**Univerzita Karlova v Praze**

**Přírodovědecká fakulta**

Ústav pro životní prostředí

Ekologie a ochrana prostředí

Ochrana životního prostředí

**Ing. Zbyněk Miller**

# Historický záznam emisí Hg na území města Prahy s využitím dendrochronologie

Historical records of Hg emissions in the Prague city by using dendrochronology

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: Mgr. Kateřina Kolaříková, Ph.D.

Praha 2013

**Prohlášení:**

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 11.8. 2013

Ing. Zbyněk Miller

**Poděkování**

Rád bych poděkoval mé školitelce, Mrg. Kateřině Kolaříkové, Ph.D., za odbornou pomoc a konzultaci při zpracování mé diplomové práce. Dále bych chtěl poděkovat Mgr. Václavu Tremlovi, Ph.D. za získání základních vědomostí týkající se oboru dendrochronologie a zapůjčení odběrného vrtáku. Také bych chtěl poděkovat Ing. Haně Šimáčkové za asistenci při laboratorním zpracování vzorků.

# ABSTRAKT

Cílem této práce bylo ověřit, zda lze využít letokruhy smrku ztepilého (*Picea abies* L.) jako geochemický archiv za účelem studia historického a současného znečištění rtutí (Hg) v atmosféře. Výzkum proběhl během r. 2013 (leden - červen) na území hlavního města Prahy. Národní park Šumava byl vybrán jako srovnávací lokalita. Pro analýzu Hg bylo celkem v pěti lokalitách odebráno 48 kórů ze smrku ztepilého. Z každého stromu byly získány kóry ze tří světových stran (severní, východní a jihozápadní).

Jednotlivé lokality se v množství Hg mezi sebou signifikantně lišily (ANOVA, $p < 0,001$). Byla také zjištěna záporná korelace ($r = - 0,66$; $p < 0,002$) mezi množstvím Hg a fosforem (P). Nejvyšší koncentrace Hg byly zjištěny v lokalitě "Krematorium Motol" (až 14,2 $ng.g^{-1}$). Naopak nejnižší naměřené koncentrace Hg byly zjištěny v blízkosti bývalé spalovny v lokalitě "Pod Spalovnou - Vysočany" (1,1 $ng.g^{-1}$) a v referenční lokalitě na Šumavě (1,2 $ng.g^{-1}$). Zvýšený nárůst Hg v letokruzích od 50. let do konce 70. let 20. století zřejmě odráží tehdejší průmyslovou éru, která pravděpodobně souvisela se spalováním uhlí a zpracováním rud.

Zjištěné hodnoty Hg na území Prahy poukazují na staré lokální zdroje znečištění. Z naměřených hodnot zároveň vyplývá, že současné nízké hodnoty Hg v letokruzích smrků se vrátily na původní úroveň z doby před 2. světovou válkou. Na základě výsledků mé studie soudím, že smrk ztepilý může být vhodným geochemickým archivem atmosférických depozic Hg na území Prahy.

**Klíčová slova:**

Rtuť, smrk, letokruhy, geochemický archiv, Praha, Šumava

# SUMMARY

The primary aim of this work was to estimate whether tree rings of Norway spruce (*Picea abies* L.) can be used as a geochemical archive for the purposes of historical and recent pollution of atmosphere by Mercury (Hg). The research was realized during the year of 2013 (January to June) in the the capital city of Prague. Šumava National Park was selected as a reference site. In total, forty eight cores of Norway spruce were sourced from five locations for the Hg analysis. Three cores were obtained from each tree from the following cardinal points: the north, east and south-west.

The investigated sites have been significantly different in amount of Hg measured (ANOVA, $p < 0,001$). There was found also negative correlation among the amount of Hg and phosphorus (P) ($r = - 0,66$; $p < 0,002$). The highest concentrations of Hg were measured at "Krematorium Motol" site (up to 14,2 $ng.g^{-1}$). On the contrary, the lowest concentration of Hg was recorded both near the former incineration plant at the site "Pod Spalovnou - Vysočany" (1,1 $ng.g^{-1}$) and at the reference site in the Šumava (1,2 $ng.g^{-1}$). Increased values of Hg in the investigated tree rings in the 50´s up to the late 70´s of the $20^{th}$ century is probably caused by the former industrial era connected with coal-fired power plants and ore processing.

The level of Hg concentrations in the tree rings measured in the Prague city indicate an old local sources of polluttion. The results even show that the recent low levels of Hg in tree rings has turned back to the same level as they were before the World War 2. Based on my study I suggest that Norway spruce might be suitable geochemical archive of atmospheric deposition of Hg in the Prague area.



**Keywords:**

Mercury, spruce, tree rings, geochemical archive, Prague, Šumava

# OBSAH:

1. ÚVOD: ..... 8
2. LITERÁRNÍ PŘEHLED ..... 10
2.1. Fyzikální a chemické vlastnosti rtuti ..... 10
2.2. Zdravotní příznaky otravy rtutí ..... 13
2.3. Minerální zvětrávání hornin vlivem organismů ..... 15
2.4. Přírodní zdroje rtuti ..... 16
2.5. Antropogenní zdroje rtuti ..... 17
2.6. Půdy obsahující rtuť ..... 18
2.7. Emise rtuti ..... 20
2.8. Rozšíření rtuti v Evropě ..... 21
2.8.1. Rtuť ve svrchních půdách ..... 21
2.8.2. Rtuť v říčních sedimentech ..... 22
2.9. Biotransformace methylrtuti v půdách a ve vodních ekosystémech ..... 22
2.10. Rtuť v rostlinách ..... 25
2.10.1. Příjem živin a kovů rostlinou ..... 25
2.10.2. Letokruhy stromů ..... 27
2.11. Fytoremediace ..... 29
2.12. Elektroanalytické metody pro stanovení rtuti ..... 30
3. METODIKA ..... 32
3.1. Popis lokality ..... 32
3.1.1. Praha ..... 32
3.1.2. Šumava - Modrava ..... 33
3.2. Odběr vzorků ..... 34
3.3. Příprava vzorků ..... 34
3.4. Chemické analýzy ..... 34
3.4.1. Stanovení rtuti ..... 34
3.4.2. Stanovení fosforu ..... 35
3.4.3. Stanovení dusíku a uhlíku ..... 35
4. VÝSLEDKY ..... 36
4.1. Obsahy rtuti v letokruzích stromů ..... 36
4.1.1. Lokalita: Břevnovská klášterní zahrada ..... 37
4.1.2. Lokalita: Krematorium Motol ..... 38

4.1.3. Lokalita: Pod Spalovnou - Vysočany....39
4.1.4. Lokalita: Pražský okruh - Ruzyně....41
4.1.5. Lokalita: Šumava - Modrava....42
4.2. Obsah rtuti v kůře stromů....44
4.3. Vztah mezi koncentracemi rtuti v kůře a dřevu....45
4.4. Obsahy fosforu, uhlíku a dusíku v letokruzích vybraných stromů....45
5. DISKUZE....47
5.1. Obsahy rtuti v letokruzích stromů....47
5.1.1. Lokalita: Břevnovská klášterní zahrada....48
5.1.2. Lokalita: Krematorium Motol....48
5.1.3. Lokalita: Pod Spalovnou - Vysočany....49
5.1.4. Lokalita: Pražský okruh - Ruzyně....50
5.1.5. Lokalita: Šumava - Modrava....51
5.2. Obsahy rtuti v kůře stromů....52
5.3. Obsahy uhlíku, dusíku a fosforu v letokruzích vybraných stromů....53
6. ZÁVĚR....55
7. PŘEHLED POUŽITÉ LITERATURY....57
8. SEZNAM ZKRATEK....67
9. SEZNAM PŘÍLOH....68

# 1. ÚVOD:

Rtuť (Hg) řadíme mezi nejvíce toxické prvky v našem životním prostředí. Od roku 1998 je Hg považována za persistentní bioakumulačně toxický polutant *(USEPA, 1997)*. Zvláště nebezpečná forma Hg je methylrtuť (MeHg), která se hromadí v potravním řetězci (např. v rybách) a ohrožuje tak organismy na nejvyšší trofické úrovni potravní pyramidy, tj. člověka. Rtuť představuje globální problém vzhledem k její vysoké těkavosti par. Rtuť totiž může být přenášena atmosférickým prouděním na velké vzdálenosti (*Fitzgerald et al., 1998; Selin, 2009*) v řádu tisíců kilometrů. Poslední dobou v souvislosti s Hg narůstají obavy, protože se navyšuje množství Hg v půdě, vodě a ve vzduchu. To je způsobeno v důsledku rychlého nárůstu populace, zvýšení urbanizace a rozšiřování průmyslových aktivit (*Marković et al., 2007*). Suchozemská vegetace často představuje první ekosystém, do kterého se "nová" atmosférická Hg ukládá. Vzrostlé lesní ekosystémy tak obsahují značné množství zásob Hg, která odtéká z povodí a hromadí se ve vodních ekosystémech. Jedná se především o starší uloženou Hg než nově uloženou Hg (*Graydon et al.,2009)*, neboť listový opad potřebuje čas na rozložení a uvolnění Hg (*Hall and Louis, 2004*).

V jehličnatých porostech, konkrétně v jehličí je výrazně vyšší množství Hg než v listnatých či smíšených porostech (*Sheehan et al., 2005*). Koncentrace Hg v jehličí je obecně vyšší než v listech z listnatých stromů ze stejné lokality, neboť jehličí je přítomné na stromech více let, zatímco listy opadavých dřevin jsou přítomné jen jedno vegetační období (*Rassmussen et al., 1991; Kolka et al., 1999*). Jehličí má navíc na jednotku objemu větší povrchovou plochu než listy (St. *Louis et al., 2001*). Bylo prokázáno, že jehlice jehličnanů měly zvýšený obsah Hg 5-125 $ng.g^{-1}$ (*Rasmussen, 1995*). Co se týče obsahu MeHg v rostlinných pletivech, tak její množství je obecně považováno za nízké, cca 1-2 % z celkové Hg (*Grigal, 2003; Ericksen et al., 2003*).

Vzhledem k situaci, že stromy dokážou zadržet a hromadit Hg ve svých pletivech, začaly se v posledních letech používat dendrochronologické techniky k posouzení historických podmínek životního prostředí. V mírném podnebí vytváří strom každým rokem nové letokruhy v souvislosti s růstem sezónního xylému. Šířka každého letokruhu tak může odrážet růstové podmínky včetně tehdejšího chemického složení. Dendrochemie je studována za předpokladu, že růst letokruhů v určitém roce odráží chemický stav životního prostředí (*Watmough, 1999; Marković et al, 2007*). Letokruhy stromů tak představují jedinečné, běžně dostupné, levné a jednoduché zdroje dlouhodobého záznamu pro monitorování množství stopových kovů v atmosféře (*Hojdová et al., 2011*).

Moje práce sledovala historické úrovně atmosférických emisí Hg na území Prahy ve smrku ztepilém (*Picea abies* L.) z různých časových etap. Po získání obecných informací z literárních pramenů o vlastnostech, původu a formách Hg následoval odběr a zpracování dendrologických vzorků. Výsledky mé práce by měly poskytnout představu, v jaké míře bylo a je znečištěné ovzduší Hg na území Prahy. Předpokládaným zdrojem atmosférické Hg na území Prahy byly očekávány antropogenní zdroje emisí, jako jsou lokální zdroje spalování fosilních paliv a biopaliv, spalovny odpadů, a prověřeny měly být emise z výfukových plynů automobilové dopravy. V rámci mého výzkumu byly na vybraných lokalitách Prahy odebrány u dominantních zástupců smrku dřevní kóry ze tří světových stran. Byly vybrány dvě referenční lokality, jedna na území Prahy a druhá v neznečištěné oblasti Šumavy.

Cílem mé práce bylo zjistit:
(1) zda se množství Hg v letokruzích liší mezi vybranými lokalitami a světovými stranami
(2) zda letokruhy odráží reálné historické depozice Hg
(3) zda je hromadění Hg ve stromech ovlivněno množstvím základních živin (C, N, P)
(4) zda lze považovat porosty smrku za vhodný druh pro dlouhodobý monitoring depozice Hg

# 2. LITERÁRNÍ PŘEHLED

## 2.1. Fyzikální a chemické vlastnosti rtuti

Rtuť (Hg) patří do 12. skupiny (dříve 2b) periodického systému prvků spolu se zinkem (Zn) a kadmiem (Cd). Sousedícími prvky je zlato (Au) a thalium (Tl). Rtuť má atomové číslo 80, relativní atomovou hmotnost 200,6 g, specifickou hmotnost 13,6 $g.cm^{-3}$ (*Bencko et al., 1995*). Bod tání Hg je - 38,9 °C a bod varu 356 °C. Při pokojové teplotě je Hg kapalný stříbrolesklý kov (*Burri et al., 2005*). Kromě vzácných plynů je jediným prvkem, jehož páry jsou téměř výhradně jednoatomové. Na základě vysoké tenze par Hg spolu s toxicitou vyžaduje opatrnost při práci (*Greenwood and Earnshaw, 1993*).

Ačkoliv není stanovena přesná definice „těžkého kovu“ je termín obecně používán pro kovy, které mají specifickou hmotnost větší než 4-5 $g.cm^{-3}$. K těžkým kovům patří kromě Hg ještě Cu, Cd, Tl, Zn, Pb, Sb a Cr a další, nesprávně je k nim řazen i As (*Arao et al., 2010*).

Rtuť se vyskytuje pouze v omezeném počtu oxidačních stavů (0, +I, +II). Přesto vytváří širokou škálu sloučenin, které se liší jak svými fyzikálními a chemickými vlastnostmi, tak i svou toxicitou. Mezi nejdůležitější chemické formy Hg náleží elementární - kovová rtuť ($Hg^0$), rtuťné ($Hg_2^{2+}$) a rtuťnaté ($Hg^{2+}$ ) anorganické formy Hg a organokovové sloučeniny Hg (*Houserová et al., 2006*).

Izolace Hg je poměrně snadná. *Greenwood and Earnshaw (1993)* zmiňují jednu nejprimitivnější metodu, která spočívala v zahřátí rumělky v ohni z chrastí, které sloužilo jako palivo i jako chladič, a kovová rtuť se shromaždovala v popelu.

$$HgS + O_2 \rightarrow Hg + SO_2$$

Jiný způsob u bohatých rud je pražení se železným odpadem nebo s páleným vápnem:

$$HgS + Fe \rightarrow Hg + FeS$$

$$4\ HgS + 4\ CaO \rightarrow 4\ Hg + 3\ CaS + CaSO_4$$

Rtuť se za normální teploty slučuje s kyslíkem jen nepatrně; zřetelnější oxidace nastává za tepla, zejména kolem jejího bodu varu (*Fara, 2004)*. *Greenwood and Earnshaw (1993)* se zmiňují, že slučování rtuti s kyslíkem lze zajistit při teplotě nad 350 °C, ale nad 400 °C se HgO rozkládá opět na prvky. Ozon působí na Hg již za normální teploty za vzniku oxidu rtuťného $Hg_2O$. Podobně reaguje Hg za normální teploty s halogeny a se sírou (*Fara, 2004)*.

Rtuť s neoxidujícími kyselinami nereaguje, ale rozpouští se v koncentrované $HNO_3$ a horké koncentrované $H_2SO_4$ za vzniku rtuťnatých solí a oxidů dusíku nebo síry. Ve zředěné $HNO_3$ pomalu vzniká $Hg_2(NO_3)_2$. Rtuť má tendenci ke kovalentním vazbám a preferuje ligandy s donorovými atomy N, P a S, s nimiž tvoří v oxidačním stavu II komplexy, které patří k nejstabilnějším komplexům dvojmocných iontů. Slitiny Hg jsou známé jako amalgámy. Nejsnadněji tvoří amalgámy těžké kovy, zatímco lehčí kovy první přechodné řady (s výjimkou Mn a Cu) jsou v Hg nerozpustné. Proto mohou být k jejímu skladování použity železné nádoby (*Greenwood and Earnshaw,1993*).

**Rtuťné sloučeniny** ($Hg_2^{2+}$) jsou ve vodě málo rozpustné s výjimkou dusičnanu, chlorečnanu, chloristanu (*Štefanidesová et al., 2005*). Ion rtuťný ($^+Hg\text{-}Hg^+$) snadno vzniká redukcí solí rtuťnatých a stejně snadno se na ně oxiduje. Rtuťný ion tvoří málo komplexů, což je způsobeno jednak malou tendencí k tvorbě kovalentních vazeb, jednak proto že s většinou ligandů tvoří ion rtuťnatý ještě stálejší komplexy, takže ion rtuťný disproporcionuje. $Hg_2^{2+}$ ion je v biologickém prostředí nestabilní, za přítomnosti SH-skupiny vzniká jeden atom $Hg^0$ a jeden atom $Hg^{2+}$ (*Bencko et al., 1995*). Z mála sloučenin rtuťných jsou nejznámější halogenidy (fluoridy, chloridy, bromidy, jodidy), které obsahují ion $Hg_2^{2+}$. Fluoridy se liší od ostatních halogenidů tím, že jejich teploty tání a varu jsou daleko vyšší než u ostatních halogenidů (*Greenwood and Earnshaw, 1993*).

**Rtuťnaté sloučeniny**, které obsahují ionty $Hg^{2+}$, mají schopnost tvořit stabilní komplexy s biologicky aktivními molekulami. Stabilita alkylů a arylů vůči vzduchu i vodě je u Hg stálá. Není to proto, že by vazba Hg-C byla tak pevná, ale proto že konkurující vazba Hg-O je ještě slabší. Rtuťnaté halogenidy $HgX_2$ (X = Cl, Br, I) jsou nízkotající těkavé pevné látky, rozpustné v mnoha organických rozpouštědlech. Jejich rozpustnost ve vodě klesá s rostoucí molekulovou hmotností, $HgI_2$ je již nepatrně rozpustný. V případě dvojmocné rtuti převažují ve vodách ve slabě kyselém prostředí chlorokomplexy ($HgCl^+$, nedisociovaný $HgCl_2$ a $HgCl_3^-$) a to již při nízkých analytických koncentracích chloridových iontů. Ionty $Hg^{2+}$ však při pH 2–6 hydrolyzují na $HgOH^+$ a $Hg(OH)_2$.

$$Hg^{2+} + H_2O \rightarrow HgOH^+ + H^+$$
$$HgOH^+ + H_2O \rightarrow Hg(OH)_2 + H^+$$

V alkalickém prostředí je dominantní formou $Hg(OH)_2$, v neutrálním pak Hg(OH)Cl, podle následující reakce probíhá částečná hydrolýza $HgCl_2$ (*Greenwood and Earnshaw, 1993*):

$$HgCl_2 + H_2O \rightarrow Hg(OH)Cl + Cl^- + H^+$$

**Organokovové sloučeniny** RHgX jsou krystalické látky schopné tvořit se rtutí kovalentní vazby (např. Cl, Br, I, CN, SCN, OH), vzniká kovalentní nepolární látka, rozpustnější více v organických rozpouštědlech než ve vodě. Je-li X ion síranový nebo dusičnanový, vzniká látka solného charakteru a pravděpodobně zcela iontová, jako např. $[RHg]^+NO_3^-$ (*Fara, 2004*).

V organokovových sloučeninách typu $RHg^+$ a RHgR- (R, R- je organické radikál) je Hg kovalentně vázána na atom C, vazba C-Hg je chemicky stálá vzhledem k malé afinitě rtuti ke kyslíku (*Tuček, 2006*).

Organokovových sloučenin, typu RHgX a $R_2Hg$, je známo velké množství. Mohou být připraveny působením amalgámu sodíku na RX, neboli alkylhalogenid (*Greenwood and Earnshaw, 1993)*:

$$2\ Hg + 2\ RX \rightarrow R_2Hg + Hg + HgX_2$$
$$HgX_2 + 2\ Na \rightarrow Hg + 2\ NaX$$

Častěji se však používá reakce Grignardova činidla s chloridem rtuťnatým ($HgCl_2$) v tetrahydrofuranu:

$$RMgX + HgCl_2 \rightarrow RHgCl + MgXCl$$
$$RMgX + RHgCl \rightarrow R_2Hg + MgXCl$$

Lze je také jednoduše získat působením $HgX_2$ na uhlovodík:

$$HgX_2 + RH \rightarrow RHgX + HX \text{ (merkurace)}$$

Zvláště dialkylové a diarylové sloučeniny jsou nepolární, těkavé a toxické kapaliny nebo nízkotající pevné látky. Tepelně jsou dosti nestálé a citlivé na světlo. Schopnost Hg tvořit organokovové sloučeniny nese s sebou výrazné toxické vlastnosti (*Fara, 2004*).

## 2.2. Zdravotní příznaky otravy rtutí

Spotřeba ryb je považována za hlavní významný zdroj expozice MeHg pro lidi (*Zhang et al., 2010*). Profesor Masazumi Harada vystoupil v dokumentárním filmu Ekologické katastrofy. Zmínil se o začátku jeho lékařské kariéry v Minamatě roku 1975, kdy se následky otravy Hg projevily u rodin rybářů. Harada: „Pořád se jim třásly ruce. Nerozuměli jsme jim, co říkají a neustále slintali. Nebyli schopni chodit rovně, protože se jim motaly nohy, jako by byli opilí“ (*Bertrand, 2009*).

Symptomy intoxikace Hg se projevují zúžením zorného pole, atrofií mozkové kůry, poruchami chování, řeči, polykání, sluchu nebo svalovým třesem. Kromě nervové soustavy jsou otravou Hg postiženy i ledviny. Bylo prokázáno, že pro ledviny je více toxická Hg v anorganické formě, kdežto pro nervový systém mají větší toxický účinek organokovové sloučeniny. Bylo potvrzeno, že játra Hg rychle kumulují a vylučují ji žlučí do střeva. Zpětná re-absorpce anorganické Hg je ve střevě velmi malá, pokud k ní vůbec dochází. Rtuť obsažená ve výkalech je z části anorganická Hg. Organická MeHg je vylučovaná žlučí, z další části bývá Hg zachycená na odloupaných epitéliích střevní výstelky. Již ve čtyřicátých letech minulého století bylo prokázáno, že toxicita rtuti může být snížena přítomností selenu. Účinek selenu se projevuje při akutních i chronických intoxikacích, a to rtutí vázanou anorganicky i organicky *(Fara, 2004)*.

**Elementární rtuť**

Expoziční cesta rtuti je u lidí nejčastěji inhalační, orální a dermální. K typické inhalační expozici dochází u stomatologů při odvrtávání starých amalgamových plomb (*Houserová et al., 2006*).

Ve vodě nerozpustná kovová rtuť ($Hg^0$) se v trávicím ústrojí prakticky nevstřebává. Kůží se $Hg^0$ může vstřebávat, je-li dispergována do vhodného masťového základu. Páry $Hg^0$ se významně vstřebávají plícemi, odtud putuje červenými krvinkami do mozku (*Burri et al., 2005*). Obecně $Hg^0$ lépe proniká biologickými membránami. Měřením koncentrace Hg ve vdechovaném a vydechovaném vzduchu byla u člověka zjištěna retence 75-85 %. Procento retence je nižší u osob, které požily malé množství alkoholu. Vstřebaná $Hg^0$ se rychle oxiduje na $Hg^{2+}$. Nejvyšší koncentrace Hg nalezneme vždy v ledvinách, potom v játrech. Vylučování Hg stolicí je 20-40 krát vyšší než močí. Je možné, že se při vyšších dávkách Hg bude podíl vylučování močí zvyšovat. Určitý podíl Hg se ukládá do vlasů a nehtů a odchází potem (*Bencko et al., 1995*).

**Anorganické sloučeniny rtuti**

Z toxikologického hlediska jsou nejznámější chlorid rtuťnatý $HgCl_2$, dusičnan rtuťnatý $Hg(NO_3)_2$, kyanid $Hg(CN)_2$ a oxykyanid rtuťnatý $Hg(CN)_2 \cdot HgO$. Již několik minut po požití toxické dávky (0,2-1,0 g) sublimátu či kyanidu dochází ke zvracení, často krvavého obsahu. Brzy se dostavují prudké bolesti břicha, spojené s krvavými průjmy. Během 24 hodin se vyvine obraz selhání ledvin. Chronická otrava výhradně anorganickými sloučeninami Hg je málo pravděpodobná. Chronická expozice zahrnuje i páry $Hg^0$, loupáním kůže, otoky, vypadáváním vlasů, světloplachost, velké pocení vedoucí až k dehydrataci. Byla pozorována hyperkeratóza a hyperplazie na periferii končetin. Anorganické sloučeniny Hg jsou v plicích méně vstřebány, než je tomu u par $Hg^0$. Ve vyšších dávkách $HgCl_2$ poškozuje sliznici trávicího ústrojí. Méně rozpustné sloučeniny Hg se hůře vstřebávají. Kalomel $Hg_2Cl_2$ byl dříve užíván k léčbě syfilis v dávkách, které odpovídají smrtelným dávkám $HgCl_2$. $Hg^{2+}$ je vylučována z organismu hlavně močí a stolicí, i když na vylučování se mohou podílet i další cesty, jako je vydechovaný vzduch, mateřské mléko, pot, sliny, vlasy a nehty (*Bencko et al., 1995*).

**Organické sloučeniny rtuti**

Za nejtoxičtější sloučeniny Hg jsou pokládány etyl- a metyl-sloučeniny, obecně alkyl-sloučeniny, které navíc mají výraznou tendenci k bioakumulaci. Organokovové sloučeniny Hg, na rozdíl od anorganických, pronikají snadno do mozku, placenty a ukládají se v ledvinách a vlasech. Jsou přibližně 10 krát toxičtější než anorganické formy rtuti. Působí především na CNS (*Houserová et al., 2006*).

V organismu je třeba rozlišovat organické sloučeniny Hg relativně stále (metyl- a etyl-rtuťnaté sloučeniny) a nestálé (fenyl- a alkoxyalkyl-rtuťnaté sloučeniny). Fenylrtuťnaté (PhHg) sloučeniny mohou způsobit v místě styku poškození kůže či sliznice. Páry metylrtuti (MeHg) jsou v plicích velmi rychle vstřebány. Po perorálním podání je MeHg vstřebávána trávicím ústrojím ve velkém rozsahu, téměř 100 % (*Bencko et al., 1995)*. Rtuť je schopna proniknout přes placentární bariéru a intoxikovat plod. Intenzita průniku iontů je dána chemickou vazbou Hg. Výzkumy prokázaly, že již po dvou dnech intoxikace mateřského organismu MeHg byla koncentrace Hg v mozkových polokoulích plodu dvakrát vyšší než u matky a čtyřikrát vyšší ve fetálním mozečku ve srovnání s matkou. Plod může být intoxikací Hg vážně ohrožen, aniž by mateřský organismus jevil známky otravy. Po podání dávky MeHg, nižší než letální, je u člověka odhadován biologický poločas na 70 dní (*Fara, 2004*).

## 2.3. Minerální zvětrávání hornin vlivem organismů

Horniny na zemském povrchu vznikají při vysoké teplotě a tlaku. Expozice minerálů na vzduchu vede k chemickým a fyzikálním reakcím, což má za následek rozpuštění minerálů a vznik nových fází, jako je například jíl. Zvětrávání hornin postupně ovlivňuje složení podzemních i povrchových vod. Skalní povrchy jsou v počátcích vystaveny anorganickému zvětrávání (vzduchu a vodě). Později jsou tyto povrchy kolonizované vrstvou mikroorganismů, kde mají velmi omezený prostor. Sulfidy kovů jsou součástí hornin (např. granity, čediče, metamorfní horniny). Mohou být prvními z minerálů, na které může působit chemické zvětrávání, což vede ke vzniku kyselých reakcí (*Banfield et al., 1999*).

$$FeS_2 + 15/4\ O_2 + 7/2\ H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 2\ H_2SO_4$$

Množství kyseliny v přírodním prostředí do značné míry určuje aktivitu mikroorganismů. Tahle vlastnost se využívá při kovovém loužení. Kyselina sírová vygenerovaná ze sulfidu urychluje rozpouštění okolních křemičitanů. Zvyšují se tak možnosti pro mikrobiální kolonizaci. Minerální povrchy jsou kolonizovány mikroby, složitými směsi polymerů o vysoké molekulové hmotnosti, jíly a oxyhydroxidy. Buňky jsou vázány k povrchu minerálů a dochází k rekrystalizaci. Mikroorganismy přispívají k rozpouštění nerozpustných fosfátů uvolňováním organických kyselin. Tyto reakce mají významný vliv na půdní úrodnost. Znalost elementárního složení minerálních fází je rozhodující pro porozumění prvku v přijímaní mikroorganismy, houbami a rostlinami (*Cabala and Teper, 2006*). Mikroorganismy mohou urychlit rozpad minerálů. Široká škála mikroorganismů kolonizuje minerální povrchy. Nejvíce známé jsou lišejníky. *Banfield et al. (1999)* se zmiňují, jak hyphy přispívají k fyzikálnímu zvětrávání živce a upravují vnitřní prostor pro kolonizaci mikroorganismů. Fotosyntetické mikroorganismy leží těsně pod navětralým povrchem horniny. Většinou se jedná o zelené řasy, sinice a jiné fotosyntetické mikroby.

Svrchní kolonizované patro je důležitým zdrojem cukrů, organických kyselin a aminokyselin. Tyto ekologické produkty (včetně uhlíků a polymerů) převádí z fotosyntetického společenství do houbového a mikrobiálního. Pod povrchem horniny (minerálních fází) se mohou tvořit zvýšené hladiny kyseliny uhličité z plísňového a bakteriálního rozkladu organické hmoty. Studie minerálního rozpouštění s kulturami bakterií a hub vykazují dramatický rozpad minerálů, jako je živec, biotit, křemen, apatit a další minerály. V pokusech s bakteriemi, slídy a živce, existuje přímá souvislost mezi tvorbou mikrobiálního organického ligandu a zvýšenému uvolňování Si, Al a Fe. *Banfield et al.*

*(1999)* uvádějí, že mikroby mohou produkovat nízké hodnoty pH na povrchu minerálů. Například hodnoty pH 3-4 byly nalezeny v blízkosti bakteriálních buněk, kdy jinak převážná část hodnoty pH roztoku byla 7. Zpravidla platí, že prvky, jako Fe a Al jsou relativně nerozpustné v neutrálním pH prostředí. Jak se zvyšuje kyselost, tak železo a hliník zvyšují svojí mobilitu. To pravděpodobně vede ke vzniku různých sekundárních minerálů.

## 2.4. Přírodní zdroje rtuti

Rtuť patří mezi kovy přirozeně se vyskytující ve všech složkách životního prostředí. Obsah Hg v zemské kůře činí do 50 μg/kg. Kapalná forma Hg se jen zřídka vyskytuje v zemském masivu jako čistý kov. Je známo více jak dvacet hlavním minerálů. Cinabarit - rumělka (HgS) je nejčastější a nejznámější rudou (*Burri et al., 2005*). Tetraedrity bohaté na Hg se označují jako schwazit (až 17 % Hg). Mezi primární Hg minerály patří např. corderoit $Hg_3S_2Cl_2$ a livingstonit $HgSb_4S_8$. Sekundárními minerály jsou například schuetteit $Hg_3(SO_4)O_2$ a kalomel $Hg_2Cl_2$ (*Salminen, 2005)*. *Navarro et al. (2009)* uvádí kromě výše uvedených minerálů i tiemannit (HgSe) a kleinit ($4[Hg_2NCl]\cdot Hg(SO_4,Cl)\cdot H_2O$).

Rtuť se nachází především podél pásů dávné vulkanické aktivity. Nejznámější a nejrozsáhlejší naleziště jsou ve Španělsku (Almadén); obsahují 6 – 7 % Hg a pracovalo se v nich již od římských dob. Další naleziště, obvykle obsahují méně než 1 % Hg, se nacházejí v býv. SSSR, býv. Juguslávii, Alžírsku, Mexiku a Itálii (*Greenwood and Earnshaw, 1993*). Lokalitou v České republice je například Příbram. Rtuť se zpracovávala v huti u Komárova s názvem Jedová hora (německy Giftberg), než byla v druhé polovině 19. století její výroba zastavena kvůli levnější Hg dovážené ze slovinské Idrije (*Lang, 2010)*.

K přírodním zdrojům $Hg^0$ patří výpar při minerálním zvětrávání zemské kůry a půd, stejně tak i z oceánů a mokřadů, vulkanické činnosti a lesních požárů (*Burri et al., 2005; Houserová et al., 2006*). Rtuť vstupuje do lesních ekosystémů prostřednictvím suché či mokré depozice a dále lesním opadem. V půdních horizontech je Hg silně sorbována na organickou hmotu a koncentrace jsou v nich obvykle vyšší než v horizontech minerálních půd. Přesto jsou minerální půdy obvykle větší „zásobárnou“ Hg. Důležitým činitelem v přírodním cyklu lesních ekosystémů jsou požáry. Během požárů se z lesních půd uvolní velké množství $Hg^0$ do atmosféry. K velkému množství emisí Hg dochází již v rozmezí teplot 100 – 300 °C (*Navrátil et al., 2009*).

## 2.5. Antropogenní zdroje rtuti

Zdrojem kontaminace životního prostředí Hg je především výroba kovů, kterou často komplikuje skutečnost, že obsah některých kovů v rudách je relativně nízký. Z tohoto důvodu má mimořádný význam otázka komplexního zpracování polymetalických rud. Jejich hlavní součástí jsou obvykle olovo, zinek, případně i měď. Kromě nich obsahují vedle antimonu a arzenu i kadmium, rtuť, thalium, gallium, indium a germanium, které se koncentrují v meziproduktech a odpadech závodů na zpracování rud. Při zpracování odpadních produktů za účelem získání dalších kovů nemá výsadní postavení pyrometalurgie. Její hygienické riziko spočívá primárně ve znečišťování ovzduší. Často se používá mokrých procesů loužení, hydrometalurgických postupů například při výrobě vanadu. Tyto postupy představují primárně riziko kontaminace odpadních vod jako dalšího transportního média, kterým kovy penetrují do životního prostředí. Haldy vytěžené hlušiny, hutnických odpadů a odkaliště důlních a hutních závodů barevné metalurgie jsou často zdrojem sekundární prašnosti, pokud povrch není důkladně rekultivován či trvale zvlhčován (*Bencko et al., 1995*).

Antropogenní zdroje činí 60 – 80 %. Mezi hlavní antropogenní zdroje znečištění Hg patří vyluhování z hlušiny v lokalitách s aktivní i ukončenou těžbou Hg, spalování uhlí a jiných fosilních paliv, výroba Cl, vyluhování z odpadů obsahujících sloučeniny Hg na skládkách, spalování odpadů ve spalovnách, kremace, vypouštění kontaminovaných komunálních vod, výroba cementu, tavení kovů, odpady z chemického průmyslu, používání fungicidně upravených semen v zemědělství a těžba vzácných kovů amalgamací (*Houserová et al., 2006*). Při tzv. „řeměslné těžbě zlata“ se extrahovatelná část zlata sloučí s kovovou rtutí (tekutá forma) a vytvoří amalgám. Rtuť se následně oddělí zahříváním, dokud se rtuť neodpaří. Tento primitivní proces se často provádí bez úsilí zachytit plynnou rtuť, která následně uniká do atmosféry. Stejným způsoben se získává i stříbro (*ECDGE, 2004*).

V posledních letech je intenzivní zájem veřejnosti o zdroje expozic metylrtuti v rybách, rtuťové páry z amalgámových zubních výplní a etylrtuť jako antiseptikum ve vakcínách (*Clarkson, 2002)*.

Důležitým zdrojem kontaminace životního prostředí toxickými kovy je spalování fosilních paliv, především uhlí. Některé druhy uhlí obsahují mimořádně velké množství některých prvků. Popílek unikající z elektráren kontaminuje ovzduší a následně i půdu, kde se zvyšují koncentrace těchto kovů (*Peter and Viraraghavan, 2005*).

Obsah Hg v palivu vykazuje široké rozmezí dané aktuální těženou lokalitou. Jako příklad uvádí *Rentz et al. (1996)* obsahy Hg v černém uhlí (bez vody) 0,025 - 1 $mg.kg^{-1}$

spalovaném v elektrárnách v Evropské unii a v hnědém uhlí (včetně vody) 0,2 – 0,25 $mg.kg^{-1}$ spalovaném v Německu. Obdobným problémem je úložiště popílků, které jsou často rozprašovány do okolního prostředí. Tímto pak dochází k sekundární kontaminaci. Sem patří i domácí spalování uhlí a jiných produktů, které bývá opomíjeno. Během dlouhodobého spalování uhlí domácnostmi a ukládáním popílků v blízkém okolí, může vzniknout druhotná kontaminace prostředí v relativně čistých oblastech (*Xiao et al., 2004*).

Kontaminace Hg v důsledku zemědělské výroby byly způsobeny především aplikací pesticidů. *Wang et al. (2004)* odhadují, že bylo v oblasti zemědělství do 60. letech globálně použito kolem 2 100 tun Hg. I přes její pozdější zákaz byla Hg stále v oběhu a její vliv se očekává i nadále. Známé jsou také lesní oblasti se zvýšeným pozadím Hg. Exponované plochy po odlesnění jsou za silných dešťů ohroženy erozí. Při povodních roku 1997 ve státě Nevada bylo vneseno do nádrže Lahontan cca 1 400 kg Hg (*Wang et al., 2004*).

Silně znečištěné lokality z tehdejší průmyslové výroby chloru a alkalických hydroxidů často zasáhly velkou plochu. Následné sanační práce bývají velmi nákladné a pro ekonomicky slabší státy jsou téměř neřešitelnou situací. Obdobným problém se zabýval *Ullrich et al. (2007)* v severním Kazachstánu jezera Balkyldak. Sedimenty v tomto jezeře jsou silně kontaminovány Hg (až 1 500 mg/kg u vyústěného odpadního potrubí). U nejvíce postižených míst byla navrhnuta kombinace odstranění horních vrstev a převrstvení těsnícím materiálem.

V posledních 15-20 letech nastal výrazný pokles používání Hg v zemích OECD. Spotřeba Hg v mnoha rozvojových zemích byla robustní, zejména v jiho-východní Asii (v případě používání Hg ve výrobcích) a ve Střední a Jižní Americe (v případě řemeslné těžby zlata). Hlavními faktory ve změně poptávky Hg v zemích OECD bylo snížení či nahrazení Hg a přesunutí výroby do zemí třetího světa (*ECDGE, 2004*). Podíl spotřeby Hg v jednotlivých odvětvích Evropské unie a světa pak vystihují grafy (Příloha č. 1 a 2).

## 2.6. Půdy obsahující rtuť

Rtuť je v půdě slabě mobilní. Rtuť, která se dostane do kontaktu s půdou, se stává imobilní díky přítomným oxidům železa, hliníku, manganu a především látek organické povahy. Rtuť má tendenci zůstávat v povrchové vrstvě půdy (*Anonymous 1, nedatováno*). Pro adsorpci na jílové minerály je optimální hodnota pH 6, zatímco půdy obsahující oxidy Fe adsorbují ionty Hg při neutrálním pH. V kyselých půdách je nejvíce iontů Hg adsorbováno organickým materiálem (převážně fulvokyselinami a huminovými kyselinami). Pokud půda

obsahuje malé množství organické hmoty, stává se Hg v kyselých půdách mobilnější. Rtuť se tak může dostat do podzemních vod nebo těkat do atmosféry (*MADEP, 1996*).

Vyvřelé horniny čedič a gabro mají obecně mnohem nižší obsah Hg (obvykle 10 μg/kg) než žula (průměrně 80 μg/kg). U sedimentárních hornin bývají úrovně Hg vyšší v břidlicích (400 μg/kg) než v karbonátových horninách (40 μg/kg) a pískovci (30 μg/kg) (*Wedepohl, 1978*). Obohacení Hg je ještě výraznější u některých organicky bohatých černých břidlic, které mohou mít i několik mg/kg Hg vlivem jílových minerálů, organických zbytků a sulfidů. Uhlí vykazuje velmi variabilní hodnoty Hg, od < 10 μg/kg až > 1000 μg/kg , někdy i velmi vysoké úrovně až 30 mg/kg. Přítomnost jílových minerálů a Fe oxidů představuje relativně příznivé podmínky pro Hg adsorpce na minerální povrchy (*Hojdová et al., 2009*).

Přebytek iontů $Cl^-$ v půdě vede ke snížení sorpce $Hg^+$ na minerální částice, včetně oxidů Mn a organické hmoty, protože vysoce stabilní Hg-Cl komplexy jsou poměrně špatně sorbované. Akumulace Hg souvisí především s obsahem C a S v půdě, organické půdy mají vyšší obsah Hg než v minerálních půdách vzhledem k vazebné kapacitě surového humusu (*Pendias et al., 2001*).

V půdách s nízkým obsahem organické hmoty je $HgCl_2$ vázán na anorganické komponenty a vede tak k potenciálně vysoké mobilitě reaktivních sloučenin Hg. Tyto sloučeniny představují vysoké riziko, protože mohou být snadno v podzemních vodách přeměněny, například na organické sloučeniny nebo $Hg^0$, $Hg^{2+}$ se snadno redukuje na $Hg^0$. Rtuť může být redukována (i) huminovými látkami, (ii) mikrobiálními procesy, (iii) jinými kovy obsaženým v půdě (například Fe/Al). V případě velmi vysokých koncentracích Hg bývají mikrobiální procesy nepravděpodobné, vzhledem k velmi toxickému prostředí (*Bollen et al., 2008*).

Chování $HgCl_2$ v půdě je poměrně nejasné. Již dříve se ukázalo, že Hg má silnou tendenci vytvářet komplexy s $Cl^-$, $OH^-$, $S^{2-}$ a S skupinami organických ligandů. V půdě by měla být přítomná Hg ve třech oxidačních stavech. Nejvíce je v redukované formě $Hg^0$, další dvě formy jsou iontové $Hg_2^{2+}$ a za oxidačních podmínek $Hg^{2+}$. V životním prostředí je $Hg_2^{2+}$ nestabilní, protože disproporcinuje na $Hg^0$ a $Hg^{2+}$ (*Schuster, 1991*).

Bylo prokázáno, že koncentrace $Cl^-$ je důležitým faktorem pro adsorpci $Hg^{2+}$ do půdy. S rostoucí koncentrací $Cl^-$ se mobilita Hg v půdě také zvyšuje. *Schuster (1991)* uvedl, že koncentrace $Cl^-$ může být považována za jednu z nejvíce mobilním a perzistentním komplexotvorným činidlem pro Hg.

Rumělka v některých případech vzniká jako sekundární minerál vlivem zvětrávání. Tento případ popisuje ve studii *Navarro et al. (2006)*, kde potvrdili, že se rumělka sráží po změně Hg – ložiska pyritu, kdy může dosáhnout obsahu Hg až 8 800 $mg.kg^{-1}$.

## 2.7. Emise rtuti

V koloběhu Hg má největší význam atmosféra. Přestup Hg ze zemského povrchu do atmosféry je několikrát větší než přestup mezi kontinenty a oceány. Do atmosféry přestupuje Hg především ve formě par, zatímco z kontinentů do oceánů přechází Hg především ve formě solí dvojmocné Hg (*Fara, 2004*). Rtuť se ukládá na zemský povrch z atmosféry přes mokré a suché depozice. Elementární rtuť ($Hg^0$) a dimethylrtuť $(CH_3)_2Hg$ jsou těkavé, proto jsou považovány za významný zdroj emisí především z půd (*Rinklebe et al., 2010*). Atmosféricky uložená Hg může být re-emitována nebo „recyklována“ z povrchu půd zpět do atmosféry. Přirozeným výparem se uvolňuje ze zemské kůry 25 – 125 tis. tun Hg ročně (*Ericksen et al., 2006*).

V atmosféře tvoří elementární rtuť ($Hg^0$) 98 % z celkové plynné rtuti (TGM) a může se účastnit některých procesů a interakcí chemické, fyzikální nebo fotochemické povahy, které umožňuje přenos na vodní a zemský povrch, a její možné konverze na $(MeHg)^+$, viz. Příloha č. (3): Přeměny sloučenin Hg v životním prostředí. Nejčastěji používaná metoda pro stanovení atmosférické Hg je založena na zachycení par Hg na Au (amalgán) a následné detekci pomocí AAS. U studie kinetiky re-emisí Hg z půd zjistili *Bahlmann et al. (2006)* silné spektrální reakce na UV-B záření. Jde o jasný důkaz fotolytické redukce dvojmocné rtuti na povrchu půdy. Dále se domnívají, že teplotní mechanismus může hrát důležitou roli v zimních a jarních měsících.

V Nevadě byl zaznamenán pozoruhodný nárůst plynných emisí rtuti (MEF) po silném dešti. Na místě se zvýšil MEF z hodnot 8 $ng.m^{-2}.h^{-1}$ u suché půdy na více než 140 $ng.m^{-2}.h^{-1}$ u vlhké půdy, tj. 1 hodinu po začátku srážek *(Lindberg et al., 1999*).

*Bash and Miller (2007)* naznačují, že zvýšeným zdrojem atmosférické Hg mohou být i některé sezónní zemědělské činnosti (zejména orba), v důsledku narušení povrchu půdy. Rtuť je emitována z půdy v průběhu zemědělských operacích. Jejich naměřené hodnoty narostly ze 7,03 $ng.m^{-3}$ na maximálních 4 011 $ng.m^{-2}.h^{-1}$. Emise jsou způsobeny mícháním a provzdušňováním půdy, při kterých se uvolňuje plynná Hg z půdních pórů. Vlivem orby se půda z nižších vrstev dostává na povrch, kde opět působí fotochemické procesy. *Ericksen et al. (2006)* poukazují i na významné rozdíly mezi světlými a tmavými lokalitami. Emisní

výkyvy Hg z půd se zdají být řízeny faktory, jako je koncentrace Hg a její speciace, substrát, světlo, teplota, vlhkost půdy, rychlost větru a turbulence.

Vědecké pracovnice *Magarelli and Fostier (2005)* sledovaly hodnoty celkové plynné rtuti (TGM) z povodí Negro v Amazonii. Průměrné hodnoty v lesních lokalitách byly výrazně nižší (0,1 ± 1,8 pmol.$m^{-2}$.$h^{-1}$) než na odlesněných místech (13,7 ± 10,3 pmol.$m^{-2}$.$h^{-1}$, což odpovídá 2,75 ± 2,07 ng.$m^{-2}$.$h^{-1}$). Na odlesněných místech byly zaznamenány toky Hg do ovzduší i během noci, zatímco v lese byly zaznamenány jen minimální hodnoty.

Téměř ve všech studiích byly pozorovány nejvyšší toky Hg v létě a odpoledne, naopak nejnižší v zimě a během noci. Jako klíčové parametry ovlivňující MEF jsou: sluneční záření, teplota a vlhkost půdy. Avšak mechanismus, jehož prostřednictvím sluneční záření zvyšuje emise Hg, zůstává nejasný a často je diskutován kontroverzně (*Bahlmann et al., 2006*).

## 2.8. Rozšíření rtuti v Evropě

### 2.8.1. Rtuť ve svrchních půdách

Průměrné obsahy Hg v podloží jsou cca 0,022 mg/kg a ve svrchní vrstvě cca 0,037 mg/kg. Pro lepší představu o rozšíření Hg ve svrchních vrstvách Evropy je k dispozici mapa - Příloha č. (4).

*Salminen (2005)* poukazuje na pozoruhodně **nízké hodnoty (< 0,011 mg/kg**) jak v podloží tak ve svrchních vrstvách Polska, Dánska a pobaltských států, které jsou zřejmě důsledkem historického působením ledovců. Nízké hodnoty byly také nalezeny v celé částí středního a východního Španělska a severovýchodní části Řecka.

**Vysoké hodnoty (> 0,041 mg/kg**) se také vyskytují v Toskánsku, krasových půdách Slovinska a Chorvatska, západním Rakousku, jižním a západním Německu, východním Slovensku, jiho-západní Anglii, Irska a západního Skotska. V povrchových půdách je zarážející kontinuální oblast s vysokými hodnotami Hg (> 0,07 mg/kg), která se táhne od Nizozemí dolů přes západní část Německa, západního Rakouska do severní Itálie, Slovinska a západ Chorvatska. Lokální anomálie s nejvyššími hodnoty Hg v podloží se vyskytují v jižním Španělsku (způsobené mineralizací Hg v oblasti Almadénu, poblíž Granady), západních Pyrenejích (vztahující se k žilním výstupům rud Zn-Pb), severní Itálii – Lodrino (zřejmě mineralizací sulfidu), a ve východní a střední části Německa. Zajímavou anomálií je také poloostrov Atika, Řecko. Tyty oblasti pravděpodobně poukazují na antropogenní kontaminace (*Salminen, 2005*).

### 2.8.2. Rtuť v říčních sedimentech

Střední obsahy Hg v sedimentech řek jsou cca 0,04 mg/kg, s rozsahem 0,003 až 13,6 mg/kg. **Nízké hodnoty** Hg v sedimentech (**< 0,02 mg/kg**) se vyskytují ve Finsku, centrální části Norska, Pobaltí, severním Polsku, oblast středních Alp, jihozápadní Francie, východní a střední část Španělska, Kalábrie, Sicílie a vetší část Řecka.

**Vysoké hodnoty** Hg v sedimentech (**> 0,07 mg/kg**) se vyskytují v celém jižním Španělsku (včetně známé oblasti Almadén), severozápadním Španělsku (vztahující se k Zn-Pb mineralizaci), jihozápadní a jižní Itálie (vulkanická oblast), jihovýchodní Anglie (možné znečištění), severní část České republiky se sousedními hranicemi Německa a Polska, východní Slovensko (v souvislosti s mineralizací). Vysoké hodnoty v České republice a přilehlém Polsku jsou vysvětleny kontaminací způsobené atmosférickými depozicemi místních uhelných elektráren *Salminen (2005)*.

Pro lepší představu o rozšíření Hg v říčních sedimentech je k dispozici - Příloha č. (5).

## 2.9. Biotransformace methylrtuti v půdách a ve vodních ekosystémech

V půdách a především v říčních a mořských sedimentech dochází k mikrobiální methylaci Hg. Přitom je tvořena silně toxická monomethylrtuť $(CH_3Hg)^+$. Vzhledem k její rozpustnosti ve vodě se může hromadit v rámci potravního řetězce, tj. od nejmenších organismů k nejvyšším. Vzniká také plynná a ve vodě nerozpustná dimethylrtuť $(CH_3)_2Hg$, která uniká do atmosféry a následným světelným zářením je přeměněna na elementární Hg (*Burri et al., 2005*).

Methylace Hg není jednoduchá chemická reakce. Vyžaduje přenos alkylové aniontové skupiny (jakou je $CH_3^-$), která je ve vodě velmi nestabilní. Proto jsou metylační reakce buď výsledkem fotochemického procesu, nebo vyžadují katalýzu mikroorganismů (*Anonymous 2, nedatováno*). Methylace Hg je většinou mikrobiálně řízený proces, který probíhá za aerobních i anaerobních podmínek. Mechanismus methylace Hg zahrnuje neenzymatickou methylaci rtuťnatých iontů methylkobalaminovými sloučeninami v přítomnosti různých typů mikroorganismů (druhy bakterií z rodů *Bifidobacterium*, *Chromobacterium*, *Enterobacter*, *Escherichia*, *Methanobacterium*, *Pseudomonas*) vyskytujících se v sedimentech. Mikrobiální methylace probíhá optimálně při pH 4,7. Úlohu při methylaci Hg hraje množství a charakter rozpuštěné organické hmoty (DOM). Methylace $Hg^{2+}$ může být snižována vzrůstající koncentrací rozpuštěného organického uhlíku (DOC), protože dochází k rychlé sorpci $Hg^{2+}$ na

organické částice a $Hg^{2+}$ již nejsou přístupné mikrobiální methylaci. Mícháním sedimentu (např. v ústí řeky) se výrazně zvyšuje vrstva sedimentu, ve které probíhá methylace (z 3 − 5 cm na 15 cm). Proces methylace je současně podporován vyšším přísunem $SO_4^{2-}$, $Hg^{2+}$ a DOC do spodnějších vrstev sedimentu (*Houserová et al., 2006*).

*Ikingura et al. (2006)* sledovali v 11. týdenním experimentu u Viktoriina jezera, Tanzánii, transformace Hg v hlinito-jílovitých půdách s obsahem $HgCl_2$ o koncentraci 5 $mg.kg^{-1}$. Tým sledoval produkci MeHg v zaplavovaných půdách mořskou a říční (sladkou) vodou. Tvorba a akumulace MeHg se v zaplavených půdách po 4. týdnu experimentu zvedla z původní úrovně 1,6 $ng.g^{-1}$ na 10,8 $ng.g^{-1}$ (mořská voda) a 13,8 $ng.g^{-1}$ (říční voda). Po 4. týdenních záplavách nechali půdy vyschnout za běžných atmosférických podmínek. V 5. týdnu experimentu, za oxických podmínek, nastal prudký pokles MeHg v půdě. V 6. - 11. týdnu však nastal 14. % nárůst MeHg v půdách. Konečný vyrovnaný stav MeHg byl vyšší v zaplavených půdách říční vodou (15,5 $ng.g^{-1}$) než mořskou vodou (8 $ng.g^{-1}$). Nižší tvorba MeHg v zaplavených půdách mořskou vodou je zdůvodněna tvorbou Hg-chlorokomplexů, které vedou ke snížené tvorbě methylace. Methylace Hg převážně vzniká za mikrobiálních procesů. Během ustálených podmínek se MeHg velmi málo uvolnila do vodního sloupce (0,2 – 3,4 $ng.L^{-1}$).

Tvorbu MeHg ovlivňuje přítomnost ligandů jako je $S^{2-}$ a $Cl^-$, který může snížit biologickou dostupnost Hg v anoxických podmínkách. *Bonzongo et al. (2006)* zmiňují, že v době nízkých průtoků řeky Carson, Nevada, byla hodnota pH vody až 8,3. V době zvýšených průtoků pak byla zaznamenána nižší hodnota pH 7,3. V důsledku nižších hodnot pH se dá očekávat vyšší potenciál methylace Hg. Na velmi nízký stupeň methylace mělo vliv zastoupení prvků (Mo, Se, W) v sedimentech. Autoři v tomto článku naznačují, že některé prvky skupiny VI (Mo, Se, W) mohou snižovat stupeň methylace rtuti, ale nikoliv inhibici sulfát-redukujících bakterií, tedy spíše snížením biodostupnosti Hg pro bakterie.

V procesu bioakumulace Hg je zásadní rozdíl mezi $Hg^0$, Hg(II) a $Me_2Hg$, které nejsou bioakumulovány a MeHg, která naopak je. $Hg^0$ a $(CH_3)_2Hg$ nejsou bioakumulovány jednoduše proto, že jsou těkavé, a proto nejsou zadržené ve fyto- nebo bakterio-pico-planktonu. Difundují z těl stejně rychle, jako difundují dovnitř. Bioakumulace Hg(II) a MeHg je složitější než $Hg^0$ a $(CH_3)_2Hg$. $HgCl_2$ a $CH_3HgCl$ pronikají difúzí skrz membrány přibližně stejnou rychlostí. Obě jsou rovněž reaktivní s buněčnými složkami a jsou účinně zadržované mikrorganismy. Množství Hg(II) je vázáno především na partikulovaný buněčný materiál (membrány) fytoplanktonu (např. rozsivky), které jsou poté konzumenty (např. klanonožci)

spíše vyloučeny než absorbovány. Naopak MeHg je s rozpustnou frakcí buňky fytoplanktonu účinněji asimilována konzumentem (*Anonymous 2, nedatováno*).

Sloučeniny Hg jsou přijímány vodními organismy adsorpcí nebo absorpcí přes povrch těla. Při příjmu MeHg potravou musí nejprve dojít k jejímu uvolnění z potravy trávením. Obsah celkové Hg i MeHg ve vodních organismech vzrůstá s trofickou úrovní potravní pyramidy. Např. bezobratlé organismy obsahují pouze cca 50 % v podobě MeHg z celkově přítomné Hg. Bezobratlé organismy žijící v sedimentech (zoobentos) mají obvykle ve svých tkáních vyšší obsahy Hg, desítky až tisíce $\mu g.kg^{-1}$, než bezobratlé organismy žijící ve vodním sloupci, např. dafnie − desítky $\mu g.kg^{-1}$ (*Houserová et al., 2006*). Jako nejvhodnějšími organismy pro monitorování kontaminace vodních ekosystémů rtutí se podle *Lišky (2000)* jeví zástupci bentosu pijavka *Erpobdella octoculata* a beruška vodní *Asellus aquaticus*.

Naopak u ryb, které patří do vyšší trofické úrovně, je obsah MeHg v jejich svalovině téměř 100 % (k celkovému obsahu Hg). Nejvíce bývají u ryb zasaženy játra a nejméně gonády (*Maršálek et al., 2005*). U ryb je bioakumuluce MeHg ovlivněna především druhem, stářím a velikostí daného jedince. Koncentrace Hg v rybím mase obecně odráží jejich trofické úrovně. Druhy ryb na vyšší trofické úrovni (piscivorní - dravé) vykazují několikanásobně vyšší koncentrace Hg ve srovnání s býložravými zástupci (*Oppong et al., 2010*).

*Maršálek et al., (2005)* hodnotili ve své studii zdravotního zatížení ryb v přehradní nádrži Skalka. V srpnu roku 2003 bylo odloveno celkem 30 kusů ryb. K analýzám byla použita svalovina, játra a gonády ryb. Průměrné obsahy celkové Hg dosahovaly ve svalovině bolena dravého *Aspius aspius* (zástupce dravých ryb) 3,11 $mg.kg^{-1}$ a u cejna velkého *Abramis brama* (zástupce nedravých ryb) 0,96 $mg.kg^{-1}$. Všechny vzorky ryb překračovaly tehdejší hygienické limity.

## 2.10. Rtuť v rostlinách

### 2.10.1. Příjem živin a kovů rostlinou

K růstu a dokončení životního cyklu potřebují rostliny nejen makronutrienty (N, P, K, S, Ca a Mg), ale i esenciální mikronutrienty, jako Fe, Zn, Mn, Ni, Cu a Mo. Většina živin, kovů a kovových komplexů je adsorbovaných na anorganické půdní částice. Aby rostliny mohly přijímat nutrienty a kovy, musí se kovy nacházet v biodostupné formě. Biodostupnost kovů tak závisí na jejich rozpustnosti v půdním roztoku. Jen kovy, které jsou přítomné v půdním roztoku jako volné ionty a rozpustné kovové komplexy jsou biodostupné (*Lasat, 2000*). Rostliny vyvinuly vysoce specifický mechanismus příjmu, translokace a ukládání nutrientů. Obecně lze říci, že mechanismus příjmu je selektivní. Rostliny upřednostňují příjem některých iontů před jinými. Mnoho těžkých kovů jako např. Zn, Mn, Ni a Cu jsou esenciální mikronutrienty. Rostliny neakumulují pouze vysoké hladiny esenciálních mikronutrientů, ale také absorbují významná množství neesenciálních kovů, jako je např. Cd. Je možné, že příjem tohoto kovu v kořenech probíhá přes systém účastnící se transportu jiného esenciálního dvojmocného mikronutrientu, zřejmě $Zn^{2+}$. Kadmium je chemický analog zinku a rostliny nejsou schopné rozlišovat tyto dva ionty *(Lasat et al., 2000; Soudek et al., 2008)* .

Kromě Cd je obdobná situace i u dalších stopových prvků (např. Rb, Sr, Ba, Tl, Hg atd.). U Tl je mechanismus přijmu podobný jako u Cd. Rostliny přijímají Tl nejčastěji přes svůj kořenový systém. Absorpce Tl rostlinou může být způsobena v důsledku vztahu mezi thaliem a draslíkem, kvůli jejich velmi podobným iontovým poloměrům *(Madejón et al., 2007)*. Rtuť také není esenciálním prvkem, a tak nehraje žádnou fyziologickou úlohu při růstu stromů (*Hojdová et al., 2011*).

Ohledně příjmu, pohyblivosti a ukládání Hg v rostlinách panuje stále řada nejasností a otázek. Stromy a další vegetace (např. keřová a bylinná) může ve svých pletivech hromadit kovy z okolního prostředí. Kořenový systém rostlin přijímá Hg z půdy. Řada studií však uvádí, že Hg je z kořenů rostlin do nadzemních částí absorbována jen v malé míře *(Glimour and Miller, 1973; Lindberg et al., 1979; Godbold and Hüttermann, 1988; Lodenius, 1995; Greger et al., 2005)*. S tímto tvrzením se ztotožňují i *Zhang et al. (1995)*, kteří navíc naznačili, že Hg vstupuje do smrku především kůrou a jehličím, zatímco příjem kořeny a následná distribuce xylémem se zdá být zanedbatelná. To je zřejmě proto, že Hg bývá zachycena kořenovým systémem, který zřejmě funguje jako ochranná bariéra (*Beauford et al., 1977; Cavallini et al., 1999; Godbold and Hüttermann, 1988; Petra and Sharma, 2000)*.

Výměna Hg mezi rostlinami a atmosférou je důležitým procesem v biogeochemickém cyklu Hg *(Lindberg, 1996)*. Od 70. let se používaly mechy a lišejníky jako indikátory vlivu znečištění toxickými kovy. Tato metoda se používá zejména pro monitoring atmosférických depozic těžkých kovů v celé Evropě. Mechy se jeví jako dokonalé a poměrně levné ukazatele pro odhad atmosférické depozice těžkých kovů. Mohou být významným nástrojem pro monitoring životního prostředí a lidského zdraví i v ekonomicky chudších zemích, například v zemích třetího světa (*Zechmeister et al., 2008)*. Protože mechy a lišejníky přijímají Hg primárně z atmosféry (*Zhang, et al., 1995)*, zkoumá se podobný mechanismus příjmu Hg i u letokruhů stromů. Například *Becnel et al. (2004)* zjistil silnou korelaci mezi letokruhy a zmíněnými lišejníky, které byly odebrány v letech 1999-2004.

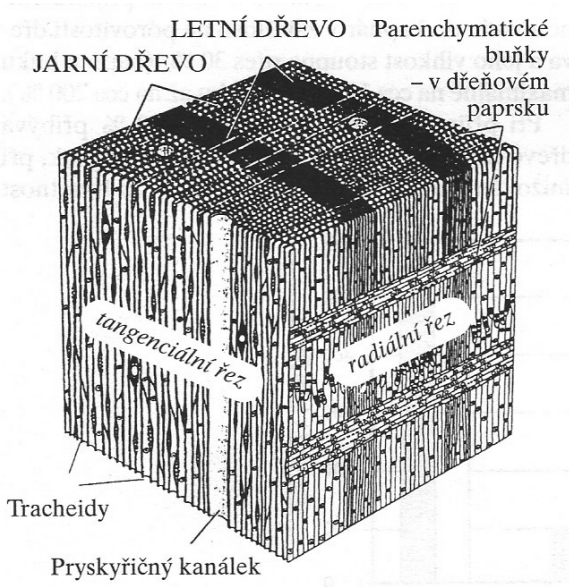
Rtuť ve dřevě tedy s největší pravděpodobností pochází z atmosféry. Předpokládá se, že absorbovaná Hg z listů a kůry je rozváděna floémem k nejmladším letokruhům (*Lepp, 1974; Novák, et al 2010*). Plynná elementární rtuť ($Hg^0$) je nejrozšířenější formou Hg v atmosféře *(Ericksen et al., 2003)*. Rostliny $Hg^0$ přijímají a hromadí ji ve svých listech, konkrétně ve stomatech (*Hanson et al., 1995; Frescholtz et al., 2003*). Jakmile je přijata $Hg^0$, je oxidována a vázaná v buňkách listů *(Du and Fang, 1982)*. *Greger et al., (2005)* potvrdili, že Hg absorbovaná v listech je nejen pevně vázaná, ale zároveň se neuvolňuje do okolního vzduchu. *Rugh et al. (1996)* se domnívají, že rostliny, které nejsou geneticky upravené zřejmě nejsou schopné transformovat iontovou formu Hg na plynou ($Hg^0$).

Tím, že se Hg hromadí v listech a na povrchu listů ve formě suché depozice, tj, prachu, představuje listový opad a podkorunové dešťové srážky dva hlavní vstupy Hg do lesních půd. Samotný opad pak tvoří v lesních půdách cca 52-60 % celkových vstupů Hg (*Bushey et al., 2008)*. Některé druhy dřevin mohou ve vyšší míře ukládat atmosférickou Hg. Jehličnaté stromy mají oproti opadavým stromům větší sklon k hromadění Hg *(Lindberg et al., 1994; Lindberg, 1996; Kolka et al., 1999; Demurs et al., 2007; Witt et al., 2009)*. Jehličí totiž vykazuje větší plochu na jednotku objemu *(St. Louis et al., 2001)* a navíc, jehličí se vyskytuje na stromě i více let, zatímco listnaté stromy každoročně opadávají *Grigal (2003)*. Například *Rasmussen (1995)* zjistil široké rozmezí zvýšených hodnot Hg v jehličí (5-125 $ng.g^{-1}$). Při srovnávání jednotlivých oblastí uvádějí autoři další důležitý faktor, kterým je nadmořská výška. Ve vyšší nadmořské výšce se častěji tvoří oblačnost, a proto lze předpokládat vyšší depozice Hg než v nižších nadmořských výškách (*MACTEC, 2010*). Tento trend nárůstu Hg ve vegetaci se zvyšující se nadmořskou výškou zaznamenali i *Fisher and Wolfe (2012)*.

### 2.10.2. Letokruhy stromů

Stromy rostoucí v mírném pásmu vytváří každým rokem nové letokruhy v souvislosti s růstem sezónního xylému. Šířka každého letokruhu může odrážet růstové podmínky včetně tehdejšího chemického složení (*Watmough, 1999*). Samotný letokruh je vrstva dřeva, která se vytvoří za jeden rok. U našich dřevin jsou letokruhy dobře rozlišitelné, protože se skládají ze dvou rozdílných vrstev - jarního a letního dřeva (*Obr. č. 2*). Jarní dřevo je tvořeno velkými a tenkostěnnými buňkami bohatých na vodu, proto jsou světlé a řídké. Letní dřevo je tvořeno počtem buněk menších, užších, více sploštělých, tlustostěnných, a proto je hustší, tvrdší a tmavší barvy (*Anonymous 3, nedatováno*).

Dřevo je vytvářeno kambiem, druhotným dělivým pletivem, jehož činnost není po celou dobu vegetace stejná. Na jedné straně tohoto pletiva přirůstá dřevo a na druhé přirůstá lýko. Tloušťkový růst stromu, konkrétně smrku, začíná v polovině dubna. V hustě zapojeném porostu se doba prodlužuje na konec dubna. Pozdní (letní) dřevo se začíná tvořit začátkem června a tloušťkový přírůst vrcholí na konci června či začátkem července. Tvorba ročního přírůstku je pak ukončena v srpnu či začátkem září (*Šebík and Polák, 1990*).




**Obr. č. (2)**: Anatomická stavba jehličnatých dřevin s rozlišením jarního a letního dřeva [zdroj dat: Anonymous 3, nedatováno].

Obsahy některých prvků klesají směrem od jádra do běle, jiné rostou směrem k vnější části běle. Bělové dřevo je vnější partie, kde ještě probíhá transport vody a zásobních látek, jedná se tedy o "živé" dřevo. Oproti tomu jádro je vnitřní partií kmene (mezi dření a bělovým dřevem), ve které už neprobíhá transport vody a zásobních látek; v podstatě jde o "mrtvé", vyzrálé dřevo (*Anonymous 3, nedatováno*). U některých prvků je možné pozorovat maxima na hranici jádrového dřeva a běle. Jiné prvky, např. Pb a Cd naopak nevykazují žádné radiální tendence (*Chun and Hui-yi, 1992*). Pro stopové prvky obecně platí, že esenciální prvky jako např. Cu a Zn mají rostoucí tendenci směrem k vnějšímu prstenci letokruhů, zatímco neesenciální prvky např. Cd a Pb nevykazují žádné radiální tendence (*Watmough, 1999*).

*Novák et al. (2010)* uvádějí, že radiální transport (Pb) je orientován na žijící buňky bělového dřeva. Z důvodu fyziologické nestálosti Pb může dojít k jeho pohybu z vnějších letokruhů do vnitřních letokruhů. Strom se tak snaží transportovat Pb do středu kmene, kde se nevyskytují žádné žijící buňky.

Při interpretaci chemických trendů je důležité, zda je měřený prvek přijímán stromem preferenčně, diskriminačně či zda následuje koncentrační spád; zda se prvek pohybuje apoplastem (transportní mezibuněčný prostor) nebo symplastem (transportní vnitrobuněčný prostor). Transport v apoplastu je pasivní (regulovaný velikostí hydraulického toku a iontové substituce a následující gradient koncentračního spádu), nebo přes symplast - transport je aktivní (přes živý obsah buněk, část jde proti koncentračnímu spádu). Vysoké koncentrace P a K nejsou přebytky z procesu formování dřeva ani redukce koncentrací P a K v jádrovém dřevě. V pozdější fázi symplast, který obsahuje P a K vstoupí do nově formované běli. Koncentrace tak mají tendenci klesat od vnitřní běli k vnější (nověji formované) běli (*Kubištová, 2012*). Stejný trend zvyšování koncentrací K ve smrku ztepilém směrem k nejmladším částem dřeva pozorovali i další autoři (např. *Watmough and Hutchinson, 2002; Mihaljevič et al. 2008; Hojdová et al. 2011).*

Pokles P či jeho nízký obsah může být příčinou inhibice růstové reakce na zvýšené koncentrace dusíku v jehličí. Dusík však může stimulovat i růst, vyvolávat zřeďovací efekt s následným nedostatkem dalších prvků (P, K, Mg). Rozdíly v distribuci kovů v letokruzích nejsou ovlivněny jen rozdílem ve struktuře tkání, ale také např. formami kovů a jejich komplexů v míze, kompeticí s ostatními kationty, ale i sezónními variacemi, klimatem či rychlostí růstu studovaných dřevin (*Nabais et al., 1996, 1999*).

Množství základních živin v letokruzích stromů odpovídá obsahu a dostupným formám získaných z výměnného sorpčního komplexu půd (*Meetrs, 2002*). V minulých desetiletích se v souvislosti se spalováním fosilních paliv na území ČR projevila tzv. acidifikace. Silné minerální kyseliny vznikly ve spojení dešťových srážek a průmyslových emisí $SO_2$ a $NO_x$, které unikaly do atmosféry. To přispělo k vyšší rozpustnosti kovů a jejich biodostupnosti *Novák et al., (2010)*. Nízké pH půdy vedlo k následnému uvolnění Ca, Mg, K. Zvýšené obsahy těchto bazických kationtů v letokruzích stromů jsou zřejmě odrazem zvýšených kyselých depozic ze 70. letech 20. století. *Hojdová et al. (2011)* se domnívají, že zvýšený příjem bází (Ca, K, Mg) mohl souviset s vyšší zásobou těchto prvků v půdním roztoku v souvislosti se zvýšenou acidifikací.

## 2.11. Fytoremediace

Je specifickým bioremediačním postupem, kdy se využívají rostliny pro odstranění polutantů. Bioremediace je v porovnání s jinými remediačními technologiemi často levnější a méně riskantní s ohledem na znečistění jiných složek prostředí, neboť se jedná o víceméně přirozené procesy (*Šimek, 2004*). Znečištěné rostliny musí být upraveny vhodným způsobem. Mezi zpracování těchto rostlin se zahrnuje sušení, pálení, zplyňování, pyrolýza, kyselé extrakce. Pracovat s rostlinami je lehčí než složitě čistit půdu (*Mulligan et al., 2001*). Nevýhodou této metody je dlouhý časový rozestup (desítky až stovky let) ve srovnání s jinými metodami. Obecně lze ze znečištěných půd odstranit pouze kovy antropogenního původu, neboť litogenní odstranit nelze. Tato metoda je však omezená do určité hloubky znečištění, tzn. do hlouby kořenů fytoremediačních rostlin.

Pro úspěšnou remediaci je nutná biologická přístupnost kontaminantů z vody a půdy do rostliny, která je dána zejména rozpustností látky, typem půdy a stářím kontaminace. Další výhodou fytoremediace je šetrný přístup k prostředí, neboť metoda se vyhýbá odstranění půdy a použití těžké techniky (*Janský, 2008*).

**1. Fytoextrakce -** vybrané rostliny jsou vysety či vysázeny na kontaminovanou plochu, po akumulaci kontaminantů v rostlině jsou sklizeny a dále zpracovány tepelně, mikrobiálně nebo chemicky. Za hyperakumulátor těžkých kovů je považována např. *Thalspi caerulescens* z rodu hořčic. Pokud se podaří najít takovou rostlinu, která vyhovuje kladeným požadavkům, může být i finančně výhodné získávat akumulované kovy z rostlinného materiálu zpět.

**2. Rhizofiltrace** – využívá k absorpci, koncentraci a precipitaci xenobiotik z proudící, znečištěné vody kořeny živých rostlin. Metoda je vhodná pro odstranění nízkých koncentrací kovů, kdy nelze efektivně využít jinou dekontaminační metodu. Vhodné rostliny pro akumulaci některých těžkých kovů rhizofiltrací jsou např. kukuřice, slunečnice a rýže.

**3. Fytodegradace -** při použití této technologie degradují rostliny a s nimi asociovaná mikroflóra kontaminanty přímo v půdě na netoxické látky. Podmínkou fytodegradace je, aby produktem metabolických aktivit byla látka netoxická nejen pro rostliny, ale i pro ostatní organismy.

**4. Fytovolatizace** – Některé mikroorganismy mohou enzymaticky redukovat rtuťnaté ionty na kovovou rtuť, která se díky svým fyzikálním vlastnostem rozptyluje do okolí ve formě par (*Janský, 2008*). Geneticky upravené rostliny s vpravenými geny bakterií (*merA* a

*merB*) jsou schopné přeměnit nebezpečnou MeHg a iontovou Hg na méně toxickou těkavou $Hg^0$, která je následně uvolněna do vzduchu *(Rugh et al., 1996)* .

Hyperakumulátory a geneticky modifikované rostliny se tak mohou stát „zelenými horníky“ při získání prvků z půd s jejich zvýšenými obsahy. V případě vystavení abiotického stresu jsou rostliny nuceny zvýšit syntézu biologicky aktivních molekul, jako jsou sloučeniny obsahující volné – SH skupiny (glutathion, fytochelatiny, metalothioneinu podobné proteiny). Řada těchto molekul je syntetizována chemickou reakcí, avšak enzymy účastnící se těchto reakcích jsou genově regulovány *(Húska et al., 2009)*.

V rámci laboratorního pokusu byly testovány dvě rýže transgenní s vpraveným genem (*merA)* a negeneticky modifikovanou rýži divokého typu. Kultivačním médiem byl $HgCl_2$. Testy ukázaly, že konvertovaná koncentrace elementární Hg byly vyšší u geneticky modifikované rýže *Oryza sativa (Heaton, 2003)*. Kromě rýže mohou být hodnoceny i topoly kvůli jejich schopnosti sanace Hg. Topoly rychle rostou v různých podmínkách, říčních břehů a záplavovém území. Topoly byly navrženy tak, aby mohly převést MeHg na iontovou Hg (*merB*) a hyperakumulovat Hg. Použití těchto stromů bylo navrženo v roce 2003 v místech Brownfieldů v Danbury, Connecticut (USA), kde byly dříve vyráběny klobouky *(APGEN, 2003)*.

## 2.12. Elektroanalytické metody pro stanovení rtuti

Rtuť (II) tvoří stabilní formy, ve vodě rozpustné, je schopná tvořit i komplexy s halidy. Často je stanovována spektrofotometricky s dithizonem. Organická rtuť ve formě fenylrtuti, ethylrtuti a methylrtuti reaguje také s dithizonem a může být touto technikou stanovena (*Raclavská et al., 2008)*.

Rtuť může být po chemické úpravě vzorků a separaci stanovena technikami:

- atomové absorpční spektrometrie se studenými parami (CV-AAS)
- atomové fluorescenční spektrometrií s generací studených par (CV-AFS)
- atomové emisní spektrometrií s indukčně vázanou plazmou (ICP-AES)
- hmotnostní spektrometrií s indukčně vázanou plazmou (ICP-MS)

K technikám, které umožňují přímou analýzu a nezahrnují předúpravu vzorku jsou:

- neutronová aktivační analýza (NAA)

- atomová absorpční spektrometrie (AAS)

Mezi jednodušší techniky stanovení Hg patří:

- katodická rozpouštěcí voltametrie a anodická rozpouštěcí voltametrie (ASV)
- polarografie
- spektrofluorimetrie

Vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC) je rozšířenou kategorií speciačních analýz Hg. V dnešní době je nejběžnější spojení HPLC-ICP-MS, HPLC-AFS a HPLC-MS *(Ramalhosa, 2001)*.

Hlavní výhodou voltametrické rozpouštěcí analýzy je vysoká citlivost. Při jejím použití dosahují detekční limity při stanovení kovů desetiny ng na kg analyzovaného materiálu. Při stanovení kovů se tedy voltametrie z hlediska citlivosti vyrovná relativně složitým instrumentálním technikám jako je AAS nebo ICP-AES. Protože k velmi dobře stanoveným kovům patří Cd, Pb, Cu, Cr, Zn, As, Hg, Se a další, nalézají voltametrické metody uplatnění při kontrole kvality životního prostředí a slouží hlavně pro stanovení toxických kontaminací přírodních vod, sedimentů, půd a ovzduší *(Kopanica and Šestáková, 1997)*.

Nejrozšířenější technikou pro stanovení Hg je metoda studených par (CV-AAS). Pro pevné vzorky jako sedimenty, půdy a uhlí je nejvíce kritická část kyselého vyluhování, které se používá pro převedení vzorku do roztoku. Tato část je kritická protože se Hg snadno ztrácí těkáním či absorpcí na stěny nádoby a je zvláště citlivá na kontaminaci z činidel, nádob či prostředí laboratoře. Kyselé vyluhování můžeme provést lučavku královskou, směsí $HNO_3$ a $H_2SO_4$ nebo $HNO_3$ a $H_2SO_4$ s $H_2O_2$. Rtuť může být kvantitativně extrahovaná z půdních vzorků také pomocí HCl a $HNO_3$ (*Zelinková, 2007*).

# *3. METODIKA*

## 3.1. Popis lokality

### 3.1.1. Praha

V průběhu zimních a jarních měsíců byly odebrány kóry stromů ve čtyřech zájmových lokalitách (Příloha č. 7): "Břevnovská klášterní zahrada", "Krematorium Motol", "Pod Spalovnou - Vysočany" a "Pražský okruh - Ruzyně". Nadmořská výška se v těchto místech pohybovala v rozmezí 200-350 m. n. m.

První lokalita v Praze, "**Břevnovská klášterní zahrada"** (Příloha č. 8), byla vybrána jako městská referenční oblast. V bezprostřední blízkosti zvolené lokality není znám žádný významný zdroj emisí Hg. V areálu Břevnovské klášterní zahrady se nachází smíšené porosty smrku a buku. Dominantní zástupci smrku jsou ze severní strany chráněny mírným svahem. Severozápadním a západním směrem se, od porostu smrků, nachází silný zápoj porostu buků. Jihozápadní strana je relativně otevřená, vyskytuje se zde ovocný sad s výškou porostu do 6 m. Východní strana areálu je kromě situovaných budov kláštera zcela otevřena větrnému proudění. Za případný nejbližší lokální zdroj Hg může být považován obytný dům nacházející se severně (cca 20 m) od odebraných kórů. Tento obytný dům je v chladných měsících vytápěn palivovým dřevem. Jako lineární zdroj znečištění lze považovat nedalekou (cca 300 m jižně vzdálenou) čtyřproudou komunikaci.

Druhá lokalita, "**Krematorium Motol"** (Příloha č. 9), leží v geomorfologicky heterogenním území. Jedná se o údolí, kde je severní a jižní svah oddělen rušnou čtyřproudou komunikací. Dendrologické vzorky byly odebrány cca 150 m jihozápadním směrem od krematoria. V místě odběru se nachází smíšený les (porosty borovice, buku, dubu, javoru, jedle, jeřábu a smrku) s vysokým množstvím opadanky. Kóry smrku byly odebrané ve svahu na závětrné straně. Krematorium Motol zahájilo provoz r. 1954. Za celou dobu své existence nebylo nainstalováno žádné zařízení na čištění spalin, stejně jako ve zbylých 26 krematoriích na území České republiky. Krematorium Motol bylo od počátku osazeno dvěma kremačními pecemi na plyn. V r. 1995 byly staré kremační pece vyměněny za nové (od firmy TABO-CS), opět plynové, s výrazným omezením vývinu tmavého kouře. Pece údajně vyhovují předpisům na ochranu ovzduší, což je každé tři roky dokládáno měřením emisí.

Třetí odběrná lokalita má název **"Pod Spalovnou - Vysočany"** (Příloha č. 10). Kóry stromů byly odebrány v zahrádkářské osadě vzdálené cca 450 m severovýchodním směrem od bývalé spalovny na Vysočanech. Spalovna byla uvedena do provozu roku 1935 a ve své době

patřila k nejmodernějším v Evropě. Provoz spalovny byl ukončen roku 1997. V roce 2003 byla provedena její demolice (*Anonymous 4, 2008*).

Čtvrtý odběr dendrologických vzorků byl proveden v lokalitě **"Pražský okruh - Ruzyně"** (Příloha č. 11). Tato lokalita byla navržena pro vyhodnocení vlivu automobilové a letecké dopravy (tj. spalováním fosilních paliv - benzínu a nafty), jejíž intenzita zaznamenala v posledním desetiletí znatelný nárůst. V blízkosti hlavního uzlu pražského okruhu a v okolí Letiště Václava Havla nebyl dostatečný počet smrků vhodného stáří. Jednalo se tak o solitérní smrky. Odběr kórů v této lokalitě byl proto náhodný. Vzdálenosti mezi trojicí zkoumaných smrků činila až 800 m.

Jihovýchodně (cca 1 300 m) v blízkosti "Pražského okruhu - Ruzyně" se v předchozích letech vyskytovala výtopna v ulici Vlastina, která mohla významnou měrou přispět k zvýšeným hodnotám Hg. Do provozu byla uvedena r. 1971, kdy byly provozovány dva olejové kotle, následně v r. 1994 přibyl další olejový kotel. Každý z kotlů měl výkon 6,7 MW. Kotle byly provozovány bez možnosti čištění spalin. Provoz této výtopny plnil nové emisní limity, které vstoupily v platnost r. 1997. Roku 2002 byl provoz výtopny ukončen.

### 3.1.2. Šumava - Modrava

Letokruhy smrku byly odebrány v příhraničním pohoří České republiky, konkrétně na Šumavě u obce Modravy. Tato pátá lokalita **"Šumava - Modrava"** leží v relativně neznečištěné jihozápadní části NP Šumava, s nadmořskou výškou cca 1 200 m. V těchto místech se nenachází a v minulých desetiletích nenacházel významný zdroj znečištění. Od 50. let minulého století se zde začala budovat železná opona (nepropustná hranice mezi východním a západním blokem v době studené války). V jejím důsledku byla většina vesnic v hraničním pásmu vysídlena. Národní park a chráněná krajinná oblast Šumava spolu s přilehlým Bavorským lesem tvoří největší lesní komplex ve střední Evropě, kde celková rozloha lesní krajiny činní téměř 1 000 km$^2$ *(Lichtenecker and Engleder, 2008)*.

V rámci odběru kórů byli vybráni tři dominantní zástupci smrku ztepilého. V zájmové lokalitě (cca 1 km východně od vrcholu Studené hory) byla zaznamenána přítomnost kůrovce nebo-li lýkožrouta smrkového (*Ips typographus*) ve velmi vysokém množství. Z tohoto důvodu činila vzdálenost odběru mezi dvojicí stromů "A, B" a zbylým stromem "C" cca 1 300 m. Stromy "A a B" se nacházely na návětrné straně (vzdálené od sebe cca 3-7 m), strom "C" se pak nacházel severním směrem na závětrné straně kopce.

## 3.2. Odběr vzorků

Dřevní kóry byly odebrány v roce 2013 (leden - červenec) na čtyř vybraných lokalitách Prahy a referenční vzorky byly odebrány na Šumavě (Příloha č. 6). Na každé lokalitě byli vždy vytipování alespoň 3 dominantní zástupci smrku ztepilého (*Picea abies* L.). Pro odběr dendrologických vzorků byl použit ruční Preslerův nebozez, Haglöf (Švédsko), o vnitřním průměru 5 mm. Dřevní jádra byla odebrána ve výšce hrudníku (cca 1,5 m). Z každého stromu byly odebrány čtyři kóry, a to ze tří světových stran (severní, východní a dva duplicitní vzorky z jihozápadní strany). Jihozápadní směr byl vybrán záměrně z toho důvodu, že se jedná o převládající větry během roku (*Vlasák, 2008*), a proto byly na této návětrné straně předpokládány nejvyšší koncentrace Hg v porovnání s jinými světovými stranami. Duplicitní vzorky z návětrné strany byly odebrány vertikálně blízko sebe pro porovnání množství Hg s obsahem živin (P, C, N). Mezi jednotlivými odběry byl vzorkovač očištěn a vymyt ethylacetátem. Jednotlivé vzorky byly následně uloženy v plastikových koktejlových slámkách a uloženy v chladícím boxu do dalšího zpracování.

## 3.3. Příprava vzorků

Pro snazší počítání letokruhů byla jádra smrku podélně seříznuta skalpelem (omytým ethyl-acetátem) a nařezána na pětileté segmenty, které pak byly vysušeny v lyofilizátoru po dobu 24 hodin. Po sušení následovala homogenizace jednotlivých jader pomocí elektrického mlýnku na kávu (MKM 6003, Bosch).

## 3.4. Chemické analýzy

Veškeré analýzy byly provedeny v laboratořích na Ústavu životního prostředí, Přírodovědecké fakulty UK v Praze.

### 3.4.1. Stanovení rtuti

Celkové množství Hg bylo stanoveno na analyzátoru AMA-254 (Altec, Česká republika). Jedná se o jednoúčelový atomový absorpční spektrometr, který analyzuje rtuť v pevných i kapalných vzorcích bez potřeby předchozí úpravy vzorku (rozkladu, separace). Spektrometr využívá principu generování par kovové rtuti tepelným rozkladem vzorku ve spalovací trubici s následným zachycením a zakoncentrováním na zlatém amalgamátoru,

opětovným tepelným vypuzením a detekcí. Tímto je dosaženo vysoké citlivosti bez závislosti na matrici. Nosným plynem je kyslík. Analytické podmínky při stanovení byly následující: 30 s sušení, 150 s rozklad a 45 s načítání dat. Při měření pevných vzorků byla stanovena navážka okolo 10 mg (min-max: 6,5-55 mg). Měření proběhlo ve dvou až třech opakováních (pokud zbyl materiál) pro každý vzorek a průměrná směrodatná odchylka (RSD) pro všechny vzorky se pohybovala kolem 9,2 % (maximální až 59 %). Pro kontrolu kvality byly použity interní referenční standardy - čajové listí: $Hg_{meas}$ = 0,021 ± 0,0021 $mg.kg^{-1}$ (n=9); měkkýš: $Hg_{meas}$ = 0,2070 ± 0,0047 $mg.kg^{-1}$ (n=4).

### 3.4.2. Stanovení fosforu

Celkové množství fosforu bylo měřeno na spektrofotometru (Genesys 10S UV-VIS – Thermo scientific). Metoda principiálně vychází z metody autorů *Kopáček and Hejzlar (1993)*. Předtím byly vysušené vzorky homogenizovány a zmineralizovány kyselinou dusičnou a zředěnou kyselinou chloristou. Konkrétně odebraný alikvotní podíl zmineralizovaného dřeva a zředěné $HClO_4$ činil 7:10. Mineralizací a hydrolýzou se všechny formy fosforu převedly na rozpuštěné orghofosforečnany. Orthofosforečnany tvoří v kyselém prostředí s molybdenanem amonným a vinanem antimonylo-draselný komplex stechiometrického složení $PSb_2Mo_{10}O_{40}$. Ten je redukován kyselinou askorbovou za vzniku fosfoantimolybdenanové modři. Intenzita modrého zbarvení se měřila s 5 cm průtočnou kyvetou při vlnové délce 889 nm. Pro ověření kvality měření byly použity standardní referenční materiály (STD HBU, $P_{cert}$ = 1 550 $mg.kg^{-1}$, $P_{meas}$ = 1536 ± 52 (n=4) ; IPE 97,5/2 - sample 2, $P_{cert}$ = 4 000 $mg.kg^{-1}$, $P_{meas}$ = 4 159 ± 34 (n=2).

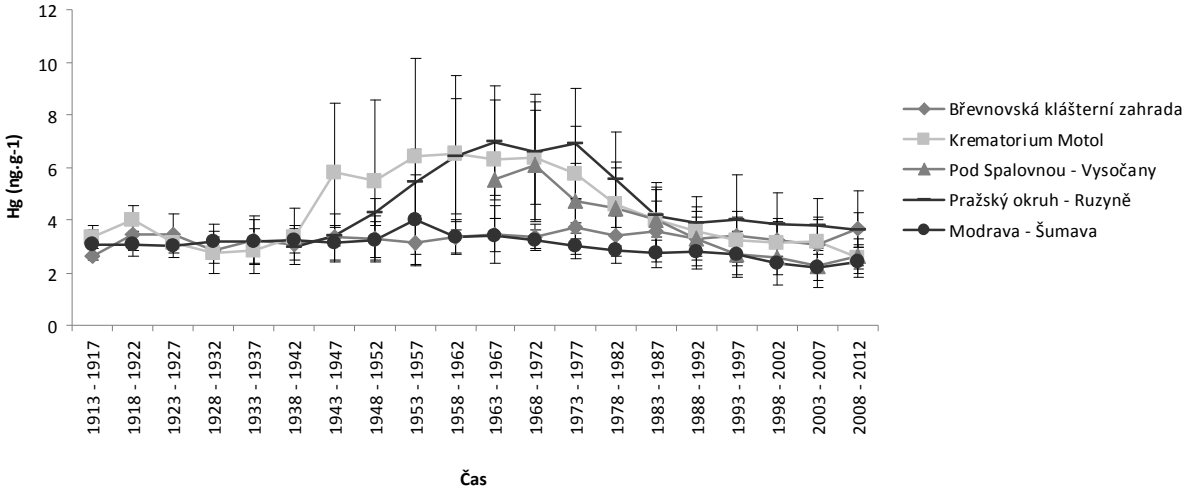
### 3.4.3. Stanovení dusíku a uhlíku

Celkový dusík a uhlík byl změřen na elementárním analyzátoru EA 1108, který je určen pro determinaci celkového uhlíku, dusíku, síry a kyslíku. Metoda je založena na kompletní a okamžité oxidaci vzorku zážehovým spalováním, které přemění všechny organické a anorganické látky ve spaliny. Výsledné spaliny procházejí přes redukční pec a jsou vtaženy do chromatografické kolony nosným plynem (heliem), kde jsou separovány a následně detekovány tepelnou vodivostí reaktoru, který dává výstupní signál.

# 4. VÝSLEDKY

## 4.1. Obsahy rtuti v letokruzích stromů

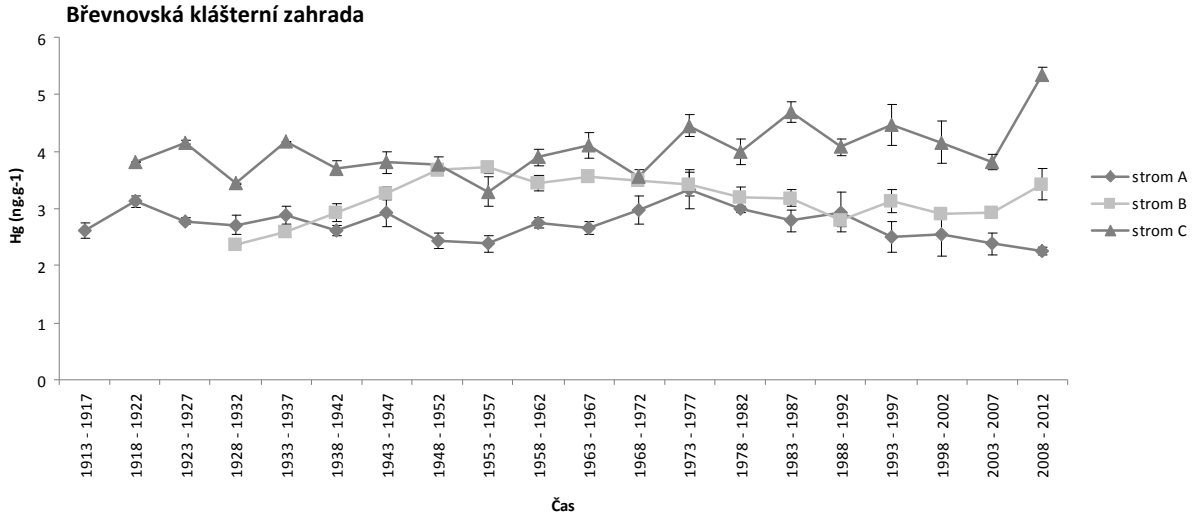
Průměrné obsahy Hg v letokruzích stromů ze všech pěti lokalit (Břevnovská klášterní zahrada, Krematorium Motol, Pod Spalovnou – Vysočany, Pražský okruh – Ruzyně, Šumava – Modrava) jsou souhrnně zobrazeny na Obr. č. (2). V rámci všech pěti zkoumaných lokalit se hodnoty Hg pohybovaly v rozmezí od 1,1 $ng.g^{-1}$ (v lokalitě "Pod Spalovnou - Vysočany") do 14,2 $ng.g^{-1}$ (v lokalitě "Krematorium Motol"). Nejnižší a nejvyšší hodnoty Hg v letokruzích smrků, v rámci všech sledovaných míst, byly zjištěny na území Prahy. Minimální hodnoty Hg byly naměřeny v letech 2003-2007, naopak maximální hodnoty Hg byly naměřeny v letech 1953-1957. Dvě pražské lokality (Krematorium Motol a Pražský okruh - Ruzyně) vykazovaly nárůst Hg již od konce 2. světové války. Hodnoty Hg v těchto dvou lokalitách se ustálily v období 50. - 70. let 20. století, kdy dosáhly nejvyšších hodnot. Od konce 70. let je možné pozorovat mírný pokles Hg v letokruzích smrků.




**Obr. č. (2):** Průměrné množství Hg (± směrodatná odchylka) v pěti zájmových lokalitách. Břevnovská klášterní zahrada a Modrava - Šumava byly považovány za relativně neznečištěné, tj. referenční lokality.

### 4.1.1. Lokalita: Břevnovská klášterní zahrada

Koncentrace Hg byly v této lokalitě mírně kolísavé, přesto relativně stabilní Obr. č. (3). Hodnoty Hg se pohybovaly od 1,4 do 6,4 ng.g$^{-1}$ s průměrnou hodnotou 3,3 ng.g$^{-1}$ (n=158). Minimální hodnota Hg (1,4 ± 0,32 ng.g$^{-1}$) byla zjištěna z let 1953-1957. Maximální naměřená hodnota Hg (6,4 ± 0,02 ng.g$^{-1}$) pak odpovídala rokům 2008-2012.




**Obr. č. (3):** Průměrné množství Hg v letokruzích stromů (A, B, C) v lokalitě Břevnovská klášterní zahrada

**Stromy "A, B, C"**

Hodnoty Hg stromu "A" se pohybovaly v rozmezí 1,4-4,3 ng.g$^{-1}$. Ze všech tří zkoumaných stromů vykazoval strom "A" nejnižší hodnoty Hg (1,4 ± 0,32 ng.g$^{-1}$). Tato minimální hodnota byla zjištěna na jihozápadní straně odpovídající r. 1953-1957. Strom "A" měl zároveň nejnižší průměrné hodnoty Hg (2,7 ng.g$^{-1}$), Obr. č. (3). Při podrobnějším zkoumání je vidět, že strom "A" měl mezi jednotlivými světovými stranami poměrně značné výkyvy Hg (Příloha č. 12). Od r. 1913 do r. 1967 byly pozorovány na severní straně stromu "A" vyšší hodnoty Hg a v r. 1988-1992 byl zaznamenán značný pokles (2,4 ng.g$^{-1}$). V tomto roce zároveň narůstaly hodnoty Hg na jihozápadní straně stromu "A" k svému historickému maximu (4,2 ng.g$^{-1}$).

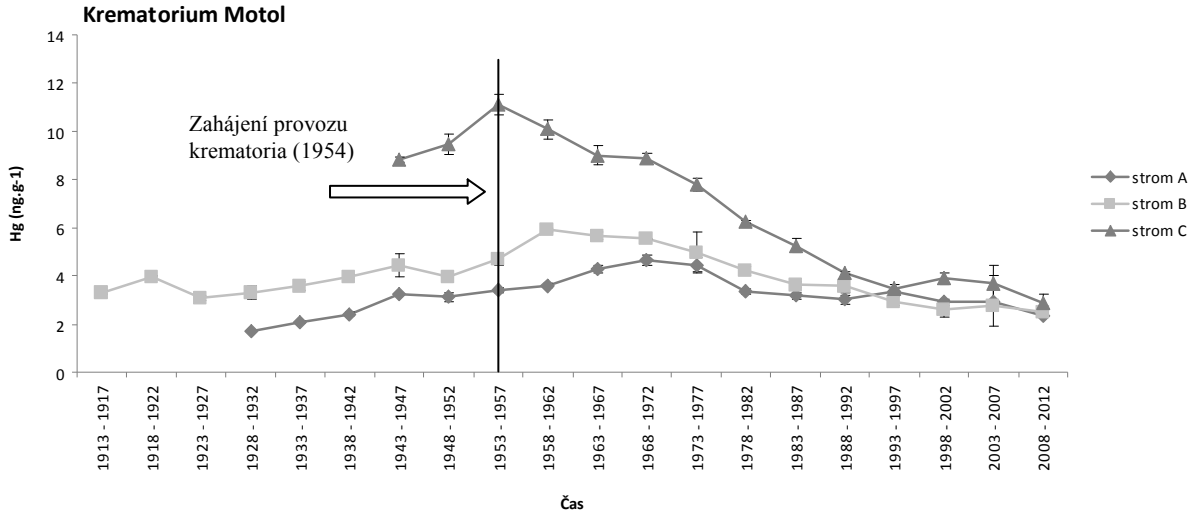
Strom "B" měl velmi stabilní hodnoty Hg bez větších výkyvů (v průměru 3,2 ng.g$^{-1}$). Minimální a maximální hodnoty Hg se u stromu "B" pohybovaly v rozmezí 2,4-4,4 ng.g$^{-1}$. Jednotlivé světové strany stromu "B" vzájemně opisují hodnoty Hg, zároveň nedochází ke vzniku výrazných píků (Příloha č. 12). Jihozápadní strana stromu "B" však vykazuje

od r. 1943 do r. 1972 vyšší hodnoty Hg v porovnání se severní a východní stranou. Od r. 1968 do r. 2012 nejsou mezi světovými stranami stromu "B" větší výkyvy v množství Hg.

Strom "C" v porovnání s předchozími stromy vykazoval vyšší hodnoty Hg v rozmezí 2,4-6,4 ng.g$^{-1}$. Průměrná hodnota Hg stromu činila 4 ng.g$^{-1}$. Při porovnání světových stran stromu "C" je vidět (Příloha č. 12), že jihozápadní strana vykazovala od r. 1923-1992 vyšší hodnoty Hg v porovnání se severní a východní stranou. Od r. 1993 do r. 2012 byly zjištěny vyšší hodnoty Hg stromu "C" na východní straně, které vzrostly z 3,5 na 6,4 ng.g$^{-1}$.

### 4.1.2. Lokalita: Krematorium Motol

V této lokalitě byly zjištěny nejvyšší koncentrace Hg ze všech pěti zkoumaných lokalit. Poblíž krematoria byly odebrány kóry ze tří stromů (A, B, C). Hodnoty Hg se pohybovaly od 1,7 do 14,2 ng.g$^{-1}$ s průměrným obsahem Hg 4,6 ng.g$^{-1}$ (n=143). Maximální množství Hg (14,2 ± 1,2 ng.g$^{-1}$) bylo zjištěno v letech 1953-1957, naopak minimální množství Hg (1,7 ± 0,06 ng.g$^{-1}$) pochází z let 1928-1932.




**Obr. č. (4):** Průměrné množství Hg v letokruzích stromů (A, B, C) z lokality Krematorium Motol

**Stromy "A, B, C"**

Strom "A" vykazuje nejnižší průměrné koncentrace Hg (3,3 ng.g$^{-1}$) ze tří zkoumaných stromů. Východní strana stromu "A" věkově zasahuje až do r. 1928, kdy byly naměřeny nejnižší hodnoty Hg (1,7 ng.g$^{-1}$) v tomto stromě (Příloha č. 14). Od této doby lze pozorovat neustálý nárůst Hg u stromu "A" až do r. 1972, kdy byly zjištěny nejvyšší hodnoty Hg

(5,1 ng.g$^{-1}$) v tomto stromě. Po r. 1972 lze pozorovat u stromu "A" neustálý pokles Hg až do r. 2012. U jednotlivých světových stran stromu "A" byl zjištěn podobný trend, s výjimkou severní strany, u které došlo v r. 1988 k výraznému odchýlení od východní a jihozápadní strany a vytvořily se dva ostré píky. V r. 1993-1997 hodnoty Hg na severní straně stromu "A" vzrostly z původních 3,2 ng.g$^{-1}$ na 5,0 ng.g$^{-1}$. V následující pětileté etapě pokračoval pokles Hg. V letech r. 2003-2007 byl zaznamenán opět nárůst Hg u stromu "A" na 4,2 ng.g$^{-1}$. Hodnoty Hg v posledním pětiletém segmentu stromu "A" r. 2008-2012 poklesly na úroveň 2,5 ng.g$^{-1}$, což je obdobná hodnota jako na východní straně.

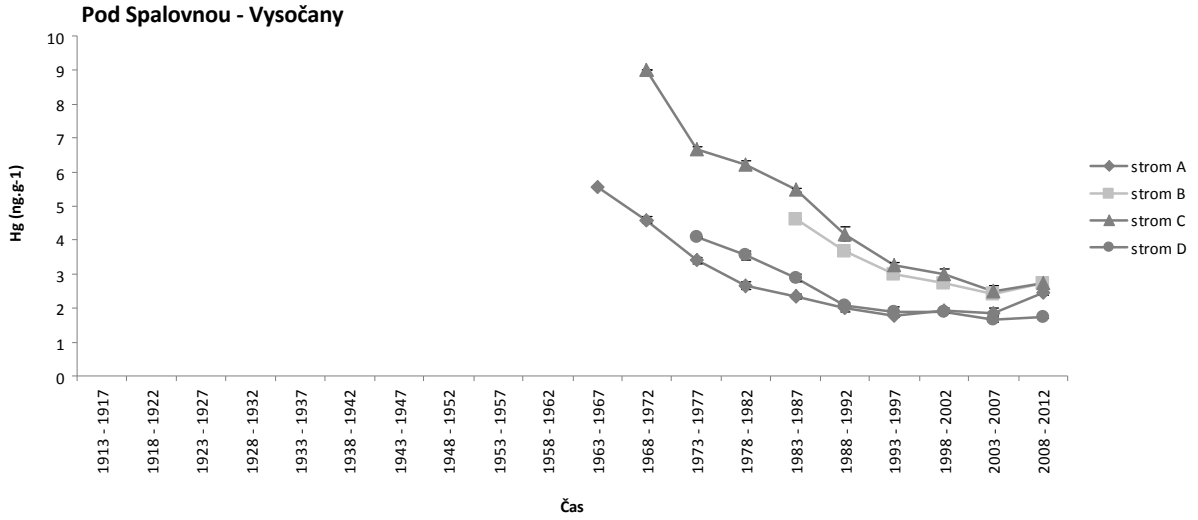
Strom "B" je věkově nejstarší, obsahuje tak hodnoty Hg za posledních 100 let. Průměrná hodnota Hg v celém stromu "B" byla 4,0 ng.g$^{-1}$. Jednotlivé světové strany byly oproti stromům "A" a "C" kolísavé. Po 2. sv. válce byl zaznamenán nárůst obsahu Hg u stromu "B". Tento trend narůstal až do r. 1968-1972, kdy byl zjištěn u tohoto stromu nejvyšší pík (7,1 ng.g$^{-1}$). Nízké stabilní hodnoty u stromu "B" byly zjištěny až v posledních patnácti letech.

U stromu "C" byly zjištěny vůbec nejvyšší hodnoty Hg (14,2 ± 1,2 ng.g$^{-1}$) v rámci všech zkoumaných lokalit. Tato maximální hodnota byla zjištěna na severní straně a časově odpovídala r. 1953-1957. V tomto stromě byla zároveň nejvyšší průměrná koncentrace Hg (6,5 ng.g$^{-1}$) ze tří zkoumaných stromů v lokalitě Krematorium Motol, což je patrné z Obr. č. (4). Oproti tomu nejnižší zjištěná koncentrace Hg u stromu C byly zjištěna v posledních letech r. 2008-2012 na východní straně. Obecně lze říci, že na severní straně převažují vyšší hodnoty Hg oproti východní a jihozápadní straně (Příloha č. 14). Nicméně hodnoty Hg z jednotlivých světových stran se příliš od sebe neliší a vykazují podobné trendy, jak v nárůstu tak poklesu Hg. Od r. 1958 lze u všech tří světových stran stromu "C" pozorovat neustálý pokles Hg až do r. 1992 (4,2 ng.g$^{-1}$). Od r. 1993 je u stromu "C" viditelný mírný nárůst Hg až do r. 2002 (4,6 ng.g$^{-1}$). V dalších letech hodnoty Hg opět klesají na minimum.

### 4.1.3. Lokalita: Pod Spalovnou - Vysočany

V této lokalitě můžeme pozorovat neustálý trend poklesu Hg u všech čtyř zkoumaných smrků (Obr. č. 5) až k r. 2003-2007, kdy byl zaznamenán mírný nárůst Hg. Stromy jsou v této lokalitě věkově nejmladší, v rámci všech pěti zkoumaných lokalit. Odebraná jádra ze smrků zahrnují poměrně krátký čas (30-50 let). Jejich časové rozpětí tak neodráží celou historii provozu bývalé spalovny. Obsahy Hg se v lokalitě "Pod Spalovnou - Vysočany" pohybovaly v rozmezí od 1,1 do 9,0 ng.g$^{-1}$ s průměrným množstvím Hg 3,1 ng.g$^{-1}$ (n=91). Maximální

množství Hg (9,0 ± 0,5 ng.g$^{-1}$) bylo zjištěno v letech 1968-1972. Oproti tomu minimální množství Hg (1,1 ± 0,08 ng.g$^{-1}$) bylo zjištěno v letech 2003-2007.




**Obr. č. (5):** Průměrné množství Hg v letokruzích stromů (A, B, C, D) z lokality Pod Spalovnou - Vysočany

**Stromy "A, B, C, D"**

Ze stromu "A" byly získány nejstarší pětileté segmenty letokruhů v rámci celé zájmové lokality Pod Spalovnou - Vysočany, k dispozici jsou data až od roku 1963. Průměrné množství Hg v celém stromě je 2,7 ng.g$^{-1}$. Nejvyšší množství Hg ze severní strany bylo naměřeno z období r. 1963-1967 (6,2 ng.g$^{-1}$), Příloha č. (15). Od této doby lze pozorovat u stromu "A" neustálý pokles Hg až do r. 1997 (1,8 ng.g$^{-1}$). Od r. 1998 do r. 2012 došlo na severní straně stromu "A" k nárůstu koncentrací Hg (3,1 ng.g$^{-1}$).

Strom "B" je věkově nejmladší, časově zasahuje do r. 1983-1987. Hodnota Hg z této doby dosáhla 4,6 ng.g$^{-1}$. Přičemž průměrná hodnota Hg v celém stromě "B" byla 3,0 ng.g$^{-1}$. U stromu "B" byl zjištěn velmi podobný trend v množství Hg jako u sousedního stromu "C". Ačkoliv nejstarší získaný letokruh z východní strany stromu "B" dosáhl nejvyšších hodnot (4,6 ng.g$^{-1}$), v následujících letech obsahovaly mladší věkové segmenty vyšší koncentrace Hg na severní straně stromu (Příloha č. 15). Nicméně v posledních deseti letech byl zaznamenán nárůst koncentrací Hg na jihozápadní straně (2,7 ng.g$^{-1}$).

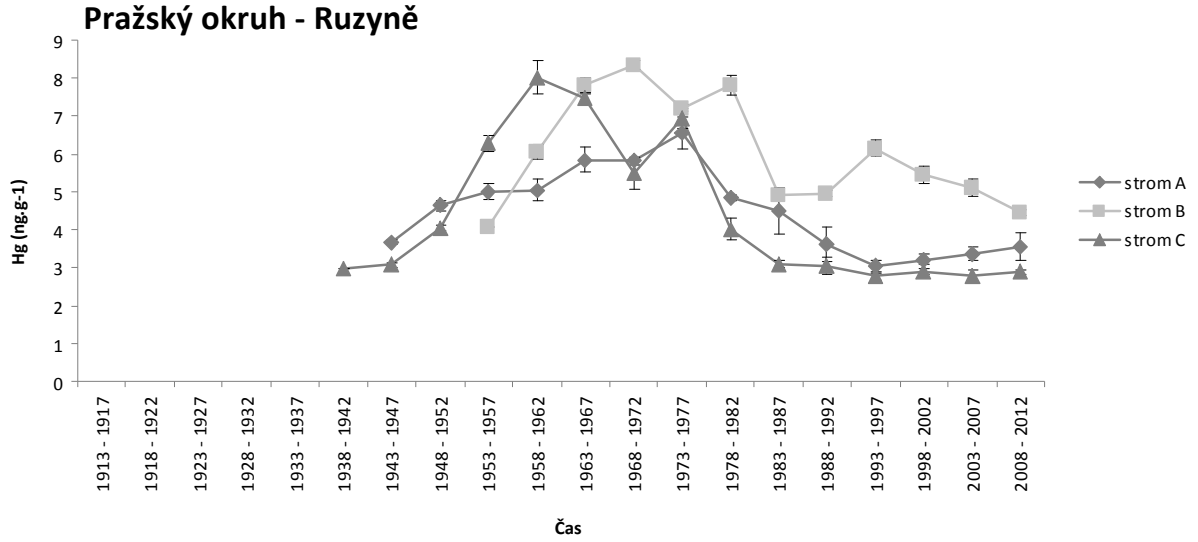
U stromu "C" byly zjištěny nejvyšší koncentrace Hg (9,0 ± 0,5 ng.g$^{-1}$) z celé lokality. Tato maximální hodnota byla zjištěna v pětiletém segmentu na východní straně a časově odpovídala r. 1968-1972. Tento strom zároveň vykazoval nejvyšší průměrnou

koncentraci Hg (4,3 $ng.g^{-1}$) v porovnání se zbylými třemi stromy v lokalitě Pod Spalovnou - Vysočany.

U stromu "D" byly naměřeny nejnižší průměrné koncentrace Hg (2,4 $ng.g^{-1}$) v rámci čtyř stromů. Strom časově zasahuje do r. 1973-1967. Nejvyšší hodnota (4,6 $ng.g^{-1}$) pochází ze severní strany (Příloha č. 15). Všechny světové strany u zkoumaného stromu "D" vykazují (od r. 1973 až po r. 1992) pokles Hg k hodnotě 2,1 $ng.g^{-1}$. Od r. 1993-1997 byl zaznamenán mírný nárůst Hg (2,3 $ng.g^{-1}$) na východní straně a poté následoval opět pokles Hg až na hodnotu 1,1 ± 0,08 $ng.g^{-1}$, která byla nejnižší změřenou hodnotou Hg v rámci všech pěti lokalit.

### 4.1.4. Lokalita: Pražský okruh - Ruzyně

Obsahy Hg ze čtvrté lokality jsou uvedeny na Obr. č. (6). U všech tří stromů lze pozorovat nárůst množství Hg v kórech stromů od nejstarších segmentů k 60. - 70. létům 20. století, poté následoval pokles množství Hg v letokruzích stromů. Hodnoty Hg v lokalitě Pražský okruh - Ruzyně se pohybovaly v rozmezí od 2,3 do 11,7 $ng.g^{-1}$, s průměrnou hodnotou 4,9 $ng.g^{-1}$ (n=114). Maximální hodnota (11,7 ± 0,8 $ng.g^{-1}$) byla zjištěna v letech 1958-1962. Oproti tomu minimální množství Hg (2,3 $ng.g^{-1}$) bylo zjištěno v letech 1988-1992.




**Obr. č. (6):** Průměrné obsahy Hg v letokruzích stromů (A, B, C) z lokality Pražský okruh - Ruzyně.

**Stromy "A, B, C"**

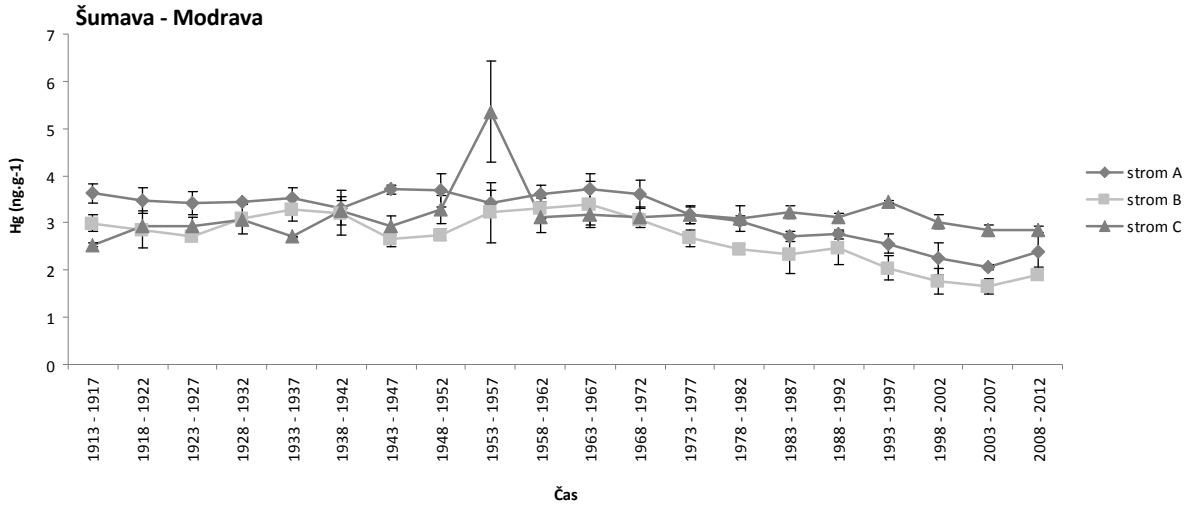
Průměrná hodnota stromu "A" byla 4,5 ng.g$^{-1}$. Strom "A" časově zasahuje do r. 1943, kde byly zjištěny hodnoty Hg 3,8 ng.g$^{-1}$. Od roku 1943 množství Hg v letokruzích stromu "A" narůstalo až k maximálnímu množství 7,5 ng.g$^{-1}$ z let 1973-1977. Jednotlivé strany stromu "A" opět kopírují stejný trend nárůstu Hg. Po r. 1977 dochází k prudkému poklesu Hg u stromu "A" až k hodnotě 2,6 ng.g$^{-1}$ z let 1988-1992. Po tomto roce u stromu "A" opět dochází k mírnému nárůstu Hg k hodnotě 3,6 ng.g$^{-1}$.

Strom "B" vykazoval nejvyšší průměrnou hodnotu Hg (6,1 ng.g$^{-1}$) ze zkoumané trojice stromů. Zároveň se jednalo o věkově nejmladší strom ze zkoumané trojice. Strom "B" věkově zasahoval do r. 1953-1957. V letech 1968-1972 byly u stromu "B" zjištěny druhé nejvyšší hodnoty Hg (11,4 ng.g$^{-1}$) v rámci jedné lokality jako strom "C". Nejvyšší hodnoty Hg u stromu "B" byly zjištěny na severní straně v letech 1968-1972.

Strom "C" byl věkově nejstarší ze všech tří stromů, časově zasahoval do r. 1938. Průměrná hodnota stromu "C" činila 4,5 ng.g$^{-1}$. Množství Hg v nejstarších segmentech tohoto stromu "C" dosáhlo 3 ng.g$^{-1}$. V pozdějších letech došlo na severní straně stromu "C" k prudkému nárůstu Hg až k maximální hodnotě 11,7 ng.g$^{-1}$ (Přílohy č. 16). V dalších pěti letech se hodnoty stromu "C" držely na obdobné úrovni (11,5 ng.g$^{-1}$). Od r. 1968-1992 následoval u stromu "C" prudký pokles Hg až k hodnotě 2,8 ng.g$^{-1}$ a od r. 1993-2012 došlo k drobnému nárůstu Hg k hodnotě 3,0 ng.g$^{-1}$. Výrazný pík (11,6 ng.g$^{-1}$) byl zaznamenán i na severní straně stromu "C" v letech 1973-1977. Ten však neměl dlouhé trvání a v následujících pěti letech se prudce propadl na hodnotu Hg 4,5 ng.g$^{-1}$. Od r. 1978-2012 se množství Hg ze všech tří stromů drží na nízké a stabilní úrovni 3 ng.g$^{-1}$.

### 4.1.5. Lokalita: Šumava - Modrava

Byla poslední pátou lokalitou. V rámci všech zkoumaných lokalit měla nejstabilnější hodnoty Hg (Obr. č. 7). Na Modravě se hodnoty Hg pohybovaly od 1,2 do 8,1 ng.g$^{-1}$, s průměrem 3,0 ng.g$^{-1}$ (n=180). Maximální hodnota Hg (8,1 ± 0,3 ng.g$^{-1}$) byla zjištěna v letech 1953-1957, naopak minimální hodnota Hg (1,2 ± 0,6 ng.g$^{-1}$) pocházela z let 2003-2007. V této referenční lokalitě letokruhy stromů (A a B) nevykazují za posledních 100 let výrazné výkyvy Hg s výjimkou stromu "C" z let 1953-1957.




**Obr. č. (7):** Průměrné množství Hg v letokruzích stromů (A, B, C) v lokalitě Šumava - Modrava.

**Stromy "A, B, C"**

Ve stromě "A" se Hg pohybovala v rozmezí 1,8-4,6 ng.g$^{-1}$ s průměrnou koncentrací 3,2 ng.g$^{-1}$. Nejvyšší hodnoty Hg u stromu "A" byly naměřeny v r. 1943-1947 na východní straně. Naopak nejnižší hodnoty Hg u stromu "A" byly zjištěny na východní straně v letech 2003-2007. Z Přílohy č. (17) vyplývá, že hodnoty Hg u stromu "A" byly v minulých letech velice stabilní. Od r. 1913 u stromu "A" nebyl zaznamenán výrazný nárůst Hg, naopak po r. 1947 došlo k poklesu Hg. Do r. 1977 se hodnoty Hg u stromu "A" držely na stabilní úrovni. Od r. 1988 do r. 2007 došlo u stromu "A" k poklesu Hg na úroveň 2 ng.g$^{-1}$ a v následujícím roce došlo na severní straně k nárůstu Hg až k hodnotě 2,9 ng.g$^{-1}$.

Hodnota Hg ve stromě "B" byla kolísavá, pohybovala se v rozmezí 1,2-4,5 ng.g$^{-1}$. Průměrná koncentrace po tento strom činila 2,7 ng.g$^{-1}$. Nejvyšší hodnoty Hg byly zjištěny na jihozápadní straně stromu "B" v letech 1933-1937 (Příloha č. 17), naopak nejnižší hodnoty byly zjištěny na východní straně v letech 2003-2007. Celkově strom "B" nevykazuje výrazný nárůst či pokles Hg.

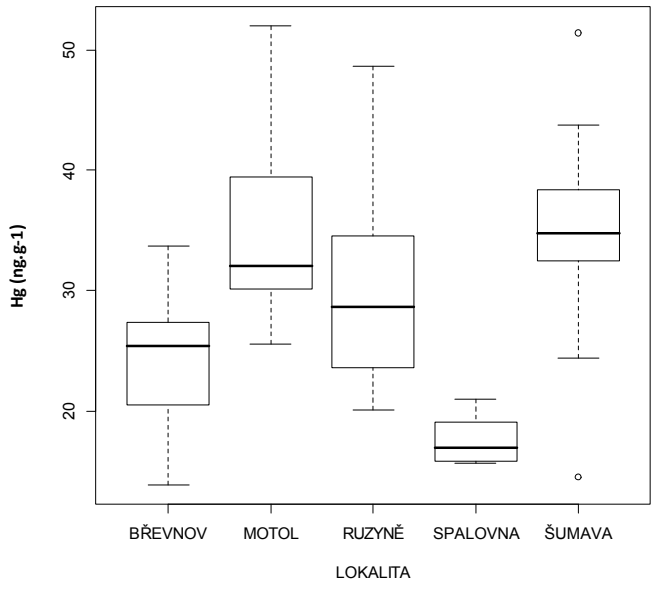
Ve stromě "C" se Hg pohybovala v rozmezí 2-8,1 ng.g$^{-1}$ s průměrnou hodnotou 3,2 ng.g$^{-1}$. Množství Hg v tomto stromě je poměrně stabilní s vyjímkou let 1953-1957, kdy došlo k prudkému nárůstu Hg (8,1 ± 0,3 ng.g$^{-1}$) na jihozápadní straně (Přílohy č. 17). V dalších letech došlo k prudkému poklesu Hg (4,4 ng.g$^{-1}$) a tento snižující se trend dále pokračoval až do let 2003-2007. V těchto letech byla zjištěna nejnižší hodnota Hg (2 ng.g$^{-1}$) ve stromě "C".

## 4.2. Obsah rtuti v kůře stromů

Množství celkové Hg v kůře stromů, ze všech pěti zkoumaných lokalit, je uvedeno v tabulce - Příloha č. (19). Celkové množství Hg v kůře stromů se v rámci všech lokalit pohybovalo v rozmezí 13,8-52 $ng.g^{-1}$, což jsou hodnoty Hg v porovnání se dřevem vyšší i o více než jeden řád.

Maximální množství Hg v kůře stromů, 52 ± 2,73 $ng.g^{-1}$ (n=3), bylo zjištěno v lokalitě "Krematorium Motol" na jihozápadní straně stromu "C". Naopak nejnižší obsahy Hg v kůře stromů byly zjištěny v lokalitě "Břevnovská klášterní zahrada" s hodnotou 13,8 ± 1 $ng.g^{-1}$ (n=3) na východní straně stromu "A".

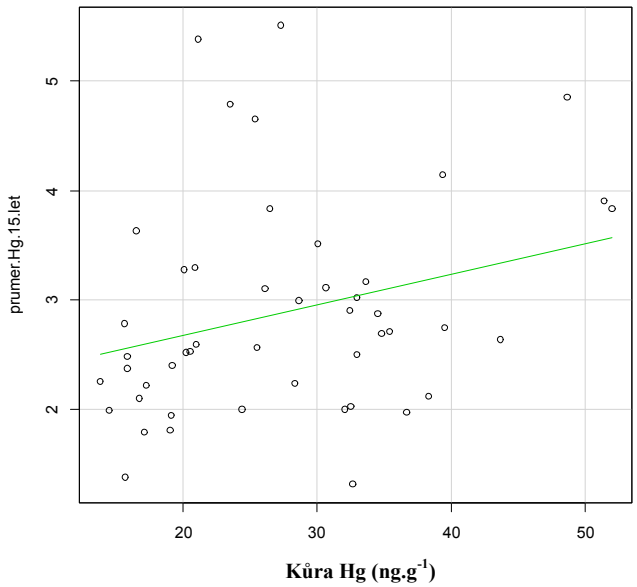
Nicméně, co se týče průměrných hodnot Hg v kůře stromů z jednotlivých lokalit, tak nejnižší průměrné množství Hg vykazují lokality v následujícím pořadí: Pod Spalovnou - Vysočany (17,5 $ng.g^{-1}$) < Břevnovská klášterní zahrada (24,4 $ng.g^{-1}$) < Pražský okruh - Ruzyně (30,2 $ng.g^{-1}$) < Šumava - Modrava (34,3 $ng.g^{-1}$) < Krematorium Motol (34,5 $ng.g^{-1}$). Průměrné množství Hg v kůře stromů z jednotlivých lokalit vystihuje Obr. č. (8).




**Obr. č. (8):** Průměrné množství Hg (± směrodatná odchylka) v kůře stromů z jednotlivých lokalit. Břevnov (Břevnovská klášterní zahrada), Motol (Krematorium Motol), Ruzyně (Pražský okruh - Ruzyně), Spalovna (Pod Spalovnou - Vysočany), Šumava (Šumava - Modrava).

## 4.3. Vztah mezi koncentracemi rtuti v kůře a dřevu

Průměrné hodnoty posledních tří pětiletých segmentů letokruhů (posledních 15 let) byly porovnány s koncentrací Hg v kůře z těchto vybraných stromů. Z průměrných hodnot Hg v letokruzích a kůry byla zjištěna pozitivní korelace (r = 0,34; p = 0,02), Obr. č. (9). Ze všech pěti zkoumaných lokalit se zjistilo, že množství Hg v kůře stromů a v letokruzích spolu souvisí.




**Obr. č. (9):** Průměrné koncentrace Hg v letokruzích stromů (ze segmentů posledních 15 let) a průměrné koncentrace Hg v kůře z odebraných kórů smrku ztepilého ze všech pěti zkoumaných lokalit.

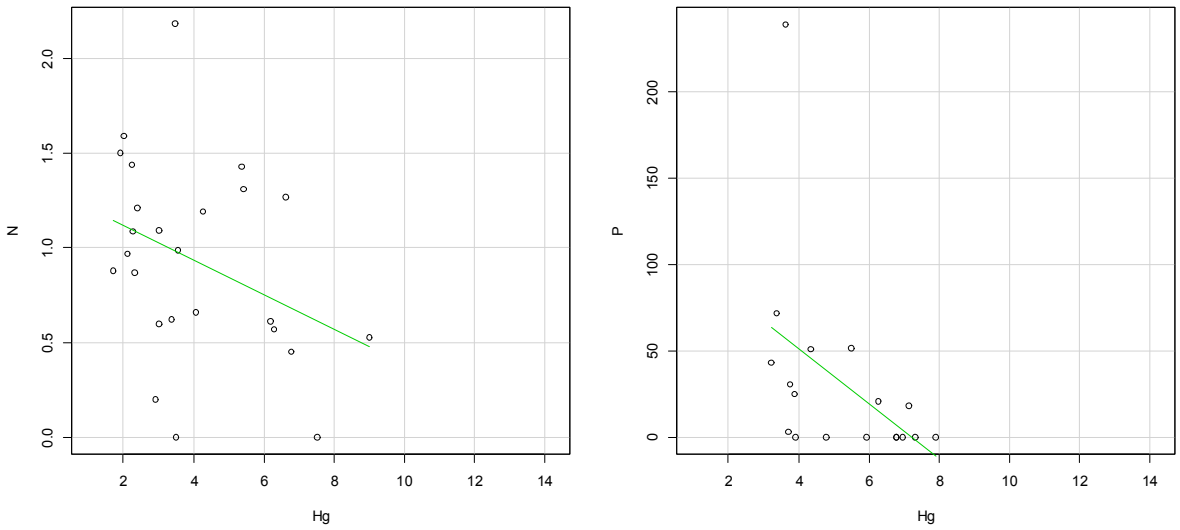
## 4.4. Obsahy fosforu, uhlíku a dusíku v letokruzích vybraných stromů

Pro stanovení nutrientů (celkového množství P, C, N) byly vybrány duplicitní kóry stromů, u kterých předchozí analýza Hg potvrdila vyšší obsahy Hg. Koncentrace P byly naměřeny v rozsahu od 3 do 239 $\mu g.g^{-1}$ (Příloha č. 20). Koncentrace C a N se pohybovaly v rozmezích 485-512 mg $C.g^{-1}$, 0,2-2,18 mg $N.g^{-1}$ (Příloha č. 21) a byl spočten i jejich poměr (C:N), Příloha č. (21).

Ze zjištěných výsledků vyplývá, že se P během let ztrácí a možná i spotřebovává. Např. ze vzorků z lokality "Pod Spalovnou - Vysočany" bylo zjištěno, že se nejvyšší množství P (239 $\mu g.g^{-1}$) nachází v nejmladších letokruzích a jeho obsah se směrem ke starším letokruhům snižuje k 3 $\mu g.g^{-1}$, v dalších letech pak P nebyl detekovatelný. Stejný trend

v poklesu P vykazovala i další lokalita "Krematorium Motol", kdy nejvyšší zjištěná koncentrace P v prvních 15 letech dosáhla 51 $\mu g.g^{-1}$. Mezi 40-45 letokruhem pak byly zjištěny koncentrace P dosahující jen 18 $\mu g.g^{-1}$. V dalším pětiletém segmentu, tj. starších letokruzích, opět nebyl detekován P. Porovnáním koncentrací P a Hg byla zjištěna záporná korelace ($r = - 0,66$; $p < 0,002$), Obr. č. (10).

Z analýz celkového C a N se zjistilo, že jsou tyto prvky v letokruzích stabilní. Nicméně jejich hodnoty nevykazovaly žádný viditelný trend. V případě Hg a N byla také zjištěna záporná korelace ($r = - 0,41$; $p = 0,043$), Obr. č. (10). Zdá se, že se N v průběhu času nespotřebovává tak, jak tomu bylo v případě P. U celkového C byla také provedena korelace mezi Hg a C, ale vztah nebyl signifikantní ($r = - 0,26$; $p = 0,21$). Obdobný případ byl u poměrů C:N a Hg. Zde se také nezjistila žádná souvislost mezi množstvím Hg a poměrem C:N ($r = 0,09$; $p > 0,68$).




**Obr. č. (10):** Obsah rtuti a nutrientů (N, P) u vybraných vzorků

# 5. DISKUZE

## 5.1. Obsahy rtuti v letokruzích stromů

Dřevní letokruhy jsou v posledních letech objektem zájmu nejrůznějších výzkumných pracovišť pro odhad atmosférických depozic Hg. Zejména neopadavé jehličnaté stromy mohou být vhodným geochemickým záznamem o průběhu emisí Hg. Na většině území ČR je nejpočetnějším druhem smrk ztepilý. Např. podle *Hojdové et al. (2011)* jsou smrky ideálním nástrojem pro monitoring životního prostředí. Porosty smrku jsou téměř všudypřítomné na rozdíl od jezerních sedimentů či rašelinišť. Samotný odběr letokruhů je relativně levnou, rychlou a snadnou záležitostí, což činní z letokruhů velmi slibnou a zajímavou metodu.

Na základě naměřených hodnot Hg lze jednotlivé zkoumané lokality rozdělit na relativně neznečištěnou oblast, jakou byla např. lokalita Šumava - Modrava a Břevnovská klášterní zahrada, a více znečištěnou oblast, kam spadají zbylé tři pražské lokality (Krematorium Motol, Pod Spalovnou - Vysočany a Pražský okruh - Ruzyně). Ve zmíněných znečištěných oblastech byl pozorován postupný nárůst Hg od 40. let až do 70. let 20. století. Toto zjištění je ve shodě s *Ettlerem et al. (2008)*, kteří zjistili, že za nárůstem Hg v brdských rašeliništích ze 40. let 20. století stojí zpracování Ag-Pb rud. *Novák (2003*) navíc uvedl, že emise z těchto rud rychle klesaly po r. 1950. Autoři (*Ettler et al.,2008; Hojdová et al., 2011 a Zuna et al., 2012)* však uvádějí, že významný nárůst Hg byl v ČR zpozorován až od 50. a 60. let 20. stolení. V tomto období však začíná být převažujícím zdrojem emisí Hg spalování uhlí.

Z těchto zjištění je tedy reálné, že k nárůstu Hg na území Prahy mohlo dojít i v druhé polovině 40. let. Praha byla vždy velkou měrou ovlivněna lidskou činností, zejména bodovými zdroji znečištění z řad průmyslových podniků a domácností spalující fosilní paliva. *Moldan and Schnoor (1992)* uvádějí, že k významnému znečištění na území tehdejšího Československa došlo po r. 1945, kdy se ve velké míře začalo používat hnědé uhlí k výrobě elektřiny a vytápění domácností. Obdobný názor měli i *Novák et al. (2010)*, kteří uvedli, že hlavním zdrojem tehdejšího znečištění Pb, a tedy zřejmě i Hg, byla především těžba a zpracování uhlí.

K současnému poklesu depozic Hg na zkoumaných lokalitách pravděpodobně došlo vlivem snižování emisních limitů v metalurgii kovů, poklesu výkonu ekonomiky, dokončení odsíření velkých emisních zdrojů (elektráren) a v neposlední řadě i zvyšující se počet

domácností, které se připojily na soustavu zásobování teplem z místních teplárenských soustav.

### 5.1.1. Lokalita: Břevnovská klášterní zahrada

V místě nebyl znám žádný významný zdroj emisí Hg, a proto byla lokalita navržena jako městská referenční oblast. Zjištěné hodnoty Hg v letokruzích stromů z této lokality potvrdily můj předpoklad, že se jedná o relativně neznečištěnou oblast, která má téměř srovnatelné hodnoty Hg jako referenční lokalita na Šumavě.

Jak bylo uvedeno v kapitole Výsledky, stromy v této lokalitě vykazují stabilní, avšak odlišné průměrné hodnoty Hg. Jejich průměrné množství Hg se navyšuje směrem k obytnému domu, tedy ve stejném pořadí jak jsou stromy od obytného domu vzdáleny. Strom "C", s průměrnou hodnotou 4 ng $Hg.g^{-1}$, se vyskytoval nejblíže směrem k obytnému domu, který k vytápění používal tuhá paliva. Strom "B", který se vyskytoval cca o 7 m dále od domu vykazoval 3,2 ng $Hg.g^{-1}$ a od obytného domu nejvzdálenější strom "A" vykazoval nejnižší průměrnou hodnotu Hg (2,7 ng $.g^{-1}$). Je zajímavé, že stromy "B" a "C" vykazovaly od r. 2003 drobné nárůsty Hg, zatímco u stromu "A" byl pozorován dokonce pokles Hg. Nicméně porovnáme-li Břevnovskou klášterní zahradu s jinými lokalitami v Praze, tak se lze domnívat, že původ vysokých hodnot Hg v Praze pocházel zřejmě z lokálních zdrojů znečištění, ke kterým mohly patřit i domácnosti spalující uhlí.

Ze zjištěných nízkých a relativně stabilních hodnot Hg lze usoudit, že lokalita byla v minulosti jen velmi málo ovlivněna vysokými emisemi Hg či polétavými prachovými částicemi v porovnání s jinými pražskými lokalitami (Obr. č. 2). V tomto místě se neprojevily výrazné a strmé nárůsty Hg ani z dob nejvyššího znečištění (50.-70. let 20. století). Toto zjištění zřejmě ukazuje, že v době nejvyššího znečištění byla na území Prahy převažující reaktivní rtuťnatá forma ($Hg^{2+}$), která bývá obecně vázána na částicích prachu.

### 5.1.2. Lokalita: Krematorium Motol

Pohřební ústav Krematorium Motol funguje téměř 60. let (od r. 1954). Na Krematorium Motol byla v této studii zaměřena velká pozornost, protože v této lokalitě byly naměřeny nejvyšší koncentrace Hg (až 14,2 ng $.g^{-1}$) v rámci všech pěti sledovaných míst. Je zajímavé, že takto vysoké hodnoty Hg vykazoval jen strom "C". Zbylé stromy ("A" a "B") nevykazovaly tak výrazné hodnoty Hg, ačkoliv trend nárůstu Hg byl velmi podobný. Zároveň

se zjistilo, že maximální naměřená hodnota Hg (14,2 $ng.g^{-1}$) byla zjištěna na severní straně. Přitom se předpokládalo, že nejvyšší hodnoty Hg budou na jihozápadní straně, tj. od bodového zdroje znečištění. Tato zvláštnost může být způsobena, že stromy rostly ve svahu, na kryté a závětrné straně kopce. Strom "C" rostl na svahu nejvýše, a proto mohl absorbovat větší množství Hg než zbylé dva stromy. Vlivem značně členitého terénu a táhnoucím se údolím docházelo s největší pravděpodobností k turbulentnímu proudění a navátí prachových částic z jihozápadní strany kopce na severní stranu svahu a tím i severní stranu kmene smrku. Dalším možným vysvětlením by bylo, že v letech 1953-1957 převládalo severní proudění větru a zdroj znečištění byl jiný.

Protože panovaly pochybnosti, zda emise z krematoria mohly ovlivnit okolní porosty smrku, byla z Pohřebního ústavu hl. města Prahy získána data o počtu provedených kremací (Příloha č. 13). Provedením korelace hodnot (počtu kremací a množství Hg v letokruzích smrků) byla zjištěna signifikantní závislost ($r = 0,54$; $p < 0,0001$). Do statistiky však nebyla zahrnuta všechna data, protože se dřívější údaje z krematoria nedochovaly.

Z Přílohy č. (13) lze vidět trend poklesu Hg v letokruzích, jež odpovídá klesajícímu počtu provedených kremací od roku 1973-1977. Nicméně hodnoty Hg v letokruzích před r. 1972 už dřívějšímu zvyšujícímu se počtu provedených kremací neodpovídají. Na základě tohoto porovnání se lze domnívat, že vypouštěné emise z krematoria nemusely být jediným a hlavním zdrojem znečištění. Na znečištění v minulých desetiletích se zřejmě podílely další lokální zdroje, ke kterým mohly z části patřit i domácnosti spalující uhlí.

### 5.1.3. Lokalita: Pod Spalovnou - Vysočany

Bývalá spalovna byla velmi zajímavým místem pro analýzu Hg v letokruzích smrků. Jako v jediné lokalitě zde došlo k neustálému poklesu Hg v letokruzích stromů s přibývajícími léty. Stromy v této lokalitě vykazují pokles Hg podle vzdálenosti od bodu znečištění, což poukazuje na stálý a zřejmě i hlavní zdroj emisí Hg.

V předchozí kapitole jsou uvedeny výsledky z této lokality. Podle Obr. č. (5) v kapitole Výsledky byl u nejstarších letokruhů zaznamenán trend v poklesu Hg u všech čtyř stromů. Protože nebylo možné najít dostatečně staré stromy smrku (pouze 30-50 let), nebylo možné získat hodnoty Hg z dřívějšího období, které by odrážely tehdejší průběh emisí Hg pocházející ze spalovny.

Předpokládalo se, že bývalá spalovna bude největším zdrojem znečištění na území Prahy. Nicméně při porovnání průměrných hodnot Hg z pěti zájmových lokalit (Obr. č. 2 -

kapitola Výsledky) lze vidět, že hodnoty Hg v lokalitě "Pod Spalovnou - Vysočany" vykazovaly během let (1963-2012) nižší průměrné hodnoty Hg (3,1 $ng.g^{-1}$) než z jiných lokalit na území Prahy (Krematorium Motol 4,6 $ng.g^{-1}$, Pražský okruh - Ruzyně 4,9 $ng.g^{-1}$). Jedním z možných vysvětlení, proč lokalita "Pod Spalovnou - Vysočany" vykazovala poměrně nižší emise Hg, byl ten, že se ve spalovně zpracovávalo kromě komunálního odpadu i vyhořelý hnědouhelný popel z domácností (*Čáslavský and Vantuch, 1999*). Tento popel při opětovném spalování obsahoval již nízké koncentrace Hg.

### 5.1.4. Lokalita: Pražský okruh - Ruzyně

Sledování této lokality mělo ověřit, zda automobilová a letecká doprava kvůli spalování fosilních paliv (benzínu a nafty) přispěla a přispívá k vysokému nárůstu emisí Hg. Očekávalo se, že se nárůst intenzity dopravy projeví i ve zkoumaných letokruzích, zejména v posledních desetiletích. Nicméně letokruhy stromů tento nárůst v posledních letech nepotvrdily, naopak od konce 70. let 20. století došlo k prudkému poklesu množství Hg v letokruzích, ačkoliv se intenzita automobilové dopravy ve vnějším kordonu zvýšila (cca 6 krát).

V Praze je intenzita automobilové dopravy počítána ve dvou okruzích tzv. kordonech, centrálním kordonu (oblast vnitřní části města) a vnějším kordonu (vnější pásmo města). Z Přílohy č. (18) je možné zaznamenat zvyšující se počty vozidel (od r. 1961 do r. 2012) na vnějším kordonu, do kterého patří i lokalita "Pražský okruh - Ruzyně". Nárůst dopravy odpovídá fenoménu stěhování obyvatel za hranice města a jejich dojíždění za prací do Prahy. Z průměrných hodnot Hg v letokruzích stromů (A, B, C) z lokality "Pražský okruh - Ruzyně" lze zaznamenat významný pokles Hg na přelomu 70. a 80. let 20. století. Porovnáme-li množství Hg v letokruzích stromů s vývojem intenzity automobilové dopravy, pak zjistíme, že v minulých desetiletích ani v současné době nebyl vysoký nárůst Hg způsoben dopravou.

Na základě výsledků je možné pozorovat, že největší nárůst Hg v této lokalitě byl mezi 60.-70. léty 20. století, kdy Hg dosahovala nejvyšších hodnot (11,7 $ng.g^{-1}$). V tomto období se časově neshoduje dvojice stromů (A a C) se stromem (B), Obr. č. (6) - v kapitole Výsledky. Srovnáme-li u stromů maximálních hodnoty Hg a jejich trendový vývoj, pak můžeme vidět, že u stromu "C" došlo k časovému posunu. Obdobný stav (časové zpoždění) zaznamenali i *Novák et al. (2010)*, kteří uvedli, že při datování letokruhů zřejmě došlo k časovému posunu o cca 15 let. Jedním z vysvětlení bylo, že tento posun mohl být způsoben odlišným stářím zkoumaných stromů. Další autoři *Chun and Hun-Yi, (1992)* naznačují, že k

možnému posunutí sledovaných prvků mohlo dojít změnou hranice mezi jádrovým a bělovým dřevem. Nicméně reálnějším vysvětlením je, že u stromu "C" mohlo dojít k chybnému seříznutí pětiletých segmentů, protože se v mladších segmentech stromů objevila námraza, která mohla být příčinnou špatného určení stáří a tím pádem mohla vést k posunutí celé křivky o 5-10 let.

Na základě takto vysokého nárůstu hodnot Hg v letokruzích smrků lze očekávat, že zdrojem tohoto znečištění musel být lokální zdroj. Zpočátku bylo podezření, že za nárůstem Hg byla tehdejší výtopna (provozovaná od r. 1971 do r. 2002) nacházející se 1 200 m jihovýchodním směrem od stromu "C". Nicméně v letokruzích stromu "C" nebyla zjištěna souvislost s touto výtopnou a hodnotami Hg v letokruzích stromů. Výtopna měla od počátku pouze dva kotle a třetí kotel byl dodatečně instalován v r. 1994. Ze zjištěných záznamů se také zjistilo, že výtopna za celou svoji existenci nepoužívala zařízení na čištění spalin a zároveň plnila emisní limity z r. 1997. Tehdejší výtopna tak zřejmě neměla vliv na zvýšené hodnoty Hg v letokruzích z 60. a 70. let 20. století. Maximální hodnoty Hg v letokruzích stromů jsou zřejmě způsobeny dalšími lokálními zdroji. V okolí bývalé výtopny lze předpokládat, že dalším potenciálním zdrojem emisí Hg v minulosti mohla být bývalá cihelna, podle které vznikl název ulice "Pod Cihelnou".

### 5.1.5. Lokalita: Šumava - Modrava

V této relativně neznečištěné jihozápadní části NP Šumava, nacházející se poblíž německých hranic, bylo u stromů "A" a "B" zjištěno, že nedošlo během posledních sta let k významnému znečištění a hodnoty Hg zůstaly téměř neměnné. *Novák et al. (2010*), kteří zkoumali emise Pb, dospěli ke stejnému zjištění. Na území Šumavy nenašli zvýšené obsahy ani u Pb po r. 1950. Nicméně třetí analyzovaný strom "C", byl odebrán na závětrné straně kopce, který byl orientovaný na sever. Vzdálenost mezi dvojicí stromů "A" a "B" a stromem "C", tak činila cca 1 300 m. Tento třetí strom "C" vykazoval stejný neměnný trend v obsahu Hg, s výjimkou r. 1953-1957, kdy došlo k maximálnímu nárůstu Hg (8,1 $ng.g^{-1}$) na jihozápadní straně stromu. Je zajímavé, že ve stejném roce byl zaznamenán i nárůst Hg (5,4 $ng.g^{-1}$) na východní straně. *Zuna et al. (2012)* uvádějí, že při odběru vzorků z rašelinišť na Šumavě byly zjištěny nejvyšší obsahy Hg kolem r. 1959. Stejný trend hromadění Hg v rašeliništi u Příbrami zaznamenali i *Ettler et al. (2008*), kteří uvedli, že k nejvyšším hodnotám akumulace Hg došlo mezi r. 1959-1976. Ačkoliv se časově příliš neshodujeme, je nutné podotknout, že u datování musíme počítat u určitou variabilitou a že datování jak

z letokruhů, tak rašelinišť je orientační. Vzhledem k velmi blízkému datu lze usoudit, že se v případě stromu "C" nejednalo o spontánní navýšení Hg, které by jinak mohlo být způsobené např. poškozením povrchu stromu. Zřejmě se tak jednalo o regionální zvýšení emisí zasahující i část území Šumavy, jehož příčina však zatím nebyla vysvětlena.

Vzhledem k situaci, že se stanovením Hg v letokruzích smrku příliš článků nezabývá, je problematické určit, jaké množství Hg v letokruzích lze považovat za referenční. Někteří autoři, např. *Friedli et al. (2007)* zjistili hodnoty ve smrku kolem 2 ng $Hg.g^{-1}$ (Národní park Prince Alberta, Kanda) a *Hojdová et al. (2011)* zjistili také nejnižší hodnoty Hg ve smrku cca 2 $ng.g^{-1}$ (lokalita Ohrazenice, Příbramsko). Je také zajímavé, že v mé studii byly naměřeny nejnižší hodnoty Hg na území hlavního města Prahy. O něco málo vyšší hodnoty Hg na území NP Šumava mohou být způsobeny vyšší nadmořskou výškou, která tak činní rozdíl mezi zkoumanými lokalitami cca 900 m. Např. *Fisher and Wolfe (2012)* tvrdí, že ve vyšších nadmořských výškách je vyšší výskyt mokrých depozic, které vedou k vyšším hodnotám Hg v letokruzích stromů.

Na základě zjištěných neměnných hodnot Hg na území NP Šumava lze usoudit, že průměrná hodnota 3 ng $Hg.g^{-1}$ může být považovaná za referenční hodnotu Hg pro smrk ztepilý.

## 5.2. Obsahy rtuti v kůře stromů

Povrch kůry bývá velmi nepravidelný, vykazuje řadu nerovností a záhybů, ve kterých se mohou zachytit i poměrně velké prachové částice, na kterých je často adsorbovaná Hg. Kůra navíc regeneruje velmi pomalu a je vystavena atmosférickým depozicím po celý rok. To je zřejmě hlavním důvodem, proč kůra obsahuje vysoké množství Hg, vyšší než ve dřevě.

Je nutné však podotknout, že obsahy Hg v kůře jednotlivých stromů mohou být individuální. Celkové obsahy Hg může ovlivnit přítomnost či absence staré kůry. Dovolím si tvrdit, že stanovení míry recentního znečištění ovzduší Hg z kůry stromů může být v některých případech zavádějící. Někteří autoři tvrdí, že převážná část Hg ve dřevě je atmosférického původu (např. *Grigal, 2003; Siwik et al, 2010*). Existují úvahy, že se toxické kovy jako např. Pb, Cd a Hg přemisťují napříč bělovým dřevem (tj. v živých buňkách) směrem do středu kmene, kde se naopak nevyskytují žádné živé buňky (*Novák et al., 2010*). Může se tak jednat o případný způsob detoxikace (*Lepp and Dollard, 1974; Hagemeyer and Schafer, 1995; Siwik et al, 2010*). Pokud by docházelo k radiální distribuci Hg i po několika letech, pak znamenalo, že letokruhy stromů nelze využívat k historickému datování.

Na základě mnou provedených analýz jsem zjistil, že průměrná hodnota Hg v letokruzích (z posledních 15 let) signifikantně korelovala (r = 0,34) s koncentracemi Hg v kůře. Proto usuzují, že Hg ve dřevě pochází z atmosféry. Pomocí korelace, která byla provedena u všech pěti zkoumaných lokalit se zjistilo, že množství Hg v kůře stromů a v letokruzích spolu souvisí. Tyto zjištěné výsledky jsou podobné těm, které provedli *Siwik et al. (2010).* Ti také prokázali silnou pozitivní korelaci (r = 0,48) v množství Hg mezi kůrou a dřevem.

Z tohoto zjištění lze vyvodit, že množství Hg ve dřevě může být ovlivněno světovou stranou, která s sebou přináší i jemné částice polétavého prachu s adsorbovanou Hg. Ačkoliv se zjistilo, že se množství Hg v závislosti na světové straně signifikantně neliší (ANOVA, p = 0,97), je určitě vhodné odebírat více letokruhových jader z jednoho stromu.

## 5.3. Obsahy uhlíku, dusíku a fosforu v letokruzích vybraných stromů

Cílem tohoto měření bylo zjistit, zda růstová rychlost stromů ovlivňuje hromadění Hg ve dřevě. Protože dusík obdobně jako fosfor může stimulovat rostliny k růstu a vést k vyššímu příjmu dalších nutrientů (*Nabais et al., 1996, 1999*), byly u vybraných stromů z lokalit "Pod Spalovnou - Vysočany", "Krematoriem Motol" a "Pražský okruh - Ruzyně" provedeny analýzy pro stanovení celkového obsahu C, N a P.

Očekával jsem, že s množstvím živin bude narůstat množství absorbované Hg. Vycházel jsem z předpokladu, že strom, který by projevoval stres z důvodu nedostatku živin zpomalí svůj růst a tím i rychlost fotosyntézy, tj. otvírání pórů v listech. Tento stres by mohl být důvodem nižšího množství Hg ve stromech. Protože se lokalita "Pod Spalovnou" nacházela v bývalé zahrádkářské kolonii, daly by se očekávat v těchto místech vyšší obsahy nutrientů než v lokalitě "Krematorium Motol" a lokalitě "Pražský okruh - Ruzyně". Na základě tohoto úsudku jsem v lokalitě "Pod Spalovnou - Vysočany" očekával rychlejší růst smrků, který mohl vést k vyšší akumulaci Hg. Očekávaný nedostatek P a N či jejich nižší obsah v lokalitě "Krematorium Motol" a "Pražský okruh - Ruzyně" mohl vysvětlit případnou příčinu růstové inhibice a tedy i nižší absorpci Hg. Nicméně z analýzy nutrientů nevyplývá, že by se množství dusíku mezi jednotlivými lokalitami lišilo (Příloha č. 21).

*Kubišová (2012*) uvádí, že zásoby P mají tendenci klesat od vnitřní části běle do vnější části, tj. k nověji formované běli. Moje výsledky jsou obdobné. Ve starých letokruzích nebyly detekovány žádné obsahy P. Zjistil jsem trend v poklesu množství P od nejmladších segmentů letokruhů ke starším segmentům letokruhů. Zvýšený obsah P zřejmě nebude důvodem

poklesu Hg v letokruzích, i přesto že byla zjištěna statisticky významná záporná korelace ($r = - 0,66$; $p < 0,002$) mezi množstvím Hg a obsahem P u dvou kórů. Dovolím si tvrdit, že se zřejmě jedná o doprovodný jev, který je způsoben zmíněným transportem z vnitřní části bělového dřeva do jeho vnější části.

# 6. ZÁVĚR

Cílem mé práce bylo zpracování informací z literárních pramenů o vlastnostech, původu a formách Hg. Následně jsem měl zanalyzovat vlastní dendrologické vzorky (dřevní kóry) a zodpovědět na následující otázky:

(1) liší se množství Hg v letokruzích smrků mezi vybranými lokalitami a světovými stranami
(2) odráží letokruhy smrku tehdejší historické depozice Hg
(3) je hromadění Hg ve stromech ovlivněno množstvím základních živin
(4) lze považovat porosty smrku za vhodný druh pro dlouhodobý monitoring depozice Hg

Pro zjištění historické depozice Hg byly zkoumány v r. 2013 dřevní letokruhy (*Picea abies* L.) z pěti lokalit (Břevnovská klášterní zahrada, Krematorium Motol, Pod Spalovnou - Vysočany, Pražský okruh - Ruzyně a Šumava - Modrava). Území Prahy představovalo historicky zatíženou oblast, naopak Národní park Šumava byl považován za relativně málo ovlivněnou oblast emisemi Hg.

Ukázalo se, že jednotlivé lokality se signifikantně liší v množství Hg. Nejvyšší koncentrace Hg v letokruzích smrků byly zjištěny na lokalitě "Krematorium Motol" (až 14,2 ± 1,2 $ng.g^{-1}$ s průměrem 6,5 $ng.g^{-1}$) a dále na lokalitě "Pražský okruh - Ruzyně" (až 11,7 ± 0,8 $ng.g^{-1}$ s průměrem 4,5 $ng.g^{-1}$). Naopak nejnižší zaznamenané koncentrace Hg v letokruzích byly v Praze na lokalitě "Pod Spalovnou - Vysočany" (1,1 ± 0,08 $ng.g^{-1}$) a lokalitě "Šumava - Modrava" (1,2 ± 0,6 $ng.g^{-1}$). Mezi zkoumanými lokalitami tak byly zjištěny i více jak řádové rozdíly v koncentracích Hg ve dřevě. Podle maximálních hodnot Hg v letokruzích můžeme lokality následně seřadit: Krematorium Motol (14,2 $ng.g^{-1}$) > Pražský okruh - Ruzyně (11,7 $ng.g^{-1}$) > Pod Spalovnou - Vysočany (9 $ng.g^{-1}$) > Šumava - Modrava (8,1 $ng.g^{-1}$) > Břevnovská klášterní zahrada (6,4 $ng.g^{-1}$).

Ačkoliv se statisticky jednotlivé světové strany v množství Hg v letokruzích mezi sebou nelišily, byly u některých stromů zaznamenány poměrně velké rozdíly mezi jednotlivými světovými stranami v množství Hg. Z tohoto důvodu je vhodné odebírat z jednoho stromu více letokruhových jader.

Při studiu depozice Hg byly zjištěny velmi podobné průběhy nárůstu Hg u dvou pražských lokalit (Krematorium Motol, Pražský okruh - Ruzynně) již od 40. let 20. století. U těchto zmíněných lokalit byly zjištěny maximální depozice Hg v období 50.-70. let, tedy v době průmyslové éry, kdy se ve velké míře spalovalo uhlí. Oproti tomu relativně málo

znečištěná referenční lokalita, která se nacházela v NP Šumava, vykazovala po celou dobu relativně nízké konstantní hodnoty Hg. V době maximálních hodnot Hg (1953-1957, z lokality Krematorium Motol) se zjistily v NP Šumava 3 krát nižší koncentrace Hg. Obdobně nízké a stabilní hodnoty Hg jako v NP Šumava měla i druhá referenční lokalita v Praze, Břevnovská klášterní zahrada. Na základě tohoto zjištění, že se v letokruzích smrků v lokalitě Břevnovské klášterní zahrady neobjevily výrazné nárůsty Hg z 50.-70. let 20. století, se proto domnívám, že Hg byla na území Prahy lokálním polutantem a její převažující formou byla $Hg^{2+}$. V současné době se koncentrace Hg v letokruzích vrátily na nejnižší úroveň za posledních 100 let a vykazují velmi stabilní hodnoty Hg i u jednotlivých světových stran. Lze tak předpokládat, že převažující formou Hg v atmosféře bude v současnosti její elementární forma $Hg^0$.

V případě zkoumání vlivu vybraných nutrientů (P, N) se zjistilo, že s rostoucím množstvím živin, klesá množství Hg ve dřevě. Byla tak zjištěna záporná korelace pro P ($r = - 0,66$; $p < 0,002$) a N ($r = - 0,41$; $p = 0,041$). Nicméně v případě P je toto zjištění diskutabilní, protože se spíše zdá, že se P během let spotřebovává, což by bylo ve shodě s tvrzením *Kubišové (2012*), že se P během let přemisťuje z vnitřní části bělového dřeva do jeho vnějších , tj. nejmladších částí.

Na základě zodpovězených otázek se domnívám, že letokruhy smrku ztepilého jsou vhodným druhem pro rekonstrukci historických změn depozice Hg. Letokruhy smrku tak lze zařadit mezi ostatní použitelné geochemické archivy, jakým jsou např. kóry jezerních sedimentů a rašeliny.

# 7. PŘEHLED POUŽITÉ LITERATURY


Anonymous 1, nedatováno. Rtuť a její sloučeniny. Textový dokument, dostupné z: www.ferasykora.euweb.cz/rtut.doc. Datum stažení: 18. 10. 2012.

Anonymous 2, nedatováno. Pollutio – Rtuť. Textový dokument, dostupné z: www.ekologie.upol.cz/ku/ahdo/POLLUTIO.DOC. Datum stažení: 19. 12. 2012.

Anonymous 3, nedatováno. Stavba dřeva. Textový dokument, dostupné z: http://drevari.humlak.cz/data_web/Data_skola/HUdreva/2.pdf . Datum stažení: 26.6. 2013

Anonymous 4, 2008. Nekrology IV - Spalovna Vysočany. dostupné z: http://vcpd.cvut.cz/1-242-a-k-t-u-a-l-i-t-y-nekrology-iv-spalovna-vysocany.aspx. Datum stažení: 18.6.2013

Arao T, Ishikawa S, Murakami M, Abe K, Maejima Y, Makino T, 2010. Heavy metal contamination of agricultural soil and countermeasures in Japan. PADDY WATER ENVIRON; 8, 247-257.

Bahlmann E, Ebinghaus R, Ruck W, 2006. Development and application of a laboratory flux measurement system (LFMS) for the investigation of the kinetics of mercury emissions from soils. JOURNAL OF ENVIRONMENTAL MANAGEMENT; 81,114-125.

Banfield JF, Barker WW, Welch SA, Taunton A, 1999. Biological impact on mineral dissolution: Application of the lichen model to understanding mineral weathering in the rhizosphere. PROCEEDINGS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE UNITED STATES OF AMERICA; 96, 3404–3411

Bash JO, Miller DR, 2007. A note on elevated total gaseous mercury concentrations downwind from an agriculture field during tilling. SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT; 388, 379-388.

Beauford W, Barber J, Barringer AR, 1977. Uptake and distribution of mercury within higher plants. PHYSIOL. PLANT; 39, 261–265.

Becnel J, Falgeust C, Cavalier T, Gauthreaux K, Landry F, Blanchard M, Beck MJ, Beck JN, 2004. Correlation of mercury concentrations in tree core and lichen samples in southeastern Louisiana. MICROCHEM J; 78, 205–210.

Bencko V, Cirkrt M, Lener J, 1995. Toxické kovy v životním a pracovním prostředí. ISBN: 80-7169-150-X. Praha: Grada Publishing s.r.o., 282 s.

Bertrand YA, 2009. Ekologické katastrofy/Ecologie, ces catastrophes qui changèrent le monde. Francouzský dokument, délka 55 min. Z1-TV, přidáno 9. 1. 2010. Dostupné z: http://tracker.cztorrent.net/torrent/ekologicke-katastrofy-ecologie-ces-catastrophes-qui-chang-rent-le-monde/76809.

Bollen A, Wenke A, Biester H, 2008. Mercury speciation analyses in $HgCl_2$-contaminated soils and groundwater - Implications for risk assessment and remediation strategies. WATER RASEARCH; 42, 91-100.

Bonzongo JCJ, Nemer BW, Lyons WB, 2006. Hydrologic controls on water chemistry and mercury biotransformation in a closed river system: The Carson River, Nevada. APPLIED GEOCHEMISTRY; 21, 1999-2009.

Burri S, Müller M, Höltschi D, Arx J, 2005. Quecksilber (Hg) - Kreislauf, Kontamination und Toxizität, Fallbeispiele: Marktredwitz, Camp Far West Reservoir. Bodenseminar. Umweltgeowissenschaften, Uni Basel; 28 s.

Bushey JT, Nallana AG, Montesdeoca MR, Driscoll CT, 2008. Mercury dynamics of a northern hardwood canopy. ATMOSPHERIC ENVIRONMENT; 42, 6905-6914.

Cabala J, Teper L, 2006. Metalliferous Constituents of Rhizosphere Soils Contaminated by Zn–Pb Mining in Southern Poland. WATER AIR AND SOIL POLLUTION; 178, 351-362.

Cavallini A, Natali L, Durante M, Maserti B, 1999. Mercury uptake, distribution and DNA affinity in durum wheat (Triticum durum Desf.) plants. SCI. TOTAL ENVIRON. 244, 119–127.

Clarkson TW, 2002. The Three Modern Faces of Mercury. ENVIRON. HEALTH PERSPECT; 110, 11-23.

Čáslavský K, Vantuch P, 1999. Hledání ztraceného času. Archivní žurnál č. 11, délka 19 min. ČT-TV, Dostupné z: http://www.ceskatelevize.cz/porady/873537-hledani-ztraceneho-casu/299324246000188-archivni-zurnal-cislo-11/

Demurs JD, Driscoll CT, Fahey TJ, Yavitt JB, 2007. Mercury cycling in litter and, soil in different forest types in the adirondack region, New York, USA. ECOLOGICAL APPLICATIONS; 17, 1341-1351.

Du SH, Fang SC, 1982. Uptake of elemental mercury vapor by C3 and C4 species. ENVIRON.EXP. BOT; 22, 437–443.

ECDGE, 2004 (EUROPEAN COMMISSION DG ENVIRONMENT). MERCURY FLOWS IN EUROPE AND THE WORLD: THE IMPACT OF DECOMMISSIONED CHLOR-ALKALI PLANS. Brussels, Belgium; 88 s. Dostupné z:

http://www.scribd.com/doc/1871778/Environmental-Protection-Agency-report, datum stažení: 7. 3. 2011.

Ericksen JA, Gustin MS, Schorran DE, Johnson DW, Lindberg SE, Coleman JS, 2003. Accumulation of atmospheric mercury in forest foliage. ATMOSPHERIC ENVIRONMENT; 37, 1613-1622.

Ericksen JA, Gustin MS, Xin M, Weisberg PJ, Fernandez GCJ, 2006. Air–soil exchange of mercury from background soils in the United States. SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT; 366, 851– 863.

Ettler V, Navratil T, Mihaljevic M, Rohovec J, Zuna M, Sebek O, Strnad L, Hojdova M, 2008. Mercury deposition/accumulation rates in the vicinity of a lead smelter as recorded by a peat deposit. ATMOSPHERIC ENVIRONMENT; 42, 5968-5977.

Fara M, 2004. Problematika emisí rtuti. Řešení studie k zakázce Technických služeb ochrany ovzduší Praha, a.s. Dostupné z: http://www.teso.cz/Data/files/Pr%C5%AFb%C4%9B%C5%BEn%C3%A1%20zpr%C3%A1va%20VaV%20SM-9-14-04/Kapitola_1.pdf

Fisher LS, Wolfe MH, 2012. Examination of mercury inputs by throughfall and litterfall in the Great Smoky Mountains National Park. ATMOSPHERIC ENVIRONMENT; 47, 554-559.

Fitzgerald WF, Engstrom DR, Mason RP, Nater EA, 1998. The case for atmospheric mercury contamination in remote areas. ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY; 32, 1–7.

Frescholtz TF, Gustin MS, Schorran DE, Fernandez GCJ, 2003. Assessing the source of mercury in foliar tissue of Quaking Aspen. ENVIRON. TOXICOL. CHEM; 22, 2114–2119.

Friedli H, Radke L, Payne N, McRae D, Lynham T, Blake T, 2007. Mercury in vegetation and organic soil at an upland boreal forest site in Prince Albert National Park, Saskatchewan, Canada. J. GEOPHYS. RES; 112 (G1), G01004.

Glimour JT, Miller MS, 1973. Fate of a mercuric-mercurous chloride fungicide added to turfgrass. JOURNAL OF ENVIRONMENTAL QUALITY; 2, 145–148.

Godbold DL, Hüttermann A, 1988. Inhibition of photosynthesis and transpiration in relation to mercury-induced root damage in spruce seedlings. PHYSIOLOGIA PLANTARUM; 74, 270–275.

Graydon JA, St. Louis VL, Hintelmann H, Lindberg SE, Sandilands KA, 2009. Investigation of uptake and retention of atmospheric Hg (II) by boreal forest plants using stable Hg isotopes. ENVIRONMENTAL SCIENCE AND TECHNOLOGY; 43, 4960-4966.

Greenwood NN, Earnshaw A, 1993. Chemie prvků II. 1. vydání. Praha: Informatorium, 793-1635 s. ISBN 80-85427-38-9.

Greger M, Wang YD, Neuschutz C, 2005. Absence of Hg transpiration by shoot after Hg uptake by roots of six terrestrial plant species. ENVIRONMENTAL POLLUTION; 134, 201-208.

Grigal DF, 2003. Mercury sequestration in forests and peatlands: a review. JOURNAL OF ENVIRONMENTAL QUALITY; 32, 393-405.

Hagemeyer, J., Schafer, H., 1995. Seasonal variations in concentrations and radial distribution patterns of Cd, Pb and Zn in stem wood of beech trees (Fagus sylvatica L.). SCI. TOTAL ENVIRON; 166, 77-87.

Hall BD, St. Louis VL, 2004. Methylmercury and total mercury in plant litter decomposing in upland forests and flooded landscapes. *ENVIRON. SCI. TECHNOL; 38*, 5010-5021.

Hanson PJ, Lindberg SE, Tabberer TA, Owens JG, Kim KH, 1995. Foliar exchange of mercury vapor: Evidence for a compensation point. WATER AIR SOIL POLLUT; 80, 373–382.

Heaton ACP, Rugh CL, Kim T, Wang NJ, Meagher RB, 2003. Toward Detoxifying Mercury-Polluted Aquatic Sediments with Rice Genetically Engineered for Mercury. ENVIRONMENTAL TOXICOLOGY AND CHEMISTRY; 22, 2940-2947.

Hojdová M, Navrátil T, Rohovec J, Penížek V, Grygar T, 2009. Mercury Distribution and Speciation in Soils Affected by Historic Mercury Mining. WATER AIR SOIL POLLUT; 200, 89-99.

Hojdová M, Navrátil T, Rohovec J, Žák K, Vaněk A, Chrastný V, Bače R, Svoboda M, 2011. Changes in Mercury Deposition in a Mining and Smelting Region as Recorded in Tree Rings. WATER AIR SOIL POLLUT; 216, 73-82.

Houserová P, Janák K, Kubáň P, Pavlíčková J, Kubáň V, 2006. Chemické formy rtuti ve vodních ekosystémech – vlastnosti, úrovně, koloběh a stanovení. CHEM. LISTY; 100, 862-876.

Húska D, Adam V, Babula P, Kizek R, 2009. Plně automatizovaná izolace celkové mRNA z in vitro kultivovaných rostlin ve spojení s elekrochemickou detekcí. CHEM. LISTY; 103, 167-171.

Chun L, Huang HY, 1992. Tree-ring element analysis of Korean pine (*Pinus koraiensis* Sieb. et Zucc.) and Mongolian oak (*Quercus mongolica* Fisch. ex Turcz.) from Changbai Mountain, north-east China. TREES; 6, 103-108.

Janský R, 2008. Nové technologie 21. století a jejich vliv na trvale udržitelný rozvoj. Technická univerzita v Liberci, 1-34 s. Dostupné z: http://artec.tul.cz/index.php?content=upload/Nov%C3%A9%20technologie%2021.%20stolet%C3%AD%20a%20jejich%20vliv%20na%20trvale%20udr%C5%BEi%E2%80%A6.pdf&lang=cs.

Kolka RK, Nater EA Grigal DF,Verry ES, 1999. Atmospheric inputs of mercury and organic carbon into a forested upland/bog watershed', Water Air Soil Pollut; 113, 273-294.

Kopáček J, Hejzlar J, 1993. Semi-micro determination of total phosphorus in fresh waters with perchloric acid digestion. INTERN. J. ENVIRON. ANAL. CHEM; 53: 173–183.

Kopanica M, Šestáková I, 1997. Sborník referátů ze semináře – ANALÝZA KONTAMINOVANÝCH ZEMIN A PŮD, Akademie věd ČR, Praha, 85-91 s.

Kubištová L, 2012. Faktory ovlivňující výběr druhu v dendrochemických studiích Zdroj: http://www.priroda.cz/clanky.php?detail=1912. Zveřejněno: 21.5.2012, staženo: 2.7.2013.

Lang M, 2010. Expozice Hornictví a mineralogie. Dostupné z: http://www.muzeumstrasice.eu/index.php?option=com_content&view=article&id=90&Itemid=83. Datum stažení: 11. 2. 2011.

Lasat MM, 2000. Phytoextraction of metals from contaminated soil: a review of plant/soil/metal interaction and assessment of pertinent agronomic issues. JOURNAL OF HAZARDOUS SUBSTANCE RESEARCH; 2, 1–25.

Lepp NW, 1974. The potential of tree ring analysis for monitoring heavy metal pollution patterns. ENVIRON. POLLUT; 9, 49–61.

Lepp N, Dollard G, 1974. Studies on lateral movement of Pb-210 in woody stems - patterns observed in dormant and non-dormant stems. OECOLOGIA; 16, 179.

Lichtenecker A, Engleder T, 2008. Šumava - Böhmerwald. NATURFREUNDE INTERNATIONALE A SPRÁVA NÁRODNÍHO PARKU ŠUMAVA. Staženo dne 7. července 2013. Dostupné z: http://www.nfi.at/dmdocuments/Natura_Trail_Boehmerwald_CZ.pdf

Lindberg SE, Jackson DR, Huckabee JW, Janzen SA, Levin MJ, Lund JR, 1979. Atmospheric emissions and plant uptake of mercury from agricultural soils near the Almadén mercury mine. JOURNAL OF ENVIRONMENTAL QUALITY; 8, 572–578.

Lindberg, SE, Owens, JG, Stratton W, 1994. Application of throughfall methods to estimate dry deposition of mercury. In: Watras CJ, Huckabee JW. MERCURY POLLUTION: INTEGRATION AND SYNTHESIS. Lewis Publishers, Boca Raton, FL.

Lindberg SE, 1996. Forests and the global biogeochemical cycle of mercury: the importance of understanding air/vegetation exchange processes. GLOBAL AND REGIONAL MERCURY CYCLES: SOURCES, FLUXES AND MASS BALANCES; 21, 359–381.

Lindberg SE, Ebinghaus R, Tripathi RM, Wallschläger D, 1999. In: Mercury Contaminated Sites. Springer, Berlin, 50 s.

Liška M, 2000. Použití nových biomarkerů těžkých kovů, PCB a OCP v řekách Čech a Moravy. POVODÍ VLTAVY; 301-305 s. Dostupné z: http://www.sls.sav.sk/documents/Kouty-2000.pdf.

Lodenius M, 1995. Mercury in terrestrial ecosystems: a review. In: Watras C, Huckabee J (Eds.), Mercury Pollution d Integration and Synthesis. Lewis, Ann Arbor, MI, pp. 343–354.

MACTEC Engineering and Consulting, Inc, 2010. Cloud Deposition Monitoring Clingmans Dome. GREAT SMOKY MOUNTAINS NATIONAL PARK PROJECT, Number 6064100017. Gainsville, FL.

Madejon P, Murillo JM, Maranon T, Lepp NW, 2007. Factors affecting accumulation of thallium and other trace elements in two wild Brassicaceae spontaneously growing on soils contaminated by tailings dam waste. CHEMOSPHERE, 67, 20-28.

MADEP (Massachusetts Deparment of Environmental Protect), 1996. Mercury: Forms, Fate & Effects (Chapter 2). www.mass.gov/dep/toxics/stypes/hgch2.htm.

Magarelli G, Fostier AH, 2005. Influence of deforestation on the mercury air/soil exchange in the Negro River Basin, Amazon. ATMOSPHERIC ENVIRONMENT; 39, 7518-7528.

Markovic DM, Novovic I, Vilotic D, Ignjatovic L, 2007. Determination of Fe, Hg, Mn, and Pb in tree-rings of poplar (Populus alba L.) by U-shaped DC arc. RUSSIAN JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A; 81, 1493-1496.

Maršálek P, Svobodová Z, Randák T, Švehla J, 2005. Mercury and Methylmercury Contamination of Fish from the Skalka Reservoir: A Case Study. ACTA VETERINARIA BRNO; 74, 427-434.

Meerts P, 2002. Mineral nutrient concentrations in sapwood and heartwood: A literature review. ANNALS OF FOREST SCIENCE; 59, 713–722.

Mihaljevič M, Zuna M, Ettler V, Chrastný V, Šebek O, Strnad L, Kyncl T., 2008. A comparison of tree rings and peat deposit geochemical archives in the vicinity of a lead smelter. Water, Air, and Soil Pollution, 188, 311–321.

Moldan B., Schnoor J.L., 1992. Czechoslovakia – examining a critically ill environment. ENVIRON. SCI. TECHNOL; 26, 14-21.

Mulligan CN, Yong RN, Gibbs BF, 2001. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. ENGINEERING GEOLOGY; 60, 193-207.

Nabais C, Freitas H, Hagemeyer J, Breckle SW, 1996. Radial distribution of Ni in stem wood of Quercus ilex L. trees. grown on serpentine and sandy loam umbric leptosol soils of NE-Portugal. PLANT SOIL; 183, 181-185.

Nabais C, Freitas H, Hagemeyer J, 1999. Dendroanalysis: a tool for biomonitoring environmetal pollution. SCI. TOTAL ENVIRON; 232, 33-37.

Navarro A, Biester H, Mendoza JL, Cardellach E, 2006. Mercury speciation and mobilization in contaminated soils of the Valle del Azogue Hg mine (SE, Spain). ENVIRON GEOL; 49, 1089-1101.

Navarro, A, Canadas I, Martinez D, Rodriguez J, Mendoza JL, 2009. Application of solar thermal desorption to remediation of mercury-contaminated soils. SOLAR ENERGY; 83, 1405-1414.

Navrátil T, Hojdová M, Rohovec J, Penížek V, Vařilová Z, 2009. Effect of Fire on Pools of Mercury in Forest Soil, Central Europe. BULL ENVIRON CONTAM TOXICOL; 83,269-274.

Novák M, Emmanuel S, Vile MA, Erel Y, Veron A, Pačes T, Wieder RK, Vanecek M, Stepanova M, Brizova E, Hovorka J, 2003. Origin of lead in eight Central European peat bogs determined from isotope ratios, strengths, and operation times of regional pollution sources. ENVIRON SCI TECHNOL; 37, 437-45.

Novak M, Mikova J, Krachler M, Kosler J, Erbanova L, Prechova E, Jackova I, Fottova D, 2010. Radial distribution of lead and lead isotopes in stem wood of Norway spruce: A reliable archive of pollution trends in Central Europe. GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA; 74, 4207–4218.

Oppong SOB, Voegborlo RB, Agorku SE, Adimado AA, 2010. Total Mercury in Fish, Sediments and Soil from the River Pra Basin, Southwestern Ghana. BULL ENVIRON CONTAM TOXICOL; 85, 324–329.

Patra M, Sharma A, 2000. Mercury toxicity in plants. BOT. REV; 66, 379–422.

Pendias AK, Pendias AK, Alina KP, 2001. Trace elements in soils and plants. Third Edition. Boca Raton, CRC PRESS; 413 s. ISBN 0849315751.

Peter ALJ, Viraraghavan T, 2005. Thallium: a review of public health and environmental concerns. ENVIRONMENT INTERNATIONAL; 31, 493-501.

Raclavská H, Kuchařová J, Plachá D, 2008. Podklady k provádění Protokolu o PRTR – Přehled metod a identifikace látek sledovaných podle Protokolu o registraci úniků a přenosů znečišťujících látek v únicích do půd, VŠB, MŽP Praha; 2s. Datum stažení: 23. 2. 2011.

Ramalhosa E, Segade, SR., Pereira E, Vale C, Duarte A, 2001. Microwave treatment of biological samples for methylmercury determination by high performance liquid chromatography-cold vapour atomic fluorescence spectrometry**.** ANALYST; 126, 1583-1587.

Rasmussen PE, Mierle G, Nriagu JO, 1991. The analysis of vegetation for total Mercury. WATER AIR SOIL POLLUT; 56, 379-390.

Rasmussen PE, 1995. Temporal variation of mercury in vegetation. WATER, AIR AND SOIL POLLUTION; 80, 1039-1042.

Rentz O, Sasse H, Karl U, Schleef HJ, Dorn R, 1996. Emission Control at Stationary Sources in the Federal Republic of Germany. Volume II: Heavy Metal Emission Control. Karlsruhe, 505 s.

Rinklebe J, During A, Overesch M, Laing GD, Wennrich R, Stärk HJ, Mothes S, 2010. ENVIRONMENTAL POLLUTION; 158, 308-318.

Rugh CL, Wilde HD, Stack NM, Thompson DM, Summers AO, Meagher RB, 1996. Mercuric ion reduction and resistance in transgenic Arabidopsis thaliana plants expressing a modified bacterial merA gene. PROC. NATL. ACAD. SCI. USA; 93, 3182–3187.

Salminen R, 2005. Geochemical Atlas of Europe - part 1 Background Information, Methodology and Maps. ISBN 951-690-913-2 (electronic version). Dostupné z: http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/.

Selin N, 2009. Global biogeochemical cycling of mercury: a review. ANNU. REV. ENV. RESOUR; 34, 43-63.

Sheehan KD, Fernandez IJ, Kahl JS, Amirbahman A, 2005. Litterfall Mercury *in* Two Forested Watersheds at Acadia National Park, Maine, USA. WATER AIR AND SOIL POLLUTION; 170, 249-265.

Schuster E, 1991. The behaviour of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes a review of the literature. WATER AIR SOIL POLLUT; 56, 667–680.

Soudek P, Petrová Š, Benešová D, Kotyza J, Vaněk T, 2008. Fytoremediace a možnosti zvýšení jejich účinnosti. CHEM. LISTY;102, 346-352.

St. Louis VL, Rudd JWM, Kelly CA, Hall BD, Rolfhus KR, Scott KJ, Lindberg SE, Dong W, 2001. Importance of the forest canopy to fluxes of methyl mercury and total mercury to boreal ecosystems. *ENVIRON. SCI. TECHNOL;* 35, 3089-3098.

Šebík L, Polák L, 1990. Náuka o produkcii dreva. Príroda, Bratislava; 322s.

Šimek M, 2004. Degradace půdy. PREZENTACE. Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, biologická fakulta, 223 s.

Štefanidesová V, Münsterová M, Rapošová K, Pavlíček V, 2005. Vyluhovatelnost rtuti z kontaminovaných materiálů. Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava, No.2, p.89-116, ISSN 0474-8476.

TSKHMP, 2012 (Technická správa komunikací hlavního města Prahy. Ročenka dopravy, Praha. Úsek dopravního inženýrství. Dostupné z: http://www.tsk-praha.cz/wps/portal/doprava/web/pro-odborniky/rocenky/!ut/p/b1/04_SjzQ0NzI2NzUxNDfRj9CPykssy0xPLMnMz0vMAfGjzOIt_UydArzdDQ0M3C1dDTwdnY18zR0NjCxcTfRzoxwVAd5Hrwg!/

Tuček M, 2006. Současná zdravotní rizika expozice rtuti a jejím sloučeninám. České pracovní lékařství, číslo 1. Klinika nemocí z povolání 1. lékařské fakulty Univerzity Karlovy, Praha. Dostupné z: http://195.250.138.169/prac/CPL_01_06/WEB/PDF%20web/09_Tucek_web.pdf.

Ullrich SM, Ilyushchenko MA, Kamberov IM, Tanton TW, 2007. Mercury contamination in the vicinity of a derelict chlor-alkali plant. Part I: Sediment and water contamination of Lake Balkyldak and the River Irtysh. SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT; 381, 1-16 .

USEPA, 1997. Mercury Study Report to Congress. OFFICE OF AIR QUALITY PLANNING AND STANDARDS AND OFFICE OF RESEARCH AND DEVELOPMENT.

Wang Q, Kim D, Dionysiou DD, Sorial GA, Timberlake D, 2004. Sources and remedation for mercury contamination in aquatic systems – a literature review. ENVIRONMENTAL POLLUTION; 131, 323-336.

Watmough SA, 1999. Monitoring historical changes in soil and atmospheric trace metal levels by dendrochemical analysis. ENVIRONMENTAL POLLUTION; 106, 391-403.

Watmough SA, Hutchinson TC, 2002. Historical changes in lead concentration in tree-rings of sycamore, oak and Scots pine in north-west England. THE SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT; 293, 85-96.

Wedepohl KH, 1978. Mercury. Handbook of Geochemistry. SPRINGER - Verlag, Berlin, 80-D-2.

Witt EL, Kolka RK, Nater EA, Wickman TR, 2009. Influence of the forest canopy on total and methyl mercury deposition in the boreal forest.Water, AIR, AND SOIL POLLUTION; 199, 3-11.

Xiao T, Guha J, Boyle D, Liu CQ, Zheng B, Wilson GC, Rouleau A, Chen J, 2004. Naturally occurring thallium: a hidden geoenvironmental health hazard? ENVIRONMENT INTERNATIONAL; 30, 501– 507

Vlasák J, 2008. Quo vadis Ruzyně? Řízení letového provozu České republiky. Dostupné z: http://www.rlp.cz/generate_page.php?page_id=1616

Zechmeister HG, Hohenwallner D, Illnar AH, Hagendorfer H, Roder I, Riss A, 2008. Temporal patterns of metal deposition at various scales in Austria during the last two decades. ATMOSPHERIC ENVIRONMENT; 42, 1301–1309.

Zelinková H, 2007. Stanovení rtuti ETAAS s dávkováním pevných vzorků. BAKALÁŘSKÁ PRÁCE; Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Ústav chemie. Brno, 45s.

Zhang L, Qian JL, Planas D, 1995. Mercury concentration in tree rings of black spruce (Picea mariana Mill. B.S.P.) in boreal Quebec, Canada. WATER, AIR, AND SOIL POLLUTION; 81, 163–173.

Zhang H, Feng X, Larssen T, Qiu G, Vogt RD, 2010. In Inland China, Rice, Rather than Fish, Is the Major Pathway for Methylmercury Exposure. ENVIRON HEALTH PERSPECT; 118, 1183–1188.

Zuna M, Ettler V, Sebek O, Mihaljevic M, 2012. Mercury accumulation in peatbogs at Czech sites with contrasting pollution histories. SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT; 424, 322-330.

# 8. SEZNAM ZKRATEK

| | |
|---|---|
| AMA 254 | Advanced Mercury Analyser |
| C:N | poměr celkového uhlíku a dusíku |
| CNS | centrální nervový systém |
| CV-AAS | atomová absorpční spektrometrie s metodou generování studených par rtuti (Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry) |
| Hg | rtuť |
| $Hg^0$ | elementární (atomární) rtuť |
| $Hg^{2+}$ | rtuťnaté ionty – anorganická rtuť |
| MeHg | methylrtuť (organická forma Hg) |
| N | dusík |
| NP | národní park |
| P | fosfor |
| TGM | celkové plynná rtuť (Total Gaseous Mercury) |

# 9. SEZNAM PŘÍLOH

**Příloha č. (1):** Spotřeba rtuti v EU

**Příloha č. (2):** Celosvětová spotřeba rtuti

**Příloha č. (3):** Přeměna sloučenin rtuti v životním prostředí

**Příloha č. (4):** Míra rozšíření rtuti v Evropě ve svrchních vrstvách půdy

**Příloha č. (5):** Míra rozšíření rtuti v Evropě v říčních sedimentech

**Příloha č. (6):** Zájmové lokality odběru kórů smrku ztepilého *(Picea abies* L.*)*

**Příloha č. (7):** Čtyři pražské lokality, kde byly odebrány dřevní kóry (letokruhy) ze smrku ztepilého *(Picea abies* L.*)*

**Příloha č. (8):** První pražská lokalita "Břevnovská klášterní zahrada"

**Příloha č. (9):** Druhá pražská lokalita "Krematorium Motol"

**Příloha č. (10):** Třetí pražská lokalita "Pod Spalovnou - Vysočany"

**Příloha č. (11):** Čtvrtá pražská lokalita "Pražský okruh - Ruzyně"

**Příloha č. (12):** Množství Hg v letokruzích stromů "A, B, C" z lokality "Břevnovská klášterní zahrada".

**Příloha č. (13):** Porovnání počtu provedených kremací a průměrného množství Hg v letokruzích stromů "A, B, C" na návětrné jihozápadní straně z lokality "Krematorium Motol".

**Příloha č. (14):** Množství Hg v letokruzích stromů "A, B, C" z lokality Krematorium Motol.

**Příloha č. (15)**: Množství Hg v letokruzích stromů "A, B, C, D" z lokality Pod Spalovnou - Vysočany.

**Příloha č. (16)**: Množství Hg v letokruzích stromů "A, C, D" z lokality Pražský okruh - Ruzyně.

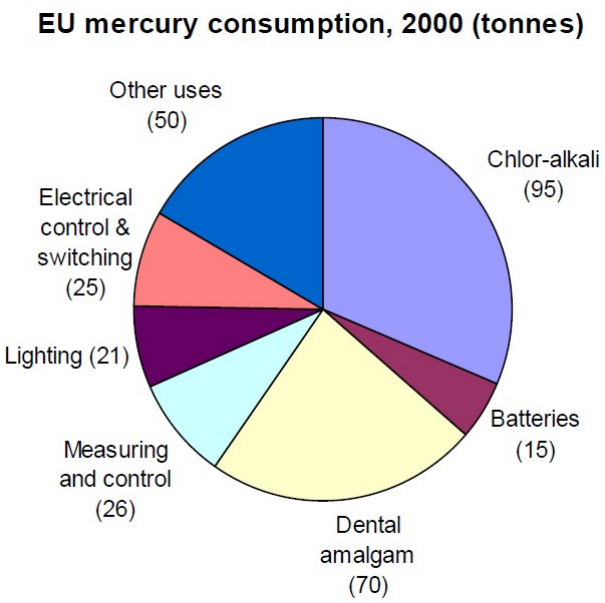
**Příloha č. (17):** Množství Hg v letokruzích stromů "A, B, C" z lokality Šumava - Modrava.

**Příloha č. (18):** Vývoj intenzity dopravy na kordonech v Praze

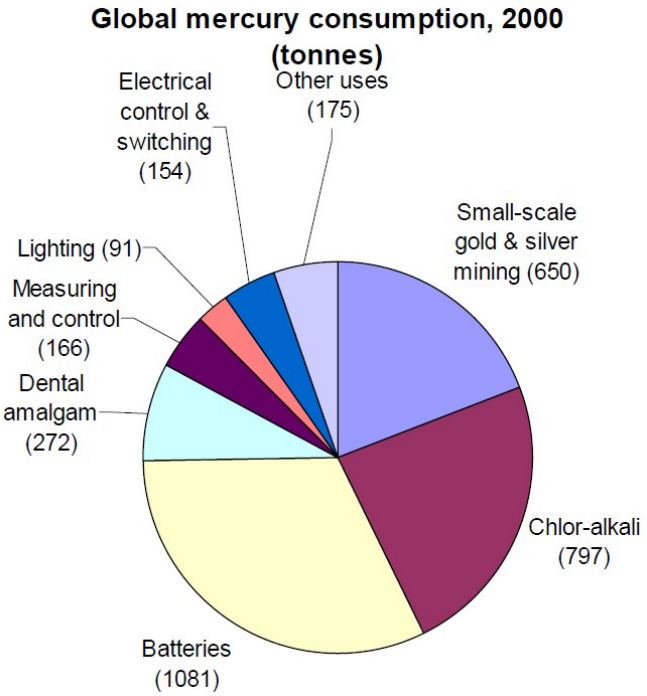
**Příloha č. (19):** Množství Hg v kůře stromů ve všech pěti zkoumaných lokalitách.

**Příloha č. (20):** Obsahy celkového fosforu ve vybraných vzorcích

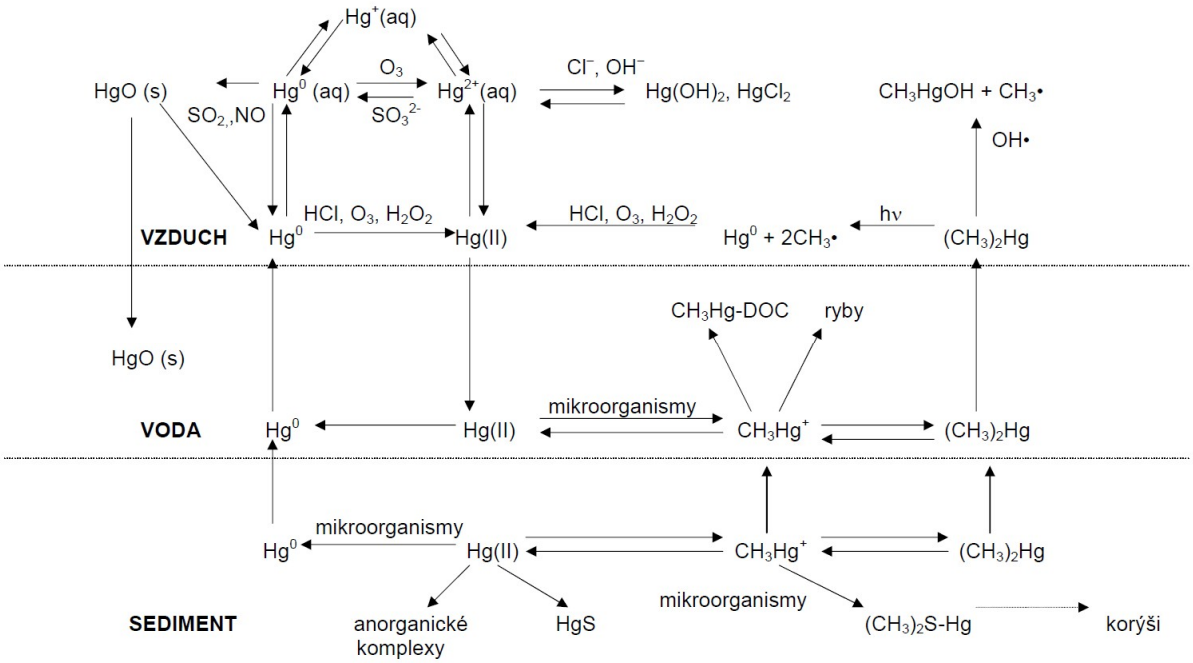
**Příloha č. (21):** Obsahy celového C, N a jejich poměry (C:N) ve vybraných vzorcích



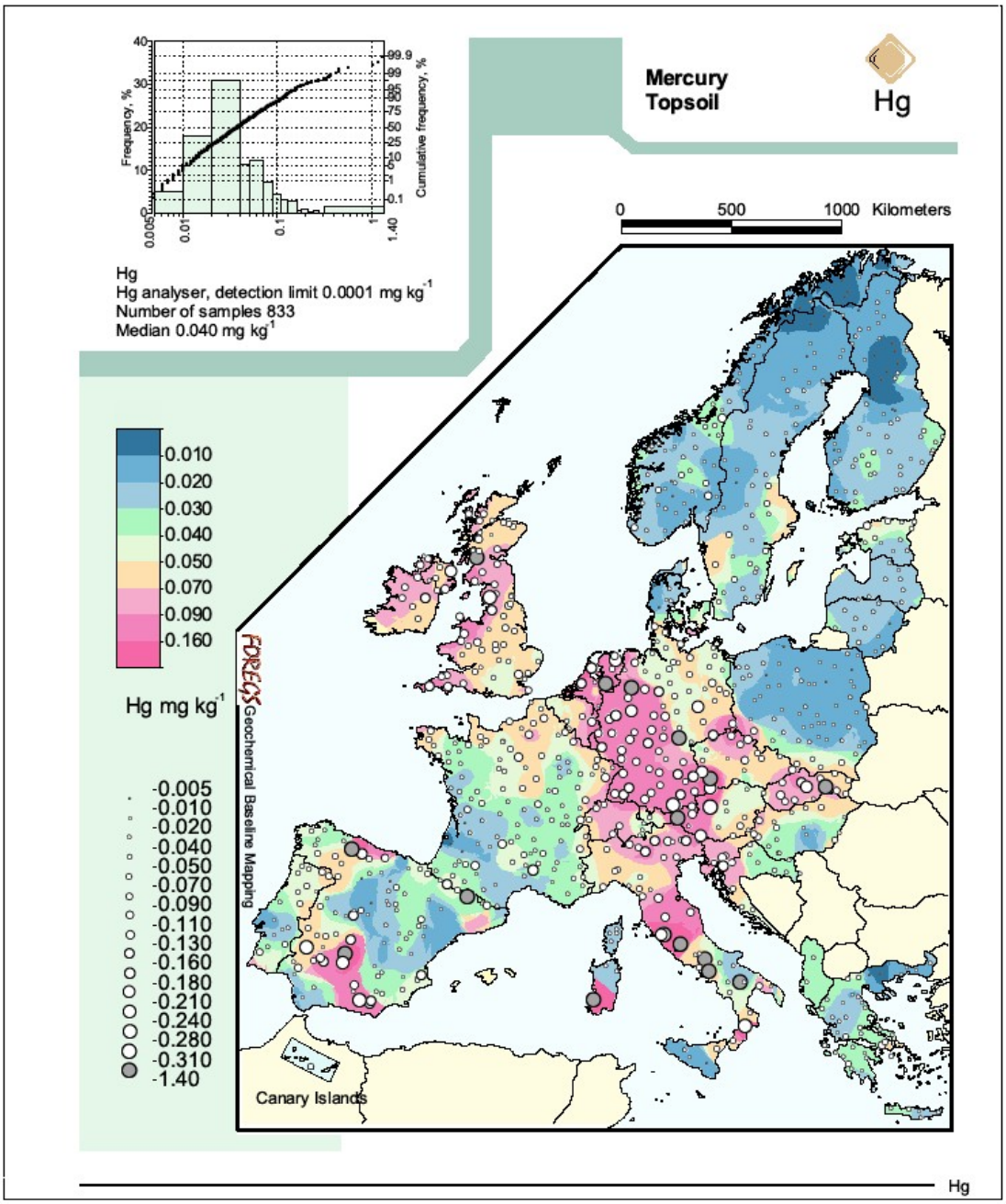

**Příloha č. (1):** Spotřeba rtuti v EU [zdroj dat: ECDGE, 2004]



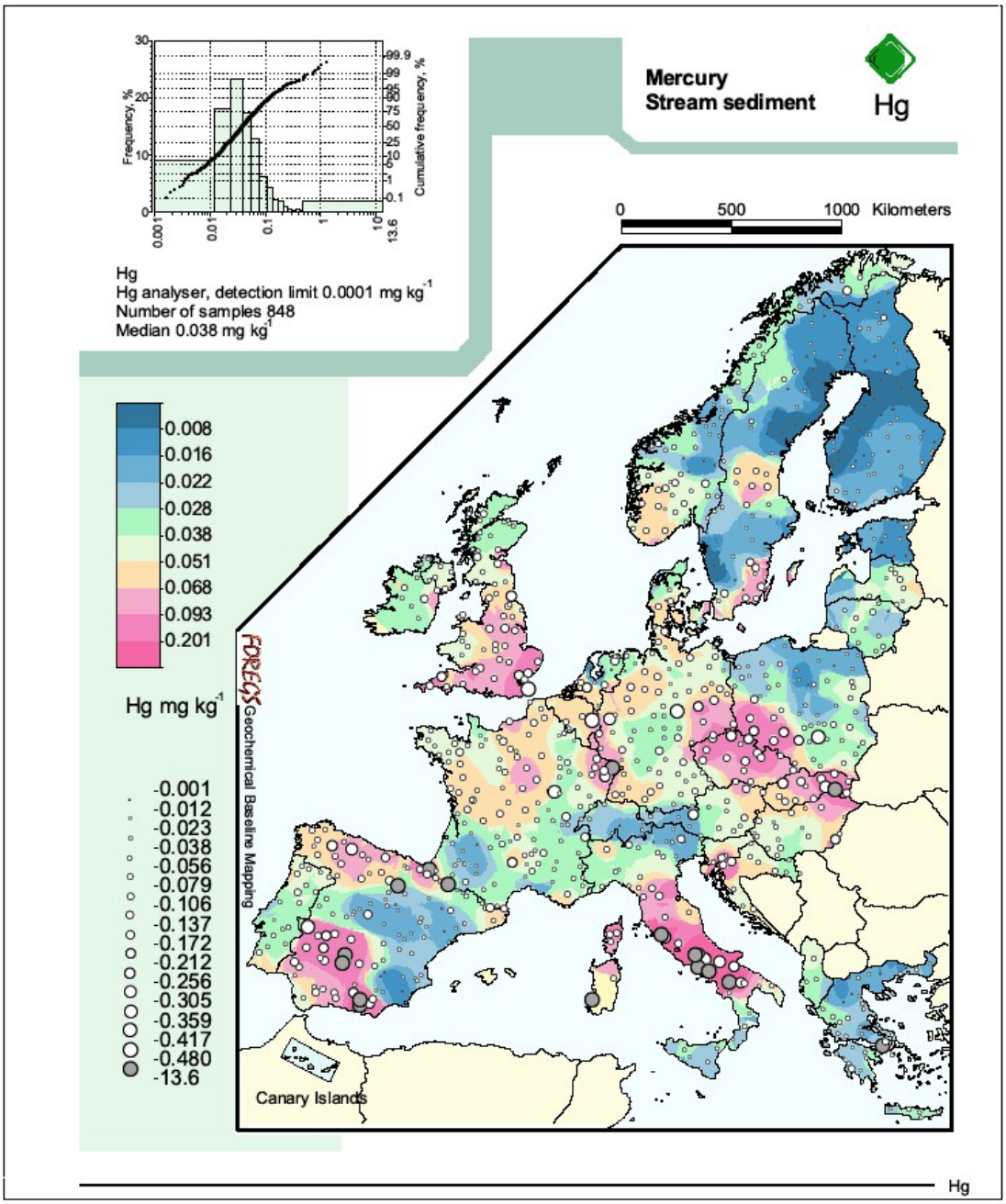

**Příloha č. (2):** Celosvětová spotřeba rtuti [zdroj dat: ECDGE, 2004]



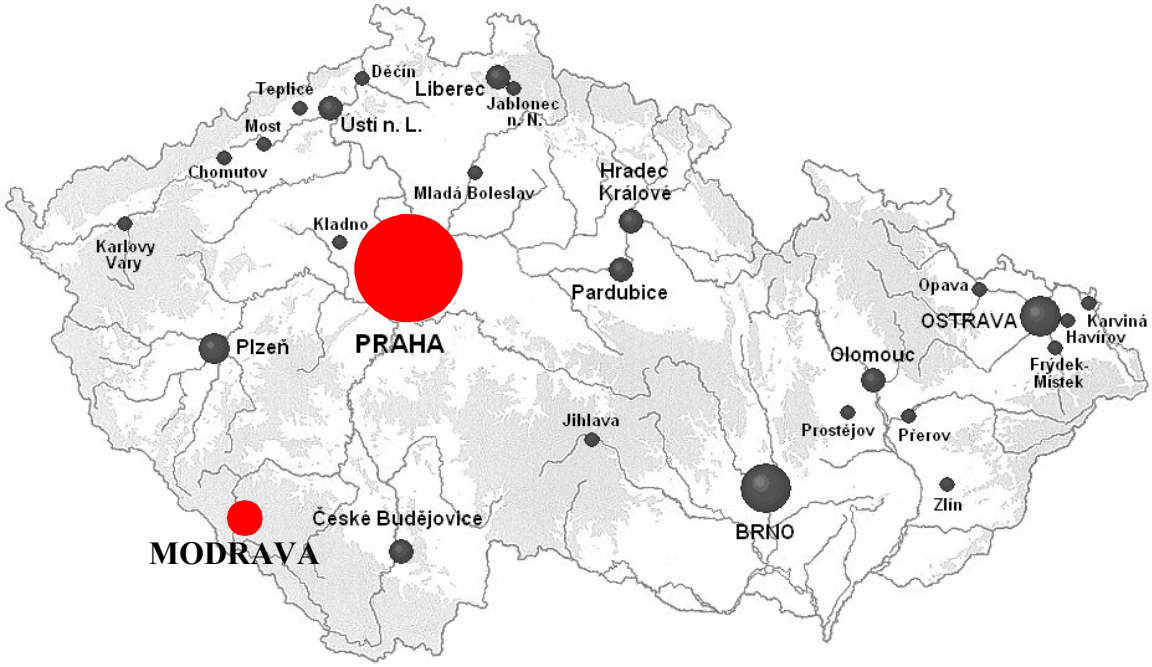

**Příloha č. (3):** Přeměna sloučenin rtuti v životním prostředí [zdroj dat: *Houserová et al., 2006*].



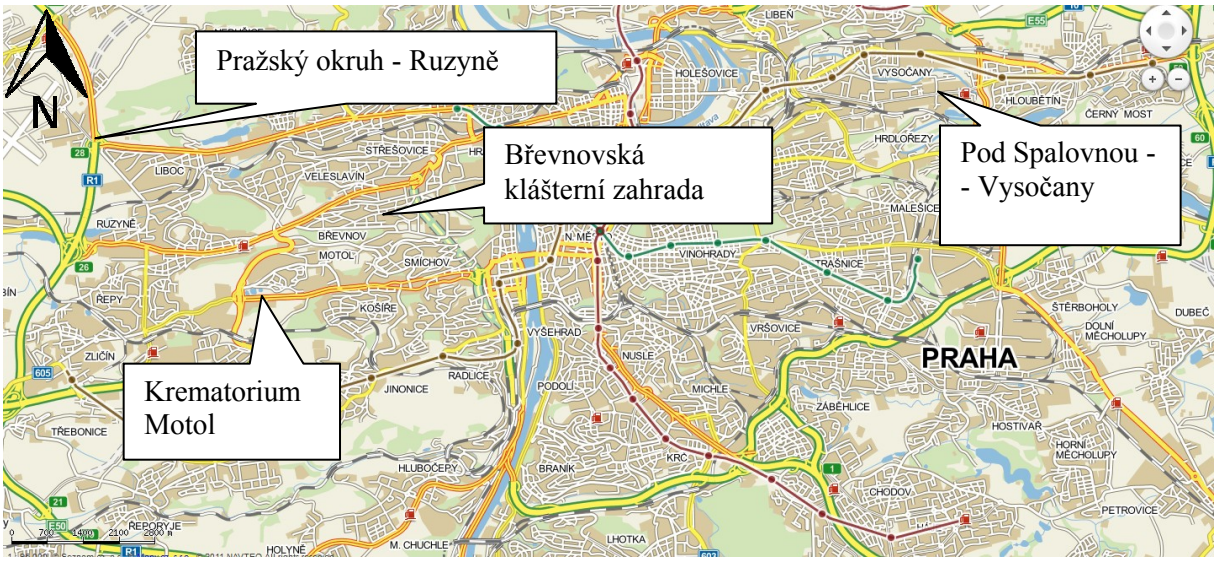

**Příloha č. (4):** Míra rozšíření rtuti v Evropě ve svrchních vrstvách půdy [zdroj dat: Salminen, 2005].



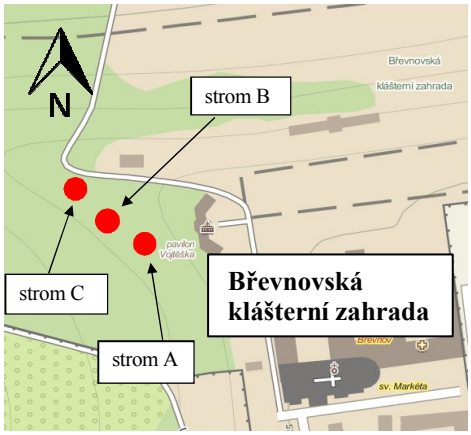

**Příloha č. (5):** Míra rozšíření rtuti v Evropě v říčních sedimentech [zdroj dat: Salminen, 2005].



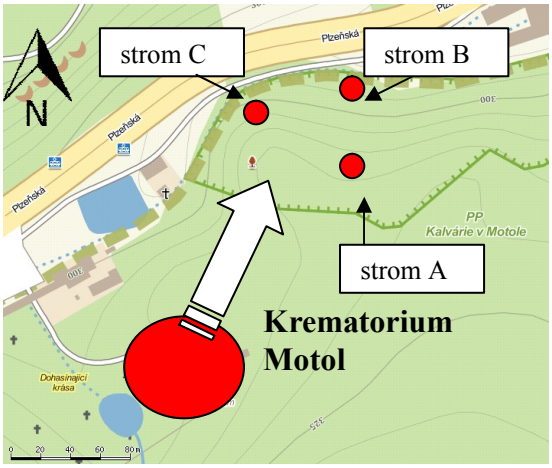

**Příloha č. (6):** Zájmové lokality odběru kórů smrku ztepilého *(Picea abies,* L.*)*. Praha je hlavní zájmovou lokalitou. Modrava ležící v NP Šumava je považována za neznečištěnou, tj. referenční lokalitou. Vzdálenost mezi Prahou a lokalitou na Modravě je cca 140 km.



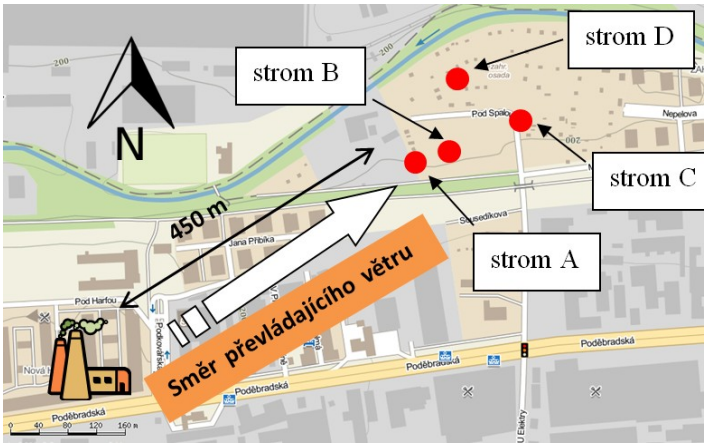

**Příloha č. (7):** Čtyři pražské lokality, kde byly odebrány dřevní kóry (letokruhy) ze smrku ztepilého *(Picea abies* L.*)*.



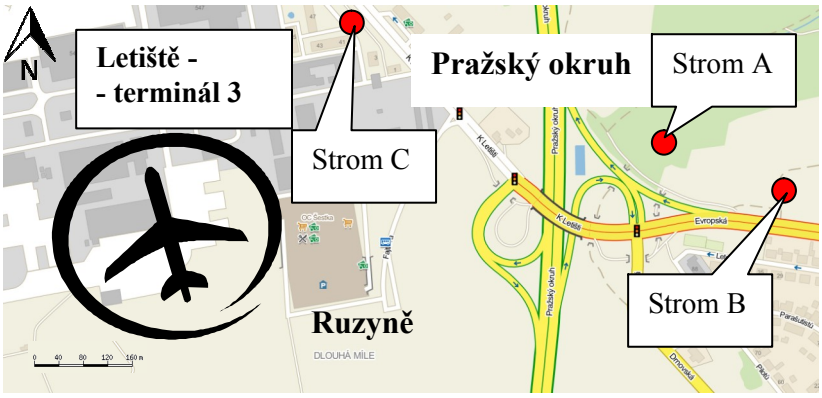

**Příloha č. (8):** První pražská lokalita "Břevnovská klášterní zahrada". Místo odběru dřevních jader smrku ztepilého *(Picea abies L.)*.



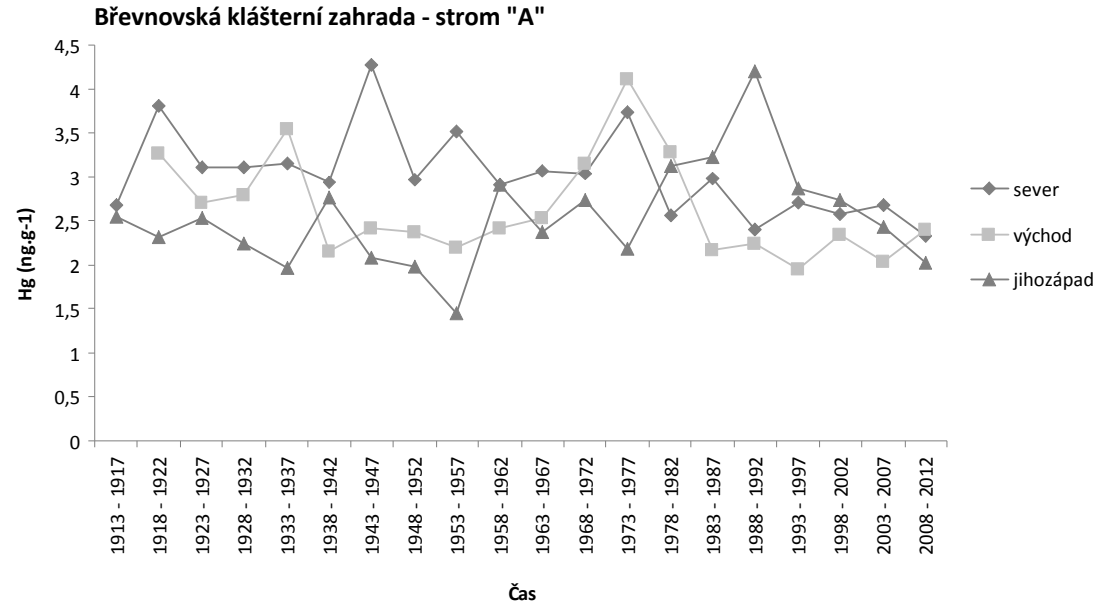

**Příloha č. (9):** Druhá pražská lokalita "Krematorium Motol". Místo odběru dřevních jader smrku ztepilého *(Picea abies* L.*)*.

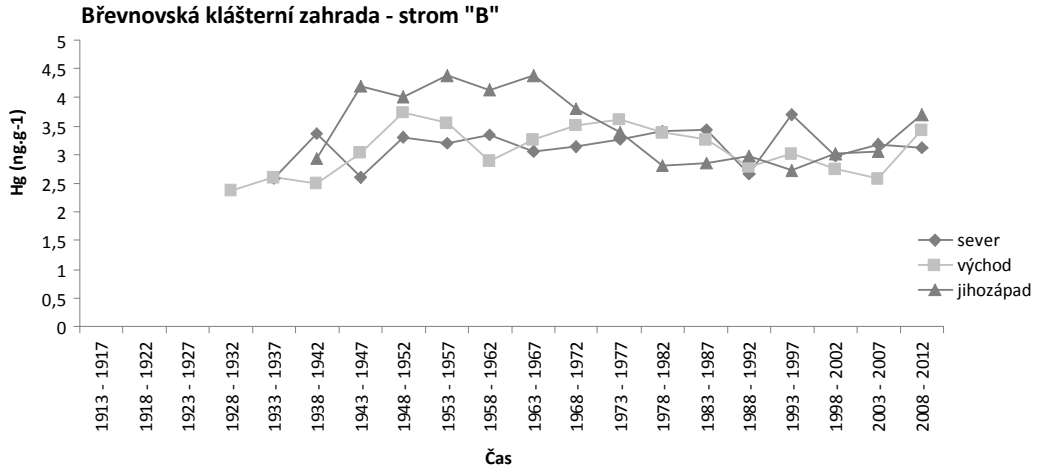


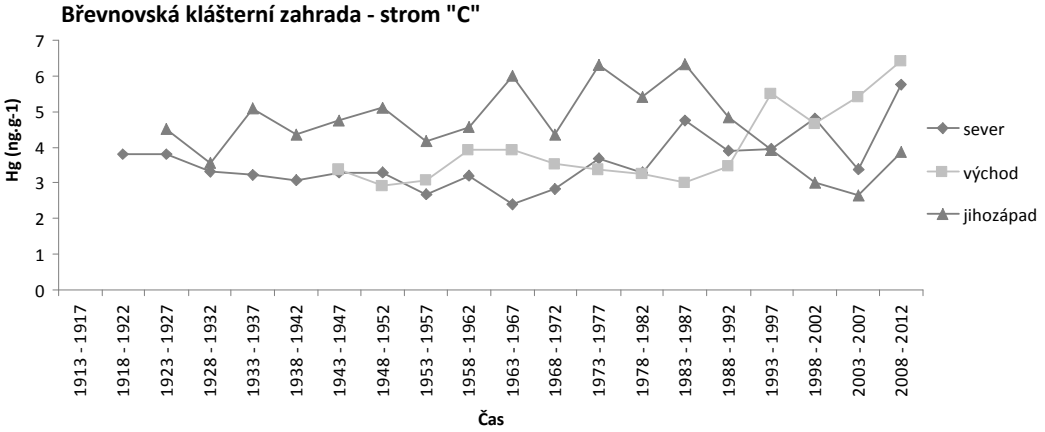

**Příloha č. (10):** Třetí pražská lokalita "Pod Spalovnou - Vysočany". Místo odběru dřevních jader smrku ztepilého *(Picea abies* L.*)* v zahrádkářské osadě .



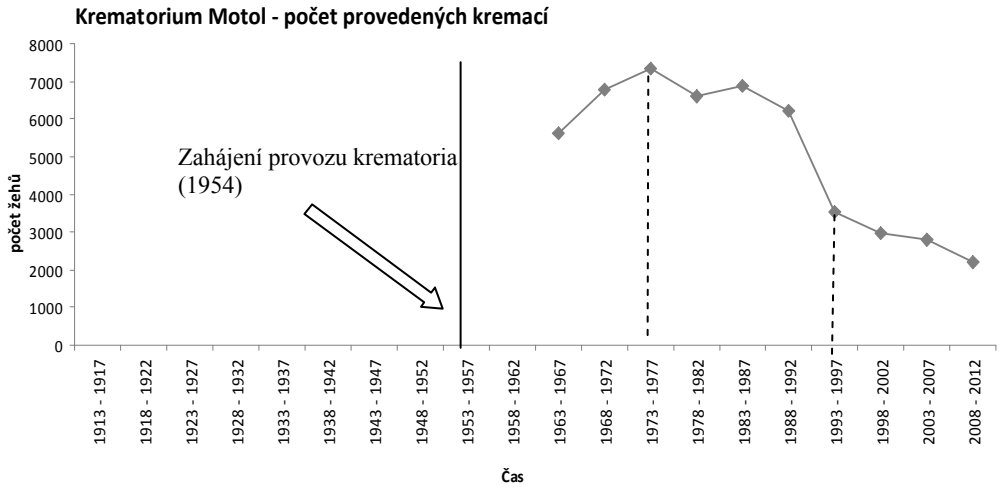

**Příloha č. (11):** Čtvrtá pražská lokalita "Pražský okruh - Ruzyně". Místo odběru dřevních jader smrku ztepilého *(Picea abies* L.*)* se nachází v blízkosti Letiště Václava Havla.

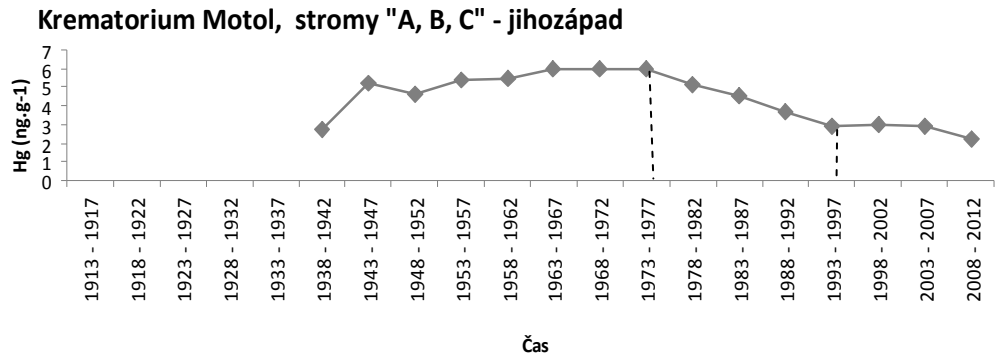


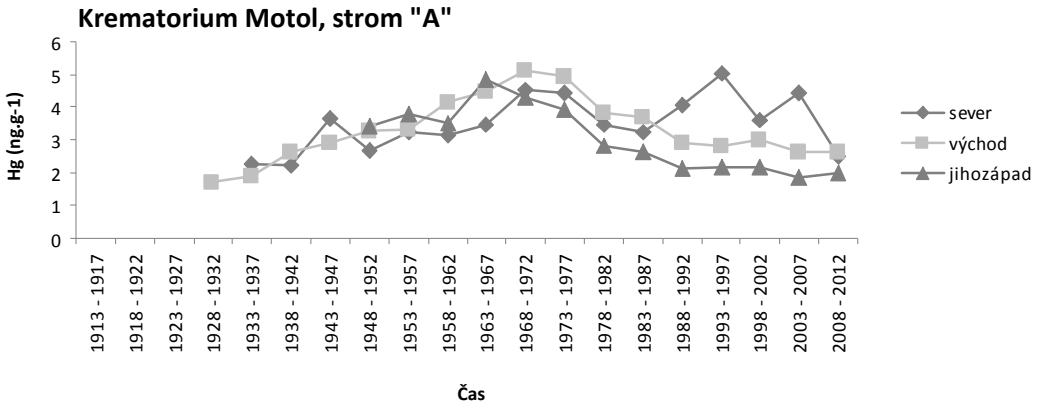



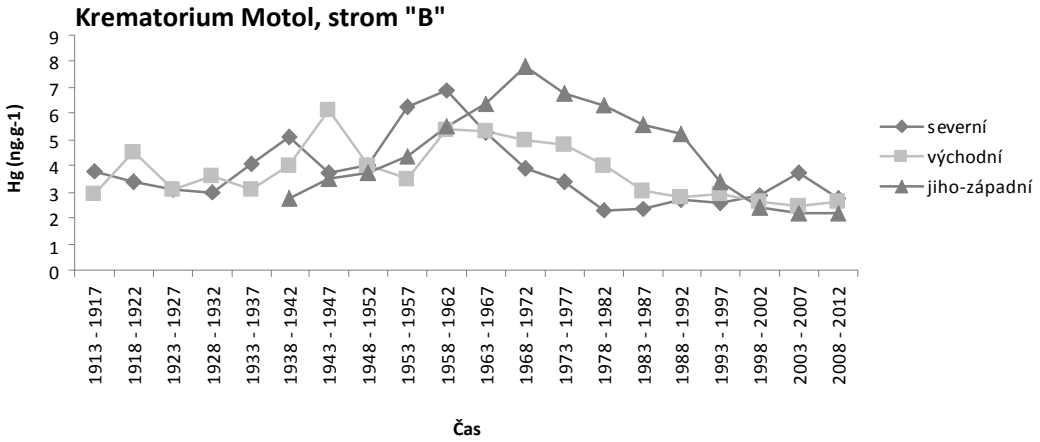

**Příloha č. (12):** Množství Hg v letokruzích stromů "A, B, C" z lokality Břevnovská klášterní zahrada. V grafu jsou průměrné hodnoty Hg zjištěné z jednotlivých světových stran.

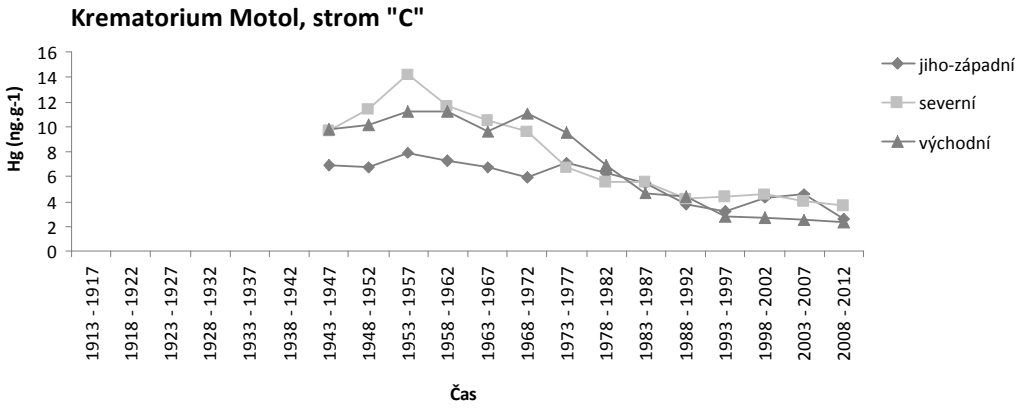


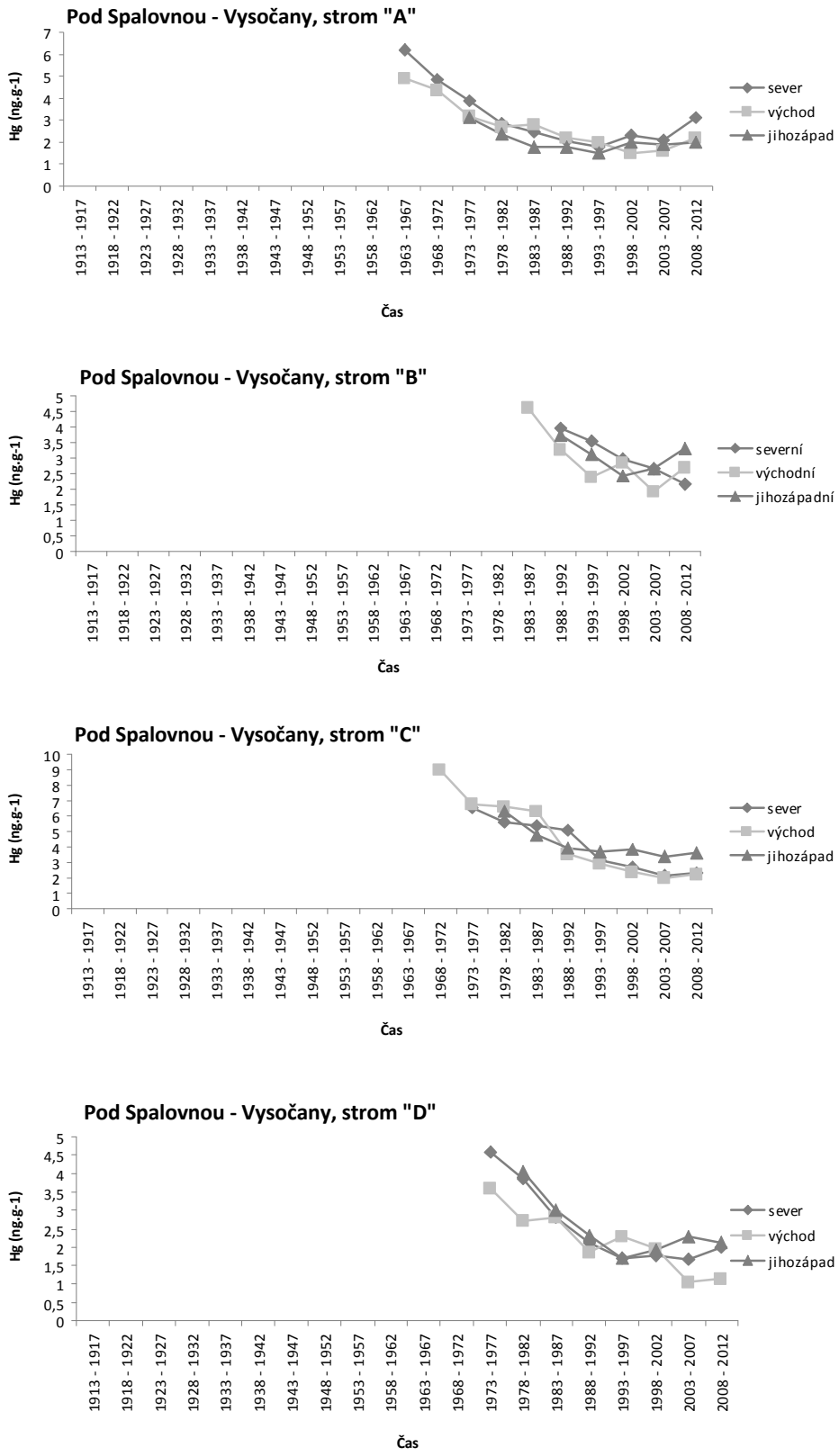

**Příloha č. (13):** Porovnání počtu provedených kremací a průměrného množství Hg v letokruzích stromů "A, B, C" na návětrné jihozápadní straně z lokality "Krematorium Motol". Maximální a zlomová hodnota je označena čárkovanou čarou, kde lze pozorovat stejný trend.



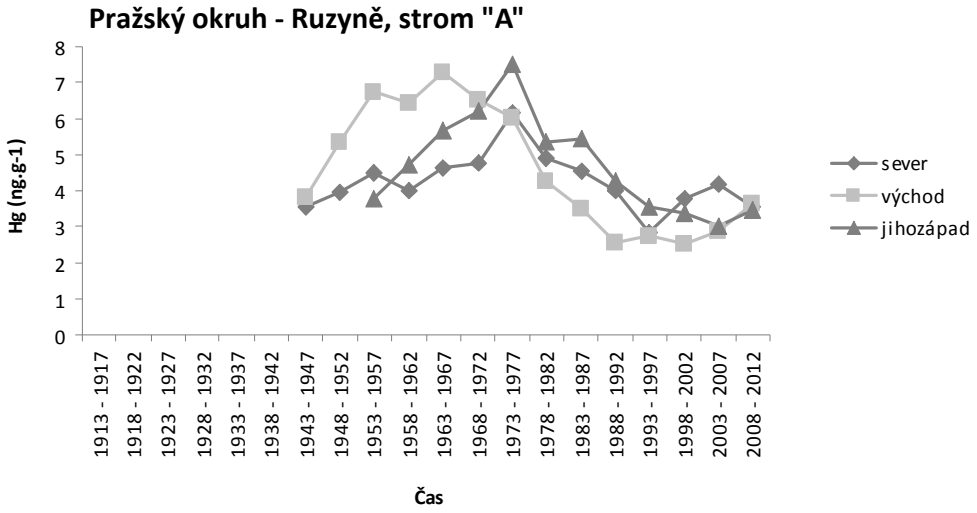



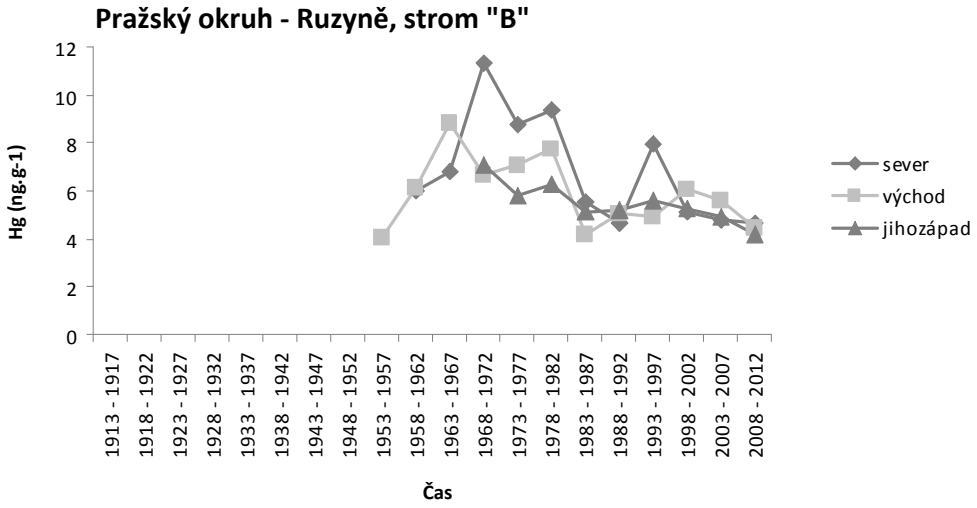



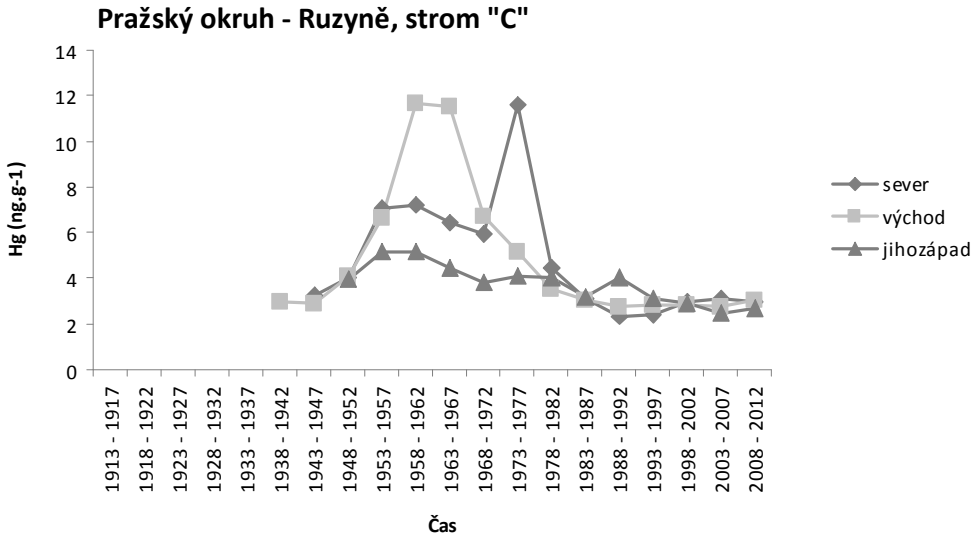

**Příloha č. (14):** Množství Hg v letokruzích stromů "A, B, C" z lokality Krematorium Motol. V grafu jsou průměrné hodnoty Hg zjištěné z jednotlivých světových stran.



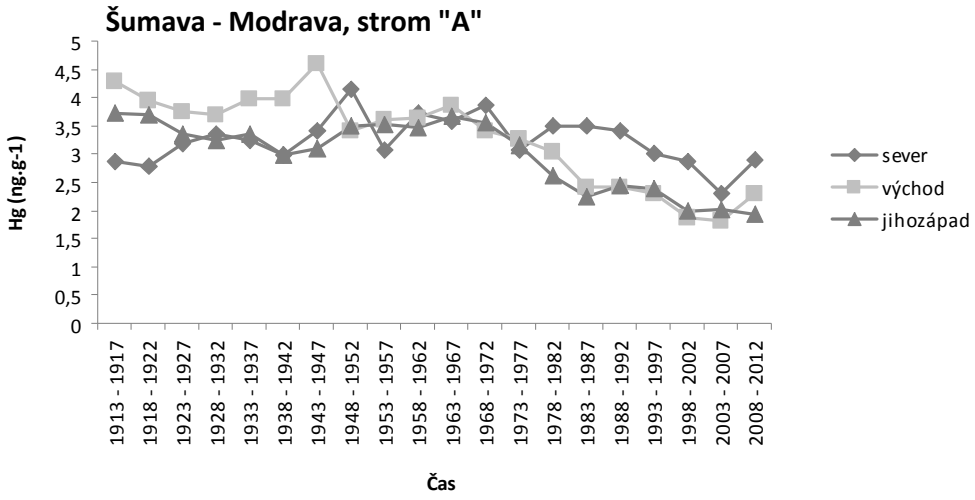

**Příloha č. (15)**: Množství Hg v letokruzích stromů "A, B, C, D" z lokality Pod Spalovnou - Vysočany. V grafech jsou průměrné hodnoty Hg zjištěné z jednotlivých světových stran.

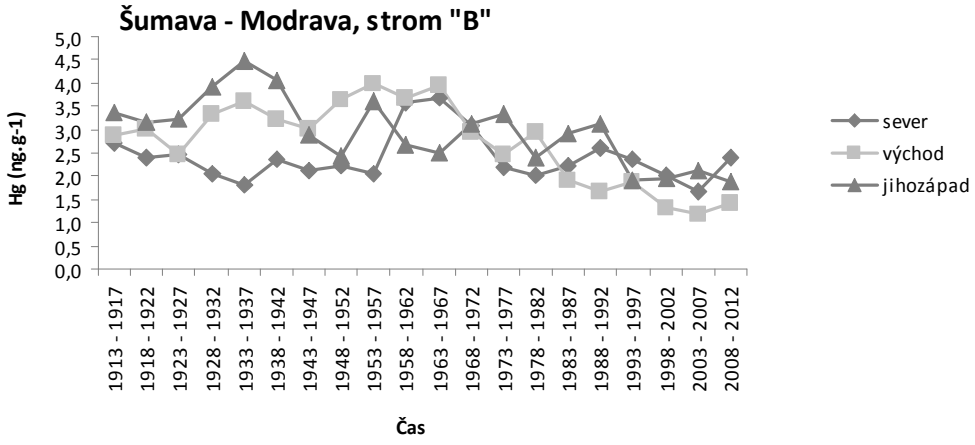


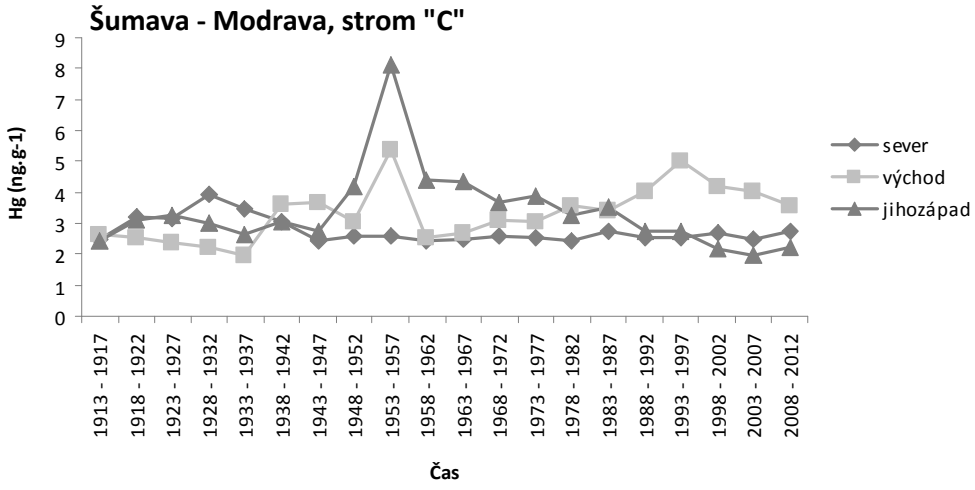



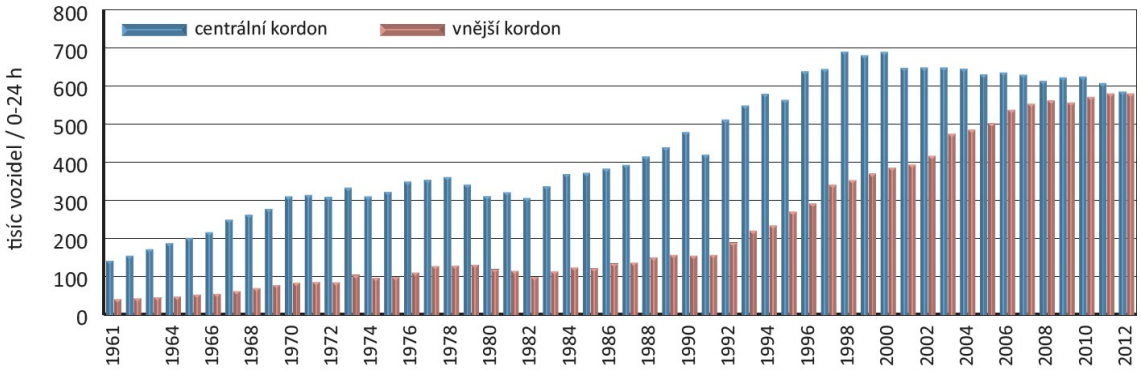

**Příloha č. (16)**: Množství Hg v letokruzích stromů "A, B, C" z lokality Pražský okruh - Ruzyně. V grafech jsou průměrné hodnoty Hg zjištěné z jednotlivých světových stran.




**Příloha č. (17):** Množství Hg v letokruzích stromů "A, B, C" z lokality Šumava - Modrava. V grafu jsou průměrné hodnoty Hg zjištěné z jednotlivých světových stran.




**Příloha č. (18):** Vývoj intenzity dopravy na kordonech v Praze (prac. den, oba směry celkem, období 0-24 h), [zdroj: TSK Praha - Ročenka dopravy, Praha 2012].

| Lokalita | Strom | Vzorek č. | Hg [ng.g$^{-1}$] | Rsd [%] |
|---|---|---|---|---|
| Břevnovská klášterní zahrada | A - sever | 1 | 20,5 | 1,7 |
| | A - východ | 2 | 13,8 | 1 |
| | A - jihozápad | 3 | 19,2 | 1,03 |
| | B - sever | 5 | 32,4 | 1,52 |
| | B - východ | 6 | 20,9 | 1,12 |
| | B - jihozápad | 7 | 26,1 | 0,57 |
| | C - sever | 9 | 25,4 | 4,97 |
| | C - východ | 10 | 27,3 | 2,43 |
| | C - jihozápad | 11 | 33,7 | 0,26 |
| Krematorium Motol | A - sever | 29r | 30,1 | 2,76 |
| | A - východ | 30r | 39,5 | 2,83 |
| | A - jihozápad | 31r | 32,1 | 2,47 |
| | B - sever | 32r | 30,7 | 1,22 |
| | B - východ | 33r | 25,6 | 1,61 |
| | B - jihozápad | 34r | 28,3 | 4,62 |
| | C - sever | 17 | 39,4 | 2,34 |
| | C - východ | 18 | 33 | 0,62 |
| | C - jihozápad | 19 | 52 | 2,73 |
| Pod Spalovnou - Vysočany | A - sever | 40 | 20,2 | 1,6 |
| | A - východ | 41 | 17,1 | 2,3 |
| | A - jihozápad | 42 | 19,1 | 2 |
| | B - sever | 44 | 21 | 1,9 |
| | B - východ | 45 | 15,9 | 0,4 |
| | B - jihozápad | 46 | 15,6 | 0,3 |
| | C - sever | 48 | 15,8 | 0,1 |
| | C - východ | 49 | 17,3 | 0,2 |
| | C - jihozápad | 50 | 16,5 | 1,7 |
| | D - sever | 52 | 19 | 2,6 |
| | D - východ | 53 | 15,7 | 3 |
| | D - jihozápad | 54 | 16,7 | 2,1 |
| Pražský okruh - Ruzyně | A - sever | 56 | 26,5 | 1,66 |
| | A - východ | 57 | 33 | 1,73 |
| | A - jihozápad | 58 | 20,1 | 0,74 |
| | B - sever | 64 | 48,7 | 4,59 |
| | B - východ | 65 | 21,1 | 0,19 |
| | B - jihozápad | 66 | 23,5 | 1,02 |
| | C - sever | 68 | 28,6 | 2,64 |
| | C - východ | 69 | 34,5 | 0,09 |
| | C - jihozápad | 70 | 35,4 | 0,34 |

**Příloha č. (19):** Množství Hg v kůře stromů ze všech pěti zkoumaných lokalit.

| Lokalita | Strom | Vzorek č. | Hg [ng.g$^{-1}$] | Rsd [%] |
|---|---|---|---|---|
| Šumava - Modrava | A - sever | 100 | 34,8 | 0,8 |
| | A - východ | 101 | 24,4 | 0,1 |
| | A - jihozápad | 102 | 24,5 | 0,4 |
| | B - sever | 104 | 32,5 | 1,6 |
| | B - východ | 105 | 32,7 | 0,1 |
| | B - jihozápad | 106 | 36,7 | 4,4 |
| | C - sever | 108 | 43,7 | 1,4 |
| | C - východ | 109 | 51,4 | 1,2 |
| | C - jihozápad | 110 | 38,3 | 3,8 |

**Příloha č. (19) pokračování:** Množství Hg v kůře stromů ze všech pěti zkoumaných lokalit.

| Lokalita | Strom | Vzorek č. | Rok | P [µg.g$^{-1}$] |
|---|---|---|---|---|
| Pod Spalovnou - Vysočany | C - jihozápad | 51/5 | 2008 - 2012 | 239 |
| | | 51/10 | 2003 - 2007 | 72 |
| | | 51/15 | 1998 - 2002 | 25 |
| | | 51/20 | 1993 - 1997 | 3 |
| | | 51/25 | 1988 - 1992 | ND |
| | | 51/30 | 1983 - 1987 | ND |
| Krematorium Motol | C - jihozápad | 20/5 | 2008 - 2012 | ND (málo materiálu) |
| | | 20/10 | 2003 - 2007 | ND (málo materiálu) |
| | | 20/15 | 1998 - 2002 | 51 |
| | | 20/20 | 1993 - 1997 | 43 |
| | | 20/25 | 1988 - 1992 | 31 |
| | | 20/30 | 1983 - 1987 | 51 |
| | | 20/35 | 1978 - 1982 | 21 |
| | | 20/40 | 1973 - 1977 | 18 |
| | | 20/45 | 1968 - 1972 | ND |
| | | 20/50 | 1973 - 1977 | ND |
| | | 20/55 | 1968 - 1972 | ND |
| | | 20/60 | 1963 - 1967 | ND |
| | | 20/65 | 1958 - 1962 | ND |
| | | 20/70 | 1953 - 1957 | ND |

**Příloha č. (20):** Množství celkového fosforu ve vybraných vzorcích

| Lokalita | Strom | Vzork č. | Rok | poměr C:N | C [mg.g$^{-1}$] | N [mg.g$^{-1}$] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Pod Spalovnou - Vysočany | C - východ | 49/5 | 2008 - 2012 | 391 | 497,3 | 1,44 |
| | | 49/10 | 2003 - 2007 | 319,8 | 502,3 | 1,59 |
| | | 49/15 | 1998 - 2002 | 541,2 | 501,1 | 1,21 |
| | | 49/20 | 1993 - 1997 | 1212,7 | 498 | 0,2 |
| | | 49/25 | 1988 - 1992 | ND | 494,1 | 0 |
| | | 49/30 | 1983 - 1987 | 438,8 | 500 | 0,57 |
| | | 49/35 | 1978 - 1982 | 913,8 | 508,6 | 1,27 |
| | | 49/40 | 1973 - 1977 | 549,8 | 498,1 | 0,45 |
| | | 49/45 | 1968 - 1972 | 466,2 | 495,5 | 0,53 |
| | D - jihozápad | 54/5 | 2008 - 2012 | 253 | 492,7 | 0,97 |
| | | 54/10 | 2003 - 2007 | 462,9 | 487,4 | 1,09 |
| | | 54/15 | 1998 - 2002 | 343,5 | 501,8 | 1,5 |
| | | 54/20 | 1993 - 1997 | 575,7 | 503,7 | 0,88 |
| | | 54/25 | 1988 - 1992 | 573,8 | 500 | 0,87 |
| | | 54/30 | 1983 - 1987 | 418,4 | 512,2 | 0,6 |
| | | 54/35 | 1978 - 1982 | 382 | 503,8 | 0,66 |
| Pražský okruh - Ruzyně | A - jihozápad | 59/5 | 2008 - 2012 | 378,4 | 500,2 | 2,18 |
| | | 59/10 | 2003 - 2007 | 486,3 | 504,5 | 1,09 |
| | | 59/15 | 1998 - 2002 | 401,9 | 494,4 | 0,62 |
| | | 59/20 | 1993 - 1997 | 522,9 | 495,1 | 0,99 |
| | | 59/25 | 1988 - 1992 | 420,6 | 490,6 | 1,19 |
| | | 59/30 | 1983 - 1987 | 188,3 | 495,6 | 1,31 |
| | | 59/35 | 1978 - 1982 | 170,9 | 486,9 | 1,43 |
| | | 59/40 | 1973 - 1977 | NA | 485,2 | 0 |
| | | 59/45 | 1968 - 1972 | 407 | 496,6 | 0,61 |

**Příloha č. (21):** Obsahy celového C, N a jejich poměry (C:N) ve vybraných vzorcích