

**Česká zemědělská univerzita v Praze**

**Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů**

**Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin**



**Fakulta agrobiologie,  
potravinových a přírodních zdrojů**

**Vliv organické hmoty v půdě na obsah a dostupnost rtuti v  
půdě**

**Bakalářská práce**

**Autor práce: Pavel Červenka**

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

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

**Konzultant: Ing. Luka Stefanovic**

**© 2023 ČZU v Praze**

## **Čestné prohlášení**

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci "Vliv organické hmoty v půdě 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 11.4.2023

---

## **Poděkování**

Rád bych touto cestou poděkoval především paní prof. Ing. Jiřině Szákové, CSc za její odborné vedení, velkou ochotu a pomoc v průběhu vedení bakalářské práce. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Lukovi Stefanovicovi za pomoc při práci v laboratoři a velkou ochotu při konzultacích ohledně praktické části bakalářské práce a Ing. Savenovi Thai za pomoc při práci v laboratoři a obsluze technických zařízení určených pro stanovení výsledků.

# Vliv organické hmoty v půdě na obsah a dostupnost rtuti v půdě

## Souhrn

Obsah rizikových prvků v půdě je významně ovlivněn antropogenní činností, hlavně těžebním průmyslem. V průběhu aktivní těžby dochází k únikům těchto prvků do životního prostředí. Z těchto prvků pak vystupuje do popředí rtuť, která má v průmyslu velmi široké uplatnění. Největší riziko představuje její extrémní toxicita a schopnost její perzistence v půdním profilu. Půdní vlastnosti, jako půdní pH, sorpční kapacita půdy a obsah půdní organické hmoty pak určují, jestli bude Hg přijatelná rostlinami a jestli bude schopna vstoupit do potravních řetězců. Akumulace rtuti v biomase rostlin a její následná mobilita skrze potravní řetězce do těl živočichů, včetně člověka, může způsobovat zdravotní problémy u četných populací lidí i zvířat.

V této práci byly hodnoceny obsahy celkové rtuti, obsah celkového uhlíku, celkový obsah organického uhlíku a poměr uhlík/dusík v půdě na dvou lokalitách vyskytujících se na území České republiky, které byly v minulosti ovlivněny těžbou. Byla stanovena hypotéza, že obsah a mobilita rtuti v půdě jsou ovlivněny obsahem půdní organické hmoty. První lokalitou jsou Horní Luby u Chebu, kde byl výskyt Hg geologického i antropogenního původu. V minulosti zde probíhala těžba cinabaritu. Tyto doly dříve patřily mezi největší cinabaritové doly v Evropě. Druhou lokalitou byl zvolen bývalý zlatý důl v Libčicích u Nového Knína, kde se v minulosti používala rtuť při amalgamací zlata. Na rozdíl od Horních Lub se zde nachází rtuť antropogenního původu, s výjimkou Hg, která je ve velmi nízkých koncentracích přirozenou součástí litosféry (0,05 až 0,077 mg/kg). Na těchto lokalitách byly odebrány reprezentativní vzorky půdních horizontů. Na každé lokalitě bylo stanoveno 7 odběrových míst, ze kterých byly odebrány identifikované půdní horizonty a pomocí příslušné laboratorní analýzy stanoveny příslušné koncentrace prvků (celkový obsah Hg, celkový obsah  $C_{Tot}$ , obsah organického uhlíku  $C_{org}$ , poměr C/N). Po stanovení příslušných koncentrací byla ze získaných dat pomocí Spearmanovi pořadové korelace ověřena platnost stanovené hypotézy. Statisticky významné korelace mezi obsahem organické hmoty v půdě a obsahem Hg ale zaznamenány nebyly.

Koncentrace Hg zjištěné v odebraných půdních vzorcích překročily jak preventivní, tak v mnohých případech i indikační hodnoty stanovené vyhláškou č. 153/2016 Sb vydanou MŽP ČR. Při porovnání celkového obsahu rtuti je nutné uvést, že Libčice se jeví jako podstatně méně kontaminovaná lokalita. Ale i přesto zde byly naměřeny vysoké koncentrace celkového obsahu Hg v půdním profilu, které by mohly mít negativní vliv na životní prostředí a lidské zdraví.

**Klíčová slova:** rtuť, organická hmota, půda, dostupnost

# The impact of soil organic matter on the contents and accessibility of mercury in soil

## Summary

The content of trace elements in soil are significantly affected by antropogenic activity especially by mining industry. During the active mining, these elements can be released to the environment. Mercury which has a broad usage in the antropogenic industry belongs to the most prominent toxic elements. The extreme toxicity and the ability of its persistence in soil profile present the biggest risk of this element. Soil attributes such as soil pH, soil sorption capacity and content of soil organic matter determine if it could be acceptable by plants and if could be able to enter to food chains. The mercury accumulation in plant biomass and its subsequent mobility to animal bodies, including human, through food chains could cause health issues in numerous human and animal population.

In the case of this study have been evaluated total mercury content, total carbon content, content of organic carbon and the ratio of carbon/nitrogen in soil at two localities which are occurring in the area of the Czech Republic that have been affected by the mining history. There was some hypothesis established that the content and the mobility of mercury in soil is affected by the content of soil organic matter. At the first locality Horní Luby nearby Cheb was mercury of antropogenic and geologic origin. There was taking place the mining of cinnabar in the past. These mines belonged among the largest cinnabar mines in Europe in the past. As the second locality was chosen former gold mine in Libčice nearby Nový Knín where was mercury used for the gold extraction *via* the amalgamation in the past. In contrast of Horní Luby there is mercury of antropogenic origin except of Hg which is a natural part of lithosphere in very low concentration (0.5 to 0.077 mg/kg). Representative samples of soil horizons at these localities were collected. There were set up 7 sampling places at each locality where the identified soil horizons were sampled and the appropriate concentration of elements (THg, C<sub>Tot</sub>, C<sub>org</sub>, C/N) were determined using the appropriate laboratory techniques. Spearman's rank correlation was applied to verify the stated scientific hypothesis. However, no significant correlations were recorded for soil organic matter and total Hg relationships.

The content of Hg measured in collected soil samples exceed both the preventive and in most of cases the indicative values set by Decree No. 153/2016 Coll. issued by the Ministry of Environment of the Czech Republic. When total mercury contents were compared, it can be stated that Libčice appears to be a substantially less polluted location. But still there were measured high concentration of total Hg content in the soil profile which could have a negative effect on the environment and human health.

**Keywords:** mercury, organic matter, soil, accessibility

# 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.....</b>	<b>10</b>
3.1.1 Základní vlastnosti rtuti .....	10
3.1.2 Význam a produkce rtuti .....	10
3.1.3 Těžba rtuti na území České republiky.....	12
3.1.4 Rtuť a životní prostředí .....	13
3.1.5 Rtuť v půdním profilu.....	14
3.1.6 Dostupnost a mobilita Hg v půdě pro organismy .....	15
3.1.7 Akumulace Hg v suchozemských ekosystémech .....	16
3.1.8 Rtuť v rostlinách.....	17
<b>3.2 Uhlík.....</b>	<b>18</b>
3.2.1 Základní vlastnosti a formy uhlíku .....	18
3.2.2 Globální cyklus uhlíku .....	19
3.2.3 Půdní uhlík .....	20
3.2.4 Půdní organické látky.....	21
3.2.5 Sekvestrace půdního uhlíku.....	22
3.2.6 Rozklad půdních organických látek .....	22
<b>4 Metodika .....</b>	<b>23</b>
<b>4.1 Sběr vzorků.....</b>	<b>23</b>
4.1.1 Horní Luby.....	23
4.1.2 Libčice .....	24
<b>4.2 Laboratorní analýza .....</b>	<b>26</b>
4.2.1 Stanovení celkového uhlíku, dusíku a rtuti.....	26
4.2.2 Stanovení organického uhlíku .....	27
<b>4.3 Statistická metodologie .....</b>	<b>28</b>
4.3.1 Korelace a korelační koeficienty.....	28
<b>5 Výsledky .....</b>	<b>29</b>
<b>5.1 Celková Hg, Celkový C, Organický C, C/N .....</b>	<b>29</b>
<b>5.2 Korelační matice .....</b>	<b>33</b>
5.2.1 Horní Luby.....	33
5.2.2 Libčice .....	33
<b>6 Diskuze.....</b>	<b>35</b>

6.1	Horní Luby.....	35
6.2	Libčice .....	36
7	Závěr .....	37
8	Literatura.....	38
8.1	Tištěné monografie .....	38
8.2	Články v periodikách.....	38
8.3	Závěrečné práce .....	40
8.4	Legislativní dokumenty.....	40
8.5	Webové stránky .....	40

# 1 Úvod

Rtuť patří mezi rizikové těžké kovy. Rtuť je také přirozenou součástí litosféry, ze které se pomocí přirozených procesů, jako například zvětráváním hornin, erozí či vulkanickou činností, dokáže dostat do životního prostředí a poté skrze potravní řetězec do těl živých organismů. V zemské kůře se vyskytuje v mnoha minerálech, z nichž nejhojněji se vyskytujícím je cinabarit. Přirozeně se rtuť vyskytuje pouze ve velmi malých koncentracích, a to od přibližně od 0,05 mg/kg do 0,077 mg/kg (Adriano 2001, Kabata-Pendias a Pendias 2001). Takto nízké koncentrace nepředstavují velké riziko otravy potravního řetězce. Vedle Hg přirozeného původu je také možné se v přírodním prostředí setkat s rtutí antropogenního původu. Rtuť má velmi široké uplatnění v lidské společnosti, například v průmyslu nebo vědě a medicíně. Úniky Hg antropogenního původu mohou v mnohých případech představovat velmi vážnou hrozbu pro nezávadnost potravního řetězce, potažmo ohrožení zdraví lidí a zvířat. Hlavní problém rtuti představuje její velmi vysoká toxicita a schopnost perzistence v životním prostředí. Mnoho studií zaměřených na problematiku rtuti ji označily za jednu z nejtoxičtějších nebo dokonce i za prioritní znečišťující látku (Tazisong et al. 2012, Róžaňski et al. 2016).

Vlivem těžebního průmyslu, hlavně pak těžbou zlata pomocí amalgamace a těžbou cinabaritu, se můžeme setkat napříč celým světem s mnoha oblastmi, na jejichž území byly v minulosti zaznamenány vysoké obsahy Hg, které mohou vážně ohrozit zdraví lidí a zvířat, kteří zde trvale žijí. S takovými oblastmi je možné se setkat i na území České republiky, například bývalý cinabaritový důl u Horních Lub (Velebil 2008) nebo bývalý zlatý důl u Libčic, které jsem si vybral jako předmět výzkumu své bakalářské práce.

Moje bakalářská práce se zaměřuje na možnou souvislost mezi obsahem půdní organické hmoty v půdě a zvýšenou koncentrací a mobilitou Hg v půdním profilu. Půdní organická hmota společně s půdním pH a sorpční kapacitou půdy pak určují, jestli bude Hg přijatelná rostlinami a jestli skrze ně může vstupovat do potravních řetězců. Mnoho studií, například Beckers a Rinklebe (2017), Zhang et al. (2010), Feng et al. (2008) a Qiu et al. (2008), zmiňují schopnost rostlin kumulovat ve svém kořenovém systému a rostlinném těle poměrně vysoké množství Hg. Zemědělské plodiny pěstované v kontaminovaných lokalitách proto mohou představovat významný zdroj expozice Hg pro lidskou společnost.



## 2 Cíl práce

Rizikové prvky se vyznačují schopností dostat se do půdy a poté se vázat na půdní organickou hmotu. Z těchto prvků lze rtuť, kvůli její extrémní toxicitě a využití v širokém spektru průmyslových odvětví, považovat za jeden z největších kontaminantů životního prostředí na světě. Rtuť se může dostat do půdy jak přirozenými cestami, tak i antropogenní činností, např. z těžebního průmyslu. Průmyslové oblasti mohou být potencionálním zdrojem kontaminace okolního životního prostředí. Půdní vlastnosti jako půdní pH, sorpční kapacita půdy a obsah organické hmoty v půdě pak určují, zda budou tyto prvky přijatelné rostlinami a zda budou schopny vstupovat do potravních řetězců. Cílem této práce je zhodnotit vliv půdní organické hmoty na obsah a mobilitu rtuti v půdě.

Hypotéza: Obsah a mobilita rtuti v půdě jsou ovlivněny obsahem půdní organické hmoty.

## 3 Přehled literatury

### 3.1 Rtuť

#### 3.1.1 Základní vlastnosti rtuti

Rtuť, někdy také známá pod pojmem živé nebo tekuté stříbro, je toxický prvek, který řadíme mezi těžké kovy. Už z jejího lidového označení je patrné, že se jedná o kov, který se přirozeně vyskytuje v kapalném skupenství. Jedná se o lesklý kov stříbřitě bílé barvy, který sice má špatné tepelně vodivé vlastnosti, ale vyznačuje se příznivými vlastnostmi pro vodiče, dokonce patří mezi supravodiče 1. typu. To, jaké má rtuť vlastnosti, je závislé na oxidačním stavu, ve kterém se nachází. Adriano (2001) definuje tři stabilní oxidační stavy Hg: 0 (elementární rtuť), I (rtuťné sloučeniny) a II (rtuťnaté sloučeniny). Většina rtuti, která se nachází v půdě, hydrosféře nebo biosféře je v I nebo II oxidačním stavu, a to nejčastěji ve formě anorganických solí nebo organických sloučenin. Rtuť v elementárním oxidačním stavu převažuje v atmosféře ve formě páry.

Podle Adriana (2001) se rtuť na Zemi vyskytuje ve formě sedmi stabilních izotopů s následujícími procenty abundance:  $^{195}\text{Hg}$  (0,15 %),  $^{198}\text{Hg}$  (10,1 %),  $^{199}\text{Hg}$  (17,0 %),  $^{200}\text{Hg}$  (23,3 %),  $^{201}\text{Hg}$  (13,2 %),  $^{202}\text{Hg}$  (29,6 %) a  $^{204}\text{Hg}$  (6,7 %). Z toho je jasně patrné, že nejčastěji je možné se na naší planetě setkat s izotopy  $^{202}\text{Hg}$  a  $^{200}\text{Hg}$ . Kabata-Pendias a Pendias (2001) píší, že rtuť se na Zemi vyskytuje v mnoha minerálech. Mezi nejběžnější minerály, ve kterých je možné najít kvalitní rtuť, patří sulfidy, a to konkrétně cinabarit, také známý jako rumělka nebo sulfid rtuťnatý, a metacinnabar, tedy opět sulfid rtuťnatý, který na rozdíl od cinabaritu krystalizujícího v šesterečné soustavě, krystalizuje v soustavě kubické. Z hlediska průmyslu a dalších antropogenních potřeb se rtuť získává primárně z cinabaritu, ze kterého se získává asi 86,2 % veškeré Hg (Adriano 2001). Dalšími známými, ale podstatně méně využívanými zdroji, může být již zmíněný metacinnabar, livingstonit a mnoho dalších minerálů.

#### 3.1.2 Význam a produkce rtuti

Z antropogenního hlediska je rtuť velice významným prvkem. Rtuť má díky svým rozmanitým vlastnostem velmi široké uplatnění a využití ve vědě, zemědělství a mnoha odvětvích průmyslu. Jejími nejcennějšími vlastnostmi jsou schopnosti dobře reagovat na změny teploty a schopnost tvořit slitiny s téměř jakýmkoliv kovem. Hlavními odvětvími průmyslu, ve kterých se Hg nejvíce uplatňuje, je elektroprůmysl, stomatologie, farmaceutický průmysl, barvířský průmysl, dřevozpracující průmysl, chemický průmysl a papírenský průmysl. Dalším sektorem, kde se Hg poměrně hodně používá, je zemědělství, ve kterém se užívá jako součást postřiku proti plísním a různým houbovým chorobám a organismům. Tyto přípravky jsou ale v Evropě přibližně od začátku tohoto století zakázány. Velký problém však představuje vysoká toxicita rtuti a její nežádoucí dopad na životní prostředí. Tazisong et al. (2012) označili rtuť z důvodu schopnosti její perzistence v životním prostředí a toxicity pro organismy a člověka jako prioritní znečišťující látku.

Dostane-li se rtuť do lidského organismu, může představovat velmi závažný problém pro celý organismus. Rtuť se do lidského těla může dostat inhalací, požitím anebo dermální cestou. Míra toxicity rtuti záleží na tom, v jaké formě se v přírodě nachází (Róžaňski et al.

2016). Organické sloučeniny rtuti jsou mnohem toxičtější než její anorganické sloučeniny. Mezi nejčastější příznaky otravy Hg patří třes, nespavost, ztráty paměti, bolesti hlavy a kognitivní a motorické disfunkce. Nejvíce postiženou oblastí je centrální a periferní nervový systém. Škodlivé účinky se však netýkají jenom nervové soustavy, ale pokud je Hg inhalována ve formě rtuťových par, tak lidskému organismu hrozí vážné poškození trávicí soustavy, imunitního systému, plic a ledvin, což může vést k celkovému kolapsu lidského organismu. Je však nutné dodat, že známky otravy se dostávají pouze u lidí vystavených dlouholetým expozicím Hg při hladině Hg ve vzduchu kolem  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (WHO 2021). Největšími zdroji expozice Hg pro lidskou populaci představuje konzumace ryb, měkkýšů a obilnin v oblastech poznamenaných kontaminací Hg.

Rtuť se velmi snadno odpařuje a je schopna setrvat až rok v atmosféře, odkud je schopna se přepravovat a ukládat na jakémkoliv místě na naší planetě. Ve většině případů se Hg nakonec usazuje v sedimentech jezer, řek a dalších vodních zdrojů, kde se většina Hg přeměňuje procesem methylace na methyrtuť. Poté je z velké části absorbována fytoplanktonem a zooplanktonem, kde v rámci potravního řetězce tvoří potravu pro různé druhy ryb, které zase tvoří zdroj obživy pro dravé ryby. Problém nastává u populací ryb, které jsou vystavené dlouhodobé expozici Hg při vyšších koncentracích než doporučených. Podle WHO (2021) je doporučená koncentrace anorganické Hg ve vodě asi  $6 \mu\text{g}/\text{l}$ . Účinky Hg na ryby mohou představovat sníženou reprodukční schopnost, narušený růst, růstové a behaviorální poruchy a v konečné fázi i smrt. U dlouhověkých druhů dravých ryb a dalších mořských predátorů, jako jsou například různé druhy žraloků, poté dochází k akumulaci rtuti v jejich těle. Ohrožené jsou ale i četné lidské populace, které jsou ekonomicky závislé na konzumaci a lovu ryb a měkkýšů. Pro tyto populace je jejich konzumace hlavním zdrojem kontaminace Hg.

Světová produkce rtuti, kvůli stále se snižující poptávce po ní, meziročně klesá. Hlavními důvody jsou její nežádoucí vlastnosti, obzvláště toxicita, a rostoucí snaha společnosti chránit přírodu a omezit dopad nežádoucích antropogenních vlivů. Adriano (2001) ve svém díle porovnává data světové produkce rtuti od začátku 20. století až po konec první poloviny 90. let 20. století a dochází k závěru, že světová produkce Hg byla mezi lety 1900 až 1939 poměrně konstantní, přibližně mezi  $3,6 \times 10^3$  tun za rok. Od 60. let 20. století se sice produkce více než zdvojnásobila, ale podle dat z U.S. Bureau of Mines v roce 1994 meziročně klesla na  $1,76 \times 10^3$  tun (Adriano 2001). Příkladem toho, jak klesá poptávka po tomto prvku, může být situace Hg v Brazílii, kde spotřeba Hg v závodech na výrobu louhu a chloru klesla z 80 tun ročně v roce 1979 na pouhých 18 tun ročně v roce 1985 (Adriano 2001). Takto prudký pokles, jak jsem již dříve zmínil, je dán neustále se snižující poptávkou po rtuti v Evropě a dalších vyspělých státech světa.

Mezi největší světové producenty rtuti patří Čína, USA, Španělsko, Kyrgyzstán a Alžírsko. Největší evropská ložiska se potom nacházejí v lokalitách Almaden (Španělsko), Idrija (Slovinsko) a Monte Amiata (Itálie). Na americkém kontinentu můžeme najít významná ložiska v oblastech u tichomořského pobřeží, zejména na území Peru, Mexika a USA, konkrétně na pobřeží Kalifornie.

### 3.1.3 Těžba rtuti na území České republiky

Významným zdrojem kontaminace prostředí rtutí je na území České republiky těžba cinabaritu. V České republice se dříve nacházelo pět významných ložisek cinabaritu, a to v Horní Luby u Chebu, ve Svaté u Berouna, na Jedlové Hoře u Hořovic, v Bezdruzicích u Mariánských lázní a v Jesenném u Semil. Z těchto pěti lokalit bylo dolování v Horních Lubech historicky nejvýznamnější (Velebil 2008).

Obec Horní Luby se nachází v okrese Cheb v Karlovarském kraji. Počátek těžby cinabaritu v této oblasti mnozí autoři, vzhledem k nedostatku historických pramenů, datují do období vrcholného až pozdního středověku (13. až 14. století). Zpočátku zde byly provozovány pouze dva doly, ale v 16. století došlo k prudkému rozmachu dolů a byly otevřeny další tři šachty. Za vrchol dolování Velebil (2008) a mnoho dalších historiků považují 16. století, kdy si zdejší dolování odbylo svůj vrchol a největší slávu, a to především mezi lety 1520 až 1570, kdy doly vlastnil německý obchodník Lienhard Wickel. V době své největší slávy dokonce doly konkurovali těžářům ze Slovinské Idrije, které byly považovány za největší a nejvýznamnější cinabaritové doly v Evropě. Rtuť vyprodukovaná v Horních Lubech byla skupována norimberským obchodníkem Teglerem pro obchodní společnost Pflügel-Neumann sídlící v Salzburku a Norimberku. Tato společnost měla mezi lety 1519 až 1525 monopol na obchod s idrijskou rtutí v nejvýznamnějších evropských přístavech té doby, a to v Benátkách, Antverpách a Lisabonu. Jelikož rtuť z českého území představovala konkurenci pro Slovinské těžáře, byla uzavřena cenová a územní dohoda, která zaručovala, že obchod s idrijskou rtutí nebude ohrožován produkcí v Horních Lubech. Vzhledem k dohodě se lubska rtuť neprodávala do Benátek, ale pouze do Norimberku, Antverp a Lyonu. V roce 1523 však Hans Pflügel umírá a dochází k rozpadu dohod mezi společnostmi. Spory mezi společnostmi vedly k úmyslnému snížení ceny idrijské rtuti a prosazením zákazu přepravy rtuti a cinabaritu přes rakouské území, což značně poškodilo konkurenceschopnost luských dolů a přispělo ke značnému snížení produkce dolů. Od konce 16. století už doly přestávají být významným evropským producentem rtuti a cinabaritu. V průběhu dalších století nastaly ještě mnohé pokusy o obnovení těžby, ale již nikdy nedosáhly takové slávy jako v 16. století. V 50. a 60. letech 20. století byly provedeny průzkumy k ověření zásob ložiska, ze kterých byly zásoby označeny jako nerentabilní a činnost dolů již nikdy nebyla obnovena.

Dalším významným zdrojem kontaminace rtuti na území České republiky představují zlaté doly, ve kterých se prováděla těžba metodou amalgamace zlata. Jedná se o způsob těžby založený na oddělení zlatých zrn od zlatonosné horniny pomocí rtuti. Tato hornina se rozemele a následně je exponována elementární rtutí, která na sebe váže zlatá zrna. Během procesu vznikne kapalná slitina, která se nazývá amalgám zlata. Po oddělení horniny nastává proces pyrolýzy, což je tepelný rozklad materiálu za zvýšené teploty a v prostředí se sníženým přístupem kyslíku. Při teplotě přesahující 300 °C se rtuť odpaří a zůstane pouze ryzí zlato. Během tohoto procesu dochází k únikům rtuti do atmosféry a následné kontaminaci životního prostředí kolem dolů.

Jedním z nejvýznamnějších dolů na našem území, ve kterém se dříve používala amalgamace jako zdroj zlata, je důl v obci Libčice. Důl Libčice se nachází nedaleko Nového Knína necelých 40 kilometrů jižně od Prahy. Historie těžby zlata sahá již do období starověku, kdy v této oblasti Keltové rýžovali zlato, ale po jejich odchodu z našeho území nejsou dochovány

žádné zprávy o činnosti dolů. Ke znovuobjevení dolů patrně došlo za vlády Přemyslovců v první polovině 14.století, kdy došlo k relativně rychlému rozvoji města Knín a okolních sídel. V této době si patrně zdejší doly odbyly období své největší slávy, protože již na začátku 15.století se těžba z důvodu stále se ztenčujících zásob přesouvala dále od města. Období novodobé těžby bylo zahájeno v první polovině 20.století hraběcími rody Silva Tarouca; příslušníci tohoto rodu jsou známí zejména jako majitelé průhonického panství. Z důvodu nízkého objemu vytěženého zlata těžba nebyla příliš úspěšná a kolem roku 1925 činnost dolů skončila. Další etapa dolování následovala v průběhu druhé světové války, mezi lety 1940–1945. V 50 letech 20.století byl proveden geologický průzkum, při kterém byly zbývající zásoby ložiska vyhodnoceny jako nerentabilní a činnost dolu tak byla definitivně ukončena.

### 3.1.4 Rtut' a životní prostředí

Rtut' se může do životního prostředí dostat jak přirozenými cestami, tak i antropogenní činností. Do životního prostředí se může rtuť uvolňovat třemi cestami. Primárními přírodními zdroji kontaminace Hg jsou kontaminanty uvolněné při vulkanické činnosti, při procesech zvětrávání hornin, při pohybu vody a při biologických procesech. Polutanty Hg mající antropogenní původ vznikají při spalování fosilních paliv (uhlí), výrobě elektrické energie tepelnými elektrárnami, těžbě nerostných surovin, jako například při těžbě zlata a rtuti a dalších již zmíněných odvětví průmyslu, například chemický a farmaceutický průmysl. Třetí možností, při které se Hg uvolňuje, je takzvaná remobilizace historických zdrojů (WHO 2021). Příkladem může být rtuť v půdě, sedimentech, vodních zdrojích a odpadech. Je nutné poznamenat, že většina rtuti obsažené v životním prostředí pochází z antropogenní činnosti.

Zemská kůra přirozeně obsahuje 50  $\mu\text{g}/\text{kg}$  Hg (Adriano 2001), převážně ve formě sulfidu. Výskyt rtuti je možné pozorovat u všech typů hornin. U všech typů magmatických hornin je koncentrace rtuti relativně nízká, nepřesahuje řád desítek  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Počáteční odhad klarkové hodnoty pro Hg se pohybuje od 50 do 77  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Kabata-Pendias a Pendias 2001). Pojem klarková hodnota rozumíme průměrný obsah prvků v zemské kůře. Za maximální hranici hodnot koncentrace tohoto prvku v magmatických horninách je dána koncentrace pod 200  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Většina sedimentárních hornin, kromě břidlic s vysokým obsahem organické hmoty, mají rovněž vrchní hranici koncentrace Hg pod 200  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . I přesto, že mají stejnou maximální hranici obsahu, tak podle Adriana (2001) mají sedimentární horniny obecně vyšší tendenci obsahovat více Hg než magmatické horniny.

Rtut' se přirozeně vyskytuje i v půdě, kde se pouze v malých koncentracích váže na půdní organickou hmotu, a to od jednotek až do stovek  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Vzhledem k rozsáhlému znečištění prostředí Hg není jednoduché odhadnout její koncentraci v půdách. Nicméně údaje uváděné pro rozličné půdy na světové úrovni ukazují, že průměrné koncentrace Hg v povrchové půdě nepřekračují 400  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Kabata-Pendias a Pendias 2001). Koncentraci Hg v půdách lze považovat za přirozenou, pokud její obsah Hg dosahuje úrovně  $<100$   $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Adriano 2001). Takto nízké koncentrace nepředstavují pro přírodní ekosystémy problém. Závažný problém, však nastává v oblastech poznamenaných průmyslovou a těžební minulostí. V okolí ložisek rtuti a kovů, jako například zlato a molybden, může koncentrace Hg dosahovat až 2000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Vůbec nejvyšší obsah Hg je možné naměřit přímo u ložisek samotné rtuti, kde se v některých případech může koncentrace Hg dostat až na úroveň kolem 100 000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Kontaminace

postižených oblastí zůstává i dlouho po ukončení činnosti dolů, s čímž je zase spojena hrozba intoxikace potravního řetězce. Příklad takovýchto oblastí na území České republiky může být bývalý zlatý důl v obci Libčice a bývalý cinabaritový důl v okolí obce Horní Luby.

### 3.1.5 Rtut' v půdním profilu

Podle práce, kterou publikovali Kabata-Pendias a Pendias (2001), je pravděpodobně Hg po přidání do půdy silně vázána jako elementární Hg nebo jako kationtové či aniontové komplexy, nejčastěji  $\text{Hg}^{2+}$  a  $\text{Hg}_2^{2+}$ . Když se dostane rtuť do půdy, tak je převážně vázána ve formě mírně pohyblivých organokomplexů.

Vezme-li se v potaz profilová distribuce Hg, lze podle Adriana (2001) provést dvě zobecnění. Jeho předpoklady jsou, že pod povrchovou vrstvou je Hg v půdním profilu poměrně mobilní a že Hg má tendenci se hromadit v povrchových horizontech. Kabata-Pendias a Pendias (2001) píše, že obsah Hg v panenských půdních profilech většinou pochází z matečné horniny, nicméně jelikož je Hg snadno těkavá, nelze vyloučit ani další přírodní zdroje, kterými mohou být například odplyňování a tepelná aktivita Země. Akumulace rtuti v půdách v první řadě souvisí s obsahem půdní organické hmoty. Je prokázáno, že v organických půdách byl naměřen podstatně vyšší obsah Hg než u minerálních půd. Což je hlavně způsobeno vysokým obsahem půdního humusu, obzvláště pak surového humusu, a jeho schopností na sebe vázat Hg. To je dáno hlavně tím, že dvojmocná Hg disponuje vysokou afinitou k organické půdní hmotě. Důsledkem toho jsou vysoké koncentrace Hg často doprovázeny vysokými hodnotami obsahu organického uhlíku, který se označuje  $C_{\text{org}}$  (Beckers a Rinklebe 2017). Kabata-Pendias a Pendias (2001) zaznamenali, že koncentrace rtuti v surovém humusu často přesahuje 0,3 mg/kg. Chování Hg v půdních profilech je tedy nesmírně ovlivněno půdní organickou hmotou, obsahem jílu a oxidy Fe a Mn (Adriano 2001). Je důležité si ale uvědomit, zda se jedná o půdy kyselé či zásadité, protože půdní pH nám určuje dominanci těchto faktorů. V kyselých půdách převažuje role půdní organické hmoty, zatímco u půd alkalických může mít stěžejní roli obsah jílovitých částic anebo přítomnost oxidů Fe a Mn.

Vstoupí-li sloučenina obsahující Hg do půdy, začne zde docházet k procesu adsorpce, který je v této fázi dominantním procesem a jednoznačně určuje rozklad tohoto prvku. Zbývající Hg v půdním roztoku vytěká, vysráží se, vyluhuje se anebo může být absorbována organismy (Adriano 2001). Mezi faktory, které sorpci rtuti v půdě ovlivňují, patří podle Adriana (2001) chemická forma aplikované Hg, reaktivita anorganických a organických půdních koloidů a již zmíněné faktory jako půdní pH, typ kationtů a aniontů na výměnném komplexu, půdní organická hmota a redox potenciál. Půdní pH patří mezi nejdůležitější faktory řídící proces adsorpce (Adriano 2001). Ačkoli půdy mají větší kapacitu pro organickou Hg než pro  $\text{HgCl}_2$ , sorpce všech sloučenin Hg pozitivně koreluje s obsahem organického uhlíku a s kationtovou výměnnou kapacitou půdy (KVK). (Kabata-Pendias a Pendias 2001). Dalším důležitým faktorem, určujícím chování Hg v půdním profilu, je schopnost komplexace Hg s rozpuštěným organickým uhlíkem (DOC). Tak jako předchozí faktory určující chování Hg v půdním profilu, tak i komplexace DOC je silně závislá na půdním pH. Zvyšuje-li se hodnota půdního pH, pak se i zvyšuje koncentrace DOC v půdním profilu. Adriano (2001) to přisuzuje tomu, že kovy Hg a Fe obecně vykazují nejsilnější afinitu k humínovým kyselinám. V souladu s tímto tvrzením byl proveden pokus, ve kterém byla půda, aby došlo k oxidaci půdní organické

hmoty, ošetřena peroxidem vodíku. Při tomto pokusu vyšlo, že schopnost adsorpce Hg se výrazně snížila při nízkém pH (Adriano 2001).

Rtuť, která se do přírody dostává vlivem antropogenní činnosti, je organického i anorganického původu. Velkou část veškeré rtuti v půdě zaujímá anorganická Hg, která se dostává do ekosystému vlivem průmyslové činnosti. Rtuť je považována za velmi nestabilní prvek, protože se zapojuje do řady fotochemických, chemických a biologických reakcí. Mnoho organických a anorganických sloučenin Hg se rozkládá za vzniku elementární Hg, která může vytékat nebo může vytvořit nové komplexy s organickými a anorganickými ligandy (Adriano 2001). Vlivem biochemických transformačních procesů, hlavně procesů methylace a alkylace, dochází k přeměně Hg na vysoce toxické sloučeniny ethylrtuť, methylrtuť a dimethylrtuť. Z nichž asi největší riziko představuje methylrtuť (MeHg), která je ze všech forem Hg nejtoxičtější (Tazisong et al. 2012). Dalšími nežádoucími vlastnostmi methylrtuti může být její snadná mobilita v půdě a poměrně snadná schopnost se vázat na většinu živých organismů a rostlin. Tyto formy Hg jsou ve srovnání s minerálními sloučeninami toxické pro stejné organismy v koncentracích 10 až 100krát nižších (Róžaňski et al. 2016). Beckers a Rinklebe (2017) přisuzují hlavní podíl na tvorbě methylrtuti mikrobiální aktivitě daného prostředí. Rychlost samotného procesu methylace pak může být ovlivněna řadou faktorů, jako například půdním pH, přítomností sulfidů Hg, teplotou, přítomností organických sloučenin, přítomností mikrobiálních inhibitorů a redox potenciálem, který má zásadní význam. Zejména vysoká korelace mezi rychlostí methylace Hg a mírou redukce síranů ukazuje na citlivost těchto procesů na redox potenciál (Adriano 2001).

Biogeochemickým procesům rtuti v půdě dominují anorganické a organické rtuťnaté komplexy. Tyto rtuťnaté sloučeniny se v přítomnosti půdní organické hmoty mohou vyskytovat ve formě koloidních nebo rozpustných komplexů, které se navzájem od sebe liší schopností mobility v půdním systému. To je podle Adriana (2001) důkaz, že půdní Hg může být silně chelátována s půdní organickou hmotou. Rtuťnaté kationty přítomné v půdě mohou být vlivem své vazby s –SH funkčními skupinami půdní organické hmoty imobilizovány nebo v závislosti na půdním redox potenciálu vysráženy ve formě velmi nerozpustného sulfidu rtuťnatého (tedy již zmíněného cinabaritu), který je, jak jsem již v předchozích kapitolách zmínil, jedním z nejhojněji se vyskytujících nerostů obsahující Hg na naší planetě. Rozdělení rtuti do jednotlivých sloučenin určuje její dostupnost, pohyblivost a potenciální toxicitu v půdách (Tazisong et al. 2012).

### **3.1.6 Dostupnost a mobilita Hg v půdě pro organismy**

Beckers a Rinklebe (2017) zaznamenali, že biologicky dostupný obsah Hg v půdě se mění s časem. Rozpouštění Hg z pevné fáze a její transport půdou závisí na charakteristikách místa, jako je typ půdy, heterogenita půdy, geochemické složení půdy a objemová vlhkost půdy (Reis et al. 2014). Díky těmto faktorům dochází ke značné prostorové a časové nehomogenitě půdy a tím pádem i biologické dostupnosti rizikových prvků, hlavně rtuti. Půdní nehomogenita značně komplikuje možnosti přesného stanovení Hg v půdě. Tedy pokusy o měření biodostupné Hg v půdách pomocí různých laboratorních extrakčních metod jsou pouze schopna poskytnout přibližné hodnoty (Beckers a Rinklebe 2017). I přes to, je možné pomocí jednoduché metody relativně přesně kvantifikovat biologicky dostupnou Hg v půdách pomocí rozpustnosti půdní

frakce ve vodě. Zastoupení biologicky dostupné Hg se dá kvantifikovat za použití destilované vody jako extrakčního činidla. Vedle toho, že tato metoda je považována za relevantní pro určení alespoň části potencionálně biologicky dostupného obsahu Hg v půdě, může být tato metoda užitečným nástrojem k určení maximální indikace potenciální vyluhovatelnosti Hg při drenáži a odtoku vody v půdě.

Migrační procesy zahrnující Hg jsou v půdách spíše omezené, tedy obsah Hg na povrchu se pomalu hromadí i při nízkém přísunu tohoto kovu (Kabata-Pendias a Pendias 2001). V přírodních systémech naší planety může být rtuť přirozeně mobilizována volatilizací, vyluhováním a příjmem rostlinami. Přirozeně také dochází ke ztrátám Hg z půdy. Podle Adriana (2001) je těkavost Hg z trávy a půdy považována za tzv. dominantní cestu ztráty Hg v tomto typu krajiny, důležitější než vyluhování nebo příjem rostlinami. Kabata-Pendias a Pendias (2001) publikovali informace o ztrátách Hg vytěkáním, které se zvyšují s rostoucí teplotou půdy a s vyšší alkalitou půdy. Dále tito autoři zjistili, že se Hg silně adsorbuje i v písčité půdě a její rozpustnost nezvyšují ani kyselé deště nebo zvýšená salinita půdy. V jejich přehledné práci zmiňují také studie provedené ve Švédsku, které ukázaly mobilitu Hg v půdě, vztahující se zejména na půdní frakci Hg vázané na půdní organickou hmotu. Tato studie poukazuje na existenci možné korelace mezi půdním pH a mobilitě rtuti v závislosti na půdní organické hmotě. V kyselém prostředí se Hg z půdního profilu vyplavuje ve vazbě na půdní organickou hmotu, zatímco v prostředí neutrálních až silně alkalických půd dochází k vyluhování ve vazbách na anorganické sloučeniny (Kabata-Pendias a Pendias 2001).

### **3.1.7 Akumulace Hg v suchozemských ekosystémech**

Rtuť prochází velmi specifickými proměnami v různých ekosystémech (Róžański et al. 2016). Obzvláště nebezpečnými a nejvíce toxickými sloučeninami tohoto prvku jsou dimethylrtuť a methylrtuť, které jsou velmi snadno bioakumulovatelné. Bioakumulace a toxicita Hg v suchozemských systémech je při porovnání s vodními systémy nízká (Adriano 2001). Hlavním důvodem je, že vstoupí-li Hg do půdy, tak je silně sekvestrována půdními složkami a skrze ně pak přijímána rostlinami. Příjem a přenos skrze rostliny nepředstavuje významnou cestu expozice Hg na živé organismy. Přenos rtuti z půdního média do kořenového systému a z něj pak nadzemní biomasy je velmi nízký a závisí na mnoha faktorech jako je forma Hg, půdní pH, půdní organická hmota a druh rostliny. Mnohem nebezpečnějším se může jevit příjem rtuti z ovzduší povrchem listů rostlin.

V suchozemském potravním řetězci dochází jen k omezenému bioobohacování neboli akumulaci toxinu do organismu v rámci trofických úrovní. Jako příklad může posloužit odběr a následné měření koncentrací Hg ve vegetaci poblíž dolů Almadén ve Španělsku, kde byly při porovnání s vegetací mimo oblast zasaženou Hg, zjištěny 1krát až 3krát vyšší koncentrace v listech rostlin. Navzdory tomu, že ve stejné lokalitě byly v půdě naměřeny až více jak stonásobné koncentrace oproti nezasazeným oblastem. Takto relativně nízké koncentrace Hg v listech rostlin by neměly představovat příliš velkou hrozbu pro život herbivorů v této oblasti. Koncentrace Hg v tkáních suchozemských herbivorů jsou vzhledem k tomu obvykle nízké. Například u jelenů, losů a karibu jsou typické koncentrace Hg v jaterní tkáni  $<0,15 \mu\text{g/g}$ , zatímco ve svalové tkáni jsou koncentrace  $<0,10 \mu\text{g/g}$ . Podobně nízké koncentrace je možné pozorovat ve svalové tkáni suchozemských predátorů, jako například liška, kojot nebo vlk, u



kterých se obvykle pohybovaly kolem hodnoty  $<0,20 \mu\text{g/g}$ . Ale například u populací dravých ptáků se můžeme setkat s reprodukčními problémy dostavujícími se při koncentracích ve stravě podstatně nižších než ty, u kterých už je patrná toxicita. U suchozemských rostlin může docházet ke snížené schopnosti růstu, poškození listů, poškození kořenového systému rostliny, snížení obsahu chlorofylu, a nakonec mohou vést až k odumření celé rostliny (Adriano 2001).

### 3.1.8 Rtut' v rostlinách

Rtut' a sloučeniny, které ji obsahují, jsou absorbovány kořenovým systémem rostliny a jsou částečně translokovány do dalších částí těla rostlin. Kromě specifických místních faktorů životního prostředí lze nízké koncentrace Hg v rostlinách na místech s rostoucím znečištěním Hg částečně připsat vysokému hromadění Hg v kořincích, zejména v kořenovém vlášení, které mnohdy obsahují více Hg než hrubé kořeny (Beckers a Rinklebe 2017). Ke zvýšené retenci kořenového systému rostlin značně přispívají fytochelatiny, což jsou nízkomolekulární peptidy, které hrají významnou roli při detoxikaci těžkých kovů v rostlinách. Dále se vyznačují schopností sekvestrovat Hg a usnadňovat jeho transport z cytosolu do vakuoly. Touto schopností fytochelatiny umožňují imobilizaci Hg v kořenovém systému rostliny. Ve výsledku se dá říct, že kořenový systém rostlin slouží jako přirozená bariéra pro příjem rtuti rostlinou. Adriano (2001) uvádí jako příklad koncentraci Hg u vojtěšky z několika farem, u kterých byly v kořenových systémech naměřeny velmi vysoké koncentrace Hg (až  $133 \text{ mg/kg}$  sušiny), zatímco v listech vojtěšky se koncentrace Hg nedostaly nad hodnotu  $1 \text{ mg/kg}$ . U suchozemských rostlin může docházet ke snížené schopnosti růstu, poškození listů, poškození kořenového systému rostliny, snížení obsahu chlorofylu, a nakonec mohou vést až k odumření celé rostliny.

Přijem Hg kořeny zdaleka není jedinou cestou, jak se může Hg dostat do těla rostlin. Jako příklad může posloužit měření koncentrace v různých částech rostlinného těla rýže v okolí průmyslové oblasti Wan-shan v Čínské provincii Guizhou, kde Zhang et al. (2010) pozorovali, že nejvyšší koncentrace Hg v rýži byly v kořenech a listech, zatímco v jiných orgánech byly koncentrace Hg poměrně nízké. Z toho se dá usuzovat, že se Hg do rostlinného těla dostává jak kořeny, tak i foliárně (například ze spadu) a její pohyb v rámci rostliny je omezený. Beckers a Rinklebe (2017) také konstatují, že jsou často uváděny silné korelace mezi obsahem Hg v půdách a emisí Hg z půd, ale stále neexistuje dostatek důkazů o významnosti podílu emisí Hg z půd na koncentraci Hg v listech.

Vzhledem k poměrně rozsáhlé kontaminaci prostředí rtuti se dá očekávat její přítomnost i v zemědělsky využívaných oblastech. Mezi oblasti, které jsou potencionálně ohroženy kontaminací Hg, patří zemědělsky využívané plochy vyskytující se v blízkém okolí průmyslových oblastí nebo oblastí s výraznou průmyslovou minulostí. Beckers a Rinklebe (2017) předpokládají, že koncentrace Hg ve většině potravin kromě ryb a mořských savců jsou pod úrovní  $20 \text{ mg/kg}$ . Pokusíme-li se vyjádřit obecnou celkovou koncentraci Hg v různých zemědělských plodinách, tak podle Adriana (2001) se koncentrace Hg pohybují v rozmezích od  $<1$  do  $300 \mu\text{g/kg}$ , s tím, že vyšší úrovně koncentrací Hg jsou způsobeny přirozeným ukládáním Hg v půdě. Skutečná úroveň je však ovlivněna řadou faktorů, kterými například mohou být charakteristiky a vlastnosti lokality, druhy pěstovaných rostlin anebo minulá či současná průmyslová činnost dané lokality. Plodinami, které jsou nejvíce postižené znečištěním

Hg v půdě, jsou obilniny, které se vyznačují zvýšenou koncentrací Hg ve svém těle. Nejvíce postiženou plodinou je rýže, která mnohdy dosahuje až 100krát vyšších obsahů Hg než ostatní plodiny.

Qiu et al. (2008) a mnoho dalších čínských vědců měřili koncentraci celkové Hg (THg) a jejích sloučenin, obzvláště pak methylrtuti, v pěstované rýži (*Oryza sativa L.*) v Číně, zejména v blízkosti dolů Wanshan v provincii Guizhou. Zde byla naměřena koncentrace THg až 1,12 mg/kg. Zhang et al. (2010) poznamenali, že poslední naměřená hodnota asi 56krát překračuje doporučené maximální hodnoty určené pro konzumaci podle Standardizačního úřadu Čínské lidové republiky (0,02 mg/kg). Koncentrace vysoce toxické methylrtuti byly ještě více alarmující s nejvyšší koncentrací 0,174 mg/kg (Qiu et al. 2008). Při porovnání mezi vzorkovanou rýží se čtyřmi dalšími druhy plodin pěstovaných v těžebních oblastech vyšlo, že koncentrace methylrtuti v rýži dosahovala většinou 10krát až 100krát vyšších hodnot než u kukuřice (*Zea mays L.*), vodnice (*Brassica campestris*), tabáku (*Nicotiana tabacum*) a hlávkového zelí (*Brassica oleracea*). Feng et al. (2008) zjistili silný vztah mezi odhadovaným příjmem MeHg v rýži a hladinou MeHg ve vlasech obyvatel těžební oblasti Wanshan, což vede k závěru, že hlavní expozicí Hg pro člověka v této oblasti nemusí být ryby, ale častá konzumace rýže.

Shrnu-li výsledky těchto průzkumů, tak z nich jednoznačně vyplývá, že produkce rýže se, vzhledem k tomu že slouží jako hlavní zdroj potravy pro miliardy lidí napříč celým světem, jeví jako nejvíce riziková plodina pro lidskou populaci. Proto například Beckers a Rinklebe (2017) doporučují podrobný výzkum pro větší pochopení biogeochemických procesů a interakce Hg se zaměřením značně snížit expozici MeHg po požití rýže.

## 3.2 Uhlík

### 3.2.1 Základní vlastnosti a formy uhlíku

Uhlík je prvek představující základ pro všechny živé organismy naší planety. Jedná se o biogenní nekovový prvek, který se v zemské kůře vyskytuje ve třech základních formách, a to jako elementární uhlík, organický uhlík a anorganický uhlík. Uhlík v elementárním stavu se v Zemské kůře vyskytuje ve třech základních alotropních modifikacích, tedy v různých strukturních formách, které se vyznačují odlišnými fyzickými, chemickými a mechanickými vlastnostmi. Těmito modifikacemi jsou grafit, diamant a amorfní uhlík. Šimek et al. (2021) dále shrnují, že se uhlík na Zemi vyskytuje ve formě sedmi izotopů, z nichž dva jsou stabilní ( $^{12}\text{C}$  a  $^{13}\text{C}$ ) a ostatní jsou radioaktivní ( $^{10}\text{C}$ ,  $^{11}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{15}\text{C}$  a  $^{16}\text{C}$ ). Izotopy  $^{12}\text{C}$  a  $^{13}\text{C}$  patří mezi nejhojněji se vyskytující izotopy C v prostředí planety Země, přičemž  $^{12}\text{C}$  je zcela dominantní, jeho abundance je téměř 99%. Uhlík se na Zemi přirozeně vyskytuje v mnoha minerálech, nejčastěji v uhličitanech. Jedná se o nestálé anorganické sloučeniny, ve kterých uhlík nejčastěji vytváří vazby s dvojmocnými kovy, jako například hořčík, železo, měď nebo vápník. Mezi nejběžněji se vyskytující uhličitany patří magnezit, kalcit, dolomit, aragonit a rodochrozit. Uhlík je dále přítomen v nespočetném množství organických sloučenin, které tvoří základ veškeré rostlinné a živočišné biomasy. Vedle toho dokáže uhlík vytvářet plynné sloučeniny s prvky jako je vodík a kyslík, například oxid uhličitý ( $\text{CO}_2$ ), oxid uhelnatý ( $\text{CO}$ ) a methan ( $\text{CH}_4$ ). Koncentrace těchto plynů v atmosféře hrají stěžejní roli pro stabilitu všech ekosystémů naší planety. V současnosti

se zvyšuje podíl těchto plynů v zemské atmosféře, hlavně oxidu uhličitého a methanu, což podle názorů mnohých vědců může vést ke globálnímu oteplování naší planety (Šimek et al. 2021).

### 3.2.2 Globální cyklus uhlíku

Globální cyklus uhlíku je spjat s koloběhem života organismů na naší planetě. Z pohledu globální bilance se nejvíce uhlíku v Zemské kůře váže v organických látkách, jako například ropa, zemní plyn, kerogen, a v nerostech uhličitánů. I přesto jsou však ale největšími rezervoáry C oceán, půda, atmosféra a suchozemská biota. Globální cyklus, jak konstatují Šimek et al. (2021), je charakteristický přenosem mezi suchozemskými ekosystémy, oceány a atmosférou. Uhlík vyskytující se v suchozemských systémech je přirozenou cestou akumulován v půdě, rašelině a v odumřelých organických zbytcích živočichů a rostlin. Mezi atmosférou a suchozemskými ekosystémy dochází k rozsáhlé vzájemné výměně uhlíku prostřednictvím jeho jednoduchých sloučenin, jako například oxid uhličitý nebo methan. Během života všech organismů se uhlík akumuluje v biomase ve formě různých jednoduchých i složitých látek. Po odumření organismů k anaerobnímu i aerobnímu rozkladu, kdy hlavním produktem je oxid uhličitý.

Šimek et al. (2021) dále konstatují, že uhlík je nedílnou součástí života na planetě Zemi, tak je nezbytné se na jeho cyklus dívat jako na nástroj, který zajišťuje určitý řád na naší planetě. Zřejmě nejdůležitější sloučeninou celého cyklu se jeví již zmíněný oxid uhličitý. Tato sloučenina je při procesu fotosyntézy postupně přeměněna na mnohé organické sloučeniny, které tvoří základ potravních řetězců a v průběhu respirace organismů a kořenů rostlin se opět rozkládají na oxid uhličitý, který se při uvolnění do atmosféry opět dostává do procesu fotosyntézy. V průběhu tohoto jevu se část uhlíku dočasně váže v půdě ve formě půdní organické hmoty, kde opět dochází k jeho rozkladu a vzniku oxidu uhličitého, který aby neporušil svoji bilanci, putuje do atmosféry, kde doplňuje ztráty vzniklé v průběhu cyklu. Během procesu respirace půdy dochází k uvolnění značného množství  $\text{CO}_2$  do atmosféry, Toto množství několikanásobně převyšuje emise ze spalování fosilních paliv, ale v tomto případě dochází k jeho opětovnému odčerpání fotosyntézou. Vedle oxidu uhličitého dochází při těchto procesech k uvolňování dalších uhlikatých látek, jako například methanu. Methan, který se uvolňuje z půdy do atmosféry představuje důležitou sloučeninu ovlivňující fyzikální a chemické procesy v atmosféře. Methan se řadí mezi skupinu takzvaných skleníkových plynů, které se svojí přítomností v atmosféře podílí na skleníkovém efektu. Za hlavní zdroje produkce methanu se považují jak antropogenní činnost, tak i přirozené biologické procesy. V přírodě se na produkci methanu nejvíce podílí činnost anaerobních organismů v půdách a trávicích traktech vyšších obratlovců. Největšími zdroji antropogenních emisí pak jsou emise ze zemědělství, spalování biomasy, fosilních paliv a emise uvolněné ze skládek odpadů. Uvádí se, že přibližně 70 % až 80 % atmosférického methanu je biologického původu. Jelikož je celková spotřeba methanu o něco nižší než jeho produkce, tak dochází ke zvýšení jeho průměrné koncentrace v atmosféře, což může mít za následek zvyšování účinku skleníkového efektu a s tím souvisejících environmentálních problémů (Le Mer a Roger 2001).

### 3.2.3 Půdní uhlík

Půda, ale i celá pedosféra podporuje téměř veškerou biologickou aktivitu v ekosystémech naší planety. Její význam pro společenstva půdních organismů a pro průběh fyzikálně-chemických a biologických procesů je nenahraditelný, „čistě minerální“ půda nemůže existovat a fungovat (Šimek et al. 2021). V půdě se můžeme setkat se dvěma typy zásob uhlíku, a to s půdním organickým uhlíkem (SOC) a s půdním anorganickým uhlíkem (SIC). Organický půdní uhlík vstupuje do půdy biologickými a biochemickými procesy, kterými může být například rozklad odumřelých těl organismů a rostlin. Zatímco anorganický uhlík vstupuje do půdy jako produkt reakcí mineralizace. V půdě se může uhlík vyskytovat ve třech formách, a to ve formě volného uhlíku, stabilního uhlíku a aktivního uhlíku. Volný uhlík se nedokáže vázat na žádné minerály a není ani asociován s jejich půdními agregáty. Stabilní uhlík tvoří vazby ve specifických humusových látkách, fulvokyselinách a huminových kyselinách. Rovněž se vyznačuje odolností vůči mineralizaci a biodegradaci. Aktivní uhlík, také známý pod označením labilní uhlík, dokáže vytvářet lehce rozložitelné sloučeniny, které se vyznačují schopností snadno podléhat metabolizaci. Aktivní uhlík podléhá i oxidačním reakcím, které vedou ke snižování obsahu humusu v půdě a skrze mikrobiální aktivitu k následnému uvolňování potřebných živin pro půdní mikrobiální společenstva.

Velmi významnou roli při globálním koloběhu uhlíku na Zemi hraje půdní uhlík, protože půdy patří mezi hlavní místa, ve kterých se uhlík v suchozemských systémech ukládá. Ellerbrock a Gerke (2013) píší, že globální obsah uhlíku vázaného v půdní organické hmotě se odhaduje asi na 1550 Pg (petagramů) ve svrchních 100 cm, což je asi dvojnásobek obsahu atmosférického uhlíku. Globální zásoby organického uhlíku v celém půdním profilu se pak přibližně pohybují okolo 3000 Pg. Půda se tedy dá považovat za jeden z nejvýznamnějších rezervoárů organického C na naší planetě. Vedle organických sloučenin uhlíku se také v půdě můžeme setkat, jak již bylo řečeno výše, s jeho anorganickými sloučeninami, které se převážně váží v uhličitanech. Odhady celkového obsahu anorganického uhlíku v půdě se rovněž liší, přibližně se odhadují jeho zásoby v horní vrstvě půdy v rozmezí mezi 700 až 1700 Pg. Sečtením těchto zásob dohromady (získáme celkový uhlík, který se značí  $C_{Tot}$ ) pak zjistíme, že v půdě se nachází více uhlíku než v atmosféře a biosféře dohromady (Šimek et al. 2021).

Jelikož je možné půdu označit za živý ekosystém, který interaguje s atmosférou, hydrosférou a biosférou, tak je důležité zmínit, že zdroje uhlíku v půdě nejsou statické, ale neustále dochází k jeho příjmům a ztrátám. Základní složkou každé půdy je půdní organická hmota (SOM). Pojmeme půdní organická hmota se rozumí organická část půdního ekosystému, která je tvořena půdními organismy, biomasou kořenových systémů rostlin a odumřelými částmi těl rostlin a živočichů. Hlavním zdrojem podílejícím se na jejím vzniku, jsou autotrofní organismy. Tyto organismy se vyznačují schopností vytvářet z anorganických látek organické sloučeniny za využití tepelné energie nebo energie z chemických procesů. Příklady půdních autotrofních organismů mohou být rostliny, řasy, sinice a různé další půdní mikroorganismy. Kromě autotrofních organismů se na vzniku organických látek v půdě podílí i takzvaný černý uhlík (black carbon). Koelmans et al. (2006) definují black carbon jako produkt procesu zvětrávání uhlíku ve formě grafitu v horninách a jako produkt nedokonalého spalování fosilních paliv a vegetace. Vzhledem k místním podmínkám mohou tyto látky v určitých oblastech představovat primární zdroj uhlíku, protože může docházet k jejich přenosu atmosférou i do

velmi vzdálených oblastí od místa jejich vzniku. Některé ekosystémy, jako například savany, vyznačující se pravidelností rozsáhlých požárů mohou mít právě tyto procesy jako primární zdroj svého půdního uhlíku. Dalším zdrojem půdního uhlíku, ale už nepříliš významným, mohou být stopová množství organických sloučenin v naší atmosféře, ze kterých může být organický uhlík absorbován některými heterotrofními mikroorganismy, jako například bakteriemi a houbami. Jelikož se půda považuje za živý systém, který interaguje s ostatními ekosystémy, tak v závislosti na této interakci dochází i ke značně nepravidelným zdrojům půdního uhlíku. V oblastech, které jsou pravidelně zasahovány povodněmi a záplavami, mohou tyto pochody představovat poměrně významný zdroj uhlíkatých látek.

### 3.2.4 Půdní organické látky

Ellerbrock a Gerke (2013) odhadují že obsah půdní organické hmoty mnoha minerálních orných a travnatých půd zaujímá asi 1–6 % celkové půdní hmoty. I když se její obsah může zdát jako poměrně nízký, půdní organická hmota však představuje důležitou složku půdy, která se vyznačuje schopností ovlivňovat fyzikální, chemické a biologické vlastnosti půdy. Odhady množství uhlíku v anorganické a organické formě v půdě se však značně liší (Šimek et al. 2021). Množství půdního organického materiálu, které vstupuje do půdního systému, je v první řadě ovlivněno klimatem dané oblasti a místní vegetací. Organické látky, které vstupují do půdy, mohou být různého původu. Tyto látky je možné dělit na organické látky rostlinného, živočišného, mikrobiálního a antropogenního původu. Většina těchto látek pak připadá odumřelé rostlinné biomase, u které zaujímá uhlík přibližně 42 hmotnostních %. V rostlinné biomase je obsaženo velké množství různých organických sloučenin, jako například glukóza, celulóza, hemicelulóza nebo škrob. Dále je rostlinná biomasa tvořena bílkovinami, tuky a vosky. Zbylý podíl pak připadá na odumřelá těla živočichů, mikroorganismů a produktů jejich metabolismu. Biomasa živočišného původu se rovněž skládá z velmi různorodé skupiny sloučenin uhlíku. Na rozdíl od rostlinné biomasy však obsahuje podstatně více dusíku, který je vázán v bílkovinových aminokyselinách a díky čemuž pak dochází k obohacení půdního systému dusíkem.

Obsah půdního organického materiálu v odebraných vzorcích půdy je možné stanovit jako obsah půdního organického uhlíku ( $C_{org}$ ), ale jedná se o pouze přibližný odhad, protože kromě uhlíku se v půdní organické hmotě vyskytují prvky jako dusík, síra, fosfor a další různé kationty. Pro převod obecných vlastností půdní organické hmoty vztažených k měření obsahu  $C_{org}$  k obsahu půdní organické hmoty, byl navržen faktor o hodnotě přibližně 1,72 (Ellerbrock a Gerke 2013), kterým se hodnota obsahu  $C_{org}$  vynásobí. Obecně platí pravidlo, že obsah půdní organické hmoty klesá se zvyšující se hloubkou půdního profilu. Vzhledem k silně heterogennímu složení půdního organického materiálu je nutné poznamenat, že tento vzájemný vztah je založený na odhadu, který závisí na genezi půdy a dalších faktorech prostředí a lokálních klimatických podmínkách. Tímto vztahem se v minulosti zabývalo mnoho studií, které například srovnávaly dusík s produkcí a rozkladem půdní organické hmoty v půdách tropického a mírného podnebného pásu. Ellerbrock a Gerke (2013) se zmiňují o tom, že byla zjištěna závislost obsahu  $C_{org}$  na klimatu, struktuře půdy, využití půdy, střídání plodin a hnojení. Změny obsahu organického uhlíku v půdě se mohou vyskytovat jak v relativně krátkých, tak i dlouhých časových intervalech.

### 3.2.5 Sekvestrace půdního uhlíku

Vzhledem k tomu, že půda patří mezi největší rezervoáry uhlíku na naší planetě, tak je nutné očekávat, že celý půdní systém se vyznačuje schopností značně ovlivňovat globální zásoby uhlíku na naší planetě, a tím pádem i nepřímo ovlivňovat klima celé planety. Půda hraje důležitou roli při zadržování atmosférického oxidu uhličitého a při vypouštění dalších skleníkových prvků, které svými vlastnostmi vedou k nežádoucímu zvýšení skleníkového efektu. Účinným mechanismem, který zabraňuje nadměrným únikům sloučenin půdního uhlíku do atmosféry, se může jevit proces sekvestrace. Sekvestrace půdního uhlíku znamená přenos atmosférického uhlíku skrze rostliny do půdy a jeho následná fixace v půdním ekosystému. Šimek et al. (2021) proces sekvestrace vysvětlují jako dlouhodobé vyčlenění biologicky aktivních forem C z jeho cyklu. Z globálního hlediska může být schopnost sekvestrace uhlíku půdou klíčem ke snížení emisí tohoto prvku a zmírnění dopadů globálního oteplování na ekosystémy naší planety.

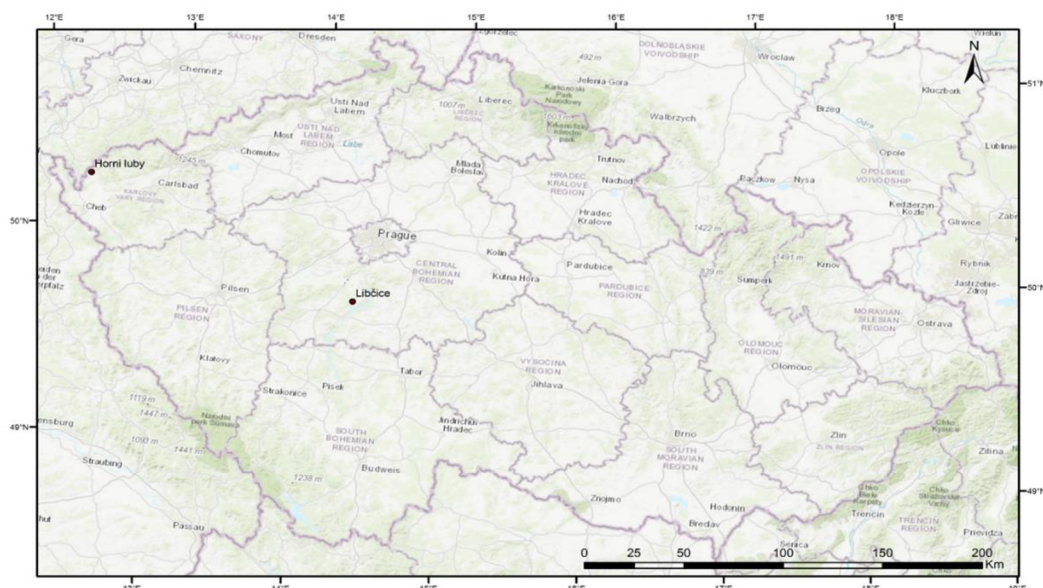
### 3.2.6 Rozklad půdních organických látek

Pojmem rozklad organických látek se rozumí jejich biologická degradace za pomoci různých organismů. Na tomto hlavně biologickém procesu se podílí většina půdních organismů (Šimek et al. 2021). Výjimkou není ani rozklad organických látek v půdním ekosystému. Při tomto procesu hrají velmi výraznou roli půdní organismy. Tyto organismy se svojí činností nejvíce podílí na začátku procesu, kde přispívají k narušení odumřelých částí a pletiv. Za primární rozkladače jsou však považovány heterotrofní mikroorganismy, které prostřednictvím svých enzymů dokážou rozkládat větší i menší organické molekuly. Velké organické molekuly jsou schopny rozkládat pomocí enzymů vylučovaných do prostředí, zatímco menší molekuly, jako například cukry, přijímají do svých těl a využívají ve svém metabolismu. Nachází-li se v daném půdním prostředí vhodné podmínky, pak půdní organismy dokážou rozložit veškerou odumřelou biomasu až na oxid uhličitý.

Proces rozkladu organické biomasy v půdním prostředí nesouvisí pouze s procesy přeměny uhlíku a následných produktů těchto procesů, jako například oxid uhličitý a methan. Při průběhu procesů rozkladu se podle Šimek et al. (2021) uvolňuje mnoho minerálních látek, které slouží jako zdroj živin pro rostliny a mikroorganismy. V průběhu procesu dochází k oxidaci půdní organické hmoty na minerální látky. Celý proces je doprovázen imobilizací živin, které se uvolnily v průběhu procesu. Příkladem mohou být dusík, síra, fosfor, vápník, hořčík, draslík a jejich sloučeniny, z nichž patří mezi nejvýznamnější sloučeniny dusíku, například  $\text{NH}_4^+$  a  $\text{NO}_3^-$ . Látky uvolňované při těchto procesech mohou být přímo spotřebovány mikroorganismy nebo může dojít k jejich adsorpci do půdních koloidů. Z půdních koloidů mohou být časem uvolněny a opět posloužit jako živiny pro půdní mikroorganismy nebo se přeměnit v nerozpustné minerální látky, anebo se mohou z půdy vyplavit. Vzhledem ke značné heterogenitě půdy, půdní organické hmoty a půdních mikrobiálních společenstev je velmi obtížné stanovit k jakým chemickým reakcím přesně dochází.

## 4 Metodika

### 4.1 Sběr vzorků



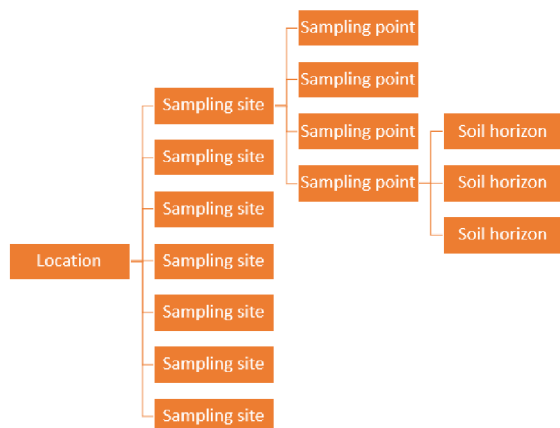
Obrázek 1 Poloha Horních Lub a Libčic na území ČR (map source: ArcMap 10.3.1 (Redlans))

#### 4.1.1 Horní Luby

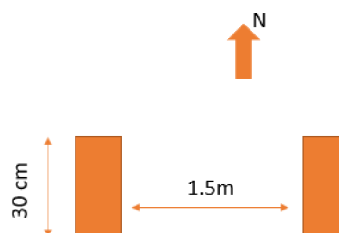
V lokalitě Horní Luby bylo celkem odebráno 48 vzorků na 7 odběrových místech. Vzorky byly podle toho, pro jaký účel výzkumu slouží, rozděleny na dvě skupiny. Zvlášť byly uloženy vzorky sloužící pro výzkum fyzikálních, chemických a mikrobiologických vlastností půdy a vzorky sloužící pro stanovení koncentrace rtuť. Jedno odběrové místo zaujímalou plochu o rozměrech 30 cm x 1,5 m. Na této ploše byla založena 4 odběrová místa, ze kterých byly odebrány samostatné vzorky všech půdních horizontů vyskytujících se na daném místě. Hloubka odběru činila 20 cm.

První odběrové místo se nacházelo vedle starého vchodu do dolu. Kvůli neplánovanému průjezdu těžkého stroje napříč celým místem odběru došlo ke ztrátě horizontu H po celé ploše tohoto stanoviště. Celkem byly extrahovány 4 vzorky obsahující pouze horizont A. Druhé odběrové místo se nachází asi 40 metrů od odběrového místa číslo 1. Toto stanoviště je tvořeno kopcem z násypového materiálu pocházejícího z dolu. Přestože byly diagnostikovány 4 horizonty (F, H, A, B), tak byly odebrány pouze 3 vzorky horizontu B. Hloubka odběru byla 10–20 cm. Třetí odběrové místo bylo v nedalekém jezeře, které se nachází asi 30 m od odběrového místa číslo 2 a v době odběru bylo vyschlé. Předchozími výzkumy bylo podloženo, že právě toto jezero se vyznačuje nejvyšší koncentrací Hg. Zde byly určeny 2 horizonty, které byly označeny jako horizonty A (0–12 cm) a Bg (oxidoredukční glej) (12–20 cm). Jako čtvrté odběrové místo byla zvolena strana jezera nacházející se těsně nad jezerem ve vzdálenosti do 10 metrů od předchozího odběrového místa. Byly pozorovány dva horizonty, a to horizont A (0–20 cm) a O (<1 cm). Jelikož byl horizont O přítomen ve velmi tenké vrstvě, bylo velmi obtížné jej odebrat odděleně od horizontu A. Z tohoto důvodu nebyl horizont A odebrán. Páté místo odběru se nacházelo ve svahu kopce skládky asi 20 m od místa odběru číslo 4. Byly zde diagnostikovány horizonty O a A, oba o přibližně stejné hloubce jako u předchozího místa

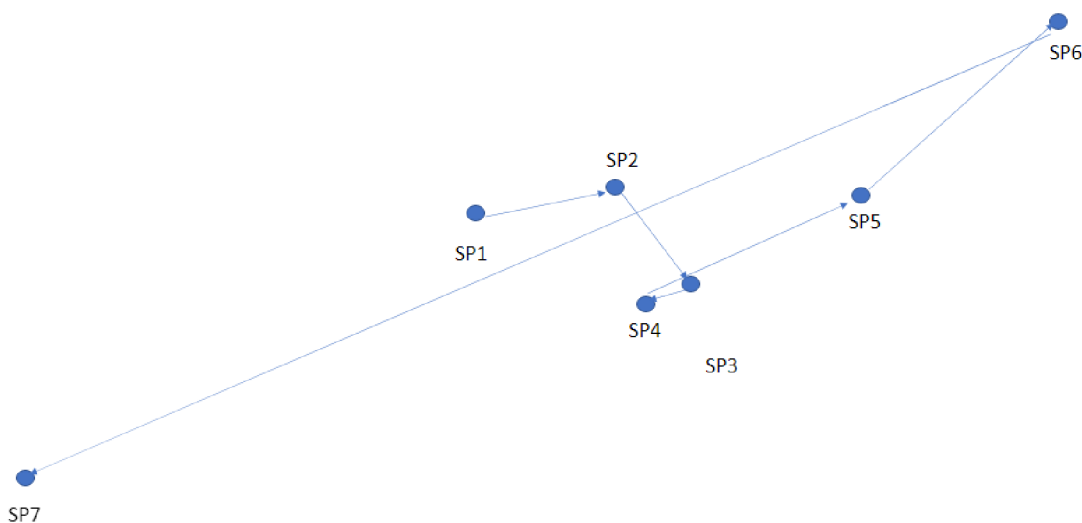
odběru. Horizont O nebyl, kvůli své tenké vrstvě vzorkován. Šesté odběrové místo bylo ve vzdálenosti cca 40 m od odběrového místa číslo 5. Lokalita se nachází v lese ve svahu od kopce skládky. Byly zde odebrány horizonty F (0–1 cm), A (1–2 cm) a Cg (C glejový), který byl odebrán těsně pod hloubkou vzorkování. Poslední sedmé odběrové místo se nachází na louce několik stovek metrů severozápadně od odběrového stanoviště číslo 1. Toto odběrové místo bylo kvůli své odlišnosti (na rozdíl od ostatních bodů se nejednalo o lesní ekosystém) z mého výzkumu vyloučeno.



Obrázek 2 Schéma odběru vzorků pro lokalitu Horní luby



Obrázek 3 Schéma odběru vzorků pro každé odběrové místo



Obrázek 4 Schéma odběrových míst v Horních Lubech

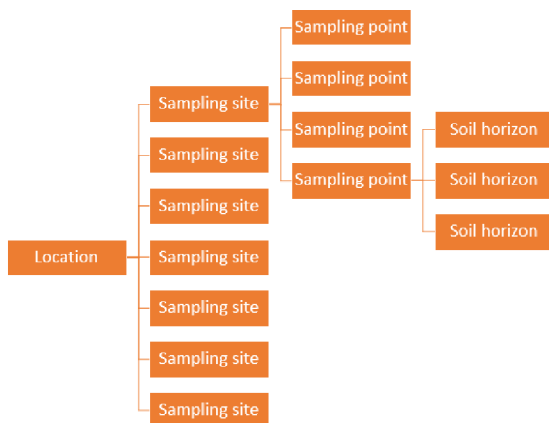
#### 4.1.2 Libčice

V lokalitě Libčice bylo celkem odebráno 76 vzorků na 7 odběrových místech. Stejně jako v lokalitě Horní Luby byly vzorky rozděleny podle toho, které půdní vlastnosti byly zkoumány. Jedno odběrové místo zaujímalou plochu o rozměrech 30 cm x 1,5 m. Na této ploše byla založena 4 odběrová místa, ze kterých byly odebrány samostatné vzorky všech půdních horizontů vyskytujících se na daném místě. Hloubka odběru činila 20 cm. Schéma vzorkování muselo být přizpůsobeno pokrytí povrchu terénu kameny. Z tohoto důvodu byly odebírány pouze 2 půdní

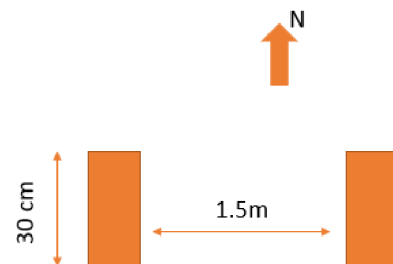


profily, s tím že každá strana profilu byla vzorkována zvlášť. Vzdálenost mezi severní a jižní stranou profilu činila 30 cm. Vzdálenost mezi dvěma profily se lišila podle podmínek terénu lokality. Jako střední hodnota byla zvolena vzdálenost 1,5 m. Odběrové profily byly, podle orientace na západ či východ označeny písmeny a (západ) a b (východ). Podle orientace na sever nebo jih profilu, ze kterého byl vzorek odebrán, byly označeny písmeny N (sever) a S (jih).

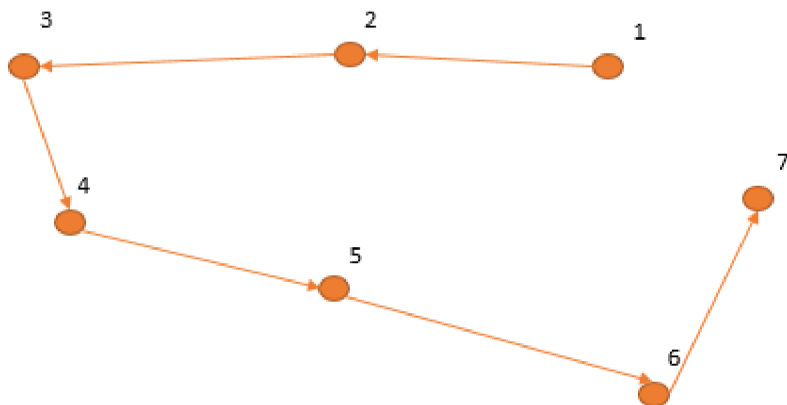
Hloubka odběru prvního stanoviště byla, kvůli vyplnění půdy kameny možná pouze do 10 cm. Byly zde identifikovány pouze horizonty O (do 2 cm) a A (do 10 cm). Z první lokality bylo odebráno celkem 8 vzorků. V případě druhého místa odběru byla stanovena hloubka 20 cm. Na tomto stanovišti byly diagnostikovány 3 půdní horizonty, horizont O (do 2 cm), A (2–13 cm), B (13–20 cm). Celkem bylo odebráno 12 vzorků. Odběr vzorků na třetím stanovišti byl opět, kvůli přítomnosti hornin v půdním profilu značně zkomplikován. Hloubka odběru vzorků činila 10 cm. Byly zde nalezeny pouze půdní horizonty O (do 1 cm) a A (1–10 cm). Celkem bylo odebráno 8 vzorků. Hloubka odběru čtvrtého odběrového místa byla stanovena do 20 cm. Byly zde diagnostikovány půdní horizonty O (do 0,5 cm), A (0,5–3 cm) a B (13–20 cm). Celkem bylo odebráno 12 vzorků. Na pátém místě odběru byly identifikovány půdní horizonty A a B. Na tomto stanovišti bylo celkem odebráno 8 vzorků. Na šestém místě odběru byly odebrány půdní horizonty O (do 3 cm), A (3–13 cm) a B (13–20 cm). U horizontů A a B se předpokládá malý obsah organických látek. Celkem bylo odebráno 12 vzorků. Na sedmém odběrovém místě byly stanoveny pouze horizonty O (do 2 cm), A (2–7 cm) a B (7–20 cm). Celkem bylo odebráno 12 vzorků.



Obrázek 5 Schéma odběru vzorků pro lokalitu Libčice



Obrázek 6 Schéma odběru vzorků pro každé odběrové místo



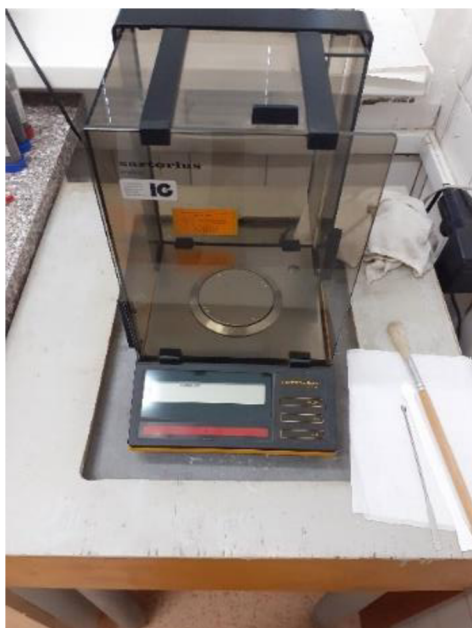
Obrázek 7 Schéma odběrových míst v Libčicích

## 4.2 Laboratorní analýza

### 4.2.1 Stanovení celkového uhlíku, dusíku a rtuti

Celkový obsah uhlíku a dusíku v půdách byl stanoven s využitím přístroje CHNOS Vario MACRO cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Německo). V tomto přístroji je nejprve 500 mg vzorku spáleno v uzavřeném systému katalytické peci a následně je obsah C a N stanoven s využitím teplotně vodivostního detektoru. Následně jsou tato data využita k výpočtu poměru C/N. Pro stanovení celkového obsahu rtuti v půdách byl použit přístroj AMA-254 (Advanced Mercury Analyzer).

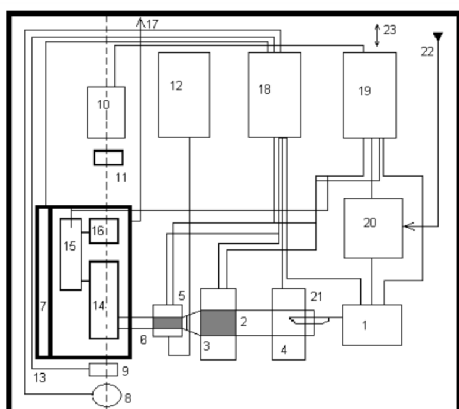
Vzorek (cca 50 mg) je navážen do platinové lodičky a vložen do spalovací trubice, kde dojde k jeho vysušení a následnému rozkladu v ochranné atmosféře kyslíku. Následně procházejí vzniklé plyny přes katalyzátor, ve kterém jsou zachyceny zplodiny ze spalování, přičemž páry rtuti postupují dále a jsou zachyceny v amalgamátoru. Amalgamátor je poté ohřát na teplotu cca 1000 °C, páry rtuti se uvolní a jsou za pomoci nosného plynu (kyslíku) unášeny do soustavy křemenných atomizátorů. V atomizátoru se pomocí katodové výbojky emituje záření o vlnové délce 253,65 nm a měří se absorbance prošlého záření, které je ihned zobrazeno na monitoru počítače. Výsledky jsou uvedeny v miligramech obsahu rtuti na kilogram vzorku mg/kg (návod Altec).



Obrázek 8 Analytické váhy (Bauštein 2023)



Obrázek 9 Přístroj AMA (Bauštein 2023)



- |   |                                      |
|---|--------------------------------------|
| 1) dávkovací zařízení                   | 13) topení bloku měřících kyvet      |
| 2) spalovací trubice                    | 14) delší měřící kyveta              |
| 3) katalytická pec                      | 15) zpožďovací nádobka               |
| 4) spalovací pec                        | 16) kratší měřící kyveta (2. rozsah) |
| 5) amalgamátor                          | 17) vstupní kyslík                   |
| 6) vypuzovací pec                       | 18) analogová technika               |
| 7) blok měřících kyvet                  | 19) mikropočítač 8051                |
| 8) rtuťová výbojka                      | 20) regulátor průtoku kyslíku        |
| 9) clonka                               | 21) dávkovací lodička                |
| 10) detektor                            | 22) vstup kyslíku                    |
| 11) interferenční filtr                 | 23) komunikace s PC                  |
| 12) chladič zařízení opatřené čerpadlem |                                      |

Obrázek 10 Schéma AMA-254 (Bauštein 2023)

## 4.2.2 Stanovení organického uhlíku

Obsah organického uhlíku v půdách byl stanoven pomocí Tjurinovy metody (Tyurin 1937). Jedná se o jednu ze základních metod, která se používá pro objemové stanovení organického uhlíku v půdě při chemické oxidaci za využití dichromanu draselného ( $K_2Cr_2O_7$ ) v silně kyselém prostředí kyseliny sírové ( $H_2SO_4$ ). Poté se vzorek titruje Mohrovou solí. Titrace se provádí z důvodu stanovení  $K_2Cr_2O_7$ , které nezreagovalo s půdní organickou hmotou. Následně je vzorek, aby bylo možné odvodit množství půdní organické hmoty přítomné ve vzorku, umístěn do pece. Výsledné množství organického uhlíku je množství, které bylo zoxidováno v peci.

V první řadě se vzorek musí přesít přes síto o průměru 0,25 mm. Poté se do 100–150 ml kádinky naváží 0,3 g vzorku. Poté je třeba do vzorku přidat chromsírovou směs, která se získá rozpuštěním dichromanu draselného v destilované vodě, do které je následně pomalu přidávána koncentrovaná kyselina sírová. Do kádinky se vzorkem se přileje 10 ml chromsírové směsi, celý vzorek promícháme a kádinka se zakryje hodinovým sklíčkem. Kádinku poté na 30 minut vložíme do pece o teplotě 125 °C. Po uplynutí 30 minut je nutné omýt stěny kádinky a hodinové sklo destilovanou vodou. Jako poslední krok následuje titrace pomocí Mohrovy soli. Mohrova sůl se získá rozpuštěním  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  (síranu amonno-železnatého) v destilované vodě, která je okyselena kyselinou sírovou.

## 4.3 Statistická metodologie

### 4.3.1 Korelace a korelační koeficienty

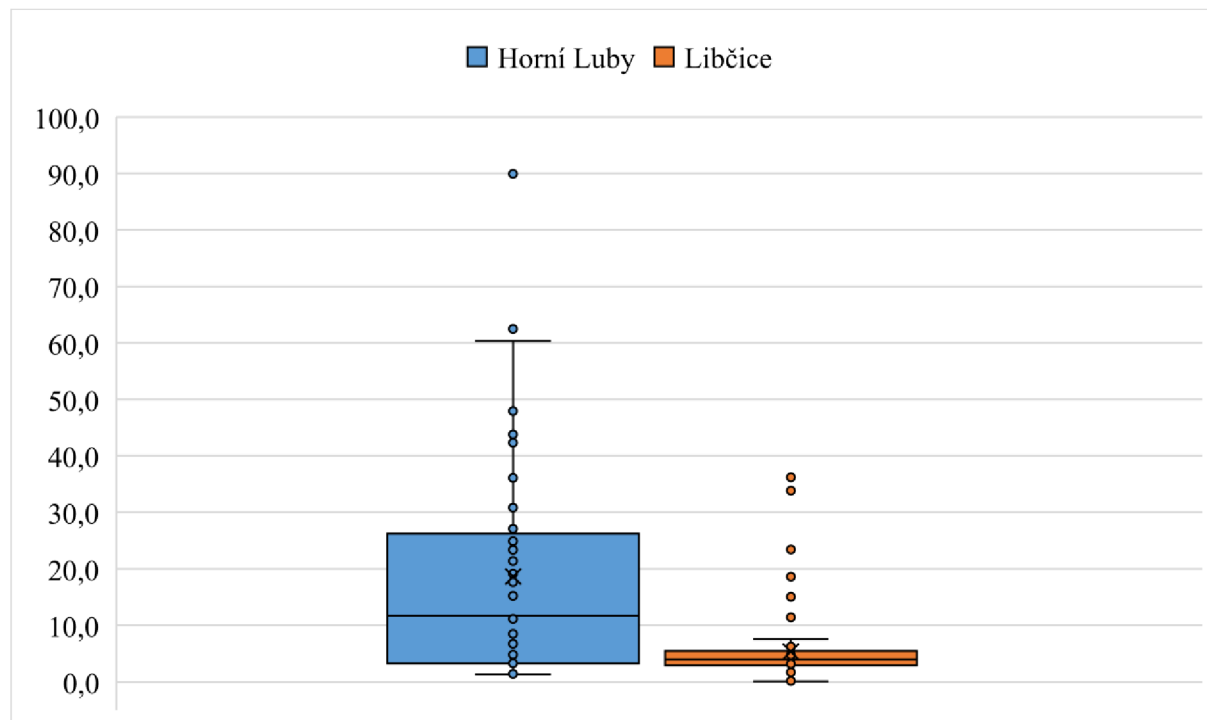
V odborné literatuře se můžeme setkat s mnoha definicemi pojmu korelace. Pojem korelace je možné chápat jako určitou míru asociace mezi proměnnými. Udovičič et al. (2007) uvádějí, že korelace je statistický postup aplikovaný jako výpočet vztahu mezi dvěma proměnnými. Podle této definice musíme korelaci chápat jako určitou shodu hodnot ze dvou různých datových sad vyjadřující míru vztahu mezi pozorovanými proměnnými. Princip tohoto postupu spočívá v tom, že změna velikosti jedné proměnné je spojena se změnou velikosti druhé proměnné. Výsledná hodnota korelace je číselně vyjádřena korelačním koeficientem, nejčastěji se můžeme setkat s Pearsonovým ( $r$ ,  $r_p$ ) nebo Spearmanovým koeficientem ( $\rho$ ,  $r_s$ ), přičemž významnost koeficientu korelace ukazuje hodnota  $p$  (Udovičič et al. 2007). Významnost znamená odchylku od očekávané hodnoty v případě platnosti tzv. nulové hypotézy. Pojmem nulová hypotéza se rozumí tvrzení či hypotéza, jejíž platnost ověřujeme. Významnost koeficientu korelace dosahuje hodnot od 0 do +1. Nastane-li  $p=1$ , pak testovaná statistika, v tomto případě korelace, se nachází přesně ve středu intervalu hodnot. Čím více se zmenšuje výsledná hodnota  $p$ , tím se korelace vzdaluje od středu intervalu hodnot.

Korelační koeficient ukazuje, do jaké míry korelují změny hodnoty jedné proměnné se změnami hodnot druhé proměnné. Použití korelačního koeficientu závisí na typu dat (Udovičič et al. 2007). Pearsonův korelační koeficient se obvykle používá pro společně normálně rozdělená data. Pro nenormálně distribuovaná spojitá data, pro ordinální data nebo pro data s relevantními odlehlými hodnotami lze jako míru monotónní asociace použít Spearmanovu pořadovou korelaci (Schober et al. 2018). Tyto korelační koeficienty jsou definovány tak, aby se výsledné hodnoty korelace pohybovaly v intervalu hodnot -1 až +1, s tím že hodnota 0 znamená, že není možná žádná lineární asociace. Vzhledem k tomu, že v případě této práce se jedná o nenormálně distribuovaná data, tak byl pro korelaci použit Spearmanův korelační koeficient.

## 5 Výsledky

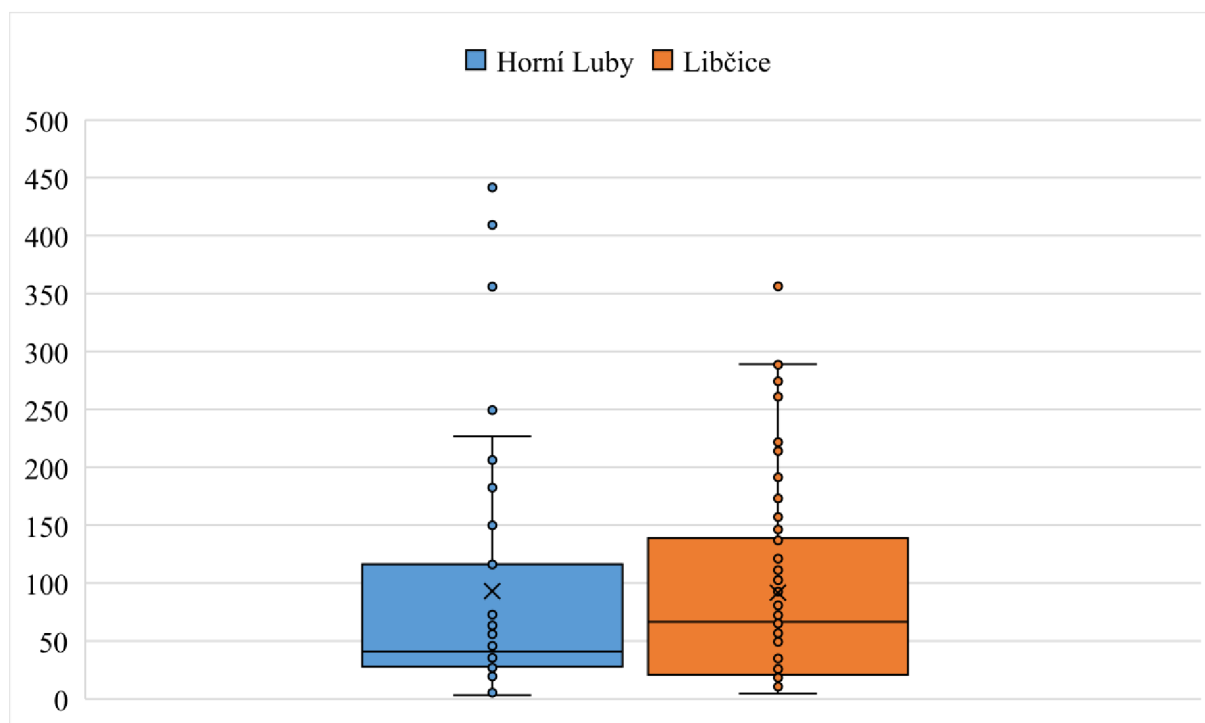
### 5.1 Celková Hg, Celkový C, Organický C, C/N

Graf 1 Celkový obsah rtuti



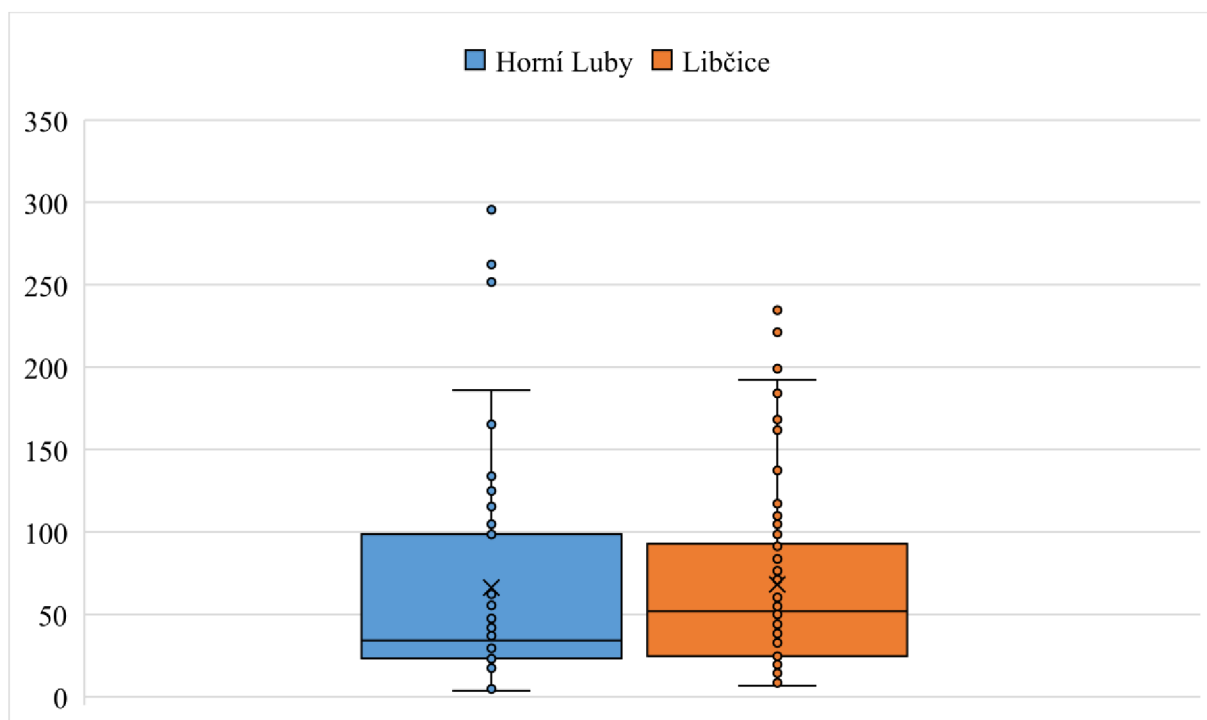
V lokalitě Horní Luby (Hg antropogenního+geogenního původu) bylo zjištěno více celkové rtuti než v lokalitě Libčice (převažuje Hg antropogenního původu). Medián celkové Hg v Horních Lubech je 11,6 mg/kg, zatímco v Libčicích je 3,97 mg/kg. V lokalitě Libčice byly zjištěny nejvyšší hodnoty celkové Hg u vzorků půdního horizontu O z oblasti odběru L1, celkově však byly zjištěné hodnoty podstatně nižší než v Horních Lubech (medián stanoviště L1 je 36,2 mg/kg). V Horních Lubech byly nejvyšší koncentrace Hg zjištěny u vzorků půdního horizontu A, kde mediánové hodnoty stanovišť H1, H2, H3 a H4 přesáhly hranici 20 mg/kg. Vůbec nejvyšší zjištěnou hodnotu celkového Hg mělo stanoviště H4, jehož medián hodnot se rovnal 52,1 mg/kg. Naopak nejnižší hodnoty byly zjištěny v Libčicích u vzorků L2, a to u všech zkoumaných horizontů (O, A, B), kde naměřené hodnoty v průměru nepřekročily 0,5 mg/kg. Nejnižší hodnoty zjištěná v Horních Lubech byla F, B, C a H, kde se hodnoty koncentrací celkové Hg pohybovaly v rozmezí 2 až 17 mg/kg. V ČR se stanovují preventivní hodnoty obsahu Hg v půdě (0,3 mg/kg), indikační hodnota obsahu Hg v půdě, jejíž překročení ohrožuje nezávadnost potravin (1,5 mg/kg) a indikační hodnotu obsahu Hg v půdě, jejíž překročení vážně ohrožuje zdraví lidí a zvířat (20 mg/kg) (MŽP 2016). Preventivní hodnoty překračuje 95,8 % všech měřených vzorků z obou lokalit. Indikační hodnoty ohrožující nezávadnost potravin a inhibice růstu rostlin překračuje 95,6 % vzorků z Horních Lub, v případě Libčic 81,6 % vzorků. Indikační hodnoty ohrožující zdraví lidí a zvířat překračuje 39,5 % vzorků z Horních Lub a 5,2 % vzorků z lokality Libčice.

Graf 2 Celkový obsah uhlíku



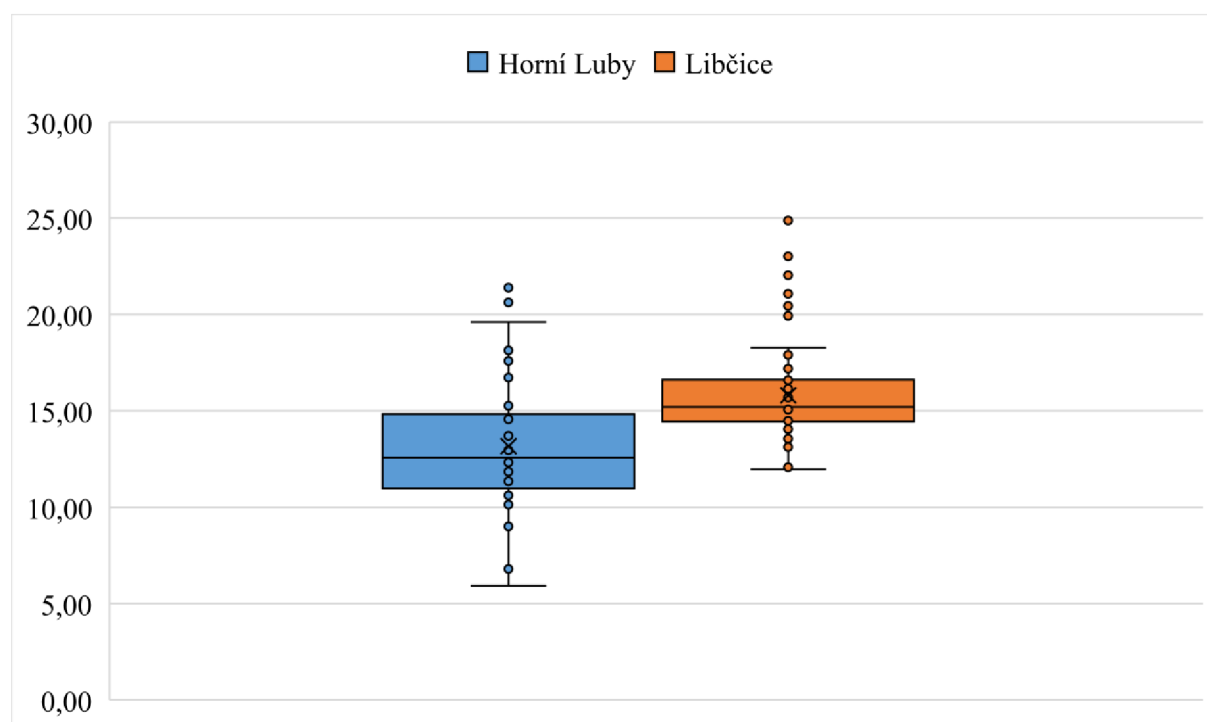
V Libčicích bylo naměřeno více celkového obsahu uhlíku než v Horních Lubech. Medián celkového uhlíku v Horních Lubech je 40,95 mg/kg, v Libčicích 66,7 mg/kg. V Horních Lubech dosahovaly nejvyšších hodnot lesní horizonty F a H. Nejvyšší hodnoty byly pozorovány u půdních horizontů F na stanovišti H2, kde se mediánová hodnota rovná 383 mg/kg. Další vysoké hodnoty byly stanoveny u H na stanovišti H2 a u horizontu F na stanovišti H6, kde mediánové hodnoty vysoko převyšovaly hranici 100 mg/kg. V Libčicích dosahovaly nejvyšších naměřených hodnot půdní horizonty O na stanovišti L6, kde se mediánová hodnota odebraných vzorků z tohoto stanoviště rovnala 277 mg/kg. Podobně vysoké hodnoty bylo možné pozorovat i u horizontů O z ostatních stanovišť, kde jejich mediánové hodnoty převyšovaly hranici 130 mg/kg.

Graf 3 Obsah organického uhlíku



V lokalitě Horní Luby bylo zjištěno nepatrně více organického uhlíku než v lokalitě Libčice. Medián naměřených hodnot organického uhlíku v Horních Lubech je 34,2 mg/kg, v Libčicích 51,94 mg/kg. Nejvyšší hodnoty byly pozorovány u lesních horizontů H a F. Vůbec nejvyšší hodnotou organického uhlíku se vyznačoval horizont F ze stanoviště H2 s mediánovou hodnotou 257 mg/kg. Podobně vysoké hodnoty byly pozorovány také u zbylých vzorků stanoviště H2 a u půdních horizontů F ze stanoviště H6, kde mediánové hodnoty těchto stanovišť převyšovaly hodnotu 100 mg/kg. V lokalitě Libčice byly pozorovány hodnoty nejvyšší u horizontu O na stanovišti L1, jehož mediánová hodnota byla 203 mg/kg. Další vysoké hodnoty lze pozorovat u L3, L5, L6 a L7. U ostatních vzorků napříč oběma lokalitami se naměřené hodnoty pohybovaly od jednotek až po desítky mg/kg. Nejnižší hodnoty byly pozorovány u vzorků půdních horizontů B na lokalitě H3, jehož mediánová hodnota se činí 5,3 mg/kg.

Graf 4 Poměr uhlíku a dusíku



V lokalitě Libčice byly v průměru zjištěny vyšší hodnoty C/N než v lokalitě Horní Luby. Medián hodnot C/N v Horních Lubech je 12,6 v Libčicích 15,2. U většiny vzorků obou lokalit byl stanoven poměr C/N na více jak 10. Nejvyšší hodnoty vykazovaly vzorky H2F, L3O a L3A, u kterých se C/N pohyboval kolem hodnoty 20. Ideální poměr C/N, který je vhodný pro dostatečné zásobování rostlin dusíkem, je 15-18 (Černý et al. 1997). Vzorky odebrané v lokalitě Libčice obsahují vhodný poměr C/N pro růst a vývoj společenstev rostlin. Vzorky odebrané v lokalitě Horní Luby neobsahují vhodný poměr C/N pro růst a vývoj společenstev rostlin.



## 5.2 Korelační matice

### 5.2.1 Horní Luby

Tabulka 1 Korelační matice Horní Luby

Proměnná	Označ. korelace jsou významné na hlad. $p < ,05000$ N=11 (Celé případy vynechány u ChD)			
	Celkový obsah uhlíku [mg/kg]	Obsah organického uhlíku [mg/kg]	poměr C/N	Celkový obsah rtuti [mg/kg]
Celkový obsah uhlíku [mg/kg]	1,0000			
Obsah organického uhlíku [mg/kg]	0,9972	1,0000		
poměr C/N	0,8583	0,8435	1,0000	
Celkový obsah rtuti [mg/kg]	-0,3133	-0,2886	-0,1596	1,0000
$p < 0.05$ n = 43				

V Horních Lubech nebyla u všech proměnných zjištěna silná korelace. Kromě Celkového obsahu Hg spolu všechny proměnné pozitivně korelují. V případě celkové Hg se u všech proměnných jednalo o zápornou korelaci. Významná závislost mezi celkovou Hg a celkovým C, Corg, C/N nebyla prokázána, platí tedy, že s růstem obsahu Hg v půdě klesá obsah celkového C, Corg a C/N. Červeně označené hodnoty jsou významné korelace na hladině významnosti  $\alpha=0,05$ .

### 5.2.2 Libčice

Tabulka 2 Korelační matice Libčice

Proměnná	Označ. korelace jsou významné na hlad. $p < ,05000$ N=19 (Celé případy vynechány u ChD)			
	Celkový obsah uhlíku [mg/kg]	Obsah organického uhlíku [mg/kg]	poměr C/N	Celkový obsah rtuti [mg/kg]
Celkový obsah uhlíku [mg/kg]	1,0000			
Obsah organického uhlíku [mg/kg]	0,9000	1,0000		
poměr C/N	0,6095	0,4474	1,0000	
Celkový obsah rtuti [mg/kg]	0,3430	0,4214	0,0581	1,0000
$p < 0.05$ n = 76				

V Libčicích nebyla u všech proměnných pozorována silná korelace. V případě celkové Hg nebyla prokázána silná závislost (celková Hg a C/N). Všechny pozorované proměnné spolu pozitivně korelují. Pozitivní hodnota korelace mezi celkovou Hg a dalšími ukazateli, tj. celkovým C, Corg, C/N znamená, že s růstem obsahu Hg v půdě, roste i obsah celkového C,

Corg a C/N v pozorovaném půdním profilu. Červěně vyznačené hodnoty jsou významné korelace na hladině  $\alpha=0,05$ .

## 6 Diskuze

### 6.1 Horní Luby

V půdních vzorcích odebraných z lokality Horní Luby byla zjištěna vysoká hladina celkového obsahu rtuti. Všechny vzorky z této lokality, jak již bylo řečeno v předchozí kapitole, přesáhly preventivní hodnoty (0,3 mg/kg), 95,6 % vzorků přesáhlo indikační hodnoty jejichž překročení ohrožuje nezávadnost potravin (1,5 mg/kg) a 39,5 % vzorků překročilo indikační hodnoty jejichž překročení ohrožuje zdraví lidí a zvířat (20 mg/kg). Mnoho zahraničních studií zaměřených na výzkum celkového obsahu rtuti v oblastech s těžbou rtuti a cinabaritu v minulosti zaznamenává podobně vysoké, v mnohých případech i vyšší koncentrace rtuti v okolních ekosystémech (García-Sánchez et al. 2009, Gosar a Teršič 2012, Higuera et al. 2014, Li et al. 2013).

García-Sánchez et al. (2009) monitorovali koncentrace rtuti v oblasti kolem opuštěného cinabaritového dolu ve španělském Almadenu. Půdní vzorky odebrané z této oblasti se vyznačovaly poměrně vysokým obsahem rtuti, a to v rozmezí od 5 mg/kg až do 778 mg/kg. Podobně vysoké obsahy celkové rtuti byly pozorovány i v okolí dalších dolů ve Španělsku. Loredó et al. (1999) zaznamenali obdobně vysoké koncentrace Hg kolem dolu u Mieres na severu Španělska. Navazující výzkum, který dělali Fernández-Martínez et al. (2006) ve stejné oblasti, pozoroval nejvyšší hodnoty obsahu Hg až 29 304 mg/kg. Také na dalších místech postižených těžbou cinabaritu a rtuti, vyskytujících se mimo Českou republiku a Španělsko, byly v minulosti zaznamenány vysoké obsahy rtuti. Příkladem mohou být maximální naměřené hodnoty v Monte Amiana v Itálii (228 mg/kg) nebo Šuplja Stena v Srbsku (až 6 000 mg/kg) (Gosar a Tešič 2012). Mimo Evropu je možné najít celou řadu podobných oblastí. Pro porovnání bych chtěl zmínit výzkum Li et al. (2013), jejichž práce mapuje koncentrace Hg v důlním odpadu z 9 čínských rtuťových dolů, kde byly rovněž zjištěny velmi vysoké hodnoty obsahu Hg (0,369 až 2 620 mg/kg). Zjištěné koncentrace Hg z předchozích studií dosahují velmi vysokých hodnot, které mohou představovat značné riziko pro ohrožení zdraví lidí i zvířat, kteří trvale žijí v těchto oblastech.

K posouzení platnosti hypotézy stanovené v úvodu práce byla použita Spearmanova korelace. Rtuť se vyznačuje silnou afinitou k ligandům jako je chlor, síra, hydroxylové ionty, rozpuštěný organický a anorganický uhlík (García-Sánchez et al. 2009), ale statisticky významná závislost ( $\alpha=0,05$ ) půdní organické hmoty na celkovém obsahu rtuti v půdě nebyla v případě Horních Lub prokázána. Na této lokalitě byly zjištěny statisticky významné závislosti ( $\alpha=0,05$ ) mezi celkovým obsahem uhlíku, obsahem organického uhlíku a poměrem C/N. Akerblom et al. (2008) ve svém pozorování došli k závěru, že v organických horizontech je rtuť silně sorbována na koncentraci půdní organické hmoty a koncentrace Hg v těchto horizontech jsou obvykle vyšší než v minerálních půdních horizontech (Schwesig a Matzner 2000). Ale statisticky významná závislost mezi koncentrací Hg a obsahem půdní organické hmoty v půdním profilu prokázána nebyla.

## 6.2 Libčice

Ve vzorcích odebraných z Libčic byly zjištěny nižší koncentrace celkového obsahu rtuti než v Horních Lubech. I přesto však byly zjištěné koncentrace stále vysoké. Stejně jako v Horních Lubech, tak i v Libčicích překročily pozorované vzorky, s výjimkou pěti vzorků (L2/Aan, L2/Abs, L2/Ban, L2/Bbn, L2/Bbs), preventivní hodnoty koncentrace Hg v půdách stanovené MŽP České republiky (0,3 mg/kg). Indikační hodnoty jejichž překročení ohrožuje nezávadnost kvality potravin (1,5 mg/kg) překročilo 81,6 % vzorků a indikační hodnoty jejichž překročení ohrožuje zdraví lidí a zvířat (20 mg/kg) převyšovalo 5,2 % vzorků. I když je celkový obsah Hg v Libčicích podstatně nižší než v Horních Lubech, stále je třeba oblast považovat za silně kontaminovanou. Existuje celá řada zahraničních studií, které studují zvýšený obsah Hg v oblastech, ve kterých byla v minulosti prováděna těžba zlata pomocí amalgamace (Gyamfi et al. 2020, Rajae et al. 2015, Lin et al. 1997, Adjorlolo-Gasokpoh et al. 2012).

Gyamfi et al. (2020) sledovali znečištění půdy rtutí kolem zlatých dolů v Gbani v Ghaně, která historicky patřila mezi největší producenty zlata. Vzorky půdy odebrané z této lokality obsahovaly v místech těžby vysoké hodnoty koncentrace Hg (9,1 až 410 mg/kg). Je ale nutné poznamenat, že takto vysokých hodnot dosahovaly pouze vzorky odebrané z místa aktivní těžby, například mediánová hodnota koncentrace Hg vzorků z transektu činila pouze 1,4 mg/kg, z odpadní půdy pak asi 1,1 mg/kg (Gyamfi et al. 2020). Dřívější studie prováděné na územích se stejnou těžební minulostí napříč celou Ghanou, udávají celkově nižší koncentraci Hg. Adjorlolo-Gasokpoh et al. (2012) uvádí obsah Hg v půdách v Bogoso v rozmezí 0,125 až 0,352 mg/kg. Rajae et al. (2015) ve své studii zaznamenali rozsah 2,02 až 185,9 mg/kg Hg v opuštěných dolech v Tarkwa. V této studii byly dále pozorovány koncentrace Hg v domácnostech v Kejetia, v okolí těžební oblasti Gbani, kde byly zaznamenány průměrné hodnoty 4,78 mg/kg (0,096 až 40,969 mg/kg) a 15,6 mg/kg (od 0,297 až 330 mg/kg), s tím že nejvyšších naměřených hodnot bylo dosaženo přímo v místech aktivní těžby. Mimo Ghanu, potažmo i ČR, je možné se setkat s celou řadou oblastí zamořených Hg kvůli těžbě zlata. Jako příklad jsem vybral studii, kterou publikovali Lin et al. (1997), a která prezentuje výsledky monitoringu znečištění rtutí v okolí čínských zlatonosných dolů. Obsah Hg v půdě poblíž dolů a dílen se pohyboval kolem 1100 mg/kg. Výsledné koncentrace rtuti stanovené v těchto oblastech dosahují poměrně vysokých hodnot, které mohou v mnohých případech negativně ovlivňovat lidské zdraví. Z výsledků předchozích studií je patrné, že vedle těžby cinabaritu je i těžba zlata zodpovědná za rozsáhlé úniky Hg do okolních ekosystémů.

Pro stanovení platnosti hypotézy byla použita, stejně jako u Horních Lub, Spearmanova korelace. V případě Libčic však byla prokázána pozitivní korelace mezi celkovým obsahem rtuti a celkovým obsahem organického uhlíku. Platí, že rtuť se vyznačuje silnou afinitou k půdní organické hmotě, ale ani v případě Libčic statisticky významná závislost ( $\alpha=0,05$ ), jak je uvedeno v Tabulce 2, prokázána nebyla. Podobně jako v případě Horních Lub byla i zde pozorována statisticky významná závislost mezi celkovým obsahem uhlíku a obsahem organického uhlíku a mezi poměrem C/N a celkovým obsahem uhlíku.

## 7 Závěr

- V Horních Lubech a Libčicích byly odebrány reprezentativní vzorky a pomocí příslušné laboratorní analýzy byl stanoven celkový obsah Hg, obsah celkového uhlíku, celkový obsah organického uhlíku a poměr uhlík/dusík. Cílem této práce bylo ověřit platnost hypotézy, že obsah a mobilita Hg v půdě je závislá na obsahu půdní organické hmoty v půdě. Pro ověření platnosti hypotézy byla použita Spearmanova korelace.
- V lokalitě Horní Luby byly zjištěny podstatně vyšší hodnoty celkového obsahu Hg než v Libčicích. Ale i v Libčicích byly naměřené koncentrace nepřipustně vysoké, indikační hodnoty jejichž překročení ohrožuje nezávadnost potravního řetězce překročilo 81,6 % vzorků. Při takto vysokých koncentracích Hg v půdě nemůže být zajištěna bezpečnost potravního řetězce a hrozí riziko akumulace Hg v zemědělských plodinách.
- Pouze v Libčicích byla pozorována pozitivní korelace mezi celkovým obsahem Hg a obsahem organického uhlíku, ale tato hodnota nebyla statisticky významná na hladině významnosti  $\alpha=0,05$ . V případě Horních Lub nebyla závislost prokázána. Hypotéza tedy nebyla jednoznačně prokázána.
- Problematika zvýšeného obsahu rtuti v oblastech s významnou těžební minulostí vyžaduje, z důvodu stále se zvyšujícího hladu po zemědělské půdě napříč všemi kontinenty, stále větší pozornost. Hlavním důvodem je potřeba snížit riziko jejího možného úniku do dalších složek ekosystému, a zabránit tak případné akumulaci v rámci potravních řetězců a potencionální otravě lidí a zvířat žijících v těchto oblastech.

## 8 Literatura

### 8.1 Tištěné monografie

Adriano DC. 2001. Trace Elements in Terrestrial Environment: Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals. Springer:New York, USA.

Kabata-Pendias A, Pendias H. 2001. Trace Elements in Soils and Plants. Third ed. CRC Press, Boca Raton.

### 8.2 Články v periodikách

Adjorlolo-Gasokpoh A, Golow, AA, Kambo-Dorsa J. 2012. Mercury in the Surface Soil and Cassava, *Manihot esculenta* (Flesh, Leaves and Peel) near Goldmines at Bogoso and Prestea, Ghana. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 89:1106-1110. Available from: <https://doi.org/10.1007/s00128-012-0849-7>

Akerblom S, Meili M, Bringmark L, Johansson K, Berggren Kleja D, Bergkvist B. 2008. Partitioning of Hg between solid and dissolved organic matter in the humus layer of boreal forests. *Water Air Soil Pollut* 189:239–252.

Beckers F, Rinklebe J. 2017. Cycling of Mercury in the Environment: Sources, Fate, and Human Health Implications: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 47(6):693-794. Available from: <https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1326277>

Ellerbrock RH, Gerke HH. 2013. Characterization of Organic Matter Composition of Soil and Flow Path Surfaces Based on Physicochemical Principles—A Review. *Advances in Agronomy* 121:117-177.

Feng X, Li P, Qiu G, Wang S, Li G, Shang L, Meng B, Jiang H, Bai W, Li Z, and Fu X. 2008. Human exposure to methylmercury through rice intake in mercury mining areas, Guizhou Province, China. *Environ Sci Technol* 42:326–332.

Fernández-Martínez R, Loredó L, Ordóñez A, & Rucandio MI 2006. Physicochemical characterization and mercury speciation of particle-size soil fractions from an abandoned mining area in Mieres, Asturias (Spain). *Environmental Pollution* 142(2):217–226.

García-Sánchez A, Murciego A, Álvarez-Ayuso E, Santa Regina I, Rodríguez-González MA 2009. Mercury in soils and plants in an abandoned cinnabar mining area (SW Spain). *Journal of Hazardous Materials* 168:1319–1324.

Gosar M, Teršič T. 2012. Environmental geochemistry studies in the area of Idrija mercury mine, Slovenia. *Environ Geochem Health* 34:27–41.

Gyamfi O, Borgen Sørensen P, Darko G, Ansah E, Vorkamp K, Leth Bak J. 2020. Contamination, exposure and risk assessment of mercury in the soils of an artisanal gold mining community in Ghana. *Chemosphere* 267:128910. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128910>

- Higuera P, Lorenzo S, Esbrí JM, García-Noguero EM & Reyes-Bozo L. 2014 Soil pollution related to mercury-mining activities in the proximity of Usagre (Badajoz, SW Spain). *International Journal of Mining, Reclamation and Environment* 28(6):377-388. DOI: 10.1080/17480930.2014.967918
- Koelmans AA, Jonker MTO, Cornelissen G, Bucheli TD, Van Noort PCM, Gustafsson Ö. 2006. Black carbon: The reverse of its dark side. *Chemosphere* 63: 365–377.
- Le Mer J, Roger P. 2001. Production, oxidation, emission and consumption of methane by soils: A review. *Eur J Soil Biol.* 37:25–50.
- Li P, Feng X, Qiu G, Zhang J. 2013. Mercury speciation and mobility in mine wastes from mercury mines in China. *Environ Sci Pollut Res* 20:8374–8381. DOI 10.1007/s11356-013-1731-9.
- Lin Y, Guo M, Gan W, 1997. MERCURY POLLUTION FROM SMALL GOLD MINES IN CHINA. *Water, Air and Soil Pollution* 97:233-239.
- Loredo J, Ordóez A, Gallego JR, Baldo C, & Garcia-Iglesias J. 1999. Geochemical characterization of mercury mining spoil heaps in the area of Mieres (Asturias, northern Spain). *Journal of Geochemical Exploration* 67(1–3):377–390.
- Qiu G, Feng X, Li P, Wang S, Li G, Shang L, and Fu X. 2008. Methylmercury accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) grown at abandoned mercury mines in Guizhou, China *J Agric Food Chem.* 56:2465–2468.
- Rajae M, Long RN, Renne EP, Basu N. 2015a. Mercury exposure assessment and spatial distribution in a Ghanaian small-scale gold mining community. *Int J Environ Res Publ Health* 12:10755-10782.
- Rajae M, Obiri S, Green A, Long R, Cobbina SJ, Nartey V, Buck D, Antwi E, Basu N. 2015b. Integrated assessment of artisanal and small-scale gold mining in Ghana Part 2: natural sciences review. *Int J Environ Res Publ Health* 12:8971-9011.
- Reis AT, Lopes CB, Davidson CM, Duarte AC, and Pereira E. 2014. Extraction of mercury water-soluble fraction from soils: An optimization study. *Geoderma* 213:255–260.
- Róžański SL, Castejón JMP, Fernández GG. 2016, Bioavailability and mobility of mercury in selected soil profiles. *Environ Earth Sci* 75:1065
- Schober P, Boer C, Schwarte AL. 2018. Correlation Coefficients: Appropriate Use and Interpretation. *Anesthesia & Analgesia.* 126 (5):1763-1768 (6).
- Schwesig D, Matzner E. 2000. Pools and fluxes of mercury and methyl-mercury in two forested catchments in Germany. *Sci Total Environ* 260:213–223.
- Šimek M, Hynšt J, Malý S. 2021. Živá půda 9. Cyklus uhlíku a půdní organická hmota. *Živa* 4/2021:174–181. Available from: <https://ziva.avcr.cz/2021-4/ziva-puda-9-cyklus-uhliku-a-pudni-organicka-hmota.html>

Tazisong AI, Senwo NZ & Williams IM. 2012 Mercury speciation and effects on soil microbial activities. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 47(6):854-862, DOI: 10.1080/10934529.2012.665000. Available from: <http://dx.doi.org/10.1080/10934529.2012.665000>

Tyurin, I. 1937. Soil organic matter and its role in pedogenesis. Humus doctrine. M. K. "Selhozizdat", Moskva. 287 stran.

Udovičić M, Baždarić K, Bilić-Zulle L, Petrovečki M. 2007. Lessons in biostatistics: What we need to know when calculating the coefficient of correlation?. *Biochemia Medica* 17(1):10-15. DOI: 10.11613/BM.2007.002. Available from: <https://www.biochemia-medica.com/en/journal/17/1/10.11613/BM.2007.002>

Zhang H, Feng X, Larssen T, Shang L, and Li P. (2010). Bioaccumulation of methylmercury versus inorganic mercury in rice (*Oryza sativa* L.) grain. *Environ Sci Technol*. 44:4499–4504.

### **8.3 Závěrečné práce**

Bauštein M. Akumulace rtuti ve vegetaci volně rostoucí v kontaminované oblasti. Diplomová práce, ČZU Praha, 2023.

Velebil D. Mineralogie a geneze historických ložisek cinabaritu v Čechách. Bakalářská práce. Masarykova univerzita. 2008.

### **8.4 Legislativní dokumenty**

Ministerstvo životního prostředí. 2016. Vyhláška č. 153 ze dne 9. května 2016, o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy a o změně vyhlášky č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu. Pages 2692-2699 in *Sbírka zákonů České republiky*, 2016, částka 59. Česká republika.

### **8.5 Webové stránky**

Černý J, Balík J, Tlustoš P, Němeček R. 1997. Minerální a organický dusík v půdě. *Agris*. Available from: <http://www.agris.cz/clanek/118821/mineralni-a-organicky-dusik-v-pude>

WHO. 2021. Exposure to mercury: a major public health concern, second edition. Preventing disease through healthy environments. World Health Organization. Available from: <https://www.who.int/publications/i/item/9789240023567>