

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Geologie
Studijní obor: Geologie životního prostředí



Ing. Zuzana Nepomucká

**DISTRIBUCE RTUTI V PŮDÁCH V OKOLÍ SOUČASNÝCH I
HISTORICKÝCH ZDROJŮ EMISÍ RTUTI**

**Distribution of mercury in soils around current and historical sources of
mercury emissions**

Diplomová práce

Vedoucí práce: Doc. RNDr. Tomáš Navrátil, Ph.D.

Praha 2016

Prohlášení:

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

V Praze, 22.8.2016

Podpis

Abstrakt

Tato diplomová práce poskytuje přehled distribuce rtuti v okolí historických i současných zdrojů znečištění. Byly vybrány lokality v okolí Českého krasu, které jsou charakteristické emisními zdroji. Jednalo se o železářny, vápenky a cementárny. Vybranými lokalitami byl Králův Dvůr, Radotín a Hrádek u Rokycan. Z těchto lokalit byly odebrány půdní vzorky z organických a minerálních horizontů, které byly podrobeny analýzám. Průměrná koncentrace Hg v organických horizontech byla $288 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ rtuti. Horizonty A obsahovaly průměrně $241 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, antropogenní horizonty M $287 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ a nejméně rtuti bylo obsaženo v horizontech B ($56 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$). Byly zkoumány vztahy mezi rtutí a půdními komponentami. Byl potvrzen silný vztah rtuti k půdní organické hmotě, ale i vztah k síře. Analyzované vzorky potvrdily původ rtuti z atmosférické depozice, nikoliv uvolňováním z geologického podloží. Naměřená vysoká koncentrace oxalátem extrahovatelného hliníku, železa a manganu byla důsledkem uvolnění z podloží.

Klíčová slova: rtuť, lesní půda, kontaminace, půdní organický uhlík

Summary

This thesis provides an overview of mercury distribution in the forest soils located in vicinity of historical and current mercury emission sources. The sites were chosen around Bohemian Karst due to presence of emission source, i.e. iron production processes, cement plants, lime processing plants. The chosen sites were near municipalities of Králův Dvůr, Radotín and Hrádek u Rokycan. From these sites the soils samples were collected from organic and mineral horizons. Average mercury concentration in organic horizons was $288 \mu\text{g.kg}^{-1}$, organo-mineral horizons A contained $241 \mu\text{g.kg}^{-1}$, anthropogenic horizons M $287 \mu\text{g.kg}^{-1}$ and horizons B $56 \mu\text{g.kg}^{-1}$ only. The relations among mercury and soil components were tested. Strong link between mercury, soil organic matter (SOM) and sulfur was found. The result indicated that the origin of mercury in soil samples was atmospheric deposition rather than bedrock. High concentrations of oxalate extractable aluminum, iron and manganese in mineral horizons have been explained as the cause of bedrock weathering.

Keywords: mercury, forest soil, contamination, soil organic carbon

Obsah

1	Úvod	1
1.1	Rtuť.....	1
1.1.1	Chemické a fyzikální vlastnosti rtuti.....	3
1.1.2	Chemické formy rtuti.....	3
1.2	Zdroje rtuti.....	6
1.2.1	Přirozené zdroje Hg.....	6
1.2.2	Antropogenní zdroje Hg	7
1.3	Zdroje rtuti v zájmovém území.....	9
1.3.1	Lokalita železářny Hrádek u Rokycan	10
1.3.2	Lokalita cementárny Radotín.....	10
1.3.3	Lokalita železářny a cementárny Králův Dvůr	10
1.4	Depozice Hg.....	11
1.5	Rtuť v půdách	11
2	Cíle práce	13
3	Experimentální část	14
3.1	Všeobecná charakteristika zájmového území	14
3.2	Sběr a úprava vzorků	16
3.3	Analytické metody.....	16
3.3.1	Stanovení obsahu Hg.....	16
3.3.2	Stanovení pH výluhu půd.....	17
3.3.3	Stanovení oxalátem extrahovatelných koncentrací Fe, Al a Mn	17
3.3.4	Stanovení N, C a S.....	17
3.4	Statistické zpracování dat.....	18
3.5	Výsledky.....	19
3.5.1	Obsah Hg	19
3.5.2	Obsah N, C a S.....	20
3.5.3	Oxalátem extrahovatelné Fe, Al a Mn.....	21
3.5.4	pH půd	22
3.5.5	Průměrné složení půdních horizontů podle lokalit	22
3.5.6	Korelační analýzy: Vztah mezi Hg a složením půd.....	25
3.6	Diskuze.....	29
3.6.1	Vztah rtuti k půdním komponentám.....	30
3.6.2	Porovnání jednotlivých lokalit	31
3.7	Závěr	32
4	Seznam použité literatury	33

1 Úvod

Rtuť (Hg) je globální polutant, který se ovšem také přirozeně vyskytuje v životním prostředí (Gustin et al., 2000; Selin, 2009). K celosvětovému znečištění tímto kovem přispívají hlavně jeho chemicko-fyzikální vlastnosti, kdy se může vyskytovat ve více formách: jako elementární, ale i jako anorganicky i organicky vázaný (EPA, 2013). K uvolňování rtuti do prostředí nedochází pouze z přirozených zdrojů, jako je eroze a vulkanická činnost, ale i z antropogenních zdrojů, jakými jsou různé průmyslové procesy. Mezi hlavní zdroje emisí Hg patří spalování fosilních paliv, metalurgie a spalování odpadů (Gad, 2005). V současné době dochází k neustálému navyšování koncentrace rtuti v životním prostředí a rtuť je dnes prakticky všudypřítomná (Pacyna et al., 2010), přičemž díky svému dlouhému rezidenčnímu času v atmosféře (Wilson et al., 2006) může být transportována na velké vzdálenosti od zdroje znečištění (Gustin et al., 2000). V současnosti je vyvíjen značný tlak na snižování koncentrace rtuti v životním prostředí a tím i snižování zdravotních a environmentálních rizik spojených s výskytem rtuti (Pacyna et al., 2010; Selin, 2009).

Znečištění rtutí představuje riziko pro lidské zdraví a životní prostředí v globálním měřítku. Po emitaci do atmosféry je rtuť v elementární formě přenášena na velké vzdálenosti, než je postupně oxidována na formu, která je deponována do ekosystémů. V atmosféře, oceánech a terestrických ekosystémech cirkuluje po celá staletí až tisíciletí (Selin, 2009). Je tedy evidentní, že atmosféra a oceány hrají významnou roli v distribuci a redistribuci rtuti na zemském povrchu. Atmosférická depozice rtuti do oceánů značně převyšuje depozici do řek (Fitzgerald & Lamborg, 2005). Ve vodních ekosystémech se rtuť může přeměnit na methylrtuť, která je potencionálním neurotoxinem, a je tedy mnohem nebezpečnější pro lidský organismus, než rtuť elementární. K bioakumulaci methylrtuti dochází napříč potravním řetězcem, přičemž nárůst je nejpatrnější u vrcholových predátorů, jakým je i člověk, jako největší konzument masa a živočišných produktů (Pirrone et al., 2013; Gad, 2005).

1.1 Rtuť

Rtuť je přirozeně se vyskytující kov (Selin, 2009), který lze nalézt napříč životním prostředím jako výsledek rozpadu minerálů při zvětrávání. S výjimkou rudných ložisek rtuti jsou koncentrace rtuti obvykle velmi nízké, např. s koncentrace v minerálních půdách činí $0,01 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Grigal, 2003). S nástupem průmyslové revoluce došlo k navýšení množství rtuti kolující mezi zemským povrchem, atmosférou a oceánem (Mason & Sheu, 2002; Gad, 2005).

Chemická značka pro rtuť Hg je odvozena z latinského názvu *hydrargyrum*, což lze přeložit jako stříbrná voda. V zemském plášti se vyskytuje více než 25 minerálů obsahujících rtuť, přesto je průměrný obsah tohoto prvku v zemské kůře pouze $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Schroeder & Munthe, 1998). Rtuť se častěji vyskytuje v minerální fázi, ve které převládá jako cinnabarit (HgS), který je hlavní těžbou rudou (Obr.1). Tento

minerál je znám a lidmi využíván více než 2300 let. Méně často se Hg vyskytuje ve formě minerálů, jako jsou kalomel, livingstonit nebo tiemannit. Elementární rtuť se nachází v zemské kůře pouze v některých částech světa. Její výskyt je spojen s ložisky převážně tvořenými hydrotermálními systémy, které jsou nejčastější na konvergentních tektonických okrajích (Fitzgerald et al., 2007). Rozeznáváme tři pásy s přirozeným obohaceným výskytem rtuti v substrátu. Substrát považujeme za obohacený rtutí, pokud je koncentrace větší než $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Gustin et al., 2000). Hlavní doly na rtuť se v Evropě nacházely ve Španělsku (Almaden), Slovinsku (Idria) a Itálii (Monte Amiata).



Obrázek 1 - Cinabarit (URL1)

Těžba v těchto dolech byla v EU již ukončena (Ottesen et al., 2013). Globálně je nyní Hg dodávána třemi zeměmi a to: Kyrgyzstánem, Alžírskem a Čínou. V Severní Americe jsou významná ložiska rtuti v Kalifornii a Britské Kolumbii (Ottesen et al., 2013; Schroeder & Munthe, 1998; Swartzendruber & Jaffe, 2012).

Rtuť byla známa již ve starověku a byla používána alchymisty. Její neurologické účinky byly rozpoznány velmi brzy, a její použití při výrobě klobouků dalo vzniknout větě: „bláznivý jako kloboučník“. Rtuť byla využívána komerčně a medicínsky po staletí, velmi často bývala použita např. v barometrech, teploměrech, elektrických spínačích, zářivkách a jako zátěž do ponorek (Swartzendruber & Jaffe, 2012). V minulosti byla běžnou složkou mnoha medikamentů a desinfekčních prostředků. V současné době je stále používána v teploměrech a přístrojích na měření krevního tlaku, nicméně uvádění na trh nových přístrojů obsahujících rtuť je od roku 2007 zakázáno evropskou směrnicí 2007/51/EC. Rtuť lze také nalézt v bateriích, hodinkách a v zářivkách. V rozvojových zemích je dále používána k extrakci zlata. Velké množství kovové rtuti je využíváno jako elektrody v elektrolytické produkci hydroxidu chlóru a hydroxidu sodného ze slané roztoku. V dnešní době je většina populace vystavena rtuti ze tří hlavních zdrojů, kterými jsou konzumace ryb, zubní amalgámy a vakcíny (Gad, 2005).

Jednou z mnoha výzev při studiu cyklu rtuti je, že Hg může být recyklována napříč životním prostředím. Za specifických podmínek může být rtuť, která je uložena v půdách, jezerech, mokřadech nebo oceánech, znovu uvolněna do atmosféry. Půdní a oceánské rezervoáry (emise z půdy a oceánu) obsahují současně složku, která je přirozeného původu a část, která je výsledkem lidské činnosti (Swartzendruber & Jaffe, 2012).

1.1.1 Chemické a fyzikální vlastnosti rtuti

Rtuť je v elementární formě jediný kov, který je tekutý za běžných podmínek při laboratorní teplotě a přirozeném atmosférickém tlaku (Obr.2) (Gad, 2005). Za zvýšené teploty přechází do formy bezbarvého plynu bez zápachu (EPA, 2013). V přítomnosti rtuti v otevřených nádobách dochází ve špatně větraných místnostech ke zvýšení koncentrace rtuti ve vzduchu (Gad, 2005). Mezi další důležité fyzikálně-chemické vlastnosti patří např. vysoké povrchové napětí, vysoká hustota (13,55 g.cm⁻³ při 20°C) a nízký elektrický odpor. Vzhledem ke svým výjimečným vlastnostem se rtuť dostala na hlavní příčky ekonomicky významných komodit během průmyslové revoluce (Schroeder & Munthe, 1998).



Obrázek 2 - Elementární rtuť (URL2)

Rtuť patří mezi tranzitní kovy, konkrétně do II.B skupiny společně se zinkem a kadmíem. Z oxidačních potenciálů je zřejmé (E je $M = M^{2+} + 2e^-$ pro Zn 0,762V, pro Cd 0,402V a pro Hg -0,854), že zinek a kadmium patří mezi elektropozitivní prvky, kdežto rtuť patří k inertním prvkům. Kovová rtuť (Hg⁰) se snadno slučuje s ušlechtilými kovy (Au, Ag, Pt, Pd) a tvoří slitiny (amalgámy). Amalgamace se využívá pro pre-koncentraci Hg ze vzorků při analytické determinaci (Schroeder & Munthe, 1998).

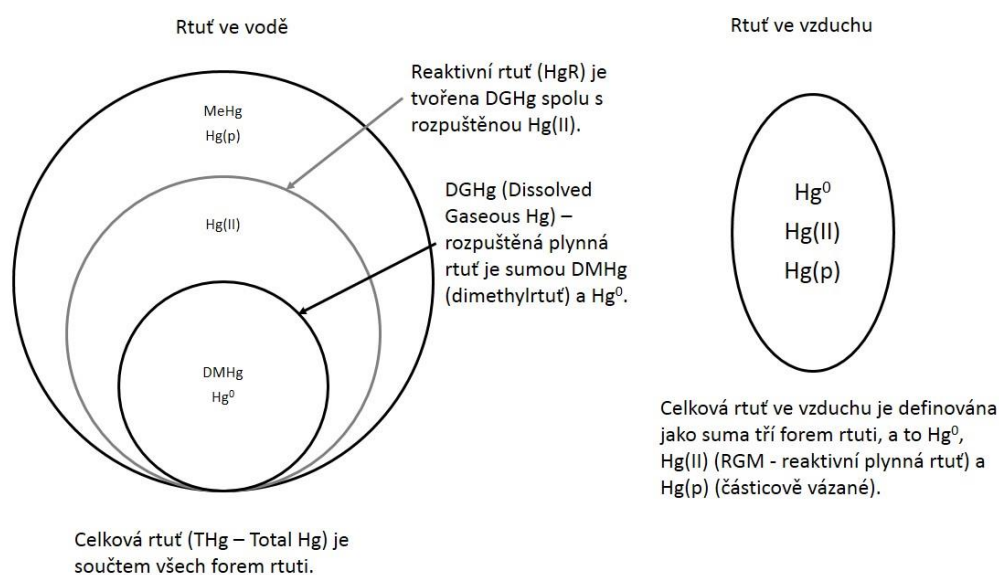
Je známo sedm stabilních izotopů rtuti a čtyři nestabilní (radioaktivní) izotopy, z nichž dva (¹⁹⁷Hg s poločasem rozpadu 64,1 h a ²⁰³Hg s poločasem rozpadu 46,6 dne) jsou cenné v instrumentální neutronové aktivační analýze, stejně tak i v radioaktivně značených sloučeninách rtuti, kdy vlivem jejich rozpadu jsou emitovány snadno detekovatelné paprsky γ (Schroeder & Munthe, 1998).

1.1.2 Chemické formy rtuti

Rtuť existuje ve třech oxidačních stavech: 0, +1 a +2. V atmosféře se rtuť vyskytuje převážně v elementární formě (oxidační stav 0) a +2, oxidační stav +1 je velice vzácný (Obr.3). Chemické a fyzikální vlastnosti rtuti a jejích sloučenin předurčují její chování v atmosféře a jsou využívány při modelování cyklování rtuti v životním prostředí (Schroeder & Munthe, 1998; Swartzendruber & Jaffe, 2012).

Většina rtuti, která se nachází v životním prostředí, je ve formě anorganické rtuti (kovová rtuť a rtuť v anorganických sloučeninách, kde je fyzikálně nebo chemicky vázaná k povrchu částic (Coufalík et al., 2014)), ve vzduchu se vyskytuje především v plynné fázi, zatímco ostatní kovy se převážně vyskytují v pevné fázi (Schroeder & Munthe, 1998). Anorganická rtuť může vstupovat do vzduchu z ložisek rud, která rtuť obsahují, dále ze spalování uhlí nebo odpadů a prostřednictvím průmyslových emisí.

Anorganická rtuť může také vstupovat do vody nebo půdy z hornin, které rtuť obsahují, z továren nebo



Obrázek 3 - Zjednodušený diagram hlavních chemických forem rtuti ve vodním a terestrickém prostředí (Swartzendruber & Jaffe, 2012).

ze zařízení na úpravu vody, která vypouští vodu kontaminovanou rtuť, a z likvidace odpadů. Anorganické a organické sloučeniny rtuti mohou být uvolňovány do půdy při použití fungicidů obsahujících rtuť (Gad, 2005). Nicméně v Evropské unii byly tyto pesticidy zakázány směrnicí 79/117/EEU. Mimo evropské společenství tvoří výjimku Shirtan[®], který je dovoleno používat v Austrálii k ošetření cukrové třtiny, ale pouze pod podmínkou kontroly koncentrace rtuti v půdě, která nesmí překročit požadované hodnoty (APVMA, 2016).

1.1.2.1 Hg⁰ – elementární rtuť

Elementární rtuť Hg⁰ má bod tání v -39°C a teplotu varu při 357°C. Přestože má rtuť 13 krát vyšší hustotu než voda a i olovo, má relativně vyšší tlak par. Elementární rtuť je také relativně nerozpustná ve vodě (0,049 μg.l⁻¹ při 20°C). V přirozeném prostředí může existovat v plynném stavu jako plynná elementární rtuť, anebo v tekutém stavu (Swartzendruber & Jaffe, 2012).

Elementární rtuť (Hg⁰) v plynném stavu je nejčastější formou rtuti v atmosféře (Rafaj et al., 2013). Právě v této formě je nejsnadněji transportována na dlouhou vzdálenost, a to až na dálku desetitisíců kilometrů od emisního zdroje. K tomuto jevu přispívá její dlouhý rezidenční čas v atmosféře (6 měsíců – 1 rok), který je v porovnání s ostatními kovy poměrně dlouhý (Lodenius, 2013, Pirrone et al., 2013; Schroeder & Munthe, 1998). Elementární rtuť bývá z atmosféry obvykle odstraněna mechanismem suché depozice (Carpi, 1997). Dále však může být ve velké míře oxidována za přítomnosti O₃, Br₂ a H₂O₂ na vysoce rozpustnou Hg(II), která je poté rychle deponována cestou mokré depozice (Carpi, 1997; Pirrone et al., 2013; Selin, 2009).

1.1.2.2 *Hg(p)* – partikulárně vázaná rtuť

Partikulárně neboli částicově vázaná rtuť $Hg(p)$ má významně kratší dobu setrvání v atmosféře než Hg^0 , a proto je obvykle deponována v bezprostřední blízkosti od zdroje znečištění v závislosti na vlastnostech aerosolu (Gustin et al., 2000; Selin, 2009; Schroeder & Munthe, 1998). Rychlost depozice této formy rtuti se pohybuje v rozmezí $0,02 - 2 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ (Zhang et al., 2009).

1.1.2.3 *Hg(II)* – dvojmocná rtuť

Dvojmocná rtuť je forma rtuti, která je rozpustná ve vodě a z atmosféry může být deponována suchou nebo mokrou depozicí. Vyskytuje se v plynném, rozpuštěném a pevném stavu (Swartzendruber & Jaffe, 2012). V plynné fázi může být transportována vzduchem a deponována ve vzdálenosti od desítek do stovek kilometrů od zdroje znečištění (Carpi, 1997; Schroeder & Munthe, 1998). Tato forma má kratší dobu setrvání v atmosféře než Hg^0 , proto její depozice probíhá převážně na regionální úrovni (Selin, 2009). Dvojmocná rtuť zaujímá největší díl v mokré depozici rtuti z atmosféry, jelikož je částečně rozpustná (Pirrone et al., 2013). Redukce $Hg(II)$ na Hg^0 může vést k emanaci volatilní rtuti z vodního povrchu (Fitzgerald et al., 2007).

1.1.2.4 *RGM* – reaktivní plynná rtuť

Reaktivní plynná rtuť (RGM z anglického „*Reactive Gaseous Mercury*“) je tvořena primárně z plynných $Hg(II)$ sloučenin (Swartzendruber & Jaffe, 2012). Swartzendruber et al. (2006) uvádějí, že se jedná převážně o sloučeniny $HgCl_2$ a HgO . RGM je deponována velmi rychle na jakýkoliv povrch s rychlostí $0,5 - 6 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ (Zhang et al., 2009). Doba setrvání RGM v atmosféře je v řádu dní až týdnů a proto je deponována v blízkosti emisního zdroje (Gustin et al., 2000).

1.1.2.5 *MeHg* – methylrtuť $MeHg^+$

Methylrtuť ($MeHg^+$) je nejvíce toxickou formou rtuti vznikající biologickou přeměnou části anorganické rtuti, která je deponována do terestrických a vodních ekosystémů. Zde dochází k přeměně na methylrtuť, což je forma rtuti se schopností bioakumulace v potravním řetězci (Pirrone et al., 2013; Zhan & Wong, 2007). K přeměně rtuti na methylrtuť dochází v anaerobních podmínkách při metabolických procesech sulfát-redukujících bakterií. Tento proces je ovlivněn několika faktory, mezi které patří cyklus síry, pH ekosystému, redukční podmínky a přítomnost organické hmoty (Selin, 2009).

1.1.2.6 *DMHg* – dimethylrtuť $(CH_3)_2Hg$

Dimethylrtuť se vyskytuje převážně v mořském vodním prostředí (Swartzendruber & Jaffe, 2012), kde je nejstabilnější v alkalickém pH, s hodnotami nejčastěji kolem 8,2. Vzniká v anoxickém prostředí mořských sedimentů. DMHg má volatilní vlastnosti, a jelikož se vyskytuje převážně ve vyšších vrstvách vodních ploch, dochází k emanaci do atmosféry (Bjerregaard et al., 2014).

1.2 Zdroje rtuti

Hlavními přirozenými zdroji rtuti jsou oblasti s vysokým obsahem rud obsahujících rtuť. Přirozený tok rtuti do atmosféry z primárních geologických zdrojů je malý v porovnání s přímými antropogenními emisemi rtuti. Rtuť emitovaná do atmosféry zůstává v systému atmosféra-oceán-země. Zastoupena je ve větší míře v intruzivních magmatických horninách a v lokalitách s vulkanickou činností a to jak na povrchu, tak i pod hladinou moře (Fitzgerald & Lamborg, 2005; Selin, 2009).

1.2.1 Přirozené zdroje Hg

Přirozené zdroje se svojí měrou podílejí na celkovém objemu atmosférické rtuti jak v lokálním, tak v regionálním, ale i globálním měřítku. Celkově je ale roční emise z přirozených zdrojů malá oproti antropogenní (Pirrone et al., 2001). Nicméně odhady emisí z těchto zdrojů jsou velmi důležité pro lepší pochopení osudu a efektů rtuti na životní prostředí, stejně tak jako pro rozvoj nástrojů na snížení jejich dopadů. Odhady emisí z přirozených zdrojů jsou však velmi těžko stanovitelné a definovatelné a jejich kvantifikace je zatížena velkými chybami (Pacyna et al., 2006).

Rtuť je vypouštěna a reemitována do atmosféry z mnoha přirozených zdrojů, které zahrnují uvolňování ze zemského pláště a kůry, z povrchových půd, vodních ploch, vegetace, a také během přirozených požárů, vulkanické činnosti a z geotermálních zdrojů (Pirrone et al., 2001; Schroeder & Munthe, 1998). Emise rtuti z povrchu ovlivňuje několik faktorů, zejména koncentrace rtuti v substrátu a její forma, dále dopadající záření, srážky a teplota. Gbor et al. (2006) uvádějí, že přirozené emise rtuti jsou vyšší během dne a nižší v noci. Fañ et al. (2007) připisují tyto rozdíly intenzitě slunečního záření a teplotě. Koncentraci rtuti v substrátu lze použít k predikci emisí z oblasti bohaté na rtuť, jelikož substrát přirozeně obohacený o rtuť je dlouho trvajícím zdrojem rtuti přispívajícím do jejího cyklu v atmosféře (Gustin et al., 2000). V České republice během let 2000 – 2006 shořelo v průměru 356 ha lesní plochy, při které emise rtuti dosahovaly $26,7 \text{ kg.rok}^{-1}$, za stejné období dosahovaly antropogenní emise hodnot 3 t.rok^{-1} (Navrátil et al., 2009).

Grigal (2003) mimo jiné uvádí, že téměř všechna rtuť ve vegetaci pochází přímo z atmosféry. Měření toku rtuti nad vegetací indikuje, že emise z listů je významnější než emise z půdy a vody (Gbor et al., 2006).

Hoření biomasy není uvažováno jako antropogenní zdroj, jelikož nelze odlišit emise z požárů a ze spalování biopaliv k produkci energie. Nicméně spalování biomasy lze zařadit jako významný zdroj emisí rtuti (Pacyna et al., 2006).

1.2.2 Antropogenní zdroje Hg

Antropogenní zdroje rtuti lze rozdělit do dvou skupin. Na primární antropogenní zdroje a sekundární antropogenní zdroje. Primární antropogenní zdroje jsou takové, kde je rtuť pocházející z geologického podloží mobilizována a uvolněna do životního prostředí.

Do primárních zdrojů patří hlavně těžba (jak rtuti, tak i jiných surovin). Mezi důležité primární zdroje patří také cementárny a železářny. Produkce železných kovů je dle Fukudy et al. (2011) a Ottesena et al. (2013) považována za hlavní zdroj emisí rtuti, jelikož železná ruda a uhlí obsahují stopy příměsí rtuti. Sekundární zdroje jsou takové, kde jsou uvolňovány emise z úmyslného použití

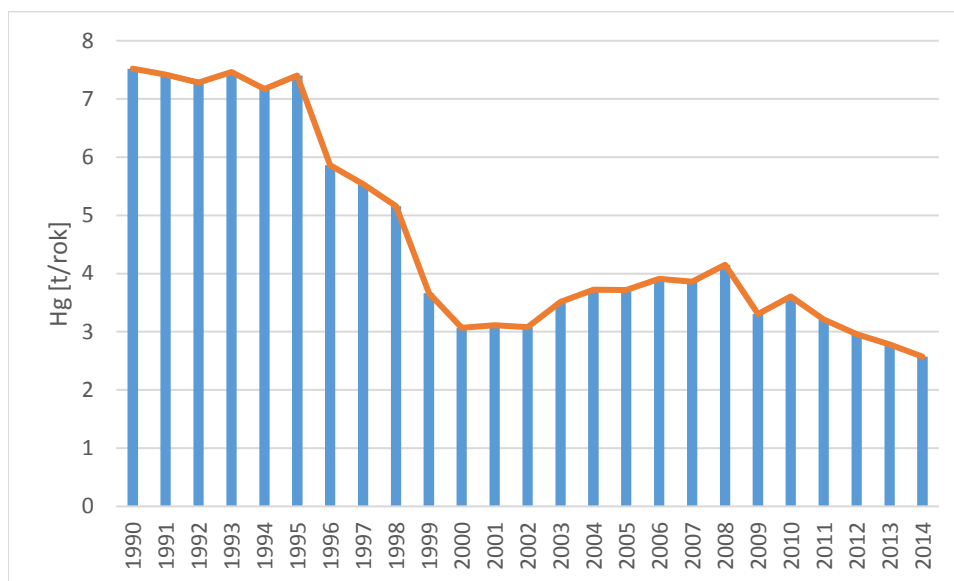


Obrázek 4 - Řemeslná těžba zlata - amalgamace Hg s Au (URL3)

rtuti. Řadíme sem industriální procesy, použití rtuti v produktech, v zubním lékařství a řemeslnou těžbu zlata. Řemeslná těžba zlata (ASGM z anglického „*Artisanal and Small-scale Gold Mining*“) je považována za největšího odběratele rtuti, který neustále roste spolu se vzrůstající cenou zlata, a tím zůstává největším globálním zdrojem znečištění z úmyslného použití rtuti (Obr.4) (Pacyna et al., 2010). Rafaj et al. (2013) uvádějí, že přibližně jedna třetina rtuti z antropogenních zdrojů pochází právě z ASGM.

Emise z antropogenních zdrojů pochází převážně ze spalování fosilních paliv, výroby cementu a spalování odpadů. Mezi další zdroje lze zařadit hutě, železářny a v malé míře ještě krematoria, chemické továrny, a produkci chlóru a hydroxidu sodného ze slaneého roztoku. Fukuda et al. (2011) uvádějí průměrnou koncentraci rtuti v železné rudě v Japonsku v rozmezí $30,8 \mu\text{g.kg}^{-1}$ až $59,9 \mu\text{g.kg}^{-1}$. Oproti tomu Morey & Lively (1999) naměřili průměrnou koncentraci rtuti v Minnesotě v USA v rozmezí $56,8 \mu\text{g.kg}^{-1}$ do $90,92 \mu\text{g.kg}^{-1}$. Přibližně 75 % celkových emisí, jež jsou odhadnuty na 2190 t, pocházelo ze spalování fosilních paliv, zejména z Číny, Indie, Jižní a Severní Korey (Pacyna et al., 2006). Obecně Asijské země produkují 54 % globálních emisí do atmosféry, následovány Afrikou s 18 % a Evropou 11 %. Rafaj et al. (2013) odhadují nárůst emisí do roku 2050 až o 70 %. Čína přispívá více než 600 t rtuti a je hlavním producentem antropogenních emisí rtuti na světě, což tvoří 28% světových emisí rtuti (Pacyna et al., 2006; Pirrone et al., 2001, Schroeder & Munthe, 1998). Ve Spojených státech a Evropě došlo od devadesátých let minulého století ke snížení emisí, oproti tomu ale v Asii došlo k nárůstu emisí. Rafaj et al. (2013) uvádí, že do roku 2050 bude jedna třetina celosvětové emise rtuti pocházet z Číny (Selin, 2009). V České republice lze od roku 1990 pozorovat pokles oficiálně hlášených emisí rtuti do

atmosféry více jak o polovinu. V roce 1990 činily emise rtuti do atmosféry 7,52 t a v roce 2014 to již bylo pouze 2,57 t viz Obr. 5 (URL4).



Obrázek 5 – Emise rtuti do atmosféry v České republice (URL4)

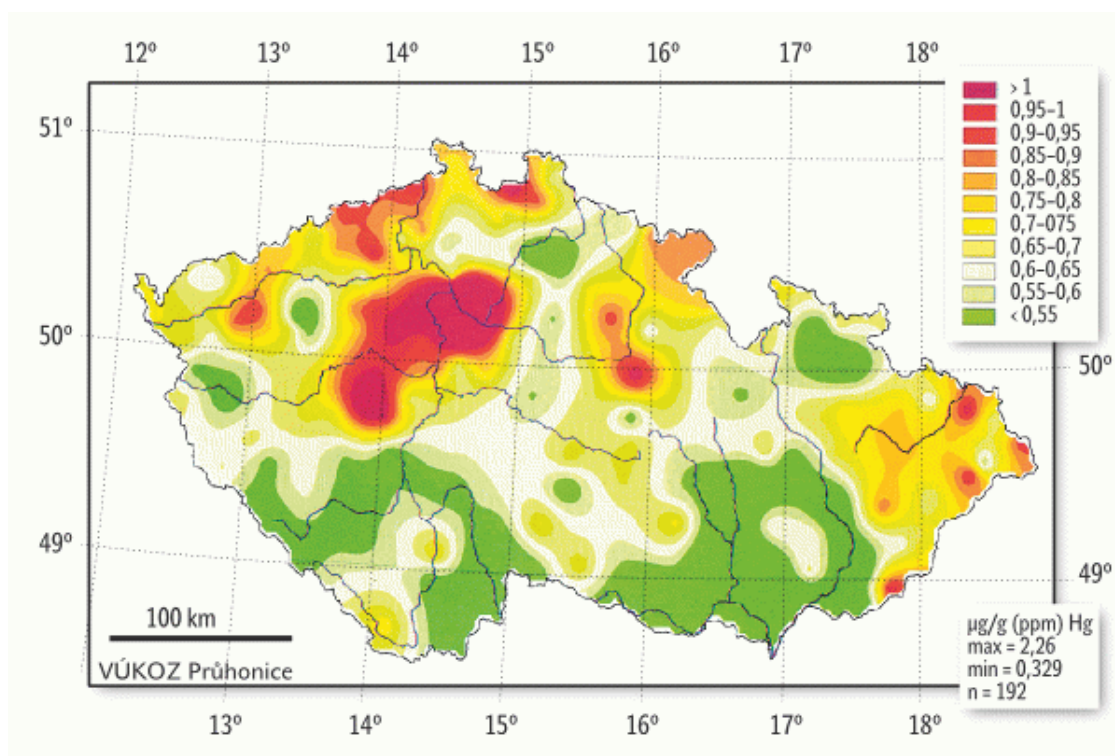
Vzhledem k obsahu rtuti v uhlí, dochází při jeho spalování k uvolňování rtuti do životního prostředí (EPA, 2013). Emise rtuti ze spalování uhlí jsou tvořeny přibližně z 20-50 % elementární rtutí (Hg^0) a z 50-80 % dvojmocnou rtutí $Hg(II)$, která je většinou ve formě sublimátu $HgCl_2$ (Carpi, 1997). Dle Subira et al. (2012) se poměr rtuti v emisích ze spaloven může lišit, jelikož zůstává mnoho dalších faktorů, které mohou ovlivňovat redukci a následně měnit poměr zastoupení rtuti ve spalinách. Rozdělení rtuti ve spalinách mezi elementární a dvojmocnou formu může záviset na koncentraci částicově vázaného uhlíku, HCl a dalších znečišťujících látek v emisích (Carpi, 1997). Ottesen et al. (2013) popisují procesy ve spalinách, které vedou k změnám poměru Hg^0 a $Hg(II)$, kdy je rtuť během spalování uvolňována a přechází na plynnou elementární rtuť Hg^0 . Následným ochlazením spalin a interakcí Hg^0 s dalšími spalinovými plyny jako je chlór a uhlík, dochází k částečné oxidaci Hg^0 na plynné oxidované formy rtuti Hg^{2+} a částicově vázané $Hg(p)$. Výsledkem je různé procentuální zastoupení $Hg(p)$, Hg^{2+} a Hg^0 ve spalinách.

Rtuť má v procesu výroby cementu několik cyklů, které vedou k jejímu výslednému nabohacení uvnitř celého procesu výroby. Wang et al. (2016) uvádí až osminásobné nabohacení ve spalinách oproti koncentraci ve vstupních surovinách a palivu. Ročně je při výrobě cementu vstup rtuti tvořen ze 60 % surovinami a z 40 % palivem. Emisní faktor pro rtuť stanovený pro cementárny je 0,239 (Gemrich & Jungman, 2016). Rtuť je z cementáren emitována hlavně v plynné formě $Hg(g)$ a to z 92 %, přičemž 2/3 jsou tvořeny $Hg^{2+}(g)$, a 1/3 je tvořena $Hg^0(g)$. Pouze malá část je uvolněna jako částicově vázaná $Hg(p)$. V cementárně Salanit Anhovo Joint-Stock Co. ve Slovinsku byly podíly rtuti v odebraných vzorcích v průměru tvořeny 65,7% $Hg^{2+}(g)$, 34,0% $Hg^0(g)$ a 0,3% $Hg(p)$. Vždy ovšem závisí na druhu provozu cementárny. Velikost emise je závislá na použitém režimu provozu. Při přímém režimu není surovinová

mlýnice v provozu a proud spalin je odváděn přímo do čistícího zařízení. Naopak při kombinovaném provozu prochází část spalin přes mlýnici. Poté je plyn odveden do chladících věží, kde je ochlazen vodní mlhou. V posledním kroku plyn prochází přes prachové filtry a je následně vypuštěn do venkovního vzduchu. V přímém režimu provozu jsou emise větší, naopak při kombinovaném provozu jsou emise nižší. Efektivita odstraňování rtuti přímo souvisí s účinností odstraňování prachu, přičemž jako nejúčinnější jsou považovány tkaninové filtry, které s vysokou efektivitou odstraňují všechny druhy rtuti (Mlakar et al., 2010). Wang et al. (2016) uvádějí, že až 70 % emisí rtuti může být odstraněno pomocí filtrů.

1.3 Zdroje rtuti v zájmovém území

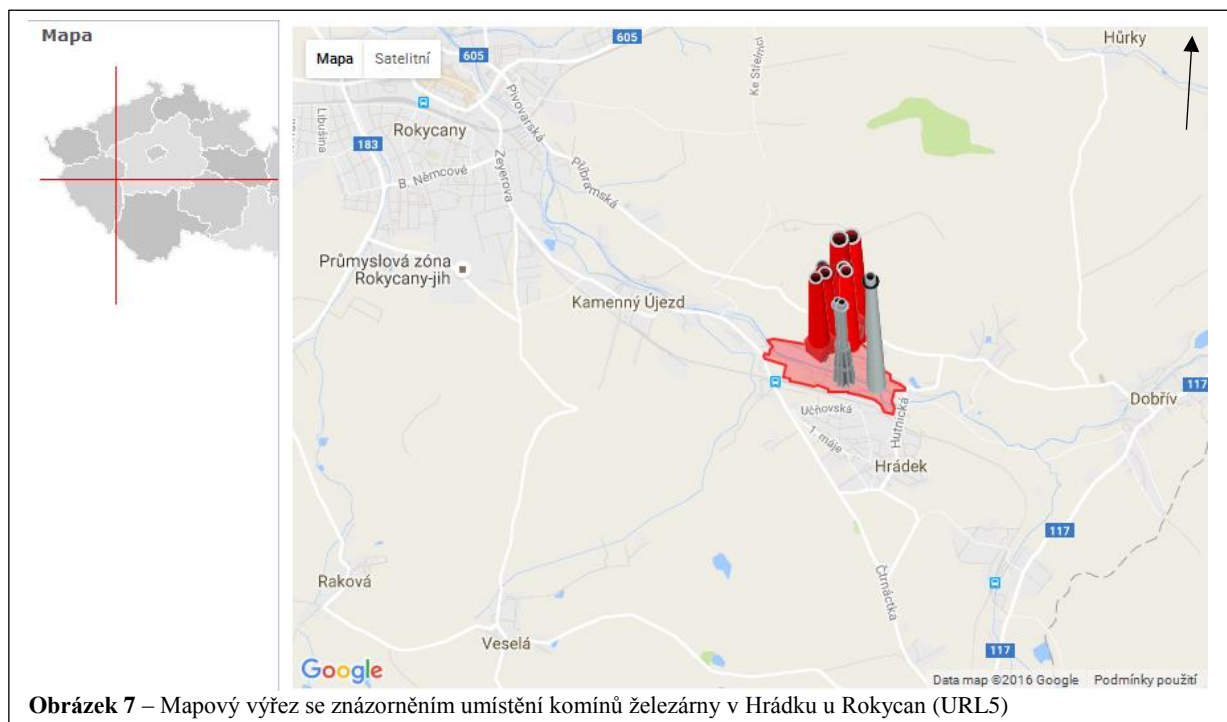
Zájmové území studované v této diplomové práci bylo v minulosti zatíženo emisemi z průmyslových procesů, některé z nich jsou aktivní do současnosti. Jedná se o procesy výroby železa a cementu. Suchara & Sucharová (2000) uvádějí, že kumulované kontaminace rtuti v nadložním humusu souvisejí se spalováním uhlí v průmyslových topeništích a průmyslovými procesy jako je výroba cementu. Zvýšené koncentrace rtuti jsou znázorněny na Obr.6.



Obrázek 6 – Mapa obsahu rtuti v lesním humusu v roce 1995 (Suchara & Sucharová, 2000)

1.3.1 Lokalita železárny Hrádek u Rokycan

Železárny v Hrádku byly založeny roku 1900 podnikatelem Rudolfem Hudlickým (Obr.7). Železárna se skládala z ocelárny, tří válcoven, tažírny s mořírnou a elektrickými pecemi pro tepelné zpracování a úpravny. Po druhé světové válce došlo k rozmachu podniku a tím k modernizaci a výstavbě plynové žihárny. V roce 2001 byl po 88 letech ukončen provoz Siemens-Martinských pecí. Železárna v současné době vyrábí různé druhy ocelových trubek (URL 5). V roce 2011 činily úniky rtuti do atmosféry $85,6 \text{ kg.rok}^{-1}$ (IRZŽP, 2016).



1.3.2 Lokalita cementárny Radotín

Cementárna v Radotíně byla založena roku 1871. Původně stávala na okraji obce, s jejím rozvojem se ale postupně ocitla v jejím středu. V této lokalitě sloužila až do roku 1966, kdy zde byl ukončen provoz. Současně již ale od roku 1959 probíhala výstavba nové cementárny opět na okraji Radotína, přímo v Lochkovských kopcích. Výroba cementu v Radotíně pokračuje do současnosti (Gecko, 2011). Únik rtuti do ovzduší dosahoval v Radotíně v roce 2014 hodnoty $26,2 \text{ kg.rok}^{-1}$ (IRZŽP, 2016).

1.3.3 Lokalita železárny a cementárny Králův Dvůr

O Královodvorské huti, také nazývané Karlova Huť, jsou první zmínky z roku 1464. V Karlově huti byla využívána ruda z Krušné Hory u Berouna. Ve dvacátých letech minulého století došlo k výraznému rozmachu hutí. Výroba zde skončila v osmdesátých letech minulého století (URL 6).

Královodvorská cementárna byla založena roku 1889, do plného provozu byla uvedena roku 1891. Se zvyšující se poptávkou cementu došlo roku 1911 k vybudování cementárny na portlandský cement.

V šedesátých letech prošla cementárna rekonstrukcí a roku 1978 vyprodukovala nejvíce cementu v republice během svého provozu. V roce 2003 byla přerušena výroba cementu a zůstala v provozu pouze zmodernizovaná balicí linka a expedice cementu (URL 7).

1.4 Depozice Hg

Atmosféra je prostředím, ve kterém jsou přirozené i antropogenní organické a anorganické látky transportovány. Depozice je proces, který tyto látky odstraňuje z atmosféry a ukládá je na povrch půd, vegetace a vodních ploch. Rozlišujeme dva základní typy depozice, a to mokrou a suchou depozici (Amodio et al, 2014; Schroeder & Munthe, 1998).

V depozici rtuti hraje velmi významnou roli vymývání prostřednictvím srážek. Výměna Hg^0 mezi vzduchem a povrchem je obvykle obousměrná, s emisemi během dne a s depozicí na nevegetační a vegetační povrchy v noci (Zhang et al., 2009). Schroeder & Munthe (1998) uvádějí, že depozice podkorunovými srážkami je významnější než depozice srážkami na volné ploše. Podobně je depozice rtuti prostřednictvím opadu, tzn. suchá depozice, významně větší než depozice podkorunovými srážkami. Ve vzduchu s vysokou koncentrací Hg(II) a nebo Hg(p) ($> \sim 100 \text{ pg.m}^{-3}$) budou tyto formy rtuti dominovat v depozici jak suché, tak mokré. Ve vzduchu se střední až nízkou koncentrací Hg(II) a nebo Hg(p) bude mokrá depozice rtuti záviset hlavně na oxidaci Hg^0 . Podle Zhanga et al. (2009) je rychlost suché depozice Hg^0 menší nad povrchy bez vegetačního pokryvu. Zhang et al. (2012) uvádějí tuto rychlost depozice na 0.05 cm.s^{-1} . Oproti tomu nad vegetací dosahuje depozice rychlosti $0,1 - 0,4 \text{ cm.s}^{-1}$. Selin & Jacob (2008) popisují, že 89% rtuti z mokré depozice je ve formě Hg(II) se sezónní proměnlivostí. Částicově vázaná rtuť Hg(p) tvoří 11% a není sezónně proměnlivá. Podíl 60 % Hg(II) v mokré depozici pochází z volné troposféry, kde je koncentrace Hg(II) zvýšená díky oxidaci Hg^0 z globálních zásob. Lodenius (2013) zdůrazňuje, že jehličí jehličnatých stromů je tenké a hladké, nicméně jejich biologický povrch sestává z komplikovaných struktur zahrnující ochlupení a stomata. Tyto struktury zachycují částice, tekutiny a plyny. V současnosti je věnována velká pozornost právě monitoringu pomocí biologického materiálu, který dává dobrou informaci o znečištění ovzduší. Mezi používané bioindikátory patří mech, lišejníky, rostliny a jehličí (Amodio et al., 2014).

1.5 Rtuť v půdách

Půda je nejvýznamnější zásobárnou rtuti, jelikož rtuť je po uvolnění do životního prostředí deponována z atmosféry na povrch půd (Engle et al., 2006; Rodríguez Martín & Nanos, 2016). Lodenius (2013) uvádí, že rtuť vstupuje do terestrických ekosystémů pomocí adsorpce na povrch rostlin a půdy, tzn. suchou depozicí. Do rostlin vstupuje skrz stomata přímo do buněk a příjem rtuti kořenovým systémem z půdy je velmi malý.

Znalost cyklu rtuti v půdách je klíčová k pochopení akumulace a ztráty rtuti v životním prostředí. Půdy disponují velkou kapacitou k ukládání rtuti. Přičemž i malé změny v dynamice rtuti mohou vést k významným dopadům na funkci ekosystémů. Fitzgerald (1995) uvádí, že až 90% deponované rtuti je zachyceno půdou. Půdy jsou z dlouhodobého hlediska zdrojem rtuti pro malé vodní toky, kde mohou díky své schopnosti zadržet po určitý čas deponovanou rtuť, plnit funkci určitého filtru bránící malé vodní toky před akutní kontaminací rtutí (Amirbahman & Fernandez, 2012). Grigal (2003) uvádí, že přibližně 90% z celkové zásoby rtuti je obsaženo v půdách, než-li v nadzemní vegetaci, kdy největší zásoba se nachází v minerální půdě.

Výměna rtuti mezi vegetací a atmosférou je obousměrná a je ovlivněna počtem fyzikálních, chemických a biologických faktorů. Po inkorporaci rtuti do ekosystému je rtuť buď přítomna v biomase, nebo v půdě po různé časové období. Při záchytu vegetací je rtuť následně podkorunovými srážkami přenesena do půdy, povrchových nebo podzemních vod, případně je přímo přenesena opadem do potravního řetězce organismů (Lodenijs, 2013). Toky rtuti v půdě v listnatých lesích dominuje opad, oproti jehličnatým lesům, kde převládají podkorunové srážky. Nárůst rtuti v rozkládajícím se opadu během vegetační sezóny byl větší u podkorunových srážek během vegetační sezóny, což naznačuje translokaci rtuti z půdy do rozkládajícího se opadu. Tento mechanismus recyklace koncentruje rtuť do organických horizontů a zpomaluje transport skrz půdu a zároveň navyšuje rezidenční čas rtuti na lesním pokryvu. Akumulace rtuti je sezónní fenoménem, který koreluje s biologickou imobilizací dusíku (Demers et al., 2007).

Rtuť se v půdách silně váže k organické hmotě a na její redukovanou sulfidickou skupinu díky svému chakofilnímu charakteru (Fitzgerald & Lamborg, 2005). Jelikož akumulace organické hmoty neprobíhá všude stejně a je ovlivněna mnoha faktory, je i následná koncentrace rtuti různá. V minerálních horizontech je pak koncentrace rtuti menší než v horizontech organických. V povrchových organických horizontech je průměrná koncentrace rtuti v severo-centrální části USA $0,15 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, v Norsku $0,19 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, ve Švédsku $0,25 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, a ve střední Evropě uvádějí Godbold (1994) a Schwesig et al. (1999) průměrnou koncentraci v rozmezí $0,3 - 0,9 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Grigal, 2003). Suchara & Sucharová (2000) uvádějí pro Českou republiku průměrnou koncentraci rtuti ve svrchních organických horizontech v rozmezí $0,3 - 2,2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. V Českosaském Švýcarsku koncentrace rtuti dosahuje v organických horizontech až $633 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, v minerálních horizontech $76 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Navrátil et al., 2009).

2 Cíle práce

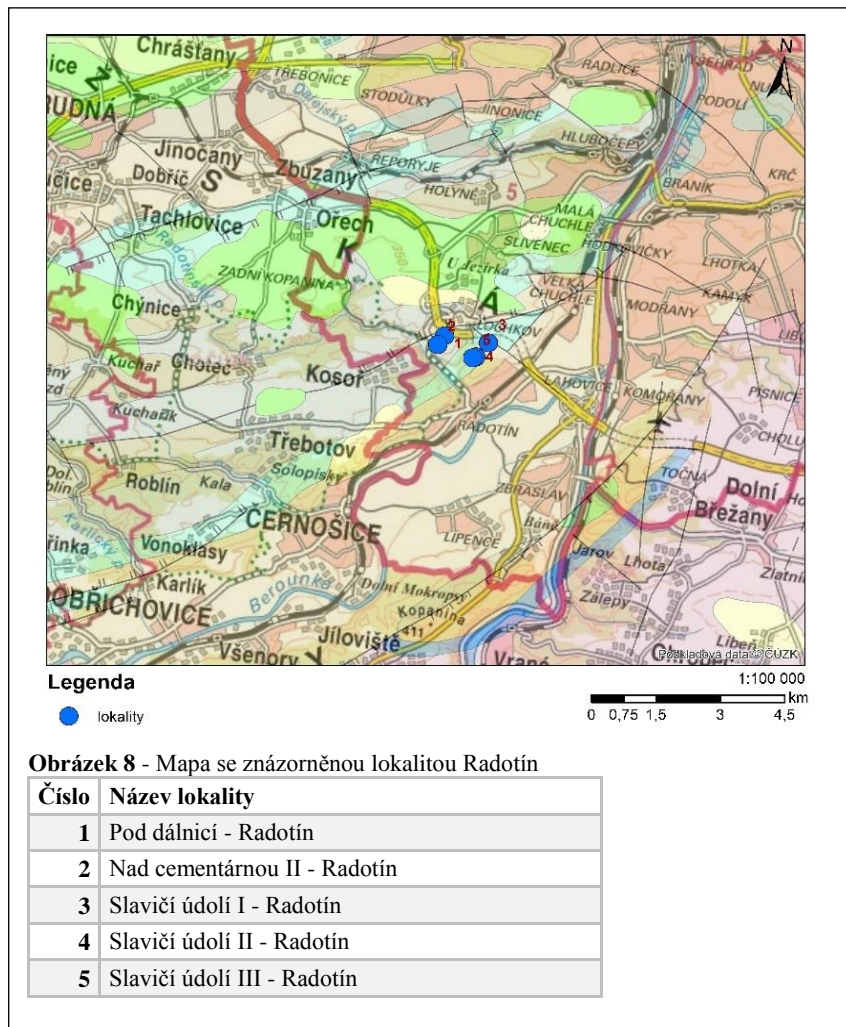
Cílem této diplomové práce je poskytnout ucelený náhled na distribuci rtuti v půdách v blízkosti současných i historických zdrojů emisí rtuti na lokalitách v okolí Českého krasu. Jako zájmové území bude v této práci zkoumáno okolí Králova Dvora, Radotína a Hrádku u Rokycan, jelikož se zde nacházejí emisní zdroje rtuti, jakými jsou například železářny a cementárny. Budou zkoumány organické i minerální horizonty. Nejprve bude stanovena koncentrace rtuti v jednotlivých horizontech, dále se pak zaměříme na parametry půdy jako je obsah C, N, S, Fe₀, Al₀ a Mn₀. Dále budou zjištěny vztahy mezi obsahem rtuti a ostatními půdními složkami.

3 Experimentální část

3.1 Všeobecná charakteristika zájmového území

Pro tuto diplomovou práci byly vybrány lokality poznamenané emisním zatížením způsobeným zpracováním železné rudy a vápence. Na těchto lokalitách se vyskytuje jak historický, tak stále činný zdroj znečištění. Zkoumané lokality se nacházely v okolí Českého krasu, konkrétně u Radotína (Obr.8), Králova Dvora (Obr.9, strana 15) a Hrádku u Rokycan (Obr.10, strana 15).

Lokalita u Radotína byla zatížena emisemi z bývalé cementárny, která ale byla nahrazena novou cementárnou, jež je stále v provozu. Jedná se o lokalitu s nadmořskou výškou přibližně 300 m n. m. a průměrnými ročními srážkami ve vegetačním období 350 – 400 mm. Průměrná teplota v červenci dosahuje 18 - 19 °C. V místě odběru vzorků se nachází smíšený les s převahou jehličnanů (*Pinus sylvestris* a *Pinus nigra*). Lokalita se nachází v Českém masivu. Podloží je tvořeno vápenci devonského stáří (lochkov). V místech vzorkování byly převládajícím půdním typem rendzina kambická a kambizem luvická.



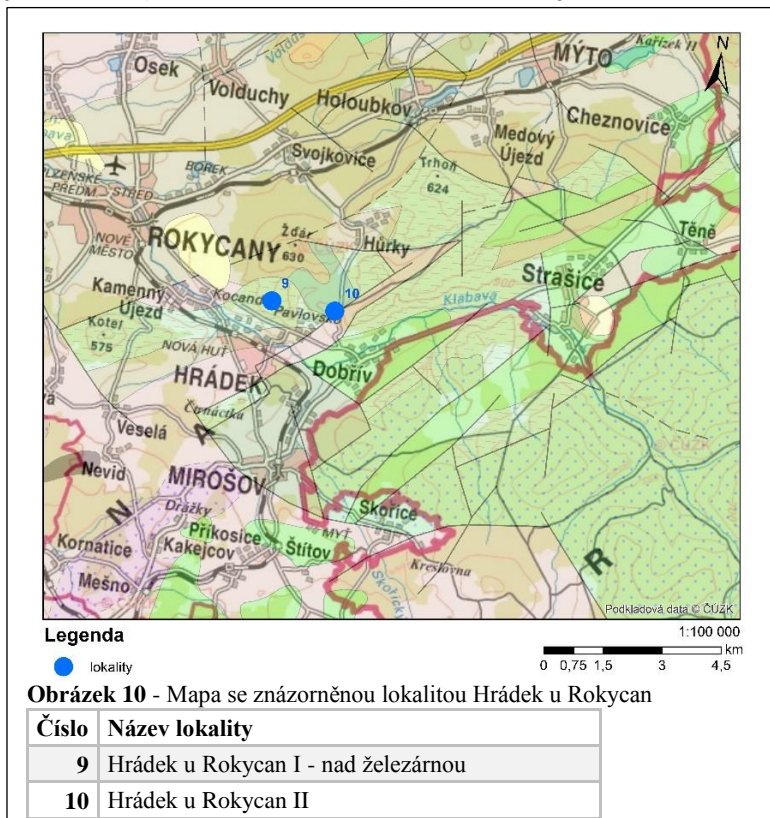
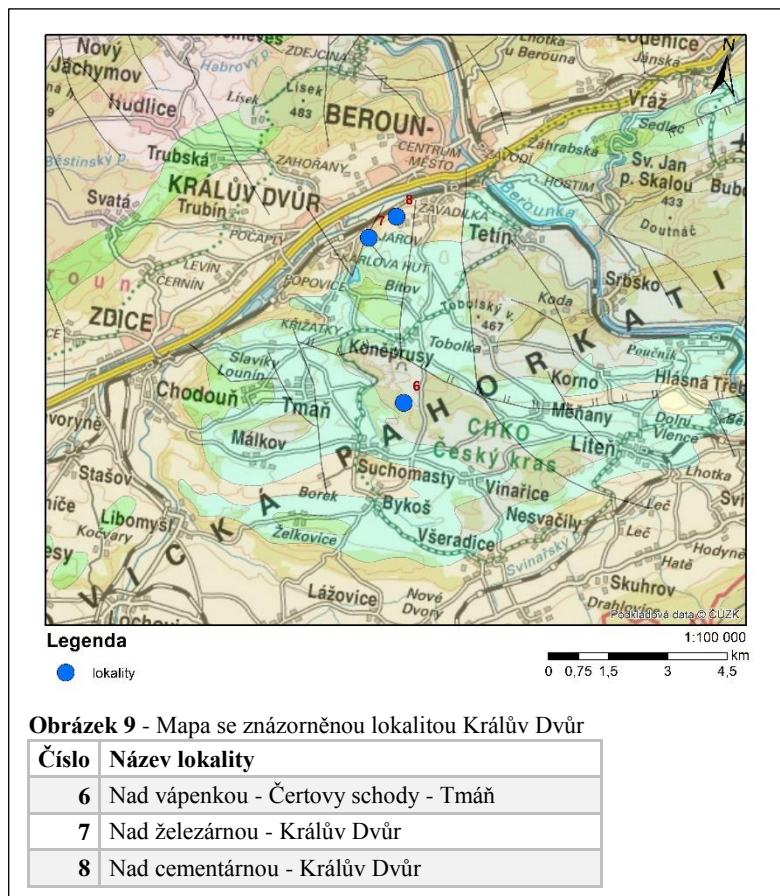
Na lokalitě u Králova Dvora je v současnosti již historická železárna a vedle ní stále aktivní cementárna (Obr.9, strana 15). Nadmořská výška lokality je 316 m n. m. s průměrnými ročními srážkami ve vegetačním období 350 – 400 mm. Průměrná teplota v červenci dosahuje 18 - 19 °C. Lokalita se nachází JV směrem od nejbližšího komínu cementárny a od vysokých pecí. V místě odběru vzorků se nachází smíšený les s převahou listnatých stromů (*Fagus sylvatica*, zastoupena je i ale *Pinus nigra*). Studované území se nachází v Českém masivu a je tvořeno břidlicemi, prachovci a pískovci ordovického stáří. Na lokalitě v místech kopaných sond byl zastoupen půdní typ pararendzina a kambizemě. Lokalita u

vápenky, zásobující cementárnu, se nachází v nadmořské výšce 450 m n. m. a náleží do stejné klimatické oblasti jako Králův Dvůr. Tato lokalita se nachází v těsné blízkosti aktivního lomu na vápenec a vápenky – Čertovy schody. Zde je podloží tvořeno vápenci devonského stáří, na kterých je vyvinut půdní typ pararendzina.

Okolí Hrádku u Rokycan bylo a stále je průmyslovým městem spjatým s železárnami (Obr.10). Tato lokalita se nachází v nadmořské výšce 500 m n. m. s průměrnými ročními srážkami ve vegetačním období 400 -450 mm. Průměrná teplota v červenci je v rozmezí 17 – 18 °C. Lokalita se

nachází SV směrem od komínů železárny. V místě odběru vzorků se nachází smíšený les s převahou jehličnanů (*Picea abies* a *Pinus sylvestris*). Zájmové území se nachází v Českém masivu a je tvořeno

prachovci, pískovci a polymiktními slepenci svrchnokambického stáří. Na tomto podloží v místech odběru vzorků byl vyvinut půdní typ ranker kambický a kambizem rankerová.



3.2 Sběr a úprava vzorků

Odběr vzorků proběhl na vybraných lokalitách v okolí Českém krasu. Lokality byly vybrány s ohledem na přítomnost znečišťujících zdrojů, jak stávajících tak i již nečinných. Jednalo se hlavně o železářny a vápenky.

Vzorky byly odebírány takovým způsobem, aby nedošlo k jejich kontaminaci, tzn. byly použity ochranné pomůcky. Každý vzorek, již vložený do přepravního obalu (PE sáček), byl řádně označen a zapsán do terénního deníku. Takto označené vzorky byly uskladněny v -20°C .

Vzorky bylo nejprve nutno před analýzami vysušit. Vysoušení bylo provedeno metodou lyofilizace pomocí lyofilizátoru Christ Alfa 1-2 LD. Tato metoda byla zvolena vzhledem k volatilním vlastnostem rtuti, které mohou způsobovat problémy při sušení za pokojové, nebo zvýšené teploty, kterých je standardně využíváno při přípravě půdních vzorků (Hojdová et al. 2015). Po vysušení byly vzorky uskladněny v PE nádobách se šroubovacím uzávěrem o objemu 500 ml. Takto uskladněné vzorky byly dále upraveny síťováním pomocí síta s velikostí ok 2 mm. Dále byla z každého vzorku odebrána část pomocí kvartace. Tato odebraná část vzorku byla následně homogenizována v achátovém mlýnu na analytickou jemnost. Vzorky upravené na analytickou jemnost byly uskladněny v PP kónických zkumavkách o objemu 50 ml. Vzorky upravené tímto způsobem byly dále použity jako zásobní materiál pro jednotlivé analýzy.

3.3 Analytické metody

3.3.1 Stanovení obsahu Hg

Pro určení celkové koncentrace Hg byl použit analyzátor AMA-254 (Altec Co., ČR). Jedná se o jednoúčelový atomový absorpční spektrometr pro určení koncentrace rtuti v různých pevných nebo kapalných vzorcích bez nutnosti předchozí koncentrace a úpravy. Vzorek je v analyzátoru spalován v atmosféře bohaté na kyslík (99,5%) a vzniklé plyny jsou transportovány přes katalyzátor odstraňující nežádoucí látky do amalgamátoru, kde jsou rtuťové páry zachyceny. Amalgamátor je následně zahřán na $\sim 700^{\circ}\text{C}$, aby se uvolnila rtuť do detekčního systému, který se skládá z Hg-specifické lampy emitující záření o vlnové délce 253,7 nm (Sysalová et al., 2013). Vzorek byl umístěn do niklové lodičky, která byla vložena do spektrometru, kde byl vzorek sušen při 120°C po dobu 70 s, následně spalován v kyslíkové atmosféře při 650°C 150 s a poté probíhalo 45 s čekání sloužící k vyčištění systému. Měření každého vzorku probíhalo ve třech opakováních s relativní směrodatnou odchylkou menší než 5%. Pro ověření správnosti měření Hg bylo použito referenčního materiálu, který je komerčně dostupný s definovaným složením, konkrétně byl použit standard č.7001 lehká písčitá půda (Analytika, ČR) s certifikovanou hodnotou $87\pm 6 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Při měření bylo dosaženo hodnoty $86\pm 3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Navážky vzorků půd se pohybovaly v rozmezí hodnot 0,06 – 0,09 g.

3.3.2 Stanovení pH výluhu půd

Pro zjištění hodnot pH výluhu půd ve vzorcích bylo u minerálních půd použito 10 g půdy. K navážce bylo přidáno 25 ml destilované vody, ze které byl varem odstraněn CO_2 . Organické horizonty byly připraveny ze 2 g půdy a z 20 ml destilované vody. Vzorky byly následně umístěny v uzavřených zkumavkách do třepačky, kde byly třepány 1 hodinu, poté byly odstaveny a nechány 30 minut stát. Hodnoty pH byly stanoveny podle metodiky Pansu a Gautheyrou (2006) s využitím pH metru značky WTW.

3.3.3 Stanovení oxalátem extrahovatelných koncentrací Fe, Al a Mn

Extrakce byla provedena do roztoku 0,2 M šťavelanu amonného o pH 3 (tzv. Tammovo činidlo) podle postupu Pansu a Gautheyrou (2006). Extrakce byla provedena z 1g vzorku půdy a 50 ml Tammova činidla. Vzorky byly třepány po dobu 4 hodin ve tmě, aby tak nedocházelo k rozkladu oxalátu, který je fotolabilní. Poté byly vzorky centrifugovány po dobu 10 min při 10 000 g (centrifuga Hettich). Po centrifugaci byl supernatant přefiltrován přes filtrační papír do čistých zkumavek. Takto připravené vzorky byly použity pro měření Fe a Al metodou ICP-OES. Vlastní měření bylo provedeno RNDr. Janem Rohovcem, Ph.D..

3.3.4 Stanovení N, C a S

Pro stanovení N, C a S ve vzorcích byl použit NCS analyzátor FLASH 2000 (Thermo Scientific). Jednotlivé vzorky byly naváženy a uzavřeny do cínové kapsule. Navážka vzorků se pohybovala v rozmezí 5 až 7 mg. Spolu se vzorkem byl do kapsule přidán i katalyzátor V_2O_5 . Cínové kapsule se vzorky byly umístěny do autosampleru, ze kterého byly spuštěny do reaktoru s teplotou 900 – 1000°C. Ke vzorku byl přiveden přesný objem kyslíku a helia potřebný pro dokonalé spálení ve spalovacím reaktoru v přesně daný čas. Reakce kyslíku s cínovou kapsulí se vzorkem za zvýšené teploty probíhala jako exotermická reakce s teplotou dosahující až 1800°C. Při této teplotě byl celý vzorek přeměněn na plyn, který byl zachycen na detektoru. Vzorky obsahující karbonát byly upraveny přidáním kapky 35% HCl, aby byl přítomný karbonát ze vzorku. Do kapsule se vzorkem byla přidána kapka 35% HCl a následně byl takto upravený vzorek vysušen při teplotě 100°C. Po vysušení byla kapsule uzavřena a změřena v analyzátoru.

3.4 Statistické zpracování dat

Pro statistické zpracování dat bylo uvažováno, že všech 60 vzorků za vektor s devíti proměnnými (pH, CEC, TC, TS, TN, oxalátem extrahovatelné Fe, Mn, Al, a koncentrace Hg). Vzorky byly rozděleny do skupin na organické (n=11), minerální horizonty (n=21), biologický materiál (n=16) a ostatní (n=12). Přičemž pro analýzu byly použity skupiny organických a minerálních horizontů. Tyto skupiny byly použity pro výpočet Pearsonova korelačního koeficientu. Jako statistický nástroj byla použita jednocestná ANOVA s post-hoc Tukey testem na porovnání charakteristik organických a minerálních horizontů. Hladina významnosti byla určena na $p < 0,05$.

3.5 Výsledky

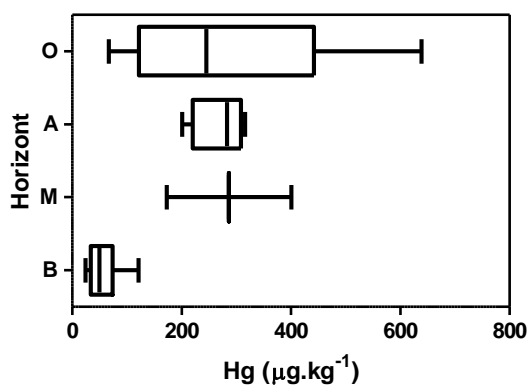
Tato diplomová práce se zabývala problematikou distribuce rtuti v půdách v okolí emisních zdrojů. Na studovaných lokalitách dosud výzkum kontaminace půd rtutí v podobné šíři a hloubce neprobíhal. Jelikož se lokality nachází v blízkosti CHKO Český kras, je zde sledování osudu toxických látek v životním prostředí důležité. Na lokalitách Radotín a Hrádek u Rokycan je stále zachován původní provoz, avšak na lokalitě Králův Dvůr byl ukončen provoz železářny a činnost cementárny byla značně omezena.

Všechny druhy svrchních organických horizontů byly sloučeny do skupiny s označením O horizonty. Dále byly použity průměrné hodnoty pro organo-minerální horizonty A, antropogenní horizont M a minerální horizonty B.

Antropogenní horizont M se vyskytoval na dvou půdních profilech v lokalitě nad cementárnou Králův Dvůr. Tyto horizonty vznikly sedimentací prachu emitovaného z místní cementárny. Tento půdní horizont vznikl po dobu 90 let během provozu cementárny a dosáhl průměrně mocnosti 19 cm. V dnešní době je tento horizont překryt mladším organickým O horizontem, který již neobsahuje cementářský prach.

3.5.1 Obsah Hg

Nejprve bylo určeno množství rtuti v jednotlivých vzorcích. Organické horizonty obsahovaly nejvíce rtuti viz. (Obr.11).

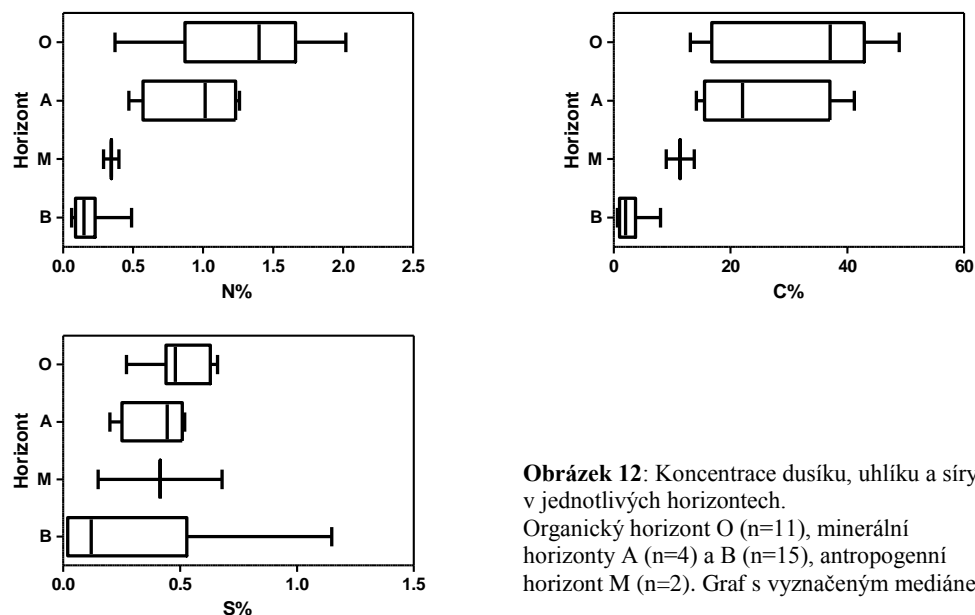


Obrázek 11: Obsah Hg v jednotlivých horizontech. Obsah Hg se v organických horizontech zvyšuje s hloubkou uložení, naopak u minerálních horizontů se množství Hg snižuje s hloubkou uložení horizontu. Organický horizont O (n=11), minerální horizonty A (n=4) a B (n=15), antropogenní horizont M (n=2). Graf s vyznačeným mediánem.

Humusové horizonty O obsahovaly průměrně 288 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ rtuti. Minerální horizonty obsahovaly průměrně méně Hg oproti organickému horizontu. Koncentrace Hg klesaly s rostoucí hloubkou uložení daného horizontu. Horizonty A obsahovaly průměrně 241 $\mu\text{g.kg}^{-1}$, antropogenní horizonty M 287 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ a nejmenší průměrná koncentrace rtuti byla v minerálních horizontech B (56 $\mu\text{g.kg}^{-1}$).

3.5.2 Obsah N, C a S

Jelikož se rtuť v půdách vyskytuje převážně vázána, bylo nutné dále zhodnotit obsah dusíku, uhlíku a síry v jednotlivých horizontech (Obr.12 na straně 20). Tyto prvky se účastní vazby rtuti v přírodě, a jsou



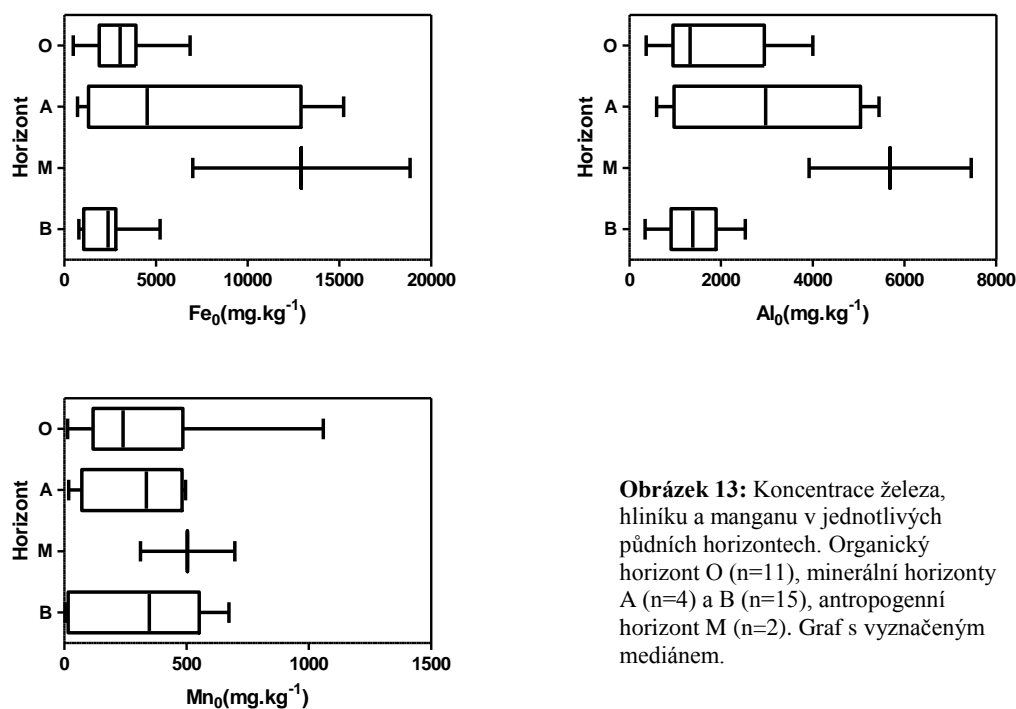
charakteristické silným vztahem k půdní organické hmotě. Nejprve byl hodnocen obsah dusíku v jednotlivých horizontech, výsledky jsou uvedeny v procentech a jsou vztaženy na celkovou hmotnost vzorku. Organické horizonty obsahovaly více dusíku oproti minerálním horizontům. Organické horizonty O obsahovaly průměrně 1,36% dusíku. Průměrné koncentrace obsahu dusíku u minerálních horizontů se postupně snižovala s rostoucí hloubkou uložení, horizonty A obsahovaly průměrně 0,83% dusíku, horizonty M již jen průměrně 0,34% a poslední minerální horizonty B obsahovaly ještě v průměru o polovinu nižší množství dusíku (0,18%).

Pokud se podíváme na obsah uhlíku, není překvapivé, že organické horizonty obsahovaly více uhlíku, než horizonty minerální, jelikož uhlík je majoritní komponentou organické hmoty. Horizonty O obsahovaly průměrně 33,6% uhlíku. Obsah uhlíku se postupně snižoval v jednotlivých vrstvách minerálních horizontů, horizonty A obsahovaly průměrně 17,9%, horizonty M pak průměrně 11,4% a konečně horizonty B pouze průměrně 2,7% uhlíku.

Obsah síry byl podobný u všech skupin, byla zde naměřena pouze nižší koncentrace síry se stoupající hloubkou, tento rozdíl však nebyl statisticky významný. Organické horizonty O obsahovaly průměrně 0,50% síry. Horizonty organo-minerální A obsahovaly průměrně 0,39% síry, antropogenní horizonty M obsahovaly průměrně 0,41% síry, následné horizonty B obsahovaly síry méně a to průměrně 0,29%.

3.5.3 Oxalátem extrahovatelné Fe, Al a Mn

Dalším faktorem, který byl sledován bylo množství železa, hliníku a manganu (Obr.13). Amorfni oxyhydroxidy těchto prvků jsou důležitými půdními komponentami, které umožňují stabilizaci a ukládání půdní organické hmoty v minerální půdě (Torn et al., 1997; Mizota & van Reeuwijk, 1989).



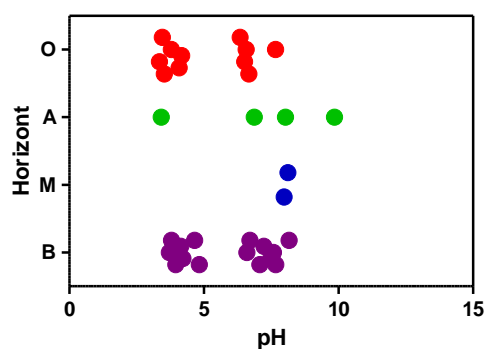
Jednotlivé vrstvy půdních horizontů se od sebe velmi liší a to jak koncentrací oxalátem extrahovatelného železa i hliníku, tak manganu. Koncentrace oxalátem extrahovatelného železa byla průměrně nižší u organických horizontů oproti horizontům minerálním. V organických horizontech O byla průměrná koncentrace železa 3159 mg.kg⁻¹. V následných organo-minerálních horizontech A bylo obsaženo průměrně dvakrát tolik železa, a to 6606 mg.kg⁻¹. Antropogenní horizonty M obsahovaly více než dvakrát tolik železa oproti horizontům A, konkrétně byla průměrná koncentrace 12932 mg.kg⁻¹ železa. V minerálních horizontech B byl průměrný obsah železa 2306 mg.kg⁻¹, což je nejmenší průměrná hodnota naměřená ve všech půdních horizontech

V horizontech O bylo průměrně obsaženo 1709 mg.kg⁻¹ oxalátem extrahovatelného hliníku. Průměrná koncentrace hliníku je pak vyšší u organo-minerálních horizontů A, které průměrně obsahovaly 3583 mg.kg⁻¹. Antropogenní horizonty M obsahovaly téměř dvakrát tolik oxalátem extrahovatelného hliníku oproti horizontům A, a to průměrně 5687 mg.kg⁻¹. Nejspodnější horizonty B měly pak nejnižší koncentraci ze všech a to průměrně 1436 mg.kg⁻¹.

Množství manganu se v jednotlivých horizontech výrazněji nelišilo, až na antropogenní horizonty M, kde byla koncentrace manganu výrazně vyšší. V organických horizontech O byla průměrná koncentrace 366 mg.kg^{-1} , v organo-minerálních horizontech A byla průměrná koncentrace 263 mg.kg^{-1} . V následujícím horizontech M byla koncentrace významně vyšší s průměrnou hodnotou 504 mg.kg^{-1} . Minerální horizonty B obsahovaly průměrně 302 mg.kg^{-1} manganu.

3.5.4 pH půd

Dále pak byla měřena hodnota pH pro jednotlivé horizonty (Obr.14). Organické horizonty O jsou

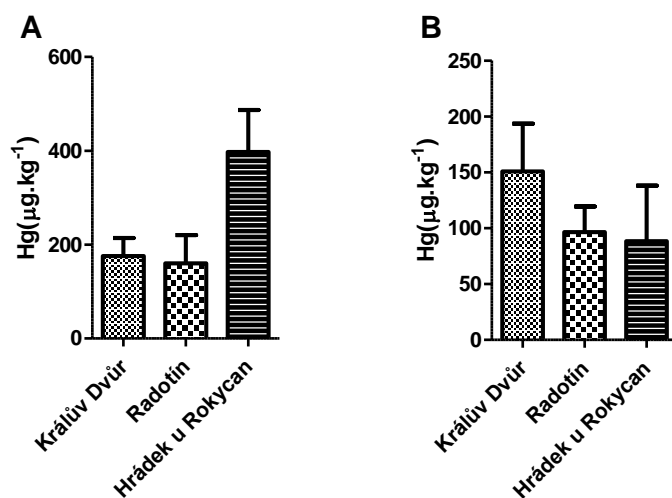


prevažně kyselé, s průměrnou hodnotou pH 3,90. Organo-minerální horizonty A jsou kyselé jejich průměrná hodnota pH dosáhla 4,01. Antropogenní horizonty M jsou zásadité s průměrnou hodnotou pH 8,04. Minerální horizonty B jsou, stejně jako organické horizonty, mírně kyselé s průměrnou hodnotou pH 4,34.

Obrázek 14: pH v půdách. Půdy organických a minerálních horizontů jsou průměrně mírně kyselé, antropogenní horizont M je převážně zásaditý.

3.5.5 Průměrné složení půdních horizontů podle lokalit

Výsledky chemických analýz z jednotlivých lokalit byly porovnány mezi sebou (Tab.1 na straně 23) a byly sledovány všechny složky půdních horizontů. Nejvyšší koncentrace rtuti v organických horizontech O (Obr.15A) byla naměřena v okolí Hrádku u Rokycan (průměrně $397 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$), zbylé dvě lokality obsahovaly v organických horizontech průměrně o polovinu méně rtuti než Hrádek u Rokycan.



Obrázek 15: Koncentrace rtuti v zájmových lokalitách. **A** – organické horizonty, **B** – minerální horizonty. Grafy zobrazují průměrné koncentrace rtuti a chybové úsečky jsou zobrazeny jako SEM

V Králově Dvoře byla průměrná koncentrace Hg v organických horizontech $175 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$. V Radotíně byla pak průměrná koncentrace Hg $160 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$. V minerálních horizontech (Obr.15B) tomu bylo naopak. Nejnižší průměrná koncentrace Hg $88 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$ byla naměřena v okolí Hrádku u Rokycan, v Radotíně pak průměrně $97 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$. Nejvíce rtuti bylo naměřeno v Králově Dvoře, a to průměrně $151 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$. Rozdíly

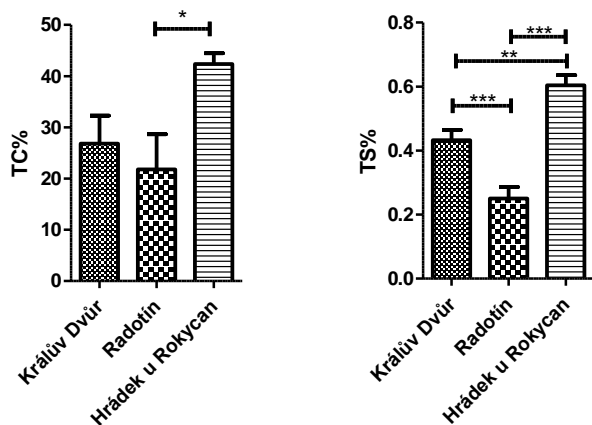
v průměrných koncentracích rtuti minerálních horizontů mezi jednotlivými lokalitami však nebyly statisticky významné.

Významný rozdíl mezi jednotlivými lokalitami byl zjištěn v obsahu uhlíku a to pouze v organických horizontech ($p = 0,0284$, ANOVA), přičemž významně se lišilo půdní složení mezi územím Radotín a Hrádkem u Rokycan (Obr.16, strana 24). Nejvyšší průměrný obsah uhlíku v organických horizontech byl zjištěn na lokalitě Hrádek u Rokycan, konkrétně byla průměrná hodnota 42,4% uhlíku. Nejméně bylo naopak uhlíku v lokalitě Radotín, kde byla průměrná koncentrace pouze 21,7%. Dále byla pak u organických půdních horizontů zjištěna závislost lokalizace na obsahu síry ($p < 0,0001$, ANOVA), kdy se všechny zájmové lokality lišily mezi sebou, nejvíce síry bylo naměřeno v lokalitě Hrádek u Rokycan (průměrně 0,6%), nejméně síry obsahovaly organické půdní horizonty v Radotíně (průměrně 0,3%). V dalších hodnocených parametrech se organické půdní horizonty nelišily.

Tabulka 1: Studované lokality s průměrnými hodnotami parametrů

<i>Lokalita</i>	<i>Králov Dvůr</i>	<i>Radotín</i>	<i>Hrádek u Rokycan</i>
Organický horizont Hg ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	175	160	397
Minerální horizont Hg ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	151	97	88
Organický horizont C (%)	26,8	21,7	42,4
Minerální horizont C (%)	8,5	10,5	3,6
Organický horizont S (%)	0,4	0,3	0,6
Minerální horizont S (%)	0,5	0,3	0,1
Organický horizont N (%)	1,3	1,0	1,5
Minerální horizont N (%)	0,4	0,4	0,2
Organický horizont Al ₀ (mg.kg^{-1})	2118	1269	1513
Minerální horizont Al ₀ (mg.kg^{-1})	3202	1575	960
Organický horizont Fe ₀ (mg.kg^{-1})	3664	1828	3005
Minerální horizont Fe ₀ (mg.kg^{-1})	6613	1903	1632
Organický horizont Mn ₀ (mg.kg^{-1})	192	762	440
Minerální horizont Mn ₀ (mg.kg^{-1})	450	323	18
Organický horizont Hg/C ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	0,75	1,17	0,95
Minerální horizont Hg/C ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	2,10	2,85	4,30
Organický horizont Hg/S ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	41	72	63
Minerální horizont Hg/S ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	33	30	162
Organický horizont C/N (g.g^{-1})	22	21	29
Minerální horizont C/N (g.g^{-1})	19	15	18
Organický horizont C/S (g.g^{-1})	61	170	71
Minerální horizont C/S (g.g^{-1})	27	35	55

Minerální půdní horizonty se lišily v obsahu síry ($p=0,0329$, ANOVA). Nejvíce síry bylo naměřeno



Obrázek 16: Obsah půdních složek organických horizontů v závislosti na výskytu. Obsah uhlíku ($p=0,0284$) a síry ($p<0,001$, ANOVA) se významně lišil v jednotlivých lokalitách. Hvězdička * značí statistickou významnost $p < 0,05$, post-hoc test Tukey.

v Králově Dvoře, a to průměrně 0,5%.

Nejméně síry bylo naměřeno v Hrádku u Rokycan (Obr.17), kde byla průměrná

koncentrace síry 0,1%. Dále se pak minerální horizonty lišily v obsahu oxalátem

extrahovatelného manganu ($p=0,0009$, ANOVA), nejméně bylo tentokrát manganu

v Hrádku u Rokycan (průměrně 18 mg.kg^{-1}). Zbylé dvě lokality obsahovaly podobné

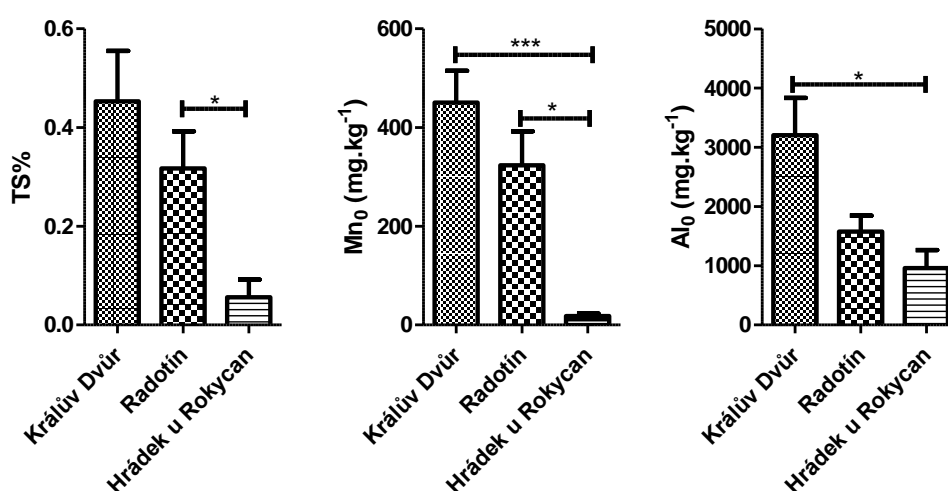
množství tohoto prvku. V Radotíně byla průměrná hodnota 323 mg.kg^{-1} a v Králově

Dvoře pak 450 mg.kg^{-1} . Dále se pak lokality lišily v obsahu oxalátem extrahovatelného

hliníku ($p=0,0207$, ANOVA), kde významný rozdíl byl mezi lokalitou Králův Dvůr (3202 mg.kg^{-1}) a Hrádkem u Rokycan (960 mg.kg^{-1}).

Významná odchylka variance byla zjištěna i u obsahu oxalátem extrahovatelného železa ($p=0,0388$, ANOVA) mezi jednotlivými územími. Nejvíce oxalátem extrahovatelného železa bylo obsaženo ve vzorcích z Králova

Dvora (průměrně 6613 mg.kg^{-1}), nejméně naopak v Hrádku u Rokycan (průměrně 1632 mg.kg^{-1}).

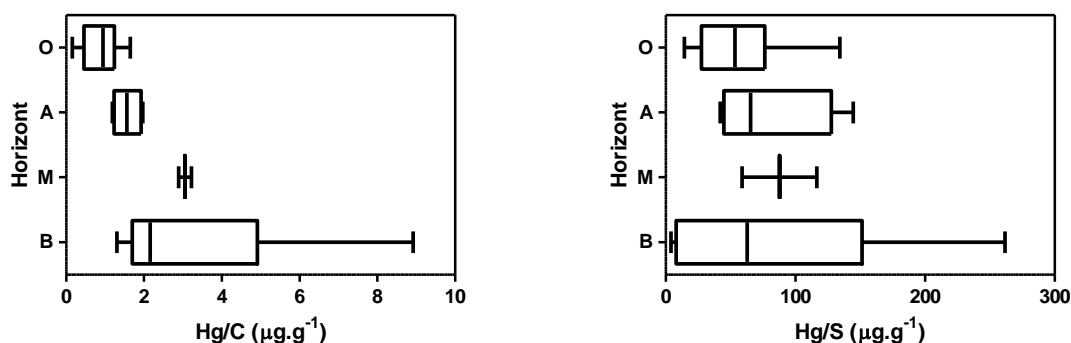


Obrázek 17: Obsah půdních složek minerálních horizontů v závislosti na výskytu. Byla zjištěna závislost obsahu síry ($p=0,0329$, ANOVA), manganu ($p=0,0009$, ANOVA) a hliníku ($p=0,0207$, ANOVA) mezi lokalitami.

Hvězdička * značí statistickou významnost $p < 0,05$, post-hoc test Tukey.

3.5.6 Korelační analýzy: Vztah mezi Hg a složením půd

Je dobře známo, že koncentrace Hg v půdách je ovlivněna organickou složkou půdy (SOM, z anglického „soil organic matter“) (Grigal, 2003). Koncentrace uhlíku v této práci představuje půdní organickou hmotu. Nejprve byl zkoumán poměr mezi obsahem Hg a obsahem uhlíku (Obr.18). Jak již bylo dříve popsáno, v organických horizontech byl obsah Hg vyšší, ale zároveň je SOM v těchto horizontech

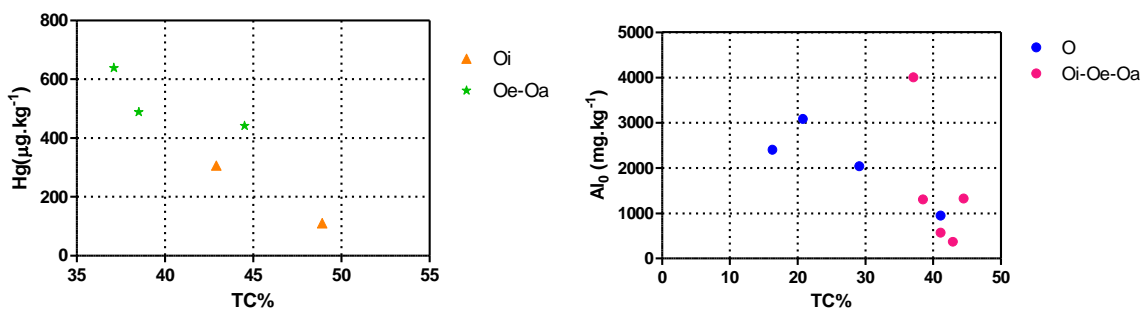


Obrázek 18: Vztah mezi obsahem rtuti a obsahem uhlíku/síry v jednotlivých horizontech Organický horizont O (n=11), minerální horizonty A (n=4) a B (n=15), antropogenní horizont M (n=2). Graf s vyznačeným mediánem.

relativně málo rozložená a proto jsou pro O horizonty typické nižší poměry Hg/C. Horizonty O měly tento poměr průměrně 0,86. Organo-minerální horizonty A měly poměr Hg/C průměrně 1,35. Antropogenní horizonty M měly již dvakrát větší hodnotu oproti ostatním horizontům (průměrně 3,06). Průměrná hodnota pro minerální horizonty B se výrazně nelišila, mírně stoupala oproti horizontům O a A (poměr byl průměrně 3,41).

Při hodnocení poměru Hg/S byly zjištěny různé hodnoty poměrů pro jednotlivé skupiny jak organických, tak minerálních horizontů. Nejvýše uložené horizonty O měly poměr průměrně 57. U minerálních horizontů došlo ke zvyšování tohoto poměru se zvyšující se hloubkou (horizonty A měly průměrnou hodnotu poměru 76, horizonty M měly průměrnou hodnotu poměru 88 a horizonty B průměrnou hodnotu poměru 85).

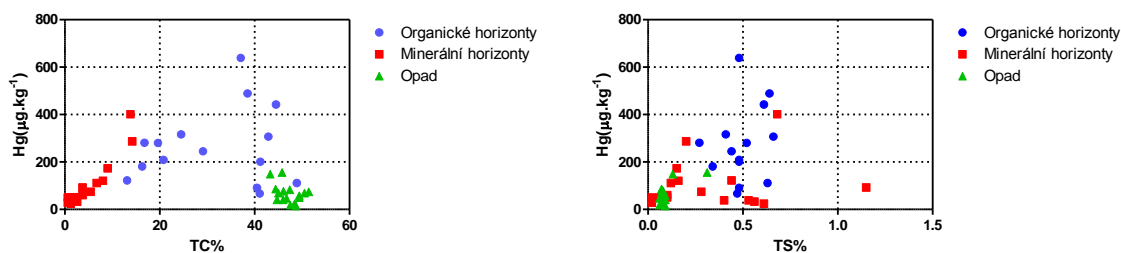
Pokud se zaměříme pouze na organické horizonty, ve kterých je více rtuti oproti minerálním horizontům. Jak je patrné z Obr.19 nejvíce rtuti a zároveň nejméně uhlíku je obsaženo v horizontech Oe-Oa, tedy nejspodnějším z organických horizontů. Naopak horizonty Oi obsahovaly nejméně rtuti a nejvíce uhlíku. Obsah rtuti tedy klesá se vzrůstajícím obsahem uhlíku.



Obrázek 19: Vztah mezi koncentrací Hg a TC a Al a TC v organických horizontech. Organické horizonty O, Oi, Oe-Oa.

Pokud se zaměříme na hodnocení vztahu mezi obsahem hliníku a množstvím uhlíku v organických horizontech, z našich měření nevyplývá žádná jasná korelace, neboť vzorky horizontů Oi-Oe-Oa obsahovaly průměrně podobné množství uhlíků, ale koncentrace hliníku se výrazně lišila mezi jednotlivými vzorky. Pouze u horizontu O byla zjištěna klesající koncentrace se zvyšujícím se obsahem uhlíku.

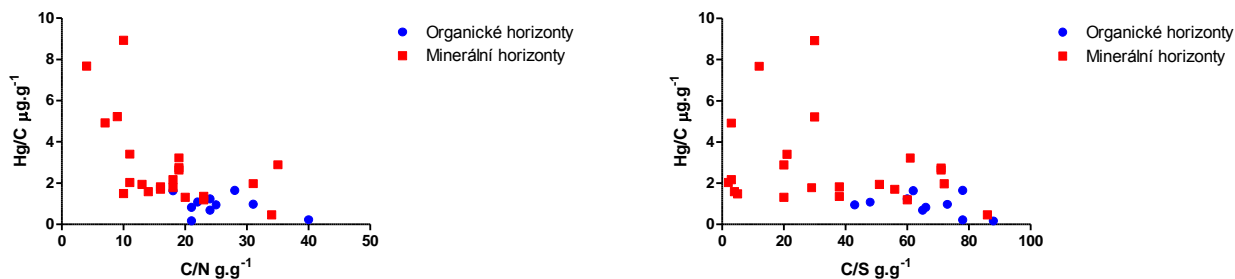
Dále byly zkoumány vztahy Hg a ostatních komponent půdy. Na Obr. 20 je zřejmá korelace mezi obsahem rtuti a obsahem uhlíku. Jednotlivé půdní horizonty vytvořily tři skupiny dat podle koncentrace uhlíku. S vzrůstajícím obsahem uhlíku stoupá koncentrace rtuti v minerálních půdních horizontech. Tento trend nevykazují organické horizonty a opad, které vykazují heterogenní distribuci.



Obrázek 20: Korelační vztah mezi Hg a TC% a TS% u organických i minerálních horizontů a opadu. TS%-celkový obsah síry, TC%- celkový obsah uhlíku.

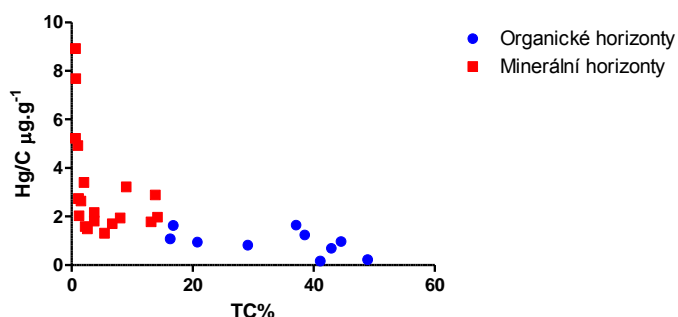
Se vzrůstajícím množstvím síry vzrůstá koncentrace rtuti ve všech horizontech. Je patrné, že opad obsahuje minimální koncentrace rtuti i síry.

Korelační analýza rozdělila vzorky na dvě skupiny, kdy vysoký poměr Hg/C byl sledován u minerálních horizontů (Obr.21). Oproti tomu organické horizonty měly poměr Hg/C nižší. U minerálních horizontů byl obsah uhlíku relativně nízký.



Obrázek 21: Hodnota poměru Hg/C jednotlivých horizontů zobrazení jako funkce C/N a C/S.

Další korelační analýzou bylo zjištěno, že poměr Hg/C pro jednotlivé vzorky organických i minerálních horizontů vzrůstá s klesajícím poměrem C/S. Vzorky z minerálních horizontů měly průměrný poměr Hg/C $2,84 \mu\text{g.g}^{-1}$, oproti tomu vzorky z organických horizontů měly průměrnou hodnotu poměru Hg/C o polovinu menší, tj. průměrně $0,94 \mu\text{g.g}^{-1}$. Poměr Hg/C klesal se vzrůstajícím poměrem C/N.



Obrázek 22: Hodnoty Hg/C vztažené na množství uhlíku (TC%) v organických a minerálních horizontech.

Vysoký poměr Hg/C se vyskytoval u minerálních horizontů společně s malým obsahem uhlíku (Obr. 22). Naopak u organických horizontů byl poměr Hg/C nízký společně s vysokým obsahem uhlíku.

Organické horizonty vykazovaly negativní korelaci mezi obsahem rtuti a pH ($r=-0,48$) (Tab.2 na straně 28). Pozitivní korelace byla pak zjištěna mezi oxalátem extrahovatelnou koncentrací hliníku ($r=0,46$), železa ($r=0,56$), manganu ($r=0,56$) a obsahem rtuti. Další složky vykazovaly mírný pozitivní korelační vztah, který však nebyl statisticky významný.

Minerální půdní horizonty nevykazovaly žádné negativní korelační vztahy. Významný vztah byl mezi kationtovou výměnou kapacitou a obsahem rtuti ($r=0,60$), dále pak, podobně jako to bylo i v případě organických horizontů, i mezi obsahem oxalátem extrahovatelného hliníku ($r=0,79$), železa ($r=0,75$) a

nikoli však manganu ($r=0,25$). Navíc se zde projevil vztah mezi obsahem rtuti a celkovým obsahem uhlíku ($r=0,71$) a celkového dusíku ($r=0,71$).

Tabulka 2: Pearsonův korelační koeficient mezi celkovým obsahem rtuti a vybranými parametry pro organické a minerální horizonty

<i>Horizonty</i>	<i>Pearsonův korelační koeficient</i>	
	Organické (n=11)	Minerální (n=21)
<i>pH</i>	-0,48	0,29
<i>CEC</i>	0,05	0,60
<i>Al₀</i>	0,46	0,79
<i>Fe₀</i>	0,56	0,75
<i>Mn₀</i>	0,56	0,25
<i>TC</i>	0,15	0,71
<i>TS</i>	0,22	0,28
<i>TN</i>	0,12	0,71

3.6 Diskuze

Tato diplomová práce se zabývala hodnocením distribuce rtuti na vybraných lokalitách v okolí Českého krasu. Zkoumané lokality byly v minulosti vystaveny zvýšeným depozicím rtuti pocházející z emisí spojených s procesy zpracování železné rudy a vápence. Proto zde byla očekávána vyšší koncentrace rtuti v půdních horizontech, kdy naměřená snižující se koncentrace rtuti s hloubkou u minerálních půd napovídá, že zdrojem rtuti na zkoumaných lokalitách je právě atmosférická depozice, a nejedná se tedy o rtuť uvolněnou zvětráváním z horninového podloží. Data získaná analýzami vykazují snižující se koncentraci rtuti s rostoucí hloubkou v půdním profilu (Obr.11, strana 19). Toto zjištění je stejné jako u Peña-Rodríguez et al. (2014) a Guédron et al. (2013). Analýza humusového horizontu v lesních půdách je efektivním nástrojem k určení aktuální a dlouhodobé akumulované depozice kolem emisních zdrojů Hg (Sucharová & Suchara, 2005). Depozice rtuti na územích s lesním porostem je zesílena opadem, jelikož lesní ekosystémy zachycují rtuť v respiračních orgánech (listy, jehlice) (Carpi et al., 2014), a tím zvyšují koncentraci rtuti ve svrchních půdních horizontech (Obr.20, strana 26). Dusík je důležitý pro metabolismus živých soustav, hlavně rostlin, které ho pro svou potřebu získávají z půdy. Tím lze vysvětlit jeho klesající koncentraci s hloubkou (Obr.12, strana 20). Další roli hraje v menším měřítku mineralizace. Interakci organické hmoty a rtuti v půdě popisují ve svých pracích Guédron et al. (2013) a Ottesen et al. (2013). Pokles koncentrace rtuti se stoupající hloubkou půdy byl očekáván, jelikož byl očekáván pokles obsahu SOM tzn. organického uhlíku s hloubkou. Rtuť se velmi ochotně váže na organické sloučeniny obsahující S-funkční skupinu (Hesterberg et al., 2001). To vysvětluje získanou korelaci mezi koncentrací rtuti a obsahem uhlíku a síry (Obr.20, strana 26), jak dokládají také výsledky Navrátila et al. (2009) a Obrista et al. (2009). Naměřené koncentrace rtuti v organických horizontech (Tab.1, strana 23) byly srovnatelné s hodnotami naměřenými Demersem et al. (2007), kde průměrná koncentrace rtuti dosahovala hodnoty $270 \mu\text{g.kg}^{-1}$, podobné výsledky byly publikovány Nóvoa-Muñoz et al. (2008), kteří zkoumali emisemi zatížené území s průměrnou koncentrací rtuti v půdách $300 \mu\text{g.kg}^{-1}$. Koncentrace rtuti v zájmových územích byla vyšší, v organických horizontech byla průměrná koncentrace rtuti $288 \mu\text{g.kg}^{-1}$, v horizontech A $241 \mu\text{g.kg}^{-1}$ a v horizontech B $56 \mu\text{g.kg}^{-1}$, než v pracích Lua et al. (2014), kteří zkoumali koncentraci rtuti v lesních ekosystémech v Číně s průměrnou hodnotou koncentrace rtuti $98 \mu\text{g.kg}^{-1}$ a Rodríguez & Nanose (2016), jež naměřili průměrnou koncentraci Hg $67 \mu\text{g.kg}^{-1}$ v půdách v okolí elektráren ve Španělsku. Regionální Hg pozadí obsahu pro humus bylo v okolí studovaných lokalit naměřeno Sucharou & Sucharovou (2000) v intervalu $0,85 - 2,26 \mu\text{g.kg}^{-1}$. Výsledky měření pH z půdních výluhů ukazují, že organické horizonty jsou mírně kyselé díky přítomnosti organické hmoty. Vzorky z minerálních půd vyvinutých na vápenci jsou neutrálního charakteru, ostatní minerální horizonty jsou mírně kyselé, jelikož jsou vyvinuty na jiném podloží. U antropogenních horizontů M lze bazicitu vysvětlit původem deponovaného materiálu tvořícího samotný horizont. Jedná se o prach z cementárny, kde je zpracováván vápenec, který je bazického charakteru.

3.6.1 Vztah rtuti k půdním komponentám

Vztah mezi koncentrací rtuti a organickou hmotou je velmi dobře znám na územích, která nebyla zasažena znečištěním z bodových zdrojů, a na kterých půdní organická hmota může být vyjádřena jako celkový uhlík. Tento vztah rtuti ke koncentraci uhlíku je v souladu s výsledky studií Obrista et al. (2009), Guédrona et al. (2013) a Ottesena et al. (2013). Demers et al. (2007) popisuje značnou ztrátu uhlíku a naopak nárůst rtuti během mineralizace opadu, což je v souladu s námi získanými výsledky (Obr.19, strana 26). Pokles obsahu rtuti od organických horizontů do minerálních horizontů je důsledkem snižujícího se obsahu SOM, neboli koncentrace uhlíku. Mineralizací opadu vzniká více rozložený organický materiál s větším reakčním povrchem, ke kterému je rtuť se schopna navázat (Amirbahman & Fernandez, 2012). Tímto je možné vysvětlit i zvyšující se koncentraci oxalátem extrahovatelného hliníku v organických horizontech (Obr.19, strana 26). Korelace mezi koncentrací uhlíku a extrahovatelným půdním hliníkem (Tab.2, strana 28, Obr.19, strana 26) napovídá, že sloučeniny hliníku také hrají roli v distribuci rtuti v půdě, jak je popsáno Guedronem et al. (2009) v tropických půdách, a že se účastní retence rtuti v půdách (Nóvoa-Muñoz et al., 2008). Stejně jako u celkového uhlíku, existuje korelace organických a minerálních horizontů s celkovou sírou (Tab.2, strana 28). Tento vztah je pravděpodobně způsoben historickou atmosférickou depozicí, kdy byly lokality vystaveny vysoké depozici síry ze spalování uhlí bohatého na síru, a tím i vyšší depozici rtuti pocházející z uhlí (Navrátil et al., 2014). Distribuci rtuti v půdě lze pozorovat i pomocí stechiometrických poměrů rtuti k uhlíku, dusíku a síře. Poměry Hg/C a Hg/S narůstaly se vzrůstající hloubkou (Obr.18, strana 25), což je v souladu s prací Navrátila et al. (2014), kdy během dekompozice organické hmoty je nejrychleji uvolněn uhlík, po něm následuje dusík a jako poslední síra. Průměrné hodnoty poměru Hg/C v této studii pro organické a minerální horizonty byly vyšší než hodnoty získané studií Obrista et al. (2011), s hodnotami $0,73 \mu\text{g Hg g}^{-1} \text{C}$ v organickém horizontu a $3,1 \mu\text{g Hg g}^{-1} \text{C}$ v minerálním horizontu. Tyto výsledky jsou v souladu i s prací Navrátila et al. (2014), kdy lze zvýšený poměr přičíst zvýšené atmosférické depozici během dvacátého století z průmyslových procesů. Rostoucí poměr Hg/C s hloubkou půdy může být vysvětlen uvolněním CO_2 během rozkladu půdní organické hmoty nebo sorpcí rtuti z půdních roztoků (Grigal, 2003). Ve vzorcích z organických i minerálních horizontů lze pozorovat rostoucí poměr Hg/C s klesajícím poměrem C/S (Obr.21, strana 27), toto může být důsledkem mineralizace půdní organické hmoty, jelikož uhlík se při ní uvolňuje rychleji než síra. Ke stejnému závěru dospěl i Navrátil et al. (2014) ve studii zabývající se distribucí rtuti v půdách lesních ekosystémů v České republice. S vyšším obsahem síry v minerálních horizontech stoupá afinita půdní organické hmoty k vazbě rtuti. Stoupající koncentrace rtuti s klesajícím poměrem C/N ve svrchních vrstvách odráží obohacení rtutí během mineralizace čerstvého opadu (Guédron et al., 2013).

3.6.2 Porovnání jednotlivých lokalit

Na jednotlivých lokalitách studovaných v této práci byly nalezeny rozdíly v obsazích jednotlivých půdních komponent. Nejvyšší koncentrace rtuti byla nalezena v organických horizontech na lokalitě Hrádek u Rokycan, naopak nižší v Králově Dvoře a nejnižší v Radotíně (Tab.1, strana 23). Tento rozdíl může být způsoben emisním zdrojem znečištění. Železárna na lokalitě v Hrádku u Rokycan je stále aktivní a jsou zde zvýšené depozice rtuti, kdežto v Králově Dvoře skončil provoz v osmdesátých letech a tudíž jsou zde depozice rtuti nižší a rtuť pochází z jiných zdrojů. Naopak je tomu s koncentrací rtuti v minerálních horizontech. Nejvyšší průměrná koncentrace rtuti v minerálních horizontech byla nalezena v lokalitě Králův Dvůr, nejméně pak v lokalitě Hrádek u Rokycan. Rozdíly mezi lokalitami v obsahu rtuti lze vysvětlit obsahem uhlíku v organických i minerálních horizontech (Tab.1, strana 23), kde vyšší obsah organické hmoty koresponduje s obsahem rtuti. Koncentrace oxalátem extrahovatelného železa, hliníku a manganu byla nejvyšší v minerálních horizontech (Obr. 13, strana 21), což je důsledkem zvětrávání. Významný rozdíl lze nalézt v obsahu oxalátem extrahovatelného železa mezi lokalitami Králův Dvůr a Hrádek u Rokycan v minerálních půdních horizontech (Tab.1, strana 23). Velký rozdíl mezi lokalitami lze nalézt v obsahu oxalátem extrahovatelného hliníku v minerálních horizontech (Obr.16, strana 24). Významný rozdíl byl mezi lokalitami Králův Dvůr a Hrádek u Rokycan. Tento rozdíl lze vysvětlit obsahem organické hmoty. S tímto souvisí i obsah síry, který byl nejvyšší v minerálním horizontu v Hrádku u Rokycan (Obr.16, strana 24) a nejvíce se mezi sebou lišily lokality Radotín a Hrádek u Rokycan (Obr.16, strana 24) . V organickém horizontu byl rozdíl v obsahu síry naopak nejvýznamnější mezi Hrádkem u Rokycan a Radotínem (Obr.16, strana 24). Významný rozdíl v koncentraci uhlíku v organických horizontech byl sledován u Hrádku u Rokycan a Radotína (Obr.16, strana 24) . Nejvyšší poměr Hg/C měla lokalita Hrádek u Rokycan v minerálních ale i organických horizontech. Naopak nejmenší poměr Hg/C byl zjištěn u lokality Králův Dvůr. Na všech lokalitách byl pozorován pokles poměru C/N s se stoupající hloubkou a poměr Hg/C také klesá s rostoucí hloubkou, to je způsobeno nárůstem dekompozice půdní organické hmoty, které se také snižuje se zvyšující se hloubkou (Obr.21, strana 27). V minerálních horizontech byl poměr Hg/C vysoký s nízkým obsahem celkového uhlíku (Obr.22, strana 27), což dle Obrista et al. (2001) lze vysvětlit obsahem starým půdním organickým uhlíkem.

3.7 Závěr

Tato diplomová práce poskytla náhled na distribuci rtuti v okolí historických i současných zdrojů emisí rtuti v okolí Českého krasu. Studované lokality byly vybrány v okolí železáren, cementáren a vápenek jako zdroje rtuti pro okolí. Jednalo se o lokality v okolí Králova Dvora, Radotína a Hrádku u Rokycan. Odebrané půdní vzorky byly podrobeny analýzám a byly zkoumány jak organické horizonty, tak horizonty minerální. Získaná koncentrace rtuti odpovídala výsledkům jiných autorů, kteří zkoumali lokality obdobně zatížené emisemi rtuti. Byly zjištěny vztahy mezi obsahem rtuti a půdními komponentami. Bylo potvrzeno, že rtuť je velmi spjata s půdní organickou hmotou, ale také velmi silně s celkovým obsahem síry. Toto zjištění je v souladu s vlastnostmi rtuti, která má silnou afinitu k vazbě s S – funkční skupinou v organické hmotě. Díky analýzám mohlo být určeno, že rtuť na lokalitách pochází z atmosférické depozice, nikoliv z geologického podloží. Naměřená vysoká koncentrace oxalátem extrahovatelného hliníku, železa a manganu byla vysvětlena uvolněním z podloží zvětráváním.

4 Seznam použité literatury

1. Amirbahman, A., & Fernandez, I. J. (2012). The Role of Soils in Storage and Cycling of Mercury. In M. S. Bank (Ed.), *Mercury in the environment: pattern and process* (pp. 99–118). Berkeley: University of California Press.
2. Amodio M., Catino S., Dambruoso P.R., de Gennaro G., Di Gilio A., Giungato P., Laiola E., Marzocca A., Mazzone A., Sardaro A., Tutino M., (2014). Atmospheric Deposition: Sampling Procedures, Analytical Methods, and Main recent Findings from the Scientific Literature. *Advances in Meteorology* 2014, Article ID 161730, 27 pp.
3. APVMA (2016): <http://apvma.gov.au/>
4. Bjerregaard P., Andersen Ch.B.I., Andersen O., (2014). Ecotoxicology of Metals – Sources, Transport, and Effects on the Ecosystem, In: Nordberg G.F., Fowler B.A., Nordberg M. (eds.), *Handbook on the Toxicology of Metals, Volume I: General Considerations*, Academic Press, 425-460.
5. Carpi A., (1997). Mercury from combustion sources: a review of the chemical species emitted and their transport in the atmosphere. *Water Air and Soil Pollution* 98, 241-254.
6. Carpi A., Fostier A.H., Orta O.R., Jose Carlos dos Santos, Gittings M., (2014). Gaseous mercury emission from soil following forest loss and land use change: Field experiments in the United States and Brazil. *Atmospheric Environment* 96, 423-429.
7. Coufalík P., Zvěřina O., Komárek J., (2014). Determination of mercury species using thermal desorption analysis in AAS. *Chemical Papers* 68 (4), 427-434.
8. Demers J.D., Driscoll C.T., Fahey T.J., Yavitt J.B., (2007). Mercury cycling in litter and soil in different forest types in the adirondack region, New York, USA. *Ecological Applications* 17(5), 1341-1351.
9. Driscoll Ch.T., Mason R.P., Hing Man Chan, Jacob D.J., Pirrone N., (2013). Mercury as a Global Pollutant: Sources, Pathways, and Effects. *Environmental Science&Technology* 47, 4967-4983.
10. Engle M.A., Gustin S., Johnson D.W., Murphy J.F., Miller W.W., Walker R.F., Wright J., Markee M., (2006). Mercury distribution in two Sierran forest and one desert sagebrush steppe ecosystems and the effects of fire. *Science of the Total Environment* 367, 222-233.
11. EPA (2013): Mercury – Basic information, <http://www.epa.gov/mercury/about.htm>

12. Faïn X., Grangeon S., Bahlmann E., Fritsche J., Obrist D., Dommergue A., Ferrari Ch.P., Cairns W., Ebinghaus R., Barbante C., Cescon P., Boutron C., (2007). Diurnal production of gaseous mercury in the alpine snowpack before snowmelt. *Journal of Geophysical Research* 112, D21311.
13. Fantozzi L., Ferrara R., Sprovieri F., (2013). Dissolved gaseous mercury and mercury flux measurements in Mediterranean coastal waters: A short review, *E3S Web of Conferences*, 1 (2013) 32004.
14. Fitzgerald W.F., (1995). Is mercury increasing in the atmosphere? The need for an atmospheric mercury network (AMNET). *WaterAir Soil Pollut* 80, 245-254.
15. Fitzgerald W.F., Lamborg C.H., Hammerschmidt C.R., (2007). Marine Biogeochemical Cycling of Mercury. *Chemical Reviews* 107 (2), 641-662.
16. Fitzgerald W.F., Lamborg C.H., (2005). Geochemistry of mercury in the environment, In *Treatise on Geochemistry*, Lollar B.S. (ed.), vol. IX. Elsevier, Amsterdam, 107–148.
17. Fukuda N., Takaoka M., Doumoto S., Oshita K., Morisawa S., Mizuno T., (2011). Mercury emission and behavior in primary ferrous metal production. *Atmospheric Environment* 45, 3685-3691.
18. Gad S., (2005). Mercury. In: Wexler P. (Ed.), *Encyclopedia of Toxicology*, 2nd edition vol 3. Elsevier Inc., Academic Press, 5220.
19. Gbor P.K., Wen D., Meng F., Yang F., Zhang B., Sloan J.J., (2006). Improved model for mercury emission, transport and deposition. *Atmospheric environment* 40, 973-983.
20. Gecko T., (2011). *Cementárna v Radotíně – založení, produkce, podnikatelské strategie 1871-1921*. Bakalářská práce, ústav hospodářských a sociálních dějin. FF UK, Praha, 66 stran, 1 příl.
21. Gemrich J., Jungman J., (2016). *Přínos cementáren k čistotě ovzduší v ČR*. Příloha časopisu odpadové fórum, České ekologické manažerské centrum.
22. Godbold D.L., (1994). Mercury in forest ecosystems: Risk and research needs, 295-303, In: Watras C.J. and Huckabee J.W. (eds.) *Mercury pollution: Integration and synthesis*, Lewis Publ, Boca Raton, FL.
23. Grigal D.F., (2003). Mercury Sequestration in Forests and Peatlands. *Journal of Environm, Quality* 32:393-405.

24. Guédron S., Grangeon S., Lanson B., Grimaldi M., (2009). Mercury speciation in a tropical soil association, consequence of gold mining on Hg distribution in French Guiana. *Geoderma* 153. 331-346.
25. Guédron S., Grangeon S., Jouravel G., Charlet L., Sarret G., (2013). Atmospheric mercury incorporation in soils of an area impacted by chlor-alkali plant (Grenoble, France): Contribution of canopy uptake. *Science of Total Environment* 445-446. 356-364.
26. Gustin M.S., Lindberg S.E., Austin K., Coolbaugh M., Vette A., Hong Zhang (2000). Assessing the contribution of natural sources to regional atmospheric mercury budgets. *The Science of the Total Environment* 259, 61-71.
27. Hesterberg D., Chou J.W., Hutchison K.J., Sayers D.E., (2001). Bonding of Hg(II) to Reduced Organic Sulfur in Humic Acid As Affected by S/Hg Ratio. *Environ. Sci. Technol.* 35 (13), 2741–2745.
28. Hojdová M., Rohovec J., Chrastný V., Penížek V., & Navrátil T., (2015). The influence of sample drying procedures on mercury concentrations analyzed in soils. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 94(5), 570-576.
29. IRŽŽP - Integrovaný registr znečišťování životního prostředí [online], Praha : MŽP – CENIA, [citováno 11, 08, 2016], Dostupné z <[http:// www,irz.cz](http://www.irz.cz)>, Veřejný informační systém veřejné správy.
30. Lodenius M., (2013). Use of plants for biomonitoring of airborne mercury in contaminated areas. *Environmental Research* 25: 113–123.
31. Luo Y., Duan L., Wang L., Xu G., Wang S., Hao J., (2014). Mercury concentrations in forest soils and stream waters in northeast and south China. *Science of Total Environment* 496. 714-720.
32. Mason, R.P. and Sheu G.R., (2002). Role of the ocean in the global mercury cycle. *Global Biogeochemical Cycles*, 16(4), Article 1093.
33. Mizota C., van Reeuwijk L.P. (1989). Clay mineralogy and chemistry of soils formed in volcanic material in diverse climatic regions. *Soil Monograph*, vol.2 ISRIC, 185 pp. Wageningen, The Netherlands.

34. Mlakar T.L., Horvat M., Vuk T., Stergaršek A., Kotnik J., Tratnik J., Fajon V., (2010). Mercury species, mass flows and processes in a cement plant. *Fuel* 89, 1936–1945.
35. Morey G.B. and Lively R.S., (1999). Background levels of mercury and arsenic in paleoproterozoic rocks of the Mesabi Iron Range, Northern Minnesota. *Minnesota Geological Survey Informational Circular* 43.
36. 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.
37. Navrátil T., Shanley J., Rohovec J., Hojdová M., Penížek V., Buchtová J., (2014). Distribution and Pools of Mercury in Czech Forest Soils. *Water Air Soil Pollut* 225, 1829.
38. Nóvoa-Muñoz J.C., Pontevedra-Pombal X., Martínez-Cortizas A., García-Rodeja Gayoso E., (2008). Mercury accumulation in upland acid forest ecosystems nearby a coal-fired power-plant in Southwest Europe (Galicia, NW Spain). *Science of The Total Environment* 394, Issues 2–3. 303-312.
43. Obrist D., Johnson D.W., Lindberg S.E., (2009). Mercury concentrations and pools in four Sierra Nevada forest sites, and relationships to organic carbon and nitrogen. *Biogeosciences* 6. 765-777.
44. Obrist D., Johnson D.W., Lindberg S.E., Luo Y., Hararuk O., Bracho R., Battles J.J., Dail D.B., Edmonds R.L., Monson R.K., Ollinger S.V., Pallardy S.G., Pregitzer K.S., Todd D.E., (2011). Mercury distribution across 14 U.S. Forests. Part I: spatial patterns of concentrations in biomass, litter, and soils. *Environ Sci Technol.* 45(9). 3974-81.
45. Ottesen R.T., Birke M., Finne T.E., Gosar M., Locutura J., Reimann C., Tarvainen T., the GEMAS Project Team, (2013). Mercury in European agricultural and grazing land soils. *Applied Geochemistry* 33, 1-12.
46. Pacyna E.G., Pacyna J.M., (2002). Global emission of mercury from anthropogenic sources in 1995. *Water, Air, and Soil Pollution* 137, 149-165.
47. Pacyna E.G., Pacyna J.M., Sundseth K., Munthe J., Kindbom K., Wilson S., Steenhuisen F., Maxson P., (2010). Global emission of mercury to the atmosphere from anthropogenic sources in 2005 and projections to 2020. *Atmospheric Environment*, Volume 44, Issue 20, 2487-2499.

48. Pacyna E.G., Pacyna J.M., Steenhuisen F., Wilson S., (2006). Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000. *Atmospheric Environment* 40, 4048-4063.
49. Pansu M. & Gautheyrou J., (2007). *Handbook of soil analysis: mineralogical, organic and inorganic methods*. Springer Science & Business Media.
50. Peña-Rodríguez S., Pontevedra-Pombal X., García-Rodeja Gayoso E., Moretto A., Mansilla R., Cutillas-Barreiro L., Arias-Estévez M., Nóvoa-Muñoz J.C., (2014). Mercury distribution in a toposequence of sub-Antarctic forest soils of Tierra del Fuego (Argentina) as consequence of the prevailing soil processes. *Geoderma* 232–234, 130-140.
51. Pirrone N., Aas W., Cinnirella S., Ebinghaus R., Hedgecock I.M., Pacyna J., Sprovieri F., Sunderland E.M., (2013). Toward the next generation of air quality monitoring: Mercury. *Atmospheric Environment* 80, 599-611.
52. Pirrone N., Costa P., Pacyna J.M., Ferrara R., (2001). Mercury emission to the atmosphere from natural and anthropogenic sources in the Mediterranean region. *Atmospheric Environment* 35, 2997-3006.
53. Pirrone N. & Mason R., (2009). *Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere: Emissions, Measurements and Models*. Springer Science & Business Media, ISBN 038793958X, 9780387939582, 657 p.
54. Prietzel J., Weick C., Korintenberg J., Seybold G., Thumerer T., & Treml B., (2001). Effects of repeated (NH₄)₂SO₄ application on sulfur pools in soil, soil microbial biomass, and ground vegetation of two watersheds in the Black Forest/Germany. *Plant and soil*, 230(2), 287-305.
55. Rafaj P., Bertok I., Cofala J., Schöpp W., (2013). Scenarios of global mercury emissions from anthropogenic sources. *Atmospheric Environment* 79, 472-479.
56. Rodríguez Martín J.A., Nanos N., (2016). Soils as an archive of coal-fired power plant mercury deposition. *Journal of Hazardous Materials* 308, 131-138.
57. Selin N.E., (2009). Global biogeochemical cycling of mercury: A review. *Annual Review of Environment and Resources* 34: 43-63.
58. Selin N.E., Jacob D.J., (2008). Seasonal and spatial patterns of mercury wet deposition in the United States: Constraints on the contribution from North American anthropogenic sources. *Atmospheric Environment* 42, 5193-5204.

59. Schroeder W.H., Munthe J., (1998). Atmospheric mercury - an overview. *Atmospheric Environment* 32, 809-823.
60. Schwesig D., Ilgen G., Matzner E., (1999). Mercury and methylmercury in upland and wetland acid forest soils of a watershed in NE-Bavaria, Germany. *Water Air Soil Pollut*, 113, 141-154.
61. Smith-Downey N.V., Sunderland E.M., Jacob D.J., (2010). Anthropogenic Impacts on Global Storage and Emissions of Mercury from Terrestrial Soils: Insights from a New Global Model. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* 115 (G3): G03008.
62. Strets D.G., Hao J., Wu Y., Jiang J., Chan M., Tian H., Feng X., (2005). Anthropogenic Mercury emission in China. *Atmospheric Environment* 39, 7789-7806.
63. Subir M., Ariya P.A., Dastoor A.P., (2012). A review of the sources of uncertainties in atmospheric mercury modeling II, Mercury surface and heterogeneous chemistry – A missing link. *Atmospheric Environment* 46, 1-10.
64. Suchara I., Sucharová J., (2000). Distribution of long-term accumulated atmospheric deposition loads of metal and sulphur compounds in the Czech Republic determined through forest floor humus analyses. *Acta Průhoniciana* 69, 1-178.
65. Sucharová J. & Suchara I., (2005). Distribution of mercury contamination levels around the Spolana chemical works as indicated through moss and humus analyses, – In: Hůnová I., Ostatnická J., Dostálová Z. & Navrátil T., [eds.]: *Acid Rain 2005, Conference Abstracts, 7th Intern, Confer, on Acid Deposition, June 12–17, 2005, Prague*, p, 192. ČHMÚ, Praha.
66. Swartzendruber P., Jaffe D., (2012). Source and Transport, A Global Issue, In M. S. Bank (Ed.), *Mercury in the environment: pattern and process* (pp. 99–118). Berkeley: University of California Press.
67. Swartzendruber P.C., Jaffe D.A., Prestbo E.M., Weiss-Penzias P., Selin N.E., Park R., Jacob D.J., Strode S., Jaeglé L., (2006). Observations of reactive gaseous mercury in the free troposphere at the Mount Bachelor Observatory. *J. Geophys, Res*, 111, D24301.
68. Sysalová J., Kučera J., Fikrle M., Drtinová B., (2013). Determination of the total mercury in contaminated soils by direct solid sampling atmoc absorption spectrometry using AMA-254 device and radiochemical neutron activation analysis. *Microchemical Journal* 110, 691-694.

69. Torn, M.S., Trumbore, S.E., Chadwick, O.A., Vitousek, P.M., & Hendricks, D.M., (1997). Mineral control of soil organic carbon storage and turnover. *Nature*, 389, 170–173.
70. Wang F., Wang S., Zhang L., Yang H., Wu Q., (2016). Characteristics of mercury cycling in the cement production proces. *Journal of Hazardous Maredials* 302, 27-35.
71. Wilson S.J., Steenhuisen F., Pacyna J.M., Pacyna E.G., (2006). Mapping the spatial distribution of global anthropogenic mercury atmospheric emission inventories. *Atmospheric Environment*, Volume 40, Issue 24, 4621-4632, ISSN 1352-2310.
72. Zhang L., Blanchard P., Gay D.A., Prestbo E.M., Risch M.R., Johnson D., Narayan J., Zsolway R., Holsen T.M., Miller E.K., Castro M.S., Graydon J.A., St. Louis V.L., Dalziel J., (2012). Estimation of speciated and total mercury dry deposition at monitoring locations in eastern and central North America. *Atmos, Chem, Phys.*, 12, 4327–4340.
73. Zhang L., Wong M.H., (2007). Environmental mercury contamination in China: Sources and impacts. *Environmental International* 33, 108-121.
74. Zhang L., Wright L.P., Blanchard P., (2009). A review of current knowledge concerning dry deposition of atmospheric mercury. *Atmospheric Environment* 43, 5853-5864.
75. Zuna M., Etlar V., Šebek O., Mihaljevič M., (2012). Mercury accumulation in peatbogs at Czech sites with contrasting pollution histories. *Science of Total Environment* 424, 322-330.

Seznam internetových zdrojů

URL1 <http://web.natur.cuni.cz/ugmnz/mineral/mineraly.html>

URL2 https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Pouring_liquid_mercury_bionerd.jpg

URL3 <http://www.archimedesnz.com/#!/asgm/c187x>

URL 4 http://webdab1.umweltbundesamt.at/cgi-bin/wedb2_off_choose_emissioncat.pl

URL 5 <http://www.steel-holding.cz/index.php/cs/steel-holding-cz/history-cz>

URL 5 <http://koda.kominari.cz/?action=karta&cislo=A83>

URL 6 http://www.hornictvi.info/histhor/lokality/krusna_h/KR_HORA.htm

URL 7 <http://www.heidelbergcement.cz/cs/o-nas/cmc>

Seznam obrázků

Obrázek 1 - Cinabarit (URL1)	2
Obrázek 2 - Elementární rtuť (URL2).....	3
Obrázek 3 - Zjednodušený diagram hlavních chemických forem rtuti ve vodním a terestrickém prostředí (Swartzendruber & Jaffe, 2012)	4
Obrázek 4 - Řemeslná těžba zlata - amalgamace Hg s Au (URL3).....	7
Obrázek 5 – Emise rtuti do atmosféry v České republice (URL4)	8
Obrázek 6 – Mapa obsahu rtuti v lesním humusu v roce 1995 (Suchara & Sucharová, 2000).....	9
Obrázek 7 – Mapový výřez se znázorněním umístění komínů železárny v Hrádku u Rokycan (URL5).....	10
Obrázek 8 - Mapa se znázorněnou lokalitou Radotín.....	14
Obrázek 9 - Mapa se znázorněnou lokalitou Králův Dvůr.....	15
Obrázek 10 - Mapa se znázorněnou lokalitou Hrádek u Rokycan.....	15
Obrázek 11: Obsah Hg v jednotlivých horizontech.....	19
Obrázek 12: Koncentrace dusíku, uhlíku a síry v jednotlivých horizontech.....	20
Obrázek 13: Koncentrace železa, hliníku a manganu v jednotlivých půdních horizontech.....	21
Obrázek 14: pH v půdách.....	22
Obrázek 15: Koncentrace rtuti v zájmových lokalitách.....	22
Obrázek 16: Obsah půdních složek organických horizontů v závislosti na výskytu.....	24
Obrázek 17: Obsah půdních složek minerálních horizontů v závislosti na výskytu.....	24
Obrázek 18: Vztah mezi obsahem rtuti a obsahem uhlíku/síry v jednotlivých horizontech.....	25
Obrázek 19: Vztah mezi koncentrací Hg a TC a Al a TC v organických horizontech.	26
Obrázek 20: Korelační vztah mezi Hg a TC% a TS% u organických i minerálních horizontů a opadu..	26
Obrázek 21: Hodnota poměru Hg/C jednotlivých horizontů zobrazení jako funkce C/N a C/S.....	27
Obrázek 22: Hodnoty Hg/C vztažené na množství uhlíku (TC%) v organických a minerálních horizontech.....	27