

**Česká zemědělská univerzita v Praze**

**Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů**

**Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin**



**Fakulta agrobiologie,  
potravinových a přírodních zdrojů**

**Vliv sorpční kapacity půdy na obsah a dostupnost rtuti v  
půdě**

**Bakalářská práce**

**Autor práce: Richard Hrdlička**

**Program nebo obor studia: Ochrana krajiny a využívání  
přírodních zdrojů**

**Vedoucí práce: prof. Ing. Jiřina Száková, CSc.**

**Konzultant: Ing. Luka Stefanović**

## **Čestné prohlášení**

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

V Praze dne 29.4. 2023

---

## **Poděkování**

Rád bych touto cestou poděkoval paní prof. Ing. Jiřině Szákové, CSc. za její profesionální odborné vedení, ochotu pomoci zdárně dokončit mou bakalářskou práci, a především i za neocenitelné předané znalosti. Dále bych rád poděkoval panu Ing. Lukovi Stefanovičovi za vedení při práci v laboratoři, ochotu a trpělivost mi poskytnout konzultace a rady k praktické části mé bakalářské práce i v těch nejzazších momentech.

# Vliv sorpční kapacity půdy na obsah a dostupnost rtuti v půdě

## Souhrn

Rtuť představuje vysoké riziko pro životní prostředí v mnoha oblastech, za tuto skutečnost vděčí svým vlastnostem, a to vysoké toxicitě, bioakumulaci v organismech a perzistenci v půdě. Na adsorpci a budoucí úlohu v půdě mají největší vliv půdní vlastnosti, pro příklad pH půdy, půdní organická hmota a sorpční kapacita. Nejvyšší koncentrace rtuti v půdě bývají v těžebních oblastech, kde se buď těží cinabarit, hlavní zdroj rtuti, nebo při amalgamací rudy zlata ve zlatých dolech.

Tyto oblasti jsou i zaměřením v této práci, kde byly vybrány cinabaritový důl v Horních Lubech a zlatý důl v Libčicích. Následně se poměřují a vyhodnocují hodnoty kationtové výměnné kapacity, celkového obsahu rtuti, potencionálně mobilního podílu rtuti a methylrtuti. Hypotéza práce stanoví, že vyšší sorpční kapacita půdy znamená nižší environmentální riziko Hg v kontaminované půdě. Na obou vybraných lokalitách byly odebrány vzorky ze 7 odběrových míst. V oblasti Libčic, která je zdrojem čistě antropogenního původu rtuti, stejně tak jako v oblasti Horních Lub, která je zdrojem antropogenního i geogenního původu rtuti, byly zaznamenány vysoké koncentrace rtuti, převyšující indikační hodnoty ohrožující nezávadnost potravin a krmiv 1,5 mg/kg, a dokonce i indikační hodnoty, které představují přímé ohrožení zdraví člověka a zvířat 20mg/kg. V Horních Lubech se naměřilo až 59 mg/kg a mediánové hodnoty zde dosahovaly 13,2 mg/kg na rozdíl od Libčic, kde mediánové hodnoty činily 3,8 mg/kg. I přes třetinové mediánové hodnoty v oblasti Libčic oproti oblasti Horní Luby, zde hodnoty dosahovaly až 28 mg/kg. Následovalo statistické vyhodnocení dat s použitím Spearmanovy pořadové korelace a ověření platnosti námi stanovené hypotézy, přičemž hypotéza nebyla jednoznačně prokázána.

**Klíčová slova:** rtuť, kontaminace, sorpce, půda, mobilita

# The effect of soil sorption capacity on the content and availability of mercury in soil

## Summary

Mercury represents a high risk to the environment in many areas due to its properties, including high toxicity, bioaccumulation in organisms, and persistence in soil. Soil properties, such as soil pH, soil organic matter, and sorption capacity, have the greatest influence on mercury adsorption and future role in soil. The highest concentrations of mercury in soil are found in mining areas where either cinnabar, the main source of mercury, is mined or during gold ore amalgamation in gold mines.

These areas are also focused in this study, where a cinnabar mine in Horní Luby and a gold mine in Libčice were selected. Cation exchange capacity, total mercury content, potentially mobilizable proportion of mercury, and methylmercury were measured and evaluated. The hypothesis of the study is that higher soil sorption capacity means lower environmental risk of mercury in contaminated soil. Samples were taken from 7 sampling sites in both selected locations. High concentrations of mercury exceeding indicative values for the risk for quality of food and feedstuff 1.5 mg/kg and even the indicative values for the direct risk for human and animal health 20mg/kg were recorded in both Libčice, which is a source of anthropogenic mercury only, and Horní Luby, which is a source of both anthropogenic and geogenic mercury. In Horní Luby, concentrations of up to 59 mg/kg were measured and the median values reached 13.21 mg/kg, in contrast to Libčice, where the median values were 3.78 mg/kg. Despite the median values in Libčice being one third lower than in Horní Luby, values of up to 28 mg/kg were measured there. A statistical method was then used to determine Spearman's rank correlation and verify the validity of our hypothesis, but the hypothesis was not clearly proven.

**Keywords:** mercury, contamination, sorption, soil, mobility

# Obsah

<b>1 Úvod.....</b>	<b>8</b>
<b>2 Cíl práce.....</b>	<b>9</b>
<b>3 Přehled literatury.....</b>	<b>10</b>
<b>3.1 Rtuť (Hg).....</b>	<b>10</b>
3.1.1 Základní vlastnosti .....	10
3.1.2 Zpracovatelské využití.....	11
3.1.3 Dopady na životní prostředí a lidské zdraví.....	12
3.1.4 Rtuť v ekosystémech.....	17
3.1.5 Rtuť v půdě a její sorpční vlastnosti.....	20
3.1.6 Rtuť v České republice .....	21
<b>3.2 Kationtová výměnná kapacita (KVK).....</b>	<b>23</b>
<b>4 Materiál a metody .....</b>	<b>25</b>
<b>4.1 Sběr vzorků.....</b>	<b>25</b>
4.1.1 Horní Luby.....	25
4.1.2 Libčice .....	27
<b>4.2 Laboratorní analýza .....</b>	<b>29</b>
4.2.1 Stanovení celkového obsahu rtuti .....	29
4.2.2 Stanovení potenciálně mobilizovatelné rtuti .....	29
4.2.3 Stanovení methylrtuti .....	29
4.2.4 Stanovení hodnot kationtové výměnné kapacity (CEC) .....	30
<b>4.3 Statistická metodologie .....</b>	<b>31</b>
4.3.1 Korelace a korelační koeficienty.....	31
<b>5 Výsledky .....</b>	<b>32</b>
<b>5.1 Celkové hodnoty CEC, Hg, potenciálně mobilizovatelné Hg a MeHg .....</b>	<b>32</b>
<b>5.2 Korelační matice .....</b>	<b>36</b>
5.2.1 Horní Luby.....	36
5.2.2 Libčice .....	37
<b>6 Diskuse.....</b>	<b>38</b>
<b>6.1 Horní Luby .....</b>	<b>38</b>
<b>6.2 Libčice .....</b>	<b>I</b>
<b>7 Závěr .....</b>	<b>II</b>
<b>8 Literatura.....</b>	<b>III</b>
<b>I. Tištěné monografie .....</b>	<b>III</b>

<b>II. Příručky (Vademecum).....</b>	<b>III</b>
<b>III. Články v periodikách.....</b>	<b>III</b>

# 1 Úvod

Rtuť je chemický prvek patřící do skupiny těžkých kovů vyznačující se vysokou toxicitou. Zdrojem rtuti je mnoho procesů, mezi přírodní se uvádí například zvětrávání hornin, eroze, vulkanická činnost, výpar z oceánů nebo spalování biomasy. Z antropogenních zdrojů jsou nejvíce zastoupeny věda, medicína a nejvýznamnější průmysl, kde většinu emisí rtuti zastupuje těžba minerálu cinabaritu, jakožto hlavního zdroje rtuti, nebo těžba zlata, při které slouží amalgamace rtutí jako hlavní metoda při získávání zlata z rudy. Celkové globální emise rtuti do atmosféry se pohybují v rozmezí 6500 až 8200 tun ročně, z čehož až 2900 tun ročně pochází z antropogenních zdrojů (Driscoll et al. 2013). Problém rtuti dopadající na ekosystémy po celém světě spočívá převážně v její toxicitě a bioakumulaci v organismech (Hoffman et al. 2002).

Je to právě těžbařský průmysl a oblasti těžby cinabaritu a zlata, kde se setkáváme se zamořením půdy touto toxickou látkou. Tyto oblasti pak představují nebezpečí pro všechny zdejší organismy včetně lidí. Nadlimitní hodnoty rtuti v těchto oblastech nedovolují využití půdy k zemědělsky aktivní činnosti. K této mé práci byly vybrány právě historicky těžbařské oblasti, a to cinabaritový důl Horní Luby (Velebil 2009) a zlatý důl Libčice (Litochleb et al. 2011).

V mé práci se zaměřuji na hypotézu, která udává možné souvislosti s obsahem a dostupností rtuti v půdě s půdní sorpční kapacitou tedy kationtovou výměnnou kapacitou. Adsorpce rtuti do půdy je vázána na mnoho určujících faktorů, například pH půdy, množství organické hmoty, množství a mineralogii jílovitých částic a mnoho dalších (Adriano 2001; Kabata-Pendias & Pendias 2001; Driscoll et al. 2013).



## 2 Cíl práce

Rizikové prvky se dostávají do půdy jak přirozenými cestami, tak i činností člověka, např. z průmyslu. Půdní pH, sorpční kapacita půdy a obsah organické hmoty v půdě pak určuje, zda budou tyto prvky přijatelné rostlinami a zda tedy mohou vstupovat do potravních řetězců. Rizikové prvky se mohou v půdě vázat na jílovité minerály či na půdní organickou hmotu a tím se sníží obsah těchto prvků v půdním roztoku, a tedy i jejich dostupnost rostlinám. Mezi nejrizikovější prvky, se kterými se v prostředí setkáváme, je rtuť, která může být toxická pro různé typy organismů již ve velmi nízkých koncentracích. Cílem této práce je posoudit, do jaké míry může ovlivnit sorpční kapacita půdy potenciální dostupnost rtuti v kontaminované půdě.

Hypotéza: vyšší sorpční kapacita půdy znamená nižší environmentální riziko Hg v kontaminované půdě.

## 3 Přehled literatury

### 3.1 Rtuť (Hg)

#### 3.1.1 Základní vlastnosti

Jedná se o chemický prvek s atomovým číslem 80. Jeho zkrácené označení Hg pochází z názvu hydragyrum, tedy tekuté stříbro. Z toho si můžeme odvodit, že vzhledem k její teplotě varu 356,73 °C a tání -38,8344 °C, se jedná o kov, který se nachází za normálních teplot a tlaku v tekutém stavu (Norrby 1991). Obě tyto hodnoty se považují za nejnižší ze všech stabilních kovů, nicméně předběžné pokusy s koperniciem a fleroviem naznačily, že tyto prvky mají ještě nižší teploty varu (Senese 2018). Tento fakt, nejnižších teplot bodu varu a tání, je způsoben lanthanoidovou kontrakcí, která snižuje poloměr nejbližších elektronů a tím oslabuje kovovou vazbu rtuť (Norrby 1991). Rtuť se vyznačuje stříbřitě bílou barvou a také svou hmotností, za což může její hustota 13,534 g·cm<sup>-3</sup> při standardních 20 °C. Jeho vlastnosti dále vyvozují její špatnou vodivost tepla ale naopak zase vysokou vodivost elektřiny (Hammond 2000).

Na Zemi se rtuť vyskytuje celkem v sedmi stabilních izotopech jejichž procentuální abundance činí: <sup>195</sup>Hg (0,15 %), <sup>198</sup>Hg (10,1 %), <sup>199</sup>Hg (17,0 %), <sup>200</sup>Hg (23,3 %), <sup>201</sup>Hg (13,2 %), <sup>202</sup>Hg (29,6 %) a <sup>204</sup>Hg (6,7 %) (Adriano 2001). Nejrozšířenějším izotopem je z tohoto důvodu <sup>202</sup>Hg. Nejdéle žijící radioizotopy jsou <sup>194</sup>Hg s poločasem rozpadu 444 let a <sup>203</sup>Hg s poločasem rozpadu 46 dní. Valná většina izotopů má poločas rozpadu kratší než 24 hod. <sup>199</sup>Hg a <sup>201</sup>Hg jsou nejčastěji studovaná NMR-aktivní jádra se spinem ½ a 3/2 (Hammond 2000). Pro syntézu drahých kovů jsou potenciálně zajímavé dva stabilní izotopy rtuť: stopový <sup>196</sup>Hg a v hojnějším zastoupení <sup>198</sup>Hg. Oba jsou „o jeden neutron vzdálené“ od <sup>197</sup>Hg, který se rozpadá na <sup>197</sup>Au, což je jediný známý stabilní izotop zlata. Bohužel vzácnost izotopu <sup>196</sup>Hg a vysoké energetické nároky jaderné reakce na změnu <sup>198</sup>Hg vylučují jejich praktické využití za tímto účelem.

Na Zemi se rtuť vyskytuje celkem ve třech stabilních oxidačních stavech: Hg(0), elementární rtuť a následně sloučeniny rtuť, které se vyskytují pouze ve formě Hg(I) sloučeniny rtuťné a Hg(II) sloučeniny rtuťnaté (Adriano 2001; Driscoll et al. 2013). Rtuť obvykle tvoří jednoduché stabilní sloučeniny s vazbou kov-kov, na rozdíl například od zinku nebo kadmia. Velká část sloučenin rtuť(I) je diamagnetická a obsahuje dimerní kationt Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>. Mezi stabilní deriváty pak patří chloridy a dusičnany. Komplexace sloučenin rtuť(I) silnými ligandy, například sulfidy, kyanidy atd., vyvolává disproporcionaci na Hg<sup>2+</sup> a elementární rtuť(0). Pro její tendenci vázat se sama na sebe je příznačné, že rtuť tvoří rtuťnaté polykationty, které se skládají z lineárních řetězců rtuťnatých center, zakončených kladným nábojem např. Hg<sub>3</sub><sup>2+</sup>(AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>)<sub>2</sub> (Henderson 2000). Rtuť(II) je nejběžnější oxidačním stavem rtuť, se kterým se v přírodě můžeme setkat. Jsou známy všechny čtyři halogenidy rtuť. Oxid rtuťnatý(II), hlavní oxid rtuť, vzniká při dlouhodobém působení vzduchu na kov při zvýšené teplotě. Při zahřátí na teplotu blízkou 400 °C se vrací k prvkům (Greenwood et al. 1997). Z derivátů je nejběžnější sulfid rtuťnatý(II), HgS stejně jako ZnS krystalizuje ve dvou formách, v načervenalé kubické formě a ve formě černého zinkového blendu (Hammond 2000). Známé jsou také selenid rtuťnatý(II) HgSe a telurid rtuťnatý(II) HgTe, které se jakožto polovodiče používají jako

materiály do infračervených detektorů (Rogalski 2000). Ze solí se můžeme setkat například s fulmitátem rtuťnatým, který se stále hojně používá jako rozbuška ve výbušninách (Hammond 2000).

Rtuť je v zemské kůře mimořádně vzácný prvek, jehož průměrné hmotnostní zastoupení v zemské kůře činí pouhých 0,08 mg/kg (Ehrlich & Newman 2008). Když vezmeme v úvahu, že se rtuť geochemicky nemísí s prvky, které dávají za vznik většiny hmoty zemské kůry, mohou být rtuťové rudy mimořádně koncentrované vzhledem k zastoupení tohoto prvku v běžných horninách. Nejbohatší rtuťové rudy obsahují až 2,5 % rtuti, a i nejchudší koncentrovaná ložiska pak nemají méně nežli 0,1 % rtuti. Rtuťové rudy se pak často vyskytují v horkých pramenech či jiných vulkanických oblastech (Brooks et al. 2005). Velmi vzácně se může vyskytovat jako nativní kov. Většinou se s ní však setkáme v podobě minerálů: cinabarit, metacinabarit, sfalerit, korderoit livingstonit a zhruba 25 dalších velmi málo zastoupených (Kabata-Pendias & Pendias 2001). Nejčastější z nich je však cinabarit (sulfid rtuťnatý HgS), který tvoří zhruba 86,2 % zdrojů získávané rtuti (Adriano 2001).

### 3.1.2 Zpracovatelské využití

Od roku 1558, kdy byl vynalezen patio proces získávání stříbra z rudy pomocí rtuti, stala se rtuť základním zdrojem v hospodářství převážně Španělska a jeho amerických kolonií a získala tím své první podstatné využití. Z počátku dodávaly veškerou rtuť doly v Alméndu na jihu Španělska, následně se začaly nacházet nová naleziště v Novém světě. Například v Peru se roku 1563 objevily oblasti Huancavelia bohaté na rtuťové rudy a za další tři století se zde vytěžilo na 100 000 tun rtuti. Díky zpracovávání stříbrných rud byla poptávka po rtuti vysoká až do konce 19. století. Dřívější doly v Itálii, Spojených státech a Mexiku, produkující velkou část světových zásob, jsou nyní již zcela vytěženy nebo například ve Slovinsku a Španělsku uzavřeny kvůli dlouho trvajícím poklesu poptávky po rtuti, která se v novodobém světě stále více upozaduje vzhledem k její toxicitě a vlivům na životní prostředí (Sheaffer 2023).

Rtuť se získává prostřednictvím zahřívání cinabaritu v proudu horkého vzduchu a následné kondenzace jeho výparů. Rovnice pak vypadá takto:  $\text{HgS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Hg} + \text{SO}_2$ . V roce 2022 byla největším producentem rtuti Čína, která poskytovala 91 % světové produkce (2000 z 2200 t), následována Tádžikistánem (120 t), Mexikem (40 t), Peru (30 t) a Norskem (20 t) (Sheaffer 2023).

Rtuť rozpouští mnoho kovů, například zlato a stříbro, tím vytváří amalgámy. Výjimkou zde bývá železo, které se tradičně používalo k obchodování s rtutí, v podobě železných nádobek. Několik dalších přechodných kovů první skupiny s výjimkou manganu, mědi a zinku je rovněž odolných při tvorbě amalgámů. Mezi další prvky, které s rtutí nevytvářejí snadno amalgámy, patří platina (Gmelin 1852). Amalgám sodíku je běžným redukčním činidlem v organické syntéze a používá se také ve vysokotlakých lampách. Díky tomu, že se rtuť snadno slučuje s hliníkem a vytváří rtuťohliníkový amalgám a ten následně ničí vrstvu oxidu hlinitého, která chrání kovový hliník před hloubkovou oxidací, může i malé množství rtuti způsobit vážnou korozi hliníku. Z tohoto důvodu není rtuť za většiny okolností povolena na palubě letadla kvůli riziku, že vytvoří amalgám s hliníkovými částmi letadla (Vargel et al. 2004).

Rtuť a její sloučeniny se nadále používají ve vědeckém výzkumu v teploměrech, manometrech, barometrech, rtuťových relé, zářivkách a dalších. Dále se s ní setkáme v

amalgámu pro zubní náhrady. V potravinářském průmyslu se chlorid rtuťnatý používá v procesu extrakce škrobu při rafinaci rýže, kukuřice a pšenice k inhibici enzymů rozkládajících škrob (Palacios-Fonesca et al. 2013). V neposlední řadě se s rtuťí setkáme i v kosmetice, barvách, špercích, léčivých přípravcích, včetně vakcín jako konzervační látka. Rtuť se také neúmyslně uvolňuje z některých průmyslových procesů, jako je výroba elektřiny a tepla z uhlí, výroba cementu, těžba a další metalurgické činnosti, například výroba neželezných kovů, a také ze spalování mnoha druhů odpadu (Zhongming et al. 2013).

### 3.1.3 Dopady na životní prostředí a lidské zdraví

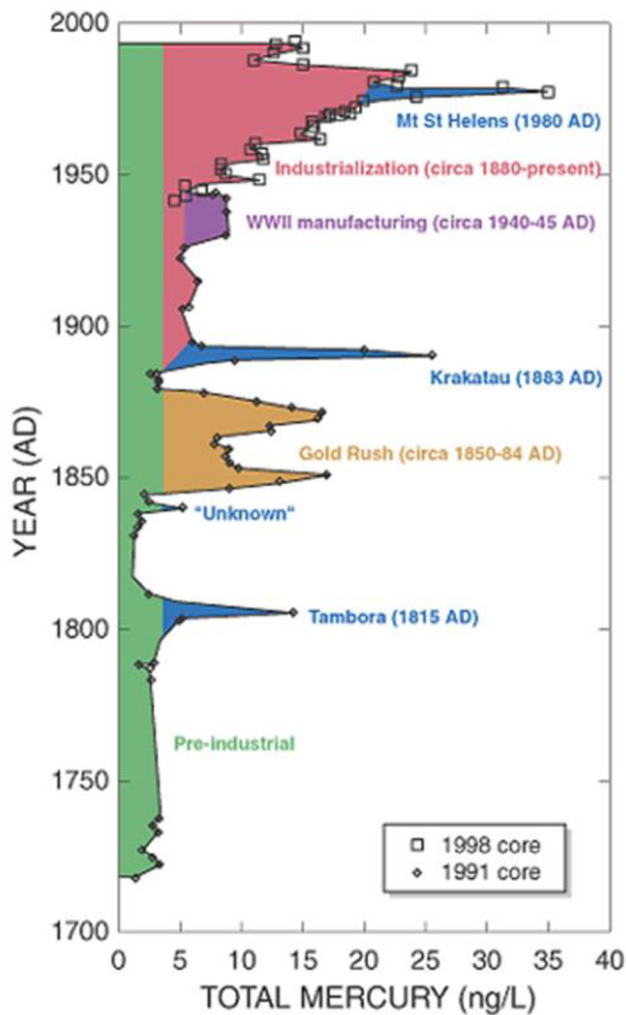
Předindustriální depozice rtuti z atmosféry může činit přibližně 4 ng na 1 l ledového depozitu. Ačkoli to lze považovat za přirozenou úroveň expozice, regionální nebo globální zdroje mají významný vliv. Sopečné erupce mohou zvýšit atmosférický zdroj 4 - 6krát.

K získání lepšího porozumění dlouhodobé historie příjmu rtuti a relativního přínosu různých zdrojů vědci z americké geologické služby (FS, USGS 2002) analyzovali historické vzorce atmosférického usazování rtuti uložené v ledových jádrech. Ledová jádra jsou cenným nástrojem pro rekonstrukci paleoklimatických a paleoekologických záznamů, ale jádra nebyla často získávána z nízkých a středních zeměpisných šířek na Zemi. Ledová jádra, která byla v této studii analyzována, byla získána z hornaté oblasti Wind River ve Wyomingu ze svahu Upper Fremont Glacier (UFG). Snaha USGS identifikovat záznam atmosférického usazování rtuti uloženého v těchto jádrech, je první svého druhu v Severní Americe. Koncentrace atmosférické rtuti v těchto jádrech pravděpodobně není ovlivněna místními antropogenními zdroji. Celkový obsah rtuti v 97 vzorcích ledových jader byl stanoven pomocí metod čištění stopových kovů a analýzy na nízké úrovni (FS/UFG 2002).

Nejstarší led získaný z UFG pochází z období daleko před industrializací, konkrétně hovoříme přibližně o období kolem roku 1700. Zjištěné koncentrace rtuti v nejstarších vzorcích jsou podobné těm, které byly dříve zdokumentovány v ledových jádrech z Antarktidy a Grónska. Pokud není ovlivněn sopečnou aktivitou, má led z období před rokem 1850 typicky koncentrace rtuti v rozmezí 1 až 4 nanogramů na litr (ng/l). Koncentrace rtuti v ledových jádrech UFG během doby po průmyslové revoluci byly mnohem vyšší než předtím zdokumentované koncentrace pro stejné období. Maximální koncentrace zhruba 20 ng/l byla pozorována v ledových vzorcích datovaných z 80. let, což bylo až 20krát více než nejnižší předindustriální koncentrace. Procento celkového příspěvku rtuti připisovaného antropogenním zdrojům se zvýšilo z asi 41 procent v prvních 170 letech na 70 procent během posledních 100 let. Od průmyslového maxima (kolem roku 1984) však koncentrace rtuti v jádrech UFG klesla významně. Tento nedávný pokles atmosférického usazování rtuti potvrzuje předchozí studie, ve kterých byly použity sedimentární jádra k rekonstrukci usazování rtuti v průběhu času.

Mezi nejvýznamnější samostatné události patří dvě největší sopečné erupce v historii, Krakatau (1883) a Tambora (1815), které jsou zodpovědné za přibližně 6 procent celkového usazování rtuti. Během horečky zlata byla rtuť využívána v širokém měřítku k získávání zlata z těžebních operací po celém západním pobřeží Spojených států. Těžební operace, které byly nejvýznamnějším antropogenním zdrojem rtuti v prvních 170 letech záznamu, dosáhly svého vrcholu kolem roku 1860 a poté opět kolem roku 1877. Ve dvacátém století korespondoval přírůstek koncentrace rtuti se zvyšující se industrializací (Obrázek č. 1). Je důležité

poznámenat, že nárůst přírůstku rtuti v posledních 100 letech byl následován rychlým poklesem během posledních 15-20 let (FS/UFG 2002).

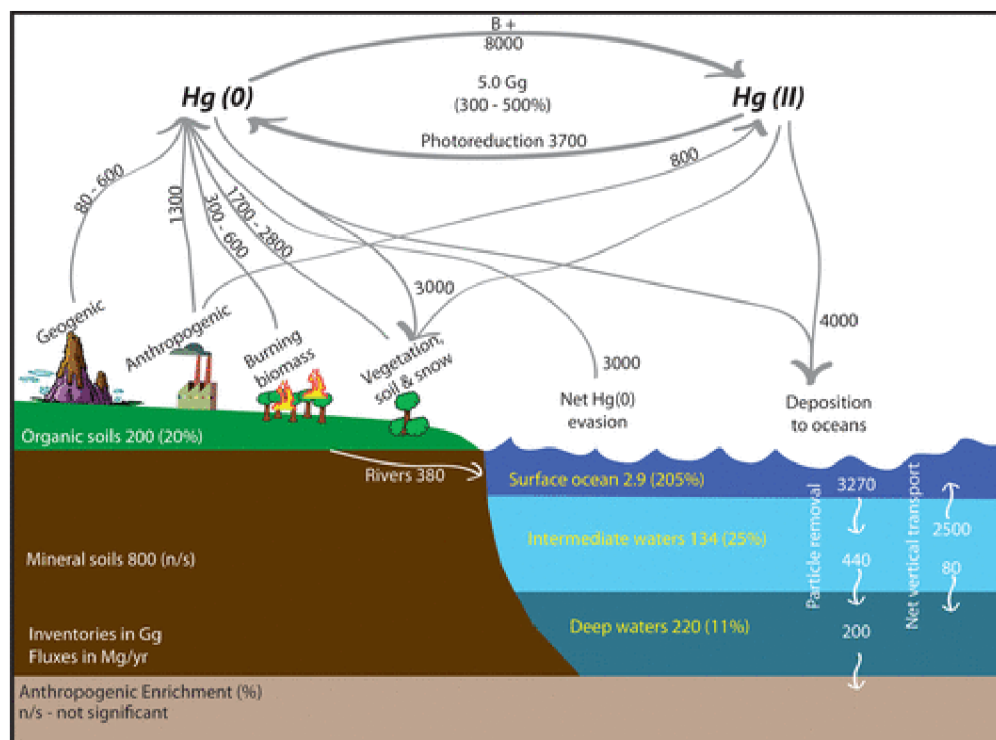


Obrázek č. 1 Atmosférické ukládání rtuti odpovídající vulkanickým a antropogenním událostem během posledních 270 let. (zdroj: UFG 2002)

Je důležité rozlišovat mezi primárními a sekundárními zdroji emisí rtuti. Primární zdroje, jak přírodní, tak antropogenní, přenášejí rtuť z dlouhodobých litosférických zásobníků do atmosféry. Tato rtuť se ukládá na zem a oceány. Ukládaná rtuť může být redukována na  $Hg(0)$  a poté opět vypouštěna (Obrázek č. 2). Procesy opětovné emise představují sekundární zdroje, které vyměňují rtuť mezi povrchovými zásobníky pomocí atmosféry jako prostředku. Primární zdroje zvyšují celosvětovou zásobu rtuti v povrchových zásobnících, zatímco sekundární zdroje ji přerozdělují mezi a v ekosystémech (Driscoll et al. 2013). Přírodní zdroje, jako jsou sopky, jsou zodpovědné za přibližně polovinu atmosférických emisí rtuti. Polovinu způsobenou člověkem lze rozdělit na následující odhadované procentní podíly: 65 % ze spalovacích zdrojů, z nichž největším souhrnným zdrojem jsou uhelné elektrárny. Emise ze spalování uhlí jsou v závislosti na regionu o jeden až dva řády vyšší než emise ze spalování ropy (Pacyna et al. 2006); 11 % z výroby zlata. Například v USA jsou 3 největší bodové zdroje emisí rtuti právě tři největší zlaté doly; 6,8 % z výroby neželezných kovů, typicky z hutí; 6,4 % z výroby cementu; 3 % z odstraňování odpadů, včetně komunálního a nebezpečného odpadu, krematorií

a spalování čistírenských kalů; 3 % z výroby kaustické sody; 1,4 % z výroby surového železa a oceli; 1,1 % z výroby rtuti, zejména pro využití do baterií; 2 % jsou jiné zdroje (Pacyna et al. 2006).

Méně známým zdrojem rtuti je spalování jossového papíru, taktéž známý jako kadidlový, které je běžnou praxí při uctívání mrtvých v asijských regionech, jako je Čína, Vietnam, Hongkong, Thajsko, Thaj-wan a Malajsie (Lin et al. 2022).



Obrázek č. 2 Současné odhady toků a zásob rtuti na zemském. Procenta v závorkách jsou odhadované nárůsty zásob a toků způsobené antropogenními činnostmi v průběhu posledních 150 let. Toky jsou vyjádřeny v tunách ročně a rezervoáry jsou uvedeny v Gg. (zdroj: Driscoll et al. 2013)

Nedávné globální hodnocení a související modelování zlepšily pochopení emisí rtuti z primárních i sekundárních zdrojů, stejně jako jejich atmosférického přenosu a depozice. Celkové globální emise rtuti do atmosféry se pohybují v rozmezí 6500 až 8200 tun ročně, z čehož 4600 až 5300 tu ročně pochází z přírodních procesů a zdrojů (primární geogenní plus sekundární emise). Primární antropogenní zdroje uvolňují 1900 až 2900 tun ročně ve srovnání s primárními přírodními (geogenními) vstupy 80 až 600 tun ročně. Východní Asie v současné době představuje téměř 40 % celkových primárních globálních antropogenních emisí rtuti (Driscoll et al. 2013).

Historicky jeden z největších úniků rtuti pocházel z továrny Colex, závodu na separaci izotopů lithia v Oak Ridge v Tennessee. Závod byl v provozu v 50. a 60. letech 20. století a sloužil pro vojenské účely. Z tohoto důvodu nejsou záznamy kompletní, většina je stále utajována. Z dostupných zdrojů se nicméně nejčastěji označuje množství rtuti necelých 1 000 000 kg jako „ztracených“. Přičemž odhady pro množství uniklé do životního prostředí je zhruba kolem 300 000 kg rtuti (BWXT 1983). Závažnou průmyslovou katastrofou se také stalo vypouštění odpadních sloučenin rtuti do zálivu Minamata v Japonsku v letech 1932-1968.

Odhaduje se, že více než 3 000 lidí utrpělo různé deformace, těžké příznaky otravy rtuťí nebo zemřelo na tzv. minamatskou nemoc (Normile 2013).

Po této katastrofě dostala i jméno Minamatská úmluva, což je mezinárodní smlouva o rtuti, jejímž cílem je chránit lidské zdraví a životní prostředí před antropogenními emisemi a úniky rtuťí a jejích sloučenin. Úmluva byla výsledkem tříletého setkávání a vyjednávání, po němž byl text úmluvy schválen delegáty zastupujícími téměř 140 zemí 19. ledna 2013 v Ženevě a přijat a podepsán později téhož roku 10. října 2013 na diplomatické konferenci konané v japonském Kumamotu. Očekává se, že v průběhu několika příštích desetiletí tato mezinárodní dohoda posílí snižování znečištění rtuťí z cílených činností, které jsou zodpovědné za hlavní úniky rtuťí do bezprostředního okolí. Cílem Minamatské úmluvy je chránit lidské zdraví a životní prostředí před antropogenními emisemi a úniky rtuťí a jejích sloučenin. Na podporu tohoto cíle obsahuje ustanovení, která se týkají celého životního cyklu rtuťí, včetně kontrol a snižování emisí v celé řadě výrobků, procesů a průmyslových odvětví, v nichž se rtuť používá, uvolňuje nebo emituje. Smlouva se rovněž zabývá přímou těžbou rtuťí, jejím vývozem a dovozem, jejím bezpečným skladováním a jejím odstraňováním, jakmile se stane odpadem. Uplatňování úmluvy povede také k určení rizikových skupin obyvatelstva, posílení lékařské péče a lepšímu vzdělávání zdravotníků v oblasti rozpoznávání a léčby účinků rtuťí.

K otravě rtuťí může dojít v důsledku expozice ve vodě rozpustných forem rtuťí (např. chloridu rtuťnatému nebo methylrtuťí) nebo požitím jakékoli formy rtuťí. Otrava rtuťí se zesiluje při současné expozici olovu. Současná expozice rtuťí a olovu je považována za jeden z rizikových faktorů autismu (Mohamed et al. 2015; Mohammadabadi et al. 2020). Rtuť se může vstřebávat také kůží a sliznicemi a rtuťové výpary lze vdechovat, proto se nádoby se rtuťí bezpečně uzavírají, aby se zabránilo jejich rozlití a odpařování. Zahřívání rtuťí nebo sloučenin rtuťí, které se mohou při zahřívání rozkládat, by mělo být prováděno s dostatečným větráním, aby se minimalizovala expozice parám rtuťí. V případech rozlití rtuťí (například z některých teploměrů nebo zářivek) se používají specifické čisticí postupy, aby se zabránilo expozici a únik se omezil. Protokoly vyžadují fyzické sloučení menších kapek na tvrdém povrchu, jejich spojení do jedné větší louže pro snadnější odstranění kapátkem nebo jemné zatlačení rozlitého materiálu do jednorázové nádoby. Vysavače a košťata způsobují větší rozptyl rtuťí a neměly by se používat. Poté se místo posype jemnou sírou, zinkem nebo jiným práškem, který při běžných teplotách snadno vytváří se rtuťí amalgám (slitinu), a teprve poté se samo shromáždí a řádně zlikviduje. Čištění porézních povrchů a oděvů není účinné při odstraňování všech stop rtuťí, a proto se doporučuje tyto druhy předmětů zlikvidovat, pokud jsou vystaveny úniku rtuťí.

Příznaky obvykle zahrnují smyslové poruchy (zraku, sluchu, řeči), poruchy vnímání a nedostatek koordinace. Typ a stupeň projevujících se příznaků závisí na konkrétním toxinu, dávce a způsobu a délce expozice. Studie případů a kontrol prokázaly u pracovníků s chronickou expozicí parám rtuťí i při nízkých koncentracích v rozmezí 0,7-42  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  takové účinky, jako je třes, poruchy kognitivních schopností a poruchy spánku (Liang et al. 1994). 1 až 44  $\text{mg}/\text{m}^3$  vedla k bolestem na hrudi, dušnosti, kašli, hemoptýze, zhoršení plicních funkcí a důkazům intersticiální pneumonitidy. Bylo prokázáno, že akutní expozice parám rtuťí vede k vážným účinkům na centrální nervový systém, včetně psychotických reakcí charakterizovaných deliriem, halucinacemi a sebevražednými sklony. Profesionální expozice vedla k rozsáhlým funkčním poruchám, včetně erotismu, podrážděnosti, vzrušivosti, nadměrné plachosti a nespavosti. Při pokračující expozici se rozvíjí jemný třes, který může přerůst v prudké svalové

křeče. Třes se zpočátku týká rukou a později se rozšíří na oční víčka, rty a jazyk. V některých případech se pak může vyskytovat i ztráta paměti, živé sny či deprese (WHO et al. 2021).

Výzkum léčby otravy rtuťí je omezený. V současnosti dostupné léky na akutní otravu rtuťí zahrnují chelátory N-acetyl-D, L-penicilamin (NAP), britský antilewisit (BAL), kyselinu 2,3-dimerkapto-1-propansulfonovou (DMPS) a kyselinu dimerkaptosukcinovou (DMSA). V jedné malé studii zahrnující 11 stavebních dělníků exponovaných elementární rtuťí byli pacienti léčeni DMSA a NAP. Chelatační terapie oběma léky vedla k mobilizaci malé části celkové odhadované tělesné rtuťí. DMSA dokázal zvýšit vylučování rtuťí ve větší míře než NAP (Bluhm et al. 1992).

Vzhledem k vysoké toxicitě rtuťí je těžba cinabaru i jeho rafinace na rtuť nebezpečná a je historickou příčinou otravy rtuťí. V Číně byla ještě v 50. letech 20. století soukromou těžební společností využívána práce vězňů při rozvoji nových cinabaritových dolů. Těžební společnost Luo Xi využívala tisíce vězňů k zakládání nových tunelů (Sheridan 2003). Jisté noviny také tvrdily, že blíže neurčená směrnice Evropské unie, která požaduje, aby do roku 2012 byly povinně zavedeny energeticky úsporné žárovky, podnítila Čínu ke znovuotevření cinabaritových dolů, aby získala rtuť potřebnou pro výrobu CFL žárovek. Nebezpečí pro životní prostředí se objevilo zejména v jižních městech Fo-šan a Kanton a v provincii Kuej-čou na jihozápadě země (Sheridan 2003).

Některé krémy na obličej obsahují nebezpečné množství rtuťí. Navzdory zákazu v mnoha zemích jsou rtuť obsahující výrobky na zesvětlení pokožky často snadno dostupné. Většina z nich obsahuje poměrně netoxickou anorganickou rtuť, ale vyskytly se i výrobky obsahující vysoce toxickou organickou rtuť (Mudan et al. 2019).

Rostlina tabáku snadno absorbuje a akumuluje těžké kovy, jako je rtuť, z okolní půdy do svých listů. Ty jsou následně vdechovány při kouření tabáku. Přestože je rtuť součástí tabákového kouře, studie většinou nezjistily významnou souvislost mezi kouřením a příjmem Hg člověkem ve srovnání se zdroji, jako je expozice při práci, konzumace ryb a amalgámové zubní plomby (Bernhard et al. 2005).

Vzhledem ke zdravotním účinkům expozice rtuťí je její průmyslové a komerční využití v mnoha zemích regulováno. Světová zdravotnická organizace, OSHA a NIOSH považují rtuť za riziko při práci a stanovily konkrétní limity expozice při práci. Uvolňování rtuťí do životního prostředí a její likvidace jsou v USA regulovány především Agenturou pro ochranu životního prostředí Spojených států.

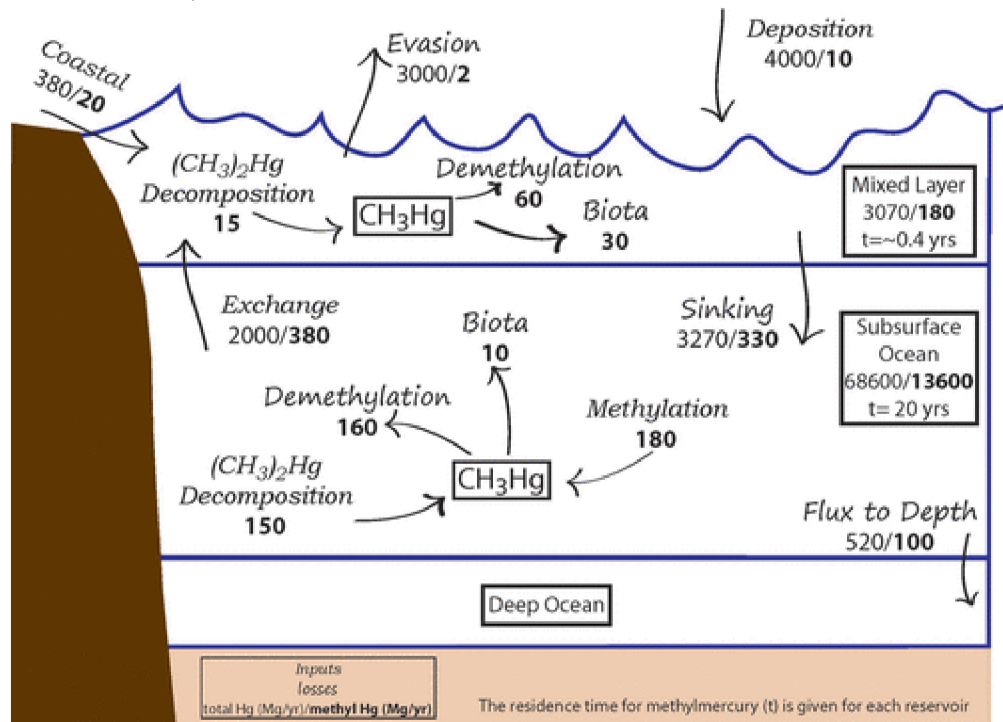
V roce 2003 Společný výbor FAO/WHO pro přídatné látky k potravinám (JECFA) stanovil tolerovaný příjem 1,6  $\mu\text{g}/\text{kg}$  tělesné hmotnosti týdně pro dietární expozice methylrtuťí s cílem chránit rozvíjející plod před neurotoxickými účinky. V roce 2006 JECFA upřesnil, že ostatní životní etapy než embryonální a fetální mohou být méně citlivé na nežádoucí účinky methylrtuťí. Pro dospělé by až dvojnásobek snášenlivého příjmu týdně nepředstavoval žádné riziko neurotoxicity. Dostupné údaje však nedovolují jednoznačně stanovit závěry pro děti (ve věku do zhruba 17 let), protože mohou být citlivější než dospělí. Proto se tolerovaný příjem stanovený v roce 2003 vztahuje také na děti. V roce 2010 JECFA stanovil provizorní tolerovaný týdenní příjem pro anorganickou rtuť ve výši 4  $\mu\text{g}/\text{kg}$  tělesné hmotnosti, použitelný pro dietární expozice celkové rtuťí z potravin jiných než ryby a měkkýši. Limitní hodnoty stanovené WHO pro koncentraci rtuťí ve vodě činí 6  $\mu\text{g}/\text{liter}$ , pro vzduch pak je limitní koncentrace 1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , což je roční průměr. WHO také odhadla přijatelnou koncentraci 0,2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  pro dlouhodobé



expozice inhalaci výparů elementární rtuti a přijatelný příjem celkového rtuti 2 µg/kg tělesné hmotnosti denně (WHO 2021).

### 3.1.4 Rtut' v ekosystémech

Empirické a modelové studie poskytují rozumné omezení externích přísunů Hg do oceánů, včetně velikosti výměny mezi vzduchem a mořem. Atmosférické nánosy jsou dominantním zdrojem Hg(II) pro otevřené oceány (3600 tun ročně). Více než 80 % Hg usazeného v mořských ekosystémech je opět vypouštěno do atmosféry (především jako Hg(0), ale někdy i jako (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg), což zvyšuje dobu setrvání cyklu Hg v rezervoárech povrchové biosféry. Čistě biotické a fotochemické redukce Hg(II) (fotochemická oxidace a redukce, stejně jako biologická redukce v povrchových vodách) způsobují vypouštění Hg(0). Zatímco vypouštění může snížit množství potenciálně bio-dostupného Hg(II) pro metylaci a bioakumulaci krátkodobě, výpočty modelů naznačují, že kvůli celkovému recyklování Hg (usazování a opětovné vypouštění) mezi povrchovým oceánem, pevninou a atmosférou je oceán dominantním dlouhodobým příjemcem primárních antropogenních emisí Hg do atmosféry (Driscoll et al. 2013).



Obrázek č. 3 Celková bilance zdrojů a ztrát celkové a metylované (tučně) rtuti do smíšené vrstvy a subvrstvy oceánu (definovaného jako vody nad trvalou termoklinou). Průtoky jsou v tunách ročně a zásobníky jsou udány v tunách. (zdroj: Driscoll et al. 2013)

Methylace Hg je klíčovým krokem při přenosu Hg do potravního řetězce (Obrázek č. 3). Biologická transformace anorganických Hg sloučenin na metylované organické sloučeniny ve vodnách tělesech může nastat v sedimentech a vodním sloupci. Nicméně ne všechny Hg sloučeniny vstupující do vodního ekosystému jsou methylrtuť. Procesy demethylace, stejně jako volatilizace dimethylrtuti, snižují množství methylrtuti dostupné ve vodním prostředí. Existuje vysoká míra nejistoty ohledně rychlosti, jakou tyto procesy probíhají. Všeobecná

vědecká shoda však je, že mezi vodními tělesy existuje významná variabilita ohledně environmentálních faktorů, které ovlivňují metylaci Hg (U.S. EPA 1996).

Lipofilní povaha methylrtuti zvyšuje její schopnost bioakumulace v porovnání s anorganickou Hg. To vede k biomagnifikaci methylrtuti v potravním řetězci (U.S. EPA 1996). Dravci lovcí ryby, jako orel skalní (*Aquila chrysaetos*), mají tendenci bioakumulovat více Hg než jiné organismy v potravním řetězci. Methyl Hg se hromadí ve vodních organismech na koncentrace několika řádů vyšších než se vyskytují ve vodním sloupci. Poměr methylrtuti k celkové Hg nalezené v rybách je mnohem vyšší než poměry nalezené v sedimentech, vodním sloupci nebo srážkách (Adriano 2001; Kabata-Pendias & Pendias 2001; Driscoll et al. 2013). Hlavní rozdíl mezi methylrtutí a anorganickou Hg vzniká během trofického přenosu mezi fytoplanktonem a zooplanktonem. Nicméně hlavní obohacování absolutních hladin Hg dochází mezi vodou a fytoplanktonem, a to přibližně v poměru 10:5 (Hoffman et al 2002). Větší rozpustnost methylrtuti než anorganické Hg ze sedimentů trávicími tekutinami potvrzuje předchozí pozorování, že methylrtuť je obecně ze sedimentů více biodostupná než anorganická Hg. Existuje silná závislost desorpce methylrtuti z částic na obsahu organické hmoty v sedimentu, což následně ovlivňuje její biodostupnost.

Převážná část Hg, která se bioakumuluje v tkáních ryb, je methylovaná (U.S. EPA 1996). Existuje vztah mezi obsahem methylrtuti v rybách a pH jezera, přičemž vyšší obsah methylrtuti v tkáních ryb se obvykle nachází v kyselých jezerech. Kromě nízkého pH může na bioakumulaci Hg ve vodních organismech ovlivnit řada faktorů, jako je délka potravního řetězce, teplota a rozpuštěný organický uhlík (dissolved organic carbon – DOC). Fyzikální a chemické charakteristiky povodí ovlivňují množství Hg, které je přeneseno z půd do vodních těles. Tyto faktory jsou však špatně pochopeny a neexistuje jediný faktor (včetně pH), který by byl vždy korelován s bioakumulací Hg ve všech zkoumaných případech (U.S. EPA 1996). Účinek nižšího pH na akumulaci Hg u vodních bezobratlých je špatně pochopen. Hladiny rtuti v tkáních ryb jsou vyšší v jezerech s nízkým pH (Hoffman et al 2002). Jak tvrdost vody, tak pH ovlivňují rychlost vstřebávání a biologickou dostupnost Hg pro vodní organismy v jezeře. Rtuť se hromadí v organismech, pokud rychlost vstřebávání překročí rychlost eliminace. I když se všechny formy Hg mohou v nějaké míře hromadit, nejvíce se obvykle hromadí methylrtuť. Anorganická Hg může být také absorbována, ale obvykle se vstřebává pomaleji a s nižší účinností než methylrtuť. Eliminace methylrtuti probíhá velmi pomalu, což vede ke skutečnosti, že poločas eliminace rtuti v tkáni se pohybuje v řádu měsíců až let. Eliminace methylrtuti z ryb probíhá tak pomalu, že dlouhodobé snížení koncentrace Hg v rybách je často způsobeno hlavně růstem ryb. Na druhé straně jsou ostatní Hg sloučeniny relativně rychle eliminovány, což vede ke snížení hladiny hromadění (Adriano 2001). Produkce a akumulace methylrtuti ve sladkovodních systémech je účinný proces pro akumulaci rtuti prostřednictvím pozření dravci, včetně ptáků, savců a lidí. Kromě toho tvoří methylrtuť obvykle relativně větší procento celkového obsahu rtuti na vyšších trofických úrovních. Proto expozice a akumulace rtuti je zvláštním důrazem pro zvířata na nejvyšších trofických úrovních ve vodních potravních řetězcích a pro zvířata a lidi, kteří se těmito organismy živí (Adriano 2001; Hoffman et al. 2002; Driscoll et al. 2013). Většinou je potrava hlavním zdrojem expozice ryb rtuti. Methylrtuť je přijímána 10 až 100krát rychleji než anorganická rtuť a může být absorbován přímo skrz žábry (Adriano 2001). Methylrtuť je také preferenčně absorbována z potravy před anorganickou rtutí. Jak již bylo zmíněno dříve, methylrtuť se biomagnifikuje prostřednictvím vodního potravního

řetězce, což znamená, že predátoři živočišné říše vod jsou obecně větším rizikem expozice a toxicity Hg (Adriano 2001; Kabata-Pendias & Pendias 2001; Hoffman et al. 2002; Driscoll et al. 2013). Methylrtuť se stává stále více rozšířeným environmentálním znečištěním v mokřadech po celém světě. Sladkovodní ryby v Everglades na Floridě byly odhadnuty s průměrnou koncentrací Hg 0,41 mg/kg (Sepälveda et al. 1999). Živíci se ptáci, kteří se živí těmito kontaminovanými rybami, představují vrchol potravního řetězce v mokřadních systémech a jako takoví jsou potenciálně dobrými indikátory účinků chronické expozice. Ztráta populace brodivých ptáků jako například bílých volavek (*Ardea herodias occidentalis*) na jižní Floridě je částečně přisuzována účinku Hg na reprodukční schopnost této zvěře (Adriano 2001). Odhaduje se, že při hladině 0,1 mg/kg Hg v potravě by mláďata volavek v Everglades během 80denního období na hnízdění přijala 4,32 mg celkové Hg (Sepälveda et al., 1999). Studie krmení zajatých volavek naznačují, že tato úroveň expozice v přírodě by mohla být spojena se sníženou hmotností po vylétnutí, zvýšenou ospalostí, sníženým apetitem a možná i špatným zdravotním stavem a přežitím mladých jedinců.

V průběhu desetiletí před rokem 1970 byly identifikovány masové otravy ptáků a divoké zvěře z methylrtuti obsažené v mořeném osivu (U.S. EPA, 1996). Tyto zjištění vedla k významnému omezení používání methylrtuti k moření osiva. Nicméně, kontaminace methylrtutí ve vodním potravním řetězci z mnoha zdrojů nadále negativně ovlivňuje divokou zvěř, domácí savce a ptáky. V Minamatě, Japonsko, v letech 1950 až 1952 (před uznáním otravy lidí), byly u ptáků pozorovány závažné obtíže s létáním a jiným závažně abnormálním chováním. U ptáků zahrnují příznaky akutní otravy methylrtutí snížený příjem potravy vedoucí ke ztrátě hmotnosti, postupnou slabost v křídlech a nohách, obtíže s létáním, chůzí a stáním a neschopnost koordinovat svalové pohyby. Příznaky neurologického onemocnění, včetně křečí, záchvatů a velmi nepravidelných pohybů (šílené běhání, náhlé skoky, narážení na předměty), byly pozorovány u domácích zvířat, zejména koček, které konzumovaly kontaminované mořské plody. Celkové zbytky Hg v těle akutně otrávených ptáků obvykle přesahují 20 µg/g.

Toxicita methylrtutí u savců se projevuje hlavně jako poškození centrálního nervového systému (CNS), včetně senzoryckých a motorických defektů a chování (Adriano 2001). Zvířata se nejprve stanou anorektickými a letargickými. S postupující toxicitou se vyvinou ataxie svalů, deficity motorické kontroly a zrakové postižení, s křečemi před smrtí. Menší masožravci jsou citlivější na toxicitu methylrtutí než větší druhy, což se projevuje v kratší době výskytu toxických příznaků a času k smrti. Dávkování 4 až 5 µg/g methylrtuti bylo smrtelné pro norky a fretky do 26 až 58 dnů, zatímco vydry při stejné koncentraci přežili průměrně 117 dnů (Adriano 2001). V porovnání s vodními ekosystémy jsou bioakumulace a toxicita Hg v suchozemských ekosystémech nízké. Jakmile Hg vstoupí do půdy, silně se váže na složky půdy a přenos a přesun do rostlin nepředstavují důležitou expozici pro zvířata. Obecně přenos Hg z půdního média na kořeny a z kořenů na výhonky je velmi nízký, což vede ke koeficientům přenosu od 0,01 do 1,0 (Hoffman et al. 2002). Rozsah přenosu na listy závisí na mnoha faktorech, včetně druhu Hg, vlastnostech půdy (především pH a organická hmota) a druhu rostliny.

Je třeba si uvědomit, že Hg se v suchozemském potravním řetězci nezvyšuje, na rozdíl od vodního potravního řetězce. To platí i v nejhorším možném scénáři. Například rostliny sbírané v okolí rtuťového dolu v Almadenu ve Španělsku měly v jejich listech pouze jednou až třikrát vyšší hladiny Hg (ve srovnání se vzorky z nezasažených oblastí) navzdory více než

100krát zvýšené koncentraci Hg v příslušné půdě (Adriano 2001). To by tedy nepředstavovalo značné riziko pro zdraví býložravců.

Koncentrace Hg v tkáních pozemních býložravců je obvykle nízká (Hoffman et al. 2002). U jelenů, losů a karibu jsou koncentrace Hg v játrech obvykle  $<0,15 \mu\text{g/g}$ , zatímco koncentrace v svalovině jsou  $<0,10 \mu\text{g/g}$ . Podobně jsou koncentrace Hg ve svalovině pozemních masožravců (kojotů, lišek a vlků) obvykle  $<0,20 \mu\text{g/g}$ . Účinky Hg na ryby zahrnují úhyn, sníženou reprodukční úspěšnost, poruchy růstu, vývoje a chování. Reprodukční účinky jsou hlavní obavou při otravě ptáků Hg a mohou nastat při potravních koncentracích mnohem nižších než ty, které způsobují přímou toxicitu. Subletální účinky Hg u ptáků zahrnují poškození jater a ledvin a neurobehaviorální účinky. Účinky Hg na rostliny zahrnují úhyn a subletální účinky. Subletální účinky u vodních rostlin mohou zahrnovat stárnutí rostlin, inhibici růstu a snížený obsah chlorofylu. Subletální účinky na pozemních rostlinách zahrnují snížení růstu, poškození listů, poškození kořenů a inhibici růstu a funkce kořenů (U.S. EPA, 1996).

Přestože nebyly stanoveny jasné příčinné vazby mezi kontaminací Hg a poklesem populací různých druhů volně žijících živočichů, Hg může přispívat k poklesu populací ohroženého pumy floridské a potápky obecné. Někteří výzkumníci však dospěli k závěru, že hladiny Hg ve většině oblastí nejsou dostatečně vysoké na to, aby nepříznivě ovlivňovaly populace ptáků (U.S. EPA, 1996).

### 3.1.5 Rtuť v půdě a její sorpční vlastnosti

V půdě se rtuť vyskytuje přirozeně v koncentracích od několika mg/kg až po několik set mg/kg, normální hladina koncentrace se většinou pohybuje pod 100 mg/kg (Adriano 2001). V okolí ložisek zlata, molybdenu a základních kovů mohou půdy obsahovat od 50 do 250 mg/kg a v některých případech mohou dosahovat až 2000 mg/kg (Warren et al. 1983).

Když se do půdy nebo sedimentů dostane Hg sloučenina, je to zprvu adsorpční proces, který se stane dominujícím faktorem při následovném přerozdělení tohoto prvku v půdě. Neadsorbovaná rtuť se buď vypaří, vysráží, prosákne anebo bude vstřebána organismy. Adsorpce Hg závisí na mnoha faktorech, z nichž nejdůležitější je pH půdy, které ovlivňuje povrchové nábojové vlastnosti půdních částic stejně tak jako druh kovu v roztoku. Kromě pH pak může mít na adsorpci vliv také chemický tvar aplikované Hg, reaktivita anorganických a organických koloidů, typ kationtů a aniontů na výměnném komplexu, obsah organické hmoty nebo redoxní potenciál (Adriano 2001).

$\text{Cl}^-$  by mohl být také důležitým faktorem ovlivňujícím adsorpci vzhledem k jeho silné afinitě k Hg. Prudký nárůst uvolňování Hg ze sedimentů při přidání  $\text{Cl}^-$  ( $> 2 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) potvrzuje silné Hg--Cl komplexování. Při pH 6 a nižším zvyšování koncentrace  $\text{CaCl}_2$  na  $10^{-5}$  až  $10^{-4} \text{ M}$  potlačovalo adsorpci. Vyšší úrovně  $\text{CaCl}_2$  byly potřebné k potlačení adsorpce při neutrálním pH. Podobné inhibiční účinky  $\text{Cl}^-$  na adsorpci Hg(II) byly nalezeny pro hydratovaný gel oxidu železitého a precipitovaný oxid železitý (Lockwood & Chen 1974).

Přítomnost dalších ligandů může také ovlivnit sorpci Hg. Například  $\text{SO}_4^{2-}$  snížil retenci Hg(II) gibbsitem  $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ , což se dá přisoudit vytvoření nového páru  $\text{Hg}(\text{OH})_2\text{SO}_4^{2-}$ . Navzdory tomu se retence Hg v gibbsitu zvýšila díky přítomnosti  $\text{PO}_4^{2-}$  a tvorbě fosfátového můstku  $[\text{=AlOPO}_3\text{Hg}(\text{OH})_2^{2-}]$  (Cruz-Guzma et al. 2003).

Mezi další faktory ovlivňující chování Hg patří komplexace s DOC, jehož koncentrace se zvyšuje s rostoucím pH půdy. Mezi kovy mají obecně nejsilnější afinitu k huminové kyselině

právě Hg a Fe. To například zapříčinilo při pokusu ošetření půdy peroxidem vodíku ( $H_2O_2$ ) k oxidaci organické hmoty (organic matter – OM), že adsorpce Hg(II) byla významně snížena při nízkém pH (Yin et al. 1997). Z tohoto faktu lze předpokládat, že buď má OM obecně silnější afinitu k Hg(II) než anorganické složky půdy anebo při odstranění OM z půdy jsou odhaleny některé anorganické plochy na povrchu, v porovnání s OM mají anorganické složky půdy obecně menší povrchovou plochu, a proto se očekává, že se snížila celková povrchová plocha, což na konec vyústilo ke snížení adsorpce. Podobně se dá hovořit o methylrtuti, jejíž adsorpce půdami je ovlivněna stejnými faktory jako anorganické Hg(II), pH, OM, DOC a  $Cl^-$  (Yin et al. 1997).

Adsorpce Hg(II) byla prokázána na OM i na oxidy Fe a Mn na aluminosilikátových jílech. Adsorpci Hg půdami je možno popsat buď Langmuirovu nebo Freundlichovu adsorpční izotermou. Adsorpci Hg syntetickými  $Fe(OH)_3$  je možno popsat Freundlichovu izotermou (Lockwood & Chen 1974).

Adsorpce Hg půdami závisí nejen na vlastnostech půdy, ale také na chemické formě Hg. Nejvyšší adsorpční maxima pro všechny Hg sloučeniny byla nalezena u půd s nejvyšším obsahem OM a jílu. Adsorpční maxima se zvyšovala v pořadí: chlorid methylrtuťnatý < octan fenylrtuťnatý < chlorid rtuťnatý. Dále hraje roli i samotná mineralogie jílu, kdy měl například illit nejvyšší sorpční kapacitu a kaolinit nejnižší (Adriano 2001).

Co se týče rozložení Hg v půdním profilu, berou se v potaz dvě zásady. První uvádí, že pod povrchovou vrstvou v půdním profilu je Hg poměrně mobilní. Druhá, že Hg má tendenci se hromadit v povrchových horizontech. Obsah Hg v půdním horizontu je podle všeho úzce spjatý s obsahem OM a sloučenin hliníku v daném horizontu. Lze tedy připisovat vyšší úrovně Hg v horizontech A akumulaci rozkládajícího se rostlinného materiálu. Warren et al. (1983) následně publikovali práci, na jejíchž základech lze konstatovat, že vzorky půdy z horizontů s vysokým obsahem OM nebo hlinitanů obsahují obvykle vyšší množství Hg než průměr pro celý profil. I když se očekává, že úrovně Hg se budou především hromadit v povrchových horizontech, existují výjimky. Obsahy Hg v horizontech A a C z půd v Manitobě nevykazovaly systematický rozdíl. Nicméně u 10 ze 16 zkoumaných půd byly v A horizontu pozorovány značně nižší hladiny Hg než v odpovídajícím C horizontu. Na rozdíl od toho obsahy Hg v některých půdách v Saskatchewanu nevykazovaly mezi horizonty A a C významné rozdíly v úrovních (Adriano 2001).

### 3.1.6 Rtuť v České republice

Na území České republiky se cinabarit nachází na mnoha místech, například v oblasti dolu Řepová u Mohelnic na Šumpersku, v lomu Boučnick u Komňi u Uherského Hradiště, v oblasti dolu Alexander u Vrančic na Příbramsku, v lomu Těškov na Rokycansku, dále v okolí minerálních žil Pošepný (vanad) u Vrančic na Příbramsku nebo Krušná Hora (železná ruda) u Hudlic na Berounsku, také se s ním můžeme setkat v severočeské uranové oblasti na Liberecku nebo dokonce u Těšic na Olomoucku po pádu meteoritu Tieschitz roku 1878. Z významných ložisek cinabaritu, která přímo sloužila k jeho těžbě se řadí Jedová Hora u Hořovic, Jesenný u Semil, Bezdrůžice u Mariánských lázní, Svatá u Berouna a nejvýznamnější oblastí Horní Luby u Chebu (Velebil 2009).

V Horních Lubech započala těžba cinabaritu podle hrubých odhadů již ve 13. potažmo 14. století. Vyskytovaly se zde zpočátku dva aktivní doly, a to Schampach (Luby) a Svatý Petr, které byly později přejmenovány na Zvěstování Panny Marie a Tři králů. V roce 1563 se v Horních Lubech eviduje registrace celkem šesti dolů, tedy šesti těžařstev, a to Zvěstování Panny Marie, Tři králů, U Boží pomoci, U léna hraběte, Gendorf a Perhaut. Největší rozmach zdejší produkce se datuje do 16. století konkrétně mezi roky 1520 až 1570. V roce 1520 se zde na obou dolech zformovala těžařstva. V této době měla většinový podíl rodina Wickelů, která prodávala lubskou rtuť výhradně norimberskému obchodníkovi Hansovi Teglerovi. Tegler lubskou rtuť přeprodával společnosti Pflügel-Neumann vlastněnou jeho švagrem. Společnost Pflügel-Neumann si v letech 1519 až 1525 udržovala monopol na rtuť z Idrije (dnešní Slovinsko). Kvůli neopodstatněnému strachu z konkurence ze strany Idrije směrem k Lubům byla mezi Wickelem a Teglerem uzavřena cenová a územní dohoda. Což znamenalo omezení vývozu lubské rtuti na světové obchodní trhy v Benátkách a pevně stanovenou cenovou hladinu. Po smrti Hanse Pflügela došlo ke zhroutilí kartelových dohod. Monopol na idrijskou rtuť měla nyní pod palcem augsburská společnost Höchstetterů. Dohody byly obnoveny, nicméně záhy došlo k jejich porušení, kdy Höchstetteri prodávali za nižší než dohodnuté ceny a sám Tegler nakonec obchodoval s lubskou rtutí i na trhu v Benátkách. Po svárech skončil Tegler v dluhách bez možnosti znovu prodloužit smlouvu s Wecklem. Proto se o zásadní postavení snažila přímo společnost Höchstetterů, která se mezitím snažila ovládnout i obchod se rtutí ze španělského Almadénu, což se jim však nepodařilo. Nedlouho poté se společnost Höchstetterů zhroutilila a obchodování s lubskou rtutí převzal sám Weckel. V 60. letech 16. století zdejší doly prosperovaly a roční produkce se zde na všech 6 dolů celkově odhaduje přibližně na 2 500 kg rtuti. V 70. letech 16. století přišel úpadek, ať už kvůli rozhádní několika skupin těžařů, či ochabující produkci kvůli překážkám ze stran správců okolních panství. Nakonec byly zdejší doly opuštěny za vlády císaře Rudolfa II. Opětovné pokusy k obnově dolování v 18. a počátkem 19. století nebyly nikterak úspěšné. V 60. letech minulého století se zde prováděl výzkum, a i když se do jisté míry zmapoval charakter ložiska, jeho velikost do dnešní doby zůstává neznámá (Velebil 2009).

Celkový odhad produkce rtuti za celou dobu existence se pohybuje kolem 58 000 kg. V nejproduktivnějším období 1520 až 1540 se staly Horní Luby evropskou konkurencí pro světové rtuťové doly v Idriji a v Almadénu, se zhruba třetinovou produkcí, i když je nutno zmínit, že v dolech v Idriji a Almadénu se dosáhlo maximálního rozvinutí převážně až v 18. a 19. století.

Dalším poměrně hojně zastoupeným zdrojem rtuti na území České republiky se stala těžba zlata, a to konkrétně amalgamace zlaté rudy pomocí rtuti. Při této metodě, kdy se zlatá zrna z rudy vážou na exponovanou rtuť a následně se při vysoké teplotě rtuť vypaří a jako zůstatek nám zůstane ryzí zlato, dochází k unikům rtuťnatých par do ovzduší a následuje kontaminace půdy v okolí.

Na území České republiky je nejvýznamnější oblastí pro dolování zlata středočeská zlatonosná zóna. Zde nejvýznamnější oblastí je jílovský revír a hned za ním novoknínsko, kde jsou situovány tři revíry, a to novoknínský, kozohorský a libčický revír, který je v této oblasti nejvýznamnější (Litochleb et al. 2011).

V historii se oblast dolu Libčice nazývala revír Staré a Mladé Kamlové. Nepříliš přímé záznamy naznačují počátky těžby zhruba ve 14. století, kdy docházelo k ražbě zlatých dukátů právě ze zdejšího zlata. Další poznatky pocházejí až z období 17. až 19. století, kdy nastala doba úpadku dolování v celé oblasti s ojedinělými pokusy o jeho vzkříšení. Změny nastaly až koncem 19. století, kdy byly podniknuty kroky k jeho oživení díky hraběti Sylva Tarouccy, který v roce 1911 převzal práce na těžní jámě I (Mladá Kamlová). V období 1913 až 1923 se podařilo získat zhruba 25 kg zlata z více než 8 600 tun rudy. Dalším významným obdobím těžby se stala II. Světová válka, za které se vytěžilo na 51 kg zlata. Po konci války v letech 1945 až 1957 se zde uskutečnil báňský průzkum. Nejzastoupenější rudní minerály jsou zde vedle zlata i molybdenit, pyrit, chalkopyrit a pyrhotin. Zdejší zlato má vysokou ryzost, zhruba 957 až 977. Historicky je zde kovatost žíly v oblasti uváděna v rozmezí 10 až 270 g/t. Při nynějších zásobách 75 800 tun rudy je průměrná kovatost zhruba 3,2 g/t, což odpovídá 243 kg zlata (Váňa & Litochleb 2001).

### 3.2 Kationtová výměnná kapacita (KVK)

Kationtová výměnná kapacita neboli zkráceně KVK případně CEC (z anglického Cation Exchange Capacity) je indikátorem schopnosti půdy vázat kationty na svém povrchu (Brady et al. 2008). Půdní částice mají záporné náboje, které přitahují kladně nabitě atomy nebo molekuly, známé jako kationty. Tyto kationty jsou vázány na povrchu půdních částic, ale mohou být vyměňovány s jinými kationty v okolní půdní vodě. Tato vlastnost umožňuje půdě měnit její chemické složení (Birkeland 1999). KVK má vliv na mnoho aspektů půdní chemie a je používána jako ukazatel úrodnosti půdy, protože určuje, kolik živin (např.  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ca^{2+}$ ) může být zadrženo v půdě a dostupné pro rostliny. KVK také určuje schopnost půdy zadržovat kationty znečišťujících látek, jako je například  $Pb^{2+}$ .

Definuje se jako množství kladného náboje, které je možné vyměnit na hmotnost půdy. Nejčastěji se setkáme s výpočty v jednotkách  $cmol_c/kg$  ( $mmol/kg$ ), ovšem můžeme nalézt i starší používané jednotky jako například  $meq/100 g$ . Vzhledem k faktu, že se kationtová výměnná kapacita vyjadřuje v molech elektrického náboje, můžeme si pro příklad uvést, že půda s  $10 cmol_c/kg$  by měla být schopná udržet až 10  $cmol$  kationtů  $Na^+$  na jeden kilogram půdy, předpokládáme-li jednu jednotku náboje na kationt. A zároveň by v takovém případě udržela pouze 5  $cmol$  kationtů  $Ca^{2+}$ , kde by se jednalo o dvě jednotky náboje na kationt (Brady et al. 2008).

Kationtová výměnná kapacita vzniká z různých záporných nábojů, které jsou přítomny na povrchu půdních částic, zejména jílových minerálů a organické hmoty v půdě. Jílové minerály, zejména fylosilikátové jíly, jsou složeny z vrstev oxidů hliníku a křemíku. Nahrazení atomů hliníku nebo křemíku jinými prvky s nižším nábojem, jako je například  $Mg^{2+}$ , může jílové struktuře dát čistě záporný náboj, který se nazývá permanentní náboj. Organická hmota také přispívá k vysoké kationtové výměnné kapacitě, protože obsahuje mnoho funkčních skupin s nábojem. KVK je obvykle vyšší u povrchu půdy, kde je obsah organické hmoty nejvyšší, a s hloubkou klesá. KVK organické hmoty silně závisí na pH (Brady et al. 2008).

Kationty se na povrchu půdy vážou elektrostatickou interakcí mezi kladným nábojem kationtu a záporným nábojem povrchu. Tyto kationty jsou však obklopeny molekulami vody a nevytvářejí s povrchem půdy přímé chemické vazby (Schaetzl et al. 2015). Kationty utvářejí

difúzní vrstvu nad povrchem a vazba mezi nimi a povrchem půdy je relativně slabá, takže kationt může být snadno vytlačen jinými kationty z roztoku v okolí. Kationtová výměnná kapacita se obvykle určuje pomocí vytlačování všech vázaných kationtů koncentrovaným roztokem jiného kationtu a následným měřením buď vytěsněných kationtů, nebo množství přidaného kationtu, který je zadržen. Baryum ( $Ba^{2+}$ ) a amonium ( $NH_4^+$ ) jsou často používané jako výměnné kationty, ale existuje mnoho dalších metod, které se mohou použít (Pansu et al. 2006; Schaetzl et al. 2015).

Měření kationtové výměnné kapacity půdy se provádí s pufrovací roztokem, jehož pH ovlivňuje výsledky měření. Měření KVK při odlišném pH, než má půda přirozeně, se označuje jako "potenciální KVK", zatímco měření při přirozeném pH se označuje jako "efektivní KVK". Tento postup odráží skutečnou hodnotu KVK, ale může ztěžovat porovnání mezi půdami (Pansu et al. 2006; Brady et al. 2008). Jednotlivé půdní složky určující kationtovou výměnnou kapacitu způsobují značné odlišnosti ve finálních hodnotách. Vzhledem k tomu, že je KVK závislá na výchozích materiálech půdy a podmínkách jejího formování, je možné díky společným faktorům pro určování konstatovat, že na KVK má zásadní vliv pH půdy.

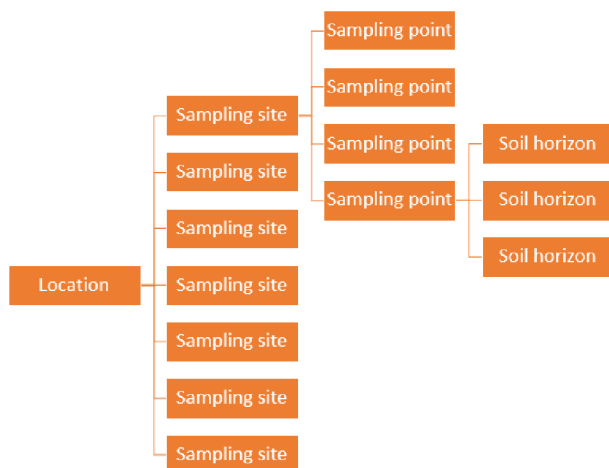


## 4 Materiál a metody

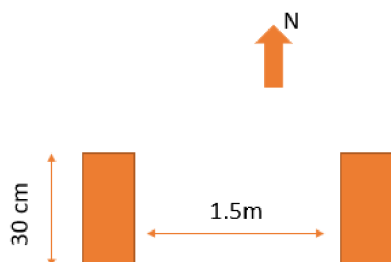
### 4.1 Sběr vzorků

#### 4.1.1 Horní Luby

V lokalitě Horní Luby byl na 7 odběrových místech proveden odběr 48 vzorků, které byly následně rozděleny na dvě podskupiny. Dílčí vzorek pro analýzu fyzikálních a chemických vlastností půdy a dílčí vzorek pro mikrobiologický výzkum a stanovení koncentrace rtuti. Vzorkovací plocha měla rozměry 30 cm x 1,5 m. Na těchto plochách byly stanoveny 4 vzorkovací body, z nichž byly odebrány jednotlivé vzorky (Obrázek č. 4 a č. 5). Každý půdní horizont byl vzorkován zvlášť s hloubkou odběru stanovenou na 20 cm. Vzorky byly opatřeny konkrétním označením. První značka na vzorku konkretizuje lokalitu (H jako Horní Luby), dále číslo odběrového místa (1-6), název horizontu (H, F, A, B případně C), označení otvoru (a-vzorkovací profil na západě nebo b-vzorkovací profil na východě) a nakonec strana profilu, ze které byl vzorek odebrán (n-sever nebo s-jih).



Obrázek č. 4 Schéma odběru vzorků pro konkrétní odběrové lokace



Obrázek č. 5 Schéma odběru pro dané odběrové body

První místo odběru se nacházelo vedle starého vchodu do dolu. Byly zde diagnostikovány půdní horizonty H, A. Vzhledem k nepředvídatelné pojízdce těžkým strojem na dané lokalitě, při které byl ztracen horizont H, se nakonec odebrali 4 vzorky pouze z horizontu A. Souřadnice prvního místa odběru vzorků jsou N 50° 15' 54,069" E 12° 23' 35,657".

Druhé místo odběru se nacházelo pod svahem z násypu tvořeného skládkou materiálu odebraného z dolu, asi 40 m od místa odběru č. 1. Ačkoliv zde byly diagnostikovány 4 půdní horizonty H, F, A, B, pouze 3 z nich byly odebrány. H (0-4 cm), F (4-10 cm), A (10-20 cm), horizont B se nacházel pod úrovní hloubky odběru. Souřadnice druhého místa odběru jsou N 50o 15' 51,767", E 12o 23' 37,197".

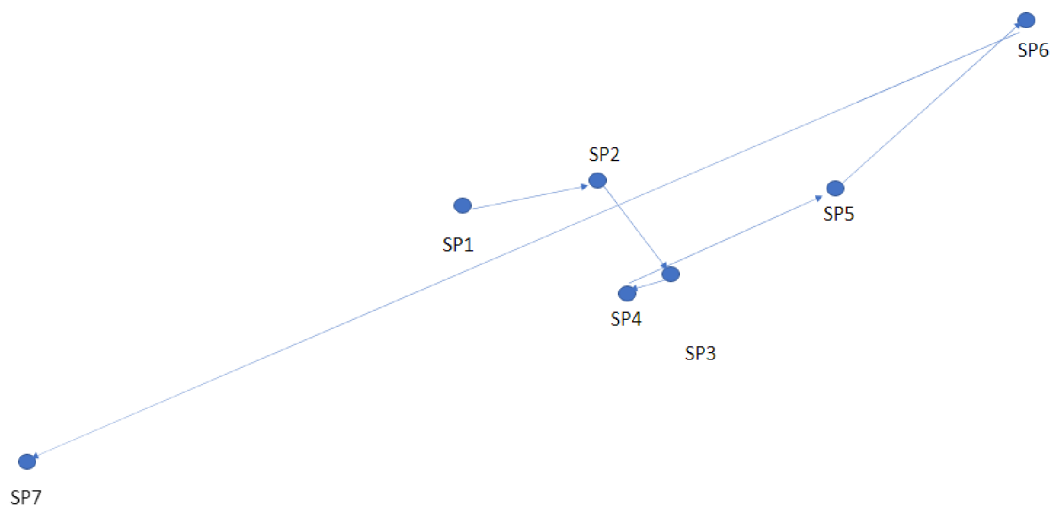
Třetí odběrové místo se nacházelo v části momentálně vyschlého jezera, zhruba 30 m od odběrového místa č. 2. Z předešlých výzkumů bylo zjištěno, že právě zde se rtuť nejvíce koncentruje. Byly zde vyznačeny 2 horizonty A (0-12 cm) a B (12-20 cm), v případě horizontu B se jednalo o oxido-redukční glej. Souřadnice třetího místa odběru jsou N 50o 15' 48,84264" E 12o 23' 35,43".

Čtvrté odběrové místo se nacházelo na břehu jezera, přibližně 10 m od odběrového místa č. 3. Stanoveny zde byly dva horizonty, O (<1 cm) a A (0-20 cm). Horizont O se sporadicky vyskytoval pouze v tenké vrstvě a velmi těžce se vzorkoval odděleně od horizontu A, což byl i důvod, proč se nakonec odebraly vzorky pouze z horizontu A. Souřadnice čtvrtého místa odběru vzorků jsou N 50o 15' 48.8502" E 12o 23' 35.30256".

Páté místo odběru se nacházelo na svahu násypu poblíž druhého odběrového místa, zhruba 20 m od odběrového místa č. 4. Podobně jako u předešlého místa se zde vyznačily horizonty O (<1 cm) a A (0-20 cm). Bohužel i zde se horizont O nacházel jen ve velmi řídké vrstvě, a proto nebyl taktéž odebrán ani na tomto odběrovém místě. Souřadnice pátého odběrového místa jsou N 50o 15' 48.24396" E 12o 23' 38.103".

Šesté odběrové místo se nacházelo výše na svahu, asi 40 m od pátého odběrového místa. Kromě vyznačených horizontů F (0-1 cm) a A (1-20 cm) se odebraly vzorky ještě z horizontu C, identifikovaného pod hloubkou odběru, který se vyznačoval oxido-redukčním glejem. Z tohoto důvodu byl odebrán pro porovnání při následné analýze. Souřadnice šestého odběrového místa jsou N 50o 15' 45,738" E 12o 23' 41,33292".

Šedmé poslední místo odběru se nacházelo několik set metrů severozápadně od odběrového místa č. 1. Vyznačen zde byl pouze horizont A (0-20 cm). Na rozdíl od zbytku odběrových míst se toto stanoviště nacházelo na louce. Protože nešlo o lesní ekosystém, byly tyto vzorky z mého výzkumu vyloučeny. Souřadnice sedmého odběrového místa jsou N 50o 15' 35.83836" E 12o 23' 58.51968" (Obrázek č. 6).

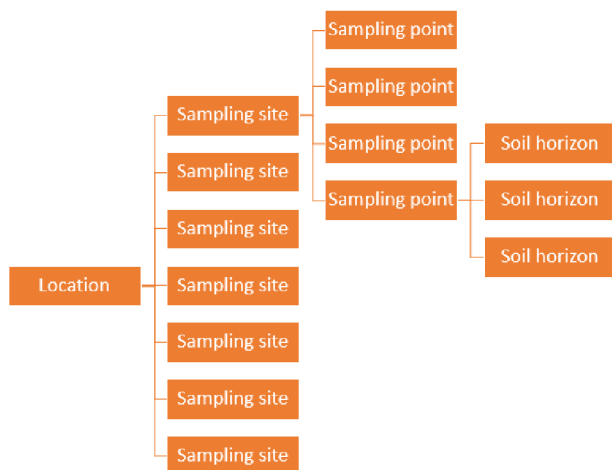


Obrázek č. 6 Schéma odběrových míst v lokalitě Horní Luby

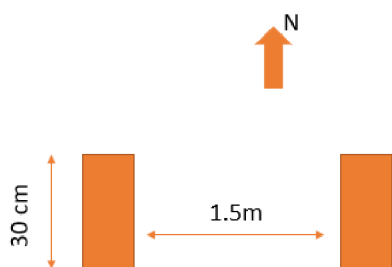
#### 4.1.2 Libčice

V lokalitě Libčice byl na 7 odběrových místech proveden odběr 76 vzorků. I tyto vzorky byly rozděleny do dvou podskupin k následné analýze. Vzorkovací plocha měla rozměry 30 cm x 1,5 m. Na těchto plochách byly stanoveny 4 vzorkovací body, z nichž byly odebrány jednotlivé vzorky. Každý půdní horizont byl vzorkován zvlášť s hloubkou odběru stanovenou na 20 cm.

Kvůli velkému výskytu kamení na daných odběrových místech, byla terénu přizpůsobena metoda odběru. Snížil se počet otevřených profilů z 5 na 2 a vzorky se následně odebíraly z každé strany profilu zvlášť. Vzorky se odebíraly na severní a jižní straně profilu, 30 cm vzdáleny od sebe. Následná vzdálenost mezi jednotlivými profilem se měnila v návaznosti na terénu, jeho střední hodnota byla zvolena na 1,5 m (Obrázek č. 7 a č. 8.). Vzorky byly opatřeny konkrétním označením. První značka na vzorku konkretizuje lokalitu (L jako Libčice), dále číslo odběrového místa (1-7), název horizontu (O, A, B), označení otvoru (a-vzorkovací profil na západě nebo b-vzorkovací profil na východě) a nakonec strana profilu, ze které byl vzorek odebrán (n-sever nebo s-jih).



Obrázek č. 7 Schéma odběru vzorků pro konkrétní odběrové lokace



Obrázek č. 8 Schéma odběru pro dané odběrové body

Na prvním odběrovém místě se otevřely profily pouze do 10 cm kvůli kamenitému terénu. Identifikovány byly horizonty O (0-2 cm), A (2-10 cm), s celkem 8 odebranými vzorky. Souřadnice prvního odběrového místa jsou N 49045'6.59952" E 14018'8.66723".

Na druhém odběrovém místě se podařilo hloubku odběru dostat na požadovaných 20 cm. Identifikovány byly horizonty O (0-2 cm), A (2-13 cm) a B (13-20 cm) s celkovými 12 odebranými vzorky. Souřadnice druhého odběrového místa jsou N 49045'6.2766" E 14018'9.0954".

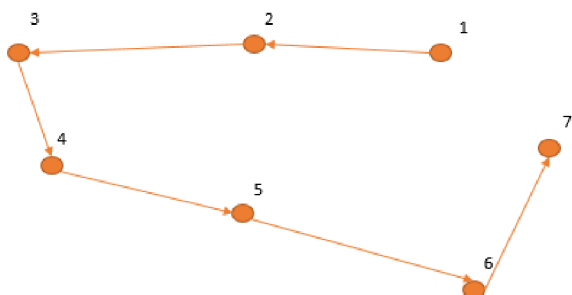
Na třetím odběrovém místě byla znovu limitována hloubka odběru z důvodu vysokého výskytu kamení v profilu. Horizonty zde identifikovány byly O (0-1 cm), A (1-10 cm). Souřadnice třetího odběrového místa nejsou bohužel k dispozici.

Na čtvrtém odběrovém místě se identifikovaly 3 horizonty O (0-0,5 cm), což pro lesní půdu není příliš obvyklé, A (0,5-13 cm) a B (13-20 cm). Souřadnice čtvrtého odběrového místa jsou N 49045'5.22432" E 14018'11.80548".

Na pátém odběrovém místě byly identifikovány dva horizonty A, B bez specifického rozložení. Souřadnice pátého odběrového místa jsou N 49045'6.66762" E 14018'11.80548".

Na šestém odběrovém místě se vyskytovaly tři horizonty O (0-3 cm), dále pak dva neidentifikované, které prošly určitými geologickými změnami. A (3-13 cm), tmavě šedý, tvrdý, hodně jílovitý, B (13-20 cm), světle šedý, velmi tvrdý, hodně jílovitý. Tyto vzorky mají prohozená označení pro východ (a) a západ (b). Souřadnice šestého odběrového místa jsou N 49045'6.66765" E 14018'11.06244".

Na sedmém odběrovém místě se identifikovaly taktéž 3 horizonty O (0-2 cm), A (2-7 cm) a B (7-20 cm). Souřadnice sedmého odběrového místa jsou N 49045'7.65936" E 14018'10.9926" (Obrázek č. 9).



Obrázek č. 9 Schéma uspořádání odběrů v lokalitě Libčice

## 4.2 Laboratorní analýza

### 4.2.1 Stanovení celkového obsahu rtuti

Stanovení obsahu rtuti v půdách bylo provedeno pomocí jednoúčelového analyzátoru pro stanovení rtuti AMA-254. Do platinové lodičky bylo naváženo 15 mg vzorku půdy, lodička byla poté vložena do spalovací pece, kde byl vzorek spálen v proudu kyslíku. Rozkladné produkty byly vedeny přes katalyzátor, kde byly zachyceny spaliny a amalgamátor, kde byla rtuť selektivně zachycena. Krátkodobým ohřevem byla rtuť uvolněna do měřicí květy, kde byla měřena absorbance záření atomy rtuti a výsledek byl vyhodnocen pomocí externí kalibrace.

### 4.2.2 Stanovení potenciálně mobilizovatelné rtuti

Pro stanovení potencionálně mobilizovatelné rtuti byla zvolena metoda, kterou publikovali Han et al. (2003) s menšími úpravami. Nejprve se navážil jeden gram půdy do polypropylenových (PP) 15 ml zkumavek určených pro centrifugaci. Vzorky půdy byly extrahovány třemi po sobě následujícími kroky s roztokem obsahujícím 10 % ethanolu (p.a., Penta Ltd., Česká republika) v 2 % kyselině chlorovodíkové (HCl) (Analpure®, Analytika Ltd., Česká republika). První extrakce 7 ml extrakčního roztoku byla zahájena silným ručním protřepáním (10 s) a vortexováním (10 s), čímž vznikla suspenze zeminy. Poté byly vzorky ponořeny do vodní lázně ( $55 \pm 3$  °C) a ultrazvukem sonikovány po dobu 7 minut. Následně byly vzorky centrifugovány ( $2700 \times g$ ) po dobu 5 minut a také prošly filtračním papírem (zachyceny částice nad  $>3$   $\mu\text{m}$ ). Extrakce byla opakována ještě dvakrát s 4 ml extrakčním roztokem na každý jednotlivý krok extrakce. Filtráty byly pak 10x naředěny destilovanou vodou ( $\geq 18,2$  M $\Omega$  cm<sup>-1</sup>; MilliQ system, Millipore SAS, Francie). Nakonec bylo do 9 ml extraktu půdy přidáno 4 ml L-cysteinu ( $\geq 98$  %, Carl Roth Ltd., Německo) a tím vytvořena finální koncentrace 0,005 % (m/v). Koncentrace potencionálně mobilizovatelné rtuti byla následně měřena hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICPMS; Agilent 7700x, Agilent Technologies Inc., USA) v režimu NoGas.

### 4.2.3 Stanovení methylrtuti

V návaznosti na stanovení potencionálně mobilizovatelné rtuti byl postup, který publikovali Han et al. (2003) pro stanovení methylrtuti pouze doplněn o další kroky. Ředěný extrakt půdy byl navíc filtrován (0,45  $\mu\text{m}$ , Nylon) a ředěn s mobilní fází (viz níže) v poměru 1:1 a podroben analýze na methylrtuť za použití vysoce výkonné kapalinové chromatografie (HPLC; Agilent 1260, Agilent Technologies Inc., USA) s ICPMS jako detektorem rtuti. HPLC systém byl vybaven kolonou Eclipse Plus C18 (100  $\times$  4,6 mm, 3,5  $\mu\text{m}$ ; Agilent Technologies Inc., USA), která byla isokraticky eluována při průtoku 1,2 ml/min.

Složení mobilní fáze: 0,1 % 2-merkptoethanolu, 0,04 mol/l octanu amonného ( $\geq 97$  %, Carl Roth, Německo) v 5% methanolu (ROTISOLV®, Carl Roth, Německo), pH = 5,25 (upraveno kyselinou octovou). Objem vstříku vzorku byl 20  $\mu\text{l}$  a kolona byla ohřívána na 30 °C.

#### 4.2.4 Stanovení hodnot kationtové výměnné kapacity (CEC)

Pro stanovení kationtové výměnné kapacity byla zvolena metoda kompulsivní výměny pomocí Baryum-chloridu ( $\text{BaCl}_2$ ) (Gillman & Sumpter 1986). Tato metoda se vyznačuje přesným přímým měřením CEC a je dobře opakovatelná. Nevýhodou zde může být nepraktičnost, kdy se generuje velké množství nebezpečného odpadu ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) a taktéž je velice časově náročná. Nicméně díky univerzitním laboratořím a jejich výbavě nenastal při analýze žádný problém. Pro tuto metodu je potřeba následujících komponentů: centrifuga s 30 ml centrifugovačnými nádobkami, třepačka, váha schopná vážit s přesností na 1 mg a pH metr. Následně jsou zapotřebí činidla: extrakční roztok 0,1 M  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Rozpusťme 24,428 g chloridu barnatého ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) v odměrné baňce o objemu 1 l obsahující zhruba 800 ml destilované vody a promícháme; 2 nM  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  rovnovážný roztok: Rozředíme 20 ml 0,1 M roztoku  $\text{BaCl}_2$  do 1 l destilované vody a promícháme; 0,1 M  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : Rozpusťme 24,648 g síranu hořečnatého ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) v odměrné baňce o objemu 1 l, která obsahuje přibližně 800 ml destilované vody a promícháme; 1,5 mM a 5mM  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : Rozředíme 15 a 50 ml 0,1 M roztoku  $\text{MgSO}_4$ .

Postup stanovení je následující: 1) Zvážíme každou 30 ml centrifugační nádobku s přesností na 1 mg. 2) Přidáme 2 g půdy, 20 ml 0,1 M roztoku  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , uzavřeme a protřepáváme po dobu 2 hodin na horizontální třepačce. 3) Centrifugujeme při rychlosti cca 10 000 otáček za minutu a opatrně sléváme. 4) Přidáme 20 ml 2 nM roztoku  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , uzavřeme a protřepáme po dobu jedné hodiny na třepačce. 5) Znovu opakujeme proces s centrifugou a odléváme supernatant. 6) Následně dvakrát opakujeme postupy v bodech 4 a 5. 7) Po třetím slévání 2 nM  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  přidáme 10 ml 5 nM  $\text{MgSO}_4$  a protřepáváme 2 hodiny na třepačce. 8) Stanovíme vodivost roztoku 1,5 nM  $\text{MgSO}_4$  a hodnotu pH. 9) Přidáme mícháním destilovanou vodu, dokud se vodivost roztoku nedostane na úroveň 1,5 nM  $\text{MgSO}_4$  a střídavě upravujeme pH a vodivost roztoku, dokud nedosáhneme cílových hodnot. 10) Otřeme vnějšek zkumavky suchým hadříkem a zvážíme.

Výpočty pro CEC:

a. Celkové množství roztoku (mL) [předpokládá se, že 1 mL váží 1 g] = váha finální zkumavky (g) - váha prázdné zkumavky (g) - 2 g [hmotnost použité půdy]

b. Mg v roztoku, který není na CEC (meq) = celkové množství roztoku (mL) x 0,003 (meq/mL) [1,5 mM  $\text{MgSO}_4$  obsahuje 0,003 meq/mL]

c. Celkový přidaný Mg (meq) = 0,1 meq [meq v 10 mL 5 mM  $\text{MgSO}_4$ ] + meq přidaných v 0,1 M  $\text{MgSO}_4$  [mL 0,1 M  $\text{MgSO}_4$  x 0,2 meq/mL (0,1 M  $\text{MgSO}_4$  obsahuje 0,2 meq/mL)]

d. CEC (meq/100 g) = (c-b) x 50 [Celkový přidaný Mg – Mg v konečném roztoku; 50 slouží ke konverzi z 2 g půdy na 100 g]

## 4.3 Statistická metodologie

### 4.3.1 Korelace a korelační koeficienty

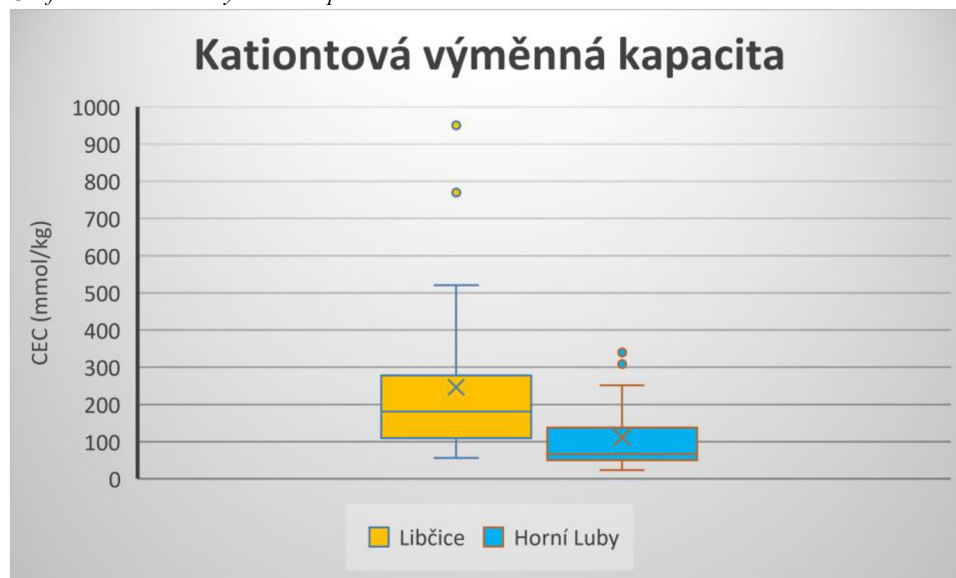
Korelaci můžeme chápat jako určitou shodu dvou souborů dat, kterou vyjadřujeme míru souvislosti mezi námi zkoumanými jevy v podobě zadaných proměnných. Princip spočívá ve vztahu, kdy jedna z veličin roste a druhá na ní závisle taktéž roste či klesá. Konečná hodnota korelace je číselně vyjádřena korelačním koeficientem. Mezi nejběžněji používané korelační koeficienty se řadí Pearsonův ( $r$ ,  $r_p$ ) nebo Spearmanův ( $\rho$ ,  $r_s$ ). Významnost tohoto výsledného koeficientu korelace pak uvádí hodnota  $p$ , která dosahuje hodnoty v intervalu od -1 do +1. Přičemž v rozsahu od -1 do 0 hovoříme o negativní korelaci. V takovém případě nárůst hodnot jedné proměnné znamená úměrný pokles hodnot druhé proměnné. A naopak v rozsahu hodnot od 0 do +1 hovoříme o pozitivní korelaci. V tomto případě se jedná o proporcionální růst hodnot v obou souborech dat. 0 pak vyjadřuje nezávislost proměnných na sobě, tj. absence lineární korelace (Udovičič et al. 2007).

Pro výběr toho správného korelačního koeficientu je potřeba uvažovat nad typem dat užívaných v korelaci. Pearsonův korelační koeficient obvykle použijeme pro normálně rozdělená data, používáme zde skutečné hodnoty. Spearmanův korelační koeficient neboli korelace pořadí se vypočítává na základě hodnotí hodnot každé z proměnných. Díky této charakteristice se hodí i při korelaci s použitím ordinálních, nenormálně distribuovaných dat, je robustní i v případě odlehlých hodnot a stejně tak je možné jej použít i pro malé množství vzorků (Zou et al. 2003; Schober et al. 2018) Z těchto důvodů byla Spearmanova korelace použita v této práci.

## 5 Výsledky

### 5.1 Celkové hodnoty CEC, Hg, potenciálně mobilizovatelné Hg a MeHg

Graf č. 1 Kationtová výměnná kapacita



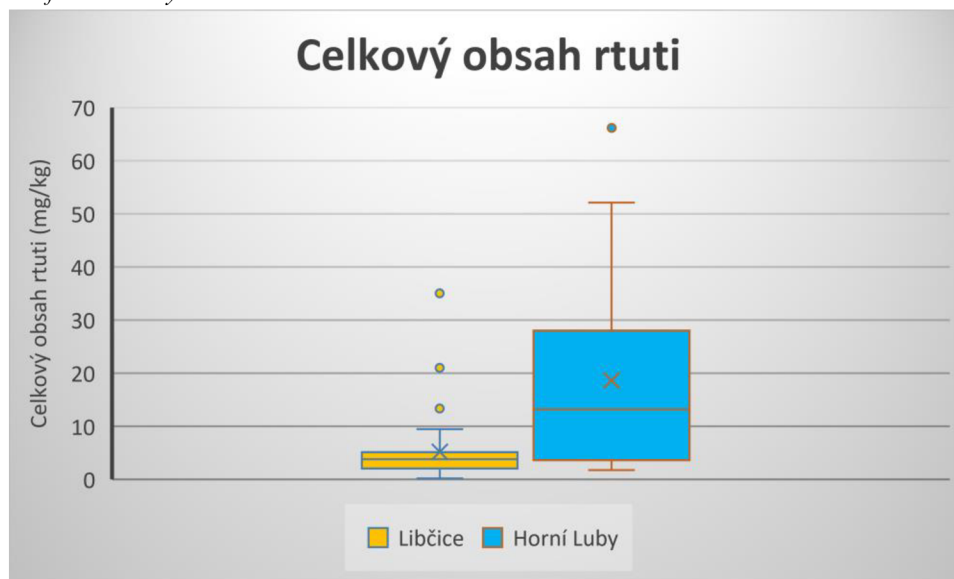
V lokalitě Libčice byla zjištěna vyšší kationtová výměnná kapacita než v lokalitě Horní Luby. Medián hodnot pro Libčice činil 181,1 mmol/kg, zatímco pro Horní Luby pouze 66,8 mmol/kg.

Nejvyšší hodnoty kationtové výměnné kapacity byly pro lokalitu Horní Luby naměřeny na horizontu F na druhém odběrovém místě, kde medián tohoto profilu činil 333,4 mmol/kg. Druhým nejvyšším výsledkem byl medián hodnot u horizontu F na šestém odběrovém místě, který činil 280 mmol/kg. Naopak nejnižší hodnoty byly naměřeny na horizontu C na šestém odběrovém místě, kde medián činil jen 25,6 mmol/kg. Většina hodnot horizontů zde jmenovitě H1/A, H2/A, H3/B, H4/A, H5/A a H6/A se pohybovala mediánově v rozsahu od 49 do 74 mmol/kg.

Naopak v lokalitě Libčice nejvyšších hodnot dosahoval horizont O na sedmém odběrovém místě s hodnotou mediánu 860,1 mmol/kg. Druhou nejvyšší mediánovou hodnotou představuje horizont O na třetím odběrovém místě s 444,3 mmol/kg. Oproti tomu nejnižší mediánovou hodnotou byla 65,9 mmol/kg u horizontu B na druhém odběrovém místě. Dále pak druhou nejnižší mediánovou hodnotu 73,5 mmol/kg představoval horizont B na pátém odběrovém místě. Na celkové mediánové hladině v rozsahu od 152,2 do 216,6 mmol/kg se nacházely jmenovitě tyto horizonty: L1/A, L2/O, L3/A, L4/A, L5/A, L7/O.



Graf č. 2 Celkový obsah rtuti



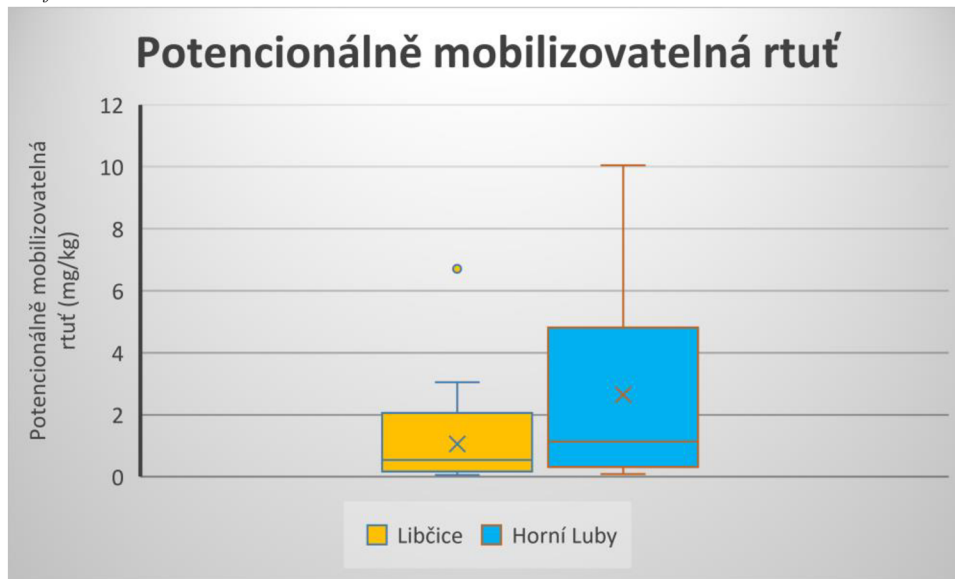
V lokalitě Horní Luby byla z hlediska celkového obsahu rtuti zaznamenána až čtyřnásobná koncentrace ve srovnání s lokalitou Libčice. Konkrétní mediánové hodnoty u těchto lokalit byly 13,21 mg/kg v Horních Lubech a 3,78 mg/kg v Libčicích.

Nejvyšší zaznamenanou hodnotu v podobě mediánu, zaznamenal profil H4/A s 59,11 mg/kg. Dále pak v rozsahu od 20 do 30 mg/kg byly naměřeny hodnoty u horizontů H1/A, H2/A, H3/A, H5/A. Vyvozujeme tedy nejvyšší koncentrace vyskytující se v horizontech A, přičemž jediná výjimka je zde horizont H6/A, který se vyskytoval v nejvyšší nadmořské výšce. Oproti tomu nejnižší zaznamenané hodnoty byly naměřeny na horizontu H6/C s 2 mg/kg. Musíme brát v úvahu, že se daný horizont nacházel pod úrovní stanovenou pro výkop (20 cm). Dále se nízké hodnoty koncentrace rtuti naměřily u horizontů H6/A, H3/B a H2/F s hodnotami přibližně kolem 4,5 mg/kg.

V Libčicích byly zjištěny nejvyšší hodnoty koncentrace u horizontu L1/O s 28 mg/kg. Dále 8,19 mg/kg u L1/A následně pak 6,7 mg/kg u horizontu L7/B. Většina hodnot fluktovala v rozsahu od 3 do 5 mg/kg. Výjimku tvořilo druhé odběrové místo, kde hodnoty na všech horizontech (O, A, B) nepřesáhly 0,5 mg/kg.

Z hlediska nebezpečí a rizika koncentrace většího množství rtuti v Libčicích i v Horních Lubech přesáhly všechny odebrané vzorky preventivní limit 0,03 mg/kg jenž byl stanoven kombinací různých metod sestavených pro půdy v České republice (Vácha et al. 2014). Stejně tak téměř všechny vzorky přesáhly indikační hodnotu pro kontaminaci prostředí představující problém např. pro mikrobiální inhibici, přenos do rostlin či do podzemních vod. Limitní hodnota udává 1,5 mg/kg (Vácha et al. 2014). Výjimkou zde bylo druhé odběrové místo v Libčicích se všemi jeho horizonty: L2/O, L2/A, L2/B s hodnotami kolem 0,4 mg/kg. Indikační hodnota pro ohrožení lidského zdraví je 20 mg/kg (Vácha et al. 2014). Jedná se o limitní hodnotu při použití modelového výpočtu expozičního scénáře (EPA 2002). Tento scénář zahrnuje účinky látky při vstupu do lidského organismu, inhalačním dermálním či orálním vstupem a časovým úsekem expozice. Tyto hodnoty přesahovaly vzorky horizontu L1/O v Libčicích a H1/A, H2/A, H3/A, H5/A, H4/A v Horních Lubech.

Graf č. 3 Potenciálně mobilizovatelná rtuť

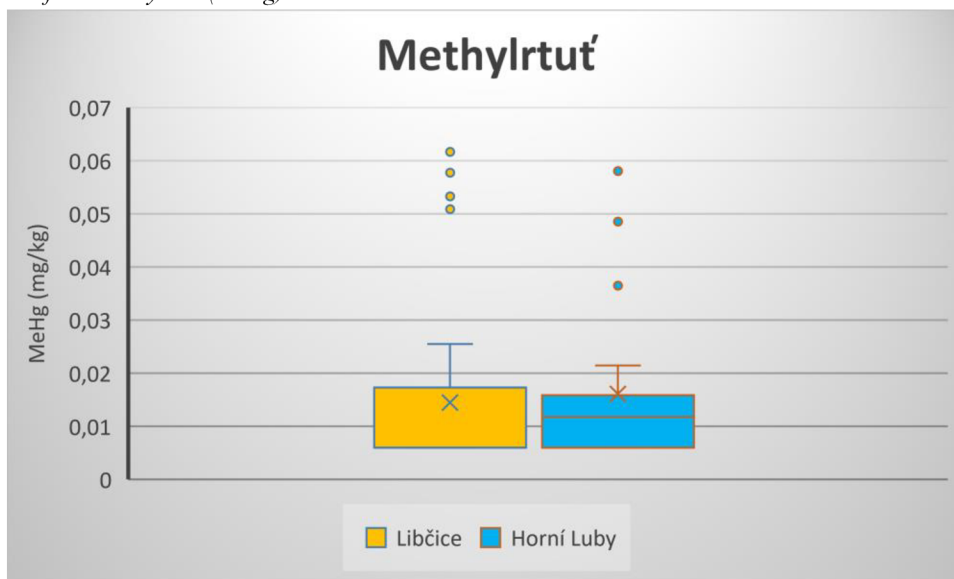


V lokalitě Horní Luby byla ve výsledku zaznamenána vyšší koncentrace potenciálně mobilizovatelné rtuti s mediální hodnotou 1,41 mg/kg, zatímco v lokalitě Libčice tato hodnota dosahovala pouze 0,54 mg/kg.

Nejvyšší mediánovou hodnotu v Horních Lubech zaznamenal horizont H4/A s 8,36 mg/kg. V rozmezí od 4 do 6 mg/kg se pohybovaly hodnoty u horizontů H5/A, H2/A, H1/A. Oproti nim nejnižší naměřené hodnoty zastupovaly horizonty H6/C s 0,2 mg/kg a H6/F s 0,25 mg/kg.

V Libčicích nejvyšší mediánovou hodnotu zaznamenal horizont L7/B s 4,4 mg/kg. Dále se v rozsahu od 2 do 3 mg/kg pohybovaly hodnoty u horizontů: L5/B, L4/B a L1/A. Zdaleka nejnižší hodnota byla naměřena u půdního horizontu L2B a to 0,07 mg/kg.

Graf č. 4 Methylrtuť (MeHg)



V lokalitě Libčice byla vyšší koncentrace methylrtuti než v lokalitě Horní Luby, přestože celková mediánová hodnota pro Horní Luby dosahovala 0,012 mg/kg a pro Libčice 0,006 mg/kg, což je zároveň nejnižší zaznamenaná hodnota citlivosti měřícího přístroje.

Nejvyšší hodnota methylrtuti v lokalitě Horní Luby naměřena 0,053 mg/kg u horizontu H5/A. Druhým nejvyšší hodnotou 0,03 mg/kg disponoval horizont H1/A. Pod citlivost přístroje s hodnotou 0,006 se zaznamenaly pouze horizonty: H3/B a všechny horizonty na šestém odběrovém místě H6/F, H6/A, H6/C.

V lokalitě Horní Luby s nejvyšší koncentrací methylrtuti se nacházel horizont L5/O s mediánovou hodnotou 0,057 mg/kg. S druhou nejvyšší hodnotou 0,038 mg/kg byl naměřen horizont L4/O. Oproti Libčicím se na hranici měřitelnosti dostala většina horizontů: L1/A, L1/B, L2/O, L2/A, L2/B, L3/A, L4/A, L4/B, L5/B a L7/B.

## 5.2 Korelační matice

Korelační matice každá reprezentující jednu z lokalit výzkumu byly vytvořeny pomocí funkce Spearmanovy korelace v programu Statistica.

### 5.2.1 Horní Luby

Tabulka č. 1 Korelační matice Horní Luby

Proměnná	Označ. korelace jsou významné na hl. p <,05000 Počet pozorování N = 22				
	CEC / profil [mmol/kg]	Celková Hg / medián / profil [mg/kg]	Potencionálně mobilizovatelné Hg / vzorek [mg/kg]	MeHg / vzorek [mg/kg]	Hg <sup>2+</sup> / vzorek [mg/kg]
CEC / profil [mmol/kg]	1,000				
Celková Hg / medián / profil [mg/kg]	-0,097	1,000			
Potencionálně mobilizovatelné Hg / vzorek [mg/kg]	-0,292	0,778	1,000		
MeHg / vzorek [mg/kg]	-0,074	0,608	0,654	1,000	
Hg <sup>2+</sup> / vzorek [mg/kg]	-0,179	0,728	0,805	0,800	1,000

V lokalitě Horní Luby pozorujeme silnou pozitivní korelaci mezi všemi proměnnými s výjimkou kationtové výměnné kapacity, která má s proměnnými zápornou korelaci. V takovém případě můžeme předpokládat, že se zvyšující se hladinou CEC, klesá obsah celkové rtuti, potencionálně mobilizovatelné rtuti, stejně tak jako methylrtuti a potencionálně mobilizovatelného kationtu rtuti. Červeně vyznačené hodnoty jsou významné pro korelaci na hladině významnosti  $\alpha=0,05$ .

## 5.2.2 Libčice

Tabulka č. 2 Korelační matice Libčice

Proměnná	Označ. korelace jsou významné na hl. $p < ,05000$ Počet pozorování N = 32				
	CEC / profil [mmol/kg]	Celková Hg / medián / profil [mg/kg]	Potencionálně mobilizovatelné Hg / vzorek [mg/kg]	MeHg / vzorek [mg/kg]	Hg <sup>2+</sup> / vzorek [mg/kg]
CEC / profil [mmol/kg]	1,000				
Celková Hg / medián / profil [mg/kg]	0,000	1,000			
Potencionálně mobilizovatelné Hg / vzorek [mg/kg]	-0,259	0,550	1,000		
MeHg / vzorek [mg/kg]	0,566	-0,117	-0,054	1,000	
Hg <sup>2+</sup> / vzorek [mg/kg]	-0,213	0,580	0,965	-0,029	1,000

V lokalitě Libčice pozorujeme silnou pozitivní korelaci mezi celkovým obsahem rtuti, potencionálně mobilizovatelnou rtutí a potencionálně mobilizovatelným kationtem rtuti. Dále pak silnou pozitivní korelaci sledujeme i v případě methylrtuti a kationtové výměnné kapacity. Ostatní proměnné se vyznačují spíše zápornou korelací. V tomto případě vidíme závislost kationtové výměnné kapacity na methylrtuti, která naopak nekoreluje významně na celkovém obsahu rtuti. Červeně vyznačené hodnoty jsou významné pro korelaci na hladině významnosti  $\alpha=0,05$ .

## 6 Diskuse

### 6.1 Horní Luby

Koncentrace celkového obsahu rtuti byla v odebraných vzorcích z oblasti Horní Luby nadmíru vysoká. 100 % vzorků přesáhlo preventivní limit 0,03 mg/kg České republiky (Vácha et al. 2014). 100 % odebraných půdních vzorků také přesáhlo indikační limit 1,5 mg/kg (Vácha et al. 2014) představující problém pro mikrobiální inhibici, přenos do rostlin či do podzemních vod. Dále pak 45,5 % vzorků přesáhlo maximální limit 20 mg/kg (EPA 2002), který jasně signalizuje možné nebezpečí pro lidské zdraví v případě expozice či inhalace.

Pokud se podíváme na studie se zaměřením na koncentrace rtuti v půdě v lokalitách zasažených znečištěním rtuti právě skrz těžení cinabaritu, zjistíme, že se hodnoty v mnohém shodují případně mohou být i mnohem vyšší.

Senesi et al. (1999) publikovali rozpětí v nezasazených půdách celosvětově mezi 0,01 až 0,5 mg/kg. Ve španělském rtuťovém dole Mieres naměřili Loreda et al. (1999) hodnoty 1,7 až 2 224 mg/kg. Hned 3 výzkumy byly provedeny ve významné oblasti rtuťových dolů Almadén ve Španělsku, kde rozpětí koncentrace rtuti sahalo od 1 až do 1 700 mg/kg (Vilavedall et al. 1999), 5 až 1 710 mg/kg (Millán et al. 2006) a 0,13 až 2 695 mg/kg (Molina et al. 2006). V historicky spjaté Idriji na Slovinsku dosahovaly hodnoty koncentrace rtuti od 0,3 až 973 mg/kg (Gosar et al. 2006). V dalším Slovinském dolu Podjubejl pak Gnamuš et al. (2000) naměřili hodnoty v rozpětí 12 až 27 mg/kg. Z jižní Ameriky můžeme zmínit studii Higuera et al. (2004), jenž analyzovali koncentrace rtuti v oblasti Andacollo v Chile, kde hodnoty dosahovaly 2,4 až 47 mg/kg. V tureckém Türkönü hodnoty rtuti dosahovaly 12,1 až 41,6 mg/kg (Gemici & Tarcan 2007). V Manile na Filipínách zase hodnoty v oblasti tamního rtuťového dolu dosahovaly 0,012 až 168,72 mg/kg (Maramba et al. 2006). Nakonec si můžeme porovnat hodnoty ještě se studii z Číny, kde Qiu et al. (2005) publikovali hodnoty z dolu Wanshan v rozpětí 5,1 až 790 mg/kg a o rok později publikovali hodnoty z dolu Wuchuan v rozpětí 0,33 až 320 mg/kg (Qiu et al. 2006). Naposled zmíním například čínský Chatian, což je ložisko rtuti, v jehož okolí se v půdě hromadí rtuť v rozpětí přibližně 0,87 až 424 mg/kg (Li et al. 2009). Z daných studií vyplývá, že důlní činnost má za následek vysokou kontaminaci blízkého okolí a může mít značný vliv na zdraví lokálních organismů.

Jako hlavní nástroj pro ověření hypotézy stanovené v úvodu nám posloužila Spearmanova pořadová korelace. I když mnoho zdrojů uvádí závislost sorpčních vlastnostech rtuti na kationtové výměnné kapacitě (Adriano 2001; Kabata-Pendias & Pendias 2001; Driscoll et al. 2013), statisticky významná závislost na hladině významnosti  $\alpha=0,05$  zde jasně prokázána nebyla. Dle různých zdrojů jsou mezi dalšími faktory, které ovlivňují obsah a mobilitu rtuti například pH půdy nebo množství organické hmoty (Warren et al. 1983; Yin et al. 1997; Adriano 2001), takže i v tomto případě bude mít vliv celý komplex faktorů. Dalším výsledkem korelace byla silná závislost mezi methyrtutí, potencionálně mobilizovatelné rtutí a celkovým obsahem rtuti.

## 6.2 Libčice

I přes celkově nižší koncentrace rtuti ve vzorcích v Libčic oproti Horním Lubům, naměřené hodnoty byly vysoké a dosahovaly opět limitních maxim. Znovu 100 = odebraných vzorků přesahovalo indikační limit stanovený pro území České republiky 0,03 mg/kg. Dále 81,3 % vzorků přesahovalo indikační limit 1,5 mg/kg a maximální limit 20 mg/kg přesáhlo 6,3 %.

I když amalgamace rtutí ve zlatých dolech nemusí způsobovat až takových vysokých koncentrací jako je tomu v případě cinabaritových dolů, stále se jedná o koncentrace daleko převyšující všechny limitní maxima a je tedy zapotřebí i tyto místa bedlivě zkoumat a sledovat jejich možné úniky rtuti do okolí. V části amazonského deštného pralesa na území Peru je ve velkém množství rozšířeno těžení zlata v malém měřítku, nicméně to s sebou přináší značné problémy, neboť zdejší „těžební průmysl“ zachází tak daleko, že se kácí prales v rozsahu přes 100 000 hektarů, a to i v oblastech přírodně chráněných. Zdejší úrovně rtuti v půdě, dosahují v rozmezí 18 až 61 mg/kg (Gerson et al. 2022). Těžení zlata v malém měřítku je celosvětový problém, značí tomu i situace v Tanzanii a Zimbabwe, kde na každý gram vytěženého zlata se do přírody vypustí 1,2 až 1,5 g rtuti. Při příkladu, kdy se jen za rok 1992 prodalo zlato v objemu 4 525 kg si můžeme představit následky tohoto znečištění. Zdejší hodnoty rtuti v půdě dosahovaly maximálních hodnot 2 495 mg/kg. Dohromady se v obou těchto zemích žije touto činností na půl milionů obyvatel (Straaten 2000). V Portugalsku, v průmyslové zóně na severním pobřeží Estarreja dosahovaly hodnoty rtuti v půdě 90,8 mg/kg a v dolech Caveira na jihu dosahovaly až 97 mg/kg (Reis et al. 2010). Dalším problémem v těchto oblastech může být poptávka po zemědělské půdě, jako je tomu například v Číně, zdejší průmysl s těžbou zlata je na vzestupu a tím spíše ohrožuje zdraví lidí v blízkosti, ale i možnosti otravy rtutí při pěstování potravin na těchto kontaminovaných půdách. Zhruba jedna třetina těžby zlata je v Číně zastoupena těžbou zlata v malém měřítku, nejčastěji v hornatých oblastech. Pro příklad ve vesnici Dexing, provincii Jiangxi na jihu Číny, kde většina vesničanů žije ze zdrojů těžení zlata byla koncentrace rtuti v půdě naměřena na 100 až 300 mg/kg a bylo potvrzeno až 95 % zvýšení koncentrace rtuti v tělech místních obyvatel oproti normální dávce, která dosahuje zhruba 20 µg/l (Lin et al. 1997). I když těžba zlata nevykazuje tak vysoké hodnoty kontaminace jako je tomu u těžení rtuti, jedná se s přehledem o jeden z největších zdrojů antropogenního původu rtuti. Po celém světě vytváří lokální problémy z nadlimitními koncentracemi rtuti, což dále zvyšuje zdravotní riziko veřejné populace.

Stejně jako v případě Horních Lub, byla i zde použita Spearmanova pořadová korelace k posouzení závislosti na výsledných hodnotách. Ani zde se neprokázala na hladině významnosti  $\alpha=0,05$  silná korelace mezi celkovým obsahem rtuti a kationtovou výměnnou kapacitou. Výjimkou zde je silná kladná závislost methylrtuti na kationtové výměnné kapacitě, což je jediná závislost methylrtuti v tomto případě. Poněvadž pouze potencionálně mobilizovatelná rtuť zaznamenala statisticky významnou závislost na celkovém obsahu rtuti.

## 7 Závěr

- Při výzkumu byly v oblastech Horních Lub a Libčic odebrány vzorky pro následující analýzu. V laboratoři byly zaznamenány hodnoty kationtové výměnné kapacity, celkového obsahu Hg, potencionálně mobilizovatelné Hg a methylrtuti pomocí příslušných metod. Pro ověření hypotézy, která zní: vyšší sorpční kapacita půdy znamená nižší environmentální riziko Hg v kontaminované půdě, byla zvolena Spearmanova korelace.
- Z výsledných hodnot je patrné, že v oblasti Horních Lub koncentrace rtuti několikanásobně převyšuje naměřené hodnoty z Libčic. Ačkoliv hodnoty v Libčicích nedosahovaly potencionálně na hodnoty z Horních Lub, je faktem, že i zde naměřené hodnoty převyšují standardizované limitní hodnoty a představují tedy zdravotní riziko.
- Korelace naznačují, že kationtová výměnná kapacita má dopad na snížení celkové i mobilizovatelné koncentrace rtuti v půdě jak v Libčicích, tak v Horních Lubech. Nicméně dané výsledky nedosahují požadované hladiny významnosti  $\alpha=0,05$ . Z čehož nelze usuzovat, že námi daná hypotéza byla prokázána. Hypotéza z tohoto výzkumu tedy nebyla jednoznačně prokázána.
- Rtuť a její problematiku světové úrovně je potřeba nadále sledovat a studovat. Dopady na životní prostředí, ekosystémy a zdraví organismů včetně lidí je přímým důkazem toho, že se jedná o celosvětový problém. V rámci minamatské úmluvy je zapotřebí její budoucí uplatňování i v rozvojových zemích ke snížení emisí rtuti z antropogenních zdrojů, stejně tak jako její možné bioakumulační účinky na zdejší floru a faunu.



## **8 Literatura**

### **I. Tištěné monografie**

- ADRIANO, Domy C. Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals, 2001. Springer:New York, USA.
- KABATA-PENDIAS, A. Pendias. H. Trace Elements in Soils and Plants. 2001. Third ed. CRC Press, Boca Raton.
- BRADY, N. C.; WEIL, R. The nature and properties of soils, Hoboken. 2008.
- EHRlich, H. L.; NEWMAN, D. K. Geomicrobiology of mercury. Geomicrobiology, 5th ed. CRC Press, Boca Raton, FL, 2008, 265-278.
- GREENWOOD, Norman N.; EARNSHAW, A. Chemistry of the Elements, 1997. Piccin Nuova Libreria-SpA Padova, Italy.
- VARGEL, C.; JACQUES, M.; SCHMIDT, M. P. Chapter B. 1-The Corrosion of Aluminium. In: Corrosion of Aluminium. Elsevier Amsterdam, 2004. p. 81-109.

### **II. Příručky (Vademecum)**

- EPA, U. S. Supplemental guidance for developing soil screening levels for superfund sites. Office of solid waste and emergency response, Washington DC, USA. 2002.
- FS, USGS Fact Sheet. Glacial Ice Cores Reveal A Record of Natural and Anthropogenic Atmospheric Mercury Deposition for the Last 270 Years. 2002.
- GMELIN, Leopold. Hand-Book Of Chemistry, Vol. 7 Vol-7. Cavendish Society. 1852.
- HAMMOND, C. R. The elements. Handbook of chemistry and physics, 2000, 81.
- HOFFMAN, David J., et al. (ed.). Handbook of ecotoxicology. CRC press, 2002.
- PANSU, Marc; GAUTHEYROU, Jacques. Handbook of Soil Analysis. Berlin: Springer-Verlag. pp. 2006, 709–754.
- U.S. EPA. Soil Screening Guidance: Fact Sheet. 1996.
- VÁŇA, T.; LITochLEB, J. Geological walk to Nový Knín and Goatish Mountains. Exkurze CG Společnosti, 2001, 8: 17-18.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION. Preventing disease through healthy environments: exposure to mercury: a major public health concern. 2021.

### **III. Články v periodikách**

- BERNHARD, David; ROSSMANN, Andrea; WICK, Georg. Metals in cigarette smoke. IUBMB life, 2005, 57.12: 805-809.

- BIRKELAND, Peter W. Soils and geomorphology (book review). *The Geographical Bulletin*, 1999, 41.2: 121.
- BLUHM, Renata E., et al. Elemental mercury vapour toxicity, treatment, and prognosis after acute, intensive exposure in chloralkali plant workers. Part I: History, neuropsychological findings and chelator effects. *Human & experimental toxicology*, 1992, 11.3: 201-210.
- BROOKS, William E.; MATOS, Grecia R. Mercury recycling in the United States in 2000. USGS. 2005. Circular 1196-U
- BWXT, Y. Groundwater Protection Program Management Plan for the US Department of Energy Y-12. 1983. National Security Complex, Oak Ridge, Tennessee.
- CRUZ-GUZMÁN, M., et al. Sorption-Desorption of Lead (II) and Mercury (II) by Model Associations of Soil Colloids. *Soil Science Society of America Journal*, 2003, 67.5: 1378-1387.
- DRISCOLL, Charles T., et al. Mercury as a global pollutant: sources, pathways, and effects. *Environmental science & technology*, 2013, 47.10: 4967-4983.
- GEMICI, Ünsal; TARCAN, Gültekin. Assessment of the pollutants in farming soils and waters around untreated abandoned Türkönü mercury mine (Turkey). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2007, 79: 20-24.
- GERSON, Jacqueline R., et al. Amazon forests capture high levels of atmospheric mercury pollution from artisanal gold mining. *Nature communications*, 2022, 13.1: 559.
- GILLMAN, G. P.; SUMPTER, E. A. Modification to the compulsive exchange method for measuring exchange characteristics of soils. *Soil Research*, 1986, 24.1: 61-66.
- GNAMUŠ, Aleš; BYRNE, Anthony R.; HORVAT, Milena. Mercury in the soil-plant-deer-predator food chain of a temperate forest in Slovenia. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34.16: 3337-3345.
- GOSAR, Mateja; ŠAJN, Robert; BIESTER, Harald. Binding of mercury in soils and attic dust in the Idrija mercury mine area (Slovenia). *Science of the Total Environment*, 2006, 369.1-3: 150-162.
- HAN, Y., et al. Speciation of mercury in soil and sediment by selective solvent and acid extraction. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2003, 375: 428-436.
- HENDERSON, William. *Main group chemistry*. Royal Society of Chemistry, 2000.
- HIGUERAS, P., et al. A first insight into mercury distribution and speciation in soils from the Almadén mining district, Spain. *Journal of Geochemical Exploration*, 2003, 80.1: 95-104.
- JAFARI MOHAMMADABADI, Hamed, et al. The relationship between the level of copper, lead, mercury and autism disorders: a meta-analysis. *Pediatric Health, Medicine and Therapeutics*, 2020, 369-378.
- LI, Yonghua, et al. Quantification and fractionation of mercury in soils from the Chatian mercury mining deposit, southwestern China. *Environmental geochemistry and health*, 2009, 31: 617-628.

- LIANG, You-Xin, et al. Psychological effects of low exposure to mercury vapor: application of a computer-administered neurobehavioral evaluation system. In: *Neurobehavioral Methods and Effects in Occupational and Environmental Health*. Academic Press, 1994. p. 133-140.
- LIN, Chunshui, et al. Large contribution from worship activities to the atmospheric soot particles in northwest China. *Environmental Pollution*, 2022, 299: 118907.
- LIN, Yuhuan; GUO, Mingxin; GAN, Weiming. Mercury pollution from small gold mines in China. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1997, 97: 233-239.
- LITOCHEB, Jiří, et al. Historie dolování, ložisková geologie a mineralogie některých lokalit v novoknínské zlatonosné oblasti (střední Čechy). *Bulletin Mineralogicko-Petrologického Oddeleni Narodniho Muzea v Praze*, 2011, 19.2.
- LOCKWOOD, R. Addis; CHEN, Kenneth Y. Adsorption of Hg (II) by ferric hydroxide. *Environmental Letters*, 1974, 6.3: 151-166.
- LOREDO, Jorge, et al. Geochemical characterisation of mercury mining spoil heaps in the area of Mieres (Asturias, northern Spain). *Journal of Geochemical Exploration*, 1999, 67.1-3: 377-390.
- LOREDO, Jorge, et al. Geochemical characterisation of mercury mining spoil heaps in the area of Mieres (Asturias, northern Spain). *Journal of Geochemical Exploration*, 1999, 67.1-3: 377-390.
- MARAMBA, Nelia PC, et al. Environmental and human exposure assessment monitoring of communities near an abandoned mercury mine in the Philippines: A toxic legacy. *Journal of environmental management*, 2006, 81.2: 135-145.
- MILLÁN, R., et al. Mercury content in vegetation and soils of the Almadén mining area (Spain). *Science of the Total Environment*, 2006, 368.1: 79-87.
- MOHAMED, Farida El Baz, et al. Assessment of hair aluminum, lead, and mercury in a sample of autistic Egyptian children: environmental risk factors of heavy metals in autism. *Behavioural neurology*, 2015.
- MOLINA, Jose Antonio, et al. Mercury accumulation in soils and plants in the Almadén mining district, Spain: one of the most contaminated sites on Earth. *Environmental Geochemistry and Health*, 2006, 28: 487-498.
- MUDAN, Anita, et al. Notes from the Field: Methylmercury Toxicity from a Skin Lightening Cream Obtained from Mexico—California, 2019. *Morbidity and Mortality Weekly Report*, 2019, 68.50: 1166.
- NORMILE, Dennis. In *Minamata, mercury still divides*. 2013. *Science*. 341 (6153): 1446–7.
- NORRBY, Lars J. Why is mercury liquid? Or, why do relativistic effects not get into chemistry textbooks?. *Journal of Chemical Education*, 1991, 68.2: 110.
- PACYNA, Elisabeth G., et al. Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000. *Atmospheric environment*, 2006, 40.22: 4048-4063.

- PALACIOS-FONSECA, A. J., et al. Effect of the alkaline and acid treatments on the physicochemical properties of corn starch. *CyTA-Journal of Food*, 2013, 11.sup1: 67-74.
- QIU, Guangle, et al. Environmental contamination of mercury from Hg-mining areas in Wuchuan, northeastern Guizhou, China. *Environmental Pollution*, 2006, 142.3: 549-558.
- QIU, Guangle, et al. Mercury and methylmercury in riparian soil, sediments, mine-waste calcines, and moss from abandoned Hg mines in east Guizhou province, southwestern China. *Applied Geochemistry*, 2005, 20.3: 627-638.
- REIS, Ana Teresa, et al. Extractability and mobility of mercury from agricultural soils surrounding industrial and mining contaminated areas. *Chemosphere*, 2010, 81.11: 1369-1377.
- ROGALSKI, Antoni. Heterostructure infrared photovoltaic detectors. *Infrared Physics & Technology*, 2000, 41.4: 213-238.
- SENESIL, Giorgio S., et al. Trace element inputs into soils by anthropogenic activities and implications for human health. *Chemosphere*, 1999, 39.2: 343-377.
- SEPÁLVEDA, María S., et al. Mercury contamination in free-ranging great egret nestlings (*Ardea albus*) from Southern Florida, USA. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 1999, 18.5: 985-992.
- SHEAFFER, Kristin N. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2023
- SHERIDAN, M. "'Green' Lightbulbs Poison Workers: hundreds of factory staff are being made ill by mercury used in bulbs destined for the West". *The Sunday Times (of London, UK)*. 2009.
- SCHAETZL, Randall J.; THOMPSON, Michael L. *Soils: Genesis and geomorphology* (2nd ed.). Cambridge university press, 2015.
- SCHÖBER, Patrick; BOER, Christa; SCHWARTE, Lothar A. Correlation coefficients: appropriate use and interpretation. *Anesthesia & analgesia*, 2018, 126.5: 1763-1768.
- UDOVIČIĆ, Martina, et al. What we need to know when calculating the coefficient of correlation?. *Biochemia Medica*, 2007, 17.1: 10-15.
- VÁCHA, R., et al. Assessment of limit values of risk elements and persistent organic pollutants in soil for Czech legislation. *Plant, Soil and Environment*, 2015, 60.5: 191-197.
- VAN STRAATEN, Peter. Mercury contamination associated with small-scale gold mining in Tanzania and Zimbabwe. *Science of the Total Environment*, 2000, 259.1-3: 105-113.
- VELEBIL, Dalibor. Dolování cinabaritu v Horních Lubech u Chebu, Česká republika. *Bulletin Mineralogicko-Petrologického Oddeleni Narodního Muzea v Praze*, 2009, 17.2.
- VILADEVALL, M.; FONT, X.; NAVARRO, A. Geochemical mercury survey in the Azogue Valley (Betic area, SE Spain). *Journal of Geochemical Exploration*, 1999, 66.1-2: 27-35.
- WARREN, H. V., et al. Biogeochemistry, a prospecting tool in the search for mercury mineralization. *Journal of Geochemical Exploration*, 1983, 18.3: 169-173.

- YIN, Yujun, et al. Interaction of Hg (II) with soil-derived humic substances. *Analytica Chimica Acta*, 1997, 341.1: 73-82.
- ZHONGMING, Zhu, et al. *Global Mercury Assessment 2013: Sources, emissions, releases, and environmental transport*. 2013.
- ZOU, Kelly H.; TUNCALI, Kemal; SILVERMAN, Stuart G. Correlation and simple linear regression. *Radiology*, 2003, 227.3: 617-6