

JIHOČESKÁ UNIVERZITA V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH

PEDAGOGICKÁ FAKULTA

KATEDRA APLIKOVANÉ CHEMIE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Stanovení rtuti v půdních sedimentech

Jitka Poborská

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Jan Šíma, Ph.D.

České Budějovice, duben 2013

Prohlášení:

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

Prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním této diplomové práce, a to v nezkrácené podobě elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách. Souhlasím, aby byly stejnou elektronickou cestou zveřejněny posudky školitele i oponentů práce, včetně průběhu a výsledku obhajoby diplomové práce. Dále souhlasím s porovnáním textu této kvalifikační práce s databází kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátů.

20. dubna 2013

Jitka Poborská

Poděkování:

Touto cestou bych chtěla poděkovat především vedoucímu mé diplomové práce panu RNDr. Janu Šímovi Ph.D. za odbornou pomoc při konzultacích a zpracování výsledků měření, dále trpělivost a věnovaný čas při psaní mé diplomové práce. Dále děkuji technikům, kteří pracují na katedře aplikované chemie, Zemědělské fakultě Jihočeské univerzity v Českých Budějovicích.

Na závěr děkuji i své rodině za umožnění studia na Jihočeské univerzitě a podpoře při studiu.

ABSTRAKT

Diplomová práce je zaměřena na stanovení celkové rtuti (THg) a celkové rtuti po extrakci (THg po extrakci) v lesních půdách (smrkový, bukový les) a v zemědělských půdách (orná půda, louka, pastva). Vzorky půd byly odebrány ze tří lokalit; Velký Chuchelec, Lenora a Chvoječná.

Všechny vzorky byly měřeny na atomovém absorpčním spektrometru (AMA – 254) s využitím metody generování studených par Hg. Získaná data byla hodnocena v rámci stanovení rtuti v pevném materiálu (půdě) a roztoku (extraktu). Porovnání koncentrací Hg bylo provedeno u jednotlivých lokalit a mezi sebou.

Mezi nejvíce znečištěné lokality patří Chvoječná nacházející se v západních Čechách. Naopak nejméně kontaminované lokality jsou Velký Chuchelec a Lenora v jižních Čechách. Maximální koncentrace THg je $2,923 \pm 0,046 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny, na louce, v hloubce odběru 21 – 25 cm, ve Chvoječné. Minimální množství THg má pastva, v 91 – 100 cm, ve Chvoječné. Koncentrace zde činí $0,013 \pm 0,002 \text{ mg.kg}^{-1}$. Nejvíce THg v lesních půdách je v horizontu H, ve Velkém Chuchelci, kde její množství dosahuje $0,502 \pm 0,020 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny. Nejméně THg se vyskytuje v jehličnatém smrkovém lese, v horizontu A3, ve Velkém Chuchelci. Koncentrace má hodnotu $0,032 \pm 0,003 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny. Maximální množství THg po extrakci v zemědělské půdě je $1,429 \pm 0,001 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny, na louce, ve Chvoječné, od 21 – 25 cm a minimální množství je $0,014 \pm 0,001 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny, na pastvě, ve Chvoječné, od 91 – 100 cm. Největší zastoupení THg po extrakci bylo $0,205 \pm <0,001 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny, naměřeno v jehličnatém lese, huminifikačním horizontu, ve Velkém Chuchelci na vrchu Poluška. Naopak nejmenší koncentrace THg po extrakci byla stanovena ve smrkovém lese, v horizontu A3, ve Velkém Chuchelci. Koncentrace zde dosahovala $0,039 \pm <0,001 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Závěrem byly testovány extrakty dvou referenčních materiálů, roztok chloridu methylrtuťnatého a standardní roztok Hg^{II} s iontoměnič (s katexem nebo anexem). Cílem byla snaha o speciaci organických a anorganických forem rtuti.

Klíčová slova: půda, celková rtuť, celková rtuť po extrakci, iontoměnič, referenční materiál, atomová absorpční spektrometrie, AMA – 254, speciální analýza

ABSTRACT

The thesis deals with the determination of total mercury (THg) and total mercury after extraction (THg after extraction) in forest soil (spruce, beech forest) and in agricultural land (arable land, meadow, pasture). The samples were taken from three localities; Velky Chuchelec, Lenora and Chvojecna.

All samples were measured with an atomic absorption spectrometer (AMA – 254) using the method of mercury cold vapor generation. The obtained data were evaluated in the frame of the mercury determination in a solid material (soil) and a solution (extract). The comparison of the concentrations was made in particular localities and to each other.

Chvojecna is one of the most polluted localities situated in western Bohemia. On the other hand, the least contaminated localities are Velky Chuchelec and Lenora in southern Bohemia. The maximum THg concentration is $2,923 \pm 0,046 \text{ mg.kg}^{-1}$ of dry mass, in the meadow, in the sampling depth of 21 – 25 cm, in Chvojecna. The maximum amount of THg is in the pasture, in 91 – 100 cm, in Chvojecna. The concentration makes $0,013 \pm 0,002 \text{ mg.kg}^{-1}$. The most of THg in forest soil is in the horizon H, in Velky Chuchelec, where its amount reaches $0,502 \pm 0,020 \text{ mg.kg}^{-1}$ of dry mass. The lowest concentration of THg is in the conifer spruce forest, in the horizon A3, in Velky Chuchelec. The concentration is $0,032 \pm 0,003 \text{ mg.kg}^{-1}$ of dry mass. The maximum amount of THg after extraction in agricultural land is $1,429 \pm 0,001 \text{ mg.kg}^{-1}$ of dry mass, in the meadow, in Chvojecna, from 21 to 25 cm and the minimum amount is $0,014 \pm 0,001 \text{ mg.kg}^{-1}$ of dry mass, in the pasture, in Chvojecna, from 91 to 100 cm. The maximum amount of THg after extraction was $0,205 \pm <0,001 \text{ mg.kg}^{-1}$ of dry mass, measured in the conifer forest, in the huminification horizon, in Velky Chuchelec on the Poluska hill. On the other hand, the lowest concentration of THg after extraction was measured in the spruce forest, in the A3 horizon, in Velky Chuchelec. The concentration reached $0,039 \pm <0,001 \text{ mg.kg}^{-1}$.

In the end, the extracts of two reference materials, the solution of methylmercury chloride, and the standard solution of Hg^{II} treated with ion exchangers (cation exchanger or anion exchange resin) were sampled. The aim was an effort for the speciation of organic and inorganic forms of mercury.

Keywords: soil, total mercury, total mercury after extraction, ion exchanger, reference material, atomic absorption spectrometry, AMA – 254, speciation analysis

Obsah

1. ÚVOD.....	10
1.1 Cíl práce	11
2. LITERÁRNÍ REŠERŠE.....	12
2.1 Charakteristika rtuti	12
2.2 Výroba rtuti	14
2.3 Stanovení rtuti	15
2.4 Výskyt rtuti	15
2.5 Využití rtuti	16
2.6 Sloučeniny rtuti	17
2.6.1 Organické sloučeniny rtuti	17
2.6.2 Anorganické sloučeniny rtuti	17
2.7 Výskyt rtuti ve vodách	20
2.8 Výskyt rtuti v sedimentech	21
2.9 Toxicita rtuti	22
2.10 Rtuť v atmosféře	27
2.11 Rtuť v půdách	28
2.12 Půdní horizonty	30
2.13 Cyklus chemických forem Hg	31
2.14 Rtuť v zubních amalgámech	31
2.15 Reakce rtuti s iontoměníči	32
3. METODIKA.....	33
3.1 Čištění chemického nádobí před vlastním měřením	33
3.2 Používané přístroje, referenční materiály, chemikálie, iontoměníče a další pomůcky.....	33
3.2.1 Přístroje.....	33
3.2.2 Referenční materiály.....	35
3.2.3 Chemikálie	36

3.2.4 Iontoměniče.....	37
3.2.5 Další pomůcky	37
3.3 Popis lokalit odběru půdních vzorků	37
3.3.1 Velký Chuchelec.....	37
3.3.2 Lenora	40
3.3.3 Chvoječná	43
3.4 Půdní vzorky	45
3.5 Příprava vzorků před vlastním měřením.....	46
3.6 Charakteristiky stanovení Hg.....	46
3.7 Stanovení celkové rtuti (THg)	47
3.8 Stanovení celkové rtuti po extrakci (THg po extrakci).....	47
3.9 Speciace anorganických a organických forem Hg za použití iontoměničů	48
3.9.1 Analýza referenčních materiálů za využití iontoměničů	48
3.9.2 Analýza roztoku chloridu methylrtuťnatého s použitím iontoměničů.....	48
3.9.3 Analýza standardního roztoku Hg ^{II} s použitím iontoměničů.....	48
4. VÝSLEDKY A DISKUSE.....	49
4.1 Stanovení celkové rtuti	49
4.1.1 THg ve vzorcích z lokality Velký Chuchelec	49
4.1.2 THg ve vzorcích z lokality Lenora	53
4.1.3 THg ve vzorcích z lokality Chvoječná	57
4.2 Stanovení celkové rtuti po extrakci	60
4.2.1 THg po extrakci ve vzorcích z lokality Velký Chuchelec	60
4.2.2 THg po extrakci ve vzorcích z lokality Lenora	63
4.2.3 THg po extrakci ve vzorcích z lokality Chvoječná.....	66
4.3 Srovnání celkové rtuti a celkové rtuti po extrakci	69
4.3.1 Srovnání THg a THg po extrakci ve vzorcích z lokality Velký Chuchelec ..	69
4.3.2 Srovnání THg a THg po extrakci ve vzorcích z lokality Lenora.....	71
4.3.3 Srovnání THg a THg po extrakci ve vzorcích z lokality Chvoječná.....	74
4.4 Srovnání míry znečištění jednotlivých lokalit	75

4.5 Speciace anorganických a organických forem rtuti za použití iontoměničů	78
4.5.1 Analýza referenčních materiálů s využitím iontoměničů	78
4.5.2 Analýza roztoku chloridu methylrtuťnatého po reakci s iontoměniči	79
4.5.3 Analýza standardního roztoku Hg ^{II} po interakci s iontoměniči	80
5. ZÁVĚR	81
6. SEZNAM LITERATURY A POUŽITÝCH ZDROJŮ	83
7. PŘÍLOHY	89
7.1 Letecké snímky studovaných lokalit.....	89
7.2 Velký Chuchelec – celkový obsah rtuti	92
7.3 Lenora – celkový obsah rtuti	95
7.4 Chvoječná – celkový obsah rtuti.....	97
7.5 Velký Chuchelec – celkový obsah rtuti po extrakci	98
7.6 Lenora – celkový obsah rtuti po extrakci.....	101
7.7 Chvoječná – celkový obsah rtuti po extrakci	103

1. ÚVOD

Rtuť byla využívána od nepaměti. Své uplatnění našla v mnoha oborech lidské činnosti. Tento toxický prvek, patřící mezi těžké kovy, je monitorován z hlediska svých nežádoucích účinků. Kontaminace rtutí se projevuje odlišně u rostlin, živočichů, včetně člověka, kde působí jako enzymový jed.

Průměrný obsah Hg v zemské kůře je $0,08 \text{ mg.kg}^{-1}$; vyskytuje se v základních složkách prostředí, kam patří půdní sedimenty, voda a atmosféra. Mezi hlavní nerosty rtuti patří cinabarit, coloradoit, tiemannit, coccinit a kalomel. Ve vodách nalezneme anorganické formy rtuti, mezi které patří především elementární rtuť (Hg^0), Hg^{2+} a chlorokomplexy. Z organických forem hrají nezastupitelnou roli alkylmerkurislučeniny, především chlorid methylrtuťnatý a dimethylrtuť. Akumulační koeficient pro přechod tohoto chalkofilního prvku z vody do sedimentu má hodnotu 10^4 . Z mořských i jezerních sedimentů se rtuť uvolňuje jako methylrtuť do atmosféry, kde rovněž může dojít k demetylaci dimethylrtuti. Spalovacími procesy rtuť téká do vzduchu, v němž se vyskytuje v podobě aerosolů, kde se stanovují určité koncentrace tohoto stopového prvku.

V půdách se vykytují průměrné koncentrace rtuti v rozmezí $0,02 - 0,2 \text{ mg.kg}^{-1}$, kde hlavním zdrojem (více jak 90 %) je atmosféra. Mezi hlavní formy rtuti v půdách patří: anorganická rtuť (Hg^{2+}), methylrtuť (CH_3Hg^+) a elementární rtuť (Hg^0). Na množství rtuti v půdě má vliv: geologické podloží, pedologické procesy, pH, mobilita, půdní prostředí a půdní horizonty, lišící se různou mocností. V půdním profilu se rtuť váže různými způsoby, v závislosti na jeho struktuře. V huminifikačním horizontu (H, měli) je Hg nejvíce díky její vazbě na huminové kyseliny.

V praxi našlo významné uplatnění stanovení Hg v půdních vzorcích. Toxické účinky sloučenin Hg i mobilita závisí na specii – chemické formě vzorků, ve kterých se nachází. U rostlin jsou nejvyšší koncentrace v kořenovém systému. Naopak u hub se jedná hlavně o mycelium.

V této práci je kladen důraz na stanovení celkové rtuti a celkové rtuti po extrakci ve vybraných vzorcích na různých lokalitách. Dalším testováním byly stanovovány anorganické a organické formy rtuti za využití iontoměničů.

1.1 Cíl práce

Cílem diplomové práce je sestavení literární rešerše na téma stanovení rtuti v půdních vzorcích. Stanovení rtuti bylo provedeno metodou generování studených par pomocí přístroje AMA – 254.

Před vlastním měřením byla metoda ověřena pomocí certifikovaného referenčního materiálu 7001. Při dávkování pevného vzorku (půdy) pro stanovení celkové rtuti (THg) a kapalného roztoku (v HCl extraktu) pro stanovení celkové rtuti po extrakci (THg po extrakci) byly naměřeny a posléze porovnány zjištěné koncentrace Hg. Měření bylo provedeno v reálných vzorcích půd odebraných ve třech lokalitách: Velký Chuchelec, Lenora, Chvoječná. Odebrané vzorky se lišily jednotlivými horizonty, případně hloubkou odběru.

Rovněž byla testována možnost speciace anorganických a organických forem Hg u referenčního materiálu 7001, chloridu methylrtuťnatého a standardního roztoku Hg^{II} při užití iontoměničů (katexu nebo anexu).

Cíle diplomové práce jsou shrnuty v následujících bodech:

- zjištění informací o rtuti: charakteristika, výroba, stanovení, výskyt, využití, sloučeniny, toxicita, půdní horizonty, cyklus chemických forem Hg, zubní amalgámy, reakce s iontoměniči
- zpracování vzorku před vlastním stanovením
- měření výše uvedených vzorků na AMA – 254
- analýza a vyhodnocení koncentrací rtuti, rozdělení podle míry znečištění jednotlivých lokalit

2. LITERÁRNÍ REŠERŠE

2.1 Charakteristika rtuti

Již ve starověku byla rtuť používána Kartaginci, Féničany, Římany a Řeky. (Bencko et al., 1995) Rtuť byla známá i ve středověku, Dioskorides ji označoval názvem stříbrná voda, Theophrastos tekuté stříbro a Alchymisté mercurius, kteří ji považovali za součást kovů. (Pavelka a Shütz, 1974)

Rtuť byla pojmenována podle Merkura – posla bohů v římské mytologii. Označuje se symbolem Hg, který je odvozen z latinského názvu Hydrargyrum = kapalné stříbro. V periodické soustavě prvků se nachází ve stejné skupině a patří mezi d – prvky, společně se zinkem (Zn) a kadmiem (Cd). U každého z těchto prvků nalezneme několik stabilních izotopů. (Greenwood a Earnshaw, 1993)

Zcela zaplněné d orbitaly atomu Hg jsou příčinou, že sloučeniny jsou většinou diamagnetické a bezbarvé. Často tvoří komplexní částice. Elektronová konfigurace je $6s^2 5d^{10}$. (Klikorka et al., 1985)

Při tuhnutí rtuti se jeví krystalová struktura mřížky šesterečná. Krystaluje dle zvláštního typu, kde každý atom rtuti v mřížce je obklopený šesti dalšími atomy Hg a vzdálenost mezi nimi 3,477 Å. Atomový poloměr Hg se vyznačuje hodnotou 1,621 Å, která platí při teplotě – 46 °C. Extrapolací na teplotu 20 °C se zvýší hodnota atomového poloměru na velikost 1,648 Å. (Remy, 1971)

Elektronegativita má hodnotu 1,9. Rtuť má při normální teplotě (25 °C) kapalné skupenství, patří mezi ušlechtilé kovy. Teplota tání je – 38,9 °C a teplota varu 357 °C. (Greenwood a Earnshaw, 1993) Relativní atomová hmotnost má velikost 200,6 a atomové číslo 80. (Bencko et al., 1995) Mezi další fyzikální charakteristiky patří např. stříbrobílá barva, kovový lesk a hmotnostní těžkost. (Pavelka a Shütz, 1974)

Ryzí Hg najdeme v rudách, kde nejvýznamnější je HgS (rumělka), ostatní minerály jsou spíše jen vzácné. Příklady některých nerostů rtuti jsou HgTe (coloradoit), HgSe (tiemannit), Hg₂I₂ (coccinit) a Hg₂Cl₂ (kalomel). Rtuť najdeme i v některých druzích sfaleritů a tetraedritů. (Remy, 1971) Tento kov se vyskytuje v oxidačních číslech +II, +I a 0. Vytváří řadu sloučenin, které se liší toxicitou, chemickými i fyzikálními vlastnostmi. Mezi sloučeniny obsahující jednomocnou Hg patří halogenidy,

u nichž nalezneme ion Hg_2^{2+} . Jednomocná rtuť má méně sloučenin než rtuť dvojmocná. Z dvojmocných sloučenin rtuti můžeme jmenovat např. sulfidy, oxidy, koordinační sloučeniny a oxokyseliny. (Houserová et al., 2006) Rtuťné sloučeniny, dříve označovány jako merkurosloučeniny, patří mezi málo se rozpouštějící látky, vyznačují se silnými redukčními účinky a málo tvoří komplexní sloučeniny. Rtuťnaté sloučeniny se dříve nazývaly merkurisloučeniny. Rtuťné i rtuťnaté soli silných kyselin jsou bezbarvé látky. Rtuťnaté soli slabých kyselin patří mezi barevné látky. Rtuťnaté soli jsou většinou rozpustné. (Remy, 1971)

Měrný elektrický odpor kapalné rtuti je velmi vysoký, proto se používá jako elektrický standard. Další významnou vlastností je kladný elektrodový potenciál, čímž se liší od elektro pozitivnějších prvků kadmia a zinku. Typická je značná tenze par rtuti, kde kromě vzácných plynů je jediným prvkem, jehož páry jsou téměř výhradně jednoatomové. (Greenwood a Earnshaw, 1993)

V tuhém stavu je Hg tažná a měkká. Při teplotě $0\text{ }^\circ\text{C}$ má hustotu $13,595\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a při $100\text{ }^\circ\text{C}$ $13,352\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Při zahřívání dochází k jejímu roztahování. Od $0 - 100\text{ }^\circ\text{C}$ je roztažnost rtuti úměrná roztažnosti plynů. Měrná elektrická vodivost činí $1,58\%$ a měrná tepelná vodivost $2,2\%$ v porovnání se stříbrem. Obě hodnoty vodivostí se vztahují k teplotě $0\text{ }^\circ\text{C}$. Rtuť těká při běžné teplotě, kdy tlak jejích par je při $0\text{ }^\circ\text{C}$ $0,00021$ torru a při $100\text{ }^\circ\text{C}$ $0,279$ torru. (Remy, 1971)

Elementární Hg se vyznačuje dobrou elektrickou, tepelnou vodivostí a má schopnost rozpouštět mnohé kovy. Komplexní sloučeniny, které obsahují Hg_2^{II} nejsou příliš běžné, stálé a většinou dochází k jejich rozpadu. Některé rtuťné sloučeniny mohou podléhat rozpadu za působení světla, tepla nebo procesem krystalizace na rtuťnatou sloučeninu a elementární Hg. (Klikorka et al., 1985)

Významná je reaktivita. Rtuť reaguje s kyslíkem, sírou, při zahřívání s halogeny. Mezi další reakce patří rozpouštění v koncentrované horké kyselině sírové a koncentrované kyselině dusičné. Při této reakci vznikají rtuťnaté soli a oxidy síry nebo dusíku. Rtuť nereaguje s neoxidujícími kyselinami, dále s uhlíkem, vodíkem a dusíkem. Hg tvoří slitiny s jinými kovy, známé jako amalgámy. (Greenwood a Earnshaw, 1993) Rtuť se neshlívá s niklem, železem, kobaltem a manganem. Příprava amalgámů se provádí vnášením příslušného kovu do Hg. Významná je i elektrolytická příprava amalgámů, při které dochází k vyloučení kovu z vodného roztoku rtuti za použití

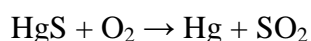
elektrického proudu. Hg se rozpouští v lučavce královské, nerozpouští se ve zředěné kyselině sírové a v kyselině chlorovodíkové. S fosforem nereaguje ani při vyšší teplotě. Některé soli rtuti působí svými katalytickými účinky, které se projevují hlavně u reakcí uhlíkatých sloučenin. Mezi významné reakce patří i Kjeldahlova metoda pro stanovení dusíku pomocí koncentrované kyseliny sírové a síranu rtuťnatého urychlující oxidaci organických látek. (Remy, 1971)

Oxidační číslo +I u sloučenin Hg obsahují atomové skupiny Hg_2^{II} s vazbou kov – kov. Tyto látky jsou velmi málo stabilní. V aniontových komplexních sloučeninách Hg zaujímá tetraedrickou koordinaci s koordinačním číslem IV. (Klikorka et al., 1985)

2.2 Výroba rtuti

Izolace rtuti je poměrně jednoduchý proces. Nejprimitivnější metoda spočívala v zahřívání rumělky v ohni, kde se kovová rtuť shromažďovala v popelu. Moderní metody využívají v podstatě stejný princip, ale jsou mnohem dokonalejší. (Greenwood a Earnshaw, 1993) Získání Hg z HgS znali už staří Římané a Řekové, první zmínky pochází od Theofrasta o dolech v Almadénu, kde těžili Římané. Druhý nejstarší důl v Evropě byl v Indrii, který byl využíván od konce 15. a na počátku 16. století. (Remy, 1971)

Výroba začíná rozdrcením rudy – cinabaritu = rumělky, která se praží v proudu vzduchu a vzniklé páry rtuti kondenzují.

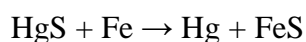


Mezi další způsoby výroby patří:

1. pražení cinabaritu s páleným vápnem



2. pražení rumělky se železným odpadem



Vzniklá rtuť se čistí destilací za sníženého tlaku. (Greenwood a Earnshaw, 1993)

2.3 Stanovení rtuti

Mezi významné analytické metody používané ke stanovení Hg řadíme spektrometrická stanovení. Atomová absorpční spektrometrie (AAS) se vyznačuje mezi detekce od 1 do 5 ng rtuti.

Při stanovení rtuti v jednotlivých vzorcích se nevyhneme chybám, které vznikají odběrem vzorků, dále transportem, zpracováním a skladováním. Rtuť a její sloučeniny patří mezi těžké látky, proto lehce dochází k jejím ztrátám ze vzorků. Hg difunduje materiály z plastů a dochází k sorpci na různých materiálech, např. polyethylenových vzorkovnicích. (Bencko et al., 1995)

2.4 Výskyt rtuti

Rtuť se uvolňuje antropogenní činností (např. spalováním uhlí, odpadů, výrobou chloru a cementu, atd.) v rozsahu 60 – 80 % nebo z přírodních zdrojů (např. lesními požáry, vypařováním z mokřadů a oceánů, sopečnou činností, zvětrávacími procesy minerálů, atd.). Koncentrace Hg v sedimentárních a vyvřelých horninách činí 10 – 50 ng.g⁻¹. (Houserová et al., 2006)

Obsah rtuti v zemské kůře je asi 0,08 mg.kg⁻¹. Jedná se o chalkofilní prvek, který se v redukční atmosféře převládající při vzniku zemské kůry vyloučil jako ruda v sulfidové fázi. Ruda rtuti se nazývá cinabarit (HgS), jehož největší naleziště nalezneme ve Španělsku (6 – 7 % obsah Hg). Méně významná naleziště se nacházejí v Mexiku, Alžírsku a Itálii (< než 1 % Hg). (Greenwood a Earnshaw, 1993)

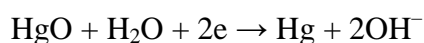
Průměrný obsah rtuti v severočeském hnědém uhlí je 0,26 mg.kg⁻¹, maximum dosahuje 1,84 mg.kg⁻¹ a minimum 0,03 mg.kg⁻¹. Rtuť se váže v uhlí hlavně na síru, kde závislost těchto dvou prvků nám vyjadřuje korelační koeficient R, který má hodnotu 0,55. (Šafářová a Řehoř, 2006)

Další důležité zdroje rtuti v povrchových vodách jsou atmosférické vody kontaminované spalováním fosilních paliv. Sloučeniny rtuti se používají při organických syntézách, kde se uplatňují jako katalyzátory. Průmyslové odpadní vody obsahují rtuť, např. při elektrolýze chloridu sodného amalgámovým způsobem. Existují

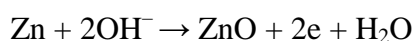
i rtuťnaté pesticidy – především jde o fungicidy, prostředky k moření osiva či konzervační prostředky uplatňované při konzervaci řezných emulzí. (Pitter, 2009)

Suchý rtuťový článek tvoří kladný pól obsahující oxid rtuťnatý s grafitem. Záporný pól obsahuje slisovaný amalgamový zinkový prášek. Póly článku jsou odděleny absorbentem silným koncentrovaným hydroxidem draselným sloužícím jako elektrolyt.

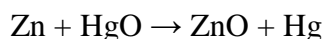
Reakce na kladném pólu:



Reakce na záporném pólu:



Výsledná reakce:



Suchý článek se využívá jako přenosný zdroj elektřiny. (Greenwood a Earnshaw, 1993)

2.5 Využití rtuti

Uplatnění rtuti je pestré. Používá se k výrobě amalgamových výplní ve stomatologii, dále v lékařství k výrobě tzv. šedé, rtuťové masti léčící kožní choroby v dermatologii. Význam rtuť našla i jako náplň měřících přístrojů nebo v důlním průmyslu při těžení stříbra a zlata z rud. Amalgamový zinek se využívá v galvanických člancích. (Pavelka a Shütz, 1974) Amalgámy se dříve využívaly při povlékání zrcadel, při získávání stříbra a zlata, zlacení v ohni. V laboratoři našel uplatnění sodíkový amalgám používaný jako redukční činidlo. Kalomelová elektroda, používaná jako srovnávací, se využívá při měření napětí. V kapalně podobě se Hg využívá v rtuťových výbojkových usměrňovačích, Westonově článku, brzdících ventilech, při výrobě teploměrů a barometrů. Třaskavá rtuť našla své uplatnění v pyrotechnice. Poměrně velké množství Hg se spotřebuje při výrobě umělé rumělky, která se používá jako barvící látka. (Remy, 1971)

Z celkové roční produkce Hg se využije 5 % v zemědělství a 20 % v papírenském průmyslu, ve farmacii a ve vojenském průmyslu. (Bencko et al., 1995)

2.6 Sloučeniny rtuti

2.6.1 Organické sloučeniny rtuti

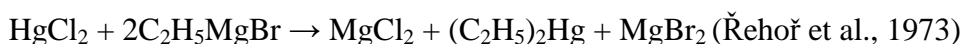
C₆H₅HgOBO₂H₂ (fenylmerkuriboritan) – využívá se jako dezinfekční prostředek pod obchodním názvem Famosept. (Řehoř et al., 1973)

C₆H₅HgBr (fenylmerkuribromid) – používá se v zemědělství k dezinfekci půd, jako ochranný prostředek proti chorobám okrasných rostlin, obilí a zeleniny. (Řehoř et al., 1973)

CH₃HgCl (chlorid methylrtuťnatý) – rozpustnost ve vodě je 0,1 g.l⁻¹ při teplotě 21 °C, tlak par dosahuje 8,5.10⁻³ mm Hg při 25 °C. Lipofilita má hodnotu 1,6 a bioakumulace 10² – 10⁶. (www.recetox.muni.cz)

Hg(CH₃)₂ (dimethyl rtuť) – při 25 °C se ve vodě rozpouští 1 g.l⁻¹, lipofilita má hodnotu 2,28. Environmentální poločas života je větší než tři sta let v oceánských sedimentech. (www.recetox.muni.cz)

Organokovové sloučeniny Hg – váží na atom kovu dva nebo jeden uhlovodíkový zbytek. V ekosystémech se tvoří z anorganických forem Hg principem neenzymatického přenosu z methylkobalaminu na rtuťnatý ion. (Houserová et al., 2006) U organortuťnatých sloučenin se setkáme s jejich velkou stálostí, patří mezi silná nukleofilní činidla. Jejich laboratorní příprava je velmi jednoduchá pomocí roztoku chloridu rtuťnatého a Grignardova činidla podle rovnice:



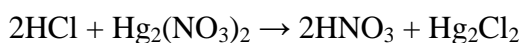
2.6.2 Anorganické sloučeniny rtuti

HgF₂ (fluorid rtuťnatý) – vodou dochází k jeho hydrolytickému štěpení, podvojně soli nejsou známy, krystaluje jako hydrát. Jeho teplota tání je 645 °C. Vyrábí se reakcí chloru s fluoridem rtuťným. (Remy, 1971)

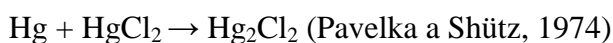
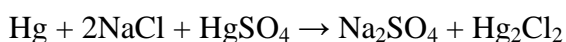
Hg₂F₂ (fluorid rtuťný) – světle žlutá krystalická látka, na světle černá, krystaluje ve čtverečné soustavě, ve vodě se hydrolyticky rozkládá. (Remy, 1971)

HgCl₂ (chlorid rtuťnatý, sublimát) – jedovatá, krystalická, bílá sloučenina. Ve vodném roztoku se nepatrně hydrolyzuje a disociuje. Používá se k ochraně dřeva před napadením hnilobou, užíval se ve fotografování. (Pavelka a Shütz, 1974) Další využití je v lékařství kde se slouží jako dezinfekční prostředek. V pevném skupenství je stálý na světle. Těkavější sloučenina než kalomel. Ve vodě je dobře rozpustný. Ve zředěných vodných roztocích dochází k pozvolnému rozkladu, při kterém se vylučuje chlorid rtuťný. HgCl₂ je schopný adovat jiné chloridy, přičemž vznikají komplexní a podvojně soli. (Remy, 1971)

Hg₂Cl₂ (chlorid rtuťný, kalomel) – málo se rozpouští ve vodě a je méně toxický. Používal se v lékařství jako projímadlo, dnes je nevhodný k užívání díky zanesení kontaminace jedovatým a více rozpustným HgCl₂. (Houserová et al., 2006) Vyskytuje se v čtverečné soustavě. Připravuje se reakcemi na mokré i suché cestě. Při reakci chloridu rtuťného s amoniakem získáme intenzivně černou barvu, kde podle tohoto zabarvení byl odvozen název kalomel (krásná čern). Na světle tmavne a při zahřívání žloutne. (Remy, 1971) Připravuje se například srážením podle rovnice:



Mezi další způsoby výroby patří sublimace Hg, kuchyňské soli a síranu rtuťnatého nebo sublimace Hg s HgCl₂. (viz. chemické rovnice)



HgBr₂ (bromid rtuťnatý) – v porovnání s chloridem rtuťnatým je v roztoku méně disociován a ve vodě méně rozpustný. Vzdálenost Hg – Br je 2,48 Å. (Remy, 1971)

HgI₂ (jodid rtuťnatý) – červená nerozpustná sraženina, která vzniká reakcí Hg²⁺ s jodidy. Hg s oxidačním číslem +II (stejně u Cd a Zn) snadno tvoří komplexní částice s ligandy σ– donorového charakteru, proto může přejít do roztoku za vzniku komplexních sloučenin. (viz. reakce)

Reakce: $2\text{I}^- + \text{HgI}_2 \rightarrow [\text{HgI}_4]^{2-}$ (Klikorka et al., 1985)

Málo se rozpouští ve vodě, krystalizuje ve čtverečné soustavě a zahříváním nad teplotu 126 °C se mění v kosočtverečnou soustavu. Používá se k výrobě mastí v kožním lékařství. (Remy, 1971)

Hg₂I₂ (jodid rtuťný) – nerozpouští se ve vodě, čistý je žluté barvy. (Remy, 1971)

HgO (oxid rtuťnatý) – nerozpustný v alkalických vodných roztocích a ve vodě, naopak se rozpouští v kyselinách za vzniku rtuťnatých solí. Používá se jako fungicid. Žlutě zbarvené sloučeniny vznikají při reakci solí Hg²⁺ v silně alkalickém prostředí, k červenému zbarvení dochází při přímé reakci prvků. (Klikorka et al., 1985) Barevné modifikace se od sebe odlišují velikostí zrn, kde žlutý HgO je amorfní a červený HgO je krystalický. (Bican, 1957)

HgS (sulfid rtuťnatý) – vyrábí se srážením solí Hg²⁺ sirovodíkem nebo přímým slučováním prvků. Nerozpustný ve vodě. (Klikorka et al., 1985) Špatně se rozpouští v kyselinách. Velmi dobře se rozpouští jen v lučavce královské. (Bican, 1957) Nalezneme ho v modifikaci černé a červené. Červený se vyskytuje v rumělce, krystaluje v šesterečné soustavě, tmavne na světle, vzdálenost Hg – S dosahuje 2,52 Å a využívá se v malířských barvách (rumělková červeň) či jako líčidlo. Černý má krychlové tetraedrické krystaly, vzdálenost Hg – S 2,53 Å a je ve vodě málo rozpustný. Při sublimaci černé formy HgS nebo za použití zásaditého polysulfidu přejde tato forma v červený HgS. (Remy, 1971)

Hg(CN)₂ (kyanid rtuťnatý) – ve vodě dobře rozpustný, vytváří bezbarvé krystaly, významná je i tvorba komplexních sloučenin. Tato látka patří mezi jedovaté a nepáchnoucí. Používal se jako dezinfekční prostředek. (Remy, 1971)

Hg(NO₃)₂ (dusičnan rtuťnatý) – bezbarvá krystalická látka, dobře se hydrolyzuje. (Pavelka a Shütz, 1974)

Hg₂(NO₃)₂ (dusičnan rtuťný) – na světle žloutne, používá se při reakcích jako redukční činidlo. (Pavelka a Shütz, 1974) Vytváří bezbarvé krystaly, které se ve vodě velmi dobře rozpouštějí. (Bican, 1957) Roztok reaguje v důsledku hydrolytického štěpení kyseliny. (Remy, 1971)

Hg(SO₄) (síran rtuťnatý) – krystalická, bílá látka, která se rozpouští v malém množství vody, v nadbytku vody dochází k hydrolyzaci. Využívá se jako katalyzátor. (Pavelka a Shütz, 1974)

Hg₂(SO₄) (síran rtuťný) – málo se rozpouští ve vodě, své uplatnění našel jako katalyzátor při organických syntézách. (Pavelka a Shütz, 1974) Vytváří jednoklonné, bezbarvé krystaly. Na světle šedne. (Remy, 1971)

2.7 Výskyt rtuti ve vodách

Voda obsahuje anorganické rozpuštěné formy rtuti, kde se vyskytuje především elementární rtuť Hg⁰, Hg²⁺, [Hg(OH)Cl]⁰, [HgOH]⁺, chlorokomplexy [HgCl₄]²⁻ až [HgCl]⁺ a organokomplexy. Chlorokomplexy se vyznačují vysokou stabilitou a maskují tak reaktivitu iontu Cl⁻. U komplexů najdeme konstanty stability (log β) v chemických tabulkách. (Pitter, 2009)

Z organických forem rtuti jsou důležité alkylmerkurisloučeniny, především dimethylrtuť (CH₃)₂Hg a chloridmethylrtuťnatý (CH₃HgCl). Kation CH₃Hg⁺ vystupuje ve vodném roztoku jako CH₃HgOH₂⁺, kde se chová jako slabá kyselina, má významné komplexační vlastnosti a typickou kovalentní vazbu mezi atomy O a Hg. Transformace organických forem rtuti na anorganické a naopak probíhá chemickou i biochemickou cestou. V závislosti na hodnotě pH vody a složení se ustavuje rovnováha mezi uvedenými formami výskytu. (Pitter, 1999)

V tekoucích povrchových vodách vymezuje nařízení vlády č. 82/1988 Sb. formou různých ukazatelů limitní koncentrace všech zastoupených kovů včetně rtuti. Ve srážkové vodě je nezanedbatelným kontaminantem kadmium a rtuť. Obecně platí, že všechny těžké kovy vyskytující se ve vodách patří mezi významné vodohospodářské a hygienické ukazatele, kde se neustále zpřísňují kritéria obsahu těchto škodlivých polutantů. Z tohoto důvodu jsou minimalizovány i limitní koncentrace. (Horáková, 2003)

V odpadních vodách s vysokou koncentrací chloridů (vznikajících např. při elektrolýze chloridu sodného) a v mořské vodě je rtuť přítomna převážně jako trichlorortuťnatan a tetrachlorortuťnatan, kde koncentrace Hg²⁺ iontu je zanedbatelná.

V přírodních kontinentálních vodách dominuje podle složení vody dihydroxortuťnatan a při vyšších koncentracích chloridů $[\text{HgCl}_2]^0$. (Pitter, 2009)

V mořské vodě se hojně vyskytuje HgCl_4^{2-} . V kyselém prostředí v rozmezí pH 2 – 6 dochází k hydrolyzaci Hg^{2+} na $\text{Hg}(\text{OH})_2$ a HgOH^+ . V neutrální vodě převládá HgOHCl a v alkalické vodě $\text{Hg}(\text{OH})_2$. V mořské vodě se nejvíce vyskytuje CH_3HgCl i CH_3HgOH . (Koplík et al., 1997)

Přirozené pozadí rtuti v podzemních vodách dosahuje hodnot $0,1 \mu\text{g.l}^{-1}$. V mořské neznečištěné vodě je koncentrace $0,03 \mu\text{g.l}^{-1}$. V České republice jsou požadavky na jakost pitné vody pro rtuť limitovány nejvyšší mezní hodnotou $1 \mu\text{g.l}^{-1}$, pro stolní a kojeneckou vodu platí nejvyšší přípustná hodnota $0,5 \mu\text{g.l}^{-1}$. Pro ostatní vodní toky jsou maximální koncentrace rtuti $1 \mu\text{g.l}^{-1}$, vodárenské toky $0,5 \mu\text{g.l}^{-1}$. Přípustné koncentrace rtuti ve vodách pro závlahu jsou max. do $5 \mu\text{g.l}^{-1}$. Chovné rybníky nesmějí překročit hodnotu $1 \mu\text{g.l}^{-1}$. Kanalizační řád v Praze povoluje koncentraci rtuti v dešťové vodě do $0,005 \text{mg.l}^{-1}$, splaškové vodě do $0,05 \text{mg.l}^{-1}$. V odsiřovacích zařízeních tepelných elektráren se nacházejí odpadní vody s koncentrací rtuti do 1mg.l^{-1} . (Pitter, 1999)

2.8 Výskyt rtuti v sedimentech

Methylrtuť vzniká v životním prostředí abiotickým (chemickým) a biotickým způsobem, na kterém se uplatňují zejména anaerobní bakterie sedimentů. Bakterie, které mají schopnost redukovat sírany, plní v sedimentech významnou roli při metylaci Hg. Při snížení pH vody se zvýší metylace rtuti na povrchu sedimentu, který se nachází na dně vodního ekosystému. Rychlost metylace klesá směrem do hloubky, protože se snižuje mikrobiální aktivita. Proto je nejrychlejší na povrchu sedimentu, který je neustále omýván vodou. K vyšší metylaci přispívají vyšší koncentrace organických látek. (Švehla et al., 2005)

Při napouštění nádrží se na dně v sedimentech vytváří komplex biologických a fyzikálně – chemických podmínek, který vede k intenzivnější metylaci rtuti. (Modrá et al., 1999)

Sedimenty na dně vod jsou významným indikátorem znečištění povrchových vod jedovatými kovy, hlavně rtutí, kadmíem a olovem. Rtuť přechází do sedimentů

z nádrží a tekoucích vod, kde se postupně akumuluje. 10^4 je hodnota akumulčního koeficientu pro obsah celkové rtuti při přechodu rtuti z vody do sedimentů. Důležitou roli zde hraje charakter sedimentu a stupeň zatížení lokality. Sedimenty, které mají více organických součástí a bahna se vyznačují výrazně vyššími obsahy Hg v porovnání se vzorky písčitého složení. (Cibulka et al., 1991)

Dimethylrtuť byla nalezena např. ve švédských jezerech, kde v bublinách plynu byla detekována Hg v zimě pod ledem. (Chudoba et al., 1973) Dimethylrtuť vzniká při rozkladu ryb a malých vodních živočichů. V atmosféře se může přeměnit na monomethylrtuť, která se může vrátit zpět do potravního řetězce vodních živočichů. (Bencko et al., 1995)

Vodní nádrž Skalka, nacházející se u Chebu v západních Čechách, dále řeky Reslava a Ohře byly desítky let znečišťovány odpadními vodami pocházející z továrny v bavorském městě Marktrewitz v Německu. Fabrika vyráběla technické chemikálie a přípravky na bázi Hg. V roce 1974 Státní vodohospodářská inspekce zavedla monitorování kontaminace rtutí v lokalitách Ohře a Skalky. Byly objeveny zvýšené koncentrace rtuti. Je zajímavé, že v 80. letech 20. století došlo k nárůstu koncentrace rtuti v rybách, zatímco v 70. letech 20. století byl zastaven přítok znečištěných odpadních vod do České republiky. Za možné příčiny se uvádějí sanační zásahy nebo odkrytí znečištěných sedimentů v období vypouštění nádrže Skalka. (Švehla et al., 2005)

2.9 Toxicita rtuti

Rtuť patří k nejtoxičtějším kovům díky své vysoké akumulční schopnosti v organismech. Je vázána ve formě organických a anorganických sloučenin. Odstranění z těla se děje uvolňováním ve formě methylderivátů pomocí biotransformačních procesů, tím se liší od kadmia, kde je odstraňování obtížné, protože Cd zesiluje toxické účinky dalších kovů. (Horáková, 2003)

V tkáních většiny ryb najdeme monomethylrtuť, převažující formu rtuti, jež vzniká metylací v sedimentech účinkem mikroorganismů. Jedná se o nejtoxičtější formu Hg díky svým neurotoxickým vlastnostem. Prostřednictvím potravního řetězce se akumuluje v rybách; tato akumulace má vzrůstající charakter s velikostí a věkem ryb.

Mezi hlavní zdroje otrav lidí monomethylrtuť patří ryby, proto je důležité monitorování kontaminace vodních ekosystémů z hygienického i ekologického hlediska. (Švehla et al., 2005)

Sloučeniny rtuti negativně působí na tkáně a orgány ryb, v nízkých koncentracích má nepříznivý vliv na produkci jiker, životnost spermií, embryonální a larvální vývoj. Akutní letální koncentrace anorganických forem Hg je 0,2 – 4,0 mg.l⁻¹ u kaprovitých ryb a 0,3 – 1,0 mg.l⁻¹ u lososovitých ryb, pro organické látky platí 0,2 – 0,7 mg.l⁻¹ u kaprovitých a 0,025 – 0,125 mg.l⁻¹ u lososovitých. Pro zoobentos jsou neslučitelné se životem koncentrace 0,07 mg.l⁻¹ a vyšší, pro zooplankton 0,002 mg.l⁻¹. (Cibulka et al., 1991)

Z organismu ryb má methylrtuť poločas vylučování 2,5 roku. Rtuť přijímají ryby kůží, žábry a dutinou ústní. Ryby tvoří konečný článek potravního řetězce ve vodách, proto se v jejich těle vyskytují největší koncentrace. (Čelechovská, 1999)

Mořské organismy jsou více odolné vůči působení rtuti než sladkovodní, protože v mořích se vyskytuje selen, který je antagonistou tohoto kovu. Rtuť působí negativními účinky i na bezobratlé živočichy a řasy. Dafnie patří mezi nejvíce citlivé organismy, na které Hg působí. (Kafka a Punčochářová, 2002)

Proces toxického působení rtuti na vodní živočichy spočívá ve vazbě na SH – skupiny bílkovin a na aminokyseliny. Rtuť působí jako enzymový jed. Toxicita u ryb je ovlivněna formou výskytu. Jednoduché ionty jsou více toxické v porovnání s organickými či anorganickými méně rozpustnými i nerozpustnými komplexními sloučeninami. (Cibulka et al., 1991)

Rozdílné zastoupení THg (celkové Hg) a MeHg (methyl Hg) u jednotlivých druhů ryb je do určité míry ovlivněno potravou. Záleží zde i na pohlaví ryb. Hlavní roli hrají přírodní podmínky v jednotlivých lokalitách, ve kterých se ryby vyskytují (při vyšší teplotě a ve stojatých vodách kumulace Hg roste). (Maršálek et al., 2005)

Oblast Bromarv ve Finsku není téměř ohrožena kontaminací Hg. Zde byly naměřené koncentrace u bezobratlých 0,03 mg.kg⁻¹, u ryb požírající bezobratlé živočichy 0,10 mg.kg⁻¹, u dravých ryb 0,29 mg.kg⁻¹, u ptáků živících se rybami 2,0 a více mg.kg⁻¹. (Cibulka et al., 1991)

Některé druhy nejedlých i jedlých hub mají schopnost kumulovat ve svém těle rtuť ale i olovo, kadmium a další těžké kovy. (Kalač, 1999) Povolený limit pro rtuť v jedlých houbách je $0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$, vztahující se na čerstvou hmotnost, který stanovuje směrnice č. 69/1986. Některé druhy hub mají schopnost kumulovat určitý těžký kov. Mezi obsahem rtuti v houbě a zamořenou lokalitou není jasně stanovena spojitost. U většiny hub se setkáme s překročenými limity kadmia a rtuti než povolují příslušné normy. (Cibulka et al., 1999a) Při různých způsobech tepelných úprav hub dochází ke ztrátám rtuti kolem 70 % (u ryb asi 30 %) a snižuje se riziko intoxikace při opakovaném příjmu většího množství kontaminovaných potravin. (Cibulka et al., 1999b) Rtuť se dostává do vyšších hub především myceliem. Nejvíce Hg je ve výtrusorodých vrstvách, méně v klobouku a nejméně v třeni. Sušené houby mají stejné obsahy Hg i po několikaletém skladování. (Cibulka et al., 1991)

Elementární Hg patří mezi nejméně toxickou, neboť po vstupu do organismu je většinou vyloučena bez dopadu na lidské zdraví. Kovová rtuť se neustále odpařuje do ovzduší. Rtuťné sloučeniny mají méně škodlivé účinky než rtuťnaté díky menší rozpustnosti ve vodě. Dojde-li k příjmu nízkých koncentrací, projevují se nežádoucí účinky: podrážděnost, únava, nespavost, poruchy paměti, třes. Vysoké koncentrace rtuti mohou způsobit i smrt. Nejzávažnější případy nastávají u otrav dětí. (Kafka a Punčochářová, 2002)

Kovová Hg se v trávicí soustavě téměř vůbec nevstřebává, protože se ve vodě nerozpouští. Kůží proniká, pokud je mastná pokožka. V dýchací soustavě se vykytuje v plicích, zejména v průduškách a plicních sklípkách, kde je vstup zajištěn prostou difuzí. (Bencko et al., 1995)

Rtuť působí na centrální nervový systém organismů, ale i na kardiovaskulární soustavu. Obecně lze říci, že velmi nebezpečné pro lidské organismy jsou alkylртуťnaté sloučeniny s krátkými řetězci a rtuťové páry. Methylртуť představuje pro člověka největší riziko, protože se přednostně kumuluje v mozku a způsobuje degenerativní změny mozkové tkáně. Velice nebezpečné jsou alkylртуťnaté sloučeniny pro těhotné ženy, protože se mohou transplacentárním transportem přenést na plod a snížit vývoj embrya. (Černá, 2004)

Vstřebaná Hg v těle člověka se oxiduje podle rovnic: $2\text{Hg}^0 \rightarrow \text{Hg}_2^{2+} \rightarrow 2\text{Hg}^{2+}$. K horšímu vstřebávání dochází u méně rozpustných sloučenin Hg. Rtuťnaté sloučeniny

se vstřebávají snadněji než rtuťné. Množství Hg v krevní plazmě a v červených krvinkách je v poměru 1:1. V krevní plazmě dochází k vazbě Hg na plazmatické bílkoviny a v červených krvinkách na SH – skupiny hemoglobinu. Z červených krvinek se uvolňuje Hg^0 , který může procházet mezi krví a mozkiem. V mozku se nejvíce Hg nachází v šedé hmotě. Experimenty prokázaly, že v těle může docházet i k redukci $\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}^0$. Hg^0 výrazně lépe proniká biologickými membránami. Vylučování Hg probíhá velmi nepravidelně a pomalu. Z lidského těla je Hg^{2+} nejvíce vylučován močí a stolicí, dále potem, slinami, nehty, vlasy, vydechovaným vzduchem a mateřským mlékem. Při vysokých koncentracích rtuti převládá vylučování močí a při nízkých koncentracích stolicí. Některé anorganické, rozpustné sloučeniny Hg se využívaly k léčbě syfilis. (Bencko et al., 1995)

Mezi příznaky projevující se při otravách Hg patří například červenání dásní a následné uvolňování zubů, slinění, bolest hlavy, zažívací potíže a otupělost paměti. K jednotlivým toxickým účinkům způsobených Hg jsou různé organismy individuálně citlivé. (Remy, 1971) Akrodynie (růžová nemoc) je syndrom projevující se u dětí od 4 měsíců do 4 let. Tato nemoc se projevuje vypadáváním vlasů, loupáním kůže, otoky a zimnicí. (Bencko et al., 1995)

K otravám Hg dnes dochází velmi vzácně. Za běžných podmínek se Hg v lidském těle vyskytuje, ale jen ve velmi malých koncentracích. U osob, které pracují s tímto kovem, se kontroluje hladina iontů Hg v moči a krvi. Osoby se mohou otrávit anorganickými sloučeninami, organickými látkami a parami kovové rtuti. Nejvyšší přípustné limity par kovové rtuti na pracovištích dosahují $0,05 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$. U člověka se Hg zabudovává do všech tkání lidského těla. Močí a stolicí vyjde z těla asi $10 \mu\text{g}$ za den. Průměrná hodnota rtuti v moči činí $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$. (Dlasková et al., 2000)

Více než z 90 % se váže methylrtuť v krvi na červené krvinky. Methylrtuť přechází z krve k jednotlivým orgánům velice pomalu. Biotransformace methylrtuti probíhá v lidském těle podle rovnice: $\text{MeHg} \rightarrow \text{Hg}^{2+} + \text{Hg}^0$. U methylrtuti se objevují mutagenní účinky. (Bencko et al., 1995)

Metoxyetylrtuťnaté a fenylrtuťnaté sloučeniny se u člověka přeměňují na anorganické látky. Tato reakce probíhá hlavně v játrech, přičemž u metoxyetylrtuťnatých látek je rychlejší. Hg^{2+} prochází buněčnými membránami

pomaleji než fenylrtuťnaté sloučeniny. Fenylrtuťnaté soli jsou z 90 % vázány v červených krvinkách. (Bencko et al., 1995)

V 60. a 70. letech 20. století se objevily otravy u japonských rybářů v Niigatě a Minamatě, kde příčinou byly průmyslové firmy, které vypouštěly množství Hg do řek. V roce 1971 bylo v těchto oblastech otráveno 269 lidí methylrtutí, 55 otrav bylo smrtelných. Při otravě dochází v těle k metabolickým přeměnám, při kterých se elementární Hg oxiduje na Hg^{2+} a alkylsloučeniny se mění též na Hg^{2+} . Methylrtuť, která se dostane z krevního řečiště do vlasů, se dále nemění. V letech 1996 – 2003 byly stanoveny celkové obsahy rtuti ve vlasech dětí, které nepřesahují hodnotu $0,4 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. (Čejchanová et al., 2006)

V potravinách se objevují různé formy rtuti, zejména kovová rtuť (Hg^0), organická Hg (aryl a alkyl sloučeniny) a anorganická Hg (Hg^{2+}). Nejvíce náchylné na kontaminaci jsou rybí výrobky, ostatní potraviny zaujímají jen 10 %. Celková rtuť v rybích produktech nesmí přesáhnout hodnotu $0,5 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, pro ostatní vybrané produkty platí $1 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (nařízení Evropské Unie 466/2001). Obsah methylrtuti zaujímá z celkové rtuti více než 85 % u rybích výrobků. Konzumace ryb v České republice je pro průměrnou populaci nízká, kde hodnota dosahuje 10 g na osobu za den. (Řehůrková et al., 2006) U suchozemských živočichů se setkáme s nižšími koncentracemi rtuti v masných výrobcích, jedná se o hodnoty většinou do $50 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Maximální povolené koncentrace Hg v poživatinách činí $0,02 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ a v nápojích $0,002$ až $0,005 \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. (Bencko et al., 1995)

Mezinárodní environmentální organizace monitoruje koncentrace rtuti ve vodě, půdě a v ovzduší. Znečišťování Hg se týká všech kontinentů, ale nejhorší situace je v Asii a v Africe. Všechny formy Hg vyskytující se v ovzduší se mohou transportovat na velmi velké vzdálenosti tj. 100 – 1000 km od zdroje znečištění a dále jsou zakoncentrovány ve vodě nebo v půdě. WHO zavedla pro týdenní příjem rtuti hodnotu $1,6 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ lidské váhy. (Černá, 2004)

2.10 Rtut' v atmosféře

Tento kov může být transportován bez chemických změn. Množství rtuti, které se během jednoho roku, uvolňuje do atmosféry je 38000 t. Během výroby, těžby, použití a zpracování vytěká přibližně třetina světové roční produkce. Relativně velké množství Hg, které se nachází v jezerních a mořských sedimentech, se uvolňuje do ovzduší, jako methylrtuť. (Cibulka et al., 1991) V atmosféře může dojít k demetylaci dimethylrtuti. Reakce probíhá v kyselém prostředí (za přítomnosti kyselých dešťů), produktem je methylrtuť. (Bencko et al., 1995)

Rtuť, olovo a kadmium se mohou uvolňovat spalovacími procesy a vyskytovat ve vzduchu v podobě aerosolů. Obsahy všech těchto stopových prvků ve fosilních palivech (uhlí, ropa, zemní plyn) jsou proměnlivé. Množství emisí a chování těchto látek při spalování ovlivňují chemické a fyzikální vlastnosti sloučenin. (Cibulka et al., 1991)

V letech 1990 – 2000 se snížila koncentrace rtuti v ovzduší o 60 %. Španělsko, Polsko, Německo, Rumunsko a Itálie jsou státy, které v Evropě nejvíce produkuje emise Hg z velkých zdrojů. (Černá, 2004) V České republice je stanovena nejvyšší přípustná koncentrace pro Hg $0,3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ a v ovzduší dolů ve Španělsku byly koncentrace $0,8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. (Bencko et al., 1995)

Na území České republiky je znečištění ovzduší rtutí nerovnoměrné. Hlavními znečišťovateli jsou městské aglomerace a průmysl lokalizovaný do určitých oblastí. Hygienické stanice v jednotlivých krajích sledují dle zavedených předpisů obsah škodlivin v ovzduší (celkový spad a množství polétavého prachu). Při zjištění obsahu v nosném médiu – vzduchu je nutné stanovit nejvyšší přípustné koncentrace pro dlouhodobé expozice obyvatel, pravidelné kontroly a způsob ochrany. Na rychlost šíření částic v ovzduší má vliv: vlastnost částic, klimatické podmínky vzduchu, tj. tlak, proudění, teplota, vlhkost. Doba, po kterou aerosoly zůstávají v atmosféře, velmi významně roste s výškou. Vymývání (srážková činnost) patří mezi neúčinnější mechanismus při odstraňování škodlivých látek z ovzduší. (Cibulka et al., 1991)

2.11 Rtut' v půdách

Těžké kovy (rtuť, kadmium a olovo) jsou zkoumány v základních složkách prostředí, kam patří půda, voda a atmosféra. Rtut' se do půdy dostává například při užívání chemikálií či čistírenských kalů. V půdách se vyskytují průměrné koncentrace rtuti v rozmezí hodnot 0,02 – 0,2 mg.kg⁻¹. Na množství rtuti mají vliv pedogenetické procesy. V půdách najdeme tyto formy rtuti: elementární Hg⁰, methylrtuť CH₃Hg⁺ a anorganickou Hg²⁺. Zastoupení těchto forem je závislé na redox potenciálu i na pH v půdách. Kationtová forma rtuti se může sorbovat různými půdními součástmi. Rtut' se dostává pryč z půdního substrátu těkáním, jež patří mezi hlavní procesy při ztrátách rtuti. Použití čistírenských kalů, využitých ke zkvalitnění půd, výrazně zvyšuje mobilitu rtuti. Humusové sloučeniny hrají klíčovou roli při vazbě Hg a jejím přechodu ze souše do vodního prostředí. V půdách není tak rozsáhlá metylace jako u vodních sedimentů. Houby a Aktinomycety patří mezi nejvíce odolné živé organismy vůči nebezpečným kovům. (Cibulka et al., 1991)

Rtuť v půdách je zkoumána z analytického hlediska a našla své uplatnění v praxi. Toxické účinky sloučenin Hg i mobilita závisí na specii (chemické formě) vzorků, ve kterých je přítomna. V půdách se může Hg vázat i několika různými způsoby v závislosti na jejich struktuře. V pevném materiálu (půdě) a v kapalném roztoku (po provedení extrakce) se objevují podobné koncentrace rtuti. Zvýší-li se koncentrace Hg v pevné fázi, zvětší se i vyextrahované množství Hg (při extrakci). Rtut' se pevně váže svými vazbami na huminové kyseliny. (Rohovec et al., 2006)

V Holandsku a v Dánsku se využívají procesy, při kterých dochází k čištění a snižování koncentrace Hg v půdách. Jedná se o injektáž půdy parou při teplotě vyšší než 200 °C a ošetření půdního substrátu v rotačních pecích. Dekontaminace půd se může provádět i v reaktorech kde dochází k extrakci. Půdy se čistí filtrací a promýváním. Omezením redukčních podmínek v půdách a zvýšením pH prostředí hlavně vápněním dojde k poklesu koncentrace tohoto rizikového prvku v půdě. (Cibulka et al., 1991)

Do půd se rtuť dostává více než z 90 % z atmosféry, kde obsah činí 20 – 150 ng.g⁻¹. Ve svrchních půdních horizontech dochází k nejintenzivnější akumulaci rtuti v místech, kde je nejvíce rozložena organická hmota, na níž se rtuť váže. V horizontech na smrkovém porostu jsou koncentrace rtuti vyšší než u bukového porostu. V organominerálních horizontech se snižuje množství humusu, proto se snižuje i

koncentrace Hg. Ve formě Hg^{2+} vyskytující se hlavně v půdě se rtuť sorbuje na organickou hmotu. Mobilita a rozpustnost Hg^{2+} se zvyšuje s rostoucím pH půdy. Působení rtuti v půdním horizontu je ovlivněno množstvím jílovitých minerálů, oxohydroxidů manganu a železa, ale i půdním prostředím. Obsah jednotlivých forem rtuti závisí na mobilitě, transportu a přeměně. (Hojdová et al., 2006) Výskyt půdních typů, druhů a zastoupení kultur má vliv na množství rtuti v půdě. (Chvátal et al., 2000)

U rostlin, které jsou nakaženy rtutí, se objevují tyto příznaky: snížený růst kořene, thylakoidy mají vláknitý tvar, větší mitochondrie a endoplazmatické retikulum, snížená fotosyntéza a množství chlorofylu. Z rostlin se Hg dostává přímo do těla býložravých organismů. (Cibulka et al., 1991)

Součástí humózních půd je Hg vázaná na organické látky do stabilních komplexních sloučenin. Toto je důvod, proč jsou v rostlinách nízké koncentrace. S vyšším zastoupením Hg se setkáme např. u některých druhů obilovin. (Kafka a Punčochářová, 2002)

Rostliny nejčastěji přijímají rtuť kořenovým systémem, kde se také vyskytuje v nejvyšší koncentraci. Množství přijatých látek se zvyšuje s velikostí povrchové plochy, vysoké jsou například u řas. U rostlin je významná akumulace rtuti z půdy či sedimentů, protože sloučeniny Hg se nemohou uvolnit z pevných vazeb komplexních sloučenin s huminovými kyselinami. (Houserová et al., 2006)

Rtuť svými účinky negativně ovlivňuje řadu biochemických i fyziologických dějů probíhajících v rostlinách. Účinek prvků v rostlinách se zvyšuje v následujícím pořadí: olovo < kadmium << rtuť. Vřesovcovité rostliny, které rostou na skládkách, vážou Hg v mykorrhize na karboxylové skupiny. Vodní rostliny kumulují v těle více rtuti než suchozemské. Vlivem organického hnojení dochází k snižování příjmu těžkých kovů rostlinou. Obsah rtuti se mění i v průběhu vegetačního období rostlin. (Cibulka et al., 1991)

V letech 1992 až 1993 se přestal používat chlorid fenylrtuťnatý (Agronal), jímž se mořilo osivo obilovin. Totéž platí o pesticidech, které chrání rostliny, fungující na bázi rtuti. (Černá, 2004)

2.12 Půdní horizonty

V půdním profilu rozlišujeme jednotlivé vrstvy, tzv. půdní horizonty, které se liší různou mocností. Půdní horizonty hrají klíčovou roli při klasifikaci půd. Svrchní orní vrstva sahá do hloubky 20 – 30 cm a pravidelně se obdělává. (Šimek, 2005)

Rozdělení jednotlivých půdních horizontů:

L – horizont opadanky je tvořen čerstvým rostlinným opadem (např. listím, jehličím, kůrou, větévkami, odumřelými částmi rostlin). Jeho původ je velmi snadno rozeznatelný, protože nejeví známky rozkladu.

F – horizont fermentační (drti), jehož součástí jsou částečně rozložené zbytky organického materiálu, jejichž původ je rozeznatelný.

H – horizont huminifikační (měli) tvoří rostlinné zbytky v pokročilém stupni rozkladu. Strukturu těchto látek většinou nemůžeme identifikovat. Huminifikační materiál převládá nad méně rozloženými zbytky, kam můžeme zařadit např. zbytky kořínků.

Organominerální horizonty (epipedony) – povrchové horizonty, kde se vyskytuje množství nerozložených organických látek pod 5 %. Minerální horizonty s biogenní a antropickou akumulací organických huminifikovaných látek dosahují 20 až 30 %. Zajímavá je vazba mezi minerálními koloidy a humusovými látkami. Patří sem horizonty A1, A2 a A3. (Němeček et al., 2001)

V České republice jsou stanovené normy pro lehké půdy s maximálními obsahy rtuti do $0,6 \text{ mg.kg}^{-1}$ a pro ostatní půdy do $0,8 \text{ mg.kg}^{-1}$ podle vyhlášky 13/94 Sb. Absolutní obsah rtuti v rostlinách dosahuje nízkých koncentrací, hodnoty se liší zastoupením různých plodin. V půdě sledujeme absolutní množství Hg a různé formy sorpce, přičemž velká část Hg je organicky sorbovaná, díky S – S a S – H skupinám. Vysoký stupeň sorpce najdeme u půd s vyššími obsahy kvalitního humusu. Nejsnadněji se Hg extrahuje při nízkých obsazích organických látek v půdních vzorcích. (Balík et al., 1999)

2.13 Cyklus chemických forem Hg

Biogeochemický cyklus se neustále opakuje, klíčovou roli zde hrají sloučeniny Hg vstupující a vystupující. Během tohoto procesu dochází k transformaci, uvolňování a ukládání různých sloučenin. Rtuť se nemůže uvolnit do atmosféry z vodních potravních řetězců anebo z nerozpustných sloučenin. (Houserová et al., 2006)

V atmosféře se nachází přibližně 95 % Hg v kovové (elementární) formě po dobu šest dnů až dvou let. Atomární Hg se v troposféře oxiduje pomocí hydroxylových radikálů za vzniku oxidu rtuťnatého. Z atmosféry jsou oxidované sloučeniny Hg vyplavovány prostřednictvím dešťových srážek. Stejně jako oxidace, může probíhat i redukce pomocí radikálů, peroxidu vodíku a organickými peroxy – sloučeninami. Mezi nejvýznamnější procesy řadíme fotolýzu organokovových sloučenin Hg v atmosféře, biotransformaci a fotolýzu ve vodách. (Houserová et al., 2006)

2.14 Rtuť v zubních amalgámech

Mezi hlavní zdroje rtuti pro lidskou populaci patří methylhydrargyriové sloučeniny v potravinách a elementární Hg ze zubních amalgámových výplní, kde průměrné množství uvolněné z těchto výplní během jednoho dne činí 3 – 17 μg , v závislosti na jejich počtu. Tento zubní materiál se vyrábí ze slitiny cínu, olova, kadmia, zlata, stříbra, zinku, sodíku, draslíku a mědi, míseném se rtuť v poměru 1:1. U zubních výplní neustále dochází k elektrochemické korozi a k expozici rtuťových par (Hg^0) i iontových forem rtuti (Hg^{2+} , Hg_2^{2+}). Elementární rtuť je oxidována v krvi, ke komplexním oxidačním procesům dochází ve slinách a vznikají ionty Hg^{2+} . Zvýšené obsahy Hg nalezneme i ve slinách. Závislost celkové koncentrace Hg ve slinách na počtu výplní není úplně prokázána. (Tuček et al., 2007)

V Evropě se objevují amalgámy v létech 1500 – 1513, první využití v zubním lékařství se datuje do 1. poloviny 19. století. Ve Spojených státech amerických byla ve 2. polovině 20. století zavedena tzv. první amalgámová válka, při které bylo zakazováno používání této látky, protože dřívější amalgám byl velmi nekvalitní a docházelo k častým otravám u lidí. Tzv. druhá amalgámová válka byla zahájena v Německu. (Tuček et al., 2007)

Hlavní škodlivé účinky těchto látek působí na ledviny, dále mají vliv na koncentraci a paměť. Vzácně se mohou objevit alergické reakce vyznačující se vyrážkou na krku a tváři. Zdravotní sestry a zejména lékaři se před účinky Hg sloučenin chrání ochrannými pomůckami, tj. rouškami a plastovým štítem. (Tuček et al., 2007) V ordinacích stomatologů se v ovzduší vyskytují koncentrace do $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Při odvtávání výplně nebo plnění zubu amalgámem se mohou objevit koncentrace $1000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. (Bencko et al., 1995) Manipulace se zubními výplněmi se nedoporučuje u těhotných žen. Denní zátěž pro lidský organismus ze zubních výplní představuje 47 % celkové denní zátěže. Světová zdravotnická organizace WHO povolila denní příjem Hg z různých zdrojů (vzduch, potrava, tekutiny, sliny) od $10,6 \mu\text{g}$ do $27,7 \mu\text{g}$ (včetně nižších koncentrací než jsou uvedené hodnoty). (Tuček et al., 2007)

2.15 Reakce rtuti s iontoměniči

Při použití zásaditého iontoměniče typu AMBERLITE IRA – 440C na bázi pryskyřice dochází k oddělení Hg^{2+} od MeHg^+ v chloridovém mediu. Hg^{2+} jako HgCl_4^{2-} je vázán na iontoměniči, zatímco nezměněný MeHgCl by měl zůstat v roztoku. V literatuře se používá zásaditý iontoměnič Dowex M – 41, který jsme nahradili výše uvedeným, protože již nebyl k dispozici. (Delgado et al., 2006)

Kyselé iontoměnič AMBERSEP™ GT74 se používá k vycytávání rtuti z roztoků. Tento iontoměnič je charakterizován přítomností –SH skupin ve své struktuře; uvedené skupiny se vyznačují vysokou afinitou ke rtuti. V selekční řadě vystupují jednotlivé prvky v následujícím pořadí podle afinity k iontoměniči: rtuť > stříbro > měď > olovo > kadmium > nikl > kobalt > železo > vápník > sodík. (www.lenntech.com)

Oba iontoměniče bylo nutno před vlastním měřením aktivovat. Aktivace se prováděla smícháním příslušného katexu nebo anexu s demineralizovanou vodou. Máčení se provádělo minimálně jeden den.

3. METODIKA

3.1 Čištění chemického nádobí před vlastním měřením

Všechno chemické nádobí bylo velmi čisté, protože jakákoliv kontaminace by znehodnotila výsledky měření při použití této ultrastopové analýzy. Nejprve se nádobí omylo saponátem a poté opláchno demineralizovanou vodou. Takto očištěné chemické nádobí se nejméně na 24 hodin ponechalo ve zředěné 10% HNO₃ a nakonec se třikrát oplachovalo v demineralizované vodě vždy minimálně 1 den.

3.2 Používané přístroje, referenční materiály, chemikálie, iontoměniče a další pomůcky

3.2.1 Přístroje

- analytické váhy (Kern & Sohn GmbH, Balingen, Německo)
- AMA – 254 (Altec, Praha, Česká republika)
- centrifuga (Sigma 2 – 5, Rudná, Česká republika)
- třepačka (Kavalier, Votice, Česká republika)

Popis přístroje AMA – 254

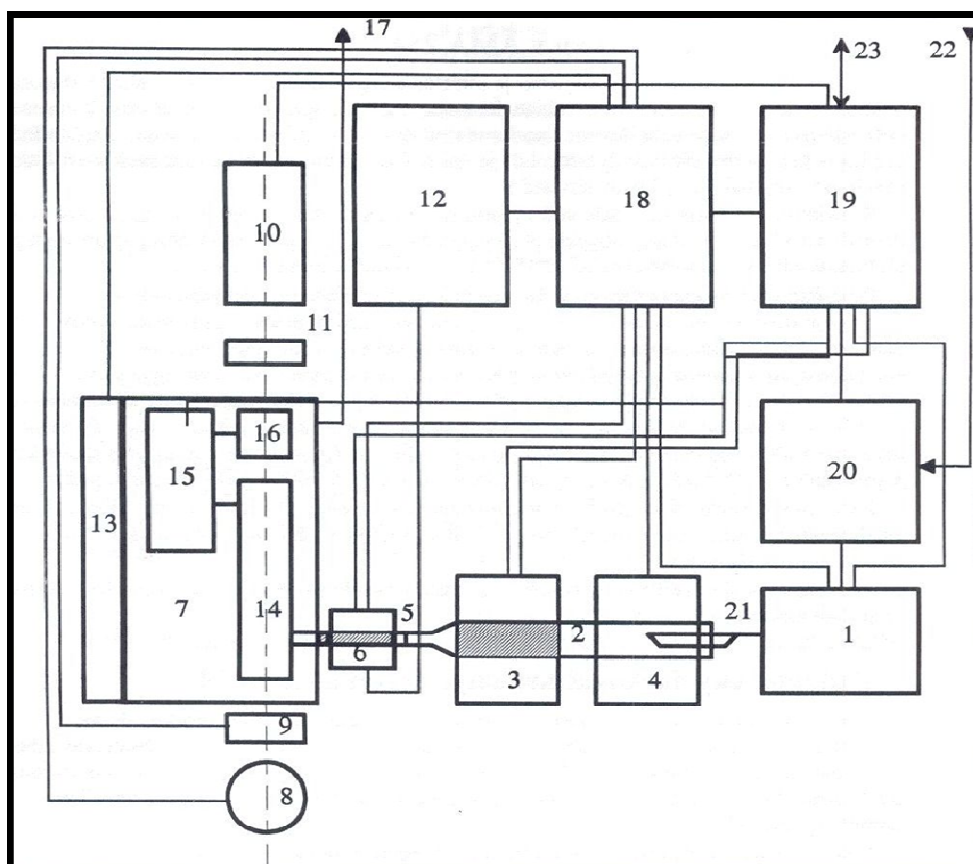
AMA – 254 (Advanced Mercury Analyser 254) je atomový absorpční spektrometr, kterým stanovujeme rtuť v kapalných a pevných vzorcích bez potřeby chemické předúpravy vzorků (např. mineralizace). Přístroj využívá techniky generování par kovové rtuti se zachycením a nabohacením na zlatém amalgamátoru, proto se dosáhne nezávislosti výsledku stanovení na matici vzorku a velmi vysoké citlivosti stanovení. (Návod k obsluze AMA – 254, 2005)

Rtuť má měřitelnou tenzi par a koncentraci atomů v atomové absorpční spektrometrii i za laboratorní teploty. Této skutečnosti se využívá v technice generování studených par, kde princip spočívá v převedení Hg²⁺ na elementární rtuť účinkem tetrahydridoboritanu sodného nebo chloridu cínatého. Absorpční kyveta dosahující délky 20 – 30 cm, zachycuje atomové páry. U této redukčně – vyvíjející metody se můžeme setkat s dvěma variantami. V první variantě procházejí jednorázově páry Hg

kyvetou. Absorpční signál, který má tvar asymetrického píku, je charakterizován výškou resp. plochou, která je úměrná množství Hg ve vzorku. Na výšku píku mají vliv: teplota, množství (objem) roztoku a průtok nosného plynu. Amalgamátor slouží k zachycení rtuťových par, poté se z něj rtuť uvolní termicky a proudem nosného plynu se dostane do absorpční kyvety. V druhé variantě páry rtuti v kyvetě cirkulují pomocí čerpadla, měří se ustálený signál. (Dědina et al., 1987)

U techniky generování studených par Hg se můžeme setkat se systematickou chybou, kterou způsobují: kontaminace chemikálií, částečné vytékání rtuti při převádění pevného vzorku do roztoku, další přítomné látky ve vzorku, odlišná vazba rtuti ve vzorku v porovnání se srovnávacím roztokem. (Dědina et al., 1987)

Při analýze velmi zředěných roztoků, jejichž koncentrace je blízká mezi stanovitelnosti redukčně – vyvíjecí metody, je nutné rtuť proměřit z větší škály vzorků. (Dědina et al., 1987)



Obrázek 1: Schéma AMA – 254 (Návod k obsluze AMA – 254, 2005)

Dávkovací zařízení (1) – slouží k zavádění vzorku do přístroje. Vstupní část spalovací trubice (2) – uplatňuje se při termickém rozkladu vzorku pomocí spalovací pece. Katalytická pec (3) – vyhřívá na konstantní teplotu 550 °C katalyzátor, který tvoří druhou část spalovací trubice. Spalovací pec (4) – řízena ohřevem, při kterém je vzorek vysušen a poté spálen. Amalgamátor (5) – zachytává rtuť z proudu plynných produktů rozkladu vzorku. Vypuzovací pec (6) – uvolňuje ohřevem zachycenou rtuť. Blok měřících kyvet (7) – vyhříván na 120 °C. Nízkotlaká rtuťová výbojka (8) – slouží jako zdroj záření. Clonka (9) – může zastínit nízkotlakou rtuťovou výbojku. Detektor (10). Interferenční filtr (11) – izoluje čáru 253,65 nm, je součástí detektoru. Chladicí čerpadlo (12) – urychluje chladnutí amalgamátoru po vypuzení rtuti. Topný element (13) – vyhřívá blok měřících kyvet. Delší měřící kyveta (14) – objem je menší než u zpoždovací nádobky. Zpoždovací nádobka (15) – zapojená mezi delší a kratší kyvetou, umístěná mimo optickou osu přístroje. Kratší měřící kyveta (16) – porovnání s delší měřící kyvetou v poměru 10:1. Výstup kyslíku (17) – odvod plynu. Analogová elektronika (18) – obsahuje zdroj pro rtuťovou výbojku, napájecí zdroje pro digitální část a výkonové spínače pro pece a ostatní akční členy. Mikroprocesor 8051 (19) – obsahuje číslicové obvody, 12 bitový A/D převodník, měřící zesilovače detektoru a čidel. Regulátor průtoku kyslíku (20) – udržuje průtok plynu na konstantní hodnotě. Dávkovací lodička (21) – slouží k zavádění vzorku do přístroje. Vstup kyslíku (22) – příjem plynu. Komunikace s PC – umožňuje spojení přístroje s počítačem. (Návod k obsluze AMA – 254, 2005)

3.2.2 Referenční materiály

- CRM 7001 – Light Sandy Soil – lehká písčítá půda
 - certifikovaný referenční materiál s obsahem celkové rtuti $0,087 \pm 0,006 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
 - výrobce – Analytika s.r.o., Praha, Česká republika
(www.cmi.cz/download.php?wdc=664)

- CRM 464 – Tuna fish
 - certifikovaný referenční materiál s obsahem celkové rtuti $5,24 \pm 0,10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ a methylrtuti (CH_3Hg^+) $5,50 \pm 0,17 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
 - výrobce – IRMM, Geel, Belgie (www.ingentaconnect.com)
- CRM 580 – sediment
 - certifikovaný referenční materiál s obsahem celkové rtuti $132 \pm 3 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ a methylrtuti (CH_3Hg^+) $75 \pm 4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
 - výrobce – 2 – Theta ASE, Český Těšín, Česká republika (www.speciation.net)

3.2.3 Chemikálie

- certifikované referenční materiály s deklarovaným obsahem rtuti
- kyselina chlorovodíková – 30% (Merck, Darmstadt, Spolková republika Německo)
- demineralizovaná voda (připravená pomocí zařízení Milli – Q water system, Millipore S. A., Molsheim, Francie)
- kyselina dusičná – 10% roztok připravený z koncentrované kyseliny k čištění chemického nádobí (Penta, Chrudim, Česká republika)
- chlorid methylrtuťnatý (Johnson Metthey GmbH, Karlsruhe, Spolková republika Německo)
- standardní roztok Hg ($1000 \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) (Analytika, Praha, Česká republika)

3.2.4 Iontoměniče

- AMBERLITE IRA – 440C
 - bazický iontoměnič, aktivní při pH 10 a teplotě 25 °C
(<http://125.235.3.98/dspace/bitstream/123456789/6958/1/1121-1125.pdf>)
 - výrobce – Sigma Chemical, USA
- AMBERSEP™ GT74
 - slabě kyselý iontoměnič, aktivní v celém kyselém rozmezí pH
(<http://www.lenntech.com/Data-sheets/Ambersep-GT74-L.pdf>)
 - výrobce – Rohm and Haas, Chauny, Francie

3.2.5 Další pomůcky

Papírové kruhové filtry (Schleicher & Schuell, Feldbach, Švýcarsko)

3.3 Popis lokalit odběru půdních vzorků

3.3.1 Velký Chuchelec

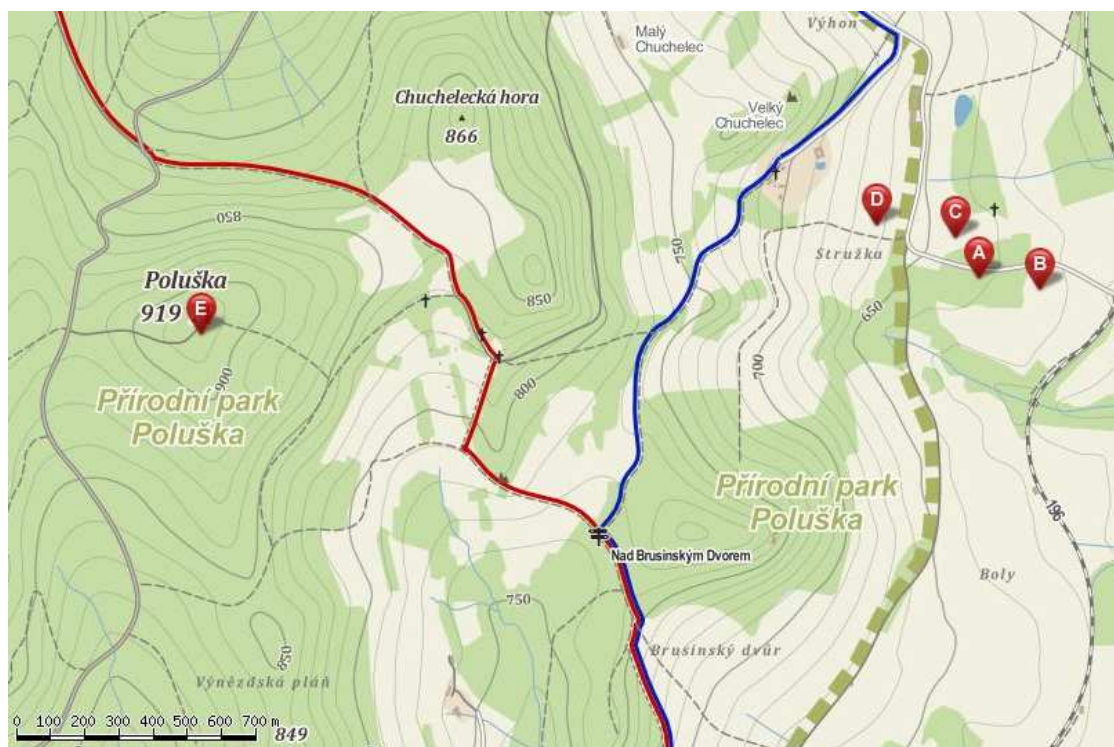
Velký Chuchelec je malá obec, která úředně spadá k obci Střítež, jež zahrnuje ještě obce Raveň a Kaplice Nádraží. Na stejném katastrálním území se nacházejí samoty: Malý Chuchelec, Boly, Rejty, Lannovy domky a Osovský. (www.info-stritez.cz)

Od města Kaplice je vzdálen 7,1 km severozápadním směrem. Leží v jižních Čechách v okrese Český Krumlov. (www.mapy.cz)

V blízkosti obce najdeme přírodní park Poluška s vrchem Poluška, který má nadmořskou výšku 919 m. n. m. a Chuchelskou horu s 866 m. n. m. (www.mapy.cz)

Vzorky A – D byly odebírány blízko sebe a vzorek E ve vzdálenosti 3 km od předešlých. Všechny vzorky byly odebrány dřívější diplomantkou Zdeňkou

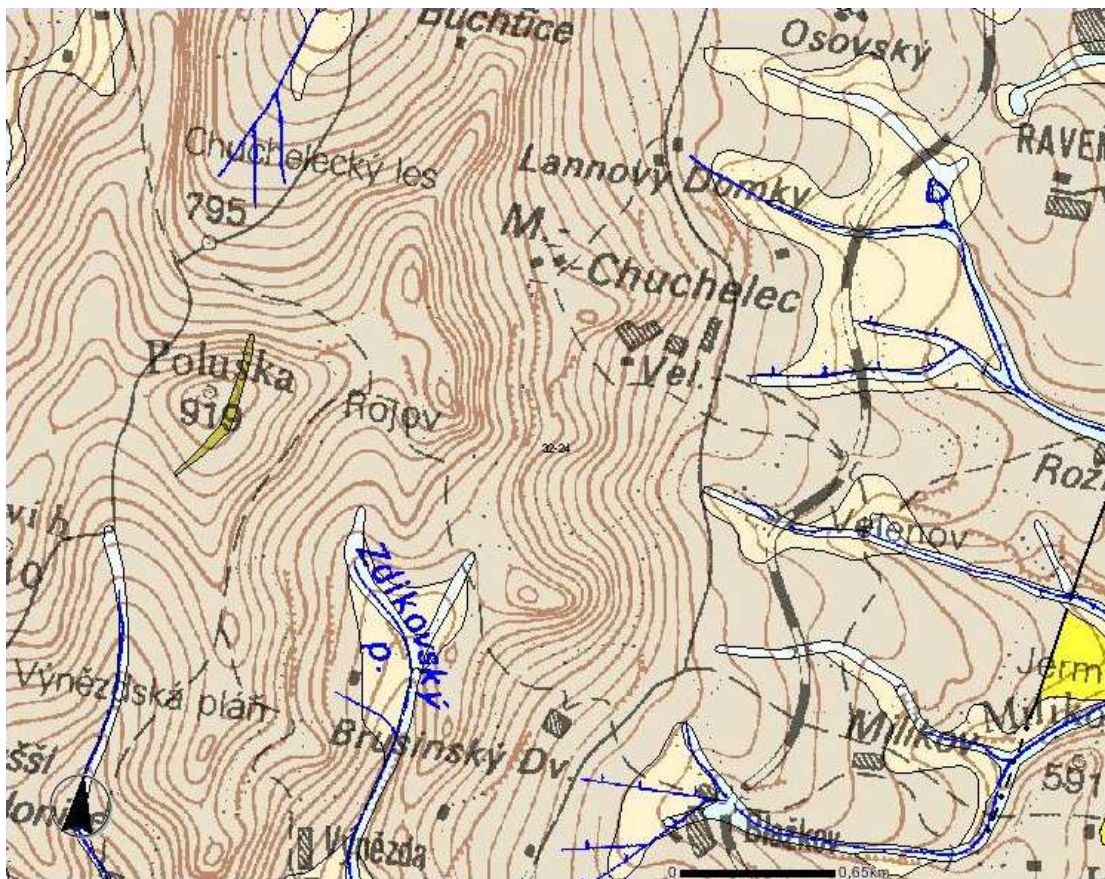
Matějkovou. (Matějková, 2010) Z mineralogického složení se nejméně vyskytovaly jíly, nejvíce zastoupené jsou parafyly. (viz. obrázek 3)



Obrázek 2: Velký Chuchelec – turistická mapa (www.mapy.cz)

Tabulka 1: Velký Chuchelec – GPS souřadnice (www.mapy.cz)

Bod	Název lokality	GPS souřadnice
A	smrkový les	48°45'18,565"N; 14°27'1,426"E
B	orná půda – oves	48°45'17,570"N; 14°27'10,156"E
C	louka	48°45'22,306"N; 14°26'58,153"E
D	pastva	48°45'23,483"N; 14°26'46,948"E
E	vrch Poluška – smrkový les	48°45'12,843"N; 14°25'11,190"E



Obrázek 3: Velký Chuchelec – geologická mapa (www.geology.cz)

Legenda:

Hlinito – písčité až písčito – hlinitý sediment [ID:12]

Eratém: kenozoikum; útvar: kvartér; horniny: hlinito – písčité až písčito – hlinitý sediment; typ hornin: nezpevněný sediment; mineralogické složení: pestré; zrnitost: hlinito – písčité až písčito – hlinitá.

Jílovité písky, jíly, diatomitové jíly, diatomity [ID:111]

Eratém: kenozoikum; útvar: neogén; horniny: jílovitý písek, jíl, diatomit; typ hornin: zpevněný i nezpevněný sediment; mineralogické složení: diatomit.

Kvarcit, pararula [ID:1268]

Eratém: paleozoikum až proterozoikum; horniny: kvarcit, pararula; typ hornin: metamorfit; mineralogické složení: biotit, muskovit.

Pararula [ID:1340]

Eratém: paleozoikum až proterozoikum; horniny: pararula; typ hornin: metamorfit.

(<http://www.geology.cz/app/ciselniky/lokalizace/>)

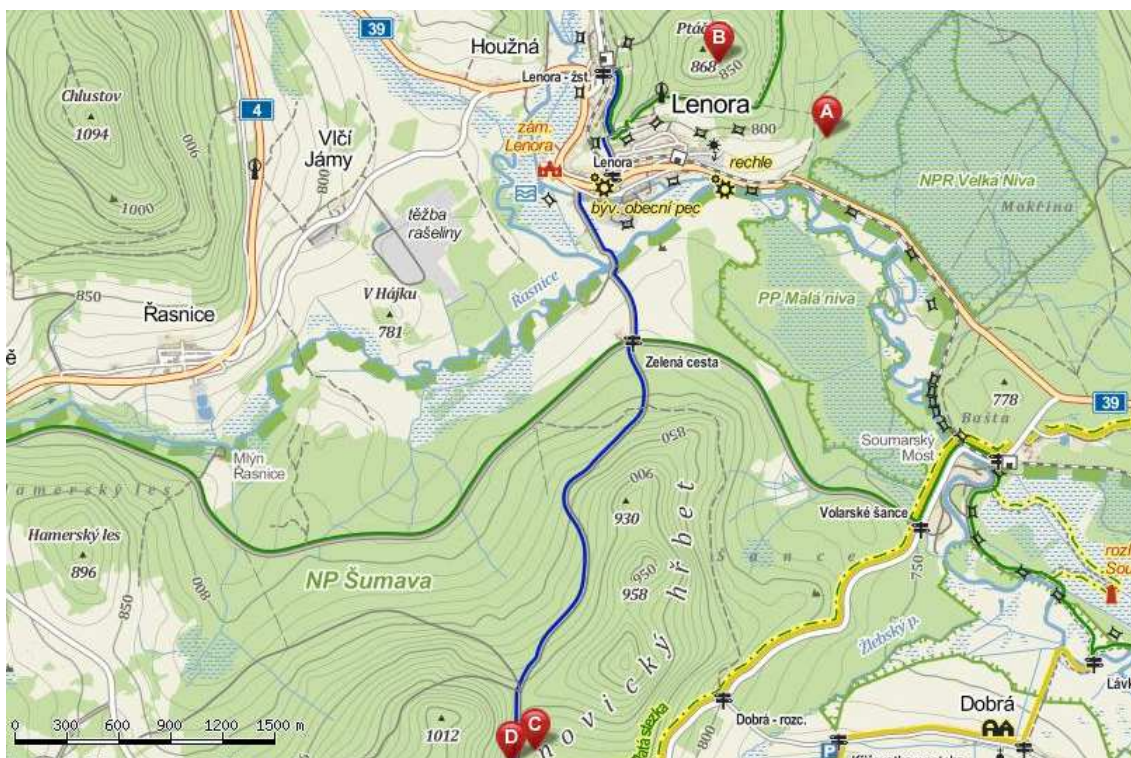
3.3.2 Lenora

Obec Lenora se nachází 26 km jihozápadním směrem od Prachatic a 7,7 km od Volar. Leží v okrese Prachatice v jižních Čechách. (www.mapy.cz)

Její nadmořská výška je 765 m. n. m. a rozloha 1779 ha. Leží v údolí Teplé Vltavy, 15 km od města Vimperk. V roce 1834 zde byla založena sklárna Janem Meyrem, která se velmi proslavila, patřila mezi nejmodernější a největší v Rakousku – Uhersku. V současné době není v provozu a najdeme zde sklářské muzeum. (www.mistopisy.cz)

V blízkosti obce se nachází: vrch Chlustov s nadmořskou výškou 1094 m. n. m., vrch Ptáčník s 868 m. n. m., Národní přírodní rezervace Velká Niva, Přírodní památka Malá Niva, Národní park Šumava a Hamerský les. (www.mapy.cz)

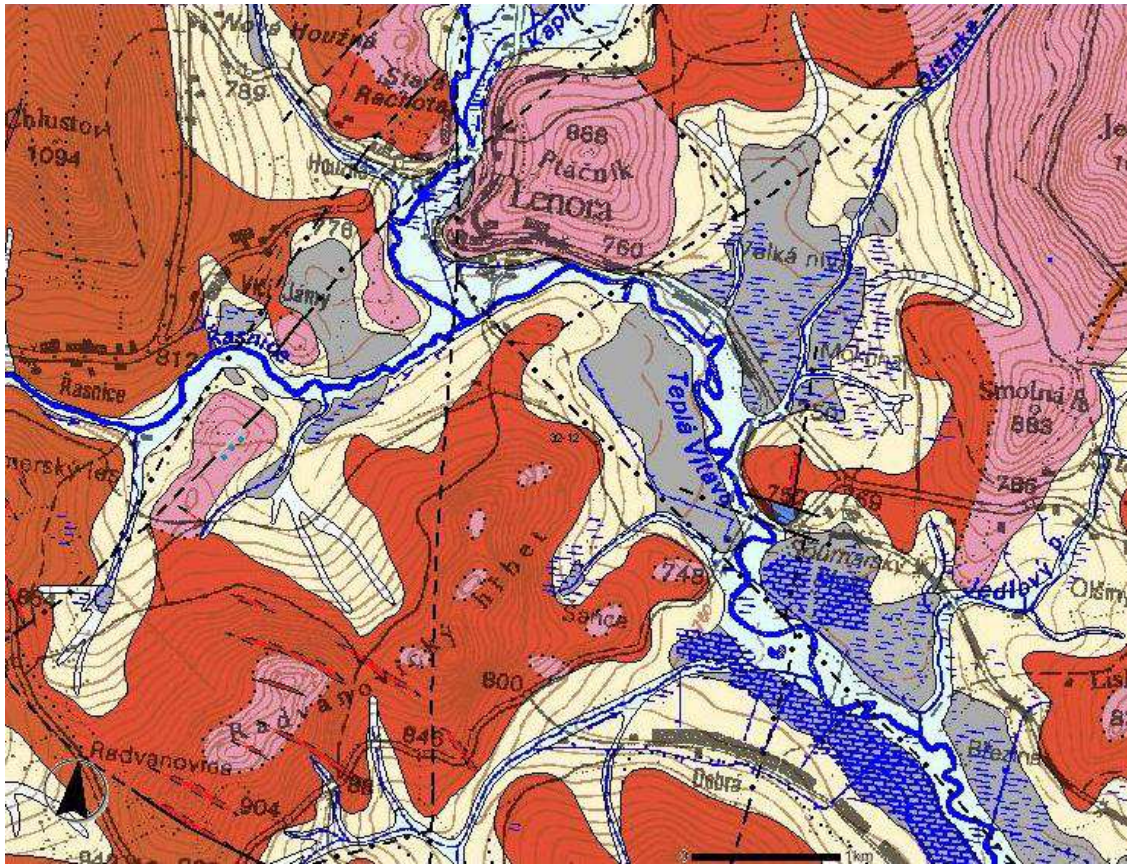
Vzorky A, B byly odebrány severovýchodním směrem od obce a C, D v těsné blízkosti od sebe, které se v lokalitě lišily porostem. Všechny tyto vzorky byly rovněž odebrány dřívější diplomantkou Zdeňkou Matějkovou. (Matějková, 2010) V této lokalitě se v podloží nejvíce vyskytují migmatity. (viz. obrázek 5)



Obrázek 4: Lenora – turistická mapa (www.mapy.cz)

Tabulka 2: Lenora – GPS souřadnice (www.mapy.cz)

Bod	Název lokality	GPS souřadnice
A	Velká niva – smrkový les	48°55'28,703"N; 13°48'51,235"E
B	Vrch Ptáčník – smrkový les	48°55'41,989"N; 13°48'20,644"E
C	Radvanovické sedlo – bukový les	48°53'34,531"N; 13°47'32,012"E
D	Radvanovické sedlo – smrkový les	48°53'32,260"N; 13°47'25,485"E



Obrázek 5: Lenora – geologická mapa (www.geology.cz)

Legenda:



Nivní sediment [ID:6]

Eratém: kenozoikum; útvar: kvartér; horniny: hlína, písek, štěrk; typ hornin: nezpevněný sediment; zrnitost: hlína, písek, štěrk.



Rašelina, slatina, hnílokal [ID:9]

Eratém: kenozoikum; útvar: kvartér; horniny: rašelina, slatina, hnílokal; typ hornin: nezpevněný sediment.



Hlinito – písčité až písčito – hlinitý sediment [ID:12]

Eratém: kenozoikum; útvar: kvartér; horniny: hlinito – písčité až písčito – hlinitý sediment; typ hornin: nezpevněný sediment; mineralogické složení: pestré; zrnitost: hlinito – písčité až písčito – hlinité.

Anatexit až migmatit [ID:1299]

Eratém: paleozoikum až proterozoikum; horniny: anatexit, migmatit; typ hornin: metamorfit; mineralogické složení: cordierit.

Migmatit [ID:1303]

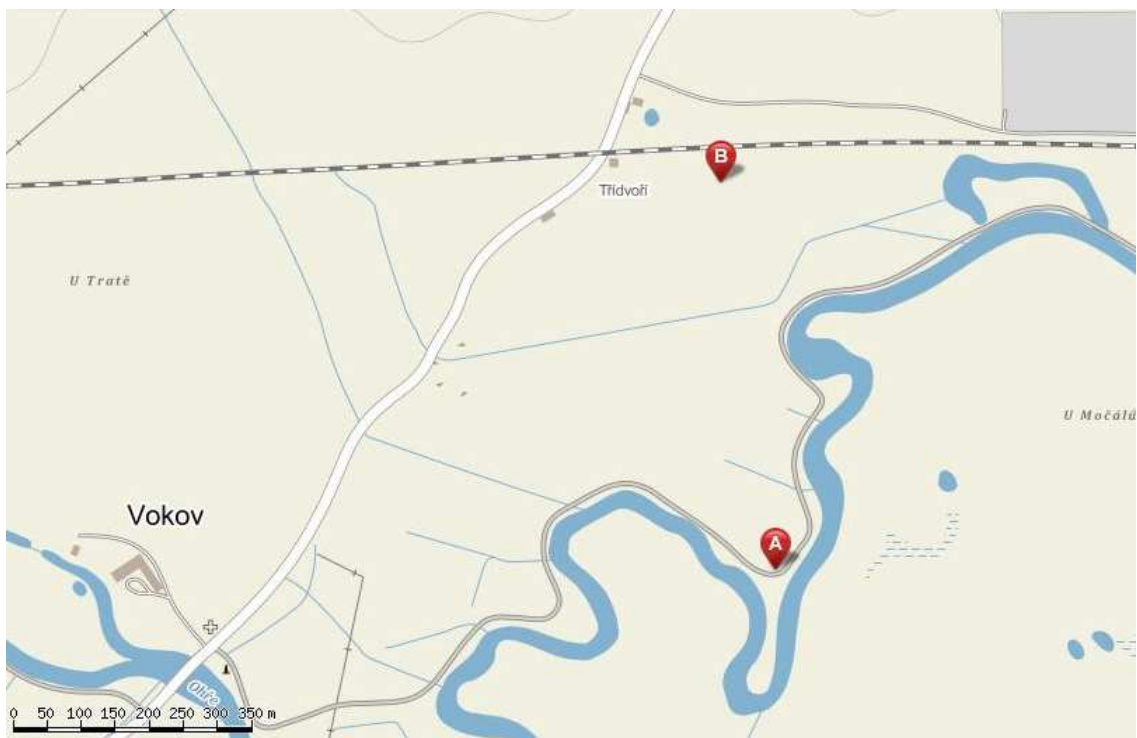
Eratém: paleozoikum až proterozoikum; hornina: migmatit; typ hornin: metamorfit.

(<http://www.geology.cz/app/ciselniky/lokalizace/>)

3.3.3 Chvoječná

Chvoječná se nachází 6,1 km severovýchodním směrem od okresního města Cheb v Karlovarském kraji. (www.mapy.cz)

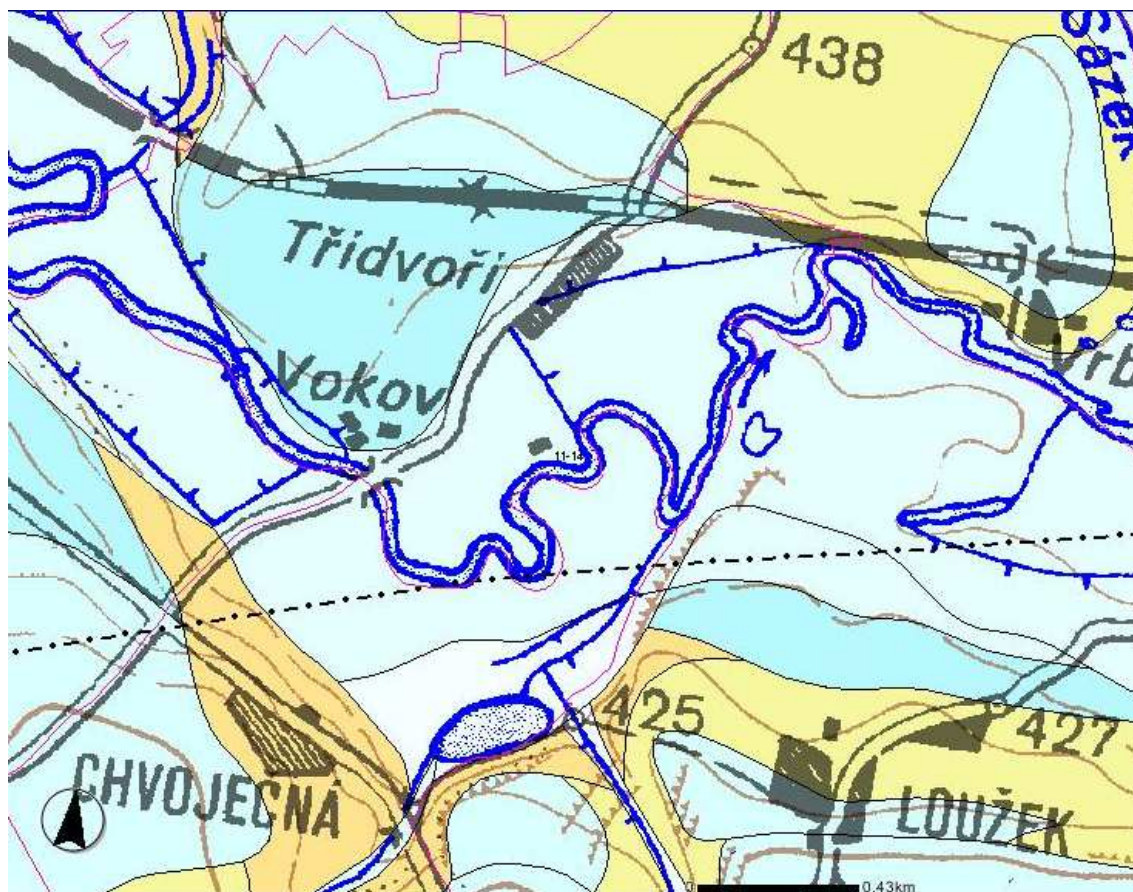
Zde byly odebrány vzorky: A – v těsné blízkosti řeky Ohře a B – pod železniční tratí. Vzorky odebral dřívější diplomant Zbyněk Miller. (Miller, 2011) V okolí řeky se vyskytují nivní sedimenty. V menší míře jsou zastoupeny v této lokalitě jíly a písky. (viz. obrázek 7)



Obrázek 6: Chvoječná – turistická mapa (www.mapy.cz)

Tabulka 3: Chvoječná – GPS souřadnice (www.mapy.cz)

Bod	Název lokality	GPS souřadnice
A	louka	50°6'41,444"N; 12°26'36,897"E
B	pastva	50°6'59,442"N; 12°26'31,991"E




Obrázek 7: Chvoječná – geologická mapa (www.geology.cz)

Legenda:

 Nivní sediment [ID:6]

Eratém: kenozoikum; útvar: kvartér; horniny: hlína, písek, štěrk; typ hornin: nezpevněný sediment; zrnitost: hlína, písek, štěrk.

 Smíšený sediment [ID:7]

Eratém: kenozoikum; útvar: kvartér; horniny: smíšený sediment; typ hornin: nezpevněný sediment; zrnitost: převážně jemnozrná.

Písek, štěrk [ID:24]

Eratém: kenozoikum; útvar: kvartér; horniny: písek, štěrk; typ hornin: nezpevněný sediment; mineralogické složení: pestré; zrnitost: písek, štěrk.

Jíly, písky, štěrkopísky [ID:93]

Eratém: kenozoikum; útvar: neogén; horniny: jíl, písek, štěrkopísek; typ hornin: nezpevněný sediment.

Jílovce, jíly, písky, pelokarbonáty [ID:97]

Eratém: kenozoikum; útvar: neogén; horniny: jílovec, jíl, písek, pelokarbonát; typ hornin: zpevněný i nezpevněný sediment.

(<http://www.geology.cz/app/ciselniky/lokalizace/>)

3.4 Půdní vzorky

Velký Chuchelec

Vzorky z této lokality byly rozděleny na lesní (smrkový les), orná půda – oves, louka a pastva. Lesní lokalita byla rozdělena podle půdních horizontů, které se v půdě vytvářejí podle různých kritérií. Velikost horizontů byla proměnlivá např. podle rychlosti rozkladu látek, druhu porostu či stáří. Vzorky orné půdy, louky a pastvy se lišily hloubkou odběru.

Lenora

Vzorky z lesních lokalit (smrkový, bukový les) jsou opět rozděleny podle půdních horizontů.

Chvoječná

Vzorky půd byly odebrány v různých hloubkách odběru z louky a pastvy.

Minerální horizonty všech vzorků půd byly odebírány pomocí speciální sondy. (Miller, 2011) Lesní půdy (jedná se o horizonty L, F a H) byly odebrány pomocí lopatky. Odebrané vzorky byly uloženy do polyethylenových sáčků. Půdní vzorky vysychaly na vzduchu do konstantní hmotnosti. (Matějková, 2010)

3.5 Příprava vzorků před vlastním měřením

Suchý vzorek se rozmělnil pomocí třecí misky s tloučkem nebo mixéru. Rozmělněná půda se prosela přes síto, kde došlo k odstranění větviček, kořínků rostlin a kamenů. (Matějková, 2010) Následně byl upravený vzorek půdy připraven k měření celkové rtuti (THg) a celkové rtuti po extrakci (THg po extrakci) pomocí AMA – 254.

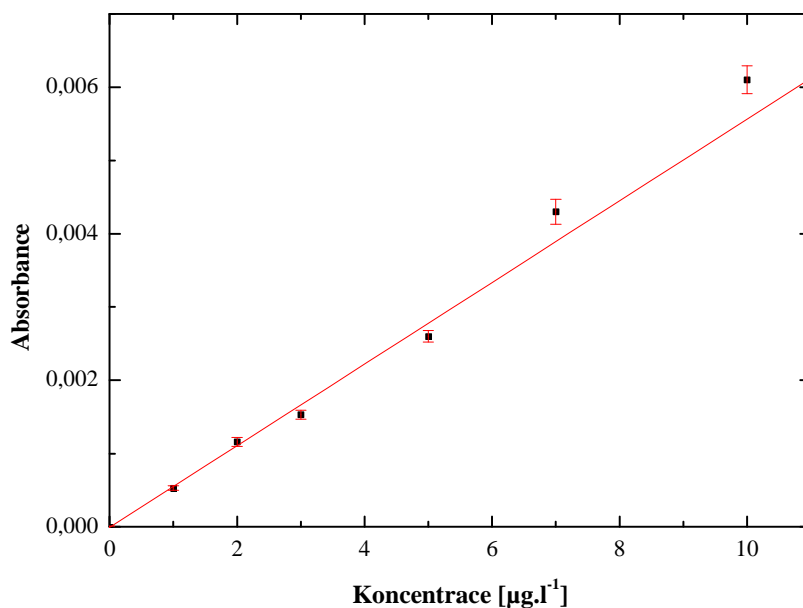
3.6 Charakteristiky stanovení Hg

Tabulka 4: Charakteristiky stanovení Hg pomocí AMA – 254

Charakteristika	Hodnota
přesnost (opakovatelnost)	0,48 %
správnost (CRM 7001)	96,78 %
mez detekce ^{a)}	0,78 $\mu\text{g.l}^{-1}$
mez stanovitelnosti ^{a)}	2,59 $\mu\text{g.l}^{-1}$
citlivost	0,0017 $\text{l.}\mu\text{g}^{-1}$
korelační koeficient	0,996

a) vyjádřeny jako koncentrace při dávkování 100 μl kapalného vzorku

Před vlastním měřením půdních vzorků byly určeny základní charakteristiky stanovení Hg pomocí přístroje AMA – 254. Přesnost byla určena jako opakovatelnost stanovení rtuti v certifikovaném referenčním materiálu 7001, nejlepší naměřená hodnota byla 0,48 %. Správnost byla zjištěna rovněž pomocí referenčního materiálu s deklarovaným obsahem a její hodnota činí 96,78 %. Mez detekce je 0,78 $\mu\text{g.l}^{-1}$ a mez stanovitelnosti 2,59 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Tyto dvě charakteristiky byly určeny na základě 3σ a 10σ kritéria po předchozím proměření kalibrace v oblasti nízkých koncentrací analytu (0 – 10 $\mu\text{g.l}^{-1}$). Citlivost (směrnice kalibrace) se určila na základě kalibrační řady od 1 do 10 $\mu\text{g.l}^{-1}$ připravené ze zásobního standardního roztoku Hg (standardní roztok, Analytika, Praha, $1 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$). Citlivost má hodnotu 0,0017 $\text{l.}\mu\text{g}^{-1}$ a kalibrace lineární charakter; její korelační koeficient byl 0,996.



Obrázek 8: Kalibrační závislost pro stanovení Hg pomocí AMA – 254.

3.7 Stanovení celkové rtuti (THg)

Nejprve se na analytických vahách na spalovací lodičku navážil vzorek o hmotnosti přibližně 50 mg půdy, poté vložil do AMA – 254, pomocí počítače se nastavila doba sušení na 60 s, spalování na 150 s, vypuzení 45 s a nakonec se změřily hodnoty celkové koncentrace Hg.

3.8 Stanovení celkové rtuti po extrakci (THg po extrakci)

Extrakce je separační metoda založená na rozdělení látek mezi dvěma fázemi; v analytických laboratořích se často využívá extrakce z tuhé fáze do kapaliny. Navážka (0,5 g) pevného sedimentu se vždy smíchala s 5 ml 2M HCl, třepala na třepačce 5 minut, centrifugovala v odstředivce 10 minut při 2400 otáčkách za min a filtrovala za použití papírových kruhových filtrů (Schleicher & Schuell). Získaný extrakt (výluh) se měřil na AMA – 254, dávkovalo se vždy 100 μl tohoto extraktu.

3.9 Speciace anorganických a organických forem Hg za použití iontoměničů

3.9.1 Analýza referenčních materiálů za využití iontoměničů

Navážka 0,5 g certifikovaného referenčního materiálu 7001 a 2,5 g iontoměniče (katexu nebo anexu, viz. kapitola 3.2.4 iontoměniče) se smíchala s 5 ml 2M HCl. Vše se třepalo na třepačce 5 minut, centrifugovalo 10 minut při 2400 otáčkách za minutu a filtrovalo. Sto μ l extraktu se měřilo na spektrometru AMA – 254. (Tumová, 2011)

3.9.2 Analýza roztoku chloridu methylrtuťnatého s použitím iontoměničů

Bylo připraveno 50 ml roztoku HgCH_3Cl o koncentraci $100 \mu\text{g.l}^{-1}$ Hg (navážka 0,00625 g) ve 2M HCl. Z tohoto roztoku bylo odebráno 5 ml, který reagoval s 2,5 g katexu. Dále 5 ml zásobního roztoku reagující s 2,5 g anexu. Jako blanky byly použity 5 ml 2M HCl s katexem a 5 ml 2M HCl s anexem. Nakonec byl pomocí AMA – 254 změřen zásobní roztok o koncentraci $100 \mu\text{g.l}^{-1}$. Postup zpracování před měřením viz. předchozí odstavec. Ve všech případech bylo dávkováno 100 μ l vzorku na dávkovací lodičku spektrometru.

3.9.3 Analýza standardního roztoku Hg^{II} s použitím iontoměničů

Byl připraven standardní roztok anorganické Hg^{II} o koncentraci $100 \mu\text{g.l}^{-1}$ (z dusičnanu rtuťnatého). Příprava spočívala v odpipetování 1 ml zásobního standardního roztoku (1000mg.l^{-1} , Analytika, Praha) a doplnění 100 ml odměrné baňky 2M HCl, dále znovu odebrání 1 ml tohoto roztoku a doplnění 2M HCl. Další postup byl shodný jako v předchozím odstavci.

4. VÝSLEDKY A DISKUSE

4.1 Stanovení celkové rtuti

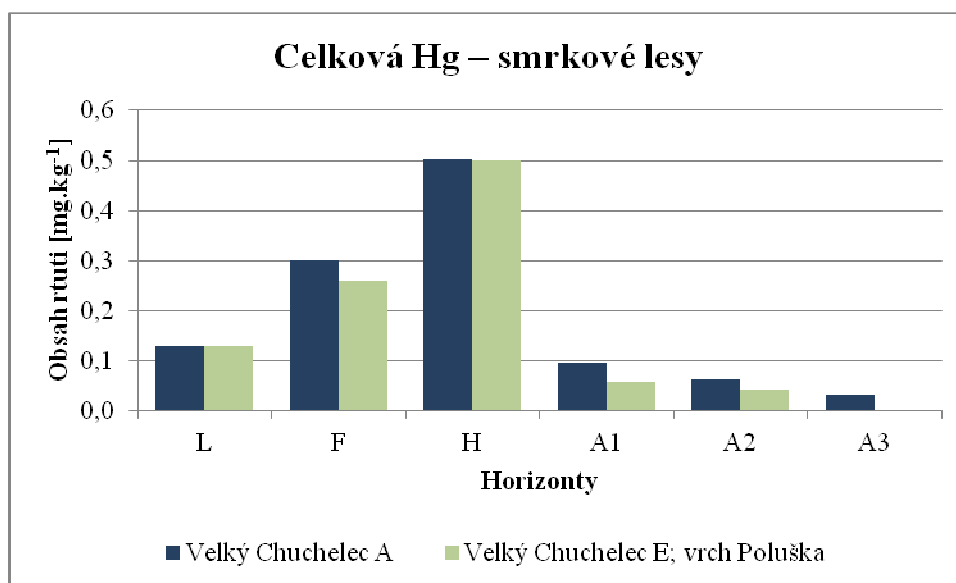
4.1.1 THg ve vzorcích z lokality Velký Chuchelec

Tabulka 5: Výsledky měření vzorků z lokality Velký Chuchelec

Sada * vzorků	Číslo * vzorků	Popis vzorků	Obsah Hg [mg.kg ⁻¹]	Sd [mg.kg ⁻¹]	Rsd [%]
914	1	V. Ch. A; smrkový les; horizont L	0,128	0,008	6,26
914	2	V. Ch. A; smrkový les; horizont F	0,302	0,037	12,11
914	3	V. Ch. A; smrkový les; horizont H	0,502	0,020	4,08
914	4	V. Ch. A; smrkový les; horizont A1	0,096	0,003	2,99
914	5	V. Ch. A; smrkový les; horizont A2	0,063	0,002	2,86
914	6	V. Ch. A; smrkový les; horizont A3	0,032	0,003	9,26
914	7	V. Ch. B; orná půda – oves; do 15 cm	0,065	0,003	3,94
914	8	V. Ch. B; orná půda – oves; do 30 cm	0,055	0,003	6,00
914	9	V. Ch. B; orná půda – oves; do 40 cm	0,028	0,002	5,34
914	10	V. Ch. C; louka; do 15 cm	0,061	0,001	1,13
914	11	V. Ch. C; louka; do 30 cm	0,063	0,001	0,97
914	12	V. Ch. C; louka; do 40 cm	0,038	0,002	4,34
914	13	V. Ch. D; pastva; do 15 cm	0,069	0,001	1,02
914	14	V. Ch. D; pastva; do 30 cm	0,049	0,003	6,03
914	15	V. Ch. D; pastva; do 40 cm	0,039	0,002	5,57
914	16	V. Ch. E; vrch Poluška; smrkový les; horizont L	0,130	0,008	6,31
914	17	V. Ch. E; vrch Poluška; smrkový les; horizont F	0,259	0,016	6,13
914	18	V. Ch. E; vrch Poluška; smrkový les; horizont H	0,500	0,018	3,55
914	19	V. Ch. E; vrch Poluška; smrkový les; horizont A1	0,057	0,004	6,45
914	20	V. Ch. E; vrch Poluška; smrkový les; horizont A2	0,043	<0,001	0,93

Poznámka: V.Ch. – Velký Chuchelec, * – viz. kniha vzorků z laboratoře č. 218

Tabulka 5 udává naměřené hodnoty celkové rtuti (THg) na lokalitě Velký Chuchelec v lesní půdě (smrkové lesy), na louce, pastvě a v orné půdě, kde se pěstoval oves. Nejméně celkové rtuti bylo stanoveno v zemědělských půdách v hloubce odběru do 40 cm. Nejvíce THg bylo naměřeno v horizontu H (huminiфикаční horizont, měli). Nejmenší hodnota obsahu THg na této lokalitě byla naměřena na orné půdě (oves) do 40 cm, kde dosahovala $0,028 \pm 0,002 \text{ mg.kg}^{-1}$ (v sušině). Naopak nejvyšší hodnota THg byla stanovena ve smrkovém lese A v horizontu H. Tato hodnota činí $0,502 \pm 0,020 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ Hg}$ v sušině. Třetí organominerální horizont (A3) byl proměřen pouze u smrkového lesa A. Vzorek ze smrkového lesa E na vrcholu Poluška v horizontu A3 nebyl k dispozici. Aritmetickým průměrem byla zjištěna hodnota obsahu celkové rtuti $0,129 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny a směrodatné odchylky (Sd) $0,007 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny. Průměrná hodnota relativní směrodatné odchylky (Rsd) činila 4,76 %. Všechny relativní směrodatné odchylky by měly dosahovat hodnoty maximálně 10 %.

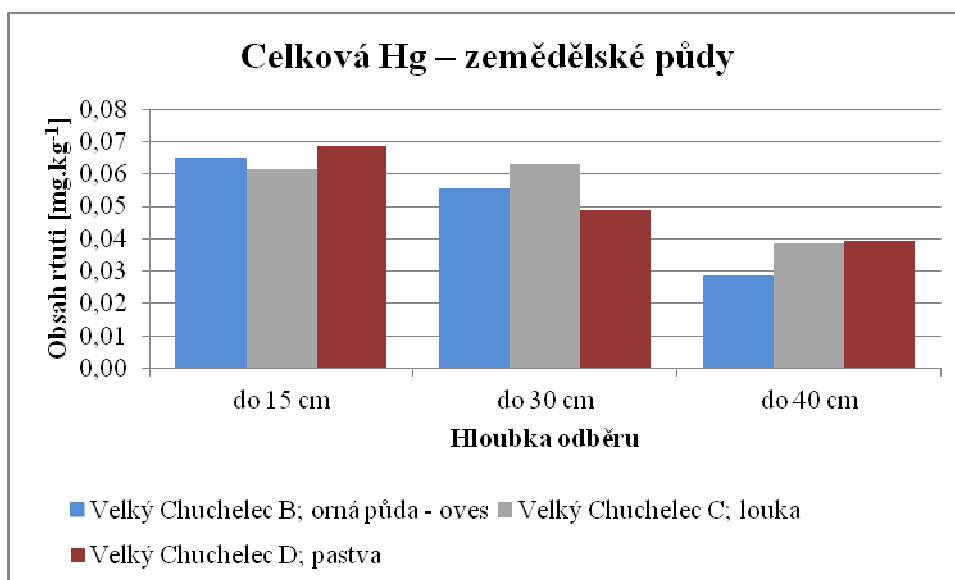


Obrázek 9: Celkový obsah rtuti ve vzorcích z lokality Velký Chuchelec – smrkové lesy

Poznámka: Popis lokalit a naměřené hodnoty viz. tabulka 5

Obrázek 9 znázorňuje množství celkové rtuti ve Velkém Chuchelci ve smrkových lesích A a E. Nejnižší hodnota byla naměřena v horizontu A3, ve smrkovém lese A. Hodnota je $0,032 \pm 0,003 \text{ mg.kg}^{-1}$ (v sušině). Je možné předpokládat, že kdyby

byl k dispozici vzorek z horizontu A3 ze smrkového lesa E na vrchu Poluška, byla by velká podobnost mezi naměřenými hodnotami v tomto horizontu, případně mírný klesající trend. Nejvíce THg se nachází v horizontu huminifikačním, ve smrkovém lese A, kde hodnota činí $0,502 \pm 0,020 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny. V H horizontu se nachází největší množství humusových látek, proto jsou zde koncentrace rtuti nejvyšší. V povrchových horizontech (L, F, H) jsou větší obsahy rtuti v porovnání s minerálními horizonty (A1, A2, A3). K podobnému závěru dospěla též Hojdová et al. (Hojdová et al., 2006) V horizontech L, H smrkového lesa A a vrchu Poluška E jsou hodnoty téměř stejné. V ostatních horizontech F, A1, A2 je patrný klesající trend.



Obrázek 10: Celkový obsah rtuti ve vzorcích z lokality Velký Chuchelec – zemědělské půdy

Poznámka: Popis lokalit a naměřené hodnoty viz. tabulka 5

Mezi zemědělské půdy patří louka, orná půda s ovsem a pastva. Zde byly odebrány vzorky půd lišící se hloubkou odběru do 15, 30 a 40 cm. Z obrázku 10 je patrné, že nejméně THg se vyskytuje v hloubce odběru do 40 cm na orné půdě, kde se pěstoval oves. Naměřená hodnota byla $0,028 \pm 0,002 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny. Největší zastoupení celkové rtuti se nachází na pastvě, v hloubce do 15 cm. Množství odpovídá $0,069 \pm 0,001 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny. V porovnání orné půdy, louky a pastvy do 15 cm se množství celkové rtuti nejprve snižuje a pak zvyšuje (na pastvě je nejvyšší). V 30 cm se množství THg

zvyšuje a pak klesá (největší hodnota byla na louce). Nejhlouběji – v 40 cm se projevil nárůst množství THg (nejvíce rtuti najdeme na pastvě). Všechny zaznamenané hodnoty jsou si podobné, nejsou zde velké výkyvy v rozložení rtuti.

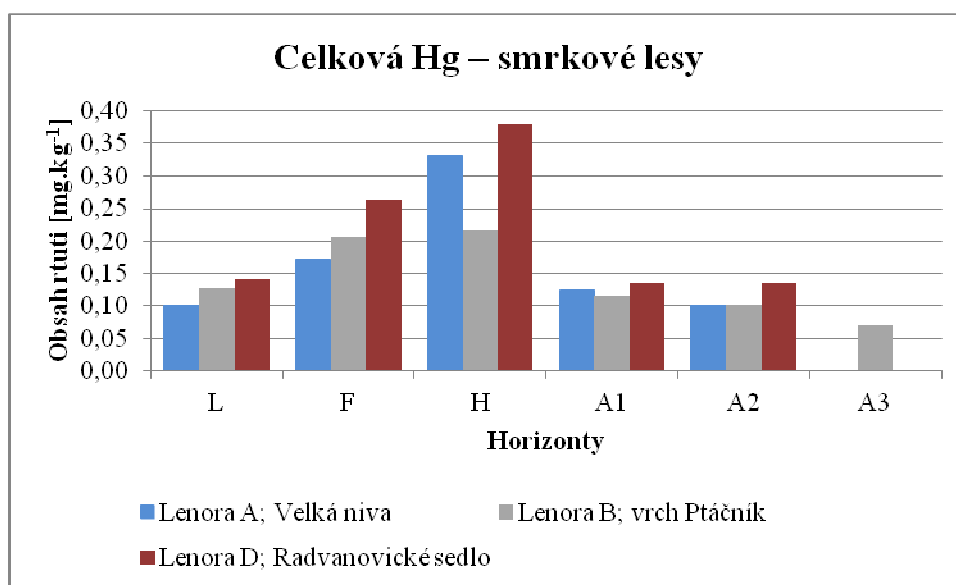
4.1.2 THg ve vzorcích z lokality Lenora

Tabulka 6: Výsledky měření vzorků z lokality Lenora

Sada * vzorků	Číslo * vzorků	Popis vzorků	Obsah Hg [mg.kg ⁻¹]	Sd [mg.kg ⁻¹]	Rsd [%]
916	1	L. A; Velká niva; smrkový les; horizont L	0,101	0,001	1,08
916	2	L. A; Velká niva; smrkový les; horizont F	0,171	0,001	0,43
916	3	L. A; Velká niva; smrkový les; horizont H	0,330	0,015	4,46
916	4	L. A; Velká niva; smrkový les; horizont A1	0,124	0,008	6,72
916	5	L. A; Velká niva; smrkový les; horizont A2	0,100	0,006	5,88
916	6	L. B; vrch Ptáčník; smrkový les; horizont L	0,127	0,006	4,92
916	7	L. B; vrch Ptáčník; smrkový les; horizont F	0,206	0,005	2,52
916	8	L. B; vrch Ptáčník; smrkový les; horizont H	0,217	0,005	2,26
916	9	L. B; vrch Ptáčník; smrkový les; horizont A1	0,116	0,001	0,84
916	10	L. B; vrch Ptáčník; smrkový les; horizont A2	0,101	0,002	1,84
916	11	L. B; vrch Ptáčník; smrkový les; horizont A3	0,069	0,002	3,05
916	33	L. C; Radvanovické sedlo; bukový les; horizont L	0,089	0,003	2,93
916	34	L. C; Radvanovické sedlo; bukový les; horizont F	0,179	0,006	3,34
916	35	L. C; Radvanovické sedlo; bukový les; horizont H	0,212	0,006	3,05
916	36	L. C; Radvanovické sedlo; bukový les; horizont A1	0,114	0,003	2,20
916	37	L. C; Radvanovické sedlo; bukový les; horizont A2	0,127	0,005	3,65
916	38	L. D; Radvanovické sedlo; smrkový les; horizont L	0,141	0,003	1,94
916	39	L. D; Radvanovické sedlo; smrkový les; horizont F	0,263	0,003	1,13
916	40	L. D; Radvanovické sedlo; smrkový les; horizont H	0,380	0,013	3,53
916	41	L. D; Radvanovické sedlo; smrkový les; horizont A1	0,136	0,011	8,37
916	42	L. D; Radvanovické sedlo; smrkový les; horizont A2	0,135	0,004	2,81

Poznámka: L. – Lenora, * – viz. kniha vzorků z laboratoře č. 218

Z tabulky 6 jsou patrné naměřené hodnoty obsahu THg ve vzorcích z lokality Lenora. Zde byly odebrány pouze vzorky lesních půd. Převažujícím lesním porostem byl smrkový les z oblasti Velké nivy A, vrchu Ptáčnicka B a Radvanovického sedla D. Pouze v malém množství je zastoupen bukový les z oblasti Radvanovického sedla C. V lokalitě Lenora byly proměřovány vzorky v horizontech L, F, H, A1, A2 a A3. V horizontu A3 byl analyzován pouze vzorek z vrchu Ptáčnicku B, z ostatních míst nebyly vzorky k měření k dispozici. Největší množství celkové rtuti se nachází v horizontu H, v Radvanovickém sedle D, kde hodnota dosahuje $0,380 \pm 0,013 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny. Minimum THg je v horizontu A3, na vrchu Ptáčnick, kde koncentrace má $0,069 \pm 0,002 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny. Průměrné množství celkové rtuti (THg) v této lokalitě je $0,164 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny. Hodnota směrodatné odchylky dosahuje $0,005 \text{ mg.kg}^{-1}$ a relativní směrodatná odchylka činí 3,19 %.

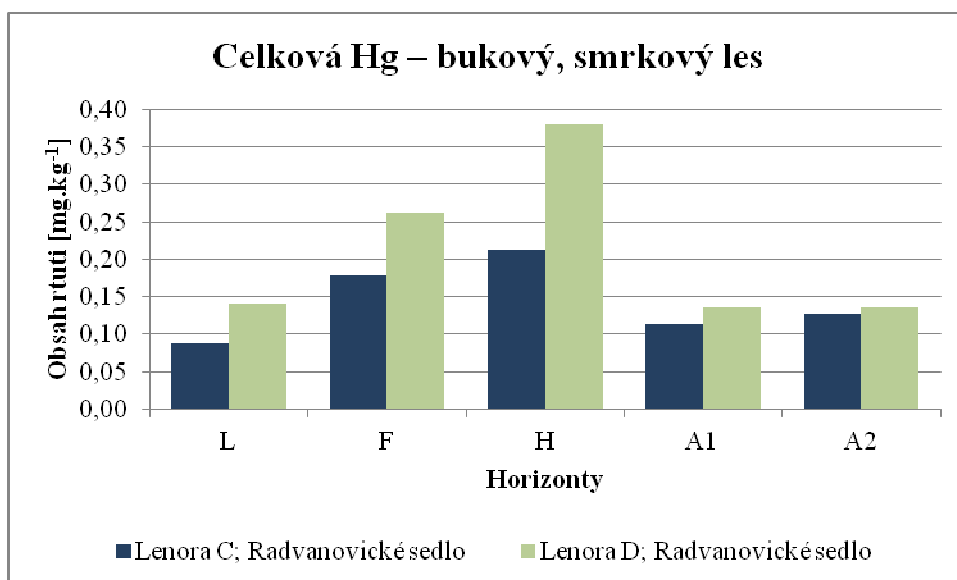


Obrázek 11: Celkový obsah rtuti ve vzorcích z lokality Lenora – smrkové lesy

Poznámka: Popis lokalit a naměřené hodnoty viz. tabulka 6

Obrázek 11 vypovídá o množství celkové rtuti (THg) z lokality Lenora ve smrkových lesích. Největší množství THg se nachází v Radvanovickém sedle v horizontu H, kde hodnota dosahuje $0,380 \pm 0,013 \text{ mg.kg}^{-1}$ (v sušině). Opět zde byla potvrzena myšlenka, že ve svrchních horizontech jsou koncentrace Hg vyšší díky

rozkladu organické hmoty, na níž se rtuť sorbuje. (Hojdová et al., 2006) Nejmenší koncentrace celkové rtuti jsou v třetím minerálním horizontu (A3) na vrchu Ptáčník. Množství je $0,069 \pm 0,002 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny. Dá se usuzovat, že kdyby byly k dispozici vzorky v horizontu A3 z Velké nivy A a z Radvanovického sedla D, hodnoty by se od sebe ve velké míře nelišily, jak je to patrné v horizontech A1 a A2. V horizontech L, F je vidět schodovitě se zvyšující trend. Vzorky půd odebrané v horizontech H, A1, A2 vykazují odlišný charakter. Smrkové půdy z vrchu Ptáčníka u horizontu H, A1 ukazují na pokles THg. Hodnoty THg pro vzorky z Velké nivy A i z vrchu Ptáčníku B jsou si nejvíce podobné.



Obrázek 12: Celkový obsah rtuti ve vzorcích z lokality Lenora – bukový, smrkový les

Poznámka: Popis lokalit a naměřené hodnoty viz. tabulka 6

Obrázek 12 se vztahuje k lesním půdám v bukovém a smrkovém porostu v lokalitě Lenora. Zde byly analyzovány vzorky půd pouze v horizontech L, F, H, A1, A2. Nejnižší koncentrace THg se nachází v horizontu L v Radvanovickém sedle C. Množství představuje $0,089 \pm 0,003 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny. Největší množství celkové Hg je naměřeno v Radvanovickém sedle D v horizontu H a hodnota dosahuje $0,380 \pm 0,013 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny. Ve všech uvedených horizontech byla naměřena vyšší koncentrace Hg pro vzorek odebraný v lokalitě Radvanovické sedlo, Lenora D ve srovnání

s Radvanovickým sedlem C. V jehličnatém (smrkovém) lese jsou vždy vyšší koncentrace rtuti v porovnání s listnatým (bukovým) lesem, podobně jak je uvedeno v literatuře. (Hojdová et al., 2006)

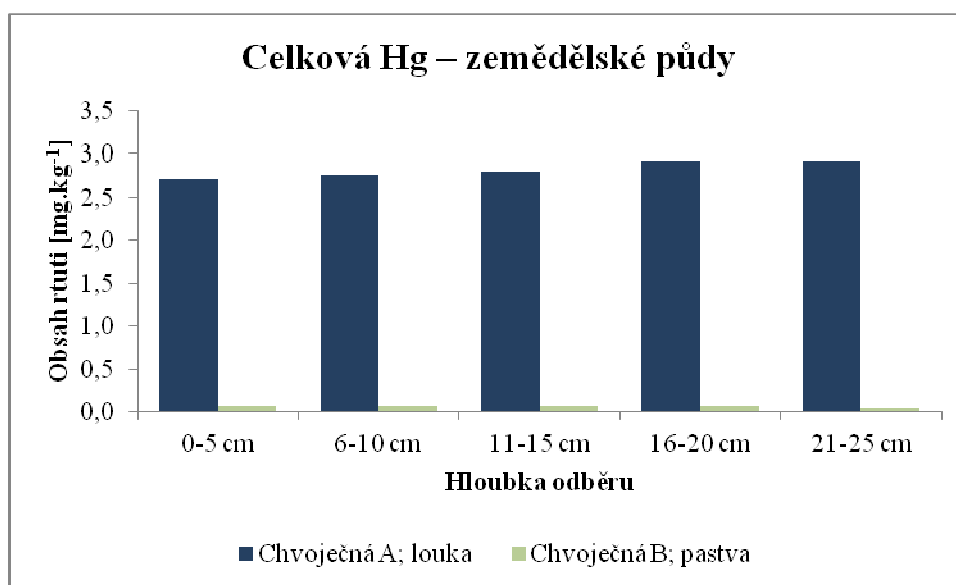
4.1.3 THg ve vzorcích z lokality Chvoječná

Tabulka 7: Výsledky měření vzorků z lokality Chvoječná

Sada * vzorků	Číslo * vzorků	Popis vzorků	Obsah Hg [mg.kg ⁻¹]	Sd [mg.kg ⁻¹]	Rsd [%]
131	1	Ch. A; louka; 0 – 5cm	2,704	0,079	2,93
131	2	Ch. A; louka; 6 – 10 cm	2,749	0,026	0,93
131	3	Ch. A; louka; 11 – 15 cm	2,808	0,021	0,74
131	4	Ch. A; louka; 16 – 20 cm	2,922	0,048	1,65
131	5	Ch. A; louka; 21 – 25 cm	2,923	0,046	1,58
131	6	Ch. A; louka; 26 – 30 cm	2,874	0,065	2,25
131	7	Ch. A; louka; 31 – 35 cm	2,725	0,095	3,50
131	8	Ch. A; louka; 36 – 40 cm	2,614	0,025	0,97
131	9	Ch. A; louka; 41 – 45 cm	2,476	0,050	2,04
131	10	Ch. A; louka; 46 – 100 cm	0,100	0,007	6,66
131	11	Ch. A; louka; 101 – 140 cm	0,070	0,003	4,48
131	12	Ch. A; louka; 141 – 160 cm	0,049	0,004	7,23
131	13	Ch. A; louka; 161 – 170 cm	0,049	0,003	5,67
131	14	Ch. A; louka; 180 – 190 cm	0,043	0,001	2,63
131	70	Ch. B; pastva; 0 – 5 cm	0,066	<0,001	0,23
131	71	Ch. B; pastva; 6 – 10 cm	0,074	0,001	1,42
131	72	Ch. B; pastva; 11 – 15 cm	0,075	0,004	5,28
131	73	Ch. B; pastva; 16 – 20 cm	0,070	0,003	3,87
131	74	Ch. B; pastva; 21 – 25 cm	0,041	0,002	5,94
131	75	Ch. B; pastva; 26 – 65 cm	0,026	0,001	5,58
131	76	Ch. B; pastva; 66 – 90 cm	0,037	0,004	10,12
131	77	Ch. B; pastva; 91 – 100 cm	0,013	0,002	8,23

Poznámka: Ch. – Chvoječná, * – viz. kniha vzorků z laboratoře č. 218

Tabulka 7 znázorňuje hodnoty celkové rtuti v lokalitě Chvoječná. Vzorke byly odebrány na louce a pastvě. Hloubka odběru jednotlivých vzorků se lišila na louce A vždy o 5 cm od 0 – 45 cm, o 10 cm od 161 – 170 cm a 180 – 190 cm, o 20 cm od 141 – 160 cm, o 40 cm od 101 – 140 cm, o 55 cm od 46 – 100 cm. Na pastvě B byl výškový rozdíl po 5 cm od 0 – 25 cm, po 10 cm od 91 – 100 cm, po 25 cm od 66 – 90 cm a po 40 cm od 26 – 65 cm. Maximální hodnota na této lokalitě dosahuje $2,923 \pm 0,046 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny, na louce, v 21 – 25 cm. Naopak minimální koncentrace THg činí $0,013 \pm 0,002 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny, na pastvě, v 91 – 100 cm. V této lokalitě bylo možné srovnat množství THg pouze u vzorků odebraných od 0 – 25 cm. Ostatní porovnání nebylo možné provést kvůli různým hloubkám odběru v lokalitě. Aritmetickým průměrem bylo zjištěno množství THg $1,159 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny. Směrodatná odchylka má hodnotu $0,022 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny a relativní směrodatná odchylka 3,81 %.



Obrázek 13: Celkový obsah rtuti ve vzorcích z lokality Chvoječná – zemědělské půdy

Poznámka: Popis lokalit a naměřené hodnoty viz. tabulka 7

Obrázek 13 představuje množství celkové Hg v lokalitě Chvoječná na louce A a pastvě B. Jednotlivé sedimenty porovnáváme v rámci lokality pouze v hloubce odběru od 0 do 25 cm. Největší hodnota THg byla stanovena na louce A, od 21 – 25 cm a hodnota je $2,923 \pm 0,046 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny. Nejnížší množství bylo naměřeno na pastvě B,

od 91 – 100 cm. Koncentrace rtuti je $0,013 \pm 0,002 \text{ mg.kg}^{-1}$ (sušiny). Objevuje se zde výrazný rozdíl v množstvích celkové rtuti na louce A a pastvě B. Louka A je více zamořena rtutí díky místu odběru nacházejícímu se blízko řeky Ohře, jejíž voda je znečištěna splašky z továrny v Německu. (Švehla et al., 2005) Půdní vzorky z pastvy B byly získány nedaleko železniční tratě, ve větší vzdálenosti od kontaminované řeky.

4.2 Stanovení celkové rtuti po extrakci

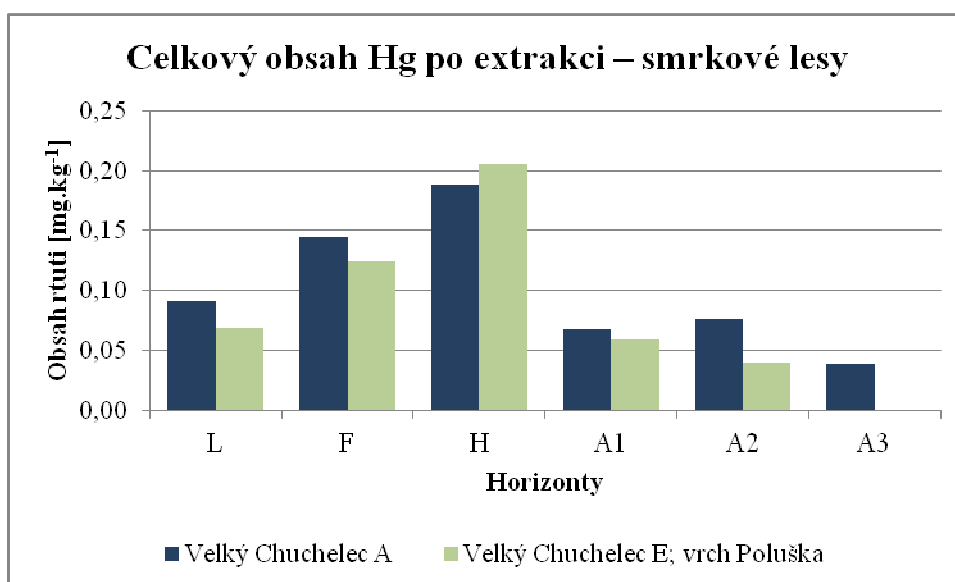
4.2.1 THg po extrakci ve vzorcích z lokality Velký Chuchelec

Tabulka 8: Výsledky měření vzorků po extrakci z lokality Velký Chuchelec

Sada * vzorků	Číslo * vzorků	Popis vzorků	Obsah Hg [mg.kg ⁻¹]	Sd [mg.kg ⁻¹]	Rsd [%]
914	1	V. Ch. A; smrkový les; horizont L	0,091	<0,001	1,89
914	2	V. Ch. A; smrkový les; horizont F	0,144	0,001	4,74
914	3	V. Ch. A; smrkový les; horizont H	0,189	<0,001	2,46
914	4	V. Ch. A; smrkový les; horizont A1	0,068	<0,001	2,49
914	5	V. Ch. A; smrkový les; horizont A2	0,076	<0,001	2,58
914	6	V. Ch. A; smrkový les; horizont A3	0,039	<0,001	2,47
914	7	V. Ch. B; orná půda – oves; do 15 cm	0,055	0,001	9,02
914	8	V. Ch. B; orná půda – oves; do 30 cm	0,045	<0,001	1,04
914	9	V. Ch. B; orná půda – oves; do 40 cm	0,034	<0,001	0,92
914	10	V. Ch. C; louka; do 15 cm	0,055	<0,001	0,77
914	11	V. Ch. C; louka; do 30 cm	0,059	<0,001	1,89
914	12	V. Ch. C; louka; do 40 cm	0,044	<0,001	1,75
914	13	V. Ch. D; pastva; do 15 cm	0,067	<0,001	3,35
914	14	V. Ch. D; pastva; do 30 cm	0,040	<0,001	2,79
914	15	V. Ch. D; pastva; do 40 cm	0,051	<0,001	5,33
914	16	V. Ch. E; vrch Poluška; smrkový les; horizont L	0,069	<0,001	1,54
914	17	V. Ch. E; vrch Poluška; smrkový les; horizont F	0,125	<0,001	2,06
914	18	V. Ch. E; vrch Poluška; smrkový les; horizont H	0,205	<0,001	1,05
914	19	V. Ch. E; vrch Poluška; smrkový les; horizont A1	0,059	<0,001	5,36
914	20	V. Ch. E; vrch Poluška; smrkový les; horizont A2	0,041	<0,001	3,08

Poznámka: V.Ch. – Velký Chuchelec, * – viz. kniha vzorků z laboratoře č. 218

Výsledky stanovení celkové rtuti po extrakci (THg po extrakci) znázorňuje tabulka 8. Odebrané vzorky se liší horizonty (L, F, H, A1, A2, A3) ve smrkových lesích i výškou odběru (do 15, 30, 40 cm) v orné půdě oseté ovsem, na louce a pastvě. Horizont A3 byl proměřen pouze z místa odběru smrkový les A. Největší koncentrace celkové rtuti po extrakci je ve smrkovém porostu, na vrchu Poluška E, v horizontu H. Její hodnota je $0,205 \pm <0,001 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny. Nejméně THg po extrakci má orná půda s ovsem B, v hloubce odběru do 40 cm s množstvím $0,034 \pm <0,001 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny. Zprůměrované hodnoty obsahu celkové rtuti po extrakci činí $0,078 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny. Průměrná směrodatná odchylka (Sd) má hodnotu $<0,001 \text{ mg.kg}^{-1}$ (sušiny). Relativní průměrná směrodatná odchylka (Rsd) je 2,83 %. Hodnoty Rsd u všech měřených vzorků jsou nižší než 10 %.

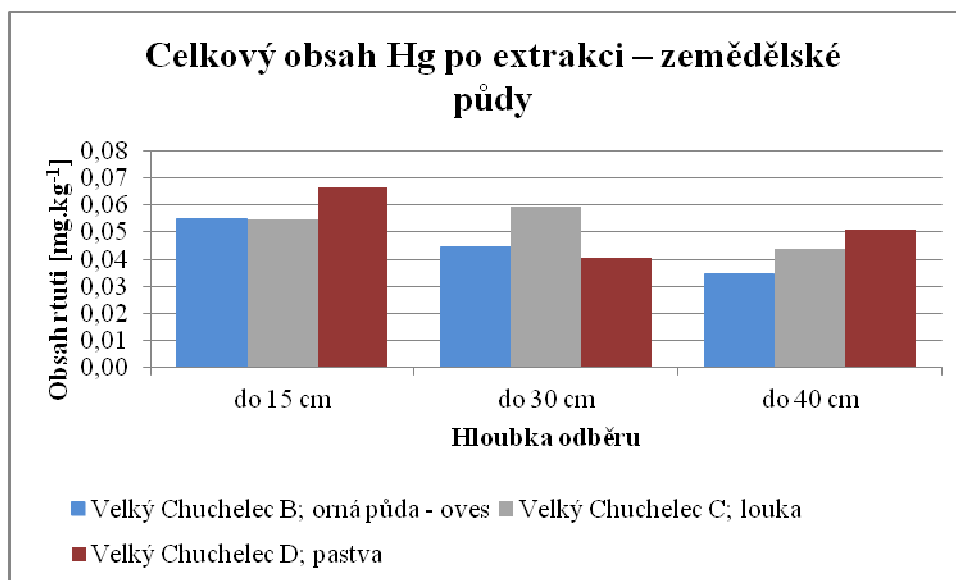


Obrázek 14: Celkový obsah rtuti po extrakci ve vzorcích z lokality Velký Chuchelec – smrkové lesy

Poznámka: Popis lokalit a naměřené hodnoty viz. tabulka 8

Na obrázku 14 je znázorněno množství rtuti po extrakci ve smrkových porostech. Jedná se o jehličnatý les A a vrch Poluška E. Měření se provádělo v horizontu opadanky, fermentačním, huminifikačním, v prvním organominerálním, druhém organominerálním a třetím organominerálním horizontu. Množství THg po extrakci je stanoveno pouze u smrkového lesa A, v horizontu A3. Nejvyšší množství Hg

udává horizont měli (H), z vrchu Poluška. Hodnota je $0,205 \pm <0,001 \text{ mg.kg}^{-1}$. Nejnižší koncentraci rtuti má horizont A3, ve smrkovém lese A, s $0,039 \pm <0,001 \text{ mg.kg}^{-1}$ (v sušině). V horizontech L, F, A1 a A2 je vidět mírný klesající trend.



Obrázek 15: Celkový obsah rtuti po extrakci ve vzorcích z lokality Velký Chuchelec – zemědělské půdy

Poznámka: Popis lokalit a naměřené hodnoty viz. tabulka 8

Obrázek 15 zahrnuje ornou půdu s ovsem, louku a pastvu v lokalitě Lenora. Zde se nacházejí vzorky půd pouze do 15, 30 a 40 cm. Nejnižší naměřená hodnota THg po extrakci byla zjištěna u vzorku odebraného v hloubce do 40 cm, na orné půdě. Množství zde představuje $0,034 \pm <0,001 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny. Největší množství celkové rtuti po extrakci je zjištěno na pastvě, do 15 cm a koncentrace dosahuje $0,067 \pm <0,001 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny. V hloubce odběru do 15 cm se objevuje mírný nárůst koncentrace rtuti od louky k pastvě. V 30 cm je patrný vzrůstající a posléze klesající charakter. Stupňovitý nárůst má nejhlubší místo odběru vzorků do 40 cm.

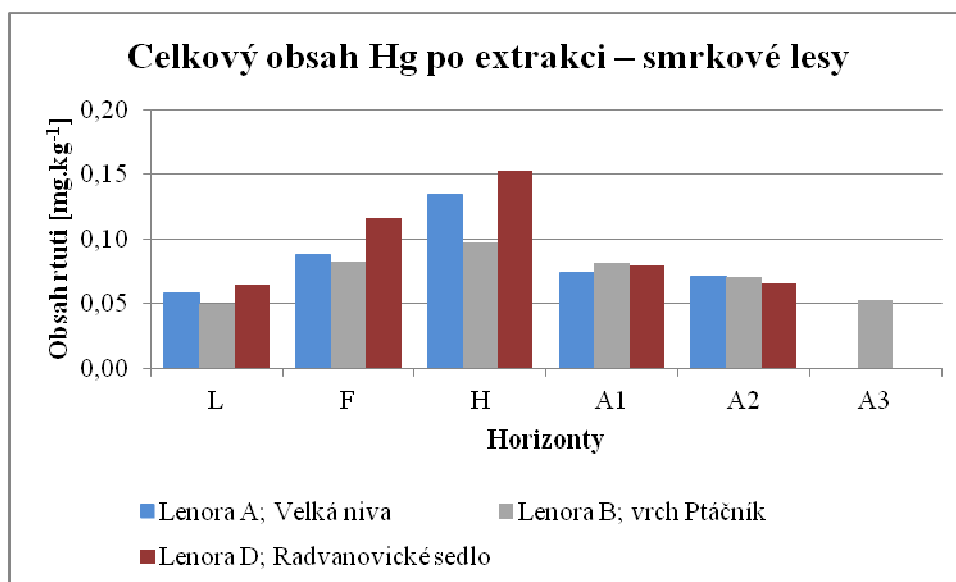
4.2.2 THg po extrakci ve vzorcích z lokality Lenora

Tabulka 9: Výsledy měření vzorků po extrakci z lokality Lenora

Sada * vzorků	Číslo * vzorků	Popis vzorků	Obsah Hg [mg.kg ⁻¹]	Sd [mg.kg ⁻¹]	Rsd [%]
916	1	L. A; Velká niva; smrkový les; horizont L	0,059	<0,001	2,30
916	2	L. A; Velká niva; smrkový les; horizont F	0,088	<0,001	1,86
916	3	L. A; Velká niva; smrkový les; horizont H	0,134	<0,001	2,00
916	4	L. A; Velká niva; smrkový les; horizont A1	0,074	<0,001	2,61
916	5	L. A; Velká niva; smrkový les; horizont A2	0,071	<0,001	3,37
916	6	L. B; vrch Ptáčník; smrkový les; horizont L	0,050	<0,001	1,79
916	7	L. B; vrch Ptáčník; smrkový les; horizont F	0,083	<0,001	1,82
916	8	L. B; vrch Ptáčník; smrkový les; horizont H	0,097	<0,001	0,54
916	9	L. B; vrch Ptáčník; smrkový les; horizont A1	0,081	<0,001	3,79
916	10	L. B; vrch Ptáčník; smrkový les; horizont A2	0,070	<0,001	1,88
916	11	L. B; vrch Ptáčník; smrkový les; horizont A3	0,053	<0,001	1,86
916	33	L. C; Radvanovické sedlo; bukový les; horizont L	0,051	<0,001	0,92
916	34	L. C; Radvanovické sedlo; bukový les; horizont F	0,077	<0,001	2,70
916	35	L. C; Radvanovické sedlo; bukový les; horizont H	0,104	0,001	6,38
916	36	L. C; Radvanovické sedlo; bukový les; horizont A1	0,083	<0,001	1,01
916	37	L. C; Radvanovické sedlo; bukový les; horizont A2	0,087	<0,001	2,63
916	38	L. D; Radvanovické sedlo; smrkový les; horizont L	0,064	<0,001	0,70
916	39	L. D; Radvanovické sedlo; smrkový les; horizont F	0,116	<0,001	2,74
916	40	L. D; Radvanovické sedlo; smrkový les; horizont H	0,153	<0,001	0,72
916	41	L. D; Radvanovické sedlo; smrkový les; horizont A1	0,079	<0,001	1,67
916	42	L. D; Radvanovické sedlo; smrkový les; horizont A2	0,066	<0,001	0,94

Poznámka: L. – Lenora, * – viz. kniha vzorků z laboratoře č. 218

Z tabulky 9 vyplývají hodnoty THg po extrakci v lokalitě Lenora. Zde byly odebrány vzorky ve smrkových lesích a v bukovém lese. Vzorky lesních půd se vyskytují v horizontech L, F, H, A1, A2. Pouze ve smrkovém porostu na vrchu Ptáčník byl měřen i horizont A3. Maximální množství THg v této lokalitě dosahuje $0,153 \pm <0,001 \text{ mg.kg}^{-1}$ (v sušině), v Radvanovickém sedle D, jehličnatém lese, horizontu H. Minimální koncentrace celkové Hg po extrakci činí $0,050 \pm <0,001 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny, na vrchu Ptáčník B, ve smrkovém lese a horizontu L. Aritmetickým průměrem byla dosažena koncentrace THg po extrakci $0,083 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny, směrodatné odchylky $<0,001 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny a relativní směrodatné odchylky 2,11 %. Hodnoty Rsd dosahovaly maxima 6 %.

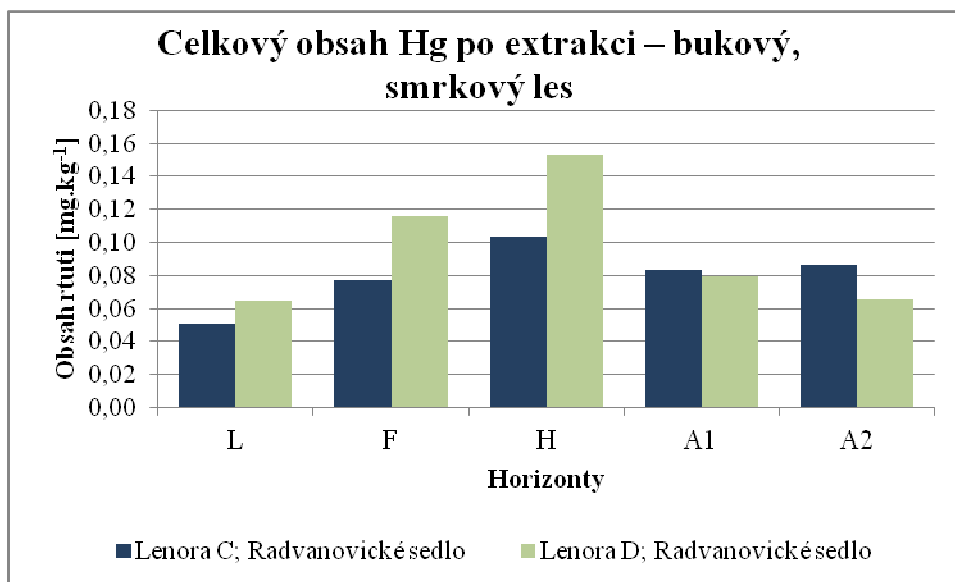


Obrázek 16: Celkový obsah rtuti po extrakci ve vzorcích z lokality Lenora – smrkové lesy

Poznámka: Popis lokalit a naměřené hodnoty viz. tabulka 9

V obrázku 16 porovnáváme jehličnaté, smrkové lesy ve Velké nivě A, vrchu Ptáčníku B a Radvanovickém sedle D. Jednotlivé horizonty se vyskytují v plné škále od L do A2. Poslední horizont A3 je uveden pouze u vrchu Ptáčníku. Nejnížší hodnota celkové rtuti po extrakci byla změřena v horizontu L, u vrchu Ptáčníku s koncentrací $0,050 \pm <0,001 \text{ mg.kg}^{-1}$ (v sušině). Naopak nejvyšší množství je v horizontu H, Radvanovického sedla D. Hodnota činí $0,153 \pm <0,001 \text{ mg.kg}^{-1}$ (v sušině). V rámci

naleziště na vrchu Ptáčníku B a v Radvanovickém sedle D se objevuje vzrůstající charakter koncentrace Hg od L – H horizontu a dále klesající trend od A1 – A2 horizontu.



Obrázek 17: Celkový obsah rtuti po extrakci ve vzorcích z lokality Lenora – bukový, smrkový les

Poznámka: Popis lokalit a naměřené hodnoty viz. tabulka 9

Následuje srovnání THg po extrakci v lokalitě Lenora, charakterizované listnatým (bukovým) a jehličnatým (smrkovým) lesem. Měřené vzorky byly odebrány v horizontech L, F, H, A1, A2. Obrázek 17 poukazuje na nejmenší množství THg po extrakci v Radvanovickém sedle C, horizontu L. Naměřená koncentrace byla $0,051 \pm <0,001$ mg.kg⁻¹ (v sušině). Největší zastoupení rtuti se nachází v Radvanovickém sedle D, v horizontu H. Množství odpovídá $0,153 \pm <0,001$ mg.kg⁻¹ sušiny. V Radvanovickém sedle C, D byl zjištěn zvyšující se trend až k H horizontu. Od A1 horizontu byly změřeny nižší koncentrace Hg v lokalitě Lenora D. Největší rozdíl mezi hodnotami vykazuje horizont H: $0,049 \pm <0,001$ mg.kg⁻¹ sušiny. V bukovém porostu jsou koncentrace THg po extrakci nižší u L, F a H horizontu, jak udává citovaná literatura. (Hojdová et al., 2006) V horizontech A1 a A2 nebyla tato skutečnost prokázána.

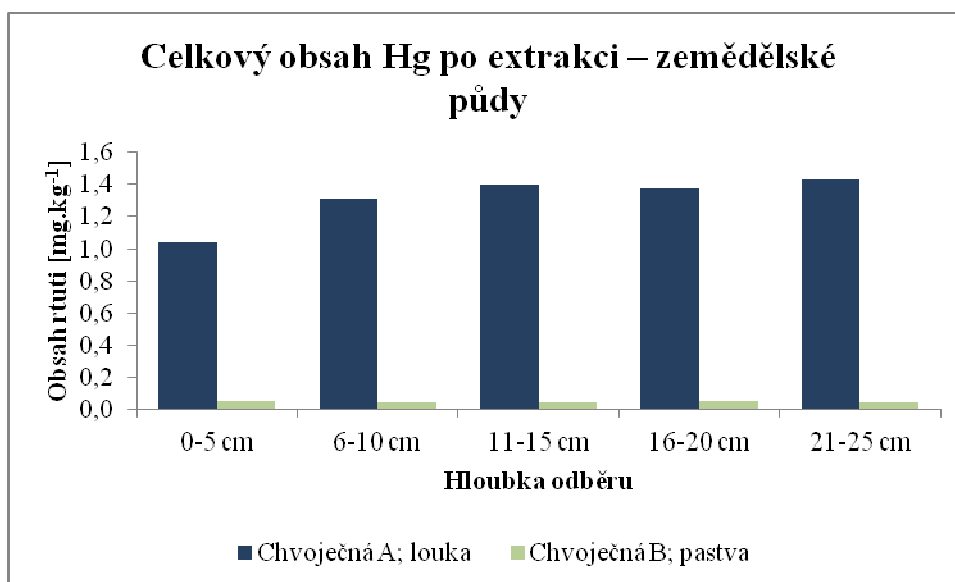
4.2.3 THg po extrakci ve vzorcích z lokality Chvoječná

Tabulka 10: Výsledky měření vzorků po extrakci z lokality Chvoječná

Sada * vzorků	Číslo * vzorků	Popis vzorků	Obsah Hg [mg.kg ⁻¹]	Sd [mg.kg ⁻¹]	Rsd [%]
131	1	Ch. A; louka; 0 – 5cm	1,042	0,002	2,11
131	2	Ch. A; louka; 6 – 10 cm	1,310	0,005	3,72
131	3	Ch. A; louka; 11 – 15 cm	1,395	0,003	2,25
131	4	Ch. A; louka; 16 – 20 cm	1,377	0,001	1,01
131	5	Ch. A; louka; 21 – 25 cm	1,429	0,001	0,95
131	6	Ch. A; louka; 26 – 30 cm	1,235	0,003	2,75
131	7	Ch. A; louka; 31 – 35 cm	1,397	0,001	0,98
131	8	Ch. A; louka; 36 – 40 cm	1,403	0,003	1,80
131	9	Ch. A; louka; 41 – 45 cm	1,407	0,003	2,30
131	10	Ch. A; louka; 46 – 100 cm	0,096	<0,001	2,93
131	11	Ch. A; louka; 100 – 140 cm	0,078	<0,001	0,19
131	12	Ch. A; louka; 141 – 160 cm	0,053	<0,001	2,27
131	13	Ch. A; louka; 161 – 170 cm	0,047	<0,001	3,89
131	14	Ch. A; louka; 180 – 190 cm	0,045	<0,001	1,04
131	70	Ch. B; pastva; 0 – 5 cm	0,050	<0,001	0,27
131	71	Ch. B; pastva; 6 – 10 cm	0,048	<0,001	1,37
131	72	Ch. B; pastva; 11 – 15 cm	0,045	<0,001	0,89
131	73	Ch. B; pastva; 16 – 20 cm	0,050	<0,001	5,38
131	74	Ch. B; pastva; 21 – 25 cm	0,042	<0,001	3,66
131	75	Ch. B; pastva; 26 – 65 cm	0,034	<0,001	1,76
131	76	Ch. B; pastva; 66 – 90 cm	0,036	<0,001	1,31
131	77	Ch. B; pastva; 91 – 100 cm	0,014	0,001	6,99

Poznámka: Ch. – Chvoječná, * – viz. kniha vzorků z laboratoře č. 218

Tabulka 10 představuje naměřené hodnoty vzorků z lokality Chvoječná. Zde byly měřeny pouze půdní vzorky z louky A a pastvy B. Více vzorků bylo odebráno z louky A. V této lokalitě bylo v celé škále vzorků stanoveno celkové množství rtuti po extrakci v různých hloubkách odběru. Porovnání koncentrace THg po extrakci se provádělo jen od 0 – 25 cm, v ostatních vzorcích není možné srovnání provést díky rozdílným hloubkám odběru vzorků na louce a pastvě. Maximální hodnotu koncentrace celkové rtuti po extrakci najdeme v hloubce od 21 – 25 cm, z místa odběru louky A, kde hodnota činí $1,429 \pm 0,001 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny. Minimální koncentrace THg po extrakci se vyskytuje od 91 – 100 cm, na pastvě B. Tato koncentrace činí $0,014 \pm 0,001 \text{ mg.kg}^{-1}$ (v sušině). Průměrné množství celkové rtuti po extrakci je $0,574 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny, směrodatné odchylky $0,001 \text{ mg.kg}^{-1}$ a relativní směrodatné odchylky 2,26 %.



Obrázek 18: Celkový obsah rtuti po extrakci ve vzorcích z lokality Chvoječná – zemědělské půdy

Poznámka: Popis lokalit a naměřené hodnoty viz. tabulka 10

V zemědělských půdách na louce A a pastvě B byl stanoven v lokalitě Chvoječná celkový obsah Hg po extrakci. Půdní vzorky se liší hloubkou odběru v rozmezí 5 cm od 0 do 25 cm. Maximální množství THg po extrakci je $1,429 \pm 0,001 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny; tato koncentrace byla zjištěna na louce A, od 21 – 25 cm. Nejnižší koncentrace THg po extrakci má hodnotu $0,042 \pm <0,001 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny; jde o vzorek

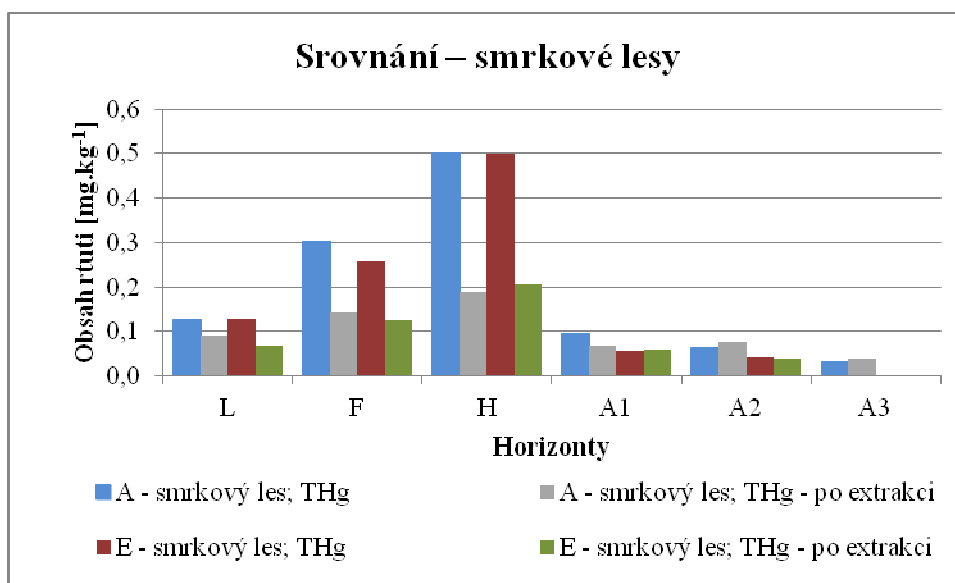
z místa odběru pastva B, od 21 – 25 cm. Koncentrace Hg změřené pro vzorky odebrané na louce A jsou si velmi podobné. Totéž platí i u pastvy B, porovnáme-li koncentrace v tomto místě. Objevuje se zde stejný trend jako při měření celkové rtuti (THg), kde vysoké znečištění rtutí prosakující do sedimentů je způsobeno kontaminovanou řekou Ohří tekoucí nedaleko louky A. (Švehla et al., 2005)

4.3 Srovnání celkové rtuti a celkové rtuti po extrakci

V této kapitole jsou porovnávány výsledky měření celkové rtuti (THg) a celkové rtuti po extrakci (THg po extrakci) u tří zkoumaných lokalit; Velký Chuchelec, Lenora a Chvoječná. Příslušné vzorky byly odebrány v různých horizontech (L, F, H, A1, A2, A3) a odlišných hloubkách odběru (do 15, 30, 40 cm; v rozmezí 0 – 5 cm, 6 – 10 cm, 11 – 15 cm, 16 – 20 cm, 21 – 25 cm).

4.3.1 Srovnání THg a THg po extrakci ve vzorcích z lokality Velký Chuchelec

Ve vzorcích odebraných v lokalitě Velký Chuchelec bylo porovnáno množství THg stanovené v pevné navážce a THg po extrakci v roztoku. Byly studovány vzorky odebrané v celé škále horizontů od L – A3 u jehličnatých lesů. Zemědělské půdy byly proměřeny v hloubce do 15, 30 a 40 cm.

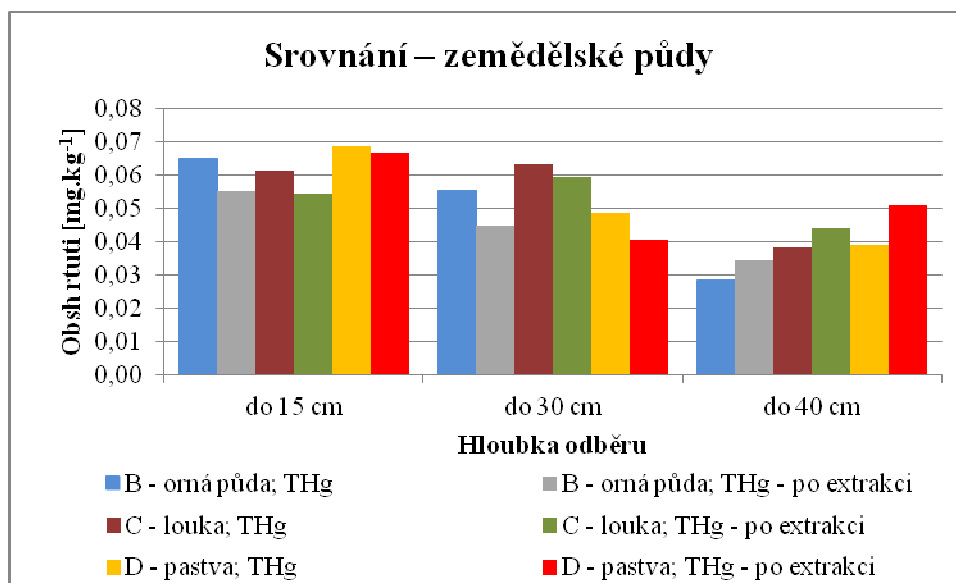


Obrázek 19: Srovnání THg a THg po extrakci ve vzorcích z lokality Velký Chuchelec – smrkové lesy

Poznámka: Popis lokalit a naměřené hodnoty viz. tabulka 5 a 8

Obrázek 19 představuje porovnání koncentrací THg a THg po extrakci v této lokalitě. Jde o srovnání vzorků odebraných ve smrkových lesích. Nejméně THg bylo změřeno v horizontu A3, ve smrkovém lese A, kde hodnota činí $0,032 \pm 0,003 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny. Nejmenší množství THg po extrakci najdeme též v třetím minerálním horizontu,

v jehličnatém lese A. Koncentrace rtuti je $0,039 \pm <0,001 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny. Největší množství THg bylo stanoveno v huminifikačním horizontu (H), smrkovém porostu A, kde koncentrace Hg má hodnotu $0,502 \pm 0,020 \text{ mg.kg}^{-1}$. Maximální koncentrace celkové Hg po extrakci je $0,205 \pm <0,001 \text{ mg.kg}^{-1}$, v horizontu H, smrkovém lese E na vrchu Poluška. V horizontu A3 nebyly k dispozici vzorky ze smrkového lesa E pro stanovení THg a THg po extrakci. Je možné teoreticky přepokládat, že pokud by pro A3 horizont byly k dispozici všechny vzorky, hodnoty by se od sebe příliš nelišily (jako u horizontu A1 a A2). Větší rozdíly hodnot mezi THg a THg po extrakci se objevují v prvních třech povrchových horizontech. Za možné příčiny lze považovat: mobilitu rtuti díky většímu množství humózních složek, dále je třeba brát zřetel na půdní podloží. (Hojdová et al., 2006) Obsah THg je většinou větší než množství THg po extrakci. Výjimku tvoří pouze horizont A1 ve smrkovém lese E, horizont A2 ve smrkovém porostu A a horizont A3 nacházející se též v jehličnatém lese A.



Obrázek 20: Srovnání THg a THg po extrakci ve vzorcích z lokality Velký Chuchelec – zemědělské půdy

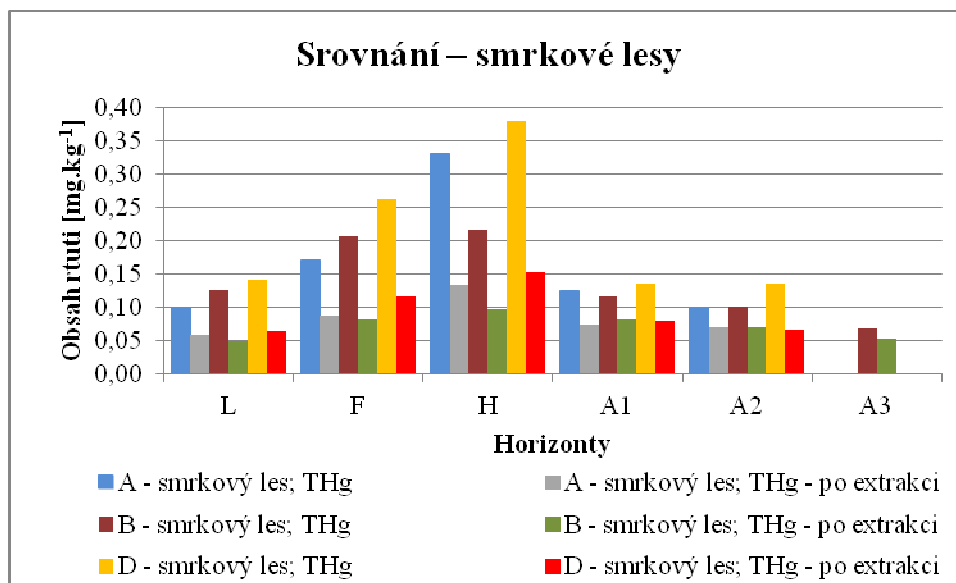
Poznámka: Popis lokalit a naměřené hodnoty viz. tabulka 5 a 8

Z obrázku 20 je patrné srovnání celkové rtuti a celkové rtuti po extrakci v zemědělských půdách, mezi které patří orná půda, louka a pastva. Hĺoubka odběru činí

15, 30, 40 cm. Nejnižší koncentrace celkové rtuti v pevné navážce je $0,028 \pm 0,002$ mg.kg^{-1} sušiny, v hloubce do 40 cm, na orné půdě. Nejmenší hodnota koncentrace celkové rtuti po extrakci v roztoku dosahuje $0,034 \pm <0,001$ mg.kg^{-1} (v sušině) na orné půdě, do 40 cm. Maximální množství THg se nachází do 15 cm, na pastvě. Koncentrace má hodnotu $0,069 \pm 0,001$ mg.kg^{-1} sušiny. Maximální hodnota pro THg po extrakci činí $0,067 \pm <0,001$ mg.kg^{-1} , v hloubce odběru do 15 cm, na pastvě. Všechny hodnoty koncentrace jsou si podobné, nedochází k velkým rozdílům. V hloubce do 15 a 30 cm jsou obsahy THg větší v porovnání s THg po extrakci. V hloubce do 40 cm je tomu naopak. Objevuje se spojitost mezi množstvím celkové rtuti (THg) v pevném materiálu (navážka půdy) a celkovém množství rtuti po extrakci (THg po extrakci) v kapalném roztoku (extraktu). Zvýší-li se koncentrace Hg v pevné fázi, zvětší se i množství Hg při extrakci. (Rohovec at al., 2006)

4.3.2 Srovnání THg a THg po extrakci ve vzorcích z lokality Lenora

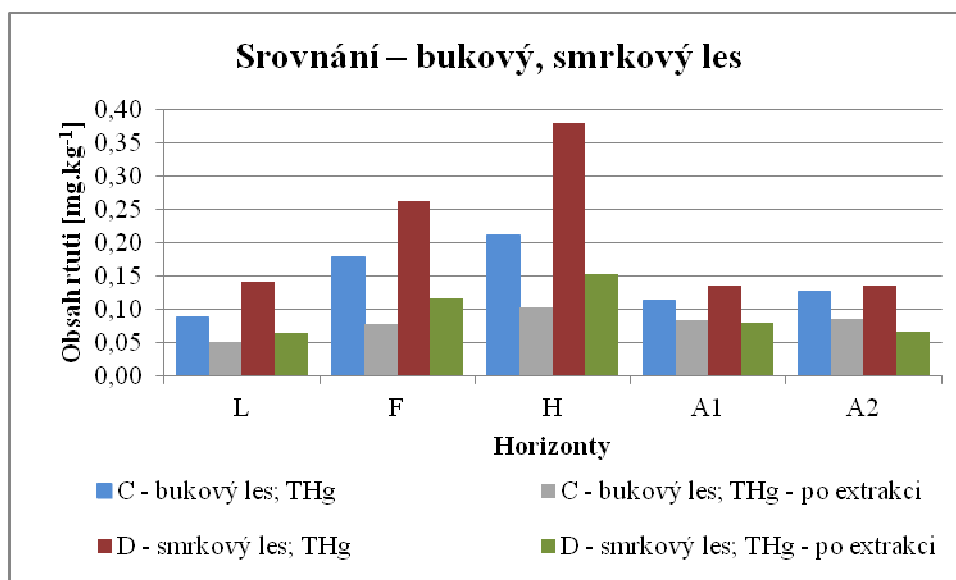
V této lokalitě byly změřeny koncentrace THg a THg po extrakci ve vzorcích odebraných v listnatém a jehličnatém porostu. Lenora se vyznačuje pouze půdními vzorky z lesů, kde najdeme horizonty od L do A3.



Obrázek 21: Srovnání THg a THg po extrakci ve vzorcích z lokality Lenora – smrkové lesy

Poznámka: Popis lokalit a naměřené hodnoty viz. tabulka 6 a 9

Obrázek 21 ukazuje porovnání THg a THg po extrakci v jehličnatých, smrkových lesích; ve Velké nivě A, vrchu Ptáčnicku B a Radvanovickém sedle D. Horizonty se vyskytují od L – A3. Pro poslední A3 horizont jsou k dispozici pouze vzorky půd z vrchu Ptáčnicku B, zbývající vzorky nebyly odebrány zřejmě kvůli nevhodnému terénu. Nejmenší množství THg bylo v horizontu A3, na vrchu Ptáčnick B, kde hodnota je $0,069 \pm 0,002 \text{ mg.kg}^{-1}$ (v sušině). Nejméně THg po extrakci se objevuje v horizontu opadanky (L), rovněž na vrchu Ptáčnick B. Množství Hg je $0,050 \pm <0,001 \text{ mg.kg}^{-1}$ (v sušině). Nejvyšší koncentrace THg je vidět u horizontu H, v Radvanovickém sedle D, kde činí $0,380 \pm 0,013 \text{ mg.kg}^{-1}$. Maximum celkové rtuti po extrakci je $0,153 \pm <0,001 \text{ mg.kg}^{-1}$, v horizontu měli, jehličnatém lese D. Největší rozptyl hodnot zaznamenáváme v horizontu H. Je možné předpokládat, že příčinou může být špatná manipulace se vzorky. Ve všech horizontech je vidět větší zastoupení THg v porovnání s THg po extrakci, což může být způsobeno vlivem ztrát rtuti vytěkáním při provádění extrakce nebo nízkou účinností extrakce v daném prostředí. (2M HCl)



Obrázek 22: Srovnání THg a THg po extrakci ve vzorcích z lokality Lenora – bukový, smrkový les

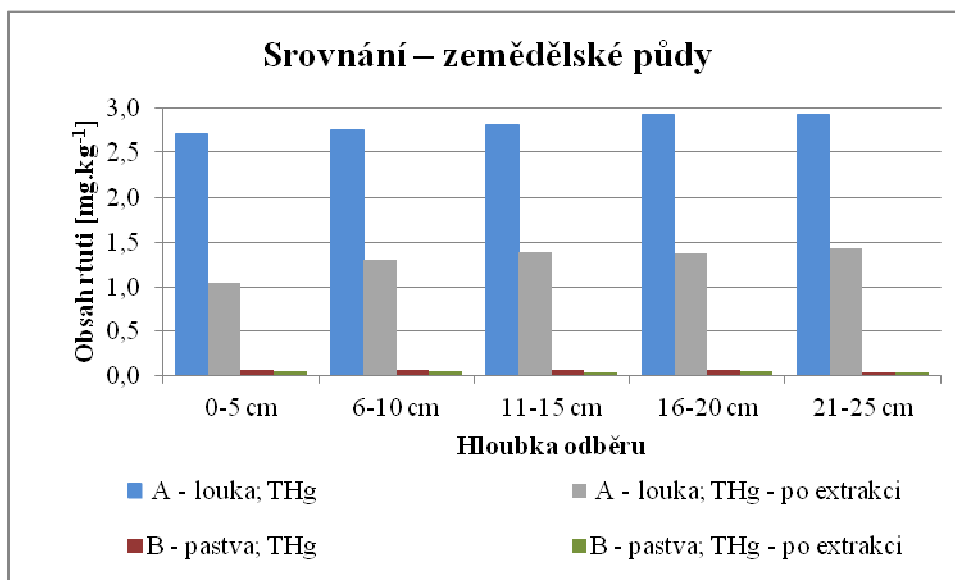
Poznámka: Popis lokalit a naměřené hodnoty viz. tabulka 6 a 9

Porovnáním různých lesů v obrázku 22 je stanoveno minimální množství THg v L horizontu, v bukovém porostu C. Koncentrace zde činí $0,089 \pm 0,003 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Minimum THg po extrakci dosahuje $0,051 \pm <0,001 \text{ mg.kg}^{-1}$ v sušině, v bukovém lese, L horizontu. Celková rtuť má nejvyšší hodnotu $0,380 \pm 0,013 \text{ mg.kg}^{-1}$ v sušině, v huminifikačním horizontu, ve smrkovém lese D. Naopak nejvíce THg po extrakci je $0,153 \pm <0,001 \text{ mg.kg}^{-1}$, též v horizontu H, ve smrkovém lese D. U celkové rtuti jsou koncentrace Hg v případě smrkového lesa větší v porovnání s lesem bukovým. Jehlice u smrkového stromu mají větší schopnost sorbovat rtuť v porovnání s listem buku. (Hojdová et al., 2006) Množství THg po extrakci je vyšší ve smrkovém porostu, v prvních třech povrchových horizontech, v ostatních (A1, A2 horizont) toto neplatí.

4.3.3 Srovnání THg a THg po extrakci ve vzorcích z lokality Chvoječná

Zemědělské půdy (louka, pastva) v lokalitě Chvoječná byly porovnány z hlediska celkové rtuti (THg) a celkové rtuti po extrakci (THg po extrakci) v hloubce odběru od 0 do 25 cm.



Obrázek 23: Srovnání THg a THg po extrakci ve vzorcích z lokality Chvoječná – zemědělské půdy

Poznámka: Popis lokalit a naměřené hodnoty viz. tabulka 7 a 10

Obrázek 23 znázorňuje jednotlivé obsahy rtuti. Odběr vzorků byl proveden na louce a pastvě. Minimální množství THg dosahuje $0,041 \pm 0,002 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny, na pastvě B, v hloubce 21 – 25 cm a THg po extrakci $0,042 \pm <0,001 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny, rovněž na pastvě B, ve stejné hloubce. Maximum celkové Hg je na louce A, v 21 – 25 cm. Její koncentrace zde činí $2,923 \pm 0,046 \text{ mg.kg}^{-1}$ (v sušině). Nejvyšší zastoupení celkové rtuti po extrakci (koncentrace $1,429 \pm 0,001 \text{ mg.kg}^{-1}$ (sušiny) bylo na louce A, v nejhlubším místě odběru (21 – 25 cm). THg na louce má hodnoty téměř stejné, totéž platí i pro THg na pastvě. Objevuje se zde obrovský rozdíl mezi koncentracemi THg na louce a pastvě. Louka je znečištěna řekou Ohří, která pramení nedaleko místa odběru vzorků a jejíž voda je kontaminovaná továrnou v Německu. (Švehla et al., 2005) Celková rtuť po extrakci má ve všech vzorcích menší koncentraci, v porovnání s celkovou rtuť (na louce jsou velké rozdíly). Tento trend neplatí jen u pastvy, v 21 – 25 cm.

4.4 Srovnání míry znečištění jednotlivých lokalit

Tato kapitola nabízí porovnání znečištění v rámci tří testovaných lokalit. Vzorky půd od obce Velký Chuchelec a Lenora v jižních Čechách jsou považovány za relativně čisté. Nejvíce znečištěná lokalita je Chvoječná nacházející se v Karlovarském kraji na západě Čech. Srovnání se týká celkové rtuti (THg) a celkové rtuti po extrakci (THg po extrakci) v horizontech L – A3 a hloubce odběru do 15 cm.

Tabulka 11: Srovnání míry znečištění lokalit Velký Chuchelec a Lenora – THg

THg [mg.kg ⁻¹]	Horizonty					
Lokalita	L	F	H	A1	A2	A3
Velký Chuchelec – smrkové lesy	0,129	0,281	0,501	0,077	0,053	0,032
Lenora – smrkové lesy	0,123	0,213	0,309	0,125	0,112	0,098
Velký Chuchelec > Lenora o hodnotu	0,006	0,067	0,192			
Lenora > Velký Chuchelec o hodnotu				0,049	0,059	0,066

Tabulka 11 udává porovnání celkové rtuti ve Velkém Chuchelci a Lenoře mezi horizonty L až A3, ve smrkovém porostu. Nejnižší koncentrace THg byla změřena ve Velkém Chuchelci, v A3 horizontu. Její hodnota činí 0,032 mg.kg⁻¹ sušiny. Maximální koncentrace THg byla rovněž zjištěna ve Velkém Chuchelci, v horizontu H, kde dosahuje 0,501 mg.kg⁻¹ sušiny. Nižší množství THg bylo stanoveno v Lenoře v hlubších horizontech A1, A2, A3. Naopak větší koncentrace THg jsou ve Velkém Chuchelci v horizontech L, F, H. Zanedbatelný rozdíl hodnot koncentrací je v L horizontu. Odpovídá 0,006 mg.kg⁻¹. Nejmarkantnější rozdíl hodnot je v huminifikačním horizontu, kde činí 0,192 mg.kg⁻¹.

Tabulka 12: Srovnání míry znečištění lokalit Velký Chuchelec a Lenora – THg po extrakci

THg po extrakci [mg.kg ⁻¹]	Horizonty					
	L	F	H	A1	A2	A3
Velký Chuchelec – smrkové lesy	0,080	0,134	0,197	0,063	0,058	0,069
Lenora – smrkové lesy	0,058	0,095	0,128	0,078	0,069	0,053
Velký Chuchelec > Lenora o hodnotu	0,022	0,039	0,069			0,016
Lenora > Velký Chuchelec o hodnotu				0,015	0,011	

Celkový obsah rtuti po extrakci (THg po extrakci) ve Velkém Chuchelci a Lenoře v jehličnatých lesích, v horizontech L až A3 ukazuje tabulka 12. Minimální koncentrace THg po extrakci je v Lenoře, v horizontu A3, s hodnotou 0,053 mg.kg⁻¹ sušiny. Maximální koncentrace byla stanovena v horizontu H, ve Velkém Chuchelci. Její hodnota je 0,197 mg.kg⁻¹ (v sušině). V Lenoře se objevují vyšší koncentrace pouze v horizontech A1 a A2. Ostatní horizonty představují větší množství Hg ve Velkém Chuchelci. Nejnižší rozdíl hodnot (o 0,011 mg.kg⁻¹) je v Lenoře, v A2 horizontu. Největší rozdíl byl zaznamenán ve Velkém Chuchelci, v huminifikačním horizontu, kde představuje 0,069 mg.kg⁻¹. V tabulce 12 (stejně jako v tabulce 11) je potvrzena hypotéza v zastoupení rtuti, kde nejvyšší koncentrace Hg jsou v horizontech H a směrem do hloubky koncentrace klesají (A3 horizonty mají nejnižší koncentrace). (Hojdová et al., 2006) Obsahy celkové rtuti po extrakci jsou nižší v porovnání s množstvím celkové rtuti (neplatí pouze v horizontech A2, A3 ve Velkém Chuchelci).

Tabulka 13: Srovnání míry znečištění lokalit Velký Chuchelec a Chvoječná – THg

Lokalita	THg [mg.kg⁻¹] *
Velký Chuchelec – louka	0,061
Chvoječná – louka	2,754
Chvoječná > Velký Chuchelec o hodnotu	2,692
Velký Chuchelec – pastva	0,069
Chvoječná – pastva	0,072
Chvoječná > Velký Chuchelec o hodnotu	0,003

* hloubka odběru do 15 cm

Z tabulky 13 je patrné porovnání obsahů celkové rtuti ve vzorcích odebraných ve Velkém Chuchelci a Chvoječné. Srovnání v těchto lokalitách je provedeno pro hloubku odběru do 15 cm. Nejvyšší hodnota v tabulce vypovídá o maximální koncentraci Hg ve Chvoječné, na louce. Množství rtuti je zde 2,754 mg.kg⁻¹. Minimální množství rtuti má Velký Chuchelec, na louce, kde hodnota činí 0,061 mg.kg⁻¹. Rozdíl hodnot mezi znečištěnou lokalitou ve Chvoječné a čistou lokalitou ve Velkém Chuchelci, na louce činí 2,692 mg.kg⁻¹ sušiny. Pouze zanedbatelný rozdíl hodnot je na pastvě a dosahuje 0,003 mg.kg⁻¹ sušiny. V lokalitě Chvoječná se opět potvrdila kontaminace půd na louce vlivem průsaku znečištěných vod z Německa. (Švehla et al., 2005) Na množství rtuti vyskytující se v půdách má značný vliv stáří a složení geologického podloží. (Chváta et al., 2000)

Tabulka 14: Srovnání míry znečištění lokalit Velký Chuchelec a Chvoječná – THg po extrakci

Lokalita	THg po extrakci [mg.kg⁻¹] *
Velký Chuchelec – louka	0,055
Chvoječná – louka	1,249
Chvoječná > Velký Chuchelec o hodnotu	1,194
Velký Chuchelec – pastva	0,067
Chvoječná – pastva	0,048
Velký Chuchelec > Chvoječná o hodnotu	0,019

* hloubka odběru do 15 cm

Z hodnot koncentrací celkové rtuti po extrakci v lokalitách Velký Chuchelec a Chvoječná je patrný vliv louky nebo pastvy (viz. tabulka 14). Zde byly odebrány a porovnávány vzorky z hloubky do 15 cm. Nejvyšší naměřená koncentrace byla 1,249 mg.kg⁻¹ sušiny, na louce, ve Chvoječné. Minimální množství THg bylo zaznamenáno na lokalitě Chvoječná, na pastvě s hodnotou 0,048 mg.kg⁻¹ sušiny. Značná nerovnováha v zastoupení rtuti je na louce, kde rozdíl činí 1,194 mg.kg⁻¹. Obsahy celkové Hg po extrakci jsou ve všech lokalitách a místech odběru nižší s porovnáním obsahů celkové Hg.

4.5 Speciace anorganických a organických forem rtuti za použití iontoměníčů

4.5.1 Analýza referenčních materiálů s využitím iontoměníčů

Testován byl CRM 7001 Light Sandy Soil, lehká písčité půda s deklarovaným obsahem celkové rtuti 0,087±0,006 mg.kg⁻¹, který reagoval s 2M HCl (extrakce Hg) a s katexem typu AMBERSEP™ GT74, respektive s anexem typu AMBERLITE IRA – 440C.

Vzorek 7001/A reagující s katexem po extrakci dosahuje 0,0125±0,00007 mg.kg⁻¹ a vzorek 7001/B 0,00903±0,00001 mg.kg⁻¹ Hg. (A, B – paralelní měření) Blanky k těmto vzorkům byly stanoveny: BL/1 obsahuje 0,00123±0,00012 mg.kg⁻¹ a

BL/2 $0,00106 \pm 0,00002 \text{ mg.kg}^{-1}$. (1, 2 – paralelní měření) Obsahy Hg v extraktech jsou tedy podobné úrovni blanků.

Při reakci CRM 7001/A se zásaditým iontoměničem bylo naměřeno THg po extrakci $0,014 \pm 0,0001 \text{ mg.kg}^{-1}$ a pro CRM 7001/B $0,0124 \pm 0,0001 \text{ mg.kg}^{-1}$. BL/1 má hodnotu $0,00175 \pm 0,00013 \text{ mg.kg}^{-1}$ a BL/2 dosahuje $0,00165 \pm 0,00013 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Proměřením extraktů tohoto referenčního materiálu po extrakci s katexem nebo anexem bylo zjištěno, že iontoměniče vychytají anorganickou i organickou formu rtuti, proto jsou obsahy Hg v extraktech CRM 7001/A,B velmi podobné blankům 1,2. U katexu se projevuje silná afinita rtuti k –SH skupinám. (www.lenntech.com) U anexu nedošlo ke shodě s literaturou (Delgado et al., 2006), neboť byl použit jiný typ iontoměniče, který se může svými vlastnostmi do jisté míry lišit.

Dále byl analyzován CRM 464 – Tuna fish s obsahem THg $5,24 \pm 0,10 \text{ mg.kg}^{-1}$ a methylrtuti (CH_3Hg^+) $5,50 \pm 0,17 \text{ mg.kg}^{-1}$, jehož extrakt ve 2M HCl reagoval s výše uvedeným kyselým a zásaditým iontoměničem.

Po reakci CRM 464 s katexem bylo stanoveno $0,115 \pm 0,00137 \text{ mg.kg}^{-1}$ Hg, přičemž blank má hodnotu $0,00372 \pm 0,00013 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Koncentrace Hg v extraktu CRM 464/A v přítomnosti anexu dosahuje $0,819 \pm 0,01234 \text{ mg.kg}^{-1}$ a BL/1 obsahuje $0,00100 \text{ mg.kg}^{-1}$. Pro CRM 464/B byla stanovena hodnota $1,000 \pm 0,00069 \text{ mg.kg}^{-1}$ a BL/2 udává $0,00065 \text{ mg.kg}^{-1}$. (A, B, 1, 2 – paralelní měření)

U tohoto certifikovaného referenčního materiálu došlo rovněž k výraznému vychytání rtuti (organické formy) v případě použití obou typů iontoměničů.

4.5.2 Analýza roztoku chloridu methylrtuťnatého po reakci s iontoměniči

Byl připraven zásobní roztok o koncentraci $100 \mu\text{g.l}^{-1}$, který byl smíchán s katexem. Výsledný roztok obsahoval $8,17 \pm 0,61 \mu\text{g.l}^{-1}$ a blank (2M HCl a kyselý iontoměnič) $8,07 \pm 0,63 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Po přidání anexu k roztoku chloridu methylrtuťnatému ($100 \mu\text{g.l}^{-1}$) byl získán roztok o koncentraci Hg $25,82 \pm 1,81 \mu\text{g.l}^{-1}$. Koncentrace pro blank (2M HCl a zásaditý iontoměnič) činí $7,86 \pm 1,01 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Z naměřených výsledků lze vyvodit závěr, že katex nám vycytává anorganickou i organickou rtuť. Zatímco anex vycytá anorganicky vázanou Hg, organicky vázanou rtuť vycytá cca 70 %. Všechny hodnoty relativních směrodatných odchylek (Rsd) se vyskytují v rozmezí do 10 %.

4.5.3 Analýza standardního roztoku Hg^{II} po interakci s iontoměniči

Reakcí připraveného standardního roztoku Hg^{II} ($100 \mu\text{g.l}^{-1}$) s katexem byl získán roztok o koncentraci Hg $1,25 \pm 0,05 \mu\text{g.l}^{-1}$. Blank představoval $1,17 \pm 0,02 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Vzorek získaný reakcí roztoku Hg^{II} o koncentraci $100 \mu\text{g.l}^{-1}$ s anexem měl koncentraci $1,20 \pm 0,02 \mu\text{g.l}^{-1}$ a odpovídající blank $1,20 \pm 0,03 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Kyselý i zásaditý ionex s 99 % účinností vycytil anorganickou Hg^{II} . Anex při vysoké koncentraci snadno vycytá anorganickou rtuť $[\text{HgCl}_4]^{2-}$. V případě katexu díky jeho velké afinitě ke rtuti: vlivem $-\text{SH}$ skupin dochází též k vycytání anorganicky vázané rtuti. Reakce s anexem se liší od citované literatury. Za možné příčiny lze pokládat využití jiného iontoměniče, než použili Delgado et al. (Delgado et al., 2006) Rsd má hodnoty do 5 %.

5. ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývá zpracováním a porovnáním výsledků stanovení celkové rtuti a celkové rtuti po extrakci. V rámci tohoto měření byly analyzovány vzorky půd ze tří vybraných lokalit; Velký Chuchelec, Lenora a Chvoječná. Vzorky byly rozděleny na lesní půdy (bukový, smrkový porost) a zemědělské půdy (orná půda osetá ovsem, louka a pastva).

Celkem bylo proměřeno 126 vzorků, 63 ve formě pevné navážky (půdy) a zbytek v kapalném roztoku (extrakt v 2M HCl). Největší stanovená koncentrace THg byla $2,923 \pm 0,046 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny ve Chvoječné, na louce, v hloubce odběru 21 – 25 cm. Naopak nejnižší zastoupení THg je $0,013 \pm 0,002 \text{ mg.kg}^{-1}$ ve Chvoječné, na pastvě, od 91 – 100 cm. Maximální THg po extrakci činí $1,429 \pm 0,001 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny, na louce, ve Chvoječné, v 21 – 25 cm a minimální koncentrace má hodnotu $0,014 \pm 0,001 \text{ mg.kg}^{-1}$, na pastvě, ve Chvoječné, od 91 – 100 cm.

Na závěr byl testován CRM 7001 s iontoměniči, kde docházelo k vychytání anorganické i organické formy Hg. U CRM 464 se vlivem iontoměničů (katexu i anexu) výrazně vychytala organická forma Hg. Analýzou roztoku chloridu methylrtuťnatého po interakci s iontoměniči bylo zjištěno, že katex vychytal organickou i anorganickou Hg, kdežto anex vychytá anorganickou Hg a organickou jen ze 70 %. Při reakci standardního roztoku Hg^{II} s kyselým a zásaditým iontoměničem byla pozorována 99 % účinnost vychytání této formy Hg.

Výsledky byly získány pomocí AMA – 254 a zpracovány formou grafů a tabulek. Práce porovnávající THg a THg po extrakci, dále reakce s iontoměniči vytváří ucelený pohled na studovanou problematiku. V rámci této práce můžeme pozorovat různé koncentrace rtuti ve vzorcích, které se liší místem a hloubkou odběru (případně horizontem), druhem půd, podložím. Koncentrace THg a THg po extrakci mohou být rovněž ovlivněny druhem a stářím porostu, obděláváním půdy a dalšími faktory. Na základě informace o koncentraci rtuti v analyzovaných vzorcích lze vyvodit závěr ohledně celkového znečištění studovaných lokalit.

Diplomová práce splnila vytyčené cíle:

- shrnuje informace o rtuti získané v rámci literární rešerše: charakteristika, výroba, stanovení, výskyt, využití, sloučeniny, toxicita, půdní horizonty, cyklus chemických forem Hg, zubní amalgámy, reakce s iontoměníči
- zabývá se úpravou vzorků před vlastním stanovením Hg
- je věnována analýze půdních vzorků pomocí AMA – 254
- zabývá se vyhodnocením koncentrace rtuti ve vzorcích odebraných v různých lokalitách, které charakterizuje podle míry jejich znečištění

6. SEZNAM LITERATURY A POUŽITÝCH ZDROJŮ

Knihy a publikace:

Balík J., Pavlíková D., Tlustoš P., Száková J. (1999): Obsah rtuti v rostlinách po aplikaci čistírenských kalů. Sborník přednášek XXXI. semináře o metodice stanovení a významu stopových prvků v biologickém materiálu. Mikroelementy '97. 2 Theta, Český Těšín, s. 61 – 65.

Bencko V., Cikrt M., Lener J. (1995): Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka. Vydání druhé, přepracované a doplněné. Grada Publishing, Praha, s. 235 – 254.

Bican J. (1957): Všeobecná a anorganická chemie. Vydání první. SPN, Praha, s. 320 – 323.

Cibulka J., Domažlická E., Kozák J., Kubizňáková J., Mader P., Machálek E., Maňkovská B., Musil J., Pařízek J., Píša J., Pohunková H., Reisnerová H., Svobodová Z. (1991): Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře. Vydání první. Academia ve spolupráci s Ministerstvem životního prostředí, Praha, 432 s.

Cibulka J., Fučíková A., Stěhulová I., Šišák L., Miholová D., Száková J., Malátová I. (1999a): Obsah olova, kadmia, rtuti a cesia v houbách a lesních půdách z různých lokalit České republiky. Sborník přednášek XXXI. semináře o metodice stanovení a významu stopových prvků v biologickém materiálu. Mikroelementy '97. 2 Theta, Český Těšín, s. 66 – 70.

Cibulka J., Stěhulová I., Čurdová E., Miholová D. (1999b): Studie ztrát rtuti biologické matrici jedlých hub po modelové tepelné úpravě. Sborník přednášek XXXII. semináře o metodice stanovení a významu stopových prvků v biologickém materiálu. Mikroelementy '98. 2 Theta, Český Těšín, s. 103 – 106.

Čejchanová M., Spěváčková V., Kratzer K., Wranová K. (2006): Stanovení rtuti a methylrtuti ve vlasech. Sborník přednášek XL. semináře o metodice stanovení a významu stopových prvků v biologickém materiálu a v životním prostředí. Mikroelementy '2006. 2 Theta, Český Těšín, s. 41 – 45.

Čelechovská O. (1999): Kadmium, olovo a rtuť ve tkáních ryb. Sborník přednášek XXXII. semináře o metodice stanovení a významu stopových prvků v biologickém materiálu. Mikroelementy '98. 2 Theta, Český Těšín, s. 101 – 102.

Černá M. (2004): Opatření mezinárodních institucí a České republiky k omezování rizika znečišťování životního prostředí rtutí. Chemické listy 98, s. 916 – 921.

Dědina J., Fara M., Koliňová D., Korečková J., Musil J., Plško E., Sychra V. (1987): Vybrané metody analytické atomové spektrometrie. Československá spektroskopická společnost, Praha, s. 158 – 159.

Delgado A., Prieto A., Zuloaga O., Diego A., Madariaga J.M. (2007): Production of artifact methylmercury during the analysis of certified reference sediments: Use of ionic exchange in the sample treatment step to minimise the problem. Analytica Chimica Acta 582, s. 109 – 115.

Dlasková Z., Navrátil T., Kopanica M., Pelclová D. (2000): Stanovení rtuti v moči v toxikologické laboratoři. Sborník přednášek XXXIV. semináře o metodice stanovení a významu stopových prvků v biologickém materiálu. Mikroelementy '2000. 2 Theta, Český Těšín, s. 25 – 28.

Greenwood N.N., Earnshaw A. (1993): Chemie prvků II. Vydání první. Informatorium, Praha, s. 1490 – 1519.

Hojdová M., Rohovec J., Navrátil T. (2006): Speciace rtuti v lesních půdách. Sborník přednášek XL. semináře o metodice stanovení a významu stopových prvků v biologickém materiálu a v životním prostředí. Mikroelementy '2006. 2 Theta, Český Těšín, s. 133 – 137.

Horáková M. (2003): Analytika vody. VŠCHT, Praha, s. 101 – 102.

Houserová P., Janák K., Kubáň P., Pavlíčková J., Kubáň V. (2006): Chemické formy rtuti ve vodních ekosystémech – vlastnosti, úrovně, koloběh a stanovení. Chemické listy 100, s. 862 – 876.

Chudoba J., Tuček F., Koníček Z. (1973): Vybrané procesy a výpočty z technologie vody. Vydání druhé, přepracované. SNTL, Praha, 485 s.

Chvátal V., Sáška M., Havlíková Š. (2000): Obsahy rizikových prvků v zemědělských plodinách. Sborník přednášek XXXIV. semináře o metodice stanovení a významu stopových prvků v biologickém materiálu. Mikroelementy '2000. 2 Theta, Český Těšín, s. 126 – 132.

Kafka Z., Punčochářová J. (2002): Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita. Chemické listy 96, s. 611 – 617.

Kalač P. (1999): Obsah rtuti v plodnicích volně rostoucích jedlých hub. Sborník přednášek XXXI. semináře o metodice stanovení a významu stopových prvků v biologickém materiálu. Mikroelementy '97. 2 Theta, Český Těšín, s. 71 – 74.

Klikorka J., Hájek B., Votinský J. (1985): Obecná a anorganická chemie. Vydání první. SNTL, Praha, s. 568 – 573.

Koplík R., Čurdová E., Mestek E. (1997): Speciace stopových prvků ve vodách, půdách, sedimentech a biologických materiálech. Chemické listy 91, s. 38 – 47.

Machová Z. (2010): Výskyt rtuti v půdách jižních Čech. [Diplomová práce]. České Budějovice, Jihočeská univerzita, Zemědělská fakulta, katedra aplikované chemie, 94 s.

Maršálek P., Svobodová Z., Randák T. (2005): Obsah celkové rtuti a methylrtuti ve svalovině ryb z různých lokalit na řece Labi. Sborník referátů z 12. konference. Toxicita a biodegradabilita odpadů a látek významných ve vodním prostředí. VÚRH JU Vodňany, s. 71 – 75.

Miller Z. (2011): Výskyt rtuti v nivních půdách horního toku řeky Ohře. [Diplomová práce]. České Budějovice, Jihočeská univerzita, Zemědělská fakulta, katedra aplikované chemie, 92 s.

Modrá H., Svobodová Z., Vykusová B., Machala M., Gelnar M. (1999): Využití biologických a biochemických markerů při srovnání dvou lokalit s různým stupněm kontaminace rtutí. Sborník přednášek XXXI. semináře o metodice stanovení a významu stopových prvků v biologickém materiálu. Mikroelementy '97. 2 Theta, Český Těšín, s. 90 – 92.

Němeček J., Macků J., Vokoun J., Vavříček D., Novák P. (2001): Taxonomický klasifikační systém půd České republiky. ČZU, Praha, s. 9 – 10.

Pavelka V., Schütz A. (1974): Anorganická chemie pro pedagogické fakulty. Vydání první. SPN, Praha, s. 288.

Pitter P. (2009): Hydrochemie. Vydání čtvrté, aktualizované. VŠCHT, Praha, s. 121 – 125.

Pitter P. (1999): Hydrochemie. Vydání třetí, přepracované. VŠCHT, Praha, s. 128 – 132.

Remy H. (1971): Anorganická chemie II. díl. Vydání druhé, české. SNTL, Praha, s. 465 – 488.

Rohovec J., Hojdová M., Navrátil T. (2006): Analýza specií rtuti v modelových vzorcích. Sborník přednášek XL. semináře o metodice stanovení a významu stopových prvků v biologickém materiálu a v životním prostředí. Mikroelementy '2006. 2 Theta, Český Těšín, s. 129 – 132.

Řehoř J., Trojna M., Malingerová N., Veselský L., Puškáš J., Tótha J. (1973): Organická chemie. Vydání druhé, upravené a doplněné. SZN, Praha, s. 645.

Řehůrková I., Ruprich J., Řeháková J., Mikoláš J., Matulová D. (2006): Problematika rtuti a methylrtuti v potravinách. Sborník přednášek XL. semináře o metodice stanovení a významu stopových prvků v biologickém materiálu a v životním prostředí. Mikroelementy 2006. 2 Theta, Český Těšín, s. 46 – 51.

Šafářová M., Řehoř M. (2006): Stopové prvky v uhelných a neuhelných sedimentech severočeské pánve a zeminách rekultivovaných lokalit. Chemické listy 100, s. 462 – 466.

Šimek M. (2005): Základy nauky o půdě – 1. Neživé složky půdy. Vydání druhé, upravené a rozšířené. České Budějovice, Jihočeská univerzita, Biologická fakulta, s. 160.

Švehla J., Maršálek P., Randák T., Soukup Z. (2005): Obsah celkové rtuti, methylrtuti a některých dalších rizikových prvků v sedimentech z nádrže Skalka. Sborník referátů z 12. konference. Toxicita a biodegradabilita odpadů a látek významných ve vodním prostředí. VÚRH JU Vodňany, s. 133 – 141.

Tuček M., Bencko V., Krýsl S. (2007): Zdravotní rizika ze zubních amalgámů. Chemické listy 101, s. 1038 – 1044.

Tumová J. (2011): Nepřímé stanovení forem rtuti v půdách a sedimentech pomocí atomové absorpční spektrometrie. [Diplomová práce]. České Budějovice, Jihočeská univerzita, Pedagogická fakulta, katedra aplikované chemie, 129 s.

Internetové zdroje:

<http://www.cmi.cz/download.php?wdc=664>, staženo 3.3.2013

<http://125.235.3.98/dspace/bitstream/123456789/6958/1/1121-1125.pdf>, staženo 8.4.2013

<http://www.geology.cz/app/ciselniky/lokalizace/>, staženo 5.1.2013

http://www.info-stritez.cz/home/newscbm_548682/30/, staženo 6.3.2013

<http://www.ingentaconnect.com/search/article?option1=tk&value1=crm464&pageSize=10&index=3>, staženo 11.3.2013

<http://www.lenntech.com/Data-sheets/Ambersep-GT74-L.pdf>, staženo 8.4.2013

http://www.mapy.cz/#x=14.455303&y=48.759354&z=12&d=area_5350_1&t=s&q=velk%25C3%25BD%2520chucelec&qp=10.890682_48.560741_19.950992_50.896074_6, staženo 10.3.2013

http://www.mapy.cz/#x=13.818039&y=48.922988&z=12&d=muni_939_1&t=s&q=Lenora%25C%2520okres%2520Prachatice&qp=13.749061_48.903764_13.846110_48.941768_12, staženo 10.3.2013

http://www.mapy.cz/#x=12.455345&y=50.117646&z=13&d=ward_8679_1&t=r&q=chvoje%25C4%258Dn%25C3%25A1&qp=10.864497_48.541371_19.981966_50.913185_6&l=15&rp=m, staženo 10.3.2013

http://www.mistopisy.cz/historie_lenora_6613.html, staženo 6.3.2013

http://www.recetox.muni.cz/res/file/prednasky/holoubek/chzp-III-2008/CHZP_III_01_Toxicke%20kovy_05_Organokovy.pdf, staženo 8.4.2013

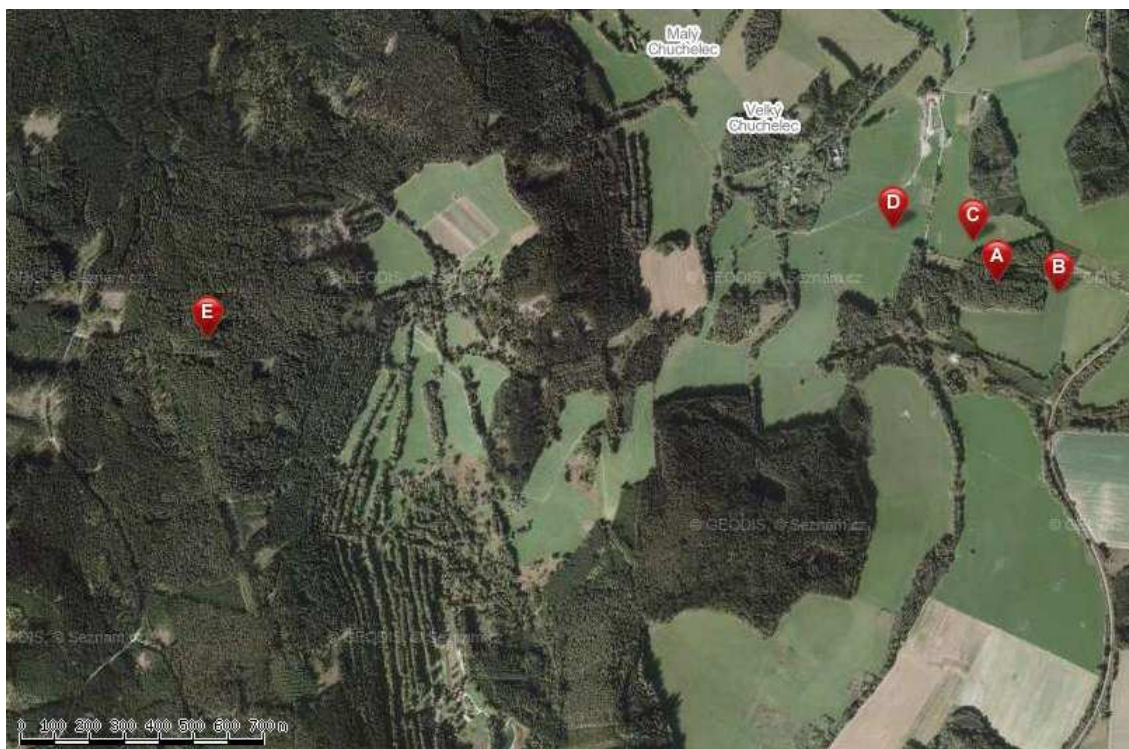
<http://www.speciation.net/Database/Materials/IRMM--Institute-for-Reference-Materials-and-Measurements/BCR580--Total-and-methylmercury-in-estuarine-sediment-;i206>, staženo 11.3.2013

Další zdroje:

Návod k obsluze AMA – 254 (2005). Altec s.r.o., Praha, 131 s.

7. PŘÍLOHY

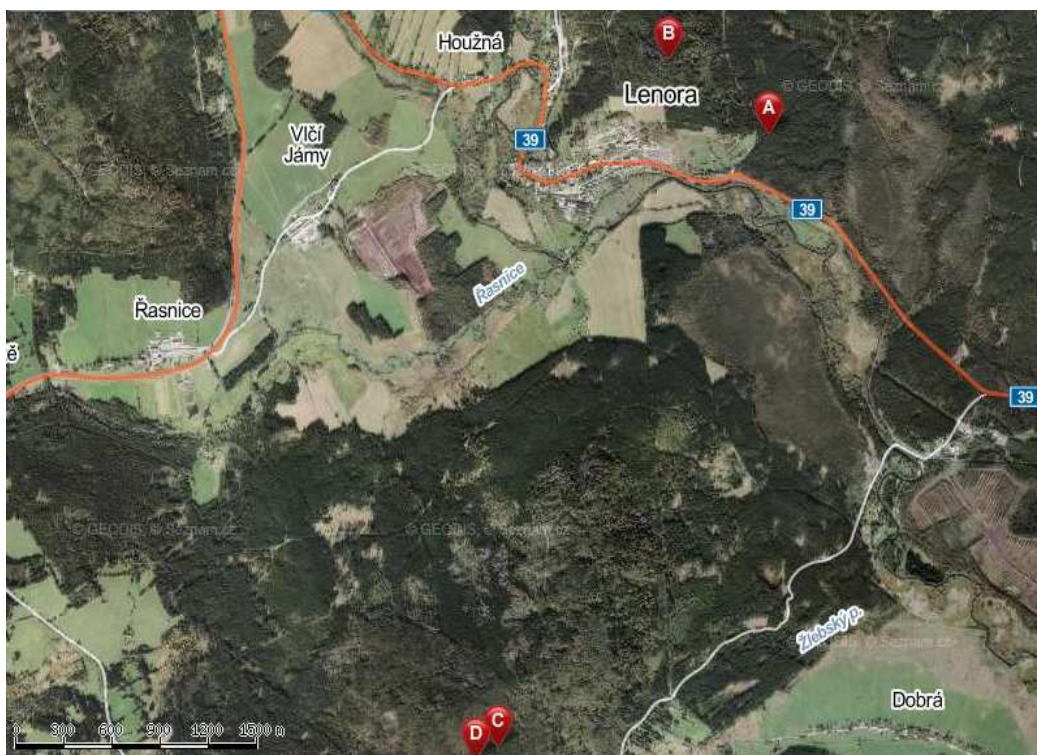
7.1 Letecké snímky studovaných lokalit



Obrázek 24: Velký Chuchelec – letecký snímek (www.mapy.cz)

Legenda: A – smrkový les, B – orná půda – oves, C – louka, D – pastva, E – vrch Poluška – smrkový les

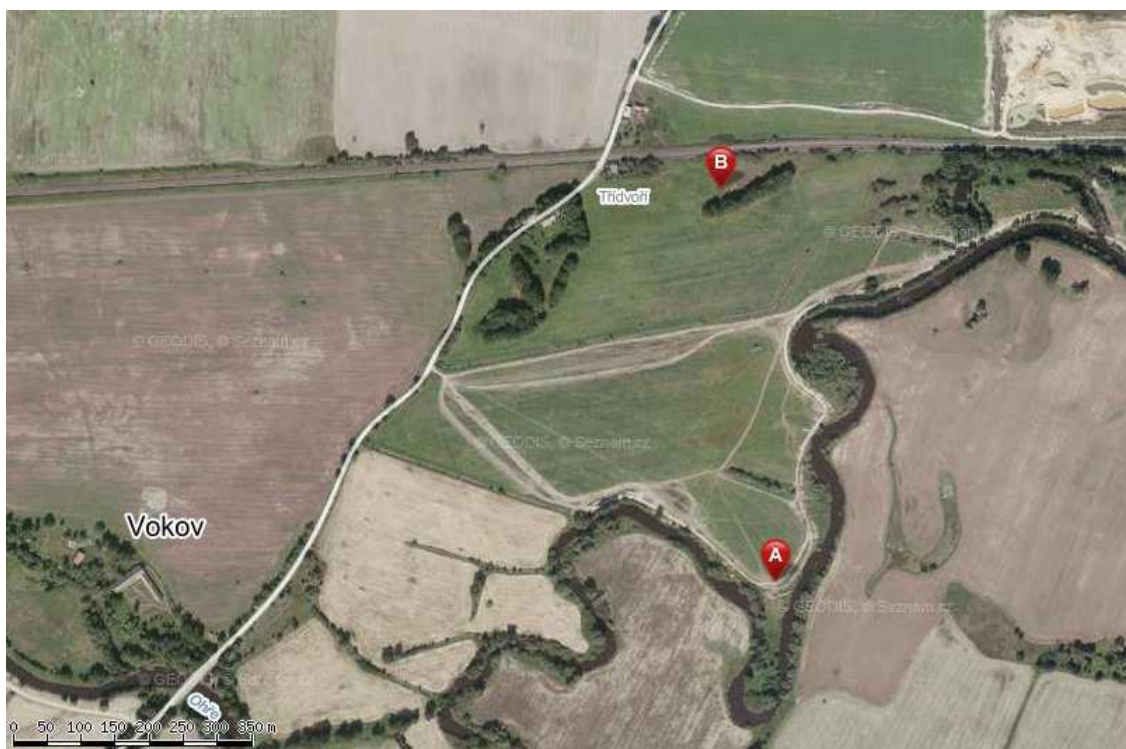
Poznámka: Body A, B, C, D, E – viz. tabulka 1, GPS souřadnice



Obrázek 25: Lenora – letecký snímek (www.mapy.cz)

Legenda: A – Velká niva – smrkový les, B – vrch Ptáčník – smrkový les, C – Radvanovické sedlo – bukový les, D – Radvanovické sedlo – smrkový les

Poznámka: Body A, B, C, D – viz. tabulka 2, GPS souřadnice

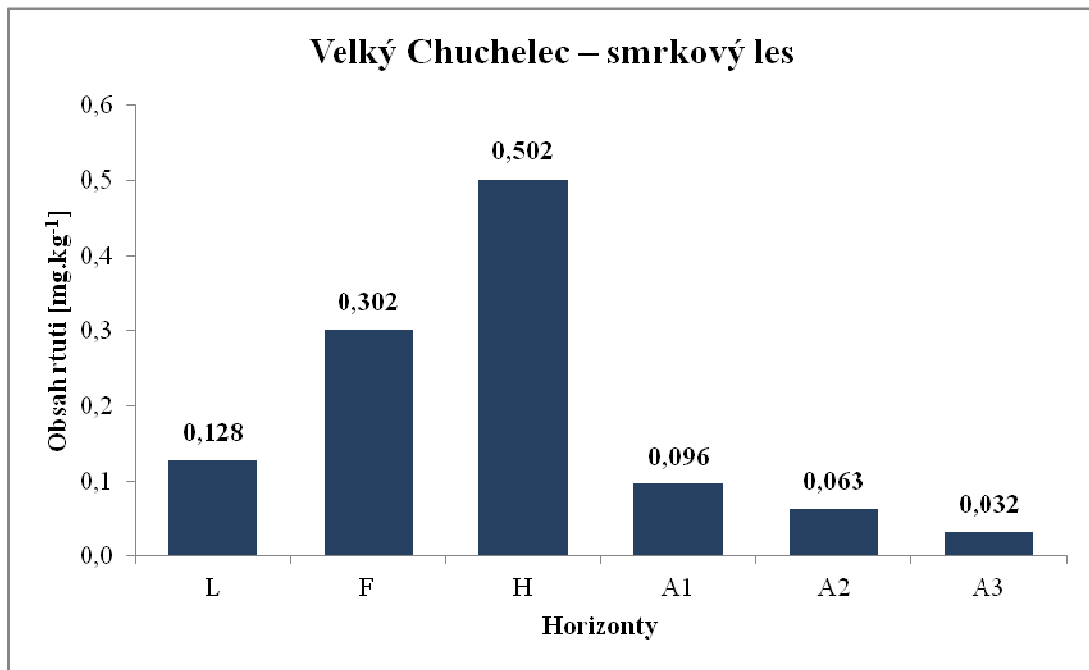


Obrázek 26: Chvoječná – letecký snímek (www.mapy.cz)

Legenda: A – louka, B – pastva

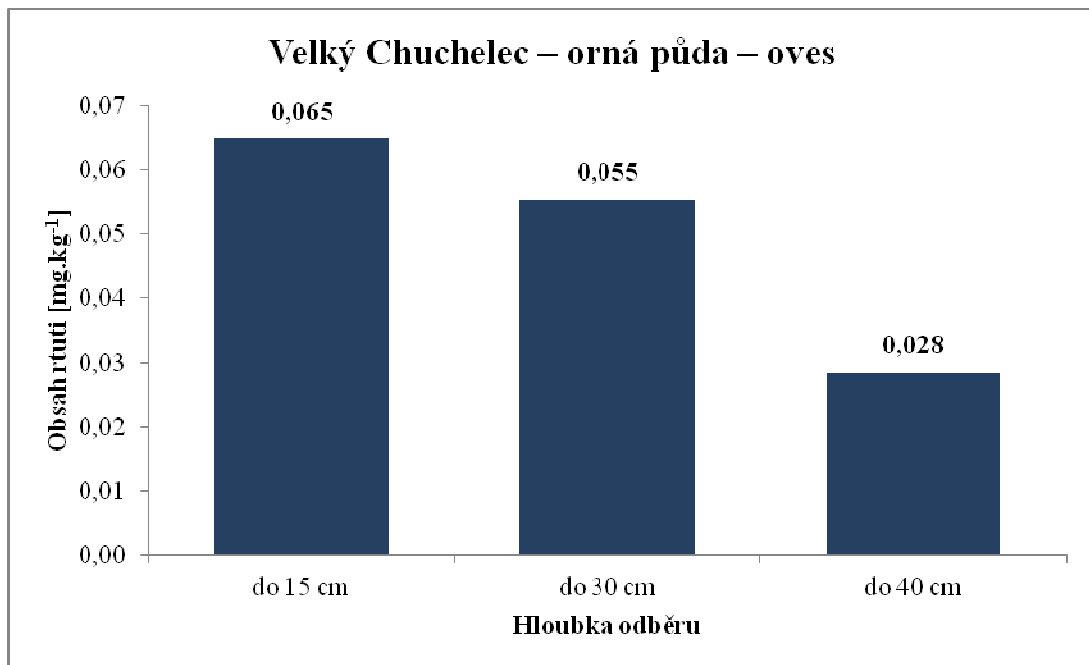
Poznámka: Body A, B – viz. tabulka 3, GPS souřadnice

7.2 Velký Chuchelec – celkový obsah rtuťi

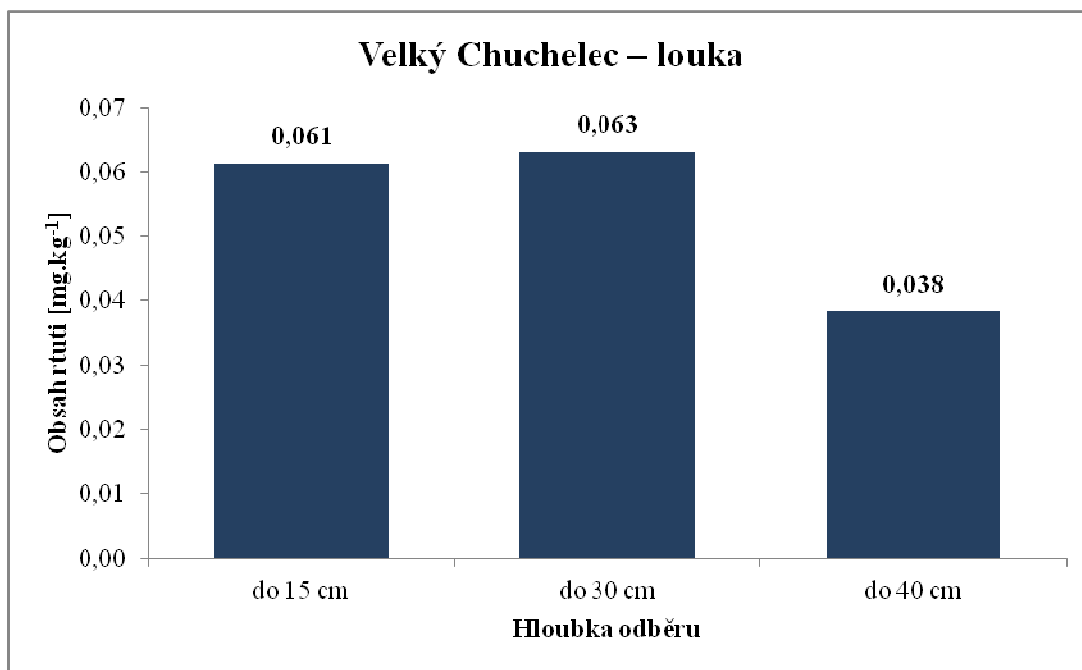


Obrázek 27: Celkový obsah rtuťi (mg.kg^{-1} sušiny) v lokalitě Velký Chuchelec – smrkový les

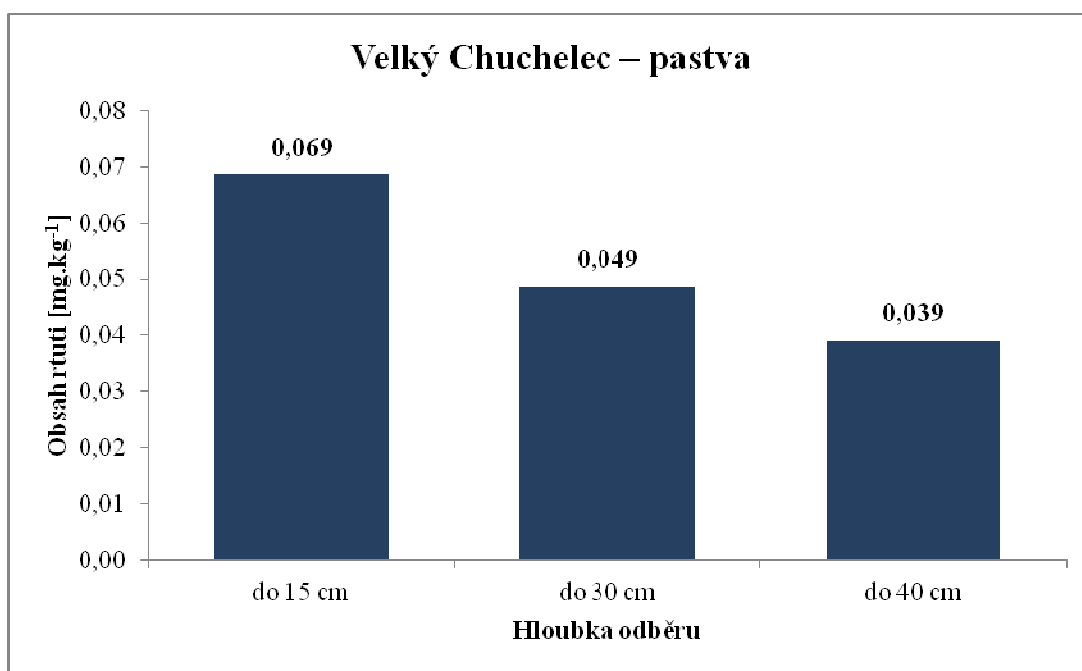
Poznámka: L, F, H, A1, A2, A3 – viz. kapitola 2.12



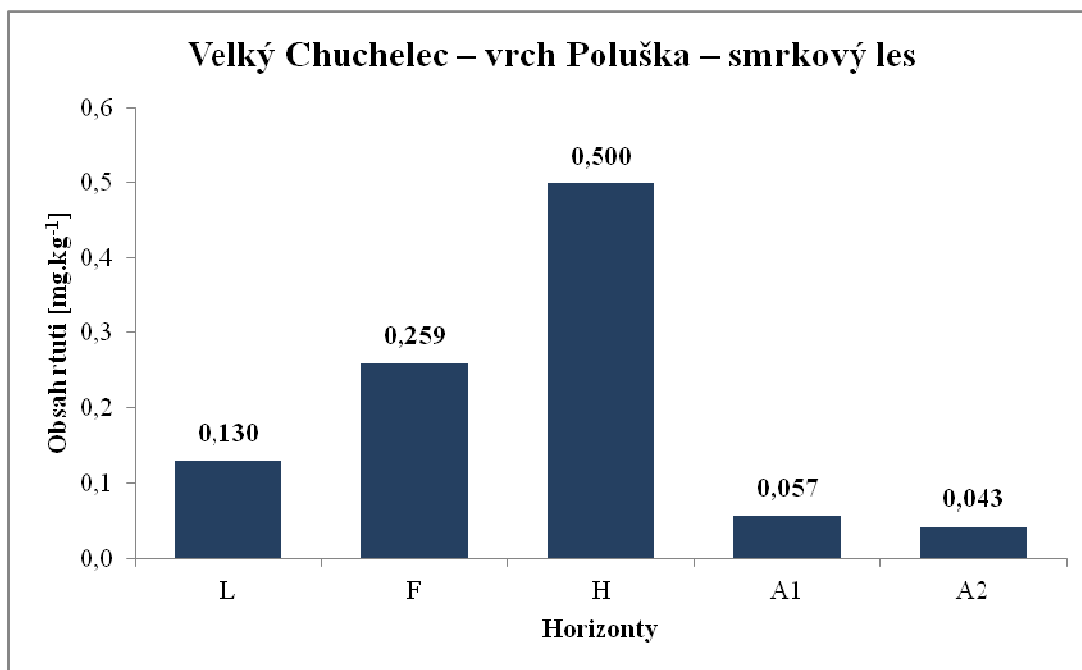
Obrázek 28: Celkový obsah rtuťi (mg.kg^{-1} sušiny) v lokalitě Velký Chuchelec – orná půda – oves



Obrázek 29: Celkový obsah rtuťi (mg.kg⁻¹ sušiny) v lokalitě Velký Chuchelec – louka



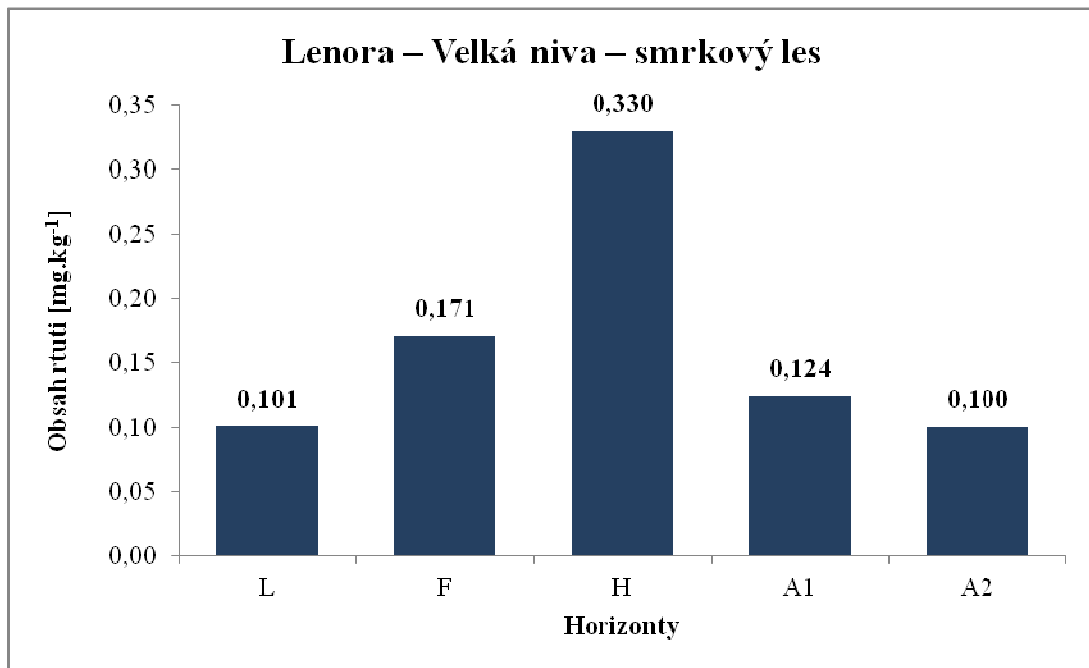
Obrázek 30: Celkový obsah rtuťi (mg.kg⁻¹ sušiny) v lokalitě Velký Chuchelec – pastva



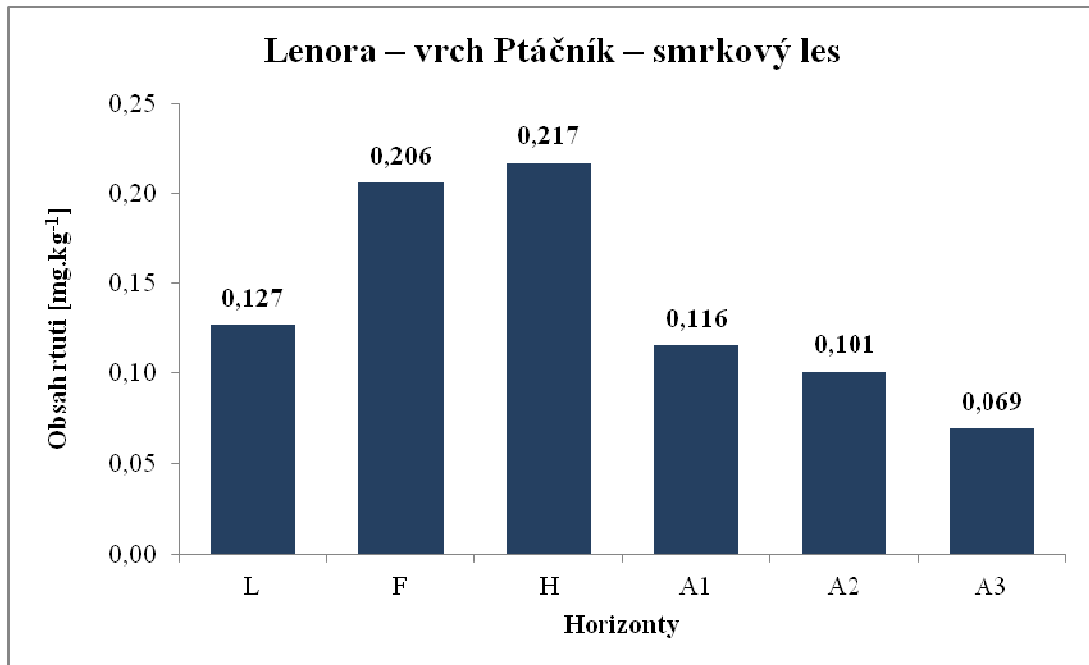
Obrázek 31: Celkový obsah rtuti (mg.kg⁻¹ sušiny) v lokalitě Velký Chuchelec – vrch Poluška – smrkový les

Poznámka: L, F, H, A1, A2 – viz. kapitola 2.12

7.3 Lenora – celkový obsah rtuti

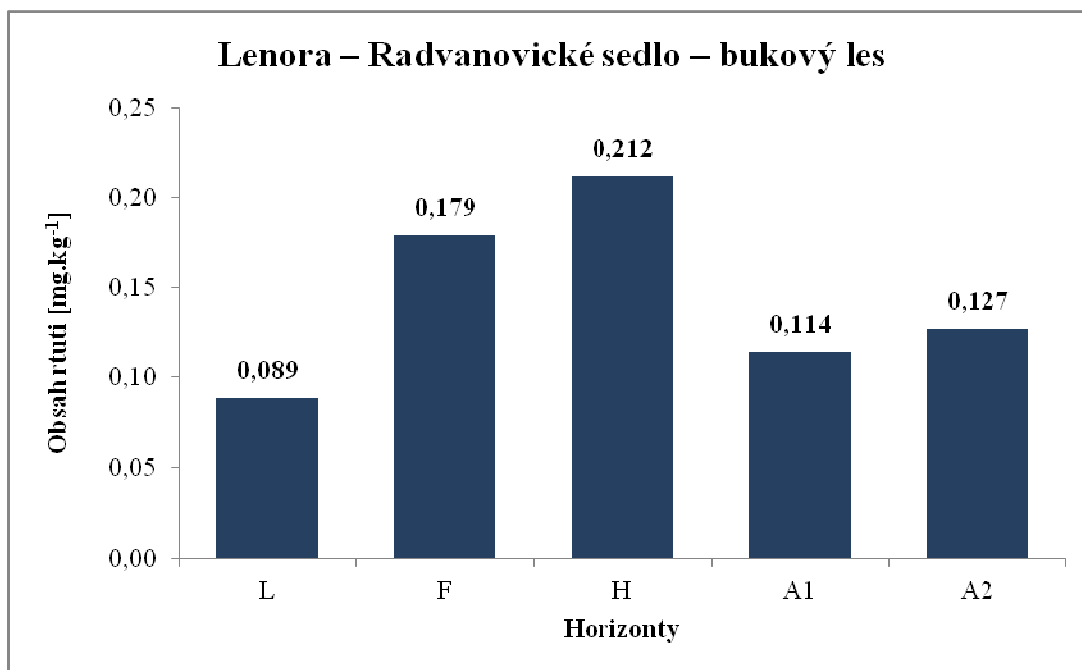


Obrázek 32: Celkový obsah rtuti (mg.kg⁻¹ sušiny) v lokalitě Lenora – Velká niva – smrkový les

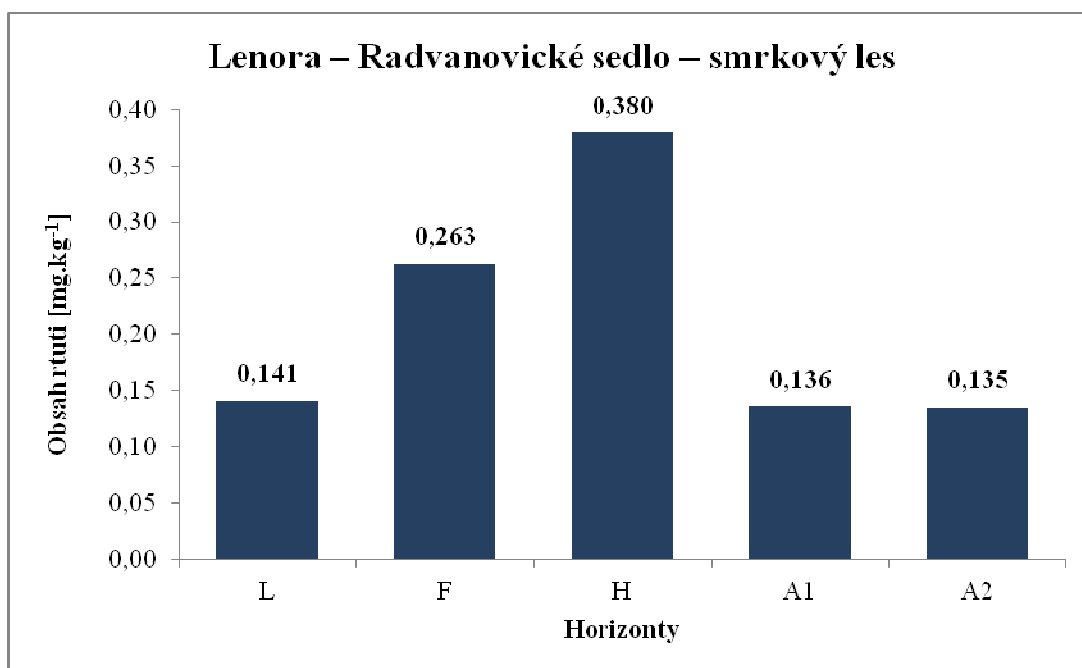


Obrázek 33: Celkový obsah rtuti (mg.kg⁻¹ sušiny) v lokalitě Lenora – vrch Ptáčník – smrkový les

Poznámka: L, F, H, A1, A2, A3 – viz. kapitola 2.12



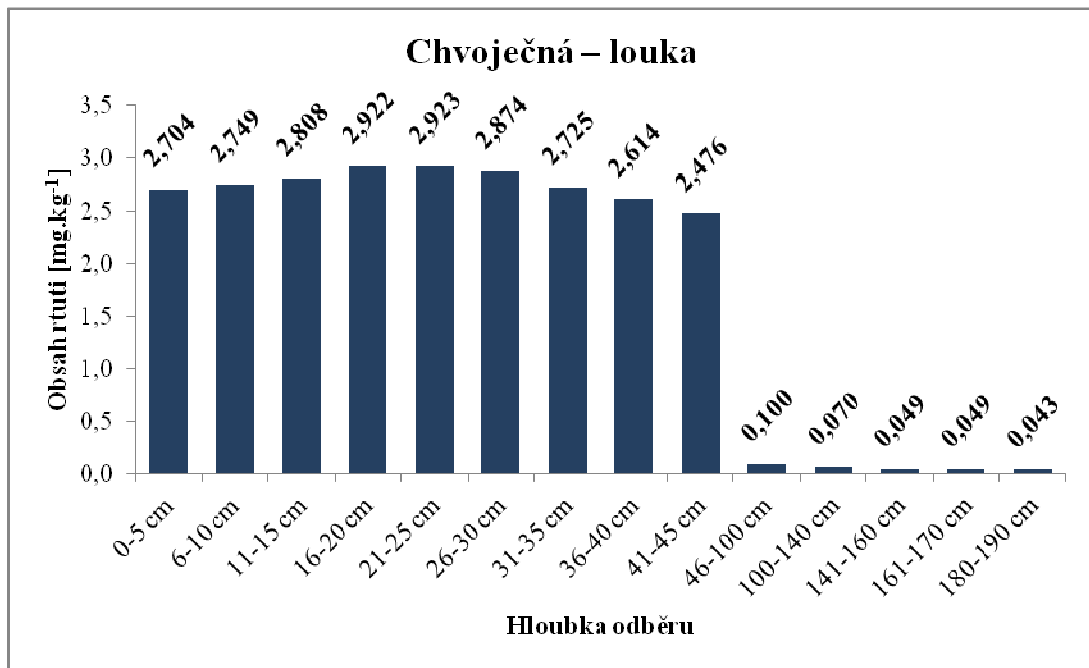
Obrázek 34: Celkový obsah rtuti (mg.kg⁻¹ sušiny) v lokalitě Lenora – Radvanovické sedlo – bukový les



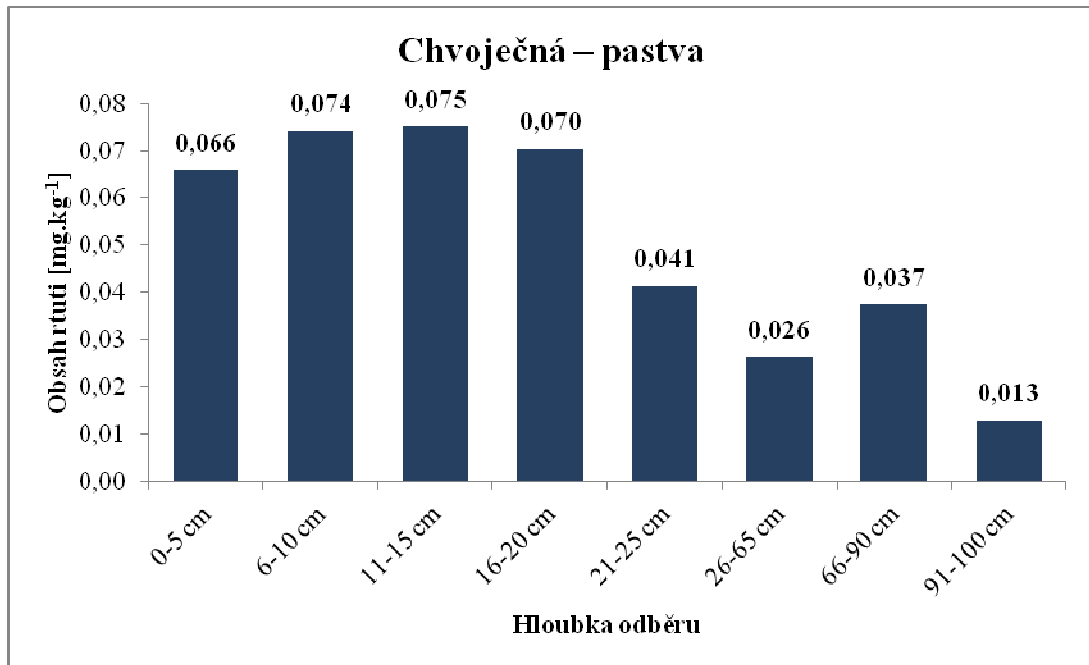
Obrázek 35: Celkový obsah rtuti (mg.kg⁻¹ sušiny) v lokalitě Lenora – Radvanovické sedlo – smrkový les

Poznámka: L, F, H, A1, A2 – viz. kapitola 2.12

7.4 Chvoječná – celkový obsah rtuťi

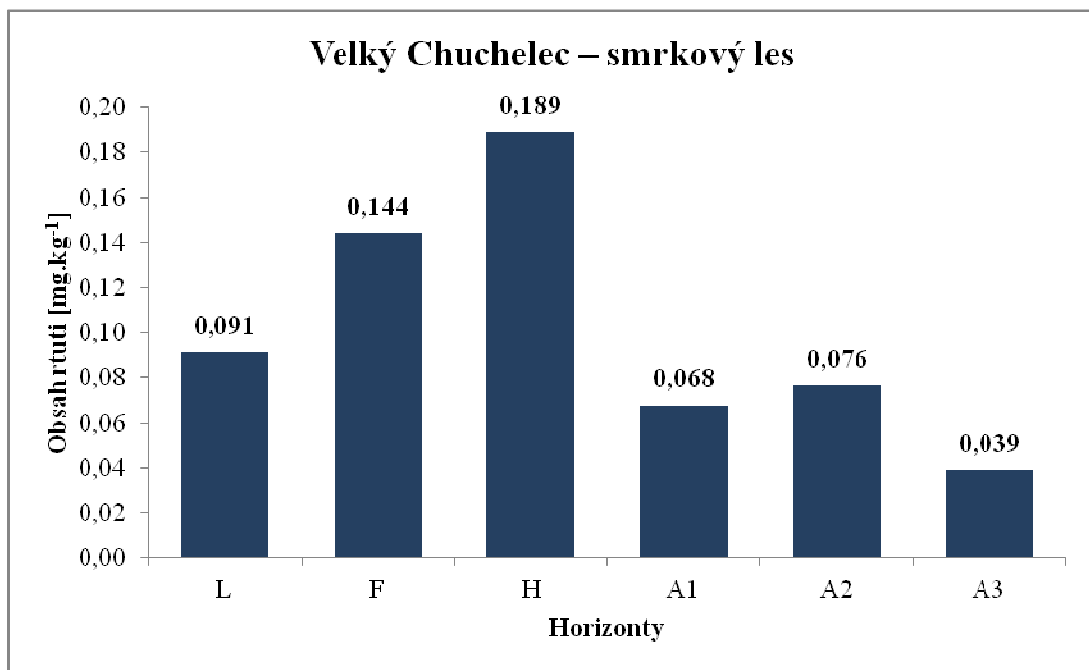


Obrázek 36: Celkový obsah rtuťi (mg.kg⁻¹ sušiny) v lokalitě Chvoječná – louka



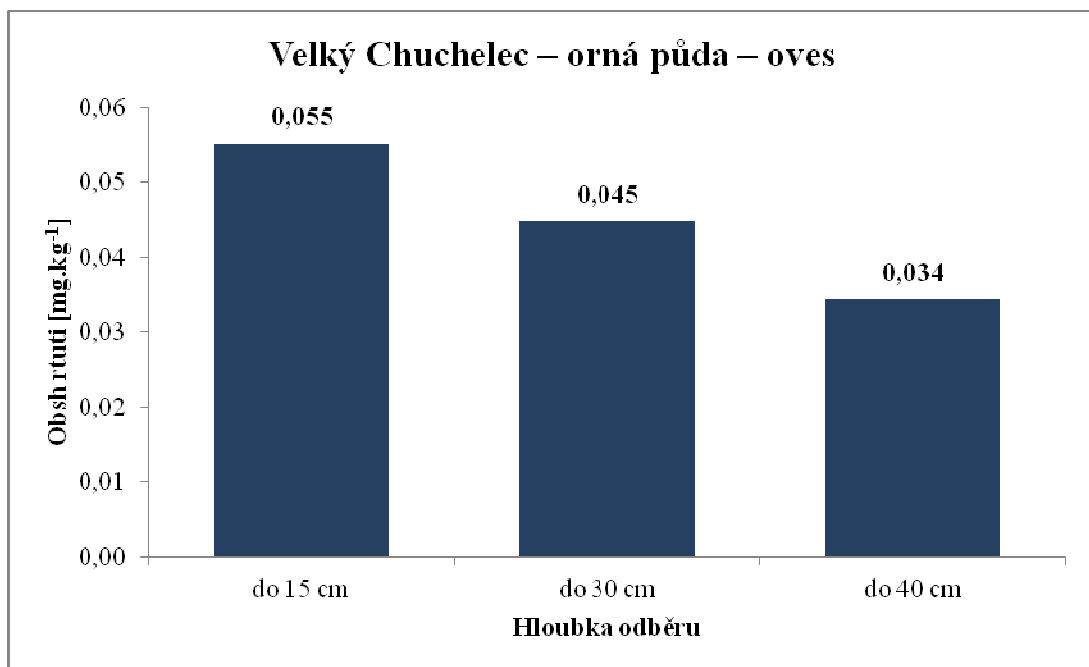
Obrázek 37: Celkový obsah rtuťi (mg.kg⁻¹ sušiny) v lokalitě Chvoječná – pastva

7.5 Velký Chuchelec – celkový obsah rtuti po extrakci

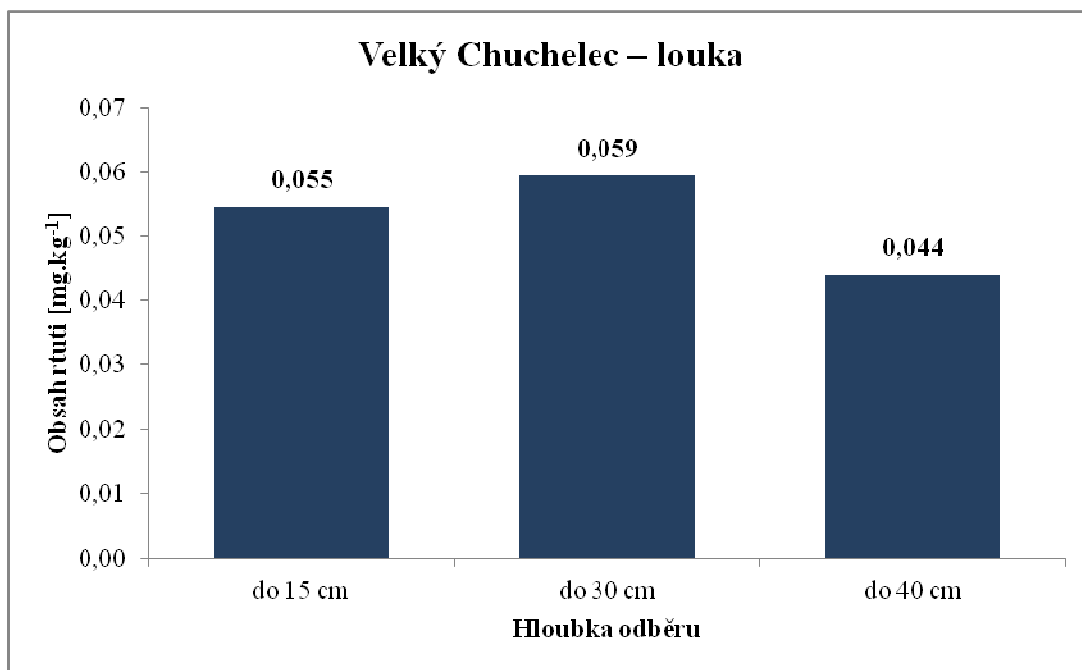


Obrázek 38: Celkový obsah rtuti (mg.kg^{-1} sušiny) v lokalitě Velký Chuchelec – smrkový les

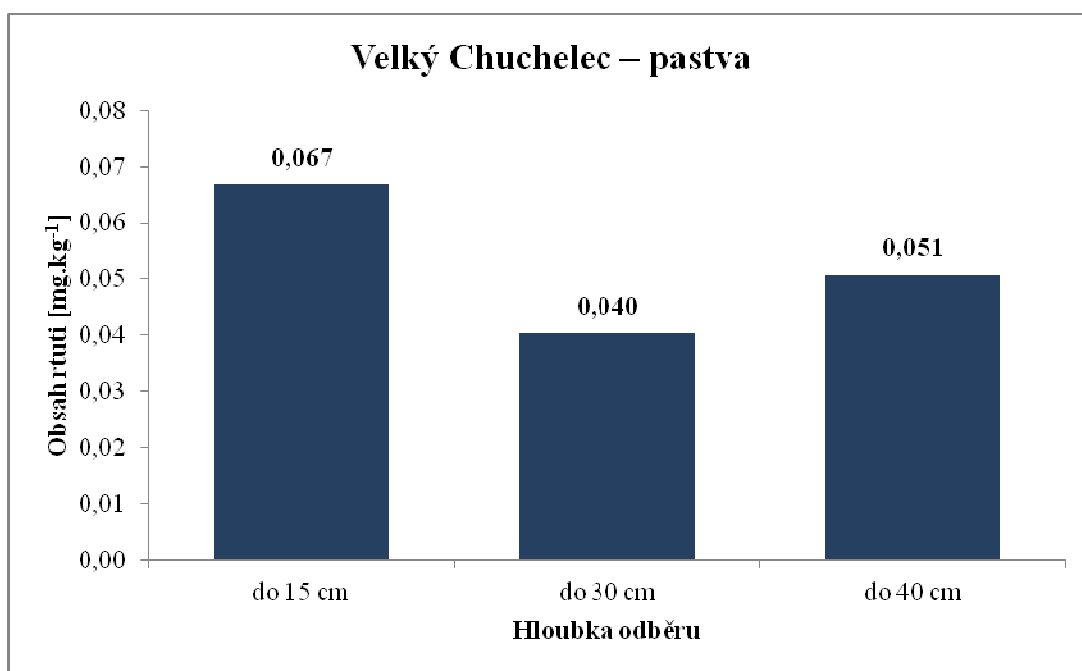
Poznámka: L, F, H, A1, A2, A3 – viz. kapitola 2.12



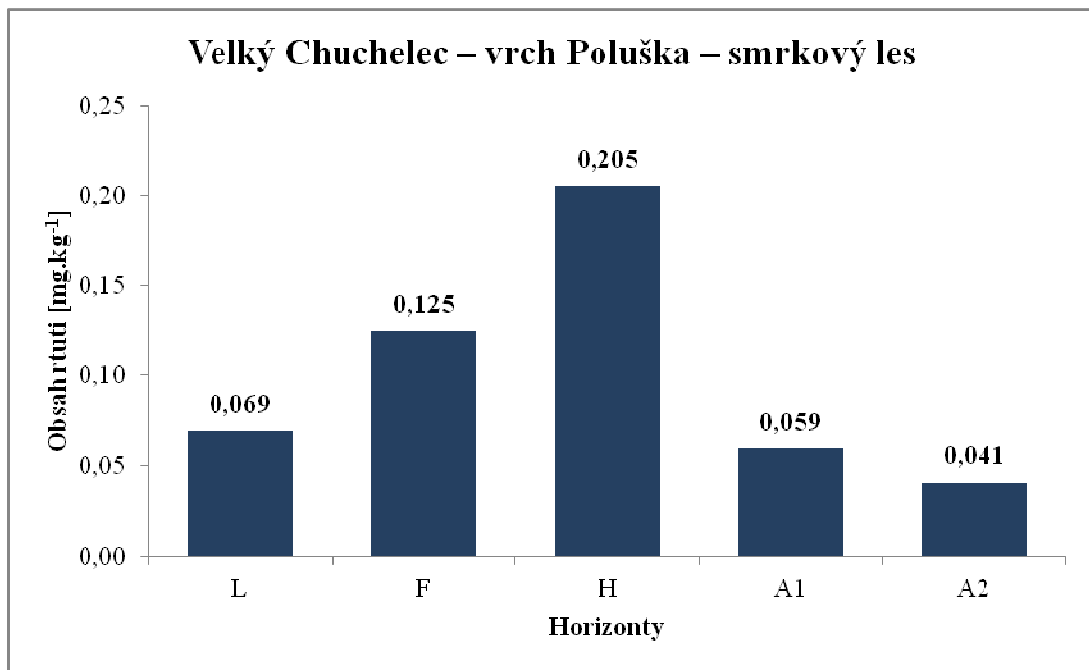
Obrázek 39: Celkový obsah rtuti (mg.kg^{-1} sušiny) v lokalitě Velký Chuchelec – orná půda – oves



Obrázek 40: Celkový obsah rtuťi (mg.kg⁻¹ sušiny) v lokalitě Velký Chuchelec – louka



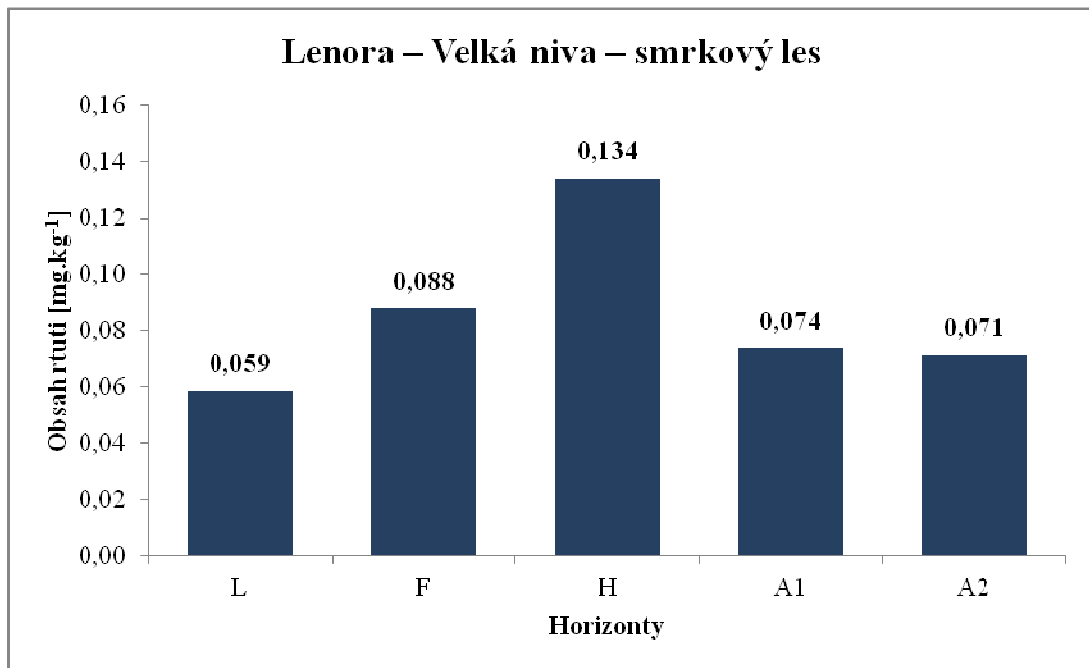
Obrázek 41: Celkový obsah rtuťi (mg.kg⁻¹ sušiny) v lokalitě Velký Chuchelec – pastva



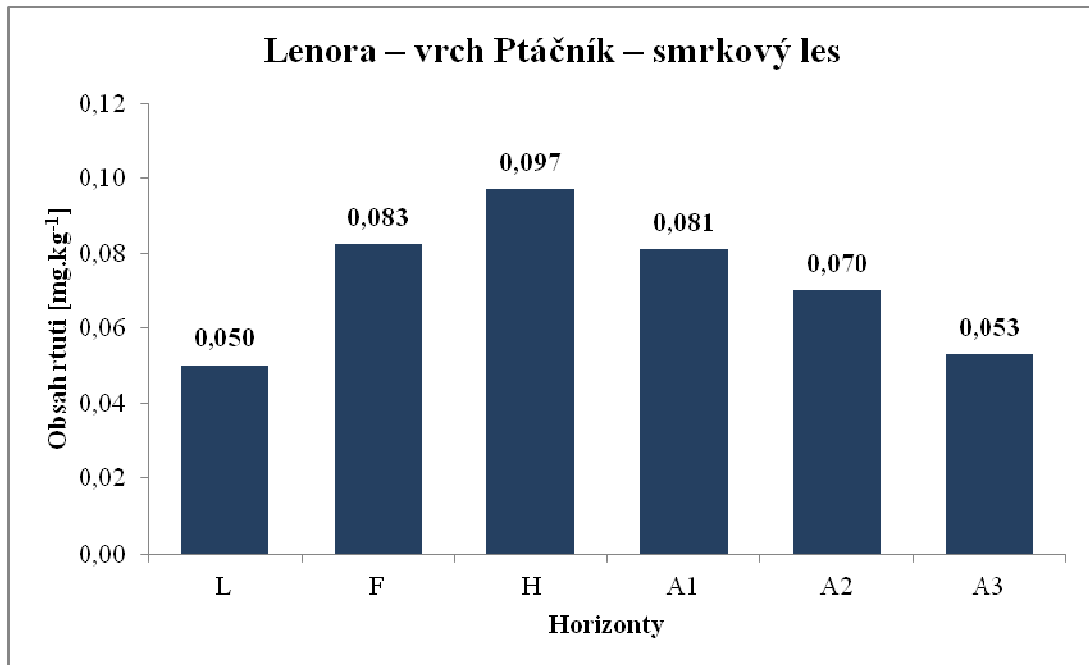
Obrázek 42: Celkový obsah rtuti (mg.kg^{-1} sušiny) v lokalitě Velký Chuchelec – vrch Poluška – smrkový les

Poznámka: L, F, H, A1, A2 – viz. kapitola 2.12

7.6 Lenora – celkový obsah rtuti po extrakci

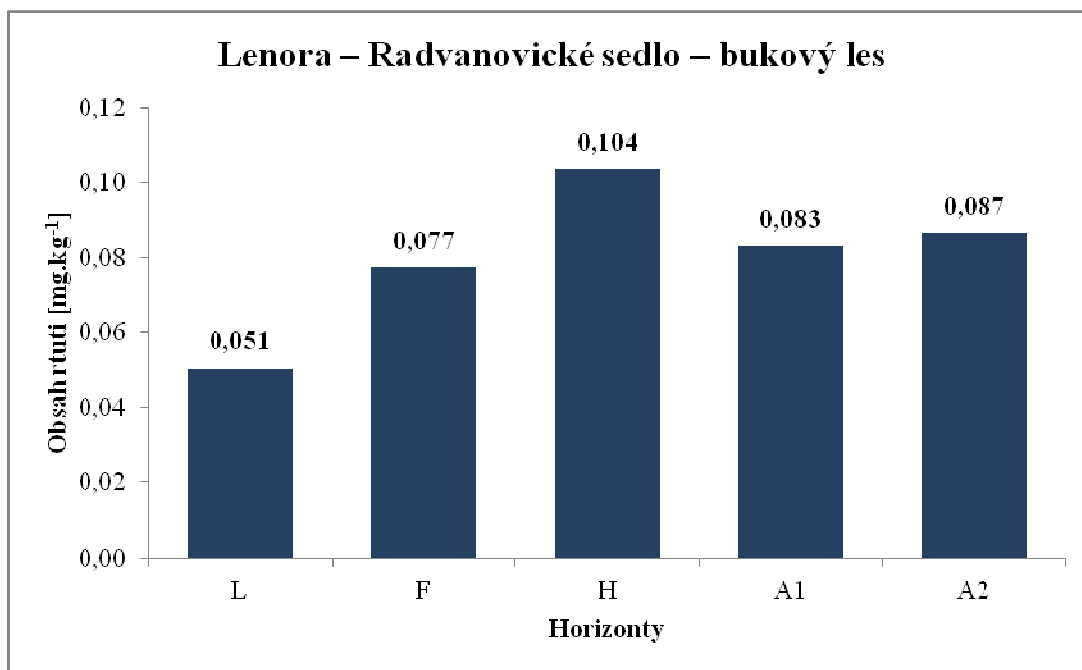


Obrázek 43: Celkový obsah rtuti (mg.kg⁻¹ sušiny) v lokalitě Lenora – Velká niva – smrkový les

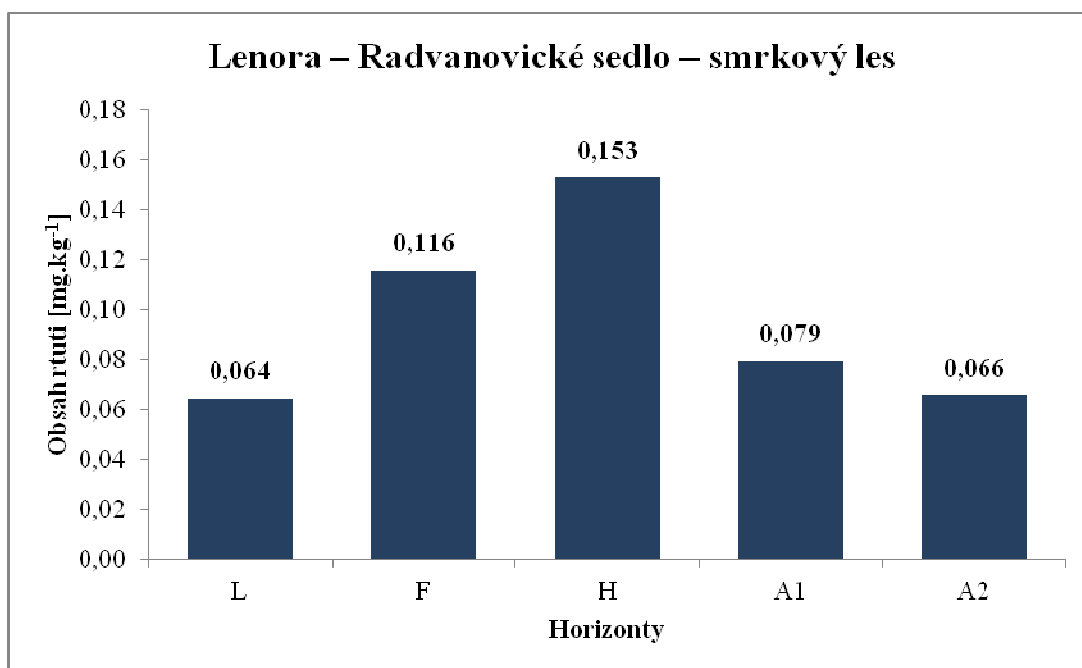


Obrázek 44: Celkový obsah rtuti (mg.kg⁻¹ sušiny) v lokalitě Lenora – vrch Ptáčník – smrkový les

Poznámka: L, F, H, A1, A2, A3 – viz. kapitola 2.12



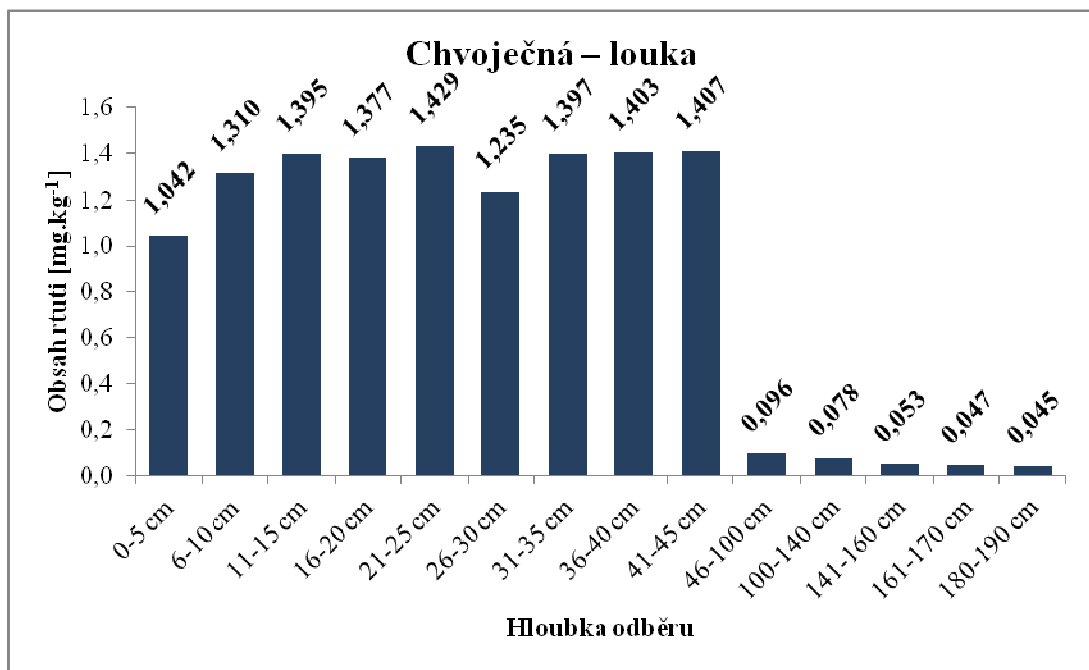
Obrázek 45: Celkový obsah rtuti (mg.kg^{-1} sušiny) v lokalitě Lenora – Radvanovické sedlo – bukový les



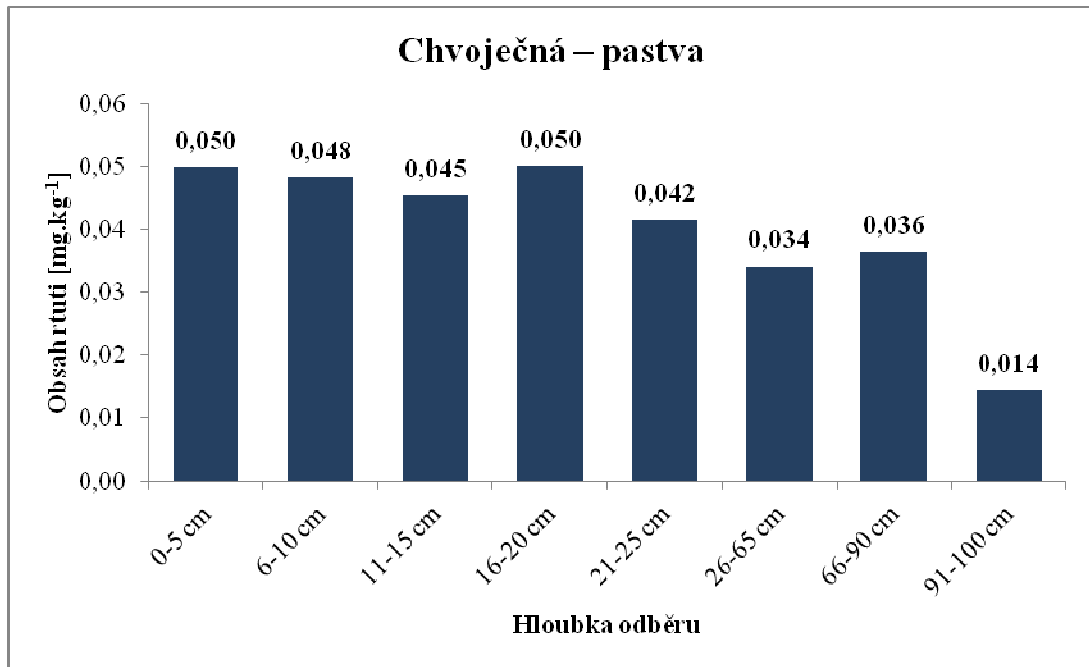
Obrázek 46: Celkový obsah rtuti (mg.kg^{-1} sušiny) v lokalitě Lenora – Radvanovické sedlo – smrkový les

Poznámka: L, F, H, A1, A2 – viz. kapitola 2.12

7.7 Chvoječná – celkový obsah rtuťi po extrakci



Obrázek 47: Celkový obsah rtuťi (mg.kg⁻¹ sušiny) v lokalitě Chvoječná – louka



Obrázek 48: Celkový obsah rtuťi (mg.kg⁻¹ sušiny) v lokalitě Chvoječná – pastva