše, mohou plod vystavit působení methylrtuti. To má u dítěte za následek ovlivnění kognitivního myšlení, paměť, pozornost, jazyk, jemnou motoriku a zrakové a prostorové dovednosti (WHO 2017).

Hg⁰ a methylrtuť jsou toxické pro centrální a periferní nervový systém. Vdechování par rtuti může mít škodlivé účinky na nervový, trávicí a imunitní systém, plíce a ledviny a může být smrtelné (WHO 2017).

Anorganické soli rtuti jsou žíravé pro kůži, oči a gastrointestinální trakt a při požití mohou poškodit ledviny. Neurologické poruchy a poruchy chování mohou být pozorovány po vdechnutí, požití nebo dermální expozici různých sloučenin rtuti. Příznaky zahrnují třes, nespavost, ztrátu paměti, neuromuskulární účinky, bolesti hlavy a kognitivní a motorické dysfunkce (WHO 2017).

Otrava methylrtutí se nazývá nemoc Minamata. Poprvé byla objevena ve městě Minamata v Japonsku v roce 1956. Byla způsobena uvolňováním methylrtuti do průmyslových odpadních vod, kde se poté akumulovala v rybách a měkkýších. U lidí, kteří pak požili tyto organismy, nastala otrava. Jedná se o neurologický syndrom, který zahrnuje ataxii, necitlivost rukou a nohou, celkovou svalovou slabost, zúžení zorného pole a poškození sluchu a řeči. V extrémních případech následuje šílenství, ochrnutí, kóma a smrt (Davidson et al. 2004).

Konzumace zeleniny je druhým nejvýznamnějším přispěvatelem k expozici organismu rtuti (Wang et al. 2011).

3.1.8. Historie těžby rtuti

Časové trendy atmosférické depozice rtuti v různých horizontech mohou být rekonstruovány na základě environmentálních archivů. Nové pohledy na historické koloběhy rtuti lze sledovat z jezerních sedimentů, rašeliny, ledových jader, letokruhů a z měření stabilních izotopů rtuti (Roos-Barraclough et al. 2002)

Využití ložisek rtuti, zejména cinabaritu (viz Obrázek 5) začalo během středního až pozdního holocénu v Jižní Americe, Evropě a Asii. Během koloniální éry (1532–1900) však pro produkci stříbra těžba rtuti dramaticky vzrostla (Cooke et al. 2020).

V předindustriální éře, s rozvojem lidské společnosti, se rtuť používala čím dál více. Cinabarit neboli rumělka, má jasně červenou barvu, která nebledne, a tak se používala jako

pigment. Už dynastie Shang (~1600–1046 př.nl) v Číně využívala rumělku pro rytí znaků na zvířecí kosti či želví krunýře (Li et al. 2016).

Během dynastií Čchin a Han (221 př. n. l. – 220 n. l.) se extrahovala elementární rtuť z rumělky, přičemž byla využívána snadná rozpustnost zlata a stříbra ve rtuti a těkavost rtuti, k extrakci zlata a stříbra. Tento proces byl později nazván proces amalgamace (Li et al. 2016). Amalgamační proces byl hlavní metodou tavení zlata a byl používán poměrně dlouhou dobu po celém světě, dokud nebyl nahrazen účinnější metodou kyanidace na počátku 20. století (Sun et al. 2006).

Kolem roku 1400 př. n. l. se začal těžit cinabarit v dole Huancavelica v Peru a následovalo období rychlého rozvoje a expanze těžby a hutnictví v Andách, což bylo důsledkem zvyšování emisí rtuti (Cooke et al. 2009). V Evropě byl v souladu s rozsáhlou těžbou rtuti a metalurgickou historií Španělska nárůst antropogenní rtuti už před 2 500 lety (Martínez-Cortizas et al. 1999).



Obrázek 5 Vzorek cinabaritu z dolu Almadén ve Španělsku (www.dakotamatrix.com/products/1154/cinnabar)

Koncentrace rtuti byly nejvyšší v období říše římské (27 př. –220 n. l.), v mayském období (cca od 10. století př. n. l. - 16. století n. l.), v období čínské dynastie Tang (618–907 n. l.) a po objevení Nového světa (1650–1800 n. l.). To souviselo s rozsáhlou těžební činností v těchto obdobích. Koncentrace rtuti však mezi těmito obdobími měly klesající trend (Li et al. 2020).

Mezi lety 18-30 n.l. se v čínské dynastii Han i Římské říši stala populární alchymie, což vedlo k rozvoji těžebních aktivit (Martínez-Cortizas et al. 1999). Mezi lety 200-750 n.l. se koncentrace rtuti opět snížily, což mohlo souviset s kolapsem Říma a poklesu produkce zlata v Číně. Pokles koncentrace rtuti mezi lety 1050-1250 n.l. byl pravděpodobně ovlivněn pádem mayské civilizace a válkami během dynastie Sung. Zároveň byly v Evropě vyčerpány stříbrné doly a potlačeny těžby zlata, což také vedlo ke snížení koncentrace rtuti (Sun et al. 2006). V období civilizace Inků v Jižní Americe (od 12. do 15. století) bylo vyráběno velké množství zlata a koncentrace rtuti se opět zvyšovala (Xiang & Huang 2014). V Evropě byly mezitím objeveny nové stříbrné doly (Sun et al. 2006). Po roce 1500 n.l. se začaly koncentrace rtuti opět

snížovat, protože španělský kolonista Pizarro v roce 1532 n.l. dobyl Inky, což vedlo ke snížení spotřeby rtuti (Xiang & Huang, 2014). S vypuknutím hispanoamerické války za nezávislost počátkem 19. století, se spotřeba rtuti zastavila. Španělsko, které bylo v tu dobu hlavním dodavatelem rtuti na světě také snížilo produkci rtuti (Martínez-Cortizas et al. 1999).

Od průmyslové revoluce v roce 1840 se stalo hlavním zdrojem antropogenní rtuti spalování uhlí, průmysl výroby chlóru a alkalických hydroxidů a tavení neželezných kovů, což vedlo k významnému znečištění životního prostředí rtutí (Li et al. 2020). V Severní Americe a Austrálii se v tomto období v procesu zvaném jako „zlatá horečka“ začalo ve velkém těžit zlato a stříbro, což trvalo do počátku 20. století (Nriagu 1994).

Evropské a severoamerické země začaly po 60. a 70. letech 20. století přijímat řadu opatření ke snížení emisí rtuti, což zahrnovalo uzavření hlavních rtuťových dolů. Po 70. letech se centrum výroby rtuti postupně přesunula z Evropy a Severní Ameriky do Asie (Obrist et al. 2018)

3.1.9. Těžba rtuti v České republice

Cinabarit se na území České republiky těžil v Horních Lubech u Chebu, na Jedové hoře u Hořovic, ve Svaté u Berouna, v Bezdruzicích u Mariánských Lázní a v Jesenném u Semil (Velebil 2009). Těžba cinabaritu v Jesenném a v Bezdruzicích měla pouze malý význam, na rozdíl od dolování v Horních Lubech, na Jedové hoře a ve Svaté (Velebil 2009).

Za historicky nejvýznamnější se považuje dolování v Horních Lubech, kde byla těžba cinabaritu (viz Obrázek 6) nejintenzivnější v letech 1520–1540. Jedná se o stratiformní ložisko rtuti, které je vyvinuto v rámci ordovických fylitů, ve kterých jsou zrna cinabaritu rozptýlena. Doprovodným minerálem je zde pyrit. Zpracovávání cinabaritu probíhalo na místě, kde se z jeho větší části tavením vyráběla rtuť. Spolu s červeným pigmentem byla rtuť dále prodávána na evropském trhu. Přes svou malou velikost konkurovalo toto ložisko rtuťovým dolům v Idrii ve Slovinsku a v Almadénu ve Španělsku a celková produkce je odhadována na 200 tun rtuti (Velebil 2009).



Obrázek 6 Vzorek cinabaritu z Horních Lub (Velebil 2009)

Cinabarit se na Jedové hoře (viz Obrázek 7) těžil jako vedlejší produkt těžby železné rudy. Z cinabaritu byla vyráběna rtuť a červený pigment. Zpočátku se pravděpodobně zpracovával přímo na místě, později se zpracování přesunulo do obce Komárov (Hojdová et al. 2008).

Ložisko obsahuje makroskopický tetraedrit, mimořádně bohatý na rtuť a převážně hematit se sideritem, uložené v ordovických tufech. Zároveň je ložisko protnuto systémem vertikálních poruch, které jsou mineralizovány sideritem, křemenem a ankeritem. V křemen-karbonátových žilách se lokálně vyskytuje cinabarit s pyritem, dále také baryt, hematit a sulfidy mědi (Velebil, 2003).

Podle Sattran et al. (1978) byl důl v provozu od 18. století do roku 1870. Velebil (2003) odhaduje produkci cinabaritu na Jedové hoře v řádu tun za rok.



Obrázek 7 Vstupní portál hloubení Josef na Jedové hoře (Foto archiv občanského sdružení Přátelé Komárova)

Ve Svaté se cinabarit doloval asi 90 let v 16., 17. a 18. století. Těžba měla spíše lokální význam, průměrná roční těžba je odhadována na 100–200 kg. Celková produkce ve Svaté je odhadována na 10–20 tun cinabaritu (Velebil 2004).

3.1.10. Kontaminace prostředí těžbou a zpracováním rtuti

Ekosystémy v blízkosti lokalit těžby rtuti jsou často vysoce kontaminované (Loredo et al. 2005). Odpad z rtuťových dolů se skládá z různých druhů materiálů, podle typu ložiska rtuťové rudy a použitého způsobu zpracování (Rytuba 2003). Většinou vzniká důlní odpad z kouřového plynu nebo prachu z kondenzátoru a z procesu pražení (Navarro 2008). Na starých důlních lokalitách se upravovala ruda pražením v pecích s kondenzačními systémy, což dalo za vznik kalcinům obsahující sekundární rtuťové minerály (především metacinabarit – vysokoteplotní polymorf cinabaritu) a oxidy Fe, které byly skládkovány v blízkosti hutních zařízení (Rytuba 2005). Po těžební činnosti byly na místě zanechány důlní výsypky, bez jakýchkoliv preventivních opatření k zamezení šíření kontaminace rtutí do životního prostředí (Hojdová et al. 2008). V budoucnu tak může docházet k chemické a fyzikální disperzi rtuti do prostředí kolem výsypek (Loredo et al. 2005). Rtuť se může rozptýlovat z těžebních míst,

do sedimentů a povrchových vod, kde může být pomocí bakterií redukujících sírany přeměněna na metylrtuť a začleněna do potravního řetězce (Bueno et al. 2007). Podle Rytuba (2003) dochází k uvolnění a transportu rtuti z důlního odpadu převážně ve formě částic a koloidů, které jsou obohacené rtutí. Koloidní HgS byl identifikován jako dominantní forma rtuti, transportovaná z důlního odpadu (Lowry et al. 2004). Jako převládající formy rtuti v půdě v oblasti těžby byl identifikován cinabarit, metacinabarit a kovová rtuť (Loredo et al. 2005).

Zdroj rtuti pro lesní půdy představuje mokrá depozice a opad (Grigal 2003). Byla studována kontaminace lesního humusu rtutí a bylo zjištěno, že střední Čechy jsou jednou z nejvíce kontaminovaných oblastí v České republice, kde se koncentrace rtuti pohybovaly od 0,9 do 1,25 $\mu\text{g/g}$ (Suchara & Sucharová 2002). Na Příbramsku, kde se dříve těžily a zpracovávaly rudy Ag, Pb, Fe, Hg, byla zjištěna kontaminace rtutí v Ah horizontu lesních půd až 6,5 $\mu\text{g/g}$ (Ettler et al. 2007). Pro srovnání je průměrná koncentrace rtuti pro evropské orné a lesní půdy je uváděna asi 0,14 $\mu\text{g/g}$ (Grigal 2003). Důvodem takto vysokých koncentrací je průmyslová činnost soustředěná v této oblasti, především historická těžební a hutní činnost v Příbrami, historická činnost ocelářského průmyslu a probíhající provozy cementárenského průmyslu a chlor-alkalických závodů (Suchara & Sucharová 2002).

Nejnižší hodnoty akumulace rtuti v České republice byly podle výsledků z rašelinových archivů nejnižší na jihu Šumavy (od počátku 20. století průměr 24 $\mu\text{g/m}^2/\text{rok}$) (Zuna et al. 2012). Nejvyšší hodnoty byly zjištěny v centrální oblasti Brd (průměr 104 $\mu\text{g/m}^2/\text{rok}$) (Ettler et al. 2007).

Celosvětově byly nejvyšší obsahy rtuti zjištěny v půdách poblíž dolů v Almadén ve Španělsku (<8889 mg/kg) kde probíhala těžba a zpracování rud po 2000 let. V opuštěné těžební oblasti na Aljašce byly zjištěny koncentrace rtuti 5326 mg/kg (Bailey et al. 2002). V Idriji ve Slovinsku, kde se těžila rtuť 500 let, byly zjištěny obsahy <2759 mg/kg (Gosar et al. 2006).

3.1.11. Doprovodné prvky

Zkoumaná zrna tetraedritu z Jedové hory obsahovala průměrně 18,26 hm. % Hg, Cu byla obsažena z 33,71 hm. %, obsah Fe i Zn byl nízký. Byl zjištěn vyšší obsah Sb než As. Ag, Ca, Co a Se byly zjištěny jen ve stopových množstvích, zatímco Pb, Ni a Bi nebyly vůbec přítomny. Byly zkoumány také doprovodné minerály – chalkopyrit a siderit. V chalkopyritech nebyly zjištěny obsahy vedlejších prvků, v sideritech byly nalezeny méně významné obsahy magnezitových a kalcitových komponentů (Velebil & Losos 2008).

Na 6 km dlouhém transektu kolem údolí řeky Valdeazogues u španělské obce Almadén byla zjištěna průměrná koncentrace rtuti v půdách a horninách 477,03 mg/kg sušiny. Ve srovnání s regionální požadovkou hodnotou se jedná o velmi vysokou hodnotu. Ve velkém procentu vzorků byly zjištěny detekovatelné hladiny Cr, V, Ni, Pb, As a Cu. Hodnoty Cd byly pod detekovatelným rozsahem pro všechny testované vzorky (Bueno et al. 2007).

Výsledky chemických analýz půd z profilů Mwakitolyo v Tanzanii ukazují vysoké hladiny As a Hg v horních 10 cm v místě, kde se zpracovávalo zlato. Byly zjištěny obsahy As 88 mg/kg a Hg 2,495 mg/kg. Ostatní prvky (Cd, Cr, Cu, Pb a Zn), které byly měřeny v půdních profilech, odpovídají požadovým hodnotám. Prezentovaná data ukazují, že ztráty rtuti během amalgamace jsou vysoké. Zvýšené koncentrace rtuti v půdách v bezprostředním

okolí míst zpracování zlata jsou pravděpodobně důsledkem fyzické ztráty rtuti drobnými těžaři během procesu amalgamace. Zvýšené koncentrace arsenu v půdách s největší pravděpodobností souvisí s výskytem arsenopyritu (FeAsS_2) (Straaten 2000).

Vysoké koncentrace Hg a As v půdách v blízkosti míst amalgamace zjistili také Lacerda a Salomons (1998) v Jižní Americe.

4 Metodika

4.1. Vzorkování

Na dvou lokalitách, kde se v minulosti těžil cinabarit (Horní Luby u Chebu a Jedová Hora u Hořovic), byly odebrány reprezentativní vzorky půdy. Pro srovnání byly odebrány vzorky v lokalitě Libčice u Nového Knína, kde se rtuť používala k získávání zlata amalgamací.

Na každé lokalitě bylo náhodně vybráno 7 bodů. Na Jedové hoře a v Horních Lubech byly náhodné body vybrány v místech, kde se dříve dolovalo. V Libčicích byly body vybrány v okolí ruin budov, kde se zpracovávala ruda. V každém bodě byla vykopána sonda o rozměrech 20 × 20 cm do hloubky 25 cm. Zemina byla poté rozdělena do horizontů a z každého horizontu byl odebrán reprezentativní vzorek.

Vzorky byly vysušeny při laboratorní teplotě, rozdrceny v třecí misce a prosety sítem o průměru ok 2,0 mm.

4.2. Analytické metody

4.2.1. Stanovení půdní výměnné reakce

Pro stanovení výměnné půdní reakce bylo naváženo 10 g vzorku zeminy, který byl zalit 0,01 mol.l⁻¹ roztokem CaCl₂ v celkovém množství 50 ml. Připravená směs byla po dobu 60 minut promíchávána na třepačce a poté se nechala dalších 60 minut odstát. Následně byla změřena hodnota pH pomocí digitálního pH metru se skleněnou elektrodou. Půdní reakce byla vyhodnocena na základě hodnot uvedených v Tabulce 2.

Tabulka 2 Hodnoty půdní reakce

pH	Půdní reakce
do 4,5	extrémně kyselá
4,6 – 5,0	silně kyselá
5,1 – 5,5	kyselá
5,6 – 6,5	slabě kyselá
6,6 – 7,2	neutrální
7,3 – 7,7	alkalická
Nad 7,7	silně alkalická

3.1.2. Stanovení pseudocelkového obsahu prvků v půdě

Pro stanovení pseudocelkových obsahů prvků v půdě bylo naváženo 0,5 g vzorku zeminy. Navážka byla poté zalita 10 ml lučavky královské. Lučavka královská byla připravena smícháním kyseliny chlorovodíkové a kyseliny dusičné v poměru 3:1 (obě Analpure®, Analytika, ČR). Připravené vzorky byly vloženy do teflonových reakčních nádob, kde v uzavřeném systému s mikrovlnným ohřevem (Ethos 1, MLS GmbH, Německo) probíhala extrakce po dobu 45 minut. Po vychladnutí nádob byly vzorky převedeny do 25 ml zkumavek a doplněny po rysku demineralizovanou vodou. Vzorky byly promíchány a vloženy do přístroje Agilent 720 (Agilent Technologie, Inc., USA), kde pomocí metody emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP – OES) byly změřeny pseudocelkové obsahy prvků ve vzorcích.

3.1.3. Výluh v kyselině octové

Pro stanovení mobilních podílů prvků ve vzorcích byl navážen 1 g zeminy, který byl následně zalit 20 ml 0,11 M roztokem kyseliny octové (CH₃COOH). Takto připravené vzorky byly promíchávány na třepačce po dobu 16 hodin. Reakční směs byla poté odstředěna po dobu 7 minut při 3000 otáčkách za minutu, pomocí centrifugy (Hettich Universal 30 RF, Německo). Pro stanovení obsahu prvků v extraktech byla použita metoda ICP – OES pomocí přístroje Agilent 720 (Agilent Technologie, Inc., USA).

3.1.4. Stanovení rtuti

Stanovení nízkých obsahů rtuti v zeminách bylo dosaženo pomocí jednoúčelového analyzátoru AMA-254 (Leco Instruments, USA), bez předchozího rozkladu vzorků. Bylo naváženo 15 mg vzorku, který byl umístěn na spalovací lodičku a zaveden do spalovací trubice pomocí povelu z řídicího počítače. Vzorek byl poté vysušen a spálen pomocí spalovací pece s řízeným ohřevem. Přes katalyzátor procházejí rozkladné produkty, které jsou dále vedeny přes amalgamátor, kde je selektivně zachycena rtuť. Z amalgamátoru je poté krátkodobým ohřevem uvolněna rtuť do měřicí kyvety, kde je měřena absorbance záření atomy rtuti o vlnové délce 253,65 nm a vyhodnocena metodou externí kalibrace. Zdrojem záření je nízkotlaká rtuťová výbojka (Száková et al. 2004).

Vzorky, jejichž obsah rtuti přesahoval kalibrační rozsah analyzátoru AMA-254, byly dále rozloženy s následným stanovením ICP-MS. Během rozkladu tak bylo dosaženo naředění vysokých obsahů rtuti ve vzorku. Bylo naváženo 250–300 mg homogenizovaných vzorků půd s přesností 1 mg do křemenných 35 ml zkumavek. Ke vzorkům byla přidána lučavka královská (4,5 ml HCl a 1,5 ml HNO₃; obě Analpure®, Analytika, ČR). Vzorky byly následně uzavřeny víčkem a podrobeny extrakci v mikrovlnném rozkladném zařízení (Discover SP-D, CEM Corp., USA). Pro extrakci byl aplikován tento teplotní program: ohřev na 140 °C v průběhu 5 min, udržení teploty 140 °C po dobu 5 min, další ohřev na teplotu 170 °C v průběhu 7 min a udržení této teploty po dobu 7 min. Získané kyselé extrakty byly po zchlazení naředěny ultračistou vodou ($\geq 18,2 \text{ M}\Omega/\text{cm}$; Milli-Q systém, Millipore, SAS, Francie) na konečný objem 45 ml. Před analýzou byly vzorky ředěny ještě 10 \times (1 ml vzorku a 9 ml ředícího roztoku). Ředícím

roztokem byl 0,18% (m/v) cystein v 2% HNO₃. V takto připravených vzorcích byla stanovena koncentrace Hg technikou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS, Agilent 7700x, Agilent Technologies Inc., USA). Správnost měření ICP-MS byla ověřena analýzou kontrolních laboratorních vzorků připravených z certifikovaného referenčního materiálu SRM 1641d (Mercury in water, NIST).

4.3. Zpracování dat

Pro statistické vyhodnocení dat byly v programu Microsoft Excel využity základní popisné charakteristiky jako maximální hodnota, minimální hodnota, průměr a směrodatná odchylka. Pearsonovy korelační koeficienty byly vyhodnoceny v programu Statistica (StatSoft CR s.r.o. - TIBCO Software Inc).

4.3.1. Stanovení RAC

Risk Assessment Code (RAC) slouží k odhadu mobility prvku v půdě a jejich schopnosti následně vstoupit do potravního řetězce. RAC byl stanoven poměrem obsahu prvku extrahovatelného 0,11M CH₃COOH a pseudocelkového obsahu tohoto prvku v půdě. Vyhodnocení proběhlo na základě kritérií v Tabulce 3 (Jain et al. 2007).

Tabulka 3 Kritéria RAC

RAC	Kritérium
Žádné riziko	<1 %
Nízké riziko	1-10 %
Střední riziko	11-30 %
Vysoké riziko	31-50 %
Velmi vysoké riziko	>50 %

4.3.2. Faktor kontaminace

Faktor kontaminace (CF) je kvantifikací stupně kontaminace ve vztahu k průměrnému zastoupení příslušného kovu v zemské kůře nebo k naměřeným požadovým hodnotám z geologicky podobné a nekontaminované oblasti (Jimoh et al. 2020).

CF se vyjadřuje rovnicí:

$$CF = \frac{C_s}{C_{Refs}}$$

(C_s - celkový obsah v půdě na posuzované lokalitě (mg/kg), C_{Refs} - požadová koncentrace (mg/kg)).

Úroveň kontaminace byla vyhodnocena na základě hodnot v Tabulce 4 (Shaheen et al. 2017).

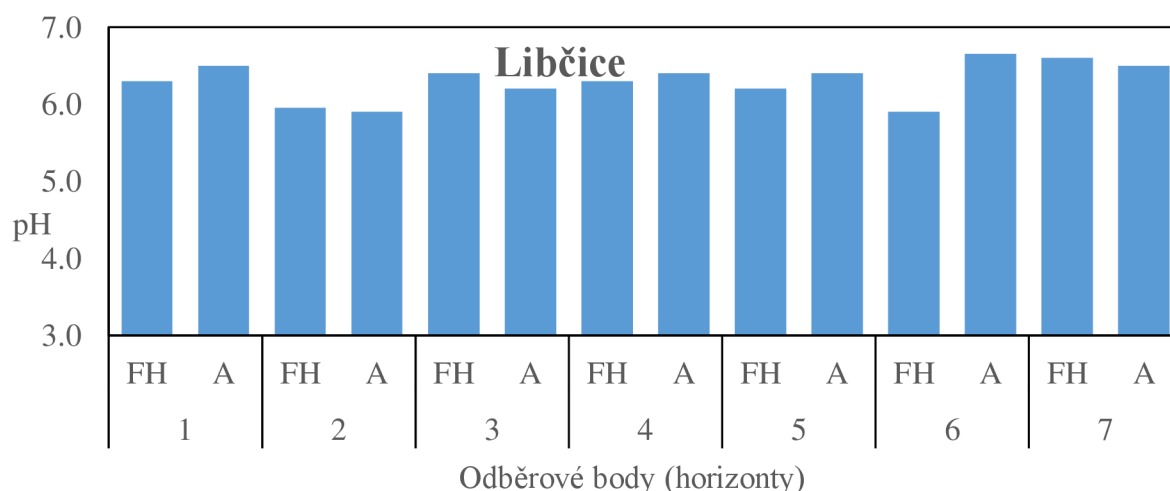
Tabulka 4 Jednotlivé stupně kontaminace

CF	Úroveň kontaminace
< 1	nízký stupeň
$1 \leq CF < 3$	střední stupeň
$3 \leq CF < 6$	závažný stupeň
≥ 6	velmi vysoký stupeň

5 Výsledky

5.1. Výměnná půdní reakce

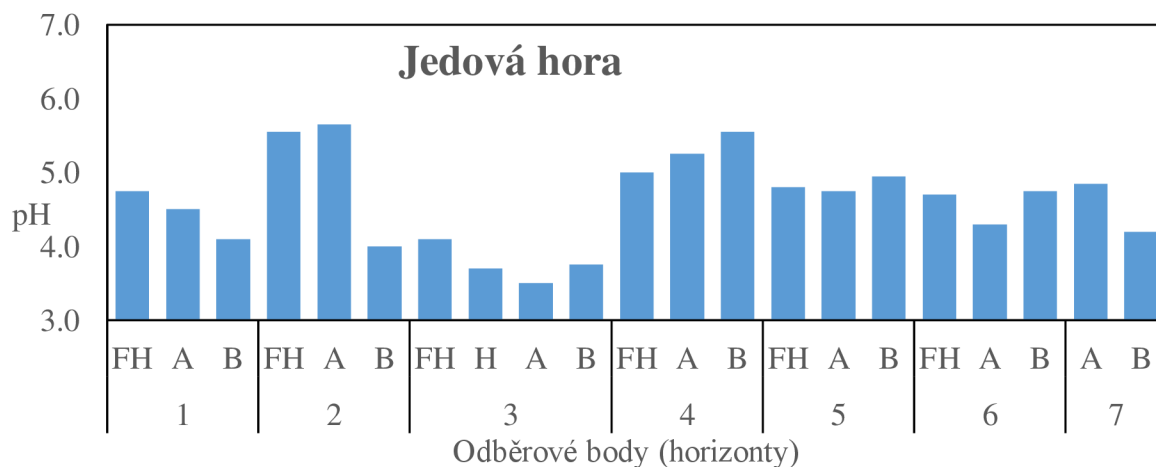
Výměnná půdní reakce byla v jednotlivých odběrových bodech v Libčicích naměřena v rozmezí od 5,9 do 6,7. Průměrná hodnota činila 6,31, jedná se tedy o slabě kyselé půdy. Nejnižší hodnota byla naměřena v bodě 2 (A horizont) a v bodě 6 (FH horizont). Nejvyšší hodnota byla zjištěna v bodě 6 (A horizont). Variabilitu hodnot půdního pH dle jednotlivých lokalit a půdních horizontů uvádí Obrázek 8.



Obrázek 8 Variabilita hodnot půdního pH v Libčicích

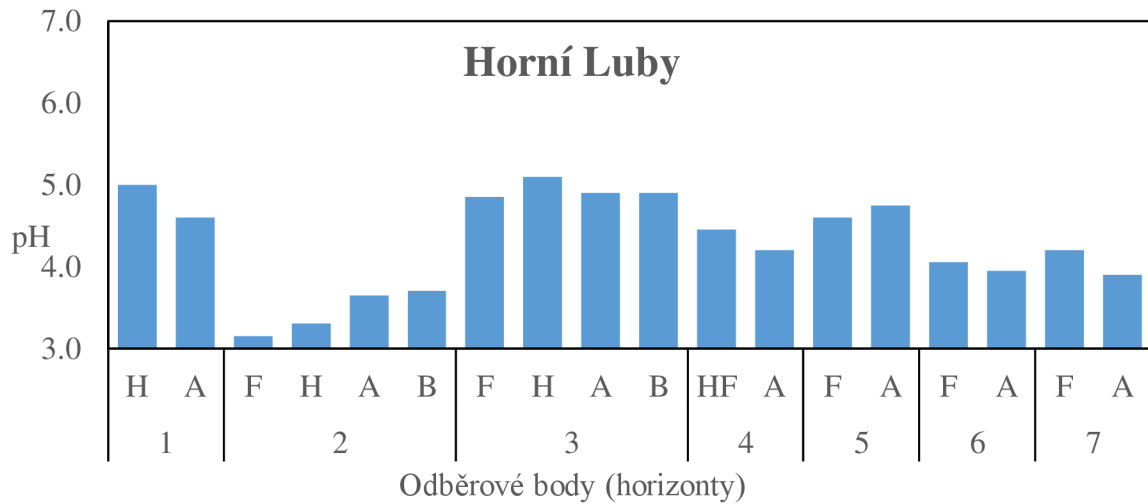
Hodnoty výměnné půdní reakce se na Jedové hoře pohybovaly v rozmezí od 3,5 do 5,7. Nejnižší hodnoty byly naměřeny v bodě 3, s průměrným pH 3,78 a jedná se tedy o extrémně kyselou půdu. Nejvyšší pH bylo naměřeno v bodě 2 v horizontu A s hodnotou 5,7. Vyšší hodnoty byly také naměřeny v bodě 4, kde průměrné pH dosahovalo hodnoty 5,3.

Průměrné pH na této lokalitě bylo 4,6, což odpovídá silně kyselé půdě. Variabilitu hodnot půdního pH dle jednotlivých lokalit a půdních horizontů uvádí Obrázek 9.



Obrázek 9 Variabilita hodnot půdního pH v na Jedové hoře

Na lokalitě v Horních Lubech se půdní výměnná reakce pohybovala v rozmezí od 3,2 do 5,1. Průměrná hodnota pH této lokalitě je 4,3, jedná se o extrémně kyselou půdu. Nejnižší hodnoty pH byly naměřeny v bodě 2, kde průměr činil 3,5. Nejvyšší hodnoty byly zjištěny v bodě 5, kde průměrné pH dosahovalo 5,0. Variabilitu hodnot půdního pH dle jednotlivých lokalit a půdních horizontů uvádí Obrázek 10.



Obrázek 10 Variabilita hodnot půdního pH v Horních Lubech

5.2. Pseudocelkové obsahy prvků

Pro vyhodnocení celkových obsahů prvků v půdách extrahované lučavkou královskou byly zjištěné hodnoty porovnávány s preventivními hodnotami stanovených ve vyhlášce č. 153/2016 Sb. pro běžné půdy. Obsahy prvků, které překročily tyto preventivní hodnoty jsou vyznačeny červeně.

V lokalitě Libčice byly zjištěny nejvyšší hodnoty u As a Hg. Nejvyšší obsahy zmíněných prvků byly nalezeny v odběrovém bodě 1 (As 122 mg/kg, Hg 15,5 mg/kg). Preventivní hodnoty byly v bodě 1 převýšeny v případě As 6krát a u Hg 52krát. Preventivní hodnoty byly v případě Hg překročeny ve všech odběrových bodech, u As byla překročena ve všech bodech kromě bodu 2. Vysoké obsahy Cd, Cu, Pb a Zn v bodě 3 rovněž překročily preventivní hodnoty. Průměrné obsahy Be, Cd, Co, Cr, Ni a V byly podlimitní. Pseudocelkové obsahy všech sledovaných prvků v půdách uvádí Tabulka 5.

Tabulka 5 Pseudocelkové obsahy sledovaných prvků v půdách v lokalitě Libčice

Odběrový bod	As mg/kg	Be mg/kg	Cd mg/kg	Co mg/kg	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Hg* mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	V mg/kg	Zn mg/kg
1	122	0,650	0,540	12,4	17,9	49,3	15,5	10,2	36,3	59,4	95,5
2	17,9	0,430	0,196	11,6	16,9	19,4	0,663	7,91	16,3	60,0	77,0
3	76,2	1,18	0,511	24,5	73,8	121	5,69	43,6	162	84,6	185
4	71,5	0,624	0,440	11,2	20,3	42,3	4,45	10,3	19,2	69,8	89,8
5	43,9	0,490	0,256	9,50	19,1	29,9	4,27	9,35	11,8	56,4	63,4
6	39,2	0,568	0,358	10,5	22,5	33,1	6,01	11,1	12,7	64,1	77,2
7	35,9	0,643	0,418	11,8	28,0	30,6	2,45	14,2	14,4	68,5	94,0
Min	17,9	0,4	0,2	9,5	16,9	19,4	0,7	7,9	11,8	56,4	63,4
Max	122	1,2	0,5	24,5	73,8	121	15,5	43,6	162	85	185
Průměr	58,1	0,7	0,4	13,1	28,4	46,5	5,6	15,2	38,9	66,1	97,4
Směr. odch.	34,9	0,2	0,1	5,1	20,4	34,2	4,8	12,7	54,7	9,5	40,2

*celkový obsah

Ve vzorcích z Jedové hory byly zjištěny velmi vysoké obsahy As, Hg, Pb a Zn. Nejvyšší zjištěné obsahy byly následující: As 53,1 mg/kg a Zn 315 mg/kg (bod 7), Hg 136 mg/kg (bod 7), Pb 133 mg/kg (bod 3). Obsah As překročil preventivní hodnotu ve všech odběrových bodech. V případě Hg byl obsah překročen ve všech bodech kromě bodu 5. Obsahy Zn, Cd, Co a Ni byly rovněž v několika bodech nadlimitní. Hodnoty Be, Pb a V byly nadlimitní pouze ve dvou bodech. Pseudocelkové obsahy všech sledovaných prvků v půdách uvádí Tabulka 6.

Tabulka 6 Pseudocelkové obsahy sledovaných prvků v půdách v lokalitě Jedová Hora

Odběrový bod	As mg/kg	Be mg/kg	Cd mg/kg	Co mg/kg	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Hg* mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	V mg/kg	Zn mg/kg
1	37,1	2,28	0,584	36,1	107	47,0	4,78	91,7	49,8	132	163
2	53,1	1,98	1,42	59,7	65,3	39,4	8,23	83	114	106	247
3	39,2	1,73	0,878	39,8	59,3	37,0	8,75	53,3	133	107	212
4	38,0	1,64	1,76	18,9	62,3	30,1	8,90	30,2	41,4	120	123
5	33,0	1,22	0,225	5,12	53,9	12,1	0,221	11,5	38,9	81,1	78,7
6	25,9	1,04	0,313	14,2	39,3	36,9	19,7	20,1	40,3	73,0	106
7	30,3	2,11	1,61	40,5	72,4	45,2	136	68,4	73,2	150	315
Min	25,9	1,0	0,2	5,1	39,3	12,1	0,2	11,5	38,9	73,0	78,7
Max	53,1	2,3	1,8	59,7	107	47,0	136	91,7	133	150	315
Průměr	36,7	1,7	1,0	30,6	65,7	35,4		51,2	70,2	110	178
Směr. odch.	8,6	0,5	0,6	18,8	21,1	11,7	48,3	31,4	38,9	27,0	84,8

*celkový obsah

Na lokalitě v Horních Lubech byly zjištěny nejvyšší obsahy Hg a Zn. Nejvyšší obsah Hg byl 117 mg/kg (bod 7), v případě Zn 617 mg/kg (bod 5); Hg tak převyšuje preventivní hodnotu 390krát a Zn 5krát. Obsahy Hg byly nadlimitní ve všech odběrových bodech s průměrnou hodnotou 40,9 mg/kg. U Zn byla překročena preventivní hodnota ve čtyřech případech, u Pb ve třech. Oproti předchozím lokalitám byl obsah As nadlimitní pouze v bodě 7. Všechny bsahy Cd, Co, Cr, Ni a V byly podlimitní. Pseudocelkové obsahy všech sledovaných prvků v půdách uvádí Tabulka 7.

Tabulka 7 Pseudocelkové obsahy sledovaných prvků v půdách v lokalitě Horní Luby

Odběrový bod	As mg/kg	Be mg/kg	Cd mg/kg	Co mg/kg	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Hg* mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	V mg/kg	Zn mg/kg
1	16,2	1,86	0,320	13,5	41,7	40,2	34,2	27,7	64,1	62,0	196
2	17,5	1,63	0,092	12,6	45,0	20,4	56,1	25,2	54,2	65,5	87,4
3	13,7	1,39	0,156	18,9	32,1	35,0	9,9	29,8	38,6	40,4	155
4	17,4	2,01	0,124	9,28	32,5	20,8	50,5	20,4	103	45,2	84,0
5	16,8	1,77	0,294	12,3	46,5	18,1	15,4	25,1	55,0	65,5	617
6	14,1	1,57	0,118	8,38	44,0	12,8	3,3	21,6	49,8	61,9	78,5
7	27,0	3,43	0,140	14,1	47,6	38,7	117	29,1	67,3	64,2	132
Min	13,7	1,4	0,1	8,4	32,1	12,8	3,3	20,4	38,6	40,4	78,5
Max	27,0	3,4	0,3	18,9	47,6	40,2	117	29,8	103	65,5	617
Průměr	17,5	2,0	0,2	12,7	41,3	26,6	40,9	25,6	61,7	57,8	193,0
Směr. odch.	4,4	0,7	0,1	3,5	6,5	11,1	39,2	3,6	20,4	10,5	192,0

*celkový obsah

5.2.1. Faktor kontaminace (CF)

Pro jednotlivé lokality byl vypočten vztah průměrného zastoupení prvků v půdních vzorcích a preventivních hodnot stanovených ve vyhlášce č. 153/2016 Sb. pro běžné půdy.

Ve všech třech lokalitách představovala Hg velmi vysoký stupeň kontaminace. Nejvyšších hodnot dosahovala Hg v Horních Lubech, kde preventivní limit překročila až 390krát (bod 7). Další v pořadí je lokalita Jedová hora, kde byl limit překročen maximálně 451krát (bod 7), v ostatních bodech však byly hodnoty většinou nižší než v Horních Lubech. V Libčicích byly obsahy Hg byly o něco nižší, ale nejvyšší hodnota překročila preventivní limit 52krát (bod 1).

As představoval závažnou kontaminaci jen v Libčicích a na Jedové hoře. V Libčicích překročil As až 6krát (bod 1) a jedná se tak o velmi vysoký stupeň kontaminace. V bodě 3 a 4 byly zjištěny o něco nižší hodnoty, které představují závažný stupeň kontaminace. V ostatních bodech (kromě 2) se jednalo o střední stupeň kontaminace As. Na Jedové hoře představovala kontaminace As střední stupeň kontaminace ve všech odběrových bodech.

Hodnoty Cd byly vysoké především na Jedové hoře, kde nejvyšší hodnota přesahovala preventivní limit až 3,5krát (bod 4). V Libčicích byly obsahy Cd nižší a v Horních Lubech nejnižší.

Dalším prvkem, který poměrně často překračoval preventivní hodnoty byl Zn. V Horních Lubech je přesáhl až 5krát (bod 5), na Jedové Hoře až 2,6krát (bod 7). V Libčicích nebyly obsahy Zn tak vysoké.

Obsahy Co, Ni a V přesahovaly preventivní hodnoty jen v několika bodech na Jedové hoře, kde se jednalo o střední stupeň kontaminace.

Všechny hodnoty faktoru kontaminace pro jednotlivé prvky a odběrové body uvádí Tabulka 8.

Tabulka 8 Hodnoty faktoru kontaminace CF pro jednotlivé prvky a odběrové body

Odběrový bod	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	V	Zn
Libčice											
1	6,1	0,3	1,1	0,4	0,2	0,8	51,8	0,2	0,6	0,5	0,8
2	0,9	0,2	0,4	0,4	0,2	0,3	2,2	0,2	0,3	0,5	0,6
3	3,8	0,6	1,0	0,8	0,8	2,0	19,0	0,9	2,7	0,7	1,5
4	3,6	0,3	0,9	0,4	0,2	0,7	14,8	0,2	0,3	0,5	0,7
5	2,2	0,2	0,5	0,3	0,2	0,5	14,2	0,2	0,2	0,4	0,5
6	2,0	0,3	0,7	0,4	0,3	0,6	20,0	0,2	0,2	0,5	0,6
7	1,8	0,3	0,8	0,4	0,3	0,5	8,2	0,3	0,2	0,5	0,8
Jedová Hora											
1	1,9	1,1	1,2	1,2	1,2	0,8	15,9	1,8	0,8	1,0	1,4
2	2,7	1,0	2,8	2,0	0,7	0,7	27,4	1,7	1,9	0,8	2,1
3	2,0	0,9	1,8	1,3	0,7	0,6	29,2	1,1	2,2	0,8	1,8
4	1,9	0,8	3,5	0,6	0,7	0,5	29,7	0,6	0,7	0,9	1,0
5	1,7	0,6	0,4	0,2	0,6	0,2	0,7	0,2	0,6	0,6	0,7
6	1,3	0,5	0,6	0,5	0,4	0,6	65,5	0,4	0,7	0,6	0,9
7	1,5	1,1	3,2	1,4	0,8	0,8	450,6	1,4	1,2	1,2	2,6
Horní Luby											
1	0,8	0,9	0,6	0,5	0,5	0,7	113,9	0,6	1,1	0,5	1,6
2	0,9	0,8	0,2	0,4	0,5	0,3	187,0	0,5	0,9	0,5	0,7
3	0,7	0,7	0,3	0,6	0,4	0,6	33,0	0,6	0,6	0,3	1,3
4	0,9	1,0	0,2	0,3	0,4	0,3	168,3	0,4	1,7	0,3	0,7
5	0,8	0,9	0,6	0,4	0,5	0,3	51,2	0,5	0,9	0,5	5,1
6	0,7	0,8	0,2	0,3	0,5	0,2	11,1	0,4	0,8	0,5	0,7
7	1,3	1,7	0,3	0,5	0,5	0,6	390,4	0,6	1,1	0,5	1,1

5.3. Výluh v kyselině octové

Na lokalitě Libčice byly nejvyšší extrahovatelné obsahy u prvků Zn a As. V horizontu FH byl průměrný obsah extrahovatelného Zn 11,7 mg/kg, v horizontu A se průměr snížil zhruba na polovinu. Obsah extrahovatelného As činil v horizontu FH v průměru 2,7 mg/kg a v horizontu A se průměr snížil také zhruba o polovinu. Průměrný obsah extrahovatelného Co byl v horizontu FH 0,683 mg/kg, zatímco v horizontu A se průměr zvýšil na 1,67 mg/kg. Průměrný obsah Cu se také zvýšil z 0,417 mg/kg v horizontu FH na 1,07 mg/kg v horizontu A. Obsah Ni se v horizontu A se oproti nadložnímu horizontu zvýšil zhruba 2,5krát. Průměrné obsahy Cd byly v obou horizontech podobné. Obsahy extrahovatelného Be, Cr a Pb byly pod mezí detekce stanovení. V Tabulce 9 jsou vyhodnoceny extrahovatelné obsahy všech zjišťovaných prvků.

Tabulka 9 Obsahy prvků extrahovatelné 0,11 mol/L roztokem kyseliny octové dle jednotlivých horizontů – lokalita Libčice

	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Horizont FH										
Min	0,64	a	0,061	0,382	a	0,193	0,178	a	0,145	8,60
Max	5,88	a	0,118	3,05	a	2,688	2,235	a	0,222	23,9
Průměr	2,70	a	0,081	0,683	a	0,417	0,268	a	0,185	11,7
Směrod. odchylka	1,92	a	0,012	0,206	a	0,241	0,096	a	0,029	2,75
Horizont A										
Min	0,709	a	0,065	0,699	a	0,296	0,240	a	0,131	1,61
Max	5,88	a	0,118	3,05	a	2,69	2,24	a	0,222	23,9
Průměr	1,50	a	0,082	1,67	a	1,07	0,709	a	0,174	6,92
Směrod. odchylka	0,658	a	0,020	0,713	a	0,790	0,690	a	0,036	7,70

a) Data pod mezí detekce stanovení použité analytické techniky

Nejvíce extrahovaným prvkem byl v půdních vzorcích z Jedové hory Zn s průměrným obsahem v FH horizontu 11,8 mg/kg. V horizontu A byl obsah Zn stále vysoký s průměrnou hodnotou 9,48 mg/kg a v horizontu B se průměr snížil na 3,42 mg/kg. Druhý nejvyšší obsah extrahovatelného prvku byl u Ni, s průměrnou hodnotou 1,07 mg/kg v horizontu FH a 1,45 v horizontu A. V horizontu B byl obsah Ni dvojnásobně vyšší než v horizontu FH, s hodnotou 2,08 mg/kg. Průměrný obsah extrahovatelného Pb byl v horizontu FH 0,927 mg/kg, v horizontu A se lehce zvýšil, ale v horizontu B byl již pod mezí detekce stanovení. Obsahy Be, Co a Cu se se zvyšující hloubkou lehce zvyšovaly, zatímco obsah Cr byl ve všech horizontech podobný. Obsah As byl ve všech horizontech pod mezí detekce stanovení. V Tabulce 10 jsou vyhodnoceny extrahovatelné obsahy všech zjišťovaných prvků.

Tabulka 10 Obsahy prvků extrahovatelné 0,11 mol/L roztokem kyseliny octové dle jednotlivých horizontů – lokalita Jedová Hora

	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Horizont FH										
Min	a	0,014	0,051	0,205	0,130	0,111	0,238	0,548	0,124	4,00
Max	a	0,031	0,275	1,42	0,210	0,262	2,26	1,81	0,288	16,5
Průměr	a	0,024	0,164	0,742	0,162	0,194	1,07	0,927	0,192	11,8
Směrod. odchylka	a	0,008	0,095	0,422	0,042	0,055	0,747	0,460	0,062	3,97
Horizont A										
Min	a	0,023	0,040	0,182	0,154	0,145	0,187	0,466	0,147	2,80
Max	a	0,075	0,357	1,88	0,169	0,329	2,64	2,49	0,250	15,4
Průměr	a	0,044	0,172	0,893	0,162	0,206	1,45	1,08	0,183	9,48
Směrod. odchylka	a	0,021	0,124	0,581	0,008	0,068	0,982	0,949	0,033	4,28
Horizont B										
Min	a	0,014	0,042	0,556	0,144	0,113	0,322	a	0,128	0,967
Max	a	0,176	0,330	3,88	0,183	0,551	4,35	a	0,231	9,03
Průměr	a	0,096	0,133	1,383	0,162	0,343	2,08	a	0,173	3,42
Směrod. odchylka	a	0,052	0,110	1,264	0,018	0,156	1,26	a	0,048	2,88

a) Data pod mezí detekce stanovení použité analytické techniky

Na lokalitě Horní Luby byl nejvíce extrahovatelným prvkem opět Zn, s nejvyšší průměrnou hodnotou v horizontu A 23,1 mg/kg. Dalším v pořadí byl Cu s průměrným obsahem v F horizontu 1,7 mg/kg. Jeho průměrný obsah se v horizontech H a A postupně snižoval, ale v horizontu B se opět zvýšil na průměrnou hodnotu 2,0 mg/kg. Obsah Pb byl ve všech horizontech podobný, obsah Cr byl detekovatelný jen v horizontech H a A. Obsah Ni, V a Be se s hloubkou lehce snižoval. Obsah As byl, stejně jako na přechodí lokalitě, pod mezí detekce stanovení. V Tabulce 11 jsou vyhodnoceny extrahovatelné obsahy všech zjišťovaných prvků.

Tabulka 11 Obsahy prvků extrahovatelné 0,11 mol/L roztokem kyseliny octové dle jednotlivých horizontů – lokalita Horní Luby

	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Horizont F										
Min	a	0,037	0,041	0,172	a	0,244	0,616	0,460	a	2,77
Max	a	0,444	0,059	1,08	a	3,16	0,859	1,33	0,177	6,87
Průměr	a	0,137	0,050	0,628	a	1,70	0,738	0,896	0,088	4,82
Směrod. odchylka	a	0,174	0,013	0,645	a	2,06	0,172	0,617	0,125	2,90
Horizont H										
Min	a	0,041	0,000	0,336	a	0,286	0,698	a	a	4,57
Max	a	0,131	0,099	1,16	0,131	0,779	1,99	1,41	0,214	21,6
Průměr	a	0,084	0,052	0,623	0,033	0,483	1,15	0,660	0,118	9,84
Směrod. odchylka	a	0,037	0,040	0,368	0,066	0,210	0,583	0,595	0,089	7,98
Horizont A										
Min	a	0,012	0,015	0,138	a	0,293	0,611	a	a	4,26
Max	a	0,281	0,100	0,673	0,119	1,09	1,26	1,89	0,161	77,2
Průměr	a	0,112	0,059	0,347	0,032	0,586	0,998	0,660	0,088	23,1
Směrod. odchylka	a	0,082	0,036	0,187	0,055	0,313	0,226	0,677	0,063	28,3
Horizont B										
Min	a	0,050	0,004	0,463	a	0,843	0,641	a	a	3,00
Max	a	0,083	0,008	1,315	a	3,16	0,941	1,50	0,056	6,44
Průměr	a	0,066	0,006	0,889	a	2,00	0,791	0,751	0,028	4,72
Směrod. odchylka	a	0,023	0,003	0,602	a	1,64	0,212	1,06	0,040	2,43

a) Data pod mezí detekce stanovení použité analytické techniky

5.3.1. Risk Assessment Code

K odhadu mobility prvku v půdě a jejich následné schopnosti vstoupit do potravního řetězce byl vypočten Risk Assessment Code (RAC) viz Tabulka 12.

V Libčicích byly nejvyšší hodnoty vypočteny pro Cd, kde jeho průměrná hodnota RAC představovala 20,2 %. Druhý v pořadí byl Co, s průměrnou hodnotou 13 %. V obou případech jde o střední riziko. As, Be, Cu, Ni a Zn představují pouze nízké riziko. V zde nepředstavuje riziko žádné. Hodnoty Pb a Cr byly pod mezí detekce stanovení.

Na Jedové hoře byly nejvyšší hodnoty vypočteny opět pro Cd, s průměrnou hodnotou 19,6 % a maximální hodnotou 29,4 %. Hodnoty Co jsou v tomto případě nižší a představují pouze nízké riziko. Stejně tak jsou nízkým rizikem Be, Ni, Pb a Zn. Hodnoty Cr, Cu a V jsou nízké a nepředstavují tak žádné riziko. Oproti předchozí lokalitě byl As pod mezí detekce stanovení.

V Horních Lubech byla hodnota Cd nejvyšší, s průměrem 34,5 %, maximální hodnota dosahovala 71,7 %. Z hlediska průměrné hodnoty se jedná o vysoké riziko. Druhým v pořadí je Zn s průměrnou hodnotou 11,3 % a maximální hodnotou 35,3 % a jedná se také o vysoké riziko. Hodnoty Cu oproti Jedové hoře lehce vzrostly, ale představují pouze nízké riziko. Hodnoty Be, Co, Cu, Ni a Pb byly nízké, podobně jako na předchozích lokalitách. I zde byl As pod mezí detekce stanovení. Hodnota V byla stejně jako u dalších lokalit velmi nízká.

Tabulka 12 Hodnoty “Risk assessment code” (RAC) dle jednotlivých lokalit

	As %	Be %	Cd %	Co %	Cr %	Cu %	Ni %	Pb %	V %	Zn %
Libčice										
Min	1,6	3,4	14,1	6,0	a	1,4	3,0	a	0,2	2,1
Max	2,7	7,9	26,2	18,5	a	4,0	6,7	a	0,4	12,9
Průměr	2,0	5,7	20,2	13,0	a	2,4	4,4	a	0,3	6,1
Směrod. odchylka	0,5	1,8	5,2	4,0	a	1,0	1,3	a	0,1	3,6
Jedová Hora										
Min	a	1,1	4,4	0,9	0,2	0,3	1,6	0,8	0,1	2,3
Max	a	3,3	29,4	5,2	0,4	0,9	4,9	2,0	0,3	11,0
Průměr	a	2,3	19,6	2,8	0,3	0,5	2,7	1,4	0,3	5,9
Směrod. odchylka	a	1,0	7,8	1,8	0,1	0,2	1,2	0,6	0,1	2,9
Horní Luby										
Min	a	0,8	9,4	1,1	a	1,0	2,4	0,7	0,2	2,7
Max	a	14,0	71,7	5,0	a	4,0	4,9	2,4	0,2	35,5
Průměr	a	6,0	34,5	2,9	a	2,4	3,9	1,3	0,2	11,3
Směrod. odchylka	a	4,2	18,9	1,6	a	1,1	0,8	0,7	0,0	11,1

a) Data pod mezí detekce stanovení použité analytické techniky

Tabulka 13 uvádí hodnoty korelačních koeficientů pro vzájemný vztah hodnot RAC a půdního pH.

Na lokalitě v Libčicích byla zjištěna silná nepřímá lineární závislost u Cd, Cu, Ni, V a Zn, s klesajícím pH se tedy mobilní obsah prvků zvyšoval. Střední lineární závislost vykazovalo pouze Be, s rostoucím pH se jeho mobilní obsah zvyšoval.

Ve vzorcích z Jedové hory byla zjištěna silná nepřímá lineární závislost u Be, Cd, Ni, Pb a V. Cu a Zn vykazovaly střední nepřímou lineární závislost.

V Horních Lubech byla vypočtena silná nepřímá lineární závislost pouze u Cd a V. V případě Ni byla zjištěna silná přímá lineární závislost. Pb a Zn zde vykazovaly střední nepřímou lineární závislost.

Tabulka 13 Hodnoty korelačních koeficientů pro vzájemný vztah hodnot RAC a půdního pH

	Libčice	Jedová Hora	Horní Luby
As	0,256	-	-
Be	0,597	-0,736	0,185
Cd	-0,978	-0,756	-0,690
Co	-0,248	-0,182	-0,100
Cr	-	-	-
Cu	-0,804	-0,487	-0,190
Ni	-0,990	-1,000	0,888
Pb	-	-0,853	-0,507
V	-0,806	-0,865	-0,730
Zn	-0,979	-0,479	-0,467

6 Diskuze

Mnoho studií poukazuje na zvýšené obsahy prvků v půdě v oblastech ovlivněných těžbou a zpracováním rtuti (Bailey et al. 2002; Higuera et al. 2003; Loreda et al. 2005; Gosar et al. 2006). Těžební oblasti byly v minulosti po ukončení své aktivity zanechány bez jakýchkoliv preventivních opatření, které by zamezily šíření kontaminace rtutí do životního prostředí (Hojdová et al. 2008). Rtuť se tak může z těchto míst rozptýlovat do sedimentů a povrchových vod, kde může být pomocí bakterií přeměněna na metylrtuť a začleněna do potravního řetězce (Bueno et al., 2007). Garcia-Ordiales et al. (2018) prokázali, že v povrchových sedimentech v těžební oblasti byl hlavní sloučeninou HgS, v menším zastoupení pak také Hg²⁺ a metylrtuť. Rtuť může být také přeměněna na Hg⁰ a volatilizovat do ovzduší, následně tak může být transportována na velké vzdálenosti (Pacyna 2020).

Spolu se rtutí byly na lokalitách ovlivněných těžbou a zpracováním rtuti zjištěny zvýšené obsahy i dalších rizikových prvků (Bueno et al. 2007; Velebil & Losos 2008; Umlaufová et al. 2018). Vysoké obsahy rizikových prvků v půdách, mohou mít negativní účinky nejen na biologické a fyzikálně-chemické procesy v půdách, ale i na zdraví člověka, a to následkem jejich uvolnění do potravního řetězce (Tlustoš et al. 2006). Důlní hlušina se často vyznačuje nízkým pH, což může zvýšit mobilitu rizikových prvků (Lortzie et al. 2015). Se zvyšující se kyselostí půdy naopak roste silná afinita rtuti k organické hmotě (Lodenius 1989).

V této diplomové práci byly analyzovány vzorky půd, které byly odebrány ze třech různých lokalit ovlivněných těžbou. První lokalitou byly Libčice u Nového Knína, kde v minulosti probíhala těžba zlata a rtuť zde byla používána během procesu amalgamace (Váňa et al. 2001). Zvýšené obsahy rtuti na lokalitě jsou tak pouze antropogenního původu. Druhou lokalitou byla Jedová hora u Hořovic, kde byl získáván cinabarit jako vedlejší produkt těžby železné rudy (Hojdová et al. 2008). Třetí lokalita, Horní Luby u Chebu, je z hlediska dolování cinabaritu v České republice historicky nejvýznamější. Celková produkce rtuti v Horních Lubech byla odhadnuta na 200 tun (Velebil 2009).

Pseudocelkové obsahy prvků se v této práci porovnávaly s preventivními hodnotami obsahů rizikových prvků v zemědělské půdě, které jsou stanovené vyhláškou č. 153/2016 Sb. o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy. Stanovené preventivní hodnoty pro běžné půdy jsou pro As 20 mg/kg, Be 2 mg/kg, Cd 0,5 mg/kg, Co 30 mg/kg, Cr 90 mg/kg, Cu 60 mg/kg, Hg 0,3 mg/kg (celkový obsah), Ni 50 mg/kg, Pb 60 mg/kg, V 130 mg/kg a Zn 120 mg/kg.

6.1. Libčice

V půdních vzorcích z Libčic byly zjištěny vysoké koncentrace As a Hg, které přesáhly preventivní hodnoty, s průměrnými obsahy As 58,1 mg/kg a Hg 5,6 mg/kg. Vysoké obsahy obou prvků v půdách v okolí míst, kde probíhala amalgamace, zjistil také Lacerda a Salomons (1998). Také Loreda et al. (2009) zaznamenali, že okolí dolů, kde se těží nebo v minulosti těžilo zlato, je charakteristické přítomností zvýšených obsahů Hg a As. Yun et al. (2016) pak zjistili, že s těžbou zlata souvisí také Cd a Pb. Vyšší obsahy As jsou pravděpodobně důsledkem výskytu minerálů, které doprovázejí zlatonosné žíly a horniny, například arsenopyritu (Straaten 2000). Umlaufová et al. (2018) na této lokalitě zjistili navíc ještě vysoké koncentrace Cd, Cu, Pb a Zn.

V této analýze obsahy Cd přesáhly preventivní hodnotu jen ve dvou odběrových bodech, Pb a Zn v jednom bodě a obsah Cu byl podlimitní. Potenciální riziko zvýšených obsahů prvků pro okolní prostředí bylo odhadnuto pomocí hodnot RAC. Přestože obsahy As byly vysoké, jeho mobilita představovala nízké riziko. Na rozdíl od většiny ostatních rizikových prvků, mobilita As se zvyšující se hodnotou pH půdy roste (Tlustoš et al. 2006). Stejně tak představovaly nízké riziko i obsahy Be, Cu, Ni a Zn. Obsah Cd byl ve dvou odběrových bodech nadlimitní a z důvodu své vysoké mobility představuje střední riziko. Přístupný obsah Cd se pod hodnotou pH 6,5 zvyšuje a je nejmobilnější při pH 4,4 – 5,5 (Tlustoš et al. 2006). Průměrná hodnota půdní výměnné reakce v Libčicích byla 6,3, což odpovídá slabě kyselým půdám. To může vysvětlovat tuto zvýšenou hodnotu RAC pro Cd. Střední riziko představovala také hodnota RAC pro Co. Obsah Pb zde byl nejvyšší ze všech lokalit, s průměrným obsahem 70,2 mg/kg, avšak extrahovatelné obsahy Pb byly pod detekčním limitem. Pb je v půdě velmi málo mobilní a kontaminace tímto prvkem má tak většinou trvalý charakter (Tlustoš et al. 2006).

6.2. Jedová hora

V případě Jedové hory se jedná o nejvíce kontaminovanou lokalitu. Byly opět zjištěny nejvyšší obsahy u As a Hg. Průměrný obsah As byl zde 36,7 mg/kg a Hg 26,5 mg/kg. Faktor kontaminace pro Hg byl ve vzorcích z této lokality nejvyšší. Primárně se zde těžila železná ruda, proto není překvapivé, že byly zjištěny vysoké obsahy Co a Ni, které spolu navzájem korelovaly (viz Příloha 1). Hodnoty Co a Ni pozitivně korelovaly také s obsahy As, což může souviset s tím, že Co, Ni a As se v přírodě často vyskytují společně (Yildiz 2017). Obsahy Cd byly v pěti odběrových bodech nadlimitní s průměrnou hodnotou 1 mg/kg, nekorelovaly však s žádnými ostatními rizikovými prvky. Nadlimitním byl také v pěti bodech obsah Zn, který pozitivně koreloval s většinou ostatních rizikových prvků. Mobilita Zn se při pH půdy > 4,5 snižuje (Balík et al. 1998). Ve většině půd je Zn akumulován v povrchovém horizontu, protože je snadno adsorbován minerální a organickou složkou půdy (Tlustoš et al. 2006). V odběrovém bodě 3 bylo průměrné pH 3,8, proto maximální hodnota RAC pro Zn poukazuje na střední riziko schopnosti bio-akumulace. Hodnota RAC byla u As pod detekčním limitem analytické metody. Lze tedy konstatovat, že přes svůj vysoký obsah v půdě má As pouze omezenou bio-dostupnost. Podobně i u Ni, Co, Zn a Pb, které byly v několika odběrových bodech nadlimitní, mají nízkou mobilitu a představují tak i nízkou hrozbu.

6.3. Horní Luby

Lokalita Horní Luby, měla po Jedové hoře druhý nejvyšší faktor kontaminace Hg. Průměrný obsah Hg činil 40,9 mg/kg a přesáhl preventivní hodnoty ve všech odběrových bodech. Spolu s Hg byly zjištěny i nadlimitní obsahy Zn a Pb. Maximální obsah Zn zde byl až 617 mg/kg. V případě Zn byla nejvyšší hodnota RAC 35,3, indikující vysoké riziko mobility a následně schopnosti vstoupit do potravního řetězce. To souvisí s velice nízkou hodnotou pH v odběrovém bodě 2. Obsahy As a Cd byly oproti předchozím lokalitám podlimitní. V případě As byla hodnota RAC pod mezí detekce stanovení. Přesto, že obsahy Cd byly podlimitní, bylo zjištěno, že jeho mobilita je velmi vysoká, což opět souvisí nízkým pH lokality, kdy se jedná o extrémně kyselou půdu. Be převýšilo preventivní hodnoty ve dvou odběrových bodech. Má to

pravděpodobně souvislost s As a Hg, jelikož obsahy Hg zde velmi silně korelovaly s Be a As. Zbylé zkoumané rizikové prvky nepřesáhly preventivní hodnoty.

7 Závěr

- V Libčicích, Horních Lubech a na Jedové hoře byly odebrány reprezentativní vzorky půdy a laboratorní analýzou byl stanoven celkový obsah Hg, pseudocelkový a potenciálně mobilizovatelný obsah rizikových prvků a výměnná půdní reakce.
- V Libčicích laboratorní analýza zjistila překročení preventivních hodnot hlavně u Hg a As. V Horních Lubech byla většina prvků nadlimitních, nejčastěji však As, Hg, Cd, Zn a Co. Na Jedové hoře byly opět překročeny limity u Hg a v několika případech u Zn a Pb.
- Na základě analýzy potenciálně mobilizovatelných obsahů rizikových prvků a půdní výměnné reakce bylo zjištěno, že přes vysoký obsah As byla jeho mobilita velice nízká a nepředstavuje tak riziko. V případě Cd je však situace odlišná. Přestože obsahy Cd nejvíce převyšovaly preventivní limity na Jedové hoře, jeho mobilita byla na všech třech lokalitách vysoká. Podíl na tom má nízké pH na těchto lokalitách. Obdobně Zn a Co byly nejmobilnější v odběrových bodech s nižším pH. Přes vysoký obsah Pb v některých odběrových bodech, bylo riziko bio-akumulace nízké, protože je obecně velmi málo mobilní.
- Největší environmentální riziko u všech třech lokalit představuje Hg a Cd. S kyselou výměnnou půdní reakcí typickou pro těžební oblasti je mobilita některých rizikových prvků, včetně Cd, vysoká. Hg se může z těchto lokalit rozptylovat do sedimentů a povrchových vod, kde může být pomocí bakterií přeměněna na metylrtuť a začleněna do potravního řetězce. Hg může být také přeměněna na plynou rtuť a volatilizovat tak do atmosféry, kde může být transportována na velké vzdálenosti.
- Lze shrnout, že problematika Hg a Cd v těžebních oblastech vyžaduje více pozornosti, je třeba blíže porozumět jejich vniku do okolních složek životního prostředí a zabránit tak akumulaci v rámci potravních řetězců. V případě Cd je pak vhodné zaměřit další výzkum na původ tohoto prvku v půdách, tedy na podrobnější mineralogii a geochemii daných lokalit. Z daných lokalit to má význam zejména na lokalitě Jedová hora, kde byly obsahy Cd nejvyšší, ale tyto hodnoty nekorelovaly s obsahy žádného z dalších sledovaných rizikových prvků, což může naznačovat určitá specifika vazeb tohoto prvku v podloží i v půdě.

8 Literatura

8.1. Tištěné zdroje

- Alloway BJ. 2013. Heavy Metals in Soils. 3. vydání. Glasgow and Dordrecht: Springer.
- Asati A, Pichhode M, Nikhil K. 2016. Effect of Heavy Metals on Plants: An Overview. *International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management* **5**: 56–66.
- Assad M, Parelle J, Cazaux D, Gimbert F, Chalot M, Tatin-Froux F. 2016. Mercury uptake into poplar leaves. *Chemosphere* **146**:1–7.
- ATSDR. 2017. Substance priority list agency for toxic substances and disease registry.
- Bailey EA, Gray JE, Theodorakos PM. 2002. Mercury in vegetation and soils at abandoned mercury mines in southwestern Alaska, USA. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* **2**:275–285.
- Ball LK, Ball R, Pratt RD. 2001. An assessment of thimerosal use in childhood vaccines. *Pediatrics* **107**: 1147–1154.
- Barkay T, Wagner-Döbler I. 2005. Microbial transformations of mercury: potentials, challenges, and achievements in controlling mercury toxicity in the environment. *Advanced Applied Microbiology* **57**:1–52.
- Beckers F, Rinklebe J. 2017. Cycling of mercury in the environment: Sources, fate, and human health implications: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **47**: 693–794.
- Boszke L, Kowalski A, Astel A, Baranski A, Gworek B, Siepak J. 2008. Mercury mobility and bioavailability in soil from contaminated area. *Environmental Geology* **55**: 1075–1087.
- Bradley M, Barst B, Basu N. 2017. A review of mercury bioavailability in humans and fish. *International Journal of Environmental Research and Public Health* **14**: 169.
- Bueno PC, Bellido E, Rubí JAM, Ballesta RJ. 2009. Concentration and spatial variability of mercury and other heavy metals in surface soil samples of periurban waste mine tailing along a transect in the Almadén mining district (Spain). *Environmental Geology* **56**: 815–824.
- Cargnelutti D, et al. 2006. Mercury toxicity induces oxidative stress in growing cucumber seedlings. *Chemosphere* **65**:999–1006.

- Cho UH, Park JO. 2000. Mercury-induced oxidative stress in tomato seedlings. *Plant Science* **156**:1–9.
- Clayden MG, Kidd KA, Wyn B, Kirk JL, Muir DC, O’Driscoll NJ. 2013. Mercury biomagnification through food webs is affected by physical and chemical characteristics of lakes. *Environmental Science and Technology* **47**: 12047–12053.
- Cooke CA, Balcom PH, Bieste, H, Wolfe AP. 2009. Over three millennia of mercury pollution in the Peruvian Andes. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **106**: 8830–8834.
- Cooke CA, Martínez-Cortizas A, Bindler R, Gustin MS. 2020. Environmental archives of atmospheric Hg deposition, a review. *The Science of the Total Environment* **709**:134800.
- Dago A, et al. 2014. Evaluation of mercury stress in plants from the Almadén mining district by analysis of phytochelatins and their Hg complexes. *Environmental Science and Technology* **8**:6256–6263.
- Davidson PW, Myers GJ, Weiss B. 2004. Mercury exposure and child development outcomes. *Pediatrics* **113**: 1023–1029.
- Donatello S, Fernández-Jiménez A, Palomo A. 2012. An assessment of Mercury immobilisation in alkali activated fly ash (AAFA) cements. *Journal of Hazardous Materials* **213**: 207–215.
- Driscoll CT, Mason RP, Chan HM, Jacob DJ, Pirrone N. 2013. Mercury as a global pollutant: Sources, pathways, and effects. *Environmental Science and Technology* **47**:4967–4983.
- Ericksen JA, Gustin MS, Schorran DE, Johnson DW, Lindberg SE, Coleman JS. 2003. Accumulation of atmospheric mercury in forest foliage. *Atmospheric Environment* **37**: 1613–1622.
- Ettler V, Rohovec J, Navrátil T, Mihaljevič M. 2007. Mercury distribution in soil profiles polluted by lead smelting. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **78**: 12–16.
- Falandysz J. 2017. Mercury accumulation of three *Lactarius* mushroom species. *Food Chemistry* **214**: 96–101.
- Garcia-Ordiales, et al. 2018. Occurrence and speciation of arsenic and mercury in estuarine sediments affected by mining activities (Asturias, northern Spain). *Chemosphere* **198**: 281–289.

- Gonçalves AO, Marshall BG, Kaplan RJ, Moreno-Chavez J, Veiga MM. 2017. Evidence of reduced mercury loss and increased use of cyanidation at gold processing centers in southern Ecuador. *Journal of Cleaner Production* **165**: 836–845.
- Gonzalez-Raymat H, et al. 2017. Elemental mercury: Its unique properties affect its behavior and fate in the environment. *Environmental Pollution* **229**: 69–86.
- Gosar M, Šajn R, Biester H. 2006. Binding of mercury in soils and attic dust in the Idrija mercury mine area (Slovenia). *The Science of the Total Environment* **369**:150–162.
- Grandjean P, Herz KT. 2015. Trace elements as paradigms of developmental neurotoxicants: Lead, methylmercury and arsenic. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* **31**:130–134.
- Grigal DF. 2003. Mercury sequestration in forests and peatlands: a review. *Journal of Environmental Quality* **32**: 393–405.
- Gustin MS, Ericksen JA, Schorran DE, Johnson DW, Lindberg SE, Coleman JS. 2004. Application of controlled mesocosms for understanding mercury air-soil-plant exchange. *Environmental Science and Technology* **38**: 6044–6050.
- Gworek B, Dmuchowski W, Baczewska-Dąbrowska AH. 2020. Mercury in the terrestrial environment: a review. *Environmental Sciences Europe*. DOI:10.1186/s12302-020-00401-x
- Hazen RM, Golden J, Downs RT, Hystad G, Grew ES, Azzolini D, Sverjensky DA. 2012. Mercury (Hg) mineral evolution: A mineralogical record of supercontinent assembly, changing ocean geochemistry, and the emerging terrestrial biosphere. *American Mineralogist* **97**: 1013–1042.
- He Z, Traina SJ, Weavers LK. 2007. Sonolytic desorption of mercury from aluminum oxide: effects of pH, chloride, and organic matter. *Environmental Science and Technology* **41**: 779–784.
- Higuera P, Oyarzun R, Biester H, Lillo J, Lorenzo S. 2003. A first insight into mercury distribution and speciation in soils from the Almadén mining district, Spain. *Journal of Geochemical Exploration* **80**:95–104.
- Hojdová M, Navrátil T, Rohovec J, Penížek V, Grygar T. 2009. Mercury distribution and speciation in soils affected by historic mercury mining. *Water, Air, and Soil Pollution* **200**: 89–99.
- Jain CK, Gupta H, Chakrapani GJ. 2008. Enrichment and fractionation of heavy metals in bed sediments of River Narmada, India. *Environmental Monitoring and Assessment* **141**:35-47.

- Jasinski SM. 1995. The materials flow of mercury in the United States. *Resources Conservation and Recycling* **15**:145–179.
- Jimoh A, Agbaji EB, Ajibola VO, Funtua MA. 2020. Application of pollution load indices, enrichment factors, contamination factor and health risk assessment of heavy metals pollution of soils of welding workshops at Old Panteka market, Kaduna-Nigeria. *Open Journal of Analytical and Bioanalytical Chemistry* **4**:11-19.
- Kabata-Pendias A. 2011. Trace elements in soils and plants. CRC Press.
- Kim KH, Kabir E, Jahan SA. 2016. A review on the distribution of Hg in the environment and its human health impacts. *Journal of Hazardous Materials* **306**: 376-385.
- Kacáľková L, Tlustoš P, Száková J. 2009. Phytoextraction of cadmium, copper, zinc and mercury by selected plants. *Plant, Soil and Environment* **55**: 295-304.
- Laacouri A, Nater EA, Kolka RK. 2013. Distribution and uptake dynamics of mercury in leaves of common deciduous tree species in Minnesota, USA. *Environmental Science and Technology* **47**:10462–10470.
- Lacerda LD, Salomons W. 1998. Mercury from Gold and Silver Mining: A Chemical Time Bomb? Springer, Berlin.
- Landa ER. 1978. The retention of metallic mercury vapor by soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **42**: 1407.
- Li F, Ma C, Zhang P. 2020. Mercury Deposition, Climate Change and Anthropogenic Activities: A Review. *Frontiers in Earth Science* **8**:316.
- Li YP, Ma CM, Zhu C, Huang R, Zheng CG. 2016. Historical anthropogenic contributions to mercury accumulation recorded by a peat core from Dajihu montane mire, central China. *Environmental Pollution* **216**:332–339.
- Liang Y, Iang Y, Yuan D, Lu M, Gong Z, Liu X, Zhang Z. 2009. Distribution characteristics of total mercury and methylmercury in the topsoil and dust of Xiamen, China. *Journal of Environmental Sciences* **21**: 1400–1408.
- Lima LC, Egreja Filho FB, Linhares LA, Windmoller CC, Yoshida MI. 2015. Accumulation and oxidation of elemental mercury in tropical soils. *Chemosphere* **134**: 181–191.
- Lindqvist O, Jernelöv A, Jahansson K, Rodhe H. 1984. Mercury in the Swedish Environment, Global and Local Sources. Sweden.
- Lodenus M. 1989. Heavy metals in the soil: interactions and long-term changes. In Proceedings of the joint symposium, ecological impacts of acidification. Budapest.

- Loredo J, Ivarez R, Ordonez A. 2005. Release of toxic metals and metalloids from Los Rueldos mercury mine (Asturias, Spain). *Science of the Total Environment* **340**: 247–260.
- Loredo J, Soto J, Ordonez A, Alvarez R. 2009. Mercury and Arsenic Pollution Associated to Artisanal Gold Mining in Huanca (Ayacucho Department, Peru). *Fresenius Environmental Bulletin* **18**: 391–398.
- Lortzie K, Stylianou M, Dermatas D, Kostarelos K. 2015. Long-Term Environmental Impact at an Abandoned Gold–Silver Enrichment Plant: A Case Study in Mitsero, Cyprus. *Engineering Geology* **184**: 119–125.
- Lowry GV, Shaw S, Kim CS, Rytuba JJ, Brown GE. 2004. Macroscopic and microscopic observations of particle-facilitated mercury transport from New Idria sulphur bank mercury mine tailings. *Environmental Science and Technology* **38**: 5101–5111.
- Martínez-Cortizas A, Pontevedra-Pombal X, Garcia-Rodeja E, Nóvoa-Muñoz C, Shotyk W. 1999. Mercury in a Spanish peat bog: archive of climate change and atmospheric metal deposition. *Science* **284**: 939–942.
- Maxson P. 2006. Summary of Supply, Trade and demand Information on Mercury: Analysis requested by UNEP Governing Council decision 23/9 IV. The United Nations Environmental Programme-Chemicals, Geneva, Switzerland.
- Meagher RB. 2000. Phytoremediation of toxic elemental and organic pollutants. *Current Opinion in Plant Biology* **3**: 153-162.
- Meng DK, Chen J, Yang ZM. 2011. Enhancement of tolerance of Indian mustard (*Brassica juncea*) to mercury by carbon monoxide. *Journal of Hazardous Materials* **186**: 1823–1829.
- Ministerstvo životního prostředí. 2016. Vyhláška č. 153/2016 ze dne 9. května 2016 o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy a o změně vyhlášky č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu. Sbírka zákonů České republiky, 2016, částka 59. Česká republika.
- Moreno FN, Anderson CW, Stewart RB, Robinson BH. 2004. Phytoremediation of mercury-contaminated mine tailings by induced plant-mercury accumulation. *Environmental Practice* **6**: 165–175.
- Moreno-Jiménez E, Gamarra R, Carpena-Ruiz RO, Millán R, Peñalosa JM, Esteban E. 2006. Mercury bioaccumulation and phytotoxicity in two wild plant species of Almadén area. *Chemosphere* **63**:1969–1973.

- Mukherjeet AB, Zevenhoven R, Bhattacharya P, Sajwan KS, Kikuchi R. 2008. Mercury flow via coal and coal utilization by-products: a global perspective. *Resources, Conservation and Recycling* **52**: 571–591.
- Natasha, Shahid M, Khalid S, Bibi I, Bundschuh J, Niazi NK, Dumat C. 2020. A critical review of mercury speciation, bioavailability, toxicity and detoxification in soil-plant environment: ecotoxicology and health risk assessment. *Science of the Total Environment* **711**: 134749.
- Navarro A. 2008. Review of characteristics of mercury speciation and mobility from areas of mercury mining in semi-arid environments. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* **7**: 287-306.
- Nriagu JO. 1994. Mercury pollution from the past mining of gold and silver in the Americas. *Science of the Total Environment* **149**: 167-181.
- Obrist D. 2007. Atmospheric mercury pollution due to losses of terrestrial carbon pools? *Biogeochemistry* **85**: 119–123.
- Obrist D, et al. 2016. A synthesis of terrestrial mercury in the western United States: spatial distribution defined by land cover and plant productivity. *Science of the Total Environment* **568**: 522–535.
- Obrist D, Kirk JL, Zhang L, Sunderland EM, Jiskra M, Selin NE. 2018. A review of global environmental mercury processes in response to human and natural perturbations: changes of emissions, climate, and land use. *Ambio* **47**: 116–140.
- Pacyna JM. 2020. Recent advances in mercury research. *Science of the Total Environment* **738**:139955.
- Park CM, Katz LE, Liljestrand HM. 2015. Mercury speciation during in situ thermal desorption in soil. *Journal of Hazardous Materials* **300**: 624–632.
- Patra M, Sharma A. 2000. Mercury toxicity in plants. *Botanical Review* **66**: 379–422.
- Pavlish JH, Sondreal EA, Mann MD, Olson ES, Galbreath KC, Laudal DL, Benson SA. 2003. Status review of mercury control options for coal-fired power plants. *Fuel Processing Technology* **82**: 89–165.
- Raclavská H, Kuchařová J, Plachá D. 2008. Podklady k provádění Protokolu o PRTR–Přehled metod a identifikace látek sledovaných podle Protokolu o registrech úniků a přenosů znečišťujících látek v únicích do půd. MŽP, Praha.

- Riley DM, Newby CA, Leal-Almeraz TO, Thomas VM. 2001. Assessing elemental mercury vapor exposure from cultural and religious practices. *Environmental Health Perspectives* **109**:779-784.
- Roos-Barraclough F, Martínez-Cortizas A, García-Rodeja E, Shotyk W. 2002. A 14 500 year record of the accumulation of atmospheric mercury in peat: volcanic signals, anthropogenic influences and a correlation to bromine accumulation. *Earth Planetary Science Letters* **202**: 435–451.
- Rothenberg SE, Feng X, Zhou W, Tu M., Jin B, You J. 2012. Environment and genotype controls on mercury accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) cultivated along a contamination gradient in Guizhou, China. *Science of the Total Environment* **426**: 272–280.
- Rytuba JJ. 2003 Mercury from mineral deposits and potential environmental impact. *Environmental Geology* **43**: 326–338.
- Rytuba JJ. 2005. Geogenic and mining sources of mercury to the environment. In: Parsons MB, Pervical JB (Eds) *Mercury, Sources, Measurements, Cycles and Effects* **34**: 21–56.
- Safari F, Akramian M, Salehi-Arjmand H, Khadivi A. 2019. Physiological and molecular mechanisms underlying salicylic acid-mitigated mercury toxicity in lemon balm (*Melissa officinalis* L.) *Ecotoxicology and Environmental Safety* **183**: 109542.
- Satoh H. 2013. Aging and vulnerability to environmental chemicals. Cambridge: Royal Society of Chemistry. Pp. 125-146.
- Sattran V, Maňour J, Odehnal L, Pták J, Zima L. 1978. Regional prognosis of Hg-mineralization in Bohemian Massif. Czech Geological Survey, Prague.
- Schuster E. 1991. The behavior of mercury in soil with special emphasis of complexation and adsorption processes—A review of the literature. *Water Air and Soil Pollution* **56**: 667–680.
- Selin H, Keane SE, Wang S, Selin NE, Davis K, Bally D. 2018. Linking science and policy to support the implementation of the Minamata Convention on Mercury. *Ambio* **47**: 198–215.
- Shaheen SM, Shams MS, Khalifa MR, El-Daly MA, Rinklebe J. 2017. Various soil amendments and wastes affect the (im)mobilization and phytoavailability of potentially toxic elements in a sewage effluent irrigated sandy soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **142**: 375–387.
- Shao HB, Chu LY, Shao MA, Jaleel C. A, Hong-mei M. 2008. Higher plant antioxidants and redox signaling under environmental stresses. *Comptes Rendus Biologies*, **331**: 433-441.

- Skylberg U, Bloom PR, Qian J, Lin CM, Bleam WF. 2006. Complexation of mercury (II) in soil organic matter: EXAFS evidence for linear two-coordination with reduced sulfur groups. *Environmental Science and Technology* **40**: 4174–4180.
- Soares LC, Egreja Filho FB, Linhares LA, Windmoller CC, Yoshida MI. 2015. Accumulation and oxidation of elemental mercury in tropical soils. *Chemosphere* **134**: 181–191.
- Sobrino-Plata J, Ortega-Villasante C, Flores-Cáceres ML, Escobar C, Del Campo FF, Hernández LE. 2009. Differential alterations of antioxidant defenses as bioindicators of mercury and cadmium toxicity in alfalfa. *Chemosphere* **77**: 946–954.
- Stahl W, Sies H. 2003. Antioxidant activity of carotenoids. *Molecular Aspects of Medicine* **24**: 345–351.
- Streets DG, Horowitz HM, Lu Z, Levin L, Thackray CP, Sunderland EM. 2019. Global and regional trends in mercury emissions and concentrations 2010–2015. *Atmospheric Environment* **201**: 417–427.
- Su Y, Han FX, Chen J, Sridhar BM, Monts DL. 2008. Phytoextraction and accumulation of mercury in three plant species: Indian mustard (*Brassica juncea*), beard grass (*Polypogon monspeliensis*), and Chinese brake fern (*Pteris vittata*). *International Journal of Phytoremediation* **10**: 547–560.
- Suchara I, Sucharová J. 2002. Distribution of sulphur and heavy metals in forest floor humus of the Czech Republic. *Water, Air, and Soil Pollution* **136**: 289–316.
- Sun LG, Yin XB, Liu XD, Zhu RB, Xie ZQ, Wang YH. 2006. A 2000-year record of mercury and ancient civilizations in seal hairs from King George Island, West Antarctica. *Science of the Total Environment* **368**: 236–247.
- Száková J, Koliňová D, Miholová D, Mader P. 2004. Single-Purpose Atomic Absorption Spectrometer AMA-254 for mercury determination and its performance in analysis of agricultural and environmental materials. *Chemical Papers*. **58**: 311–315.
- Tan Y, Mortazavi R, Dureau B, Douglas MA. 2004. An investigation of mercury distribution and speciation during coal combustion. *Fuel* **83**: 2229–2236.
- Tlustoš P, Száková J, Šichorová K, Pavlíková D, Balík J. 2006. Rizika kovů v půdě v agroekosystémech v ČR. Vědecký výbor fyto-sanitární a životního prostředí. VURV, vvi, Praha-Ruzyně.
- Umlaufová M, Száková J, Najmanová J, Sysalová J, Tlustoš P. 2018. The soil-plant transfer of risk elements within the area of an abandoned gold mine in Libčice, Czech Republic. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, **53**: 1267-1276.

- US-EPA. 2017. Mercury emissions: the global context. Agency USEP.
- Velebil D. 2003. Jedová hora (Dědova hora) u Neřežína. Bulletin Mineralogicko-Petrologického Oddeleni Narodniho Muzea v Praze **11**: 86-99.
- Velebil D. 2004. Dolování rumělky u obce Svatá, zjz. od Berouna. Bulletin Mineralogicko-Petrologického Oddeleni Narodniho Muzea v Praze **12**: 78-94.
- Velebil D, Losos Z. 2008. Rtutí bohatý tetraedrit z Jedové hory u Neřežína a jeho doprovodné minerály. Bulletin Mineralogicko-Petrologického Oddeleni Narodniho Muzea v Praze **16**: 56–60.
- Velebil D. 2009. Dolování cinabaritu v Horních Lubech u Chebu, Česká republika. Bulletin Mineralogicko-Petrologického Oddeleni Narodniho Muzea v Praze **17**: 39-61.
- Wang J, Feng X, Anderson CW, Xing Y, Shang L. 2012. Remediation of mercury contaminated sites: a review. Journal of Hazardous Materials **221**: 1–18.
- Wang X, et al. 2011. Multielemental contents of foodstuffs from the Wanshan (China) mercury mining area and the potential health risks. Applied Geochemistry **26**: 182–187.
- Wang YM, Wang DY, Meng B, Peng YL, Zhao L, Zhu JS. 2012. Spatial and temporal distributions of total and methyl mercury in precipitation in core urban areas, Chongqing, China. Atmospheric Chemistry and Physics, **12**: 9417–9426.
- WHO. 2008. Guidelines for Drinking-water Quality. World Health Organization
- Wilhelm SM. 2001. Estimate of mercury emissions to the atmosphere from petroleum. Environmental Science and Technology **35**: 4704–4710.
- Xiang Y, Huang ZF. 2014. The characteristics and influence of Spanish American colonial rule in the 15th-18th Century. J. Qiongzhou University **21**: 96–102.
- Xinmin Z, Kunli L, Xinzhang S, Jian'an T, Yilun L. 2006. Mercury in the topsoil and dust of Beijing City. Science of the Total Environment **368**: 713–722.
- Xu J, Bravo AG, Lagerkvist A, Bertilsson S, Sjöblom R, Kumpiene J. 2015. Sources and remediation techniques for mercury contaminated soil. Environment International **74**: 42–53.
- Yao A, Qing C, Mou S. 2000. Effect of humus on activity of mineral-bound Hg: III. effect on leachability and transfer of mineral-bound Hg under acid leaching condition. Pedosphere **10**: 53–60.

- Yun SW, Baveye PC, Kim KB, Kang DH, Lee SY, Son J, Kim DH, Yoon, YC, Yu C. 2016. Effect of Postmining Land Use on the Spatial Distribution of Metal(Loid)s and Their Transport in Agricultural Soils: Analysis of a Case Study of Chungyang, South Korea. *Journal of Geochemical Exploration* **170**: 157–166.
- Zhang T, Lu Q, Su C, Yang Y, Hu D, Xu Q. 2017. Mercury induced oxidative stress, DNA damage, and activation of antioxidative system and Hsp70induction in duckweed (*Lemna minor*). *Ecotoxicology and Environmental Safety* **143**: 46–56.
- Zhou ZS, et al. 2007. Metabolic adaptations to mercury-induced oxidative stress in roots of *Medicago sativa* L. *Journal of Inorganic Biochemistry* **101**: 1–9.
- Zuna M, Ettler V, Šebek O, Mihaljevič M. 2012. Mercury accumulation in peatbogs at Czech sites with contrasting pollution histories. *Science of the Total Environment* **424**: 322–330.

8.2. Internetové zdroje

- George MW. 2021. Minerals Yearbook: *MERCURY [ADVANCE RELEASE]*. U.S. Geological Survey, 2021. Available from: <https://pubs.usgs.gov/myb/vol11/2018/myb1-2018-mercury.pdf> (accessed March 2022)
- ICMGP. 2021. ICMGP 2022 calls for mini workshop proposals. Available from: <https://www.mercuryconvention.org/en/news/icmgp-2022-calls-mini-workshop-proposals> (accessed March 2022)
- ILM. 2022. Reducing mercury emissions to achieve a greener world. ILM Exhibitions Available from: <https://www.ilmexhibitions.com/mercury2022/> (accessed March 2022)
- MŽP. 2017. Evropa i ČR omezí rtuť na minimum. Available from: https://www.mzp.cz/cz/news_180424_rtuť (accessed March 2022)
- MŽP. 2022. Minamatská úmluva o rtuti. Available from: https://www.mzp.cz/cz/umluva_o_rtuti (accessed March 2022)
- NCBI. 2018. National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Database. Available from: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/23931> (accessed March 2022)
- OECD. 2022. Mercury. Available from: <https://oec.world/en/profile/hs92/mercury> (accessed April 2022)

- Statista. 2022. Global mercury production by country 2021. Available from: <https://www.statista.com/statistics/1005602/global-mercury-production-by-country/> (accessed March 2022)
- US-EPA. 2016. Report to Congress on the Global Supply and Trade of Elemental Mercury. U.S. Environmental Protection Agency. Available from: <https://www.epa.gov/mercury/report-congress-global-supply-and-trade-elemental-mercury> (accessed April 2022)
- WHO. 2017. Mercury and health. Available from: <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/mercury-and-health> (accessed March 2022)
- WHO. 2020. 10 chemicals of public health concern. Available from: http://www.who.int/ipcs/assessment/public_health/chemicals_phc/en/index.html (accessed March 2022)

9 Samostatné přílohy

Příloha 1. Korelační matice celkových obsahů prvků v půdách dle jednotlivých lokalit; korelační koeficienty označené červeně jsou statisticky významné na hladině významnosti $\alpha = 0,05$

Libčice											
	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	V	Zn
As	1,000	0,427	0,805	0,302	0,174	0,475	0,906	0,229	0,358	0,158	0,369
Be	0,427	1,000	0,659	0,953	0,947	0,978	0,195	0,967	0,952	0,898	0,973
Cd	0,805	0,659	1,000	0,476	0,416	0,613	0,657	0,484	0,492	0,514	0,578
Co	0,302	0,953	0,476	1,000	0,952	0,955	0,082	0,971	0,982	0,859	0,977
Cr	0,174	0,947	0,416	0,952	1,000	0,935	-0,041	0,980	0,957	0,878	0,960
Cu	0,475	0,978	0,613	0,955	0,935	1,000	0,246	0,954	0,979	0,836	0,964
Hg	0,906	0,195	0,657	0,082	-0,041	0,246	1,000	0,015	0,140	-0,123	0,127
Ni	0,229	0,967	0,484	0,971	0,980	0,954	0,015	1,000	0,968	0,880	0,959
Pb	0,358	0,952	0,492	0,982	0,957	0,979	0,140	0,968	1,000	0,813	0,973
V	0,158	0,898	0,514	0,859	0,878	0,836	-0,123	0,880	0,813	1,000	0,888
Zn	0,369	0,973	0,578	0,977	0,960	0,964	0,127	0,959	0,973	0,888	1,000

Jedová Hora											
	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	V	Zn
As	1,000	0,473	0,221	0,696	0,260	0,125	-0,341	0,536	0,596	0,153	0,307
Be	0,473	1,000	0,405	0,762	0,861	0,689	0,330	0,922	0,375	0,881	0,710
Cd	0,221	0,405	1,000	0,381	0,112	0,265	0,326	0,271	0,230	0,481	0,455
Co	0,696	0,762	0,381	1,000	0,424	0,699	0,228	0,876	0,773	0,525	0,827
Cr	0,260	0,861	0,112	0,424	1,000	0,528	0,082	0,786	0,006	0,729	0,313
Cu	0,125	0,689	0,265	0,699	0,528	1,000	0,411	0,793	0,328	0,619	0,666
Hg	-0,341	0,330	0,326	0,228	0,082	0,411	1,000	0,219	0,032	0,602	0,710
Ni	0,536	0,922	0,271	0,876	0,786	0,793	0,219	1,000	0,480	0,684	0,708
Pb	0,596	0,375	0,230	0,773	0,006	0,328	0,032	0,480	1,000	0,163	0,643
V	0,153	0,881	0,481	0,525	0,729	0,619	0,602	0,684	0,163	1,000	0,700
Zn	0,307	0,710	0,455	0,827	0,313	0,666	0,710	0,708	0,643	0,700	1,000

Horní Luby											
	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	V	Zn
As	1,000	0,938	-0,067	0,068	0,430	0,426	0,905	0,307	0,337	0,339	-0,057
Be	0,938	1,000	-0,032	0,013	0,433	0,451	0,894	0,283	0,371	0,324	-0,090
Cd	-0,067	-0,032	1,000	0,202	0,241	0,359	-0,230	0,338	-0,069	0,279	0,648
Co	0,068	0,013	0,202	1,000	-0,216	0,719	0,057	0,897	-0,494	-0,323	0,095
Cr	0,430	0,433	0,241	-0,216	1,000	-0,074	0,324	0,150	-0,250	0,968	0,306
Cu	0,426	0,451	0,359	0,719	-0,074	1,000	0,430	0,827	-0,036	-0,129	-0,130
Hg	0,905	0,894	-0,230	0,057	0,324	0,430	1,000	0,273	0,407	0,263	-0,279
Ni	0,307	0,283	0,338	0,897	0,150	0,827	0,273	1,000	-0,513	0,037	0,112
Pb	0,337	0,371	-0,069	-0,494	-0,250	-0,036	0,407	-0,513	1,000	-0,175	-0,193
V	0,339	0,324	0,279	-0,323	0,968	-0,129	0,263	0,037	-0,175	1,000	0,293
Zn	-0,057	-0,090	0,648	0,095	0,306	-0,130	-0,279	0,112	-0,193	0,293	1,000

