

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta,
Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

Stanovení obsahu Hg analyzátozem AMA 254

Determination of Hg contents by AMA 254 mercury analyser

Bakalářská práce

Jana Buchtová



Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Ondřej Šebek

Praha 2008

Poděkování

Chtěla bych poděkovat především RNDr. Ondřeji Šebkovi za cenné rady a odborné vedení této práce. Dále děkuji pí. Lence Jílkové za pomoc a trpělivost při analyzování vzorků. V neposlední řadě patří dík моým rodičům, kteří mi pomáhali při odebírání vzorků a Pavlu Hronovi, který mi velmi pomohl s grafickou úpravou obrázkových částí.

Abstrakt

Rtuť je toxický kov, který se vyskytuje ve všech složkách životního prostředí. Do určitých mezí je běžným prvkem. Může ale dojít k jejímu zvýšení buď vlivem přirozených nebo antropogenních zdrojů. Rtuť byla do nedávné minulosti využívána lidmi v různých odvětvích, i za okolností, kdy již bylo známo, jak škodlivá je organismy. V určitém množství znamená pro jedince smrt. Velmi ráda se kumuluje v organické hmotě a organismech, jejichž cestou se rtuť může dále šířit v potravním řetězci. Lidstvo se zajímá o tento prvek a jeho sloučeniny, protože jsou nebezpečné. Z tohoto důvodu lidé hledají nejjednodušší způsoby, jak zjistit obsah této toxické látky v jakémkoli materiálu. Proto byl zkonstruován analyzátor AMA 254, který se specializuje pouze na stanovení rtuti v pevných a kapalných vzorcích. Umožňuje tedy lidem zjistit obsah tohoto velmi problematického kovu ve vzorku.

Summary

The mercury is the toxic metal which is ranged in all parts of living environment. It is common element up to certain circumstances. However, it can be increased by the influence of either natural or antropogenic sources. The mercury has been used by people in various branches till lately, although her harmfulness for the organism had been already known. It can cause death in certain amount. It likes to cumulate in organic matter and in organics, by the help of which the mercury can be spread in the food chain. The mankind is interested in this element and his chemicals because they are dangerous. That's the reason why peolple search the easiest methods how to find the content of toxic material in any materials. Therefore the analyzator AMA 254 has been developed specializing only for setting of the mercury in solid and liquid samples. It enables people to find the content of this very problematic metal in the sample.

Obsah

1. ÚVOD	1
2. RTUŤ	1
2.1. Obecný popis	1
2.1.1. Historie a současnost	1
2.1.2. Fyzikální a chemické vlastnosti	2
2.2. Zdroje	3
2.3. Rtuť ve složkách životního prostředí	4
2.4. Využití rtuti	6
2.5. Odpady a recyklace	7
3. RUDY RTUTI	8
4. RTUŤ V ČESKÉ REPUBLICE	10
4.1. Limity	10
4.2. Legislativa	11
4.3. Dobrovolné závazky	12
4.4. Kontaminace a riziková místa	12
5. TOXICITA A ČLOVĚK	14
6. ANALYTICKÉ METODY	16
6.1. Odběr vzorků – obecná pravidla	16
7. ANALYZÁTOR AMA 254 (ADVANCED MERCURY ANALYSER)	17
7.1. Historie	17
7.2. Obecné informace	18
7.3. Popis základních částí	19
7.4. Princip	21
8. OBSAHY RTUTI V PŮDÁCH OBLASTI ÚSTÍ NAD LABEM	22
8.1. Popis oblasti	22
8.2. Místa odběru a popis lokalit	23

8.3. Odběr vzorků	25
8.4. Příprava vzorků	25
8.5. Postup měření	26
8.6. Výsledky měření	26
8.7. Diskuse a závěr	29
9. SHRNU TÍ	30
10. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	31

1. ÚVOD

Cílem této práce je poznat analyzátor AMA 254. Na jakém principu pracuje, s čím pracuje, jaké jsou jeho výhody a nevýhody, srovnat ho s jinými metodami.

Druhým cílem je poznat rtuť jako takovou a proč je důležité ji stanovovat. Jaký je cyklus tohoto prvku v přírodě, jaké tvoří sloučeniny, její chemické a fyzikální vlastnosti. Důležitým aspektem je pak vliv na živé organismy. Jedná se o toxický prvek, proto je nezbytné uvést i její limity v jednotlivých složkách životního prostředí.

Navíc je zde zařazena kapitola o rtuti v České republice jako cíl, který je pro občana zajímavý. Jsou zde uvedeny zdroje znečištění rtutí a legislativní ošetření této problematiky.

Posledním cílem této práce je vlastní měření. To mi ukázalo postup při odběru půdy, jak se vzorek zpracovává, jak se měří obsah rtuti pomocí analyzátoru AMA 254 a jak se vyhodnocují výsledky měření.

2. RTUŤ

2.1. Obecný popis

2.1.1. Historie a současnost

Rtuť (anglicky mercury) získala svůj název podle Merkura – posla bohů v římské mytologii, a to díky své pohyblivosti. Symbol rtuti Hg pochází z latinského slova hydrargyrum, což znamená kapalné stříbro. Jedovaté vlastnosti rtuti byly známy již v dávné minulosti. Zmiňuje se o ní jak starověká orientální literatura, tak i literatura římská. Plinius mladší byl první, kdo upozornil na zvláštní onemocnění otroků, kteří pracovali v dolech, kde se získávala rtuť. Okolo roku 1533 popsal Paracelsus otravu rtutí jako okupující nemoc. Od 18. století přicházely zprávy o otravě elementární rtutí horníků, zlatokopů a výrobců skla. Během 19. století byly zaznamenány případy otravy v Anglii, Španělsku a dalších zemích (Earnshaw 1993).

Použití rtuti v medicíně a jeho začátky, lze vysledovat před 3000 let. Používali ji Pedanius a Plinius k léčbě syfilis a různých kožních problémů. Během 8. a 11. století například Avicenna, Mesue nebo Rhazas používali běžně jako medikament masti na bázi rtuti. V roce 1881 byl dokázán antiseptický účinek HgCl_2 , a během období 1900-1920 byla rtuť používána jako diuretikum a chemoterapikum. I když byly všeobecně známy toxické účinky rtuti, byla ještě dlouho používána jako farmaceutikum.

V minulosti ekologové a toxikologové, včetně klinických expertů, nerozlišovali různé chemické variace rtuti, ačkoliv mají velmi rozdílné chování v životním prostředí, biodostupnosti, metabolismu a vlivu na organismy, stejně jako mají různá vzájemná ovlivňování.

Dnes jsou známy mnohé formy, v jakých se rtuť vyskytuje. Mezi hlavní patří absolutně čistá kovová rtuť, rtuťné páry, anorganická rtuť I. a II., dále alkylртуť, fenylртуť. Příjem neurotoxické a embryotoxické methylrtuti, například skrz kontaminaci vodních organismů (Minimatská otrava) je velmi nebezpečná. Také použití alkylртуťových fungicidů a ošetřování semen vedlo k mnoha otravám zvláště v rozvojových zemích, např. v 60. letech 20 století v Iráku (Burg 1991).

2.1.2. Fyzikální a chemické vlastnosti

Patří mezi chalkofilní prvky. Toto označení souvisí s mědí. Slovo chalkos = měď a philos = „mající v oblibě“ pochází z řečtiny. Jsou to takové prvky, které vznikaly v redukční atmosféře, která převládala při tuhnutí zemské kůry. Tyto prvky se vyloučily v sulfidové fázi a jejich nejdůležitější rudy jsou tedy sulfidy (Earnshaw 1993). Je to jediný kov, který za normálních podmínek tekutý. Elementární rtuť má atomové číslo 80, atomovou hmotnost 200,59 (+/- 0,03), měrnou hustotu 13,534 g.m⁻³, teplotu tání -38,89°C a teplotu varu 357°C. Je poměrně špatný vodič tepla, ale dobrým elektrickým vodičem. Rtuť se vyskytuje v přírodě ve formě izotopů: ²⁰²Hg (30%), ²⁰⁰Hg (23%), ¹⁹⁹Hg (17%), ²⁰¹Hg (13%), ¹⁹⁸Hg (10%) a ²⁰⁴Hg (7%), stejně tak i jako stopová množství ¹⁹⁶Hg a relativně stabilní izotop ²⁰³Hg (Earnshaw 1993; Burg 1991).

Několik jiných kovů se může rozpouštět s rtutí ve formě nejrůznějších amalgámů neboli slitin. Významné formy fyzikálních a chemických dat jsou dostupné pro více jak 100 anorganických a organických rtuťných směsí (Burg 1991). S jediným železem rtuť slitinu netvoří. Je mnoho důležitých forem rtuti, kterým jsou organismy vystaveny, a ty jsou rozděleny do tří širokých kategorií. Ty mají rozdílné farmakokinetické vlastnosti s ohledem na příjem, tělesnou distribuci, akumulaci a toxické riziko. To je velmi důležité pro rozdělení do kategorií:

1) Elementární rtuť

Je charakterizována těžkostí a nízkou vodivostí (Cibulka 1991). Elementární rtuť je obvykle přítomna jako rtuťné páry, když je přítomna v atmosféře nebo jako kovová rtuť v kapalném stavu. Tato forma má velký význam v toxikologii, protože má relativně vysoký tlak vodní páry a určitý obsah vody (okolo 20 µg/l) a tukovou rozpustnost (5 – 50 mg/l). Satureovaná atmosféra při 24°C obsahuje přibližně 18 mg/m³. Významným faktem je, že pára existuje v jednoatomovém stavu a po inhalaci rtuti je distribuována primárně do alveolárních sklípků (Burg 1991).

2) Anorganické ionty rtuti

Rtuť existuje v iontové formě jako Hg²⁺ (rtuťnaté soli) a Hg⁺ (rtuťné soli), výjimečně Hg³⁺. Tyto formy ochotně tvoří komplexy s organickými ligandy, významně hlavně se sulfidohydrylovými skupinami, i anorganickými ligandy. Na rozdíl od HgCl₂, která je vysoce rozpustná ve vodě (69 mg/l při 20°C) a vysoce toxická, je Hg₂Cl₂ méně rozpustná (pouze 2 mg/l při 25°C) a méně toxická. Nejméně rozpustná forma rtuti je cinabarit (HgS). Jeho rozpustnost je jen 10 ng/l (Cibulka 1991; Burg 1991).

3) Organické směsi rtuti

Tyto formy rtuti mají nejrůznější chemické struktury v kovalentní vazbě s uhlíkem. Pro praktické účely jsou vymezeny tyto skupiny – alkylrtuťová skupina (methylrtuť a ethylrtuť), arylrtuťová skupina (fenylrtuť) a skupina alkoxyalkylových rtuťných diuretik. Organické kationty rtuti tvoří soli s anorganickými a organickými kyselinami, například chloridy a octany, a ochotně reagují s biologicky důležitými ligandy, hlavně s sulphydroxylovou skupinou. Ty lehce procházejí biologickými membránami třeba před halogenidy a například dialkylrtuti jsou rozpustné v lipidech. Hlavním rozdílem mezi různými organickými kationty rtuti je stabilita vazeb mezi uhlíkem a rtutí v živém organismu. Proto jsou alkylrtuťové směsi více odolné biodegradaci než arylrtuťové a alkoxyrtuťové směsi (Burg 1991).

2.2. Zdroje

Rtuť je všeobecně rozšířena. V zemském jádře se zřejmě vyskytuje v množství menším 0,04 %, zemské kůře v 0,1-0,3 mg/kg a v mořské vodě se vyskytuje téměř na hranic měřitelnosti – 0,03 µg/l. Nachází se ve vyvřelých horninách všech tříd a pozoruhodné množství bylo nepochybně vychřeno do prvotní atmosféry Země při vulkanické aktivitě. V přírodě se rtuť vyskytuje v mnoha fyzikálních a chemických formách. Běžná půda má typický obsah rtuti 20 – 150 ppb, jsou ale známé vrstvy sedimentů, kde hodnoty dosahují obsahu 80% rtuti. Rtuť je těžena nejvíce jako ruda cinabaritu. Obvykle je rtuť silně svázána s organickými komponenty v půdě tak, že mobilita vyluhování je minimální. (Burg 1991; EPA 2008).

Běžně jsou rudy, které mohou obsahovat okolo 1% rtuti, získávány z přípovrchové zóny. Při zpracování jsou nabohaceny, separovány flotací, vysušeny, a rtuť je potom destilovaná přímo z rudního koncentrátu. Oxidy rtuti se rozkládají při teplotě okolo 350°C a sulfidy rtuti nad teplotou 737°C. Pro rtuť jsou velmi důležitými procesy zhušťování a zkujňování.

Většina emisí rtuti je antropogenního původu. Zhruba 80% rtuti uvolňované do vzduchu antropogenní činností je kovová rtuť. Primárním zdrojem je spalování fosilních paliv a odpadů, dále výroba chloru amalgamovou elektrolýzou. Významným zdrojem emisí je těžba a zpracování rud s obsahem rtuti. Přibližně 15% z celkových emisí rtuti se dostává do půdy z hnojiv, fungicidů, komunálního odpadu a atmosférickou depozicí. 5% je uvolňováno prostřednictvím odpadních průmyslových vod (von Burg 1991). Hlavními přirozenými zdroji rtuti je zvětrávání přírodních ložisek a vulkanická činnost jak ukazuje Tab. 1.(Cibulka 1991).

Zdroj	Cd	Hg	Pb
prach unášený větrem	0,100	17,80	16,0
lesní požáry	0,010	0,01	0,50
vulkanická činnost	0,520	0,02	6,40
mořský aerosol	0,001	7,60	0,02
vegetace	0,200	0,04	1,60
celkem	0,831	25,47	24,5

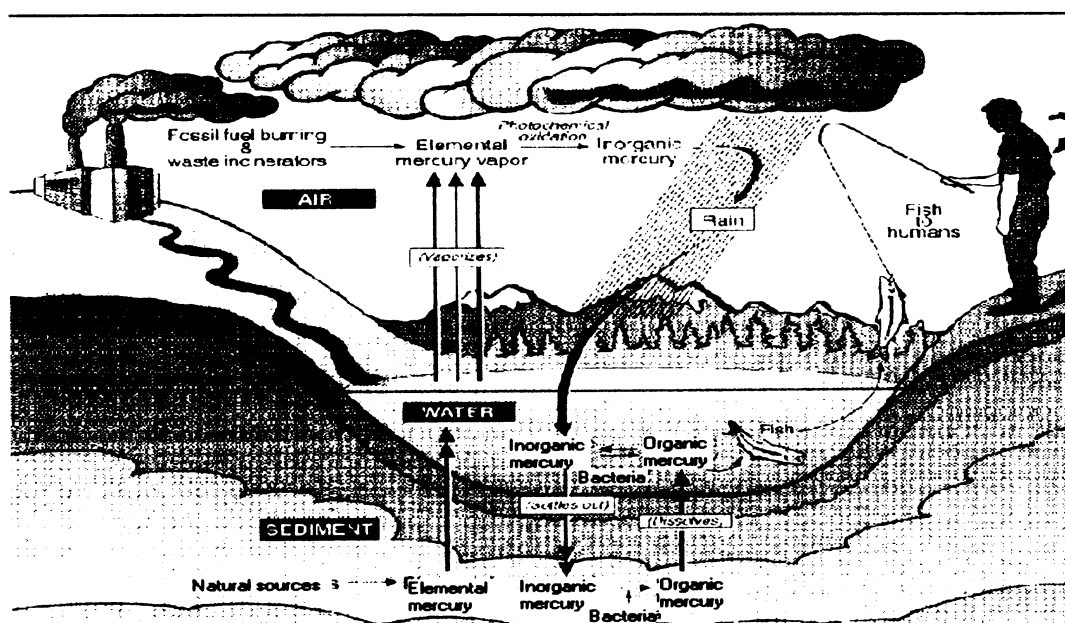
Tab. 1. Odhad celkové roční emise ze všech přirozených zdrojů ($1 \cdot 10^6$ kg) (Cibulka 1991).

Lidské aktivity měly za následek uvolnění bohatých variant anorganických a organických forem rtuti. Elektrotechnický průmysl, výroba chloralkalu v chemickém průmyslu a hoření fosilního paliva uvolňuje elementární rtuť do atmosféry. Kovová rtuť může být přímo uvolněna do sladké vody rostlinami, které vstřebaly chloralkal, směs fenylrtuti a methylrtuti může být uvolněna do sladké a mořské vody. Fenylrtuť se používá v papírenství a methylrtuť v chemickém průmyslu (Burg 1991).

2.3. Rtuť ve složkách životního prostředí

Kovy v životním prostředí nepodléhají, tak jako organické látky, nepřetržitou činností bakterií a plísní chemické degradaci. Nejenže jim odolávají, ale v některých případech půdní mikroorganismy a bakterie ve vodách umožňují vstup toxických kovů do komplexů s organickými látkami a tím mění, někdy až násobí jejich toxicitu. U rtuti může být příkladem její alkylace (Burg 1991).

Na Obr. 1. je zobrazen cyklus rtuti v jednotlivých složkách životního prostředí.



Obr. 1. Míra celkové roční depozice rtuti na severní polokouli (Holoubek 2004).

Ovzduší

V atmosféře se rtuť objevuje ve stopovém množství. Její chování v ovzduší závisí na jejím zdroji, transformaci a zániku jednotlivých aerosolů (Cibulka 1991). Všechny formy rtuti mohou být transportovány na velké vzdálenosti (100 až 1000 km od zdroje znečištění) (Černá 2004).

Nejvíce rtuti z přirozeného zdroje pochází z prachu unášeného větrem. V 80. letech se celkem do atmosféry dostalo 38.10^9 kg rtuti. Během těžby, výroby, zpracování a použití vytěká necelá 1/3 světové produkce rtuti. Velké množství rtuti se též uvolňuje do ovzduší z mořských a jezerních sedimentů vznikem methylrtuti. Hlavním zdrojem aerosolů rtuti v ovzduší jsou spalovací procesy (Cibulka 1991).

Voda

Pokud je přítomna ve vodě ve stopovém množství, je přirozeného původu. Hlavním zdrojem znečištění jsou odpadní vody z těžby a zpracování rud, z hutí, válcoven, z povrchové úpravy kovů, z fotografického průmyslu. Ve vodním prostředí se rtuť velmi dobře akumuluje ve vodních organismech (Cibulka 1991).

Dnové sedimenty

Dnové sedimenty jsou významným indikátorem znečištění povrchových vod. Rtuť přechází z vody do dnových sedimentů tekoucích vod a nádrží. Zde se hromadí většinou ve formě sulfidů. Akumulační koeficient celkové rtuti při přechodu z vody do sedimentů je asi 10^4 . Obsah rtuti v dnových sedimentech je závislý na stupni zatížení lokality a na charakteru sedimentu. Tyto sedimenty mají schopnost velké akumulace rtuti během let, což vede k rapidnímu zvýšení obsahu tohoto prvku. Ty vzorky, které obsahují bahno a organické součásti, mají ve většině případů větší obsah rtuti než vzorky písčitého charakteru. Z toho vyplývá, že dnové sedimenty jsou dobrým indikátorem znečištění povrchových vod rtutí u vod stojatých, ale u vod tekoucích jde o zcela nevhodný indikátor. Aby bylo možné porovnávat jednotlivé hodnoty obsahu rtuti v sedimentech jednotlivých lokalit, vyjadřuje se obsah rtuti na 1 kg organické hmoty sedimentu (Cannon a kol. 2003; Cibulka 1991).

Půdy

Průměrné hodnoty koncentrace rtuti v půdách uváděné v jednotlivých pracích, se liší podle autora. Obecně se dá konstatovat, že průměrná koncentrace se pohybuje v rozmezí 0,02 – 0,2 mg.kg⁻¹ (Beneš a kol. 1987). Největší přípustné koncentrace rtuti se liší podle legislativy jednotlivých států.

Obsah rtuti v půdách je dán hlavně pedogenetickými procesy. Zdroji obohacení půd rtutí mohou být imise způsobené spalováním uhlí, činné sopky, naleziště cinabaritu, NPK hnojiva (především obsahujících fosfáty nebo ty, při jejichž výrobě se používají uhličitany). Dále se může zvýšit obsah rtuti v důsledku aplikace čistírenských kalů či použití fungicidů na bázi rtuti (Burg 1991).

Pro půdy jsou nejdůležitější tři formy rtuti: elementární Hg, Hg^{2+} a methylrtuť CH_3Hg^+ . Rozdělení forem rtuti v půdách je založeno na půdním pH a redox potenciálu. Pokud je rtuť ve formě kationtu, může být snadno sorbována půdními součástmi. Tak je Hg^{2+} rychle a silně komplexována kovalentní vazbou na organickou hmotu a anorganické součásti. Je také poutána adsorpčními místy na povrchu jílových minerálů a hydratovaných oxidů Fe a Mn. Elementární rtuť může být často v půdě přítomna jako stabilní fáze (Cibulka 1991; Sarkar 2003).

Rtuť se uvolňuje hlavně těkáním. Kolář (1988) poukazuje, že v případě, kdy dochází k mikrobiální methylaci rtuti v půdách, mají methylované sloučeniny vyšší tenzi par a jsou dobře těkavé. Z atmosféry mohou být transportovány zpět do půdy srážkami.

Čistírenské kaly zvyšují mobilitu nejen u rtuti. Je to v důsledku toho, že dochází ke komplexaci s rozpustnými organickými sloučeninami, a také vysokou koncentrací a vysokou iontovou silou půdního roztoku. Rtuť je přednostně vázána na velké molekuly humusových sloučenin. Z toho tedy vyplývá, že humusové látky jsou hlavním nosičem rtuti při jejím transportu z terestrických do vodních ekosystémů.

Nebezpečí intoxikace rtutí je mnohem menší v terestrických než vodních potravních řetězcích. Důvod je ten, že ve vodním prostředí podléhají anorganické formy rtuti mikrobiální methylaci na vysoce toxické sloučeniny. V půdě žádná větší methylace neprobíhá.

Je známo, že toxické prvky, tedy i rtuť, ovlivňují vývoj a aktivitu půdní mikroflory. Nejednodušší organismy jsou houby a aktinomycety. Je dokázáno, že směs olova, kadmia a rtuti snižuje mikrobiální aktivitu mnohem více než prvky jednotlivě (Cibulka 1991).

2.4. Využití rtuti

Mezi důležité směsi rtuti, které mohou být uvolněny do prostředí, patří methylrtuť, oxid rtuťnatý, kalomel, chloridy a dusičnany rtuti, její sulfáty, thiokyanatan rtuťnatý, dále chlorid a dithiokarbamat, boritan a olejan fenylrtuti, chloridy, silikáty a fosfáty směsi alkylrtuti (Burg 1991).

Primárně se rtuť používá na výrobu průmyslových chemikálií, v elektronice a elektrotechnice. Malé elektrické články obsahující rtuť se používají například v kamerách, hračkách, v naslouchacích přístrojích, kalkulačkách, detektorech kouře, měřicích přístrojích, radiomikrofonech nebo v malých přenosných rádiích. Dále se používá ve svítidlech, které rtuť obsahují (zářivky, rtuťové lampy). Používají se proto, že mají větší světelnou účinnost než klasické žárovky s wolframovým vláknem. Lze se s nimi setkat v užití ve vnějším i vnitřním osvětlení, v promítacích přístrojích, v reflektorech, v laboratořích, zdravotnictví, při fotografování, atd. (MŽP 2007; Shastri a kol. 2008). Elementární a anorganická rtuť se využívá ve vědeckých přístrojích jako jsou například barometry a teploměry. V elektrických zařízeních se využívá dobré elektrické vodivosti rtuti (např. zásuvky, oscilátory, elektrody, baterie). I dnes má ještě rtuť využití při výrobě amalgámů např. zubařského amalgámu.

Tvorby amalgámů se využívá i v souvislosti se zlatem, a to při těžbě zlata z rud o vysoké kovnatosti. U tohoto způsobu těžby je ale velkým problémem kontaminace životního prostředí vysoce toxickou rtutí. Dalším z amalgámů může být sodíkový amalgám, který vzniká při elektrolýze chloridu sodného s použitím rtuťové katody, a dále se používá k výrobě NaOH a plynného chloru. Rtuť se využívá také jako katalyzátor při výrobě uretanové pěny a antrachinonu. I dnes obsahují rtuť některé léky a její sloučeniny. Jedná se o diuretika, antiseptika a dermatologika. Bývá také obsažena v nátěrových hmotách jako antibakteriální a fungicidní přísada. Někdy se vyskytuje i v mazacích olejích. V polarografii se využívá rtuťová elektroda. Často používanou referenční elektrodou je kalomelová elektroda z chloridu rtuťného. Kalomel má další využití v gravimetrické analýze platinových kovů, kde působí jako selektivní redukční činidlo. V chemickém průmyslu se používá jako fluidní katoda pro elektrolytickou produkci kyseliny octové, chlórů a hydroxidu sodného. Fulminát rtuťnatý (azid rtuti), je známý jako třaskavá rtuť. Tato sloučenina slouží k výrobě pyrotechnických rozbušek (MŽP 2007; Burg 1991).

V dřívějších dobách byla rtuť využívána v pokovování, při vydělávání kůží a barvení, v textilním průmyslu (např. výroba syntetického hedvábí). Více byla rtuť a její sloučeniny používána také ve fotografickém a farmaceutickém průmyslu. Chlorid rtuťnatý (sublimát) byl dříve používán jako součást jedů na hlodavce a k moření obilí. Směsi arylrtuti byly používány jako desinfekce a fungicidy (impregnace dřeva a lakování), herbicidy, jako ochranný prostředek a jako denaturační prostředek pro ethylalkohol.

Použití rtuti na ochranu osiva a ošetření listů bylo velmi populární v 60. letech 20. století. To vedlo až k rozsáhlým otravám celých komunit. Do devadesátých let bylo zaznamenáno tisíce takových případů a několik tisíc úmrtí. Takto použitá rtuť kontaminovala půdu, povrchovou i podzemní vodu a dostala se tak do cyklu rtuti v přírodě (Burg 1991).

2.5. Odpady a recyklace

Největší část odpadu rtuti dříve pocházela z chloralkalového průmyslu. Kov je všeobecně obnovitelný ze sebraných kalů destilací v retortě. V 70. letech 20. století došlo ke značnému nárůstu odkališť. Sklárky odpadů byly zakládány na splavných tocích v průmyslových zemích. Toto nekontrolované nakládání se rtutí vedlo k značné akumulaci ve dnových sedimentech řek a jezer. V dnešní době je již na nátlak vlád i veřejnosti omezen neřízený únik rtuti z této výroby, a to zlepšením diafragmových článků v technologickém procesu. Vypouštění odpadní průmyslové vody je limitováno a většina odkališť je monitorována. Takto nařízená kontrola přinutila podniky k recyklaci. Také bylo zakázáno používání fungicidů obsahujících rtuť, což vedlo k vyloučení jednoho ze zdrojů kontaminace prostředí (Burg 1991; Černá 2004).

3. RUDY RTUTI

Rtuť je stříbrobílý lesklý kov. Klark rtuti je $8,3 \times 10^{-6}$ %. Koeficient koncentrace je mimořádně vysoký – 100000. Rtuť je výrazný chalkofilní prvek. V minerálních sloučeninách je přítomna jako jednomocný nebo dvojmocný kationt. V endogenních podmínkách se akumuluje z nízkoteplotních hydrotermálních roztoků, a to často společně s Sb, případně s Cu, As, Ag, Au ve formě sulfidů či sulfoantimonidů. Méně významné koncentrace druhotných sulfidů, ryzí rtuti nebo chloridů rtuti vznikají v hypergenní zóně primárních ložisek (Havelka 1989).

Hlavní ložiskotvorné minerály a typy rud

Cinabarit a metacinabarit – HgS (86,2% Hg), ryzí Hg – (cca 100% Hg), schwazit – Hg-tetraedrit (až 17% Hg), livingstonit – HgSb₄S₈ (22% Hg), corderoit – Hg₃S₂Cl₂ (82% Hg), kalomel – Hg₂Cl₂ (85% Hg) (Havelka 1989).

Cinabarit (syn. *cinnabarit, rumělka*)

Hlavní ruda rtuti. Klencový nerost, který byl známý už v roce 315 př. n. l.. Nejčastěji bývá jemnozrnný, vzácněji v tabulkovitých nebo klencových krystalech, někdy i hrotité útvary. Často vytváří penetrační dvojčata. Vyskytuje se jako celistvé i zrnité agregáty nebo kůry, povlaky, a bývá i zemité. Jeho barva je výrazně karmínově červená, někdy až hnědočervená nebo oloveně šedá s bitumenem. Vryp má šarlatový. Má dokonalou štěpnost podle klence. Lom má nerovný. Jeho silný diamantový lesk přechází místy do kovového lesku. Pokud je zahříván v otevřené trubičce poskytuje kovovou rtuť a sirmé páry. V přírodě je skoro vždy primárním nerostem. Vznikla krystalizací z vystupujících roztoků a je provázen jinými sulfidy. Tvoří žíly zejména v pískovcích, slínech nebo vápencích (Svoboda 1983). Obvykle se vyskytuje v nízkoteplotních depozicích různých minerálních asociací. Běžně v rudních uloženíích mladých vulkanických horských pásem, ačkoliv údajně 50% ze všech známých světových rezerv rtuti je koncentrováno ve formaci cinabaritu Almaden a okolí ve Španělsku. Krystaly se vyskytují v uranových rudních ložiscích v Ronneburgu v Německu. Běžně se též vyskytuje v siderito-sulfidových rudních žilách s dobře vyvinutými krystaly v Rudňanech a Nížné Slané na východním Slovensku. Podobně to také je v metasomatických sideritových ložiscích v Erzbergu a Zöls v Rakousku, kde se nalézají krystaly o 1 cm. Důležitější jsou výskyty cinabaritu v subvulkanických žilných ložiscích v mladých horských pásmech. Tam se vyskytují členy (Au)-Sb-Hg-As-(Tl) asociace, často s metacinabaritem, pyritem, markasitem a dalšími ve vulkanických tufech nebo v sousedních sedimentárních horninách. Krystaly cinabaritu se vyskytují v Cahill mine, krystaly 3 cm velké blízko Lovelocku v Národních ložiscích v Manhatonském dole, oboje v Nevadě a v Merkur mine v Utahu. Velká cinabaritová ložiska dříve byla v Knoxville v New Almandenu.

Metacinabarit

Jde o vzácný krychlový nerost. Od cinabaritu se liší tetraedrickou strukturou. Má černou barvu, je neprůhledný a kovově lesklý. Tvoří jen vzácně drobné krystaly, ale i dvojčata. Nezřídka bývá zdánlivě

beztvarý nebo jako povlaky a nálety; jsou nápadně křehké. Vyskytuje se v oxidačních pásmech některých ložisek rud rtuti, a postupně přechází ve stálejší cinabarit, s nímž tvoří zpravidla směsi (Svoboda 1983).

Ryzí rtuť

Za obvyčejné teploty jde o tekutý nerost. Obsahuje někdy malé množství zlata nebo stříbra. Tuhne při teplotě $-38,89^{\circ}\text{C}$ a tvoří pak vzácné klencové krystaly. Má cínově bílou barvu, kovový lesk, snadno téká a rozpouští se v HNO_3 . V přírodě se vyskytuje v drobných kapičkách na cinabaritu nebo na žilovině jeho ložisek, ale jen vzácně ve větším množství. Vře při 350°C . Bývá nacházena v oxidačních pásmech ložisek cinabaritu, kde je produktem jeho rozkladu (Svoboda 1983). Ryzí rtuť můžeme nalézt na několika lokalitách v Kalifornii, například New Almaden, Santa Clara a zvláště Rattlesnake mine, dále Terlinguaském ložisku v Texasu, Huitzuc de Los Figueros v Mexiku, Huancavelica v Peru. Velké množství v siderito-baryto-sulfidové mineralizaci v Rudňanech a Poráči na Slovensku, v cinabaritových ložiscích ve Slovinsku a Avala Mt. deposit v Srbsku a Černé Hoře. Velmi bohatý přírodní výskyt rtuti je v Almadenu ve Španělsku (Bernard 2006).

Schwazit

Jedná se o odrůdu tetraedritu. Obyčejně jde o tetraedrit s mědí, rtutí a antimonem, který je známý z některých hydrotermálních žil, z nichž je těžen jako ruda rtuti (Svoboda 1983).

Livingstonit

Jednoklonný nerost, který získal své jméno podle britského cestovatele D. Livingstona. Je komplexním sulfidem rtuti a antimonu. Má světle šedé, sloupcovité až stébelnaté krystaly, které jsou někdy seskupeny do vláknitých agregací. Je kovově lesklý, neprůhledný a jeho vryp je černý. Snadno taje a rozpouští se v teplé HNO_3 . Se sírou a cinabaritem se vyskytuje v kalcitu a v sádrovci v okolí Huitzuc de Los Figueros v Mexiku. Originální známá ložiska livingstonitu jsou známá jen tři, a to v Mexiku: se stibnitěm, cinabaritem, sulfurem a sádrovcem v krystalech o 1 cm v Huitzuc de Los Figueros, v Soyatalu a v Guadalcazaru (Svoboda 1983). Výjimečně je možné ho nalézt ve Wieslochu a Moschellandsbergu v Německu. Často se vyskytují jako sloupce 5x1 cm se stibnitěm, cinabaritem a fluoritem v rudních ložiscích rtuti v Khaidarkanu a v rudních ložiscích antimonu v Kadamdzhayi, obojí v Kyrgystánu. Další ložiska: Matsuo mine v Japonsku, geotermální pole Puluipuhi na Novém Zélandu, kde se nalézá s cinabaritem a stibnitěm v křemitěm sintru (Bernard 2006).

Corderoit

$\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$. Kubický nerost. Má bledě oranžovo-růžové mikrokrystaly, které na vzduchu rychle přecházejí na černou barvu. Nalezneme ho jako alterovaný produkt Hg minerálů v Cordero mine a v McDermit mine v Nevadě, v Kadyrel' v Rusku, v krystalech velkých 2 mm v Königsbergu v Německu (Bernard 2006).

Kalomel

Vzácný čtverečný nerost. V modifikaci α přechází při 126°C enantiotropně ve žlutou kosočtverečnou modifikaci β . Má drobně sloupcovité nebo tabulkovité, často hojnoploché krystaly nebo vrstvy a povlaky. Může být bezbarvý, bílý, šedý, žlutavý až šedožlutý, hnědý. Tmavne po vystavení světlu. Lesk je diamantový. Fluoreskuje pod UV lampou. Dá se krájet a je plastický. Někdy je podobný rohovině. Tvoří i dvojčata. Rozpouští se v lučavce královské. Vyskytuje se na ložiscích rud rtuti . Prismatické krystaly nalezneme v Terlinguaském ložisku v Texasu, také v Redwood City v Kalifornii. Jako hojný minerál je nalézán v El Doctor v Mexiku. Originální nalezený masiv a dvojčata byla nalezena v Moschellandsbergu v Německu. Dále byly také nalezeny 1 cm velké krystaly v Avala Mt. deposit v Srbsku a Černé Hoře. Vyskytuje se v krystalech s cinabaritem a vzácně s oxichloridy rtuti v Khaidarkanu v Kyrgystánu. Dalších několik ložisek se nalézají v Rusku (Svoboda 1983; Bernard 2006).

Nejdůležitější typy zrudnění jsou monometalické nebo polymetalické (Hg + Sb, Hg + As, Hg + Au) rudy s cinabaritem či metacinabaritem, doprovázené obvykle ryzí rtuť. Důležité jsou i polymetalické rudy se swazitkem. Minimální kovnatost asi 0,1% rtuti. Bohaté rudy obsahují nad 1% rtuti, chudé pod 0,2% rtuti (Havelka 1989).

4. RTUŤ V ČESKÉ REPUBLICE

4.1. Limity

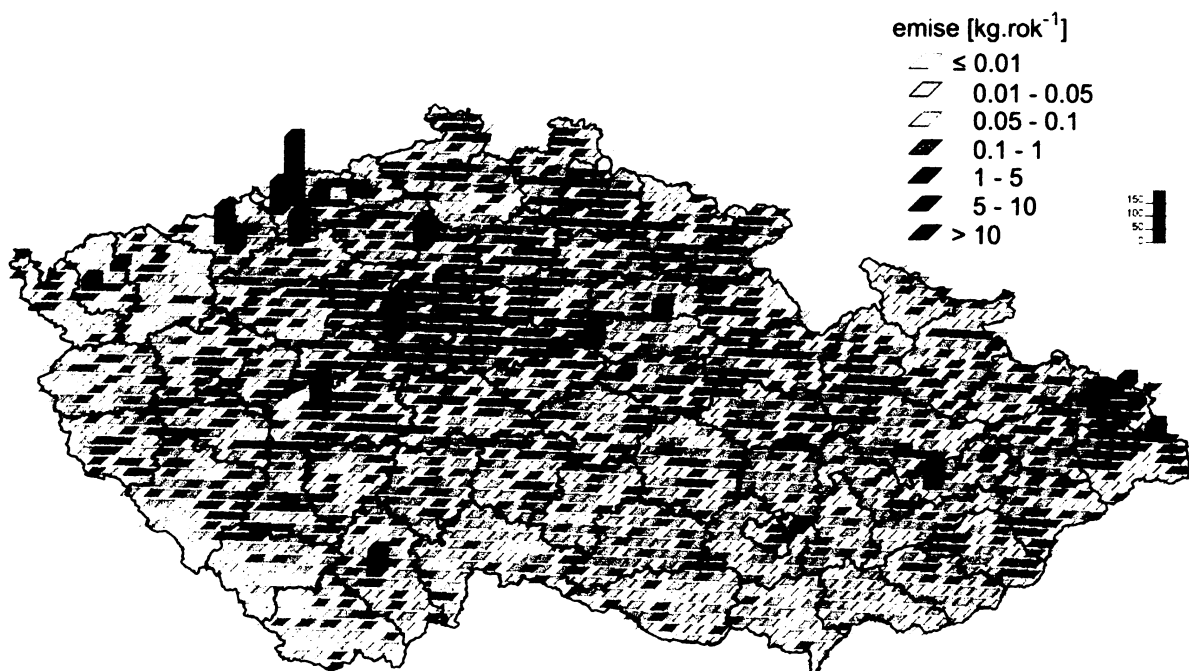
Emisní limity pro rtuť jsou dány v příloze č. 1 k vyhlášce č. 356/2002 Sb. Rtuť je zde řazena k znečišťujícím látkám společně s azbestem, Be, Cd a Tl. Při hmotnostním toku emisí všech těchto látek nad 1 g/h nesmí být překročena úhrnná hmotnostní koncentrace 0,2 mg/m³ těchto látek v odpadním plynu. Pro pracovní prostředí platí limit koncentrace rtuti v ovzduší 50000 ng/m³. Emise v České republice jsou znázorněny na Obr. 2.

Pro vody platí limity podle Metodického pokynu MŽP ČR (Věstník MŽP 3/1996). Jsou rozděleny na kategorie: A = 0,1 µg/l (znečištění příslušné složky životního prostředí mimo oblastí s přirozeným vyšším obsahem sledované látky); B = 2 µg/l (znečištění, které může mít negativní vliv na zdraví člověka a jednotlivé složky životního prostředí, a které vyžaduje další opatření); C = 5 µg/l (znečištění, které může znamenat výrazné riziko ohrožení zdraví člověka a složek životního prostředí; toto znečištění vyžaduje dekontaminaci) (Petrlík 2005).

Vyhláška č. 13/1994 Sb. stanovuje limitní hodnoty pro rtuť v půdě stanovenou rozkladem lučavkou královskou (směs HNO₃ a HCl v poměru 1:3), a to 0,6 mg/kg sušiny pro lehké půdy a 0,8 mg/kg pro půdy ostatní. Limity pro zeminy podle Metodického pokynů MŽP (Věstník 3/1996) pro rtuť v mg/kg

sušiny jsou A = 0,4, B = 2,5, C (obyt.) = 10 a C (prům.) = 20 (označení kategorií je uvedeno výše) (Petrlík 2005).

Ohlašovací práh pro emise a přenosy do ovzduší činí 10 kg/rok, do vody 1 kg/rok, do půdy 1 kg/rok. Ohlašovací práh mimo provozovnu činí 5 kg/rok (MŽP 2007).



Emise rtuti ze čtverců 5x5 km, 2005

Obr. 2. Emise rtuti v České republice (chmi 2005).

4.2. Legislativa

Česká republika má jako členská země Evropské unie závazky vůči legislativě Evropského společenství. O jejím plnění musí periodicky informovat Evropskou komisi, přesněji DG Environment. Z toho vyplývá, že Ministerstvo životního prostředí ČR musí podávat v určitých časových intervalech zprávy o aktivitách, které zajišťují postupné snižování emisí rtuti a jejich sloučenin. Na úrovni OSN se problematikou zabývá UNEP Chemicals. Tato organizace vydala v roce 2002 studii Global Mercury Assessment. Zde jsou podrobně analyzovány současné zdroje a formy znečišťování, dále také rizika tohoto kovu pro lidský organismus. Tato studie vedla k vydání Mercury Programme ze dne 7.2. 2003. Ta vede signatáře, tedy i Českou republiku, k přehodnocení všech průmyslových i jiných aktivit, z kterých emise rtuti a její sloučeniny vznikají. V únoru 2005 bylo přijato rozhodnutí v němž jsou stanoveny rámcové kroky, které by měly snížit riziko rtuti (např. pomoc rozvojovým zemím v tomto směru) (UNEP 2005).

Během let 2002 – 2004 připravovala Evropská komise dokument EU Mercury Strategy. V ní jsou navržena opatření, která mají vést ke snížení rizika znečišťování životního prostředí rtuť a jejími sloučeninami (MŽP 2008; MŽP 2005).

4.3. Dobrovolné závazky

Spolana i Spolek pro chemickou a hutní výrobu podepsaly dobrovolný závazek evropské asociace EUROCHLOR i smlouvu mezi EUROCHLOR a Minas de Almaden SA, které představují rámec pro budoucí strategii pro snížení negativního dopadu rtuti na životní prostředí. Těmi jsou nezvyšovat kapacitu produkce v amalgamových elektrolyzérách, realizovat program pro snižování emisí rtuti a emise monitorovat, postupně ukončovat provoz stávajících elektrolyzérů, po odstavení neposkytovat elektrolyzéry třetím stranám ke znovupoužití, bezpečně zajistit rtuť z odstavených elektrolyzérů.

V roce 2001 byla podepsána Dobrovolná dohoda mezi MŽP a Českou stomatologickou komorou o omezování zatížení životního prostředí rtuť ze stomatologických zdravotních zařízení, která zpracovávají zubní amalgám. Stomatologická pracoviště jsou vybavena odlučovači amalgámu s ověřenou minimální účinností 95%.

Byla také podepsána dohoda mezi ministrem pro životní prostředí a předsedou ČSK Dodatek k dohodě, v němž se k dohodě připojuje Sdružení oboru vodovodů a kanalizací (Černá 2004).

4.4. Kontaminace a riziková místa

Česká republika se snaží přispívat k snížení rizika rtuti a jejích sloučenin v souvislosti s členskými závazky Evropské unie. Kromě legislativního ošetření, je zaveden i monitoring pro kontrolu dodržování limitů přípustných koncentrací, a to v jednotlivých složkách životního prostředí, potravinách atd.. Výrobci chloru amalgamovou elektrolyzou podepsali dobrovolnou dohodu s organizací EUROCHLOR, kde se zavazují respektovat evropskou strategii týkající se nakládání s rtuť. Také existuje dobrovolná dohoda s Ministerstvem životního prostředí a Českou stomatologickou komorou o zavedení účinných odlučovačů rtuti. Důležitým faktorem je, že Česká republika v posledních letech (v množství nad 10 tun ročně) rtuť nedováží, ale využívá vlastní recyklované zdroje přepracované specializovanými firmami.

V České republice se v posledních 10 letech omezil dovoz i výroba chemických prostředků a dalších výrobků s obsahem rtuti. Pesticidy na bázi rtuti se přestaly používat v letech 1992-1993, stejně tak i chlorid fenylrtuťnatý (Agronal), kterým se mořilo osivo. V podniku Tesla byla ukončena výroba výbojek s obsahem rtuti. V roce 2002 se v Synthesii Pardubice zastavila výroba kypových barviv, kde se rtuť používala jako katalyzátor v objemu okolo 1 t/rok.

V roce 2002 nakládalo se rtuť v množství nad 3 kg/rok 14 průmyslových podniků s celkovým objemem rtuti 360 tun (přepočteno na kov). Z tohoto množství avšak připadalo 350 tun pouze na dva podniky s amalgamovou elektrolyzou.

Těmito dvěma podniky jsou Spolek pro chemickou a hutní výrobu, a.s. v Ústí nad Labem a Spolana, a.s. Neratovice. V každém se vyskytuje po jedné jednotce amalgamové elektrolyzy chloridů alkalických kovů. Technologickou součástí každé jednotky je demerkurizační stanice. Spolana má zabudováno také dvoustupňové čištění odpadních vod. Odpadní vody Spolku pro chemickou a hutní výrobu jsou dočišťovány od roku 2003 v městské čistírně odpadních vod. Pro rtuť to představuje účinek 89%. Dříve z areálu podniku odtékalo 76 kg Hg/rok, dnes je odtok snížen na 8,3 kg/rok. V dubnu 2004 byl trvale uveden do provozu druhý, ionexový stupeň, zachycující ionty rtuti. Tím se snížila koncentrace v odpadních vodách z provozu elektrolyzy z 1,7 mg Hg/l na 0,05 mg Hg/l. Tím se tedy snížil i celkový odnos z areálu Spolku.

Spolana, vzhledem k legislativnímu tlaku, uvažuje o konverzi amalgamové elektrolyzy na membránový proces, který je šetrnější k životnímu prostředí. Ale tento přechod je finančně velice náročný (odhadem 530 EUR na 1 tunu kapacity chloru). Z tohoto důvodu by tento projekt mohl být realizovatelný od roku 2010 a výše.

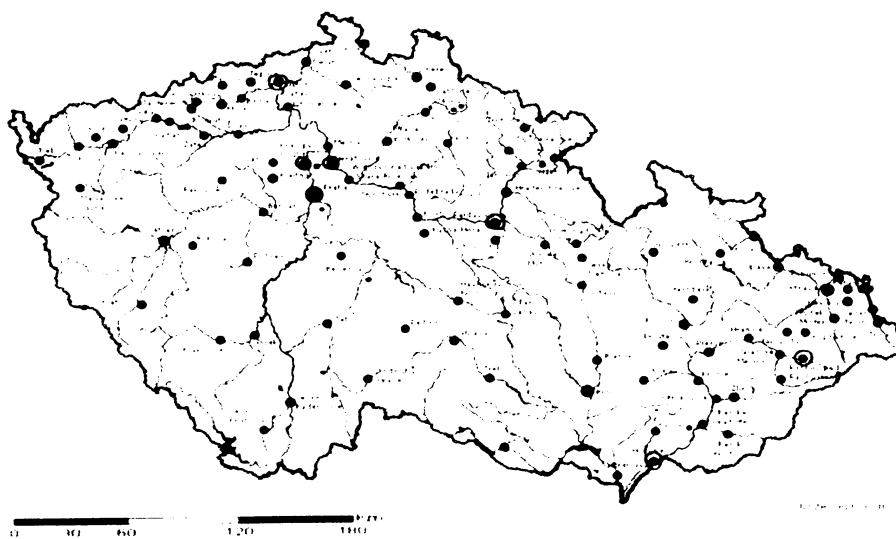
Spolek pro chemickou a hutní výrobu v tomto ohledu brání jak finanční obtíže, tak i to, že stávající technologie BAT nejsou schopny vyprodukovat výrobky používané dále pro potravinářské účely nebo v oblasti léčiv v kvalitě požadované zákazníky.

Problémem obou těchto podniků je prokázané znečištění rtutí, která se kumulovala v bezprostředním okolí desítky let od počátků provozu výroby chloru amalgamovou elektrolyzou. Likvidaci staré zátěže financuje stát, neboť byly součástí státních podniků. Sanace je hrazena z prostředků Fondu národního majetku České republiky. Ve Spolaně je sanace společně s monitoringem předpokládána do roku 2013. Privátní firma sanuje s celkovým rozpočtem 666 mil. Kč. Předmětem sanace je bývalý objekt a okolí bývalé amalgamové elektrolyzy. Znečištěny jsou jak stavební konstrukce, tak i podložní zeminy a podzemní vody. Odhad bilance rtuti je 260 tun. Odpad s nízkým obsahem rtuti bude uložen na skládku, s vyšším obsahem rtuti bude likvidován metodou termické desorpce. Ve Spolku pro chemickou a hutní výrobu provádí sanaci sdružení firem o celkovém rozpočtu 1 500 mil. Kč. V bývalém provozu amalgamové elektrolyzy došlo ke stejnému znečištění jako ve Spolaně, ovšem bilance rtuti je vyšší (267-445 tun). Sanace odpadů proběhne formou termické desorpce.

V České republice se kovová rtuť (např. odloučená z prvního demerkurizačního stupně elektrolyzy) částečně znovu recykluje a uvádí na trh, zbytek se ukládá na zabezpečených skládkách. V novele zákona o odpadech č. 188/2004 Sb., je rtuť zohledněna především při nakládání s bateriemi a akumulátory, při nakládání s autovraky, a dále rtuť a její sloučeniny, které činí odpad nebezpečným (Černá 2004).

Zbývajících 12 podniků jsou podle Českého hydrometeorologického ústavu: Aliachem, a.s. Pardubice; Energoaqua, a.s. Rožnov; Sellier & Bellot, a.s. Vlašim; Laksyma, a.s. Nedakonice; Spolio, Ústí nad Labem; Safina, a.s. Vestec; EKO-VUK, s.r.o. Panenské Břežany; ČEZ (elektrárny, teplárny); Tespra,

a.s. Hodonín; Technosklo, s.r.o. Držkov; Exatherm-LT, s.r.o. Železný Brod (Pelechov); Balak, a.s. Kralupy nad Vltavou (Petrlík 2005). Obr.3. ukazuje rozmístění podniků v České republice.



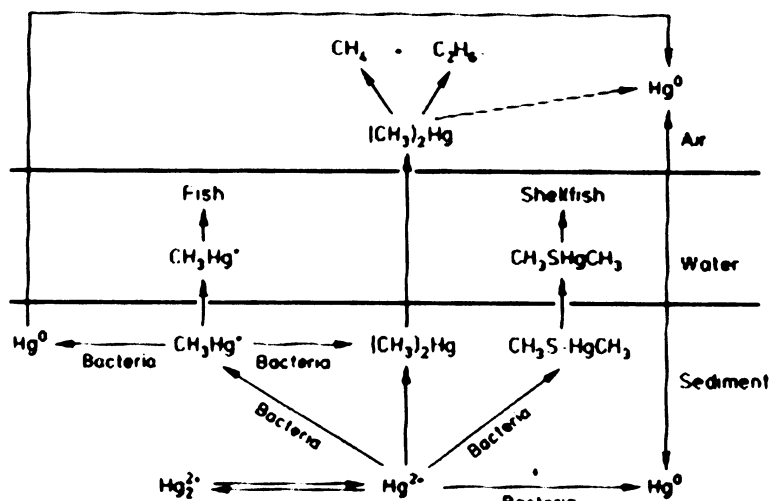
Obr. 3. Podniky v ČR užívající rtuť (mimo ČEZ) (zemepis.com).

5. TOXICITA A ČLOVĚK

Pokud chceme definovat kov z toxikologického hlediska, pak je to prvek, který za určitých biologických podmínek může reagovat se ztrátou jednoho nebo více elektronů za vzniku kationu. Z dnešní PSP (periodická soustava prvků) je 80 prvků počítáno mezi kovy. Mezi těžké kovy jsou v toxikologii zařazovány obvykle ty, jejichž relativní atomová hmotnost přesahuje hodnotu 100 a jsou vzhledem ke své biologické aktivitě, hlavně toxicitě významné pro lidský a zvířecí organismus. Největší zájem v této skupině vyvolává především kadmium, cín, antimon, wolfram, olovo a právě rtuť (Lener 1992).

Rtuť se může dostat do těla vdechováním, zažívacím traktem a difúzí pokožkou ve formě kovové rtuti, organických a anorganických sloučenin. Také se do něj může dostat transplacentární cestou. Elementární rtuť i všechny její formy jsou vysoce toxické, zvláště pro nervový systém živých organismů (Burg 1991). V poslední době bývá rtuť spojována i se škodlivými účinky na kardiovaskulární, imunitní a reprodukční systém. V podstatě jde o zničení či porušení struktury bílkovin v buňkách. Organické sloučeniny rtuti mají schopnost se mimořádně hromadit v organismech a přenášet se dále potravním řetězcem. Nejvýznamnější riziko představuje methylrtuť. Ta snadno proniká placentární a mozkovou bariérou. Může tedy snadno narušit vývoj nervového systému dítěte už v matčině těle (Šuta 2005; EPA 2008). Obecně je riziko otravy rtutí nejvyšší u populace, závislé na potravě s převažujícím množstvím vodních živočichů. Na základě vědeckých poznatků o riziku rtuti,

hlavně methylrtuti, zpřísnily FAO/WHO v červnu 2003 přípustnou hodnotu týdenního příjmu rtuti z 3,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ lidské váhy na 1,6 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Mezi známá obecná doporučení patří omezení konzumace ryb, měnit druhy ryb, omezení konzumace ryb těhotnými ženami a dětmi (Černá 2004). Pro mnoho lidí však tvoří ryby a mořské plody až 95 % jejich potravin. Pro četné druhy ryb je maximální přípustný limit obsahu rtuti 1 mg/kg (Balshaw 2008). Obr. 4. ukazuje cyklus rtuti v rybách a koryšcích.



Obr. 4. Cyklus rtuti ukázaný na rybách a koryšcích (National Academy of Science 1978).

U obyvatel rozvojových zemí je největším zdrojem rtuti vdechování par rtuti uvolňujících se z amalgámových plomb (Šuta 2005).

Z těla se rtuť vylučuje až několik let. U člověka je biologický poločas rozpad elementární Hg 58 dní, anorganických sloučenin 30-60 dní a dimethylrtuť se rozpadne za 70-74 dní. Rtuť rychle kumulují játra a vylučují jí žlučí do střev. Příklad cyklu sloučeniny: dimethyl rtuť je z 1/3 vyloučena a 2/3 jsou vstřebány zpět do krve. V játrech se z dimethylrtuti částečně uvolňuje rtuť, která je opět žlučí vylučována do střeva, kde je vázána na bílkovinný nosič (Holoubek 2004).

Mezi typické charakteristiky otravy parami rtuti patří emoční a duševní poruchy. Páry dráždí dýchací cesty, postižený cítí v ústech chuť kovu, může pociťovat pálení na prsou a v břiše. Dále se objeví střevní problémy, poruchy centrální nervové soustavy, vředy na rtech. Nemocný je vznětlivý a popudlivý. Ztrácí schopnost koncentrace, je nerozhodný, bázlivý či deprimovaný. Často trpí bolestmi hlavy, únavou a slabostí. Může také ztrácet paměť, trpět nespavostí a poruchami zraku, být netečný. Může se u něj projevit nepatrný třas, který může zasahovat do rovnovážného systému. Tento třas se projevuje na rukou, hlavě, očních víčkách, rtech, jazyku nebo čelistech. Dochází také k vypadávání zubů a porušení šedého lemu kolem zubních krčků. Nemocný má horečky, kašel, špatně se mu dýchá.

Projevují se poruchy ledvin a jater, slinění a zduření slinných žláz. Nejhorší variantou otravy je pak smrt (Burg 1991; MŽP 2007). Smrtelná dávka pro člověka je 1g (Petrlík 2005).

6. ANALYTICKÉ METODY

S rostoucím zájmem o toxicitu rtuti se začalo vyvíjet mnoho technologií, které shromažďovaly a detekovaly množství rtuti ve vzduchu, vodě a biologických vzorcích. Prvotní metody se používaly ke stanovení obsahu rtuti v biologických tkáních a tekutinách. Byly to technologie založené na změně barvy, užívající ditiion jako komplexotvorného faktoru. Dnes se nejvíce používají fyzikální metody jako aktivace pomocí neutronů, atomová absorpční spektrometrie a rentgenová fluorescenční spektrometrie. Další důležitou metodou je plynová chromatografie, která slouží pro identifikaci forem rtuti (Burg 1991).

6.1. Odběr vzorků – obecná pravidla

Sbírání, shromažďování a transport vzorků rtuti pro analýzu může představovat problémy vzhledem k tomu, že sklo a plast ohrožují vzorek kontaminací nebo naopak sorpcí. Z tohoto důvodu se můžeme ve staré literatuře často setkat s velmi vysokými hodnotami dat. Na druhou stranu tuby používané na sběr vzorků vzduchu vyžadují příslušná opatření pro prevenci těkání a ztrátu par rtuti. Vzorky krve jsou obvykle sbírány, shromažďovány a transportovány v heparinovém vakuovaném kontejneru. Vzorky moči by měly být okyseleny před transportem nebo uskladněním. Často bývá jako ochranný prostředek používán thymol, který by však neměl být použit při následujícím užití nedestruktivní atomové absorpční metody. Pro všechny biologické vzorky, v kterých má být analyzována rtuť, je kladen důraz na to, aby nedošlo k bakteriální kontaminaci. Bakterie nejenže zničí metylrtuť v anorganickou rtuť, ale jsou také schopné redukovat anorganické ionty kovové rtuti, což pak vede ke ztrátě schopnosti těkání. Ryby a vodné vzorky je lépe preventivně zmrazit, aby nedošlo k biologickému zhroucení nebo bakteriální kontaminaci. Vodné vzorky jsou sebrány do skleněných lahvích přizpůsobených na pH=2, jsou zmrazeny a uloženy ve tmě. Je možné použít jodid vápenatý, který snižuje adsorpci rtuti na sklo.

Rtuť je možno analyzovat také ve vlasech. Při odběru vzorků vlasů by se měla věnovat pozornost zabezpečení vnější kontaminace. Zde mohou být zdrojem kontaminace pracovní činnost, šampóny či jiná kosmetika, které mohou obsahovat fenylrtuť. Tyto vzorky se sbírají do papírových obálek nebo do polyethylenových plastických sáčků.

Vzorky ze vzduchu jsou odchycovány na speciální pohlcovací filtry, poté podléhají desorpci a jsou zpracovány atomovou absorpční spektrometrií.

Pro vzorky zeminy či vzorky zjišťující stav životního prostředí bylo navrženo třístupňové vzorkování. Částice rtuti je soustředěna na membránový filtr ještě před dvouúsekovou, pevnou fázovou trubicí. Organická rtuť je sbírána v prvním úseku trubice, zatímco anorganické výpary rtuti jsou sbírány v druhé části. Každý stupeň je tepelně jednotlivě desorbován a analyzován atomovou absorpční spektrometrií. Vzorkování, odebrání vzorků a separace jsou velmi citlivé, zvláště pokud je koncentrace rtuti velmi malá jako je tomu například v mořské vodě a v mokré depozici (Burg 1991; Cibulka 1991).

7. ANALYZÁTOR AMA 254 (ADVANCED MERCURY ANALYSER)

7.1. Historie

Analyzátor AMA 254 pracuje na principu atomové absorpční spektrometrie. Její ranná historie sahá do 17. století, kdy Sir Isaac Newton roku 1672 popsal pozorování slunečních paprsků rozdělených hranolem na různé barvy. Joannes Marcus Marci von Kronland (1595 – 1667), profesor medicíny na Pražské univerzitě, již vysvětlil původ duhy na základě lomu a rozptylu světla v kapkách vody ve své knize *Thaumantias. Liber de arcu coelesti deque colorum apparentium natura ortu et causis* publikovanou v roce 1648. Dá se tedy říci, že byl prvním odborníkem na spektrometrii.

Historie absorpční spektrometrie je úzce spojená s pozorováním slunečního světla. V roce 1802 Wollaston objevil černé čáry ve slunečním spektru. Ty byly později v detailu prozkoumány Fraunhoferem, který přiřadil písmena nejsilnějším čarám. Začal na červeném konci spektra písmenem A. I dnes je běžně poukazováno na „sodíkovou D čáru“ pojmenovanou Fraunhoferem.

V roce 1820 Brewster vyjádřil názor, že Fraunhoferovy čáry mohou být způsobeny absorpčním procesem v sluneční atmosféře. Základní principy této absorpce byly ustanoveny Kirchhoffem a Bunsenem během jejich systematického výzkumu inverzních čar ve spektru s zásadami a alkalickými zeminami. Přesvědčivě demonstrovali, že typická žlutá čára emitovaná sodnými solemi v plamenu je identická s černou D čarou ve slunečním spektru. Vztah mezi emisí a absorpcí byl formulován Kirchhoffovým zákonem.

Propojení mezi atomovou strukturou a interakcí atomů s radiací byly stanoveny Planckem (1900) v kvantovém zákonu absorpce a emise radiace (1). Podle nich může atom pohlcovat záření jen o dobře definované vlnové délce λ nebo frekvenci ν , to znamená, že může sebrat a uvolnit jen určité množství energie ϵ :

$$(1) \quad \epsilon = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda,$$

kde h je Planckova konstanta a c je rychlost světla. Charakteristické hodnoty ϵ a ν existují pro každý atomový druh.

Na základě tohoto a mnoha dalších spektroskopických pozorování, navrhl Bohr roku 1913 model atomu. Základním principem bylo, že elektrony neexistují v náhodných energetických stavech, ale jen v jistých pevných pozicích, které jsou rozdílné pro každé jiné základní kvantové stavy. Při absorbování kvanta energie je atom transformován do určitého, energeticky obohaceného stavu obsahující vyzářenou energii, která byla odebrána. Po době trvání okolo 10^{-9} až 10^{-8} může atom reemitovat tuto energii a tak se vrátit do základního stavu.

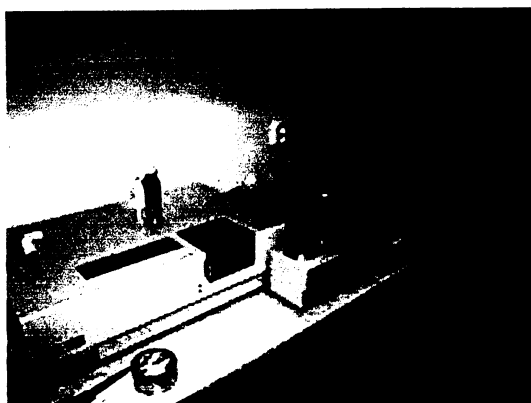
Ačkoliv Kirchhoff již rozpoznal princip atomové absorpce v roce 1860 a teoretické základy byly neustále rozšiřovány během následujících desetiletí, praktický význam nebyl zjištěn ještě velmi dlouho. Od Kirchhoffovi práce byl princip atomové absorpce převážně využíván astronomy k určení složení a koncentraci kovů ve atmosférách hvězd. Touto technikou bylo prováděno jen velmi málo chemických analýz (např. stanovení par rtuti).

Skutečným rokem zrození moderní atomové absorpční spektrometrie (AAS) byl rok 1955. V tomto roce vyšly na sobě nezávisle publikace Walshe a Alkemade a Milatz doporučující AAS jako všeobecně aplikovatelnou analytickou metodu (Welz 1999).

7.2. Obecné informace

Analyzátor AMA uvedla na trh firma Milestone na základě modelu TMA-254 (trace mercury analyser), který vzešel z Technické univerzity v Praze. V České republice tento přístroj uvedla a vyrábí firma Altec s.r.o., která vzešla z pražské VŠCHT v roce 2000 (Hall 1997; Altec 2002).

Jedná se o jednoúčelový atomový absorpční spektrofotometr sloužící ke stanovení rtuti. Principem je atomová absorpční spektrometrie. Jedná se o jednopaprskový přístroj se sériovým uspořádáním měřících kyvet. Je určený ke stanovení obsahu rtuti v pevných a kapalných vzorcích bez chemické předúpravy vzorku. Využije se techniky generování par kovové rtuti s následným zachycením a nabohacením na zlatém amalgamátoru. Tím se dosahuje mimořádně vysoké citlivosti stanovení a nezávislosti výsledku stanovení na matici vzorku. K automatizaci provozu analyzátoru slouží dávkovače ALS 254 a ASS 254 (Altec 2002).



Obr. 5. Analyzátor AMA 254 (natur.cuni.cz).

7.3. Popis základních částí

Na Obr. 6. je uvedeno schéma přístroje AMA 254. Dávkovací zařízení a dávkovací lodička slouží k zavádění vzorku do přístroje.

Vstupní část spalovací trubice slouží pro termický rozklad vzorku pomocí spalovací pece. Druhá část spalovací trubice je vyplněna katalyzátorem, který je vyhříván na konstantní teplotu 550°C pomocí katalytické pece.

Amalgamátor slouží pro zachycení rtuti z proudu plyných produktů po rozkladu vzorku. Zachycená rtuť je následovně uvolněna ohřevem pomocí vypuzovací spirály.

Blok měřících kyvet, vyhříváných na 120°C pomocí topného elementu, obsahuje dvě sériově uspořádané kyvety. Délka první a druhé kyvety jsou v poměru 10:1. Zpoždovací nádobka, zapojená mezi těmito dvěma kyvetami, je umístěna mimo optickou osu přístroje. Objem zpoždovací nádoby je větší než objem delší měřící kyvety.

Nízkotlaká rtuťová výbojka slouží jako zdroj záření. Může být zastíněna clonkou.

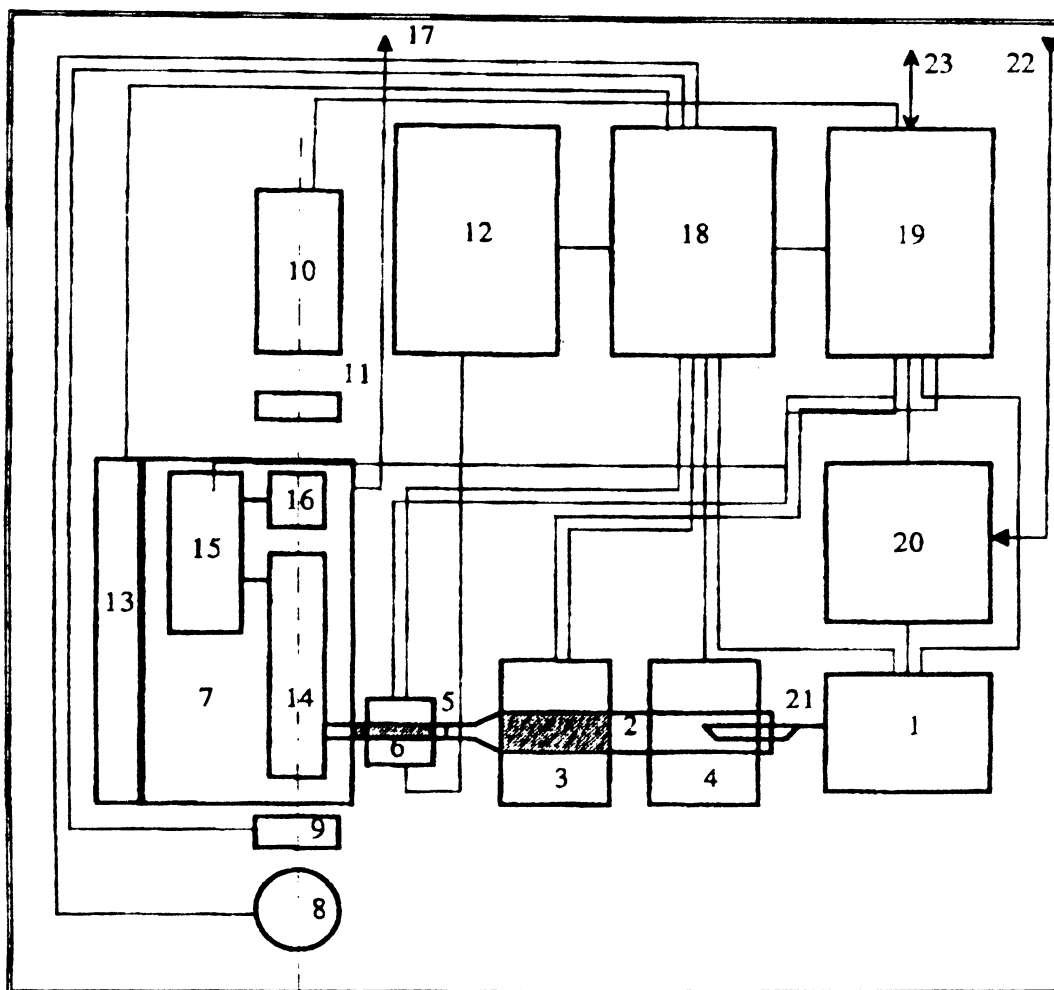
Části detektoru je interferenční filtr izolující čáru 253,65 nm.

Chladicí čerpadlo slouží k urychlení chladnutí amalgamátoru po vypuzení rtuti.

Analogová elektronika obsahuje zdroj pro rtuťovou výbojku, napájecí zdroje pro digitální část a výkonové spínače pro pece a ostatní aktivní členy.

Digitální část s mikroprocesorem 8051 obsahuje kromě číslicových obvodů také 12 bitový A/D převodník a měřící zesilovače detektoru a čidel. Sériová komunikace umožňuje komunikaci s PC.

Celým přístrojem trvale protéká kyslík, jehož průtok je udržován na konstantní hodnotě pomocí regulátoru průtoku (Altec 2002).



Obr: Funkční schéma přístroje AMA 254

1 dávkovací zařízení	9 clonka	17 výstup kyslíku
2 spalovací trubice	10 detektor	18 analogová elektronika
3 katalytická pec	11 interferenční filtr	19 mikropočítač 8051
4 spalovací pec	12 chladič čerpadlo	20 regulátor průtoku kyslíku
5 amalgamátor	13 topení bloku měř. kyvet	21 dávkovací lodička
6 vypuzovací pec	14 delší měřicí kyveta	22 vstup kyslíku
7 blok měřících kyvet	15 zpožďovací nádobka	23 komunikace s PC
8 rtuťová výbojka	16 kratší měřicí kyveta	

Obr. 6. Funkční schéma analyzátoru AMA 254 (Altec 2002).

7.4. Princip

Vzorek o známé navážce či objemu je umístěn na spalovací lodičku, a po povolení z řídicího počítače je zaveden do spalovací trubice. Řízeným ohřevem spalovací pece je vzorek vysušen a poté spálen. Pokud jde o nehořlavý vzorek je rtuť uvolněna ze vzorku ohřevem. Rozkladné produkty procházejí přes katalyzátor, kde je dokončena jejich oxidace a jsou zachyceny látky kyselé povahy např. halogeny, oxidy síry.

Rozkladné produkty jsou dále vedeny přes amalgamátor, kde je selektivně zachycena rtuť. Tyto produkty obvykle obsahují vodní páru, proto je celá plynová cesta až po výstup z bloku měřících kyvet vyhřívána na 120°C, aby se zabránilo kondenzaci vody.

Po dokončení rozkladu vzorku a stabilizaci teploty je změřeno zachycené množství rtuti. V první řadě se automaticky nastaví zesílení signálového zesilovače a je provedena korekce na temný proud detektoru a automatické nulování pro měření absorbance. Poté je rtuť z amalgamátoru uvolněna krátkodobým ohřevem. Oblak rtuťových par je unášen nosným plynem přes delší měřící kyvetu (měřeno jako 1.pík). Potom se prakticky veškerá rtuť shromáždí ve zpoždovací nádobce (minimum mezi píky) a z ní vstupuje do kratší měřící kyvety. To samé množství rtuti je tedy měřeno dvakrát s odlišnou citlivostí. Poměr citlivosti první a druhé kyvety je přibližně 15:1, takže celkový dynamický rozsah je 0,05 – 600 ng rtuti v jednom měření.

Společně s ukončením vyhřívání amalgamátoru je spuštěno chladicí čerpadlo, které ochladí amalgamátor dostatečně rychle tak, aby následující měření mohlo začít bez zbytečného prodlení.

Veškerá data jsou vysílána do řídicího počítače a programem převedena do formy přístupné uživateli.

Součástí analyzátoru AMA 254 mohou být automatické dávkovače ALS 254 a ASS 254.

Automatický dávkovač ALS 254 je určen k dávkování kapalných vzorků, a to takové konzistence, která dovoluje přesné pneumatické dávkování. Tyto vzorky nesmějí obsahovat tuhé suspendované částice větší než 300 µm a nesmějí být přesyceny rozpuštěným plynem (bubliny uvolňované při dávkování roztoku, který je přesycený plynem, snižují přesnost odměření objemu). Pro rtuť je důležité, že nádoby pro vzorky, slepý roztok, zásobní standard a čistící roztok jsou skleněné. Stabilita velmi zředěných roztoků rtuti ve skleněných nádobách je vyšší než v nádobách vyrobených z plastických hmot.

Automatický dávkovač ASS 254 je dávkovačem pevných vzorků, které mohou být analyzovány analyzátozem stopových množství rtuti AMA 254 (Altec 2002).

8. OBSAHY RTUTI V PŮDÁCH OBLASTI ÚSTÍ NAD LABEM

8.1. Popis oblasti

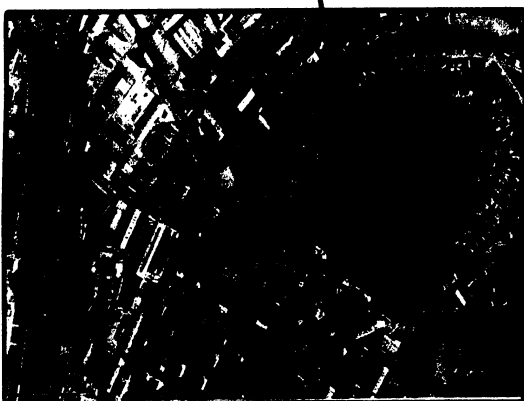
Město Ústí nad Labem leží na území, kde se stýkají tři geografické jednotky: České středohoří, Krušné hory a Podkrušnohorská pánev. Jeho klima spadá do mírně teplé oblasti. Je zde značně členitý terén (údolí řeky Labe), což způsobuje, že srážky a teploty jsou zde značně rozdílné. Nadmořská výška je v rozmezí 131 a 671 m n.m.. Průměrný roční úhrn srážek je 534,4 mm (odbor ŽP magistrátu města Ústí n. L. 2007). Oblast Ústí nad Labem, ze které byly vzorky odebrány, je součástí Českého masivu. Geologický základ tvoří neovulkanity Českého středohoří. Ty jsou důsledkem zformování příkopové zóny oherského riftu a na ni vázaného třetihorního vulkanismu, projevující se v průběhu 25 mil. let (před 40 – 16 mil. lety) opakovanou explozivní a efuzivní činností. Vytvořené výlevy, intruze, pyroklastické akumulace tvoří až 150 m mocný příkrov. Je tvořen především čediči, tefrity, znělci, trachyty, trachybazalty a jejich pyroklastiky. Další jednotkou, která je pro tuto oblast důležitá jsou souvrství České křídové pánve. Tato souvrství byla uložena po svrchnokřídové mořské transgresi v průběhu 12 mil. let (před 92 – 80 mil. lety). V oblasti jsou zastoupeny souvisle, ale důsledkem dalšího vývoje již tvoří podklad mladšího vulkanosedimentárního komplexu a na zemském povrchu se vyskytují ojediněle. Dalšími takto překrytými horninami jsou zde horniny Krušnohorského krystalinika (proterozoikum), které jinak vystupují až v oblasti Krušných hor. Rozšířenou skupinou jsou také třetihorní sedimenty Chabařovické pánve jako výsledek jezerní sedimentace a akumulace kvartérních uloženin (deluvia) a spraší. (Bokr 2007).

8.2. Místa odběru a popis lokalit

Na Obr. 7. jsou letecké snímky lokalit, na kterých byly odebírány vzorky pro stanovení celkových obsahů rtuti.



Ústí nad Labem



Lokalita 1



Lokalita 2 a 3

Obr. 7. Mapy lokalit v Ústí nad Labem (mapy.cz).

Lokalita č. 1

Zahrada u rodinného domu v ulici Jeseninova, č.p. 13, Ústí nad Labem - Střekov

Lokalita se nachází v městské čtvrti Střekov 210 m n.m, která leží na pravém břehu řeky Labe.. Odběrové místo leží ve spodní části zahrady na sekaném trávniku. Ovocné stromy se nachází minimálně 1,5 m od místa odběru. Detail odběrového místa je na Obr. 8.



Obr. 8. Lokalita 1: zahrada (foto J. Buchtová)

Lokalita č.2

Zemědělská louka nad obcí Kojetice

Lokalita se nachází na louce u lesa nedaleko málo frekventované silnice mimo stromový porost. Leží ve výšce 430 m n.m. Louka je zhruba dvakrát ročně strojově sekána. Neslouží k pastvě. Detail odběrového místa je na Obr. 9.



Obr. 9. Lokalita 2: louka (osoba – M. Buchta, foto J. Buchtová)

Lokalita č.3

Habrový les nad obcí Kojetice

Lokalita leží ve smíšeném lese s převahou Habru obecného ve výšce 440 m n.m.. Zhruba 5 m na SV od místa odběru je lesní cesta. Detail odběrového místa je na Obr. 10.



Obr. 10. Lokalita 3: les (osoba – M. Buchta, foto J. Buchtová)

8.3. Odběr vzorků

Odběr byl proveden 31.5. 2008. Na každé lokalitě se nejdříve odebral vzorek půdy ze svrchní části, a to cca 5 cm pod povrchem (označení A) po oddělení drnové části. Pak byla ručně vykopána sonda o průměru 30 až 40 centimetrů do hloubky 0,5 metrů (označení C). Kontrola hloubky byla prováděna běžným skládacím metrem. Vzorek byl odebrán kovovou lopatkou do PVC pytlíků o objemu cca 1 litru.

8.4. Příprava vzorků

Po odebrání byly vzorky rozprostřeny na podklad z PVC, a sušeny přibližně dva dny při pokojové teplotě. Poté byly sítovány přes síto o velikosti ok 2 mm. Vzorky byly uloženy do popsaných plastových lahvíček. Z důvodu získání lépe reprodukovatelných výsledků byl materiál ručně homogenizován v achátové třecí misce na analytickou jemnost.

8.5. Postup měření

Obsah rtuti v půdě byl měřen analyzátozem AMA 254 za podmínek uvedených v Tab. 2..

Dávkovař pevných vzorků	ASS 254
Výrobce	Altec spol. s r.o., ČR
Parametry měření	
Vlnová délka	253,65 nm
Mez detekce	0,01 ng Hg
Paracovní rozsahy	0,05 - 40 a 40 - 600 ng Hg
Přesnost měření	<1,5 %
Typická doba analýzy	5 min
Teplota sušení a rozkladu vzorku ve spalovací trubici	120-750°C
Teplota katalyzátoru	550°C
Teplota vypuzování z amalgamátoru	900°C
Teplota měřících kyvet	120°C
Nosný plyn	O ₂
Maximální navážka	50 mg

Tab. 2. Parametry měření pro AMA 254.

Před měřením byl vzorek navážen na zkalibrovaných digitálních vahách do spalovací lodičky. Bylo naváženo malé množství vzorku (asi přesně 50 mg/kg). 50 mg je omezené maximum z důvodu vyloučení znečištění přístroje. Navážka je zapsána do řídicího programu přístroje a vzorek je změřen.

Z každého vzorku byly navažovány a analyzovány tři repliky. Bylo tak stanoveno 18 hodnot koncentrací rtuti ze 6 vzorků půd.

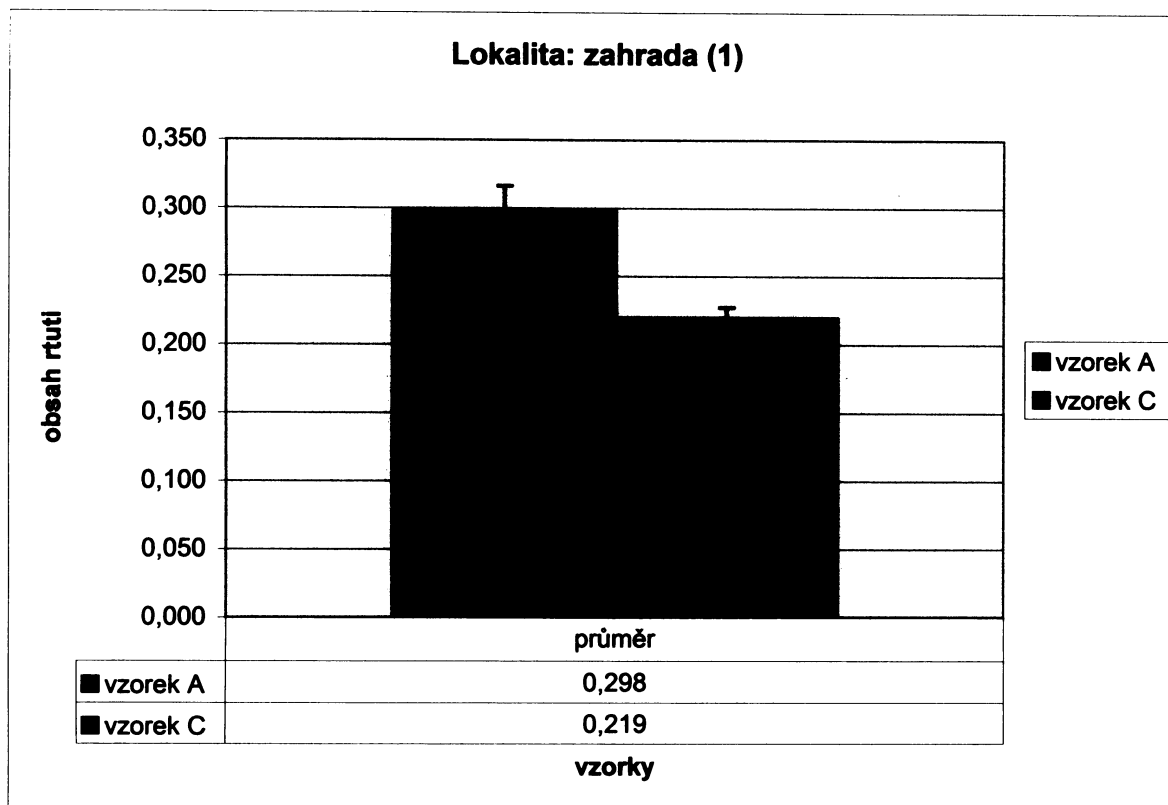
Před vlastním měřením byla ověřena čistota přístroje, a to proplachem, strojovým blankem (tento blank se nám pak odečítá od vzorku) a byl proveden slepý pokus s 0,5% HNO₃. Následuje ověření správnosti kalibrace roztokem rtuti o koncentraci 0,1 ppm. V dalším kroku se proměřuje standard se známým obsahem rtuti. Tím byl certifikovaný referenční materiál (CRM) NIST 2709, který má tabelovaný obsah rtuti 1,4 +/- 0,08 mg/kg. Výsledek stanovení na AMA 254 byl 1,44 mg/kg Hg.

8.6. Výsledky měření

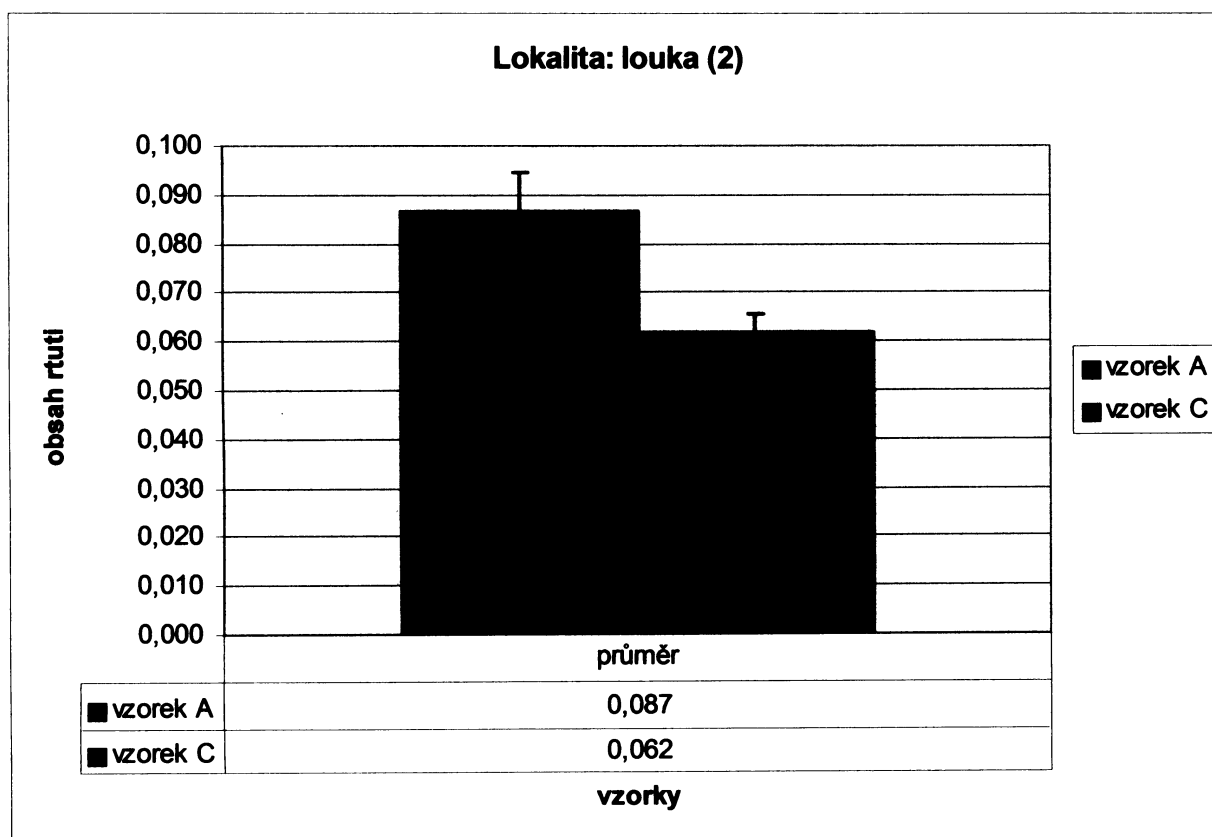
Výsledky stanovení celkových obsahů rtuti v jednotlivých odebraných půdních horizontech lokalit č. 1-3 jsou uvedeny v Tab.3.. Lokalita a číslo určují místo odběru a písmena A a C určují půdní horizont. Svrchní horizont - A, spodní minerální - C.

Lokalita	horizont A	horizont C
Zahrada (č. 1)		
replika 1	0,305	0,220
replika 2	0,278	0,211
replika 3	0,312	0,227
Průměr	0,298	0,219
SD	0,018	0,008
RSD	6,02	3,66
Louka (č. 2)		
replika 1	0,086	0,060
replika 2	0,079	0,066
replika 3	0,095	0,059
Průměr	0,087	0,062
SD	0,008	0,004
RSD	9,26	6,14
Les (č. 3)		
replika 1	0,235	0,063
replika 2	0,250	0,075
replika 3	0,270	0,064
Průměr	0,260	0,067
SD	0,018	0,007
RSD	6,97	9,88

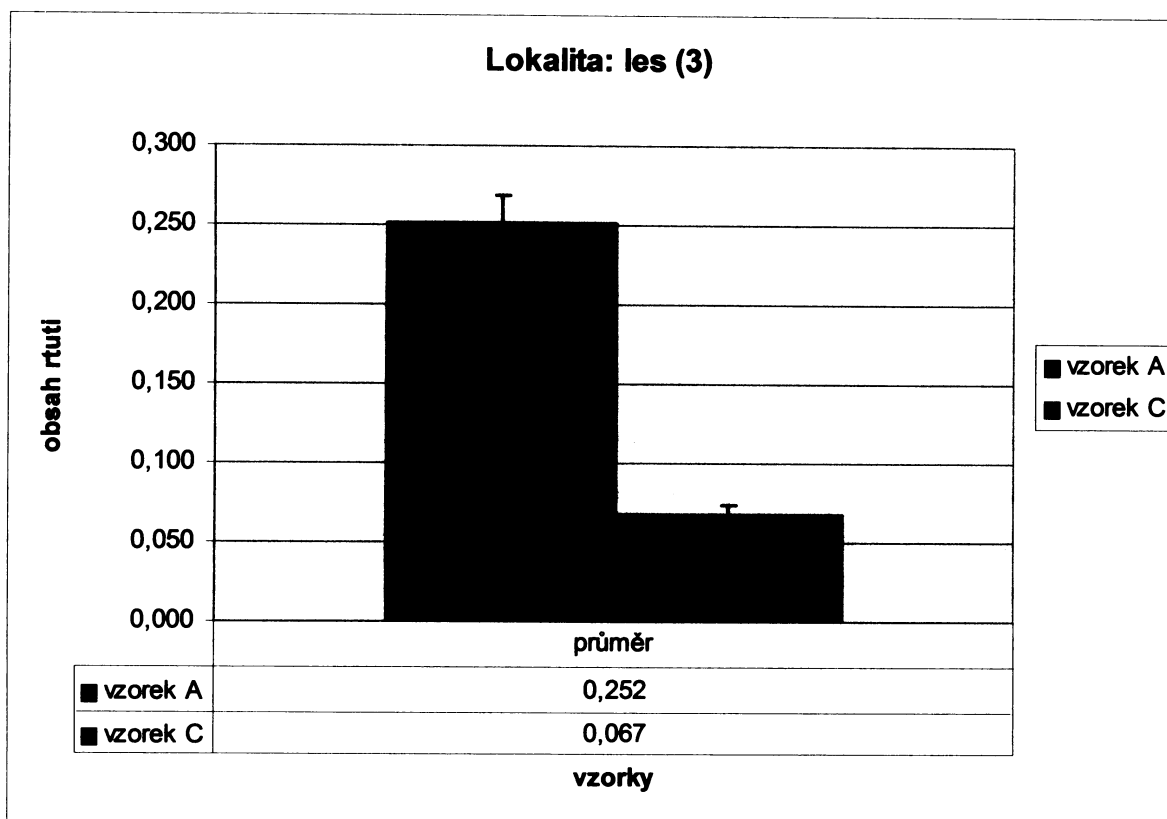
Tabulka 3. Výsledky měření celkového obsahu rtuti (mg/kg), hodnoty RSD jsou v %.



Obr. 11. Výsledky měření na lokalitě 1



Obr. 12. Výsledky měření na lokalitě 2



Obr. 13. Výsledky měření na lokalitě 3

8.7. Diskuse a závěr

Na lokalitě č. 1 (zahradka) byla naměřena nejvyšší hodnota všech měření ve svrchním horizontu A i minerálním horizontu C. Obecně lze říci, že vzorky horizontů A, které byly odebrány těsně pod povrchem mají vyšší obsahy než vzorky horizontů C z hloubky 0,5 m. To potvrzuje afinitu vazby rtuti na organický materiál. Svrchní část půdy patří mezi humusové horizonty, kde je velké množství organické hmoty. Zatímco hloubka 0,5 m je oblastí půdního horizontu, kde se organická složka vyskytuje méně. Je otázkou proč je obsah rtuti ve vzorku horizontu A z lokality č. 2 (louka) mnohem nižší než na zbývajících lokalitách. Důvodem by mohlo být sekání porostu na louce, a tudíž nedostatek humusové složky dále v kombinaci s odnosem deponované rtuti se sečenou trávou. V lese má velký vliv porost listnatých stromů, kdy dochází k depozici rtuti na listy. Vlivem opadu primárně kontaminovaného listí vlivem depozice je následně humusový horizont významně obohacen rtutí. Nejvyšší hodnoty obsahu rtuti na lokalitě č. 1 (zahradka) by bylo možné zdůvodnit tím, že toto místo leží v údolí, tudíž pokud dojde ke vzniku inverze, nemůže být rtuť přenášena na velké vzdálenosti a dochází k její depozici ve větší míře než na lokalitách s větším pohybem vzdušných mas.

9. SHRNU TÍ

Rtuť je toxický prvek, proto je důležité sledovat a hlídat jeho koncentraci v jednotlivých složkách životního prostředí, materiálech a potravinách. Analyzátor AMA 254 má tak jako každý přístroj, založený na určité metodě, jak své výhody tak i nevýhody. Největší výhodou tohoto přístroje jsou detekční limity. Dalším kladem je, že se vzorek nemusí převádět na roztok a dále také, že v měření nehraje výraznou roli vliv matrice. Jako u všech metod má i metoda měření AMA 254 svá negativa. Například pro zjištění chyby měření je třeba z jednoho vzorku provést minimálně dvě, lépe tři a více měření. Běžný rozsah chyb, spojený s typem vzorku (roztok, pevný) je 0,2 - 10% RSD). Z toho tedy vyplývá, že i když je měření pomocí analyzátoru AMA 254 bráno za rychlou metodu zjišťování, tak ve skutečnosti je kvůli nutnému opakování zdlouhavé. Dalšími zápory může být i objem lodiček pro vzorek a chyby při separaci. Negativem je i to, že vzorek je po měření znovu již nepoužitelný. Proto je nutné brát v úvahu potřebnou navážku vzorku a před měřením volit vhodnou strategii přípravy vzorku. Pokud máme k dispozici malé navážky vzorku, je vhodné vzorek rozložit a repliky provádět měření roztoku. Avšak v tomto případě je třeba počítat s tím, že vzorek vlivem rozkladu naředíme.

10. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- Altec s.r.o., 2002. *AMA 254 Advanced Mercury Analyser: Návod na obsluhu*. Altec Ltd., Praha, 131 str.
- Balshaw S., Edwards J. W., Ross K. E., Daughtry B. J., 2008. Mercury distribution in the muscular tissue of farmed southern bluefin tuna (*Thunnus maccoyyi*) is inversely related to the lipid content of tissues, *Food Chemistry*, 111 (2008): 616-621
- Beneš S., Pabiánová J., 1987. *Přirozené obsahy distribuce prvků v půdách*. VŠZ, Praha, str. 123-149
- Bernard J. H., Hyršl J., 2006. *Minerals and their Localities*. 2nd ed., Granit, Praha, 824 str.
- Bokr P., 2007. <http://www.gweb.cz/dotazy/?page=2>, 8.7. 2008
- Burg R., Greenwood M.R., 1991. Mercury. In: Merian E. (ed.) *Metals and Their Compounds in the Enviroment: Occurrence, Analysis, and Biological Enviroment*. 1st ed., VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, str. 1045-1088
- Cannon W. F., Dean W. E., Bullock Jr. J. H., 2003. Effects of holocene climate change on mercury deposition in Elk lake, Minnesota: The importance of eolian transport in the mercury cycle, *Geology*, 31 (2): 187-190
- Cibulka J., Domažlická E., Kozák J., Kubizňáková J., Mader P., Machálek E., Maňková B., Musil J., Pařízek J., Píša J., Pohunková H., Reisnerová H., Svobodová Z., 1991, *Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře*. Academia, Praha, 427 str.
- Černá M., 2004. [http://www.env.cz/AIS/web-pub.nsf/\\$pid/MZPJSF62MOKX/\\$FILE/oer-rizika_Hg-20040731.pdf](http://www.env.cz/AIS/web-pub.nsf/$pid/MZPJSF62MOKX/$FILE/oer-rizika_Hg-20040731.pdf), 3.4. 2008
- Earnshaw A., Greenwood N.N., 1993. *Chemie prvků, Sv. 2*. Informatorium, 1993, 794-1635 str.
- EPA (U.S. Environmental protection agency), 2008. <http://www.epa.gov/mercury/>, 15.5 2008
- Hall G. E. M., Pelchal P., 1997. The analyst evaluation of a direct solid sampling atomic absorption spectrometer for the trace determination of mercury in geological samples, *The Analyst*, Volume 122, 921-924
- Havelka J., 1989. *Ložiska rudných a nerudných surovin*. Vydavatelství VŠB, Ostrava, 446 str.
- Holoubek I., 2004. *Chemie životního prostředí IV. Polutanty s dlouhou dobou života v prostředí*, RECETOX - TOCOEN and Associates, Brno, 184 str.
- Kolář L., 1988. *Cesty k omezení vstupu těžkých kovů do zemědělské produkce*. Seminář ČSVTS *Cizorodé látky v půdě a v rostlině*. Tábor
- Lener J., 1992. Hygienické a toxikologické aspekty těžkých kovů. Sb. ref. „ *Aktuální ekologické otázky E'92, Těžké kovy*“, BIJO, Praha, str. 17-24

- MŽP, 2005. [http://www.env.cz/AIS/web-pub.nsf/\\$pid/MZPJSF62MOKX/\\$FILE/oer-Mercury_Strategy-20050825.pdf](http://www.env.cz/AIS/web-pub.nsf/$pid/MZPJSF62MOKX/$FILE/oer-Mercury_Strategy-20050825.pdf), 3.4. 2008
- MŽP, 2007. http://www.irz.cz/latky/rtut_a_sl, 24.4. 2008
- MŽP, 2008. [http://www.env.cz/AIS/web-pub.nsf/\\$pid/MZPJSF62MOKX](http://www.env.cz/AIS/web-pub.nsf/$pid/MZPJSF62MOKX), 5.5. 2008
- National Academy of Science, 1978. *Assessment of Mercury in the Environment*. National Sciences, New York
- Odbor ŽP magistrátu města Ústí nad Labem, 2007. <http://www.usti-nad-labem.cz/showdoc.do?docid=292>, 27.6. 2008
- Petrлік J., 2005. <http://bezjedu.arnika.org/chemicka-latka.shtml?x=214885>, 20.4. 2008
- Sarkar D., 2003. Preliminary studies on mercury solubility in the presence of iron oxide phases using static headspace analysis, *Environmental Geosciences*, 10 (4): 151-155
- Shastri Y., Diwekar U., 2008. Optimal control of lake pH for mercury bioaccumulation control, *Ecological modelling*, 216 (2008): 1-17
- Svoboda J., 1983; *Encyklopedický slovník geologických věd. 1. svazek, A-M*, Academia, Praha, 916 str.
- Svoboda J., 1983; *Encyklopedický slovník geologických věd. 2. svazek, N-Ž*, Academia, Praha, 851 str.
- Šuta M., 2005. http://www.enviweb.cz/?env=chemlatky_archiv_feidj/Evropska_strategie_eliminance_rtuti.htm, 5.5. 2008
- UNEP (United Nations Environment Programme), 2005. <http://www.chem.unep.ch/MERCURY/>, 13.6. 2008
- Welz B., Sperling M., 1999. *Atomic Absorption Spectrometry*. 3rd ed., Wiley – VCH Verlag GmbH, Weinheim, 941 str.
- <http://www.chmi.cz/uoco/isko/groc/gr06cz/gif/o110em10Hg.gif>, Český hydrometeorologický ústav, mapa emise rtuti v České republice, 17.6. 2008
- <http://www.env.cz>, oficiální stránky MŽP ČR, 16.5. 2008:
- Vyhláška č. 356/2002 Sb., emisní limity pro rtuť
 - Metodický pokyn MŽP ČR (Věstník MŽP 3/1996), limity obsahu rtuti ve vodě
 - Vyhláška č. 13/1994 Sb., úprava některých podrobností ochrany zemědělského půdního fondu, limity obsahu rtuti v půdě
 - Novela zákona o odpadech č. 188/2004 Sb.

<http://www.mapy.cz>, fotomapy Ústí nad Labem, 27.6. 2008

<http://www.natur.cuni.cz/lgu/labi07.html>, fotografie analyzátoru AMA 254, 23.3. 2008

<http://www.zemepis.com/sidlacr.php>, mapa České republiky 27.6 2008

