

**Česká zemědělská univerzita v Praze**

**Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů**

**Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin**



**Fakulta agrobiologie,  
potravinových a přírodních zdrojů**

**Vliv hodnoty půdního pH na obsah a dostupnost rtuti v  
půdě**

**Bakalářská práce**

**Jakub Komínek**

**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 hodnoty půdního pH na obsah a dostupnost rtuti v půdě" jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucí 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 21. 4. 2023

---

## **Poděkování**

Rád bych touto cestou poděkoval v první řadě paní prof. Ing. Jiřině Szákové, CSc za její ochotu a velkou pomoc v při konzultacích a tvorbě této bakalářské práce. Dále bych rád poděkoval Ing. Lukovi Stefanovicovi za ochotu a pomoc při práci na praktické části a konzultacích s tím spojenými. Dále bych rád poděkoval paní Ing. Janě Najmanové za její pomoc a dohled při mé práci v laboratoři. Nakonec chci poděkovat mým rodičům, kteří mě v průběhu tvorby této práce bezpodmínečně podporovali.

# Vliv hodnoty půdního pH na obsah a dostupnost rtuti v půdě

## Souhrn

Půdní vlastnosti, jako je obsah organické hmoty, půdní pH (hodnota půdní kyselosti) a kationtová výměnná kapacita se ovlivňují nejen vzájemně, ale mají také vliv na další půdní aspekty jako na strukturu půdy, nebo na obsah chemických prvků v půdě. Půdní pH ovlivňuje dostupnost a mobilitu živin v půdě.

Teoretická část této práce popisuje chemické a fyzikální vlastnosti rtuti a její pohyb v přírodě. Následně popisuje půdní pH, jeho funkci, fyzikální a chemické vlastnosti a vliv, který půdní pH má na chemické prvky obsažené v půdě. Na konci teoretické části této práce jsou charakterizovány lokality (Libčice a Horní Luby), ze kterých byly odebrány vzorky pro praktickou část. U části stanovišť je popsána stručná historie a jsou zde uvedeny základní informace o původu rtuti v jednotlivých oblastech. Obě oblasti jsou specifické ve zvýšeném množství rtuti v půdě, v případě lokality Libčice se jedná o rtuť z antropogenního zdroje, zatímco v případě lokality Horní Luby je obsah rtuti vysoký jak přirozeně v důsledku zvětrávání rud s obsahem rtuti, tak i antropogenně v důsledku těžby těchto rud.

Cílem praktické části této bakalářské práce bylo určit obsah rtuti v půdě a indentifikovat její složky (methylrtuť, potencionálně mobilní rtuť). Dále bylo také cílem stanovit hodnotu půdního pH a rozlišit složku aktivního půdního pH a výměnného půdního pH. Obsahy rtuti byly stanovovány v laboratorním přístroji AMA-254. Vztahy mezi hodnotami rtuti a hodnotami půdního pH byly stanoveny za pomoci Spearmannovy pořadové korelace.

Výsledky korelační matice neprokazují žádnou významnou negativní korelaci mezi hodnotami půdního pH a obsahem rtuti v půdě. Dosažený výsledek je v rozporu s hypotézou, která předpokládá, že vyšší půdní pH vede ke snížení mobilního podílu rtuti v půdě.

**Klíčová slova:** rtuť, půda, pH, mobilita, dostupnost

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

## Summary

Soil properties such as organic matter content, soil pH and cation exchange capacity not only interact but also affect other soil aspects such as soil structure, or soil chemical content. Soil pH affects availability and mobility of nutrient in the soil.

The theoretical part of this work describes the chemical and physical properties of mercury and its movement in nature. It then describes the soil pH its function, the physical and chemical properties and the effect the soil pH has on the chemical elements in the soil. At the end of the theoretical part of this work, the locations (Horní Luby and Libčice), from which samples were taken for the practical part are characterized. A brief history of these locations is described and basic information concerning the origin of mercury in individual areas is given. Both regions are specific in the increased mercury levels in the soil, in the case of Libčice the mercury is from an anthropogenic source, while in the case of Horní Luby the mercury content is high both naturally due to weathering of the ores by Hg as well as anthropogenic as a result of mining these ores.

The practical part of this thesis was to determine the mercury content of the soil and to identify its components (methylmercury, potentially mobile Hg). Furthermore, the aim was also to establish the soil pH value and to distinguish between the active soil pH component and the exchangeable soil pH. Mercury levels were determined in the AMA-254 laboratory apparatus. The relationships between mercury levels and soil pH values were determined using Spearman's serial correlation.

The results of the correlation matrix show no significant negative correlation between soil pH and soil mercury content. The result obtained contradicts the hypothesis that a higher soil pH leads to a reduction in the mobile proportion of mercury in the soil.

**Keywords:** mercury, soil, pH, mobility, accessibility

## Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod.....</b>	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>Cíl práce.....</b>	<b>9</b>
<b>3</b>	<b>Přehled literatury.....</b>	<b>10</b>
<b>3.1</b>	<b>Rtuť .....</b>	<b>10</b>
3.1.1	Základní vlastnosti rtuti .....	10
3.1.2	Rtuť v přírodě.....	10
3.1.3	Zdroje rtuti v přírodě .....	13
3.1.4	Transformace rtuti v přírodě .....	14
3.1.5	Rtuť v České republice .....	15
3.1.6	Toxicita rtuti.....	16
<b>3.2</b>	<b>Půdní pH.....</b>	<b>18</b>
3.2.1	Formy kyselosti půdy .....	19
3.2.2	Vápnění půdy.....	19
3.2.3	Vliv pH na organismy .....	20
3.2.4	Vliv pH na dostupnost živin .....	21
<b>3.3</b>	<b>Libčice .....</b>	<b>24</b>
<b>3.4</b>	<b>Horní Luby .....</b>	<b>25</b>
<b>4</b>	<b>Materiál a metody .....</b>	<b>27</b>
<b>4.1</b>	<b>Odběr vzorků .....</b>	<b>27</b>
4.1.1	Libčice .....	27
4.1.2	Horní Luby.....	28
<b>4.2</b>	<b>Analytické metody .....</b>	<b>30</b>
4.2.1	Stanovení půdní reakce .....	30
4.2.2	Stanovení celkového obsahu rtuti v půdách na vybraných lokalitách .....	30
4.2.3	Stanovení sloučenin rtuti.....	31
4.2.4	Zpracování dat .....	32
<b>5</b>	<b>Výsledky .....</b>	<b>33</b>
<b>5.1</b>	<b>Hodnoty pH dle lokalit .....</b>	<b>33</b>
<b>5.2</b>	<b>Obsahy jednotlivých forem rtuti dle lokalit.....</b>	<b>34</b>
<b>5.3</b>	<b>Korelační matice .....</b>	<b>36</b>
5.3.1	Libčice .....	36
5.3.2	Horní Luby.....	36
<b>6</b>	<b>Diskuse.....</b>	<b>38</b>

<b>7 Závěr .....</b>	<b>41</b>
<b>8 Literatura.....</b>	<b>42</b>
I. <i>Tištěné monografie .....</i>	42
II. <i>Samostatné kapitoly v tištěných monografiích a příspěvky ze sborníků konferencí .....</i>	42
III. <i>Články v periodikách .....</i>	43
IV. <i>Závěrečné práce .....</i>	46
V. <i>Legislativní dokumenty .....</i>	46
VI. <i>Webové stránky .....</i>	46

# 1 Úvod

Rtuť anglicky mercury, latinsky Hydrargyrum (znamenající „tekuté stříbro“), chemicky označovaná Hg je rizikový toxický prvek spadající pod těžké kovy. Vyznačuje se velmi vysokou hustotou, schopností vést elektřinu a rovněž těkavostí, díky které se snadno odpařuje i při pokojové teplotě. Historicky byla rtuť využívána již v raných civilizacích, jako je například Čína v době cca 2000 př. n. l. (Navrátil & Rohovec 2016). Rtuť jako taková nedergaduje, ale díky své těkavosti se může stát mobilní v samostatné formě nebo jako sloučenina. Rtuť má také schopnost se přesouvat do širokých vzdáleností, ať již formou emisní, tak i také s využitím potravního řetězce (Gworek 2020).

Půdní pH je měřítkem kyselosti a zásaditosti v půdě a v půdním roztoku. Zkratka pH vychází z francouzského „pouvoir hydrogen“ (znamenající „vodíková energie“). Hodnota pH se pohybuje na stupnici od 0 do 14 kde 0 je nejkyselější bod, 14 nejzásaditější a bod 7 je neutrální hodnota. Výměnná půdní reakce je zároveň jedním z nevýznamnějších faktorů pro úrodnost půdy. Půdní pH má vliv především na poutání a dostupnost živin, na půdní strukturu, na což navazuje také koloběh vzduchu a vody v půdě (MŽP 2006; McCauley et al. 2009).

Tato bakalářská práce se zaměřuje na možnou souvislost mezi hodnotou půdního pH a obsahem podílu mobilních složek rtuti v půdě. Společně s jinými aspekty, jako je obsah organické hmoty, nebo kationtová výměnná kapacita, má hodnota půdního pH vliv na dostupnost rtuti v půdě, na čemž se následně odráží schopnost rtuti přesouvat se do živých organismů, a tedy i do potravního řetězce, který vede ke člověku. V rámci této práce byly studovány dvě lokality. Jedná se o důl v lokalitě Libčice, který sloužil pro těžbu zlata a důl v lokalitě Horní Luby, který je historicky nejvýznamnější lokalitou těžby cinabaritu v ČR.



## 2 Cíl práce

Cíl práce:

Rizikové prvky se dostávají do půdy jak přirozenými cestami, tak i činností člověka, např. z průmyslu. Půdní pH, sorpční kapacita půdy a obsah organické hmoty v půdě pak určuje, zda budou tyto prvky přijatelné rostlinami a zda tedy mohou vstupovat do potravních řetězců. Zejména u prvků, které tvoří kationtové sloučeniny, platí, že jejich mobilita a dostupnost rostlinám klesá při zvyšujících se hodnotách půdního pH. Rtuť patří mezi rizikové prvky, které jsou nebezpečné pro rostliny i živočichy i při velmi nízkých koncentracích. Cílem této práce je posoudit, zda změna hodnoty půdního pH může ovlivnit dostupnost rtuti v kontaminované půdě.

Hypotéza:

Vyšší půdní pH vede ke snížení mobilního podílu rtuti v půdě.

## 3 Přehled literatury

### 3.1 Rtuť

#### 3.1.1 Základní vlastnosti rtuti

Rtuť latinsky Hydrargyrum, také označovaná jako tekuté nebo živé stříbro, je prvek chemickou značkou Hg a s atomovým číslem 80. Je řazena mezi kovy a je mezi nimi jediným příkladem prvku, který se za přirozených podmínek vyskytuje v kapalném skupenství. Její relativní atomová hmotnost ( $A_r$ ) je 200,59 a bod tání dosahuje při  $-38.8290\text{ }^\circ\text{C}$ . Specifická hustota rtuti je  $13.55\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$  a tenze páry má hodnotu  $1.22 \times 10^{-3}\text{ mm}$  při  $20\text{ }^\circ\text{C}$  ( $2.8 \times 10^{-3}\text{ mm}$  při  $30\text{ }^\circ\text{C}$ ). Jedná se o těžký kov s toxickými vlastnostmi. Vyznačuje se stříbrno-bílou barvou a leskem. Je výrazným vodičem elektrického proudu, ne však tepla, za pokojové teploty je v tekutém stavu. Rtuť má sedm izotopů, které jsou v sestupném procentuálním zastoupení  $^{202}\text{Hg}$  (29.6 %),  $^{200}\text{Hg}$  (23.3 %),  $^{199}\text{Hg}$  (17.0 %),  $^{201}\text{Hg}$  (13.2 %),  $^{198}\text{Hg}$  (10.1 %),  $^{204}\text{Hg}$  (6.7 %) a  $^{195}\text{Hg}$  (0.15 %). Existuje mnoho minerálů rtuti, z nichž nejvíce běžné jsou sulfidy jako cinabarit (sulfid rtuťnatý červeného zbarvení) a metacinabarit (sulfid rtuťnatý černého zbarvení). Rtuť se získává téměř kompletně z cinabaritu ( $\alpha\text{-HgS}$ , 86.2 % Hg). Mezi méně významné zdroje se řadí livingstonit ( $\text{HgSb}_4\text{S}_8$ ), metacinabarit ( $\beta\text{-HgS}$ ), a okolo 25 dalších minerálů obsahujících rtuť. Její vysoká nestabilita (těkavost), která s teplotou narůstá, má za následek její přítomnost v atmosféře ve znatelném množství (Adriano 2001).

Rozlišujeme 3 základní valenční stavy rtuti a to stav 0 (elementární), I (rtuťné sloučeniny), a II (rtuťnaté sloučeniny). Vlastnosti a chování rtuti závisí na oxidačním stavu. Většina rtuti, která se vyskytuje v atmosféře, je ve formě elementárních rtuťových par. Většina rtuti obsažená ve vodě, půdě, sedimentech a organickém materiálu je pak ve formě anorganických solí a organických komplexů (Adriano 2001).

##### 3.1.1.1 Význam a využití rtuti

V dnešní době je rtuť nejvíce využívána pro extrakci vzácných kovů metodou amalgamace. Rtuť se zároveň často využívá jako komponent ve specifických měřicích zařízeních, mezi které patří například barometry, manometry, sfygmomanometry, plovákové ventily, rtuťové spínače, rtuťová relé a fluorescentní lampy. Dalším využitím rtuti je například lakýrnický průmysl, ale využívá se i v průmyslu chemickém (Pratush et al. 2018).

Amalgámy rtuti nejsou využívány pouze pro těžbu zlata, ale také v zubařství. S lékařským průmyslem je rtuť také dále propojena skrze léčiva, která ji nebo její sloučeniny obsahují. Mezi takové případy spadají například diuretika, antiseptika a dermatologika (Bedrníček 2014).

#### 3.1.2 Rtuť v přírodě

Zemská kůra obsahuje přibližně  $50\text{ }\mu\text{g/kg}$  rtuti, hlavně pak v podobě sulfidu. Ve všech druzích magmatických hornin je obsah rtuti poměrně nízký. Klarkové hodnoty pro Hg se pohybují v rozmezí od  $50$  do  $77\text{ }\mu\text{g/kg}$ . Všeobecně obsahují magmatické horniny méně než  $200\text{ }\mu\text{g/kg}$  rtuti (Fleischer, 1970). Většina sedimentovaných hornin má obsah rtuti srovnatelný

s magmatickými horninami nebo vyšší. Břidlice s vysokým obsahem organické hmoty jsou obzvláště obohacené rtuť. Rtuťové minerály jsou nejvíce zastoupeny v podobě cinabaritu, metacinabaritu nebo obou v podobě polymorfů HgS. Rtuť je také přirozeně obsažena v křemenech, fluoritech a uhličitanech (Adriano 2001). Existují také příklady prostředí, která mají přirozeně vysokou hodnotu rtuti, takovým místem je například Havaj. Měření obsahu rtuti ve vzduchu, vodě, srážkách, půdě, horninách a biologických materiálech na hlavních ostrovech naznačují zdroj, že environmentální rtuti v této oblasti je geotermální (Siegel et al. 1973).

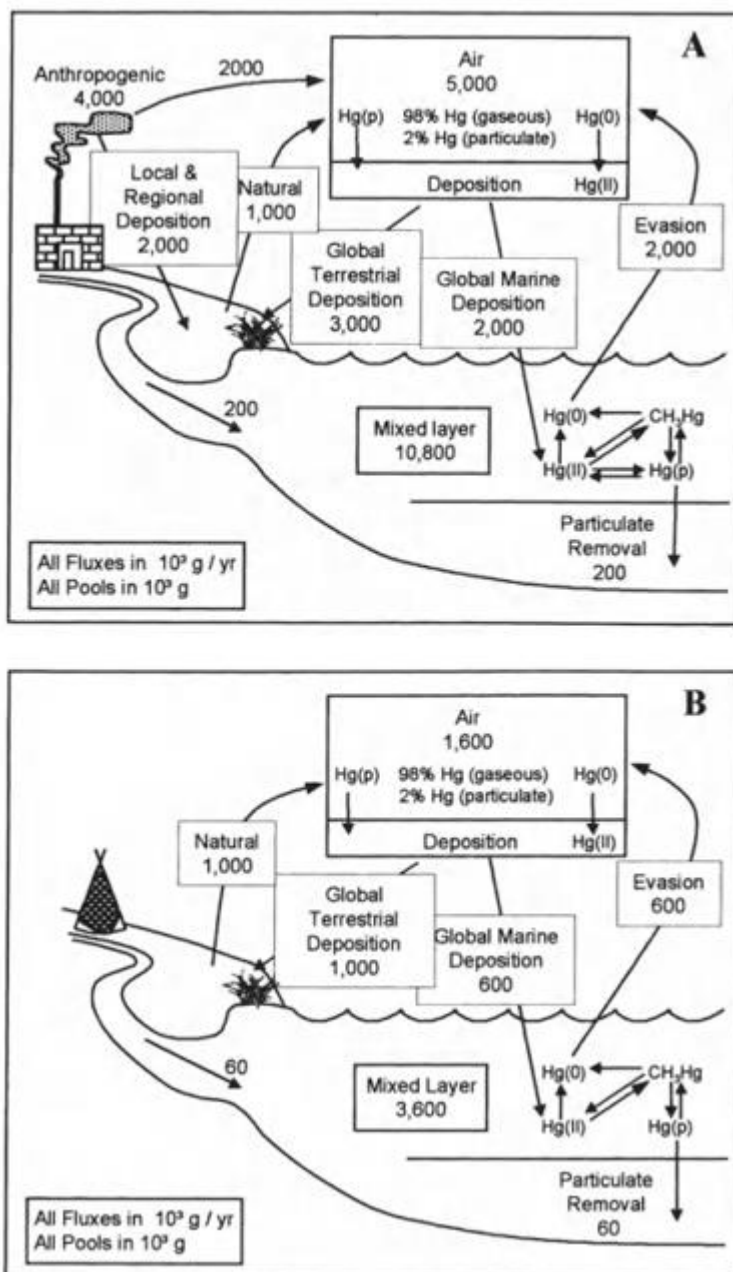
V půdě je rtuť přirozeně obsažena v rozsahu od několika až po stovky jednotek  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Půdu pak můžeme považovat za normální, pokud má obsah rtuti, který nepřekračuje úroveň  $100 \mu\text{g}/\text{kg}$ . V případě, že je v půdě zvýšený obsah zlata nebo molybdenu, obsah rtuti se může pohybovat v rozmezí  $50$  až  $250 \mu\text{g}/\text{kg}$  a ve výjimečných případech může dosahovat až na hodnotu  $2000 \mu\text{g}/\text{kg}$  (Warren et al. 1966). Pokud se v půdě nachází depozit rtuti, dá se očekávat, že jednotky rtuti budou v hodnotách od  $1\ 000$  až  $10\ 000 \mu\text{g}/\text{kg}$ , v extrémních případech pak až  $100\ 000 \mu\text{g}/\text{kg}$ .

Například koncentrace rtuti v environmentálních vzorcích odebraných v blízkosti opuštěného dolu na minerály s obsahem rtuti v oblasti jihozápadní Aljašky byly výrazně navýšeny oproti vzorkům normálního obsahu v nekontaminované oblasti. Vzorky vegetace zde obsahovaly až  $970 \mu\text{g}/\text{kg}$  rtuti a vzorky půdy dosahují hodnot až  $1500 \mu\text{g}/\text{kg}$  rtuti (Dumoulin & Gray 1995).

Půda a sedimenty zadržují rtuť (až  $90\%$  rtuti je v současné době uloženo na suchozemských oblastech) ve formě komplexů s organickými látkami nebo sorpcí na jílovité minerály (Nater & Grigal 1992). Rtuť může být také na půdu deponována prostřednictvím pevných částic v ovzduší, na které je rtuť pevně vázána. Na základě této depozice byla formulována hypotéza, podle které se obsah a distribuce rtuti v půdě zvyšuje v blízkosti průmyslových zdrojů a hustě obydlených oblastí. Například v USA byl tento trend pozorován v lesních porostech v oblasti sahající od Minnesoty k Michiganu. Koncentrace rtuti ve vzorcích lesní půdy se obecně zvýšila ze západu (zóna 1 v západní Minnesotě) na východ (zóna 5 v Michiganu). Tento model nárůstu byl ve stejných vzorcích prokázán i u olova (Pb) a kadmia (Cd) (Adriano 2001).

### 3.1.2.1 Pohyb rtuti

Rtuť se přirozeně mobilizuje z hlubinných zásob v zemi do atmosféry vulkanickou činností. Přirozený biogeochemický cyklus rtuti zahrnuje atmosférický transport, depozici do země a oceánu a opětovnou revolatilizaci (viz obr. čís. 1). Definitivním úložištěm rtuti jsou hlubinné oceánské sedimenty, kde je rtuť ukládána v dlouhém časovém rozpětí. Doba přetrvání rtuti v koloběhu kombinujícím atmosférické, terestriální a oceánské prostředí je  $3\ 000$  let. Odhad byl proveden na základě předindustriálního geogenního zdroje, o kterém se předpokládá, že je v nezměněném stavu a nebyl ovlivněn industriální aktivitou. Využitím stejné metody pak Mason & Sheu (2002) vypočítali celkovou dobu přetrvání rtuti v prostředí na základě menšího geogenního zdroje na  $10\ 000$  let (Selin 2009).



Obr. čís. 1 - Porovnání (A) aktuálních a (B) předindustriálních zásob a toků rtuti (Adriano 2001)

### 3.1.2.2 Půdy

Jak již bylo zmíněno, nečastější forma minerálu obsahujícího rtuť je cinabarit. Tento minerál je velmi stabilní a ani sloučeniny rtuti uvolněné jeho zvětváním nejsou v půdě příliš mobilní. Rtuť se na půdu pravděpodobně nejlépe sorbuje buď ve své elementární formě nebo jako kationtový či aniontový komplex (Kabata-Pendias & Pendias 2001).

Chování rtuti v půdě vysoce závisí na její formě a prostředí, ve kterém se nachází. Snadno těkavé frakce jsou například elementární rtuť ( $\text{Hg}^0$ ) a dimethylrtuť ( $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ). Mezi snadno rozpustné frakce patří chlorid rtuťnatý ( $\text{HgCl}_2$ ) a také hydroxid rtuťnatý ( $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ). Slabě mobilní frakce jsou hlavně organické komplexy jako iont methylrtuti (II) ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) a methylrtuť ( $\text{CH}_3\text{HgS}^-$ ). Jednoduché kationty rtuti dominují v aerobních půdních podmínkách.

Komplexní anionty rtuti se pravděpodobně vyskytují společně se sírou v anoxických půdních podmínkách, zatímco methylované sloučeniny rtuti převažují v půdách se střední hodnotou redox potenciálu. Hydroxid rtuťnatý je sloučeninou, která převládá v prostředí neutrálního pH nad dalšími vodorozpustnými sloučeninami (Kabata-Pendias & Pendias 2001).

Rtuť v půdě může být vázána alespoň částečně na jílovité minerály a tato vazba je jen málo ovlivněna hodnotou pH. V kyselých glejových půdách dochází ke tvorbě sulfidu rtuťnatého (HgS) a v některých případech může docházet i ke tvorbě elementární rtuti. Akumulace rtuti v půdě je proto kontrolována hlavně tvorbou organických komplexů a srážením. Pro zvýšení mobility rtuti jsou tedy nezbytné procesy rozpouštění a biologické a chemické odbourávání organických sloučenin rtuti (Kabata-Pendias & Pendias 2001).

### 3.1.3 Zdroje rtuti v přírodě

Pokud se rtuť dostane do atmosféry, může být rozptýlena na velké ploše a přesunuta až tisíce kilometrů od emisního zdroje. Studie naznačují, že rtuť v atmosféře může přetrvávat i několik let, což umožňuje distribuci na dlouhé vzdálenosti, jak v regionálním, tak i v globálním měřítku, před její depozicí do půdy. I po deponování se rtuť obvykle dále může dostávat zpátky do atmosféry volatilizací, nebo větrnou erozí částic obsahujících sloučeniny rtuti (Keating et al. 1997).

Ve vodních systémech se dají považovat za důležité tři zdroje sloučenin rtuti. Jedná se o srážky, methylaci a odtok z mokřadů (Downs et al. 1998). Podíl methylrtuti v odtoku po atmosférické depozici se zvyšuje v oblastech s velkými jezery, řekami, v oblastech s výrazným spádem anebo na místech, kde jsou vysoké vstupy do atmosféry. Bylo prokázáno, že koncentrace methylrtuti se zvyšují v tocích s přibývajícími mokřadními oblastmi a dále se zvyšovaly během intenzivních srážkových jevů v letních měsících. Zároveň je nutno brát v potaz, že ve vodním prostředí je přenos rtuti aktivnější než v půdním prostředí, a to hlavně pak v případě potravního řetězce (Adriano 2001).

V oblastech, kde vypařování rtuti pochází primárně ze rtuti obsažené v půdě, maximální hloubka půdních vrstev zásadně přispívá k evaporačnímu toku. Je všeobecně akceptováno, že rtuť vypařující se z půdy v oblastech s pozadřovou koncentrací rtuti i v kontaminovaných oblastech je převážně ve formě par Hg (0) a/nebo páry dimethylrtuti, pravděpodobně s menším příspěvkem monomethylrtuti a rozpustné Hg (II) soli. Těkavost vypařujících se druhů rtuti je značně rozdílná s tím, že elementární rtuť a dimethyl rtuť jsou zdaleka nejvíce těkavé, přičemž jsou tyto dva druhy zároveň jediné klasifikované jako prchavé látky.

Sekvence těkavosti:



Zdroje emisí rtuti v USA jsou všudypřítomné. Emise můžeme dělit na přirozené, antropogenní a re-emitované. Přirozené emise jsou svázané s mobilizací nebo uvolněním geologicky vázané rtuti přírodními procesy, s hromadným přenosem do atmosféry. Antropogenní emise jsou mobilizovány a uvolněny geologicky vázané rtuti lidskou aktivitou, s masovým přenosem do atmosféry (Adriano 2001).

Uvolněná rtuť z lidských aktivit v dnešní době přispívá ke zvýšení již existujících zásob rtuti v půdě, vodě a atmosféře jak přirozenou cestou, tak i jako výsledek předešlých

antropogenních vlivů. Lze shrnout, že globální cyklus rtuti, tj. tok rtuti z atmosféry do litosféry a pedosféry a následně do hydrosféry a zpět je kombinací příspěvků z globálního přírodního cyklu, globálního cyklu narušeného antropogenní činností, regionálních zdrojů a lokálních zdrojů. Je doloženo, že množství antropogenních emisí rtuti konkuruje, či dokonce přesahuje, přirozeným vstupům. Publikované odhady naznačují, že množství rtuti vypuštěné do ovzduší antropogenní činností se pohybuje mezi 50 a 75 %, toto procento představuje přibližně 200 000 tun rtuti vypuštěné do atmosféry od roku 1890. Ze zmíněného množství je přibližně 95 % uloženo v půdě, přibližně 3 % ve vodě a zbylá 2 % se nacházejí v atmosféře (Adriano 2001).

### 3.1.3.1 Antropogenní zdroj hornictví

Hornictví je jedním z dlouhotrvajících a stále pokračujících zdrojů kontaminace životního prostředí rtutí. Součástí této historie je proces amalgamace objevený španělským obchodníkem Bartolomeem de Medinou v roce 1557. Z tohoto procesu je v rámci šíření rtuti nejdůležitější finální proces, při kterém je rtuť oddělována od vzácných kovů, z čehož následně unikají emisní výpary rtuti. Historické využití rtuti při těžbě zlata a stříbra bylo obzvláště důležité na Amerických kontinentech od poloviny 16. století do 20. století. Tento proces poškozující jak zdraví a životní prostředí pokračuje v moderní době v rozsáhlém měřítku v zemích jako je Čína, Brazílie, Filipíny, Keňa a Tanzanie. Akumulace znečištění rtutí probíhá hlavně v okolních půdách, povodích a důlních hlušínách. S tím spojené poškození životního prostředí a lidského zdraví se většinou pohybuje primárně v lokálním a v regionálním měřítku, s přihlédnutím k obavám ze šíření rtuti na větší vzdálenost prostřednictvím emisí (Fitzgerald & Lamborg 2005).

### 3.1.4 Transformace rtuti v přírodě

Rtuť během svého koloběhu mezi atmosférou, hydrosférou a pedosférou prochází sérií složitých chemických a fyzických změn. Živé organismy jsou rtuti vystaveny v průběhu celého životního cyklu a během tohoto cyklu ji v sobě ukládají. To může mít potencionálně za následek jak negativní dopad na funkce jejich metabolismu, tak i dopad ekologický (Bishop et al. 2020).

Bez ohledu na zdroj, mohou organické i anorganické formy, rtuti procházet ekologickými transformacemi. Kovová rtuť ( $\text{Hg}^0$ ) může být oxidována na anorganickou divalentní rtuť ( $\text{Hg}_2^{2+}$ ), zejména za přítomnosti organického materiálu. Dvojmocná anorganická rtuť může být zase redukována na kovovou rtuť, pokud jsou vhodné podmínky pro redukční reakce. To je důležité z hlediska globálního rtuťového cyklu, protože může jít o významně převýšený zdroj rtuťové páry uvolňované do atmosféry. Druhá potenciální přeměna dvojmocné rtuti je methylace na dimethylrtuť vlivem anaerobních bakterií, jejichž vedlejší produkt se šíří do atmosféry, a nakonec se ve formě dešťových srážek vrací zpět na zemský povrch nebo na vodní plochy (Klaassen et al. 1986; Boening 2000).

V terestriálním prostředí prochází rtuť dvěma významnými procesy transformace. Jedná se o již zmíněnou methylaci a demethylaci. Význam, který tyto procesy nesou je propojen s extrémní toxicitou methylrtuti a její bioakumulací. Některé vodní ekosystémy přejímají významná množství methylrtuti ( $\text{MeHg}$ ) z původně vytvořené v terestriálním prostředí (Wiener et al. 2006; Brigham et al. 2009; Marvin-Dipasquale et al. 2009; Bishop et al. 2020).

### 3.1.4.1 Methylace

Do roku 2010 byla zdokumentována methylace pro fylogeneticky různorodou sadu kmenů mikroorganismů spojených s anoxickými podmínkami, kdy dochází k redukci síranů ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), redukci železa (Fe) a fermentaci organické hmoty (Fleming et al. 2006). Mezi tyto kmeny jsou řazeny jak bakterie redukující železo, tak bakterie redukující síru (S) (Chadwick et al. 2006; Fleming et al., 2006), přičemž bakterie redukující síru byly zaznamenány nejčastěji (Gilmour et al., 1992; Branfireun et al., 1999). Význam atmosférické depozice antropogenního  $\text{SO}_4^{2-}$  při podpoře methylace byl prokázán v experimentech s umělými mokřady (Branfireun et al., 2001; Jeremiason et al., 2006). Síra také ovlivňuje speciaci anorganické rtuti, a tím i dostupnost rtuti pro methylaci, včetně schopnosti sloučenin rtuti procházet buněčnými membránami (Schaefer & Morel, 2009). Když jsou zásoby  $\text{SO}_4^{2-}$  a míra redukce  $\text{SO}_4^{2-}$  navýšeny, může akumulace sulfidu inhibovat methylaci omezením biologické dostupnosti rtuti pro akumulaci mikroby (Gilmour et al., 1998; Benoit et al., 1999).

### 3.1.4.2 Demethylace

Demethylace jak biotická, tak i abiotická, probíhá také průběžně, ale její rychlost se liší méně než u methylace rtuti (Oremland et al., 1991; Marvin-DiPasquale et al., 2014). Demethylace je funkcí koncentrace rtuti a její chemické speciace (Benoit et al., 2001). Rovnováha těchto procesů je ovlivněna dostupností elektronových akceptorů a dárců elektronů (primárně se jedná o organickou hmotu) a množstvím rtuti v buňce (Bishop et al. 2020).

## 3.1.5 Rtuť v České republice

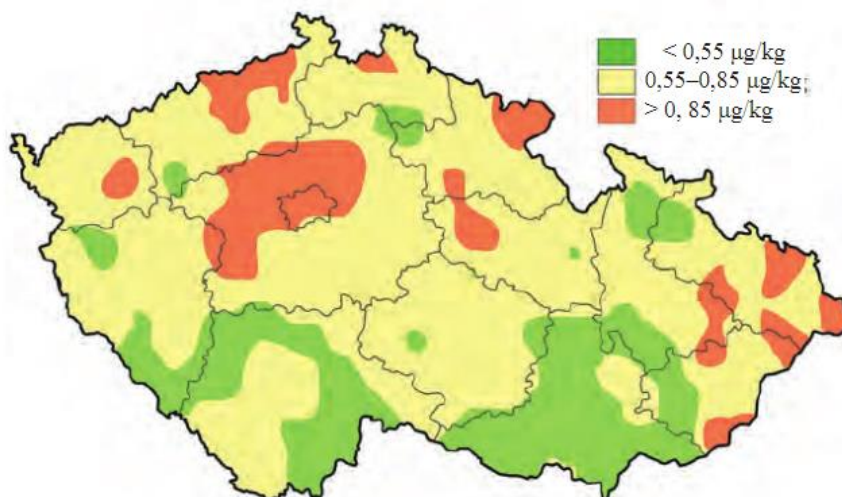
Ministerstvo životního prostředí České republiky, vydalo na základě § 22 odst. 1 písm. b) a c) zákona č. 334/1992 Sb., o ochraně půdního fondu, vyhlášku č. 153/2016 Sb., o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy, která s účinností od 1. 6. 2016 udává preventivní hodnoty pro celkový obsah rtuti v půdě. V případě běžných i lehkých půd je tato hodnota 300  $\mu\text{g}/\text{kg}$ .

Dále se také z legislativní stránky na rtuť zaměřuje nařízení evropského parlamentu a rady (EU) 2017/852, ze dne 17. května 2017, o rtuti a o zrušení nařízení (ES) č. 1102/2008. Toto nařízení má za účel stanovit opatření a podmínky v oblastech používání a skladování rtuti, sloučenin rtuti a směsí rtuti, obchodování se rtutí, sloučeninami a směsmi rtuti, výrobu a používání výrobků s přidanou rtutí a obchodování s nimi a o nakládání s odpadní rtutí s cílem zajistit vysokou míru ochrany lidského zdraví a životního prostředí proti emisím a účinkům rtuti způsobenými lidskou činností.

Třetím významným dokumentem v kontrole rtuti je Minamatská úmluva o rtuti. Jedná se o mezinárodní environmentální smlouvu, která má za základní cíl ochranu lidského zdraví a životního prostředí před emisemi a úniky rtuti a jejích sloučenin způsobených lidskou činností. Česká republika se stala smluvní stranou této úmluvy dne 19. června 2017, přičemž na základě článku Minamatské úmluvy pro ni vstupuje v platnost od 17. září 2017. Samotná úmluva pak vstoupila v platnost 16. srpna 2017 (MŽP).

Zemědělské půdy v České republice obsahují v průměru 60  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (viz obr. čís. 2). Tato hodnota je výsledkem pravidelné orby a dalších zemědělských činností. Tyto činnosti podporují mobilizaci a sorpci rtuti (Navrátil & Rohovec 2016).

Úroveň kontaminace lesního humusu rtutí po podrobném zmapování ukázala, že v roce 1995 obsah rtuti v humusu na území ČR dosahoval 656  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Byla též identifikována území, ve kterých byly obsahy rtuti v porovnání se zbytkem republiky vyšší. Tyto oblasti s obsahem rtuti  $> 950 \mu\text{g}/\text{kg}$  byly nalezeny mezi Mladou Boleslaví, Českým Brodem, Prahou, Příbramí, Rokycany, Rakovníkem a Mělníkem. Toto území se vyznačuje historickou přítomností průmyslových aktivit, které mají silnou návaznost na tvorbu emisí a následné depozice rtuti. Mezi tyto činnosti spadá například metalurgie, historická těžba a zpracování rud, výroba cementu, spalování odpadů, elektrochemická výroba chloru na rtuťových elektrodách a další příklady chemického průmyslu. Rovněž významnými oblastmi se zvýšeným obsahem rtuti je Ostravskou a úpatí Krušných Hor. V případě Ostravska je zvýšená kontaminace rtuti způsobena hutnictvím a ocelářským průmyslem. V Krušných Horách je kontaminace způsobena zejména depozicí emisí z hnědouhelných tepelných elektráren (Navrátil & Rohovec 2016).



Obr. čís. 2 - Mapa obsahu rtuti v ČR z roku 1995 (Navrátil & Rohovec 2016)

### 3.1.6 Toxicita rtuti

Toxicita rtuti závisí na její formě dle EPA (Environmental Protection Agency) existuje rtuť ve třech formách. Jedná se o elementární rtuť (Hg, oxidační stav 0), dále anorganické sloučeniny rtuti, ty mají oxidační stav +1 (ivalentní) a oxidační stav +2 (dvoumocný) třetí formou jsou organické sloučeniny rtuti. Všechny tyto formy rtuti jsou toxické, ale jejich zdravotní efekt se liší (EPA 2021).

#### 3.1.6.1 Vodní prostředí

V rámci vodních ekosystémů je rtuť řazena mezi nejvíce toxické rizikové prvky. Její účinky na vodní organismy jsou karcinogeneratogenní, teratogenní a genotoxické. V případě vodních organismů se rtuť transportuje do organismu skrze trávicí trakty a žábry. Rtuť narušuje metabolismus organismů ve vodním prostředí, ovšem zároveň může být v rámci tohoto



metabolismu i transformována. Příkladem ovlivnění vodních organismů mohou být vodní měkkýši vystavení zvýšené koncentraci rtuti. U těchto organismů bylo prokázáno snížení plodnosti, omezení růstu, posunutí doby kladení vajíček a narušení schopnosti plavat v případě larválních stádií (Maršálek 2015).

#### 3.1.6.2 Suchozemské prostředí

V porovnání s vodním prostředím je toxicita a akumulace rtuti nižší. V případě, že rtuť vstoupí do půdy, je silně propojena s půdními komponenty. V takovém případě jsou absorpce a transport do rostlin velmi omezené a nízké je i riziko vstupu rtuti touto cestou do potravních řetězců (Adriano 2001).

Expozice rtuti může způsobit nepříznivý dopad na rostliny, ptáky a savce. Reprodukční účinky jsou primárními obavami pro otravu ptáků, může nastat při dietárních koncentracích, které jsou výrazně nižší než koncentrace, které způsobují zjevnou toxicitu. Efekty na ptácích pod smrtelnou úrovní zahrnují poškození jater a ledvin, a neurobehaviorální účinky (Adriano 2001).

#### 3.1.6.3 Rostliny

Vliv rtuti na rostliny byl převážně zkoumán pouze v silně zjednodušeném sterilním laboratorním prostředí, které se může svými parametry výrazně lišit od přirozeného prostředí. Toxicita rtuti u rostlin vzniká vazbou na Sulfhydrylové skupiny proteinů, ovlivněním příjmu a translokace živin a narušením proteinové struktury. Absorbce organické a anorganické rtuti z půdy rostlinami je nízká a existuje bariéra pro translokaci rtuti z kořenů do nadzemní biomasy rostlin. Díky tomu výrazné zvýšení úrovně půdní rtuti způsobuje pouze mírné zvýšení hladiny rtuti v rostlinách (Gworek 2020).

Zvýšené hladiny rtuti v půdě mají za následek široké spektrum nepříznivých účinků na růst a metabolismus rostlin. Mezi tyto efekty spadá omezení procesů fotosyntézy, transpirace, příjmu vody, syntézy chlorofylu a zvýšení peroxidace lipidů. Vysoký obsah rtuti v rostlinách ovlivňuje aktivitu většiny enzymů. Bylo prokázáno, že celková aktivita stresových indikátorů jako je superoxi dismutaza (SOD), peroxidáza (POD) a askorbát peroxidáza (APX) se po ošetření rtuti zvýšily, ale naprostá většina enzymů byla inhibována při vyšších koncentracích (Gworek 2020). Účinky rtuti na rostliny mohou například zahrnovat omezený růst, poškození listů a kořenů a inhibice růstu a funkce kořenů (Adriano 2001).

#### 3.1.6.4 Člověk

Rtuť, jako taková, je dlouho známý jed. K otravě v minulosti docházelo hlavně skrze vystavení organismu v pracovních podmínkách, jako je například hutnictví, těžba a průmyslové využití rtuti. Pokud je atmosféra nasycena elementární rtuť za teploty 20 °C, obsahuje cca 19 mg/m<sup>3</sup> rtuti. Takováto koncentrace sice není akutně toxická, může ovšem dojít ke chronické otravě díky akumulaci rtuti v těle (Horák et al. 2004; Bedrníček 2014).

Toxikokinetika (absorbce, distribuce, metabolismus a vylučování) rtuti je vysoce závislá na formě rtuti, které je organismus vystaven. Absorbce elementární rtuťové páry probíhá rychle skrze plíce, naopak skrze gastrointestinální trakt je absorbce nižší. Poté, co je rtuť

absorbována, elementární rtuť je snadno distribuována po těle, kde je schopna procházet placentální i hematoencefalickou bariérou. Distribuce absorbované elementární rtuti je omezena především její oxidací na rtuťnatý iont, protože tento iont má omezenou schopnost procházet placentární a hematoencefalickou bariérou. Rtuťnatý iont se vrací do krevního oběhu a rtuť se poté může ukládat v mozkové tkáni. Tělo má schopnost vyloučit rtuť z těla skrze moč, výkaly, dýchání, pot a sliny (Adriano 2001).

V případě plodů, narozených ženám, které byly vystaveny vysokému množství methylrtuti, mohou být všeobecně očekávané problémy projevující se ve formě mentální retardace, poruchy koordinace pohybu (ataxie), zúžení zorného pole, slepoty nebo mozkové obrny. V případě elementární rtuti a jejího propojení s rakovinou jsou studie na lidech neprůkazné a neexistují žádné dostupné studie na lidech o možných karcinogenních účincích methylrtuti. Americká EPA klasifikuje anorganickou rtuť a methylrtuť jako možné lidské karcinogeny a elementární rtuť ke karcinogenům řazena není (Persad & Cooper 2008).

Lze shrnout, že chronické (dlouhodobé) vystavení elementární rtuti a methylrtuti u člověka ovlivňuje centrální nervový systém. Při vystavení elementární rtuti byly zaznamenány účinky jako například erytismus (zvýšená citlivost vůči stimulaci, někdy také označována jako nemoc šílených kloboučníků), podrážděnost, nadměrná stydlivost a třes. V případě vystavení methylrtuti se projevovaly příznaky jako parestézie (pocit píchání na kůži), rozmazané vidění, malátnost, problémy s řečí a zúžení zorného pole. Hlavním účinkem chronického vystavení anorganické rtuti je poškození ledvin (Risher & DeWoskin 1999; Adriano 2001).

Horák et al. (2004) uvádějí, že akutní otrava rtuťnatými solemi má příznaky kovové chuti v ústech, temný lem sírníku rtuťnatého kolem zubů, hnisání dásní a krvácivost. Dalšími příznaky jsou nevolnost, zvracení a následující průjmy, v některých případech také záněty ledvin, třas a poruchy řeči a chůze. Na kůži a na sliznici žaludku se vytvářejí vředy (Bedrníček 2014).

### 3.1.6.5 Vliv rtuti na mikroorganismy

Rtuť má toxické účinky i na mikroorganismy. Bylo zjištěno, že anorganická rtuť má toxické účinky při koncentraci kovu v kultivačním mediu 5 µg/l. U organických sloučenin rtuti podobný účinek nastává při koncentraci minimálně 10x nižší. Organické sloučeniny rtuti byly využívány jako účinné fungicidy. Jedním z faktorů, které ovlivňují toxicitu organokovu, je rychlost, se kterou je kov přijímán buňkami. Rtuť se naváže na buněčné stěny nebo buněčné membrány mikroorganismů, zdánlivě na omezený počet vazebných míst. Z toho se dá vyvodit, že následky souvisí jak s buněčnou hustotou, taktéž i s koncentrací rtuti v substrátu. Tyto účinky jsou mnohdy nevratné a obsah rtuti i o nízké koncentraci představuje nebezpečí pro mikroorganismy (WHO 1989).

## 3.2 Pudní pH

Termín pH pochází z francouzského "pouvoir hydrogen" což se dá přeložit jako vodíková energie. Škála pH pohybující se od 0 do 14 byla zavedena v roce 1909 S. P. L. Sørensenem, který pH také definoval jako negativní logaritmus vodíkových iontů ( $H^+$ ) ve vodném roztoku

v molech na litr. Z toho vychází důležitý aspekt, kdy změna o 1 jednotku hodnoty pH znamená desetinásobnou změnu aktivity vodíkových iontů a tato aktivita se snižuje se zvyšující se hodnotou pH (Tripathi et al. 2020).

Půdní pH, často označované jako hlavní proměnná půdy, silně ovlivňuje řadu půdních chemických reakcí a procesů. Je důležitou veličinou při rozhodování o tom, jak kyselá půda je a může být vyjádřena jako  $\text{pH} = -\log_{10}(\text{H}^+)$ . Pokud je půda v hodnotách  $\text{pH} < 7$  je označována jako půda kyselá, hodnoty půdy s  $\text{pH} > 7$  jsou považovány za alkalické (zásadité) a půdy s hodnotou  $\text{pH} = 7$  jsou půdy neutrální. Původcem půdní kyselosti v minerálně organických půdách jsou vodík (H) a hliník (Al). Hliník se dá považovat za důležitější půdní prvek s výjimkou půd, které mají pH velice nízké ( $< 4$ ) (Sparks 1995).

Půdní pH zásadně ovlivňuje dostupnost živin rostlinám a mikroorganismům. Při nízkém pH se Al, Fe a mangan (Mn) stanou více rozpustnými. Pokud začne pH stoupat, rozpustnost se začne snižovat a dojde ke srážení. Rostliny mohou trpět nedostatkem živin, pokud začne pH stoupat nad úroveň neutrality (Sparks 1995).

Schopnost půdy odolávat změně pH se nazývá pufrční kapacita. Pufrční kapacita se zvyšuje se snižující se kapacitou kationtové výměny. Z toho vychází, že čím těžší textura a větší obsah organické hmoty v půdě, o to výraznější je množství kyselin nebo alkalického materiálu potřebného ke změně pH. Dobrým příkladem pufru v půdě jsou koloidní komplexy, které zabraňují rychlým změnám v půdní reakci. Stabilizace půdního pH skrze pufrování slouží jako efektivní ochrana proti nedostatku některých rostlinných živin a zároveň i proti nadměrné dostupnosti jiných toxických množství, které by narušili rovnováhu půdy (Tripathi et al. 2020).

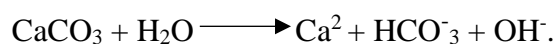
### 3.2.1 Formy kyselosti půdy

Aktivní půdní reakce je dána koncentrací volných vodíkových iontů a jejich poměrem k hydroxylovým iontům v půdním roztoku. Je vytvářena kyselinou uhličitou, organickými kyselinami rozpustnými ve vodě a kyselými solemi. Stanovuje se potenciometrickým měřením pH ve vodní suspenzi půdy nebo v extraktu půdy destilovanou vodou (Sparks 1995).

Výměnná půdní acidita je dána ionty vodíku, které jsou sorbovány půdními koloidy. Tyto ionty se mohou za určitých podmínek uvolnit do půdního roztoku a tím zvyšovat aktivní kyselost půdy. Vyjadřuje obsah vodíkových iontů, nacházejících se v půdním roztoku a dále vodíkových iontů vytěsněných do roztoku ze sorpčního komplexu působením roztoku neutrálních solí. Stanoví se ve výluhu 0,01 M  $\text{CaCl}_2$ . V této reakci vápenaté ionty ( $\text{Ca}^{2+}$ ), které jsou v přebytku, vymění vodíkové ionty ( $\text{H}^+$ ) sorbované na koloidní komplex. Tyto ionty pak přejdou do roztoku a jejich celkovou aktivitu změříme potenciometricky jako pH v  $\text{CaCl}_2$  (Sparks 1995).

### 3.2.2 Vápnění půdy

Půdní kyselost je neutralizována vápnatými půdami. Obecná reakce vysvětlující interakci vápnatých materiálů, jakou je například uhličitán vápenatý ( $\text{CaCO}_3$ ) s  $\text{H}_2\text{O}$ , která formuje  $\text{OH}^-$  ionty, je v následujícím tvaru:



Hydroxid ( $\text{OH}^-$ ) pak reaguje s již existujícím  $\text{H}^+$  nebo  $\text{H}^+$  uvolněným z hydrolyzy  $\text{Al}^{3+}$ . Obecná reakce vápníku s kyselou půdou může být vyjádřena jako:



Je možno vyvodit, že produkty jsou výměnné ionty  $\text{Ca}^{2+}$  a hydroxid hlinitý ( $\text{Al(OH)}_3$ ). Předpokládá-li se, že všechna kyselost byla v půdě kompletně neutralizována, pH půdy by se v tomto případě pohybovalo v hodnotě 8,3 a půdy by byla kompletně nasycena. Na druhou stranu je však obvykle v našem zájmu, aby vápnění snížilo pH tak aby byla kompletně neutralizována pouze výměnná kapacita. Nicméně, stále je zde titrační kyselost (totální kyselost půdy při specifickém pH jako například 8,2) připisatelná k slabým formám kyselosti, jako například hydroxidy hliníku a hydroxidy železa a funkční skupiny půdní organické hmoty a jílové minerály, které nejsou deprotonovány (Sparks 1995).

### 3.2.3 Vliv pH na organismy

Kyselost půdy může mít významné environmentální následky na půdní prostředí. Dvěma příklady tohoto efektu mohou být dopady kyselých dešťů na povrch půdy a přítomnost důlní hlušiny a kyselé síranové půdy (Sparks 1995).

#### 3.2.3.1 Kyselé deště

Kyselé deště vznikají v atmosféře skrze formování kyselých par. Primárně se jedná o kyselinu sírovou ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) a kyselinu dusičnou ( $\text{HNO}_3$ ). Výsledkem těchto kombinací jsou emise oxidu siřičitého ( $\text{SO}_2$ ) a oxidů dusíku z přirozených a antropogenních zdrojů. Největší antropogenní zdroje těchto plynů jsou v dnešní době plyny vznikající při spalování fosilních paliv a výfukové plyny z motorových vozidel. Tyto páry se kondenzují a formují aerosolové částice a společně se základním materiálem v atmosféře určují pH srážek (Sparks 1995).

Ve většině případů úroveň okyselování půdy, které probíhá přirozenou cestou, nebo jako výsledek zemědělské činnosti, je výrazně vyšší než úroveň okyselení pocházející z kyselých dešťů. Pro většinu půd, které jsou využívány k zemědělským činnostem, nepředstavují kyselé deště významné potíže. To pak hlavně platí pro půdy, které jsou pravidelně vápněny a ty pak mají značnou pufrací kapacitu skrze významné obsahy jílových minerálů a organické hmoty. Na druhou stranu u půdy s nízkou pufrací kapacitou, jako jsou například písčité půdy, by kyselé deště mohly časem kyselost navýšit (Sparks 1995).

V lesích a travinách mají kyselé deště významný dopad nejen na stromy, ale také na chemii půdy. Vápnění lesů je prováděno zřídka a kyselé deště mohou způsobit vyluhování živin jako jsou například  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  a  $\text{K}^+$  z půdy, což by vedlo k nízkému pH a solubilizaci toxických kovů jako jsou například  $\text{Al}^{3+}$  a  $\text{Mn}^{2+}$ . to může způsobovat snížení půdní biologické aktivity, jako například amonifikace a fixace atmosférického dusíku ( $\text{N}_2$ ) hlízkovými bakteriemi v ikvovitých rostlin a také může být narušen přirozený cyklus živin. Časem je produktivita lesa nebo travního porostu snížena v důsledku nižšího množství dostupných živin a vyššího množství toxických kovů v půdě (Sparks 1995).

### 3.2.3.2 Důlní hlušiny a kyselá síranová půda

Důlní hlušiny a kyselá síranová půda mají velice nízké pH jako následek oxidace pyritu (FeS<sub>2</sub>). Půdy důlních hlušin se obvykle vyskytují u povrchu dolů, kde se těžilo uhlí a kyselá síranová půda se objevují v mořských záplavových územích a tropických oblastech (z tohoto důvodu s budou dále soustředit na důlní hlušiny). Kompletní oxidace pyritu (FeS<sub>2</sub>) může být vyjádřena jako:



Vysoká koncentrace kyseliny sírové (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) v důlních hlušinách může způsobit pokles pH na hodnotu 2 (Sparks 1995).

### 3.2.4 Vliv pH na dostupnost živin

Dle Millera (2016) je půdní pH jedním z předních vlivů na poutání a dostupnost živin v půdě (viz tabulka čís. 1), půdní strukturu a na ni navazují koloběh vzduchu a vody v půdě. Vliv pH na jednotlivé živiny popisuje takto:

Dusík (N) se do půdy může dostávat různými způsoby. Nejčastěji, mineralizací organické hmoty anebo hnojením, se v půdě vyskytuje ve formě amonného kationtu (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). V alkalickém půdním prostředí se NH<sub>4</sub><sup>+</sup> transformuje na amoniak (NH<sub>3</sub>). Tato forma dusíku může z půdy, kvůli své těkavosti, unikat ve formě plynu. V kyselých půdách je forma NH<sub>4</sub><sup>+</sup> udržována přidáním vodíku. Dusičnany (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) se do rostlin nejlépe transportují při nižších hodnotách pH, zatímco NH<sub>4</sub><sup>+</sup> jsou efektivněji absorbovány při neutrálním pH. Dusík se také může přeměnit do plynného skupenství (N<sub>2</sub>) v podmáčených půdách při pH < 5.

Fosfor (P) dosahuje nejlepší dostupnosti při pH 6,5. Pokud je hodnota pH pod 6,5, fosfor se stává nerozpustným a naváže se na hliníkové nebo železité minerály, nebo je absorbován do oxidů a jílu. Při pH nad 6,5 se fosfor váže s vápníkem za vzniku nerozpustných minerálů.

Draslík (K), vápník (Ca) a hořčík (Mg) jsou méně dostupné v kyselých půdách, ne však nezbytně z důvodu problémů s dostupností, ale protože jsou z půdy snadno vyluhovány do podzemní nebo povrchové vody. Alkalické půdy jsou spojovány s vyšší koncentrací vápníku, který může být ve vysrážené formě fosforečnanu vápenatého (CaCO<sub>3</sub>).

Síra (S) je ve formě iontu SO<sub>4</sub><sup>-</sup> dostupná širokým rozsahem pH. Iontová forma SO<sub>4</sub><sup>-</sup> (sádrovec) je negativně nabitá a je lépe zadržována kyselými půdami. Pokud je elementární rtuť přidána do půdy, začne se vytvářet kyselina sírová (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), následkem čehož je sníženo pH. Stejnou schopnost snižovat pH mají také sloučeniny obsahující SO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

Hong et al. (2007) ukázali, že pH půdy má vliv na stabilizaci kadmia (Cd). Bylo prokázáno, že při zvýšení pH, kterého bylo docíleno přidáním vápenatých hmot jako například hydroxidu vápenatého (Ca(OH)<sub>2</sub>), dojde k indukovanému negativnímu náboji. Tato změna nutí biologicky dostupné kadmium změnit formu na méně dostupné frakce. Naidu et al. 1994 uvádějí, že při pH půdy nad 8 se začíná formovat Aniont hydroxidu kademnatého (CdOH<sup>+</sup>) a při hodnotě pH nad 10 se Cd vysráží ve formě hydroxidu kademnatého Cd(OH)<sub>2</sub>.

Zeng et al. (2011) studovali vliv pH a obsahu organických látek na dostupnost těžkých kovů a jejich příjem rostlinami rýže a ukázal, že v případě dostupnosti prvků chrom (Cr), měď

(Cu), železo (Fe), mangan (Mn), olovo (Pb) a zinek (Zn) hraje pH významnou roli. Výsledky korelační analýzy mezi mobilními obsahy prvků a pH, které se pohybovalo od 5,44 do 8,11, ukázaly, že mobilita prvků byla silně ovlivněna půdním pH, kdy byla nalezena významná negativní korelace. Nejvyšší korelace byla nalezena u Mn ( $r = -0.800$ ,  $P < 0,001$ ) a nejslabší korelaci vykazoval Zn ( $r = -0,396$ ,  $P < 0,001$ ). Logicky tedy hodnoty obsahu těžkých kovů klesaly při stoupajících hodnotách půdního pH. Bylo však nutno poznamenat, že zatímco výzkum ukázal silnou negativní korelaci pro Cr, v přirozeném prostředí je dostupnost Cr s hodnotou půdního pH korelaci obvykle pozitivní v důsledku redukce Cr (VI) na Cr (III). Proto by při výzkumech dostupnosti Cr měly být brány v úvahu i další půdní parametry, zejména pak organická hmota.

Stejní autoři pak prokázali, že v další části výzkumu zaměřujícím se na koncentraci těžkých kovů v rýžových stéblech a zrnech, bylo určeno, že půdní pH má významnou negativní korelaci s logaritmickými hodnotami koncentrací v stéblech pro Cr ( $r = -0.431$ ,  $P < 0.001$ ), Cu ( $r = 0.593$ ,  $P < 0.001$ ), Fe ( $r = 0.501$ ,  $P < 0.001$ ), Mn ( $r = 0.680$ ,  $P < 0.001$ ) a Zn ( $r = 0.652$ ,  $P < 0.001$ ). Tyto výsledky naznačují, že koncentrace Cr, Cu, Fe, Mn a Zn jsou nižší v půdách s relativně vyššími hodnotami pH. Důvodem této korelace by mohlo být, že vyšší půdní pH redukuje dostupný obsah těžkých kovů ve vodním roztoku čímž následně snižuje příjem těžkých kovů rostlinami. Podobná úroveň korelace s logaritmickými hodnotami koncentrace byla nalezena v zrnech pro Cr a Mn, zatím co pro Cu, Fe a Zn nebyla zjištěna žádná významná korelace a pro Pb byla nalezena významná pozitivní korelace ( $r = 0,361$ ,  $P < 0,001$ ).

*Tabulka čís. 1 – Vliv půdních podmínek na přístupnost prvků (Tlustoš et al. 2006)*

Půdní podmínky	pH	Přístupnost	
		Snadná	Střední
Oxidační	< 3	Cd, Zn, Co, Cu, Ni	Mn, Hg, V
Oxidační	> 5	Cd, Zn	Mo, Se, Sr, Te, V
Oxidační (+Fe)	> 5	Žádný	Cd, Zn
Redukční	> 5	Se, Mo, As	Cd, Zn, Cu, Mn, Pb, Sr
Redukční (+H <sub>2</sub> S)	> 5	Žádný	Mn, Sr

#### 3.2.4.1 Vliv pH na mobilitu a biologickou dostupnost rtuti

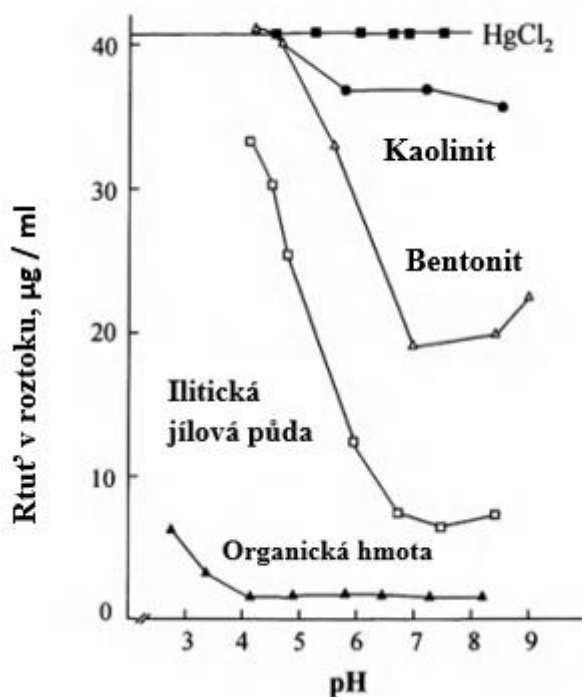
Hodnota pH půdy ovlivňuje speciaci a stabilitu rtuti v půdním prostředí. Dodatečně druhové složení, které může převažovat v roztoku, závisí na pH okolního prostředí a potencionálu oxidační redukce (redoxu) a na povaze přítomných aniontů a dalších skupinách jako jsou například ligandy.

Je známo, že při zvyšující se hodnotě pH začne převažovat Hg(OH)<sub>2</sub> nebo chlorid rtuťnatý (HgCl<sub>2</sub>), zatímco hydroxid-chlorid rtuťnatý (Hg(OH)Cl) slouží jako přechodová sloučenina (Gilmour, 1971) (viz obr. čís. 4). Sloučeniny Hg (II) vyskytující se ve čtyřech řekách ve státě Wisconsin byly Hg(OH)<sub>2</sub> (63 až 92 %), Hg(OH)Cl (8 až 35 %) a HgCl<sub>2</sub> (<1 až 2 %). Stejně tak stabilita rtuti v půdě je také ovlivněna hodnotou pH. Ve vápněné hlinité půdě, experimentálně kontaminované roztokem HgCl<sub>2</sub>, se zvyšuje redukce rtuťnatých solí na elementární rtuť, tj. zvýšení ztrát vytékáním, protože se pH půdy zvýšilo z 5,3 na 6,4 (Frear

& Dills, 1967). Také, Landa (1978) objevil rostoucí ztráty rtuti s narůstajícím pH v Montanských půdách (pH 6,6 až 8,3) ošetřovaných dusičnanem rtuťnatým ( $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ). Naproti tomu Alberts et al. (1974) zjistili, že ztráta rtuti prostřednictvím chemické redukce rtuťnatého iontu z  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  suspenze humínových kyselin, poklesla o hodnotu 9 % v časovém úseku 290 hodin, kdy pH narostlo z 6,5 na 8,2.

Hodnota pH má také schopnost ovlivňovat sorpci rtuti jílovými minerály a půdními materiály. Při absenci ligandů se sorpce rtuti ility a kaolinity se v malé míře mění společně s pH (Farrah & Pickering, 1978), ovšem v případě montmorillonitu se sorpce rtuti se stoupající hodnotou pH snižuje. Vliv pH na sorpci rtuti z půdního roztoku na jednotlivé komponenty půdy je vyobrazen na obr. čís. 3, naznačují že více efektivní sorbent rtuti v kyselé půdě (pH méně než 4) je organická hmota, kdežto při vyšším pH ( $\text{pH} > 5,5$ ) mohou získat na významu jílovité minerály (Adriano 2001).

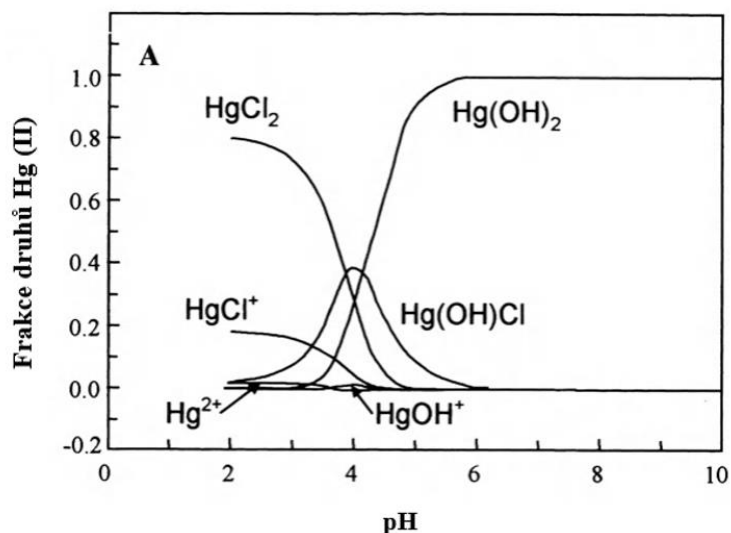
Na rozdíl od jiných stopových prvků, množství mobilizované rtuti klesá při  $\text{pH} < 3$  a při  $\text{pH} > 12$  v důsledku extrémně vysoké pufovací kapacity humínových kyselin, a to jak v kyselém, tak v alkalickém stavu. Kabata-Pendias & Pendias (2001) uvádějí, že maximální sorpční kapacita půdních jílovitých minerálů a humusu pro rtuť je v rozmezí 106 až 474  $\mu\text{g}/\text{kg}$  a 322 až 889  $\mu\text{g}/\text{kg}$ .



Obr. čís. 3 - Zadržování rtuti v půdě a složkách půdy ovlivněné pH (Adriano 2001)

Jing et al. (2007) ukazují na třech odlišných půdách, že pH velmi silně ovlivňuje absorpci a desorpci  $\text{Hg}^{2+}$  v rámci rozsahu pH od 4 do 9. V oblasti desorpce byla změna desorbovatelnosti v závislosti na pH u všech tří půd poměrně srovnatelná. Při hodnotě pH od 3,0 do 5,0 se schopnost desorpce v závislosti na půdě lišila. Při pH od 5,0 do 7,0 se úroveň desorpce vyrovnala a při hodnotě pH od 7,0 do 9,0 se začala úroveň desorpce  $\text{Hg}^{2+}$  zvyšovat. Podle jejich výzkumů se absorpce rtuti v půdě začíná zvyšovat při hodnotě pH od 2 do 4,

a k maximální absorpci dochází mezi pH 4 a 5. Podobně Yang et al. (2007) ukázali konsistentní vliv hodnoty pH na proměnlivost úrovně obsahu rtuti v půdě. V tomto případě byly pozorovány 3 druhy půd s hodnotou pH 4,82, 6,20 a 7,11. V rámci pokusu byly postupně přidávány sloučeniny rtuti, dusičnan rtuťný  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  a následně dusičnan rtuťnatý  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . V případě tohoto pokusu bylo možno pozorovat stabilní nárůst emisí rtuti se zvyšující se hodnotou pH.



Obr. čís. 4 – Speciace rtuti v závislosti na pH a koncentraci  $\text{Cl}^-$  (Adriano 2001)

### 3.3 Libčice

Libčice (viz obr. čís. 6) jsou součástí obce Nový Knín, která se nachází v Benešovské pahorkatině. Rozkládá se východně od Dobříše a severo-severozápadně od Sedlčan. Novoknínsko je považováno za druhou nejvíce bohatou oblast na zlato ve středočeské zlatonosné zóně. Revír těžby se rozkládá na ploše  $2 \text{ km}^2$  (Litochleb et al. 2011).

Libčický revír byl historicky nejvýznamnějším z Novoknínské oblasti. V době středověku bylo zlato dobýváno téměř do hloubky 200 m. Těžba zde probíhala již od středověku do konce 16. století a s výraznými přerušeními pokračoval i v 19. století a první polovině 20. století. Během druhé světové války byla hlavní žíla otevřena a dobývána do přibližné hloubky 270 m. Do roku 1945 bylo z dolu získáno 51,4 kg zlata a celkem se v první polovině 20. století vytěžilo 24 600 t rudy a vyrobeno téměř 76,5 kg zlata. Nejvyšší množství vytěžené rudy je zaznamenáno v roce 1921, kdy bylo vytěženo 2 084 t (Litochleb et al. 2011).

Pedologický podklad této oblasti je kambizem modální eubazická a kambizem modální mezobazická, převážně se rozkládající na středních svazích s jižní expozicí. Celkový obsah skeletu v této oblasti dosahuje 25 %. Půdy jsou zde hluboké až středně hluboké. Půdy v této oblasti jsou v zemědělském půdním fondu registrovány jako třída ochrany III, tedy půdy podprůměrně produkční s omezenou ochranou. To je stanoveno vyhláškou Ministerstva životního prostředí č. 48/2011 Sb., o stanovení tříd ochrany ze dne 22. 2. 2011. Půdy jsou zde také produkčně málo výnosné, se střední rychlostí infiltrace (BPEJ 1).

V rámci těžby zde byla využita rtuť za účelem amalgamace, což je proces, při kterém se zlato váže na rtuť, čímž se pak v následném zpracování lépe odděluje od zbytku horniny. Oddělení probíhá díky hustotě amalgámu, která převyšuje hustotu mateřské horniny a je



v porovnání s amalgámem, snadněji rozdracena. Po tomto procesu se standardně rtuť od zlata odděluje pyrolýzou a je vypařena do atmosféry. Díky tomuto faktu byla rtuť v této oblasti nalezena v relativně nízkých koncentracích  $\leq 3\%$  (Litochleb et al. 2011).

### 3.4 Horní Luby

Horní Luby (viz obr. čís. 6) jsou osadou v severní části obce Luby, která se nachází v oblasti Krušných hor. Rozkládá se jihozápadně od Kraslic a východo-severovýchodně od Sokolova. Pod osadou se nachází starý cinabaritový důl, který byl v rámci lokality zkoumán. Zároveň se jedná o nejvýznamnější těžební oblast cinabaritu (viz obr. čís. 5) na území České republiky (Velebil 2009).

V oblasti Horní Luby byl cinabarit nejen těžen ale také i v závislosti na jakosti zpracováván. Lepší jakost byla určena pro barvířské účely, zatímco horší kvalita byla využita pro produkci kovové rtuti (Navrátil & Rohovec 2016).



Obr. čís. 5 - Cinabarit z dolu Horní Luby (Velebil 2009)

Dolování v této oblasti začalo již ve 14. století. K dnešnímu dni byly dochovány zprávy o dolování v 16. století, kdy v roce 1563 bylo vytěženo přibližně 250 kg cinabaritu s přihlédnutím k tehdejšímu odhadům o ubývající zásobě těženého materiálu. V rámci následujících let proběhlo několik pokusů o obnovení důlních procesů, jmenovitě v 1. polovině 17. století a přibližně později pak na přelomu 18. a 19. století. Hornické zkoumání zde proběhlo v letech 1961 až 1962. Pozůstatky po starém dolování se na povrchu rozkládají na ploše  $1200 \times 500$  m, načež hloubka dolového komplexu je zaznamenána do přibližných 60 m a hlavní štolá dosahuje délky 800 m. (Velebil 2009).

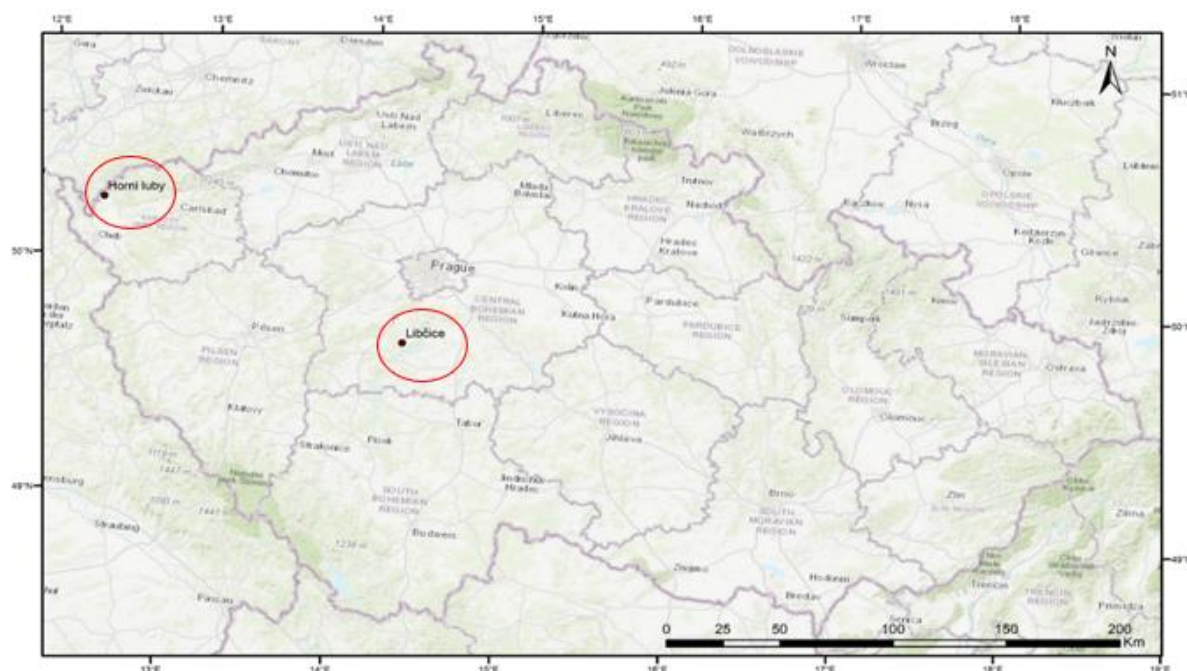
Oblast Horní Luby se rozkládá na pásmu saxothuringika a okolí ložiska je vybudováno z chlorit sericitických fylitů a kvarcitů. Z těchto hornin je v této oblasti vytvořena mírně zvlněná synkliána, která je porušena příčnými zlomy směřovanými od severo-severozápadu k jihovýchodu. Ve směru na severovýchod se zvyšuje výskyt metabazitů. Stáří původní mateřské horniny je odhadováno na dobu ordoviku.

V oblasti se hojně vyskytují křemen, siderit, cinabarit a pyrit a v nižší míře dále chalkopyrit, galenit a kalcit. Cinabarit se zde vyskytuje ve formě drobných krystalických výplní prasklin a tenkých žilek, vzácně pak také povlaků, které jsou vytvořené spojením automorfních krystalů (Veľbil 2009).

Rtuť v této oblasti lze původem datovat k ordovického vulkanismu. Rtuť zde byla pravděpodobně remobilizována v rámci variské metamorfózy a následně v podobě akumulací sedimentována (Veľbil 2008).

Pedologický podklad oblasti v místě odběru vzorků je kambizem mezobazická modální a kambizem modální eubazická, na převážně mírných svazích se všesměrnou expozicí a střední rychlostí infiltrace. Celkový obsah skeletu je zde do 25 %. Oblast spadá do I. třídy ochrany zemědělského půdního fondu a je tedy považována za nejcennější půdu, kterou lze odejmout pouze výjimečně (BPEJ 2).

Minerál cinabarit (sulfid rtuťnatý, HgS), dříve také označovaný jako rumělka, není v přírodě příliš rozšířený, a to i přes fakt, že se technicky jedná o nejběžnější sloučeninu rtuti. Minerál je nápadný svojí výraznou červenou barvou. V minulosti byl využíván jako červený pigment v malířství nebo také například dodával pečetnímu vosku jeho typickou barvu. Vzhledem k jeho vlastnostem jako je měkkost, tendence se otírat a negativní dopady na lidské zdraví, nebylo možné jej využít ve šperkařství. Minerál svým historickým využitím také silně souvisí s alchymii a díky jeho baktericidním a fungicidním vlastnostem rovněž se středověkým lékařstvím (Navrátil & Rohovec 2016).



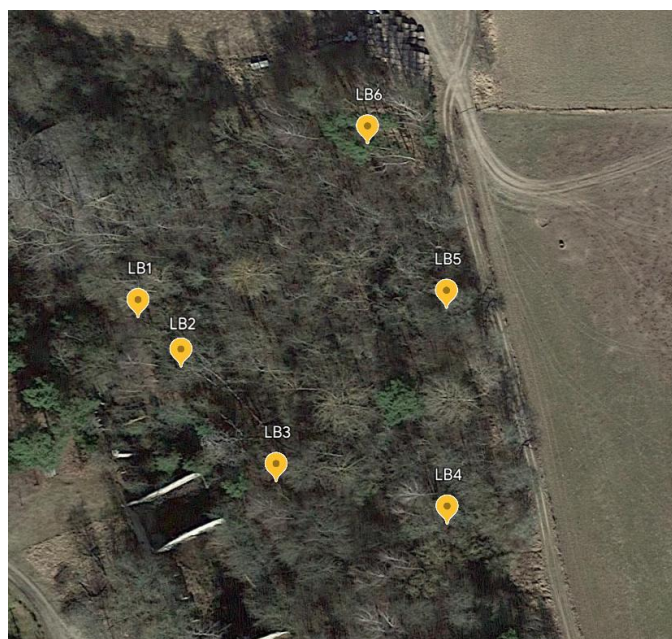
Obr. čís. 6 - Mapa umístění lokality Libčice a lokality (map: source ArcMap 10.3.1. (Redlands))

## 4 Materiál a metody

### 4.1 Odběr vzorků

#### 4.1.1 Libčice

Vzorkování v lokalitě Libčice bylo provedeno na 6 odběrových bodech (viz obr. čís. 7), z nichž bylo odebráno 76 vzorků. Vzorky byly v rámci odběru rozděleny do dvou dílčích vzorků a podle toho byly také zabaleny. Dílčí vzorky byly dále rozděleny na vzorky pro výzkum půdních fyzikálních a chemických vlastností a na vzorky pro výzkum z pohledu mikrobiologie a rtuti. Vzorkovací pozemky odpovídaly velikosti 30 cm na 1,5 m a na těchto pozemcích byla ustanovena 4 odběrové body. Odběrová hloubka odpovídala 20 cm. S přihlédnutím ke kamenitosti půdy bylo třeba přizpůsobit odběrové schéma tak, aby odpovídalo podmínkám dané oblasti. V závislosti na tomto faktu bylo sníženo množství otevřených profilů z 5 na 2 a vzorek každé strany profilu individuálně. Byly odebrány vzorky z jižní a severní strany profilu, jejichž vzájemná vzdálenost odpovídala 30 cm. Vzdálenost mezi dvěma profily se lišila, v závislosti na stavu povrchu. Za střední hodnotu byla zvolena vzdálenost 1,5 m. Vzorkovací profil směrem na západ byl označen jako „a“ a profil směrem na východ jako „b“. Jednotlivé vzorky byly označeny kódovou kombinací písmen a čísel. První značka na vzorku určuje místo lokace, v tomto případě „L“ označující Libčice, následuje číslo stanoviště v rozsahu 1 až 6 a vrstva horizontu označená jako O (nadložní organický horizont), A (humusový horizont) nebo B (metamorfologický horizont). Následuje označení jámy tedy „a“ nebo „b“. Nakonec bylo přidáno označení odpovídající světové straně profilu N pro sever a S pro jih. Níže je zobrazeno schéma pro lokaci a pro individuální odběrové body. Vzorky z odběrového bodu s čísly 1 až 3 byly odebrány z oblastí u budov, kde probíhal proces amalgamace, zbývající vzorky byly odebrány na místech, kde byla předpokládána zvýšená akumulace rtuti. Například v bodě 6 byla depozitována hlušina pro amalgamací.



Obr. čís. 7 – Schéma bodů odběru na území pro lokalitu Libčice (Google Earth (1))

První odběrový bod je zde označen jako LB1. Jelikož byla na tomto stanovišti půda silně kamenitá, profil byl odkryt pouze do hloubky 10 cm, následně byly identifikovány pouze 2 horizonty. Horizont O do hloubky 2 cm a horizont A do 10 cm. Dohromady bylo na této lokaci odebráno 8 vzorků. Souřadnice tohoto odběrového bodu jsou N49°45'06,6" E14°18'08.9".

Na odběrovém bodu LB2 odběrová hloubka dosáhla 20 cm a byly zde určeny 3 profily. Horizont O dosahoval do hloubky 2 cm, následný horizont A do hloubky 13 cm a horizont B do hloubky 20 cm. Odebráno zde bylo 12 vzorků. Souřadnice tohoto odběrového bodu jsou N49°45'6.2766" E14°18'9.0954".

Na třetím odběrovém bodu LB3 byl opět kvůli silně kamenité půdě odběrový test proveden pouze do hloubky 10 cm. Byl nalezen horizont O do hloubky 1 cm. Následující horizont A dosahoval hloubky 10 cm. Souřadnice tohoto odběrového bodu jsou N50°15'51" E12°23'40".

Na lokaci čtvrtého odběrového bodu LB4 byly nalezeny 3 horizonty. První horizont O dosahoval hloubky 0,5 cm, následující horizont A měl hloubku 13 cm a poslední horizont B dosáhl do hloubky 20 cm. Souřadnice tohoto odběrového bodu jsou N49°45'5.22432" E14°18'11.80548".

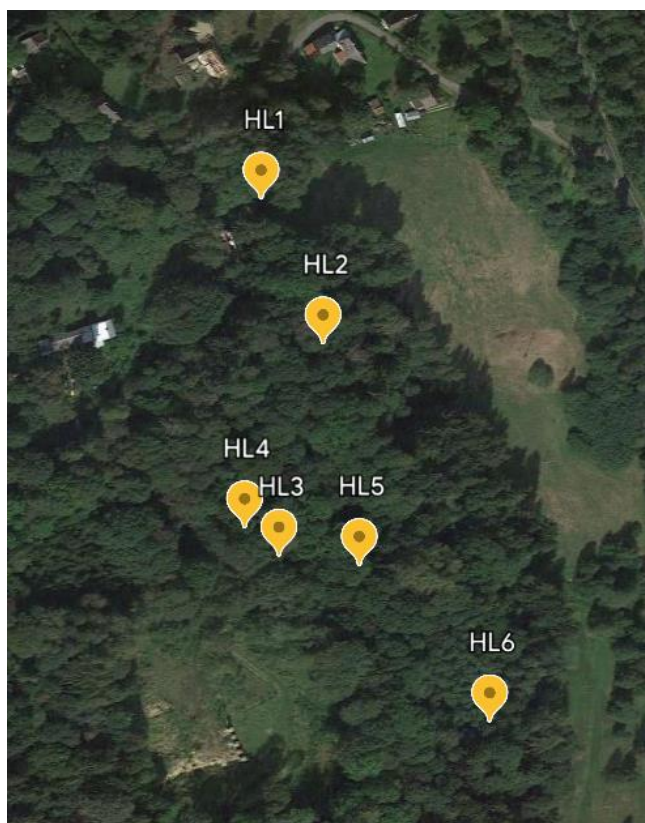
Na pátém odběrovém bodu LB5, byly identifikovány dva druhy půdních horizontů. Horizont A a horizont B. V rámci tohoto stanoviště bylo odebráno 8 vzorků. Souřadnice tohoto odběrového bodu jsou N49°45'6.66762" E14°18'11.80548".

Na šestém odběrovém bodu LB6 byly určeny 3 horizonty. Horizont O dosahoval do hloubky 2 cm, následující horizont A dosahoval do hloubky 7 cm, a nakonec horizont B se nacházel v hloubce od 7 do 20 cm. Souřadnice tohoto odběrového bodu jsou N49°45'7.65936" E14°18'10.9926".

#### **4.1.2 Horní Luby**

Odebírání vzorků bylo provedeno v lokalitě Horní Luby, odkud bylo celkem odebráno 48 porušených vzorků na šesti odběrových bodech (viz obr. čís. 8). Stejně jako na minulém stanovišti byly vzorky rozděleny do dvou dílčích skupin odpovídajících dělení vzorků z lokality Libčice a dle toho také zabaleny. Stejně tak odpovídají také velikosti parcel poměru 30 cm na 1,5 m. V rámci každé parcely byly stanoveny čtyři individuální body odběru. Každý půdní horizont byl odebírán samostatně, přičemž odběrová hloubka odpovídala 20 cm. Vzorky ze stanovišť s číslem 2, 5 a 6 byly umístěny v blízkosti oblastí určených pro ukládání vytěženého materiálu. Vzorky z odběrových míst s čísly 3 a 4 pocházejí ze dna a břehu téměř vyschlého jezírka a vzorky z odběrového místa s číslem 1 jsou odebrány v blízkosti vstupu do dolu. Horizonty byly označeny jako A (humusový horizont), B (metamorfologický horizont), C (horizont matečné horniny), F (horizont, ve kterém je organická hmota rozložena pouze částečně), H (horizont tvořený kompletně rozloženou organickou hmotou) a O (nadložní organický horizont).





Obr. čís. 8 – Schéma bodů odběru na území pro lokalitu Horní Luby (Google Earth (2))

První odběrový bod HL1 je umístěn vedle starého vstupu do dolu. Po vstupu byly viditelné znaky používání těžké techniky. Značení lokace bylo přejeto a polámáno. Stopy strojů pokrývaly odběrové místo, následkem čehož byl ztracen horizont H, který byl určen při předchozí návštěvě místa. Byly odebrány 4 narušené vzorky obsahující pouze horizont A. Souřadnice tohoto bodu jsou N 50° 15' 54.069'' E 12° 23' 35.657''.

Druhý odběrový bod HL2 se nachází na svahu kopce vytvořeného z odpadního důlního materiálu, přibližně 40 m od HL1. bodu. I přes diagnostikování čtyř horizontů při předchozím průzkumu (F, H, A, B) pouze tři byly odebrány. Horizont B se nacházel pod odběrovou úrovní. Horizont H šel do hloubky 4 cm, horizont F měl hloubku do 10 cm a horizont B se rozpínal do 20 cm. Souřadnice tohoto bodu jsou N 50° 15' 51.767'' E 12° 23' 37.197''.

Třetí odběrový bod HL3 byl na dně jezírka přibližně 30 m od předchozího bodu. Díky předchozímu výzkumu, bylo známo, že dno jezera obsahuje nevyšší koncentraci rtuti v celé oblasti. Byly detekovány dva horizonty označené jako horizont A s hloubkou do 12 cm a horizont B s umístěním v hloubce 12-20 cm. Souřadnice tohoto bodu jsou N 50° 15' 48.84264'' E 12° 23' 35.43''.

Čtvrtý odběrový bod HL4 se nacházel u jezera necelých 10 m od předchozího bodu, nad jezerem. 3 horizonty. 2 horizonty stanoveny při předchozí návštěvě horizont A s umístěním od 0 do 20 cm a O horizont, který byl místy přítomný v tenké vrstvě a byl velmi náročný na odebrání a oddělení od horizontu A. Souřadnice tohoto bodu jsou N 50° 15' 48.8502'' E 12° 23' 35.30256''.

Pátý odběrový bod HL5 byl na svahu výsypky, cca 20 m od bodu 4. Nalezené horizonty byly určeny jako horizonty O a A. Horizont O měl stejný stav jako na předchozím, a proto nebyl odebrán. Souřadnice tohoto bodu jsou N 50° 15' 48.24396'' E 12° 23' 38.103''.

Šestý odběrový bod HL6 byl také na svahu výsypky, cca 40 m od bodu 5. Horizonty nalezené v bodu by klasifikovány jako horizont F (0–1) a horizont A (1–20). Byl také identifikován horizont C v bodě hned pod odběrovou hloubkou. Byl také odebrán, aby mohlo být identifikováno, kolik rtuti obsahuje. Souřadnice tohoto bodu jsou N 50° 15' 45.738'' E 12° 23' 41.33292''.

## **4.2 Analytické metody**

### **4.2.1 Stanovení půdní reakce**

Aktivní kyselost je působena volnými vodíkovými ionty v půdním roztoku. Hodnota pH se stanovuje v suspenzi jemnozeme s převařenou destilovanou vodou v poměru 1:2,5. Vyjadřuje se jako hodnota pH/H<sub>2</sub>O. Vlastní postup je shodný se stanovením výměnné acidity.

Výměnná acidita je působena volnými vodíkovými ionty a vodíkovými ionty, které jsou vytěsnitelné z organominerálního půdního komplexu roztokem neutrální soli –CaCl<sub>2</sub>. Zjišťuje se potenciometricky a označuje pH/CaCl<sub>2</sub>.

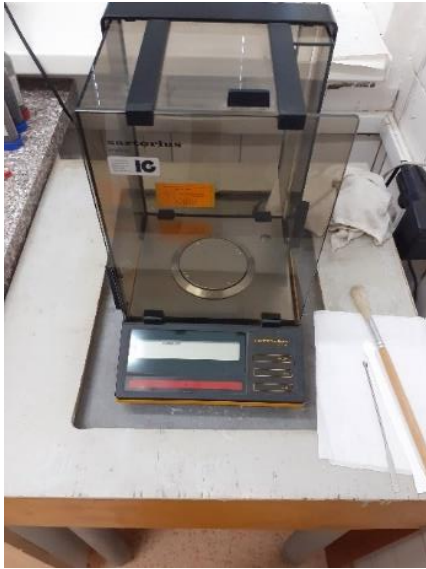
Do 100 ml kádinky se odváží 20 g jemnozeme a přelije 50 ml 0,01 M CaCl<sub>2</sub>. Po zamíchání tyčinkou se nechá vzorek stát 24 hodin, nebo se suspenze 1 hodinu intenzivně promíchává.

Na pH-metru se zjistí hodnota pH. K měření se použije skleněná elektroda.

### **4.2.2 Stanovení celkového obsahu rtuti v půdách na vybraných lokalitách**

Celkové obsahy rtuti v půdních vzorcích byly stanoveny pomocí přístroje AMA-254 (Advanced Mercury Analyzer) (viz obr. čís. 10 a 11).

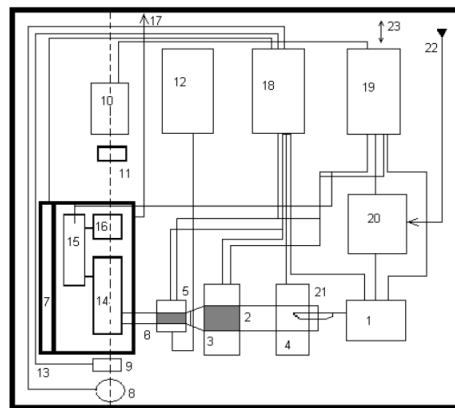
Vzorek (cca 50 mg) se v analytických váhách (viz obr. čís. 9) naváží do platinové lodičky a poté je umístěn do spalovací trubice, ve které se vzorek nejprve vysuší a následně rozloží při teplotě cca 600 °C v ochranné atmosféře kyslíku. V následujícím kroku pak uvolněné plyny vstupují do katalyzátoru, v němž jsou odděleny zplodiny ze spalování. Zbylé páry rtuti postupující do další fáze procesu, ve které jsou zadrženy v amalgamátoru. Amalgamátor je poté ohřát na přibližnou teplotu 1000 °C, páry rtuti jsou uvolněny a za pomoci nosného plynu (kyslíku) transportovány do soustavy křemenných atomizátorů. V atomizátoru je prostřednictvím katodové výbojky emitováno záření o vlnové délce 253,65 nm. V této fázi je měřena úroveň absorpance prošlého záření. Výsledky uváděné v mg obsahu rtuti na kg vzorku jsou okamžitě zobrazovány na monitoru počítače.



Obr. čís. 9 – Analytické váhy (Bauštein 2023)



Obr. čís. 10 – Příklad AMA-254 (Bauštein 2023)



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

Obr. čís. 11 – Schéma spektrometru AMA-254 (Bauštein 2023)

## 4.2.3 Stanovení sloučenin rtuti

### 4.2.3.1 Stanovení potenciálně mobilizovatelného podílu rtuti

Pro stanovení potenciálně mobilizovatelného obsahu rtuti v půdách byl využit postup, který publikovali Han et al. (2003). Jeden gram vzorku půdy byl navážen do 15 ml centrifugační zkumavky a extrahován ve třech po sobě následujících krocích roztokem, který obsahoval 10% etanolu (p.a., Penta Ltd., Česká republika) ve 2% kyseliny chlorovodíkové (HCl) (Analpure®, Analytika Ltd., Česká republika). Pro první krok extrakce bylo použito 7 ml extraktantu a reakční směs byla protřepávána ve vodní lázni ( $55 \pm 3$  °C) s použitím ultrazvuku po dobu 7

minut. Následně byla suspenze centrifugována ( $2700 \times g$ ) po dobu 5 minut a supernatant byl přefiltrován přes papírový filtr. Extrakce byla zopakována ještě 2x s použitím 4 ml extraktantu v každém kroku. Všechny supernatanty byly poté spojeny a 10x naředěny demineralizovanou vodou ( $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ; MilliQ system, Millipore SAS, Francie). Poté byl k extraktu přidán L-cystein ( $\geq 98\%$ , Carl Roth Ltd., Německo) tak, aby jeho výsledná koncentrace ve vzorku byla 0.05%. Obsah rtuti v roztoku byl stanoven metodou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICPMS; Agilent 7700x, Agilent Technologies Inc., USA).

#### 4.2.3.2 Stanovení methylrtuti

Alikvót připraveného půdního extraktu byl následně přefiltrován přes nylonový filtr ( $0.45 \mu\text{m}$ ), zředěn mobilní fází (viz dále) v poměru 1:1 a použit pro stanovení methylrtuti metodou vysokoúčinné kapalinové chromatografie (HPLC; Agilent 1260, Agilent Technologies Inc., USA) s využitím ICPMS jako detektoru. HPLC systém byl vybaven kolonou Eclipse Plus C18 ( $100 \times 4.6 \text{ mm}$ ,  $3.5 \mu\text{m}$ ; Agilent Technologies Inc., USA), s isokratickou elucí s průtokem  $1.2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Mobilní fáze se skládala z 0.1% 2-merkaptoetanolu a  $0.04 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  octanu amonného v 5% metanolu, pH bylo nastaveno na hodnotě  $\text{pH} = 5.25$ . Do kolony bylo dávkováno  $20 \mu\text{l}$  a kolona byla temperována na  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 4.2.4 Zpracování dat

Pro zpracování dat byly využity programy Microsoft Excel, ve kterém byly využity základní funkce jako průměr, medián a absolutní rozdíl.

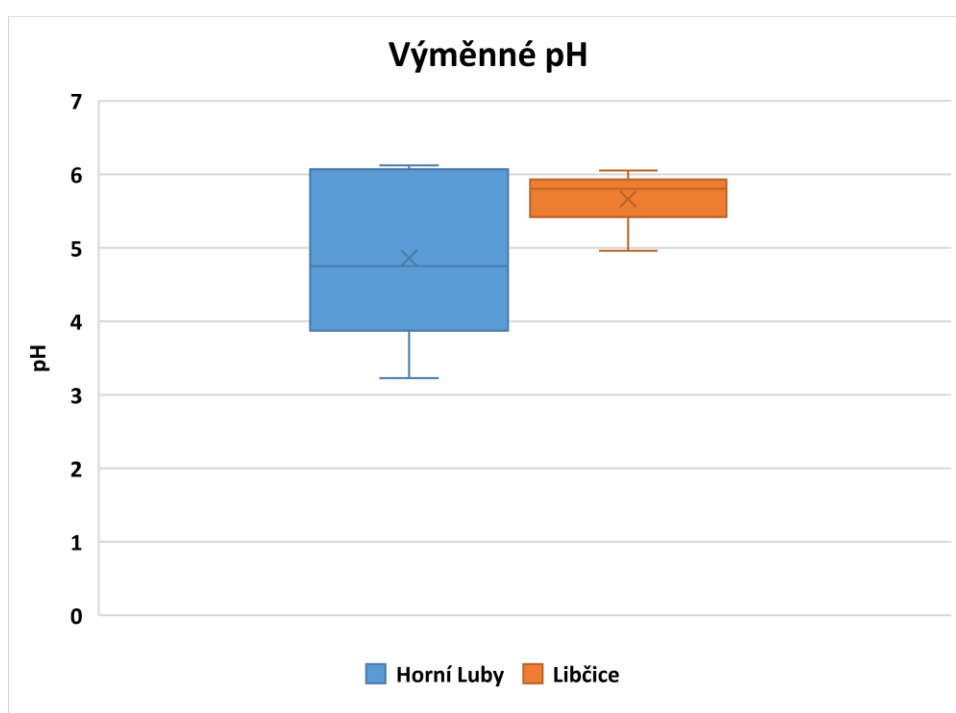
Pro vytvoření Spearmanových korelačních koeficientů byl použit program Statistica 13.0 (StatSoft CR s.r.o. - TIBCO Software Inc).



## 5 Výsledky

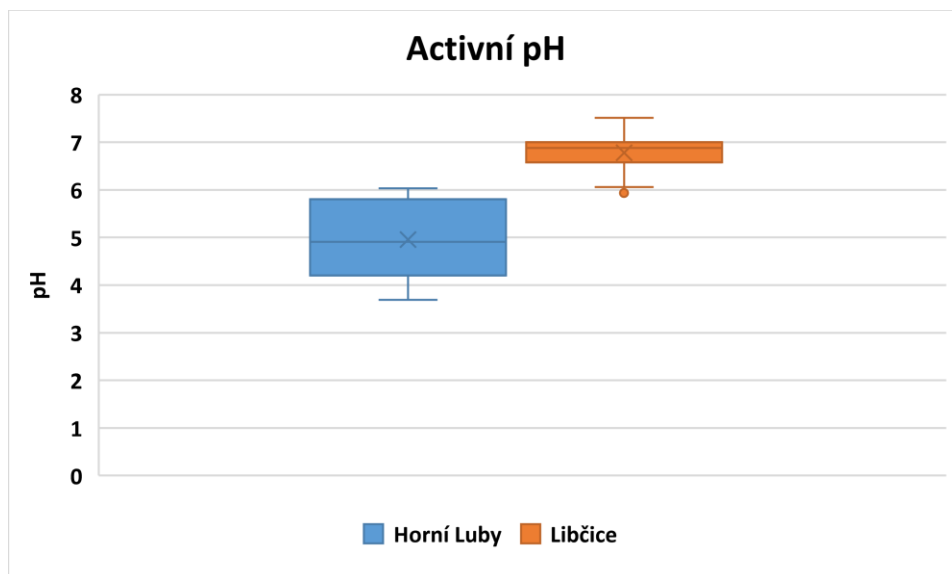
### 5.1 Hodnoty pH dle lokalit

Graf čis. 1 ukazuje rozsah hodnot výměnného pH v lokalitách Horní Luby a Libčice. Z grafu můžeme vyčíst, že lokalita Horní Luby má širší rozsah pH, který se pohybuje od 3,23 do 6,12, což půdu v této oblasti staví při nejnižší hodnotě mezi extrémně kyselými půdami. Mediánem pro hodnoty výměnného pH v lokalitě Horní Luby je 4,75 a průměrem je hodnota 4,86. Výsledky v lokalitě Libčice ukazují rozsah hodnoty výměnného pH pohybující blíže neutrálním hodnotám. Hodnoty v Libčicích se pohybují od 4,96 k 6,5 pH, tyto půdy se řadí mezi slabě kyselými. Mediánem hodnot výměnného pH v lokalitě Libčice je 5,8. Průměrnou hodnotou výměnného pH pro tuto lokalitu je 5,66.



Graf čis. 1 – Hodnoty výměnného pH

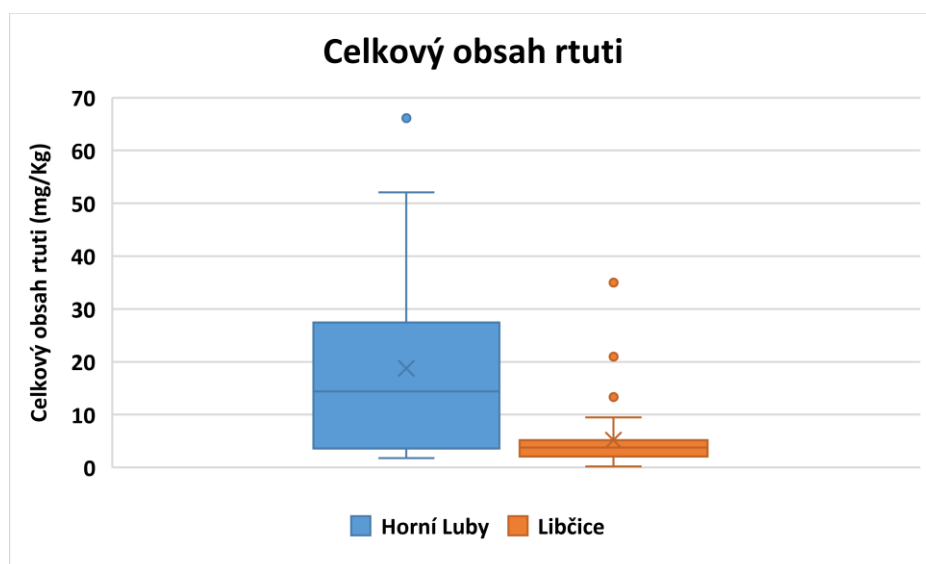
Na grafu čis. 2 lze pozorovat rozsah hodnot aktivního pH na stanovištích. Výsledek je podobný předchozímu grafu. Stejně jako v minulém případě Horní Luby mají rozsah pH v porovnání s Libčicemi širší, a to v hodnotách mezi 3,69 až 6,03 pH, půdní reakce se tedy pohybuje od extrémně kyselých na slabě kyselou. Medián je na tomto stanovišti o hodnotě 4,91 a průměr má hodnotu 4,96. Libčice mají rozsah aktivního pH od 6,06 do 7,52 a půdní reakce je tedy hodnocena jako neutrální až mírně kyselá. Mediánem aktivního pH v této lokalitě má hodnotu 6,88 a hodnota průměru je zde vypočtena na 6,78.



Graf č. 2 – Hodnoty aktivního pH

## 5.2 Obsahy jednotlivých forem rtuti dle lokalit

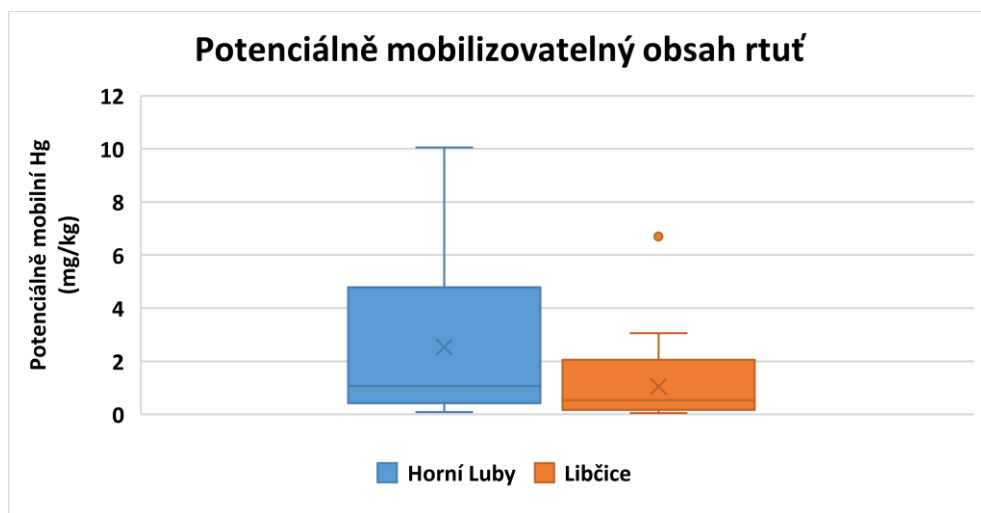
Úroveň celkového obsahu rtuti v grafu č. 3 ve vybraných lokalitách ukazuje, že celkově vyšší množství rtuti se nachází v lokalitě Horní Luby. V této lokalitě, které se vyznačuje těžbou přírodních zásob cinabaritu, se rozsah obsahu celkové rtuti v hodnotě od 1,76 do 52,08 mg/kg. V lokalitě Libčice, kde kontaminace rtutí je primárně antropogenního původu je rozsah obsahu rtuti mnohem užším od 0,21 do 9,48 mg/kg. Pro lokalitu Horní Luby je medián o hodnotě 14,40 mg/kg a průměr je vypočítán na hodnotu 18,79 mg/kg. Pro lokalitu Libčice je medián učen na 3,78 mg/kg a průměr má hodnotu 5,18 mg/kg.



Graf č. 3 – Celkový obsah rtuti v lokalitách

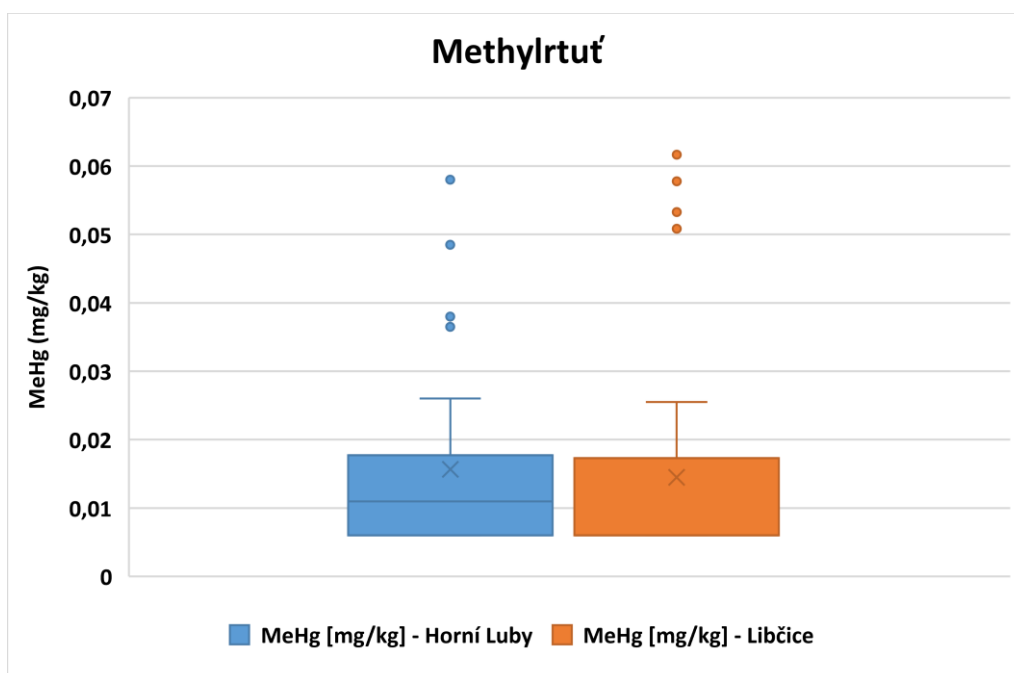
Graf č. 4 ukazuje, že potenciálně mobilizovatelnou rtuť v lokalitě s přirozeným výskytem má opět mnohem širší rozsah než oblast, kde je zdroj rtuti antropogenní. V lokalitě Horní Luby je možno nalézt půdu s obsahem potenciálně pohyblivé rtuti o hodnotách od 0,08

do 10,05 mg/kg. Lokalita Libčice, s antropogenním zdrojem rtuti ukazuje hodnoty obsahu od 0,05 do 3,05 mg/kg. Průměr obsahu potenciálně mobilizovatelné rtuti má v lokalitě Horní Luby hodnotu 2,54 mg/kg a v lokalitě Libčice 1,06 mg/kg. Medián je 1,07 mg/kg pro lokalitu Horní Luby a 0,54 pro lokalitu Libčice.



Graf č. 4 – Průměrný obsah potenciálně mobilizovatelné rtuti

Na rozdíl od předchozích grafů, graf čís. 5 ukazující, že průměrný obsah methylrtuti je pro obě lokace vyrovnaný. Libčice ukazují oproti Horním Lubům větší individuální rozptyl, jinak jsou však hodnoty vyrovnané. V lokalitě Horní Luby je rozsah obsahu methylrtuti od 0,006 do 0,026 mg/kg. V lokalitě Libčice je rozsah hodnot od 0,006 do 0,026 mg/kg. Průměrná hodnota pro Horní Luby je 0,016 mg/kg a medián má hodnotu 0,011 mg/kg. V lokalitě Libčice je průměrná hodnota 0,0145 mg/kg a medián 0,006 mg/kg.



Graf č. 5 – Průměrný obsah methylrtuti

## 5.3 Korelační matice

Jednoduchá lineární korelace ukazuje vztah mezi dvěma proměnnými nebo dvěma fenomény. Pokud se jedna ze dvou proměnných změní, je vyvolána reakce v podobě změny druhé. Tato změna může mít podobu snížení nebo zvýšení. Pokud se obě hodnoty současně zvyšují a snižují, jejich vztah se nazývá pozitivní. V případě, kdy jedna hodnota klesá s nárůstem druhé hodnoty, jedná se o vztah záporný.

Speamanův korelační koeficient určuje jednoduchý lineární vztah mezi dvěma proměnnými a hodnoty bez rozměrů. Hodnota vycházející z měření se pohybuje od -1, nazývaný jednoduchý a lineární negativní vztah, hodnota pohybující se k +1, nazývaný jednoduchý lineární pozitivní vztah. Čím blíže se hodnota nachází k 0, tím se stupeň jednoduché korelace stává menší než Spearmanův korelační koeficient (Ali Abd Al-Hameed 2022). Spearmanův korelační koeficient je často spojován s Pearsnovým koeficientem, narozdíl od něj však počítá s pořadím hodnot z obou proměnných místo jejich skutečných hodnot. Tato vlastnost zajišťuje uchování jisté robustnosti vůči odlehlým hodnotám (Schober et al. 2018).

### 5.3.1 Libčice

Při tomto pokusu bylo využito 32 vzorků. Korelační přesnost je 95 % a korelace je považována za významnou, pokud hodnota korelace překročí 0,362. Z tabulky čís. 2 je možno vyčíst, že máme pouze 3 významné korelace na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$  (v tabulce označeny červeně). Aktivní pH ukazuje silnou pozitivní korelaci s výměnným pH (91 %). Potenciálně mobilizovatelná rtuť ukazuje silnou pozitivní korelaci s celkovým obsahem rtuti (55 %). Methylrtuť ukazuje silnou pozitivní korelaci s výměnným pH (41 %). Zbylé hodnoty nevykazují žádné významné korelace.

Tabulka čís. 2 – Zobrazení korelací v rámci lokality Libčice

	Výměnné pH	Aktivní pH	Celkový obsah Hg	Potenciálně mobilizovatelné Hg	MeHg
Výměnné pH	1,00				
Aktivní pH	0,91	1,00			
Celkový obsah Hg	0,18	0,33	1,00		
Potenciálně mobilizovatelné Hg	0,12	0,22	0,55	1,00	
MeHg	0,41	0,34	-0,12	-0,05	1,00
$N = 32$					
$p < 0,05$					
$R > 0,362$					

### 5.3.2 Horní Luby

Při tomto pokusu bylo využito 25 vzorků odebraných v této lokalitě. Speamanova analýza byla provedena s přesností 95 %. Korelace je považována za významnou, pokud její hodnota překročí 0,362. V tomto případě máme v tabulce čís. 3 ukázány 4 významné korelace

na hladině významnosti  $\alpha=0,05$  (v tabulce označeno červeně). Aktivní pH má silnou pozitivní korelaci s výměnným pH (96 %). Potencionálně mobilizovatelná rtuť má silnou korelaci s celkovým obsahem rtuti (77 %). Methylrtuť má silnou pozitivní korelaci s celkovým obsahem rtuti a také má silnou pozitivní korelaci s potencionálně mobilizovatelnou rtutí (62 %). Zbylé hodnoty neukazují žádnou významnou korelaci.

Tabulka čís. 3 – Zobrazení korelací v rámci Lokality Horní Luby

	<b>Výměnné pH</b>	<b>Aktivní pH</b>	<b>Celkový obsah Hg</b>	<b>Potenciálně mobilizovatelné Hg</b>	<b>MeHg</b>
<b>Výměnné pH</b>	1,00				
<b>Aktivní pH</b>	<b>0,96</b>	1,00			
<b>Celkový obsah Hg</b>	0,14	0,18	1,00		
<b>Potenciálně mobilizovatelné Hg</b>	0,05	0,11	<b>0,77</b>	1,00	
<b>MeHg</b>	-0,07	-0,02	<b>0,57</b>	<b>0,62</b>	1,00
<i>N = 25</i>					
<i>p &lt; 0,05</i>					
<i>R &gt; 0,397</i>					

## 6 Diskuse

Pokud hodnotíme výsledky z lokality Libčice jako celek, můžeme vidět, že většina výsledků vztahujících se ke vztahu mezi rtuť a půdním pH vychází jako slabá korelace. Výjimkou je, jak již bylo uvedeno v předchozí kapitole, methylrtuť. Ta má zároveň dvě nejsilnější korelace s pH. Methylrtuť je ovšem také silně závislá na mikroorganismech, které anorganickou rtuť přetvářejí. Pokud porovnáme vliv výměnného a aktivního pH na sloučeniny rtuti, dá se z tabulky čís. 2 vyčíst, že aktivní pH má v průměru silnější korelace než pH výměnné. Samotné hodnoty půdního pH ukazují, že v oblasti dolu Libčice je půdní pH více zásadité a v užší škále. Hodnoty složek rtuti pro tuto lokalitu jsou nižší než v případě lokality Horní Luby.

Při pohledu na výsledky v lokalitu Horní Luby, můžeme pozorovat, že žádná ze složek rtuti neměla silnou korelaci na hodnoty pH. Nejsilnější vztah zde ukazuje celkový obsah rtuti s aktivním pH. Aktivní pH je opět v pozici silnějších korelací se složkami rtuti, žádná z nich ovšem není nijak významná. Hodnoty pH v lokalitě Horní Luby ukazují v porovnání s lokalitou Libčice minimálně dvakrát širší škálu a půdy jsou všeobecně více kyselé. V případě hodnoty potenciálně mobilní rtuti a celkového obsahu rtuti, jsou koncentrace pro Horní Luby mnohem vyšší, v případě methylrtuti jsou ovšem obě lokace srovnatelné.

Samotná stanoviště není možno mezi sebou v praktickém smyslu ovšem porovnávat. Lokality mají výrazný rozdíl v rámci zdrojů rtuti a horninového původu. Lokality jsou od sebe také vzdáleny cca 140 km, což má za následek nejen rozdílné klimatické podmínky, ale také odlišný horninový vývoj.

Li et al. (2013) studovali mobilitu a speciaci rtuti v důlním odpadu z dolů na rtuť v Číně. Prováděl výluhové experimenty, ve kterých byly vzorky půdy extrahovány demineralizovanou vodou.

Hodnoty pH výluhů byly změřeny za pomoci pH elektrod. Hodnoty pH výluhů měly rozsah od 4,94 do 9,86, s průměrem o hodnotě 8,80. Většina výluhů byla alkalická, což bylo přisouzeno vysokému obsahu alkalických minerálů ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$  a  $\text{MgO}$ ) v důlním odpadu. Byla nalezena významná negativní korelace ( $r = -5,56$ ;  $p < 0,001$ ) mezi pH hodnotou výluhů a  $\text{Hg}^{2+}$  koncentrací v důlním odpadu, což odpovídá poznatkům, které publikovali Navarro et al. (2009). Tito autoři zjistili, že anorganické sloučeniny  $\text{Hg}^{2+}$  jsou nejvíce rozpustné při nízkém pH a oxickém prostředí.

V porovnání s výsledky výzkumů v lokalitě Horní Luby, můžeme vidět velmi slabou negativní korelaci mezi methylrtuť a hodnotami pH. V případě aktivního pH se jedná o korelaci o síle -0,02 a v případě celkového pH se jedná o korelaci o hodnotě -0,07 (pro obě korelace je  $p < 0,05$  a  $r = 0,396$ ). Rozdíl v síle korelace by mohl být přisouzen rozdílu ve skupenství. Dokazuje to ovšem, minimálně nízkou úroveň korelace v oblastech, kde se rtuť vyskytuje přirozeně.

Yevugah et al. (2021) studovali efekt emisí rtuti z těžby zlata v malém měřítku na možné rozsáhlé znečištění půdy v Ghaně. V tomto výzkumu byl určen celkový obsah rtuti za pomoci e Lumex PYRO-915M Zeeman Mercury Analyser (Lumex, St. Petersburg, Rusko).

Tento výzkum ukázal slabou negativní korelaci mezi hodnotami půdního pH a půdní rtuť (-0,03;  $p > 0,05$ ), slabou pozitivní korelaci se zásobou rtuti (0,05;  $p > 0,05$ ) a slabou pozitivní korelaci s Hg emisemi (0,09;  $p > 0,05$ ). Bylo uvedeno, že tento výsledek byl v pokusu

s přihlédnutím k výzkumu Kabata-Pendias a Pendias (2001) očekáván. Podle tohoto výzkumu průměrná hodnota pH půdy byla ve vzorcích naměřena na  $5,7 \pm 1,0$ , proto byl nepatrný efekt na vazebnou kapacitu a zvětrávání očekávaný.

Pokud tyto výsledky porovnáme s lokalitou Libčice, která také sloužila jako zlatý důl a měla tedy také antropogenní zdroj rtuti, můžeme vidět pozitivní korelaci ve všech vztazích mezi hodnotami pH a hodnotami rtuti. Nejsilnější a zároveň jedinou významnou korelací ve výzkumu, je hodnota methylrtuti korelující s hodnotou výměnného pH, která dosahuje úrovně 0,41 ( $r = 0,361$ ;  $p > 0,05$ ). Výsledky shodně poukazují na možnost, podle které by hodnota pH mohla pozitivně korelovat s celkovou hodnotou rtuti v lokalitě, avšak rozcházejí se při vlivu pH na rtuť v půdě.

Matsuyama et al. (2005) prováděli výzkum vztahů mezi vyluhovanou celkovou rtuť a vyluhovanou methylrtuť z půdy znečištěné rtuť v odpadních vodách z továrny na organické chemikálie v Čínské lidové republice, kdy se zaměřili mimo jiné na vliv pH na distribuci  $Hg^{2+}$ .

Ve svém výzkumu se tyto autoři odkazují na poznatky, které publikovali Hahne & Kroontje (1973), že pohyblivost rtuti v půdě závisí na koncentracích  $Cl^-$  a pH. Matsuyama et al. (2005) ale konstatují, že statisticky výzkum ukazuje, že i přes dobrou korelaci mezi celkovou rtuť a methylrtuť v půdě, korelace mezi dvěma druhy rtuti v uvolněných frakcích, byly neuspokojivé. A z toho důvodu bylo odkázáno na komplexní vztahy mezi půdní reakcí a možností vlivu jiných faktorů na výluhu rtuti.

V našich výsledcích je možno pozorovat, že korelace mezi celkovou rtuť a methylrtuť nemusí být vždy silná, jak to tvrdí Matsuyama et al. (2005). Zatímco lokalita Horní Luby podporuje toto tvrzení se silnou korelací o 0,57 ( $p < 0,05$ ;  $r = 0,396$ ) lokalita Libčice se projevuje jako slabá negativní korelace o -0,12 ( $p < 0,05$ ;  $r = 0,361$ ). Tento rozdíl mezi jednotlivými lokacemi může být následkem rozdílu ve vedlejších faktorech jako je například výskyt bakterií s funkcí methylace rtuti.

Garcia-Sanchez et al. (2009) se zaměřili na obsahy rtuti v půdách a rostlinách v opuštěné těžební oblasti cinabaritu (JZ Španělsko) a analyzovali pět odběrových stanovišť, kde se pH hodnoty pohybovali v rozmezí 7,2 - 7,5.

Vliv pH byl v této práci je porovnáván hlavně na obsahu výměnné rtuti. Hodnoty obsahu této veličiny byly velice nízké, tento výsledek byl konsistentní s nízkou rozpustností cinabaritu a nízkou reaktivitou  $Hg^0$ . Tuto skutečnost je ovšem možno také podpořit obsahem uhličitánů a hodnotami pH, neboť vysoké pH podporuje zadržování rtuti ve formě cinabaritu.

Při porovnání s lokalitami jak Horní Luby, tak Libčice můžeme dojít k závěru, že hodnota pH by mohla mít vliv na potencionálně mobilní rtuť. V případě obou lokalit je korelace sice opět příliš nízká, ale je i konzistentně pozitivní, a to jak v případě výměnného pH, tak i u aktivního pH. Hodnoty korelace se pohybují od 0,05 do 0,22 s tím, že v obou případech je korelace silnější pro aktivní pH.

Li et al. (2009) sledovali frakcionaci rtuti v půdách z těžební lokality Chatian v jihozápadní Číně a zjistili, že pH v této oblasti má hodnoty pohybující se od 5,2 do 8,2 s průměrem v 7,1.

Byla nalezena těsná korelace mezi frakcemi rtuti a hodnotou pH. Ukázalo se, že pH půdy je jedním z klíčových faktorů ovlivňujících mobilitu rtuti v tomto ekosystému. Vysoká úroveň pH zde byla zejména na místech depozice důlních odpadů po záplavách. Tato práce také uvádí poznámku Higuera et al. (2003), kteří konstatují, že vysoké pH půdy podporuje zachování

cinabariu. Li et al. (2009) se také domnívají, že přítomnost alkalických důlních odpadů může mít za následek pozitivní korelaci mezi půdním pH a celkovým obsahem rtuti.

Pokud tuto teorii porovnáme s výsledky z lokalit Libčice a Horní Luby, teoreticky bychom mohli dojít ke stejnému závěru. Většina výsledků ukazuje pozitivní korelaci, korelace ovšem není dostatečně silná. I tak se dá ovšem vyvodit, že vliv jak na celkový obsah rtuti, tak na její frakce existuje a byť je v některých případech ne příliš výrazný až zanedbatelný, jedná se stále o měřitelný dopad.



## 7 Závěr

- Reprezentativní vzorky půdy byly odebrány v lokalitách Horní Luby a Libčice. Pro obě lokality bylo stanoveno 7 odběrových bodů, v Horních Lubech bylo odebráno 25 vzorků a v Libčicích by odebráno 32 vzorků. Z půdních vzorků byla stanovena hodnota celkového obsahu rtuti, hodnota obsahu potencionálně mobilní rtuti a hodnota obsahu methylrtuti. Ze vzorků byla dále stanovena hodnota výměnného pH a aktivního pH.
- Všechny hodnoty celkové rtuti naměřené v laboratoři překročili preventivní hodnoty (0,3 mg/kg) stanovené vyhláškou č. 153/2016 Sb., o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy, která s účinností od 1. 6. 2016 udává preventivní hodnoty pro celkový obsah rtuti v půdě s výjimkou jednoho vzorku odebraného v lokalitě Libčice. Dva vzorky z lokality Libčice a dvanáct vzorků z Horní Luby překročilo indikační hodnotu, jejíž překročení ohrožuje zdraví lidí a zvířat (20 mg/kg).
- Pro organizaci a zaznamenání naměřených hodnot byl využit program Microsoft Excel, ve kterém byla následně také vytvořena grafická znázornění zmíněných hodnot. Pro analýzu vztahu mezi hodnotami složek rtuti a půdního pH byl využit Spearmanův koeficient v programu Statistica.
- Výsledky neprokazují žádnou významnou negativní korelaci mezi hodnotami rtuti a hodnotami půdního pH. Byla zaznamenána jedna významná pozitivní korelace, a to mezi methylrtutí a výměnným pH.
- Lze shrnout, že hypotéza, která předpokládala, že mobilita rtuti v půdě závisí na hodnotě pH nebyla potvrzena. Problematika vlivu půdního pH na obsah rtuti je ovšem součástí komplexního systému, ve kterém se propojují vlivy dalších půdních charakteristik a cykly živin, které jsou půdním pH ovlivněny a mohou svou přítomností konkurovat rtuti. Z tohoto důvodu by se mělo na výzkumy zkoumající tuto problematiku pohlížet v širším vnímání.

## 8 Literatura

### I. *Tištěné monografie*

- Adriano DC. 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals. Springer. New York, USA.
- Dumoulin JA, Gray JE. 1995. Geologic Studies in Alaska by the U.S. Geological Survey, U.S. Government Printing Office. Washington. DC.
- Horák J, Linhart I, Klusoň P. 2004. Úvod do toxikologie a ekologie pro chemiky. Vysoká škola chemicko-technická v Praze, Praha.
- Kabata-Pendias A, Pendias H. 2001. Trace Elements in Soils and Plants. Third ed. CRC Press, Boca Raton.
- Keating MH, Mahaffey KR, Shoeny R, Rice GE, Bullock OR, Ambrose Jr. RB, Swartout J, Nichols JW. 1997. Mercury study report to Congress. Volume 1. Executive summary. U.S. Environmental Protection Agency Office of Air Quality Planning & Standards and Office of Research and Development. USA.
- Klaassen, C.D., Amdur, M.O., Doull, J., 1986. Casarett & Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons, 3rd Ed. Macmillan Publishing, New York, NY.
- McCauley A, Jones C, Jacobsen J. 2009. Soil pH and Organic Matter. Nutrient Management Module No. 8. Montana state University. Bozeman.
- Miller JO. 2016. Soil pH and Nutrient Availability. University of Maryland. USA.
- Navrátil T, Rohovec J. 2016. Rtuť v životním prostředí. Edice Strategie AV21 | Rozmanitost života a zdraví ekosystémů. Akademie věd ČR, Praha.
- Risher J, DeWoskin R. 1999 Toxicological Profile for Mercury. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, US Department of Health and Human Services. USA.
- Sparks DL. 1995. Environmental soil chemistry. Academic Press Limited. London.
- Tlustoš P, Száková J, Šichorová K, Pavlíková D, Balík J. 2006. Rizika kovů v půdě v agroekosystémech v ČR. Vědecký výbor fytosanitární a životní prostředí. Výzkumný ústav rostlinné výroby. Praha.
- (WHO) World Health Organization. 1989. Mercury: environmental aspects. United Nations Environment Programme, International Labour Organisation, World Health Organization, Geneva

### II. *Samostatné kapitoly v tištěných monografiích a příspěvky ze sborníků konferencí*

- Fitzgerald WF, Lamborg CH. 2005. Geochemistry of Mercury in the Environment. Pages 107-149. in Lollar BS, Holland HD, Turekian KK, editors. Environmental Geochemistry vol. 9. Elsevier-Pergamon, Oxford.
- Fleischer M. 1970. Summary of the literature on the inorganic geochemistry of mercury. Pages 6-13 in Geological Survey Professional paper 713. United States Government Printing Office, Washington
- Maršálek P. 2015. Rtuť ve vodním prostředí a její vliv na vodní organismy. Pages 99-102 in Sborník příspěvků 22. mezinárodní konference Ochrana zvířat a welfare 2015. Veterinární a farmaceutická univerzita. Brno. Available from: <https://cit.vfu.cz/welfare/Proceedings2015.pdf#page=99> (accessed April 2023).

### **III. Články v periodikách**

- Alberts JJ, Schindler JE, Miller RW, Nutter JR. DE. 1974. Elemental Mercury Evolution Mediated by Humic Acid. *Science* **184**:895-897.
- Ali Abd Al-Hameed K. 2022. Spearman's correlation coefficient in statistical analysis. *International Journal of Nonlinear Analysis and Applications*. **13**:3249-3255.
- Benoit JM, Gilmour CC, Mason RP. The Influence of Sulfide on Solid-Phase Mercury Bioavailability for Methylation by Pure Cultures of *Desulfobulbus propionicus* (1pr3). *Environmental Science Technology* **35**:137-132.
- Bishop K, Shanley JB, Riscassi A, de Wit HA, Eklöf K, Meng B, Mitchell C, Osterwalder S, Schuster PF, Webster J, Zhu W. 2020 Recent advances in understanding and measurement of mercury in the environment: Terrestrial Hg cycling. *Science of The Total Environment* **721**:137647.
- Boening DW. 2000. Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review. *Chemosphere* **40**:1335-1351.
- Branfireun BA, Bishop K, Roulet NT, Granberg G, Nilsson M. 2001. Mercury cycling in boreal ecosystems: The long-term effect of acid rain constituents on peatland pore water methylmercury concentrations. *Geophysical Research Letters* **28**:1227-1230.
- Branfireun BA, Roulet NT, Kelly CA, Rudd JWM. 1999. In situ sulphate stimulation of mercury methylation in a boreal peatland: toward a link between acid rain and methylmercury contamination in remote environments. *Global Biogeochemical Cycles* **13**:743-750.
- Brigham ME, Wentz DA, Aiken GR, Krabbenhoft DP. 2009. Mercury Cycling in Stream Ecosystems. 1. Water Column Chemistry and Transport. *Environmental science & technology* **43**:2720-2725.
- Downs SG, MacLeod CL, Lester JN. (1998). Mercury in Precipitation and Its Relation to Bioaccumulation in Fish: A Literature Review. *Water, Air, & Soil Pollution* **108**:149-187.
- Farrah H, Pickering WF. 1978. Extraction of heavy metal ions sorbed on clays. *Water, Air, and Soil Pollution* **9**:491-498.
- Fleming EJ, Mack EE, Green PG, Nelson DC, Nelson DC. 2006. Mercury methylation from unexpected sources: molybdate-inhibited freshwater sediments and an iron-reducing bacterium. *Applied and Environmental Microbiology* **72**:457-464.
- Frear DEH, Dills LE. 1967. Mechanism of the Insecticidal Action of Mercury and Mercury Salts. *Journal of Economic Entomology* **60**:570-574.
- 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.
- Gilmour CC, Henry EA, Mitchell R. 1992. Sulfate stimulation of mercury methylation in freshwater sediments. *Environmental science & technology* **26**:2281-2287.
- Gilmour CC, Riedel GS, Ederington MC, Bell JT, Gill GA, Stordal MC. 1998. Methylmercury concentrations and production rates across a trophic gradient in the northern Everglades. *Biogeochemistry* **40**:327-345.
- Gilmour JT. 1971. Inorganic Complexes of Divalent Mercury in Natural Water Systems. *Environmental Letters* **2**:143-152.

- Gworek B, Dmuchowski W, Baczevska-Dąbrowska AH. 2020. Mercury in the terrestrial environment: a review. *Environmental Sciences Europe* **32**:128.
- Hahne HCH, Kroonje W. 1973. The Simultaneous Effect of pH and Chloride Concentrations upon Mercury(II) as a Pollutant. *Soil Science Society of America Journal* **37**:838-843
- Han Y, Kingston HM, Boylan HM, Rahman GMM, Shah S, Richer RC, Link DD, Bhandari S. 2003. Speciation of mercury in soil and sediment by selective solvent and acid extraction. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **375**:428-436.
- Higuera P, Oyarzun R, Biester H, Lillo J, Lorenzo S. 2003. A first insight into mercury distribution and speciation in soils from the Almadén mining district, Spain. *Journal of Geochemical Exploration* **80**:95-104.
- Hong CO, Lee DK, Chung DY, Kim PJ. 2007. Liming Effects on Cadmium Stabilization in Upland Soil Affected by Gold Mining Activity. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **52**:496–502.
- Chadwick SP, Babiarz CL, Hurley JP, Armstrong DE. 2006. Influences of iron, manganese, and dissolved organic carbon on the hypolimnetic cycling of amended mercury. *Science of The Total Environment* **368**:177-188.
- Jeremiason JD, Engstrom DR, Swain EB, Nater EA, Johnson BM, Almendinger JE, Monson BA, Kolka RK. 2006. Sulfate Addition Increases Methylmercury Production in an Experimental Wetland. *Environmental science & technology* **40**:3800-3806
- Jing YD, He ZL, Yang XE. 2007. Effects of pH, organic acids, and competitive cations on mercury desorption in soils. *Chemosphere* **69**:1662-1669.
- Landa ER. 1978. Microbial aspects of the volatile loss of applied mercury (II) from soils. *Journal of Environmental Quality* **7**:84-86.
- Li P, Feng X, Qui G, Zhang J, Meng B, Wang J. 2013. Mercury speciation and mobility in mine wastes from mercury mines in China. *Environmental Science and Pollution Research* **20**:8374-8381.
- Li Y, Yang L, Ji Y, Sun H, Wang W. 2009. Quantification and fractionation of mercury in soils from the Chatian mercury mining deposit, southwestern China. *Environmental Geochemistry and Health* **31**:617-628.
- Litochleb J, Sejkora J, Šrein V, Šreinová B. 2011. Historie dolování, ložisková geologie a mineralogie některých lokalit v novoknínské zlatonosné oblasti (střední Čechy). *Bulletin mineralogicko-petrologického oddělení Národního muzea v Praze* **19/2**:101-129.
- Marvin-Dipasquale M, Lutz MA, Brigham ME, Krabbenhoft DP, Aiken GR, Orem WH, Hall BD. 2009. Mercury cycling in stream ecosystems. 2. Benthic methylmercury production and bed sediment-pore water partitioning. *Environmental science & technology* **43**:2726-2732.
- Marvin-DiPasquale M, Windham-Myers L, Agee JL, Kakouros E, Kieu le H, Fleck JA, Alpers CN, Stricker CA. 2014. Methylmercury production in sediment from agricultural and non-agricultural wetlands in the Yolo Bypass, California, USA. *Science of The Total Environment* **484**:288-299.
- Mason RP, Sheu GR. 2002. Role of the ocean in the global mercury cycle. *Global Biogeochemical Cycles* **16**:40-1-40-14.
- Matsuyama A, Yasuda Y, Yasutake A, Xiaojie L, Pin J, Li L, Mei L, Yumin A, Liya Q. 2005. Relationship Between Leached Total Mercury and Leached Methylmercury from Soil Polluted by Mercury in

- Wastewater from an Organic Chemical Factory in the People's Republic of China. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology* **75**:1234-1240.
- Naidu R, Bolan NS, Kookana RS, Tiller KG. 1994. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. *European Journal of Soil Science* **45**:419-429.
- Nater EA, Grigal DF. 1992. Regional trends in mercury distribution across the Great Lakes states, north central USA. *Nature* **358**:139–141.
- Navarro A, Cardellach E, Corbella M. 2009. Mercury mobility in mine waste from Hg-mining areas in Almería, Andalusia (Se Spain). *Journal of Geochemical Exploration* **101**:236-246.
- Oremland RS, Culbertson CW, Winfrey MR. 1991. Methylmercury Decomposition in Sediments and Bacterial Cultures: Involvement of Methanogens and Sulfate Reducers in Oxidative Demethylation. *Applied and Environmental Microbiology*, **57**:130-137.
- Persad AS, Cooper GS. 2008. Use of epidemiologic data in Integrated Risk Information System (IRIS) assessments. *Toxicology and Applied Pharmacology* **233**: 137-145.
- Pratish A, Kumar A, Hu Z. 2018. Adverse effect of heavy metals (As, Pb, Hg, and Cr) on health and their bioremediation strategies: a review. *International Microbiology* **21**:97-106.
- Selin NE. 2009. Global Biogeochemical Cycling of Mercury: A Review. *Annual Review of Environment and Resources* **34**:43-63.
- Schaefer JK. & Morel FMM. 2009. High methylation rates of mercury bound to cysteine by *Geobacter sulfurreducens*. *Nature Geoscience* **2**:123-126.
- Schlüter K. 2000. Review: evaporation of mercury from soils. An integration and synthesis of current knowledge. *Environmental Geology* **39**:249-271.
- Schober P, Boer C, Schwarte LA. 2018. Correlation Coefficients: Appropriate Use and Interpretation. *Anesthesia & Analgesia* **126**:1763-1768.
- Siegel SM, Siegel BZ, Eshleman AM, Bachmann K. 1973. Geothermal sources and distribution of mercury in Hawaii. *Environmental Biology and Medicine* **2**:81-89.
- Velebil D. 2009: Dolování cinabaritu v Horních Lubech u Chebu, Česká republika. *Bulletin Mineralogicko-Petrologického Oddeleni Narodniho Muzea v Praze* **17**:39-61.
- Warren HV, Delavault RE, Barakso J. 1966. Some observations on the geochemistry of mercury as applied to prospecting *Economic Geology* **61**:1010–1028.
- Wiener JG, Knights BC, Sandheinrich MB, Jeremiason JD, Brigham ME, Engstrom DR, Woodruff LG, Cannon WF, Balogh SJ. 2006. Mercury in Soils, Lakes, and Fish in Voyageurs National Park (Minnesota): Importance of Atmospheric Deposition and Ecosystem Factors. *Environmental science & technology* **40**:6261-6268.
- Yang YK, Zhang C, Shi XJ, Lin T, Wang GY. 2007. Effect of organic matter and pH on mercury release from soils. *Journal of Environmental Sciences* **19**:1349-1354.
- Yevugah LL, Darko G, Bak J. 2021. Does mercury emission from small-scale gold mining cause widespread soil pollution in Ghana?. *Environmental Pollution*. **284**:116945.
- Zeng F, Ali S, Zhang H, Ouyang Y, Qiu B, Wu F, Zhang G. 2011. The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants. *Environmental Pollution* **159**:84-91.

#### **IV. Závěrečné práce**

- Bauštein M. 2023. Akumulace rtuti ve vegetaci volně rostoucí v kontaminované oblasti. [diplomová práce]. Česká zemědělská univerzita v Praze, Praha.
- Bedrníček J. 2014. Vliv půdních vlastností na mobilitu vybraných rizikových prvků v půdě a některé metody jejich dekontaminace [bakalářská práce]. Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, České Budějovice.
- Velebil D. 2008. Mineralogie a geneze historických ložisek cinabaritu v Čechách [bakalářská práce]. Masarykova univerzita, Brno.

#### **V. Legislativní dokumenty**

- Česká národní rada. 1992. Zákon České národní rady 334 ze dne 12. května 1992, o ochraně zemědělského půdního fondu. Pages 1881-1893 in Sběrka zákonů České a Slovenské Federativní Republiky, 1992, částka 68. Česká a Slovenská Federativní Republika
- Evropský parlament; Rada Evropské unie. 2017. Nařízení Evropského parlamentu a Rady (EU) 2017/852 ze dne 17. května 2017 o rtuti a o zrušení nařízení (ES) č. 1102/2008. Pages 1-21 in Úřední věstník Evropské unie L 137, 24. 5. 2017. Evropská unie
- Ministerstvo životního prostředí. 2011. Vyhláška č. 48 ze dne 22. února 2011, o stanovení tříd ochrany. Pages 442-448 in Sběrka zákonů České republiky, 2011, částka 17. Česká republika
- 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 Sběrka zákonů České republiky částka 59, Česká republika

#### **VI. Webové stránky**

- (BPEJ 1) eKatalog BPEJ. E Katalog BPEJ 5.26.51. Ministerstvo zemědělství, Výzkumný ústav meliorací a ochrany půdy, v. v. i. Available from <https://bpej.vumop.cz/52651> (accessed April 2023)
- (BPEJ 2) eKatalog BPEJ. E Katalog BPEJ 7.29.11. Ministerstvo zemědělství, Výzkumný ústav meliorací a ochrany půdy, v. v. i. Available from <https://bpej.vumop.cz/72911> (accessed April 2023)
- (EPA) United states Environmental Protection Agency. 2021. Mercury Compounds – Environmental Protection Agency. Available from [https://www.epa.gov/system/files/documents/2021-12/mercury-compounds\\_12-3-2021\\_final.pdf](https://www.epa.gov/system/files/documents/2021-12/mercury-compounds_12-3-2021_final.pdf) (accessed April 2023).
- (Google Earth 1) Google Earth 9.180.0.1. 2023. Lokalita Libčice, N49°45'06,6" E14°18'08.9" elevation 60 m. Available from <http://www.google.com/earth/index.html> (accessed April 2023).
- (Google Earth 2) Google Earth 9.180.0.1. 2023. Lokalita Horní Luby, N50°15'54.069" E12°23'35.657" elevation 100 m. Available from <http://www.google.com/earth/index.html> (accessed April 2023).
- (MŽP 2006) Ministerstvo životního prostředí. 2006. B3 – PŮDA A HORNINOVÉ PROSTŘEDÍ. Ministerstvo životního prostředí České republiky. Available from [https://www.mzp.cz/www/dav.nsf/rocnka\\_06/b3.htm](https://www.mzp.cz/www/dav.nsf/rocnka_06/b3.htm) (accessed April 2023).

(MŽP) Ministerstvo životního prostředí. Minamatská úmluva o rtuti. Ministerstvo životního prostředí České republiky. Available from [https://www.mzp.cz/cz/umluva\\_o\\_rtuti](https://www.mzp.cz/cz/umluva_o_rtuti) (accessed April 2023).

Tripathi D, Mani S, Singh M. 2020. Fundamentals of Soil Science, <https://agrimoon.com/>. Available from [https://www.rvskvv.net/images/EBook\\_Soil-Science\\_16.04.2020.pdf](https://www.rvskvv.net/images/EBook_Soil-Science_16.04.2020.pdf) (accessed April 2023)

