



Geologický ústav AV ČR, v. v. i.

Badatelské centrum střední velikosti, jehož hlavním cílem je získávat, interpretovat a integrovat znalost zemského systému.



Biogeochemie rtuti v životním prostředí

Tomáš Navrátil

Rtút'

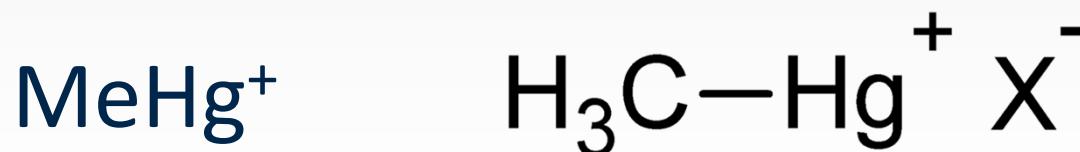
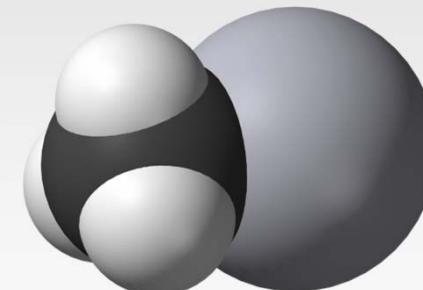
| 9 III | 10 VIII | 11 I B | 12 II B | 13 III A | 14 IV A | 15 V A | 16 VI A | 17 VII A | 18 0 |
|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| nekovy | | | | | | | | | |
| alkalické kovy | | | | | | | | | |
| alkalické zemní kovy | | | | | | | | | |
| vzácné plyny | | | | | | | | | |
| halogeny | | | | | | | | | |
| metalloidy | | | | | | | | | |
| přechodné kovy | | | | | | | | | |
| jiné kovy | | | | | | | | | |
| vzácné zemní prvky | | | | | | | | | |
| Bor 5 B 10,611(7) | Uhlík 6 C 12,0107(8) | Dušák 7 N 14,00674(7) | Kyslík 8 O 15,9994(3) | Fluor 9 F 16,9984032(5) | Neon 10 He 4,002602(2) | | | | |
| Hliník 13 Al 26,991538(2) | Křemík 14 Si 28,0855(3) | Fosfor 15 P 30,973761(2) | Síra 16 S 32,066(6) | Chlor 17 Cl 36,4527(9) | Argon 18 Ar 39,949(1) | | | | |
| Co 27 Ni 28 Cu 29 Zn 30 Ga 31 Ge 32 As 33 Se 34 Br 35 Kr 36 | Ni 28 (58,6934(2)) | Měd 29 (63,546(3)) | Zinek 30 (65,39(2)) | Gallium 31 (69,723(1)) | Germanium 32 (72,61(2)) | Arsen 33 (74,92160(2)) | Selen 34 (78,96(3)) | Brom 35 (79,904(1)) | Krypton 36 (83,80(1)) |
| Železo 26 Mangan 25 Cín 31 Antimon 51 Teftur 52 Jod 53 Xenon 54 Radium 86 | Mangan 25 Palladium 46 Pt 47 Ag 49 Cd 50 In 51 Sn 52 Sb 53 Te 54 I 55 Xe 56 Radium 86 | Kadmium 48 Kadmium 48 Stříbro 47 Rut 80 Rut 80 Tl 81 Tl 81 Olovo 82 Pb 83 Bi 85 Po 84 At 85 Rn 86 | Kadmium 48 Indium 49 Indium 49 Cín 50 Cín 50 Antimon 51 Antimon 51 Teftur 52 Teftur 52 Jod 53 Jod 53 Xenon 54 Radium 86 |
| Platinum 78 Pt 91 Au 92 Hg 93 Tl 94 Pb 95 Bi 96 Po 97 At 98 Rn 99 | Platinum 78 Pt 91 Au 92 Hg 93 Tl 94 Pb 95 Bi 96 Po 97 At 98 Rn 99 | Zinek 9 Zinek 9 Rut 80 Rut 80 Tl 81 Tl 81 Olovo 82 Pb 83 Bi 85 Po 84 At 85 Rn 99 | Zinek 9 Zinek 9 Rut 80 Rut 80 Tl 81 Tl 81 Olovo 82 Pb 83 Bi 85 Po 84 At 85 Rn 99 | Zinek 9 Zinek 9 Rut 80 Rut 80 Tl 81 Tl 81 Olovo 82 Pb 83 Bi 85 Po 84 At 85 Rn 99 | Zinek 9 Zinek 9 Rut 80 Rut 80 Tl 81 Tl 81 Olovo 82 Pb 83 Bi 85 Po 84 At 85 Rn 99 | Zinek 9 Zinek 9 Rut 80 Rut 80 Tl 81 Tl 81 Olovo 82 Pb 83 Bi 85 Po 84 At 85 Rn 99 | Zinek 9 Zinek 9 Rut 80 Rut 80 Tl 81 Tl 81 Olovo 82 Pb 83 Bi 85 Po 84 At 85 Rn 99 | Zinek 9 Zinek 9 Rut 80 Rut 80 Tl 81 Tl 81 Olovo 82 Pb 83 Bi 85 Po 84 At 85 Rn 99 | Zinek 9 Zinek 9 Rut 80 Rut 80 Tl 81 Tl 81 Olovo 82 Pb 83 Bi 85 Po 84 At 85 Rn 99 |
| Ununpentium 110 Uun (269) | Ununhexium 111 Uuu (272) | Ununbium 112 Uub (277) | Ununbium 112 Uub (277) | Ununbium 112 Uub (277) | Ununbium 112 Uub (277) | Ununbium 112 Uub (277) | Ununbium 112 Uub (277) | Ununbium 112 Uub (277) | Ununbium 112 Uub (277) |

■ elementární Hg (kovová) Hg^0

■ anorganické sloučeniny Hg resp. Hg soli
rtuťnaté (HgS , HgO , HgCl_2)

■ organické sloučeniny Hg (MeHg)

?

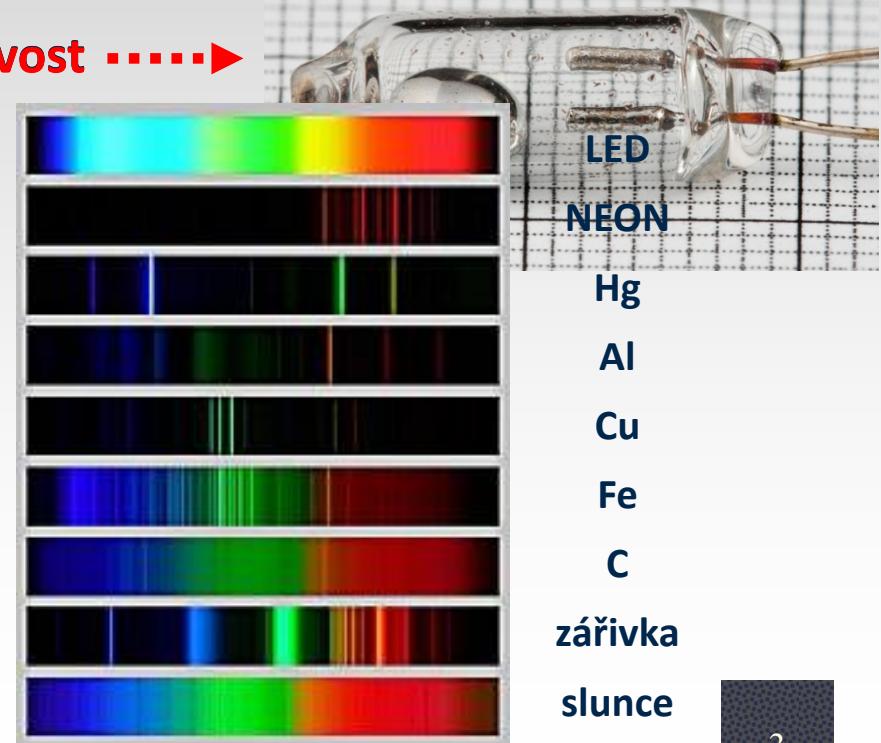


Rtut' - specifika

- kapalný prvek (RT)
 - vysoká hustota ($13,534 \text{ kg/m}^3$)
 - ušlechtilý prvek
 - vysoká tense par
 - povrchové napětí, elektrická vodivost
 - spektroskopické chování
 - lipofilní charakter

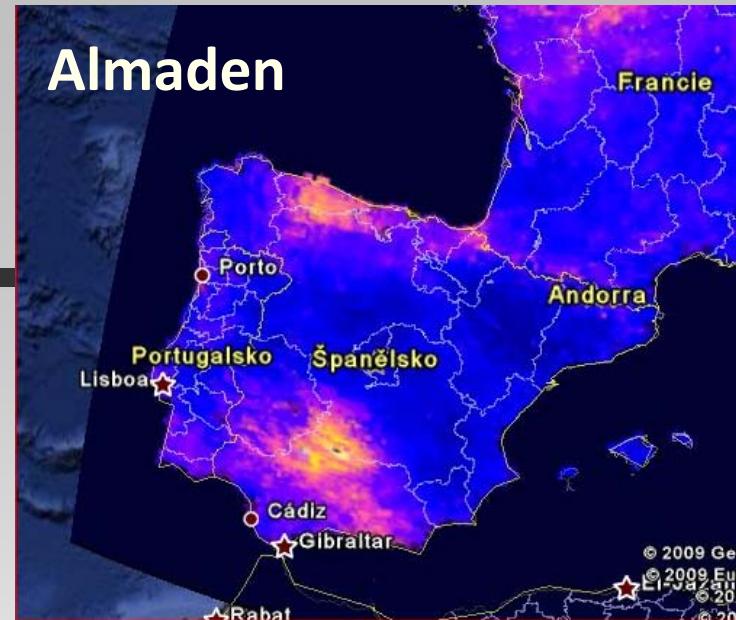


elektrody, spínače (důlní)



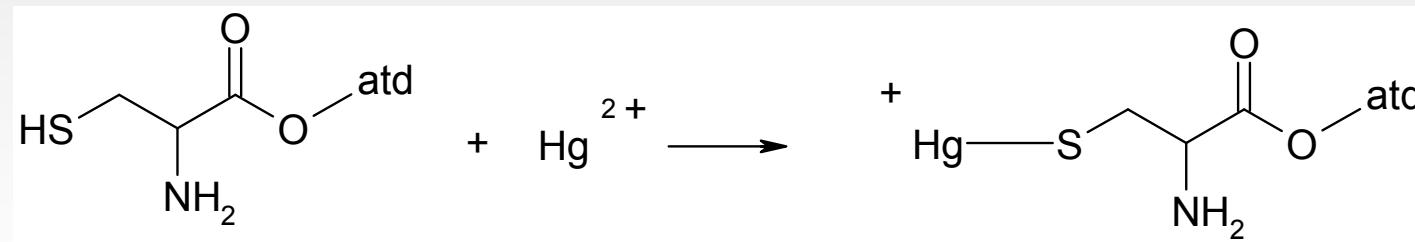
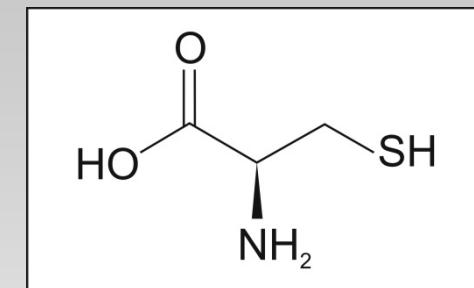
Rtut' - specifika

- kapalný prvek (RT)
 - vysoká hustota ($13,534 \text{ kg/m}^3$)
 - ušlechtilý prvek
 - vysoká tense par
 - povrchové napětí, elektrická vodivost
 - spektroskopické chování
 - lipofilní charakter
-
- Hg ve sloučeninách: oxidační číslo 2+
 - tvorba kovalentních vazeb
 - neochota k iontovým interakcím
 - vazby výhradně jednoduché
 - Hg-S →
 - nápadná ochota ke tvorbě Hg-C vazeb



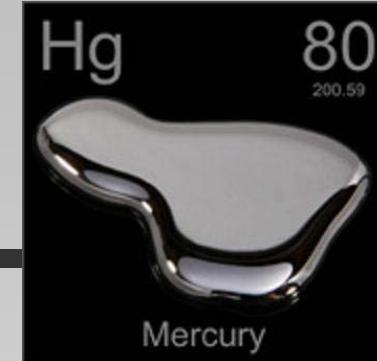
Proč jsou sloučeniny Hg tak toxické?

MERKAPTANY R-SH



Narušení látkové výměny...

Rtut' - toxicita?

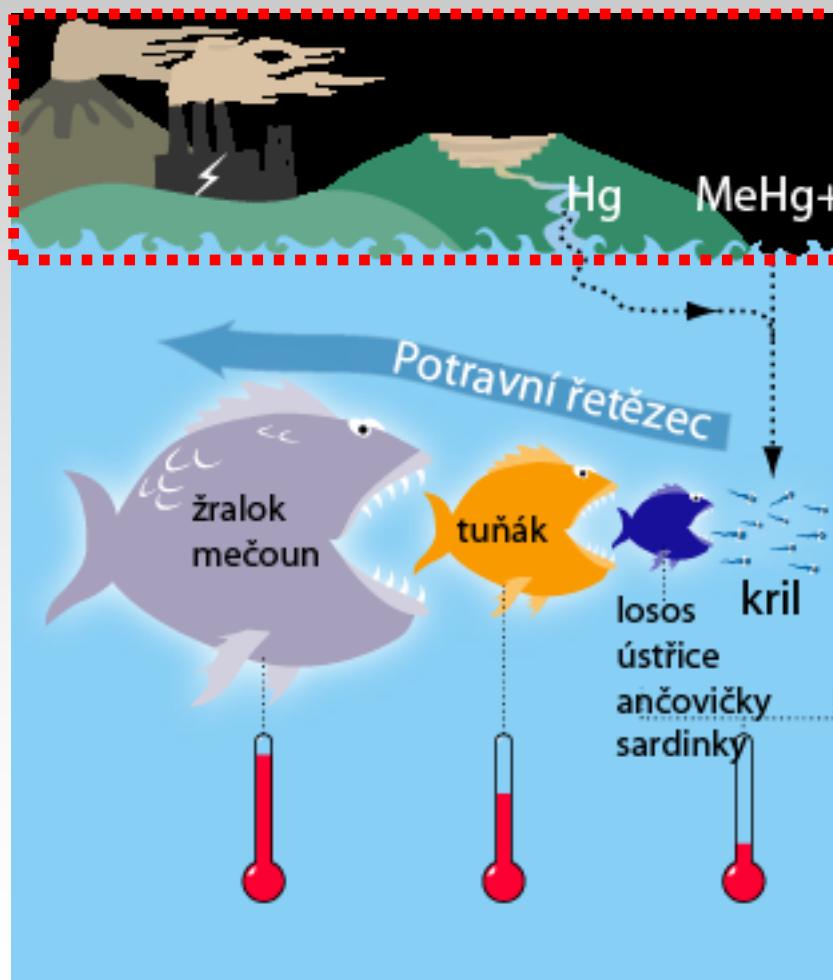


- # zjevná toxicita Hg – **Minamata, Niigata** 50-60.léta 20. století; **Irák** 70.léta 20.století
- # klinické studie na obyvatelstvu Nového Zélandu, Faerských ostrovů a Seychel (1997 a 1998)
- # v USA >90% expozice MeHg⁺ prostřednictvím konzumace mořských i sladkovodních ryb (2004 a 2007)
- # recentní výsledky - Hg (zejména MeHg+) může být toxicá pro člověka či živočichy i na územích, kde kontaminace není zcela zjevná!

Grandjean P et al. 1997. Neurotoxicol. Teratol. 19:417–28;
Crump KS et al. 1998. Risk Anal. 18:701–13,
Davidson PW et al. 1998. J. American Med. Assoc. 280:701–7

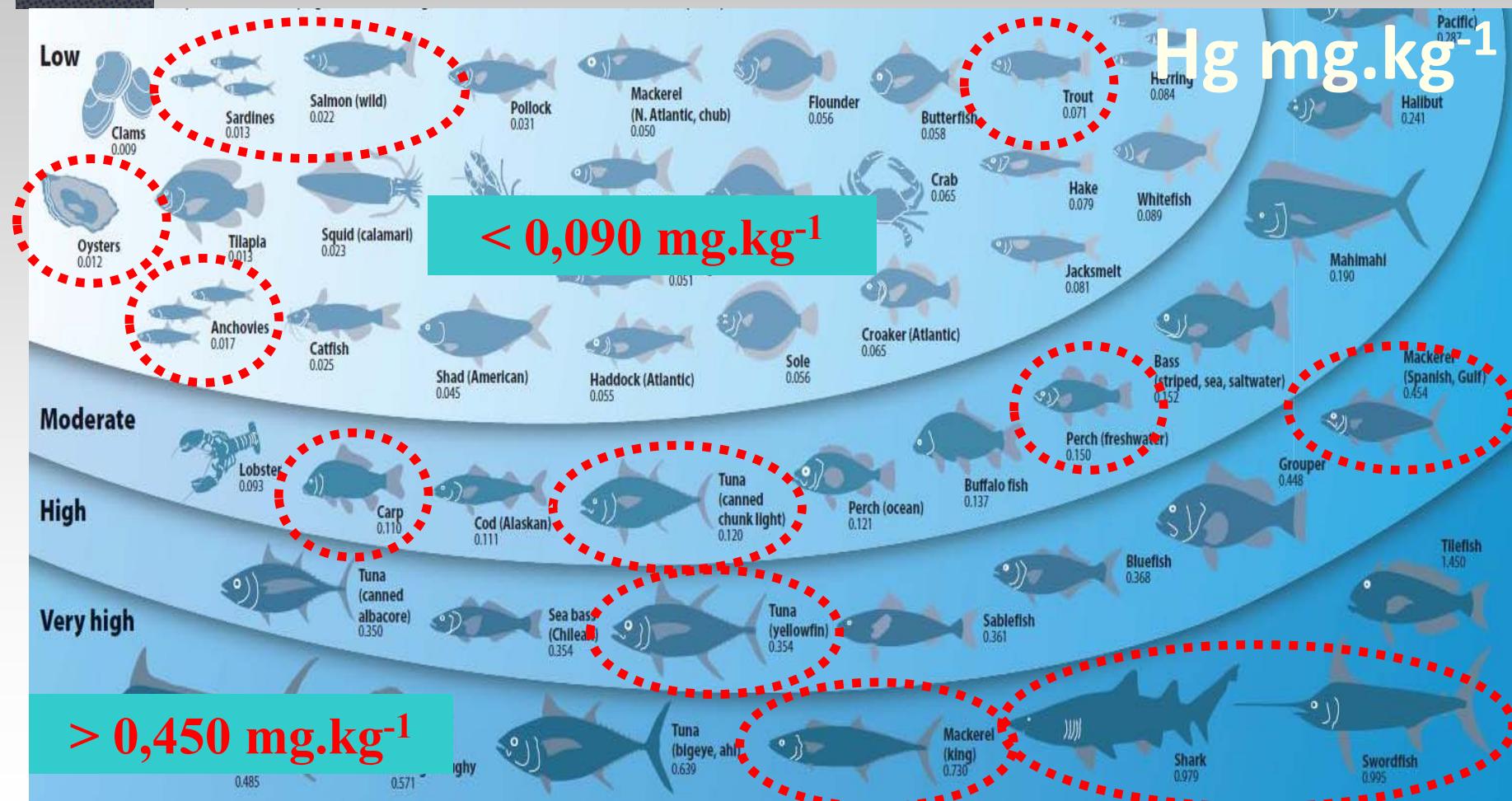
Carrington CD et al. 2004. Regul. Toxicol. Pharmacol. 40:272–80
Sunderland EM. 2007. Environ. Health Perspect. 115:235–42

Princip bioakumulace...



MeHg^+

Obsah Hg (MeHg) v rybím mase



Obsah THg a MeHg v rybím mase



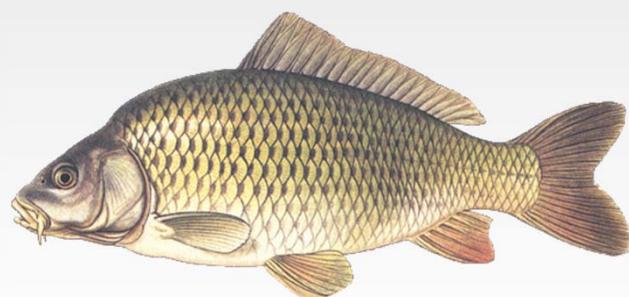
0,039 – 0,384 mg.kg⁻¹
(z toho MeHg 82%)

Labe, Obříství

THg $0,263 \pm 0,086$ mg.kg⁻¹
MeHg $0,256 \pm 0,084$ mg.kg⁻¹

KRUŽÍKOVÁ et al.

MERCURY AND METHYLMERCURY CONCENTRATIONS IN MUSCLE TISSUE OF FISH CAUGHT IN MAJOR RIVERS OF THE CZECH REPUBLIC
Acta Veterinaria Brno 77, 2008

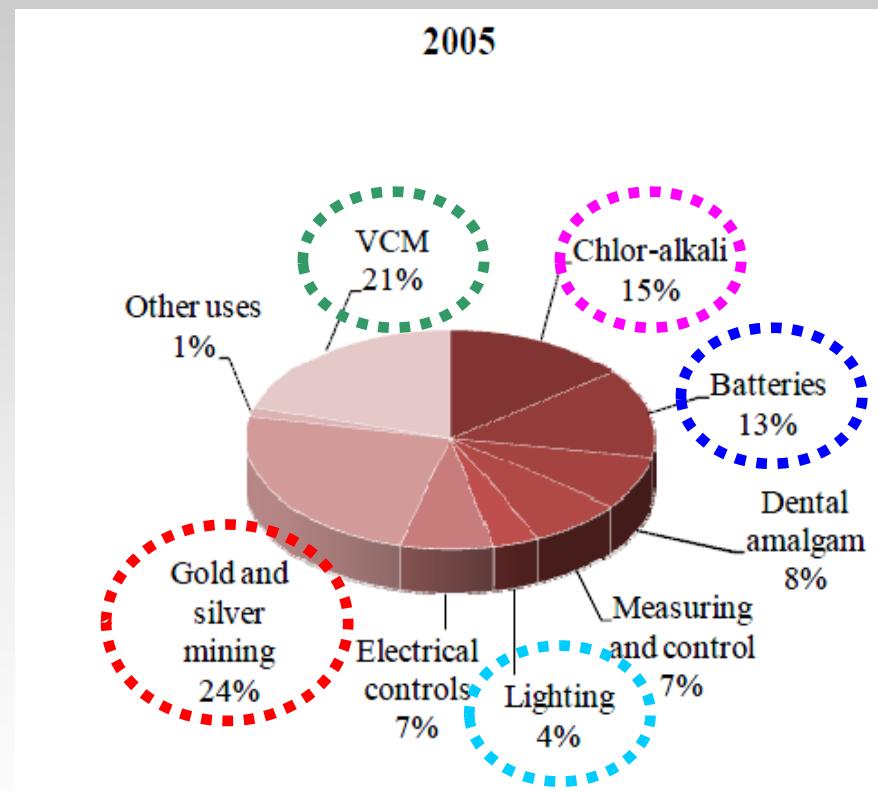
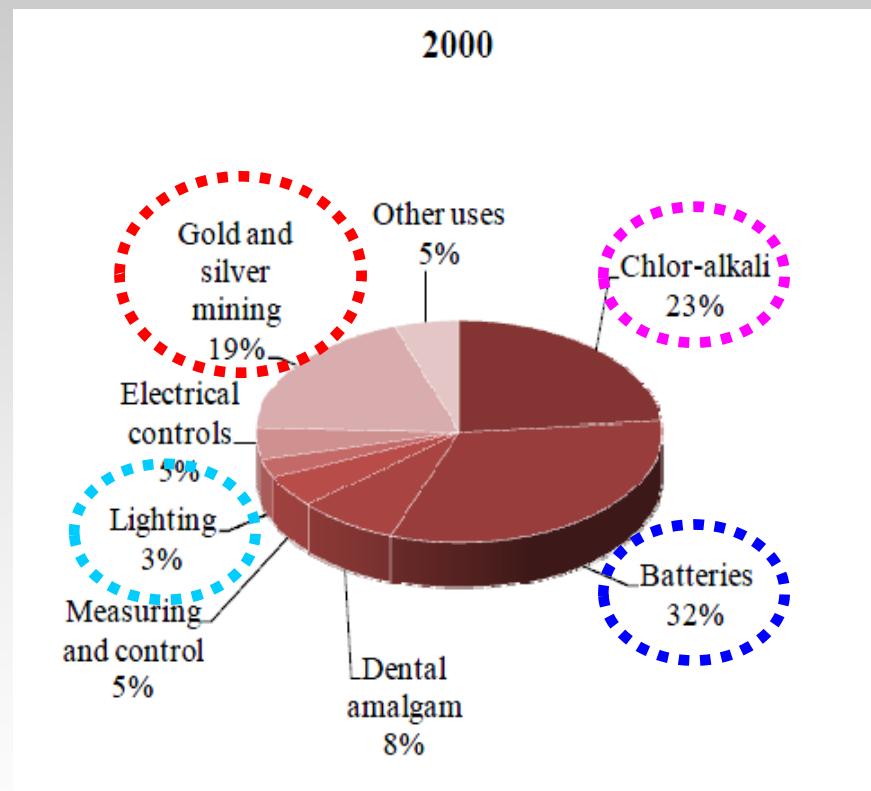


0,018 – 0,063 mg.kg⁻¹
(z toho MeHg 90-100%)

MARŠÁLEK et al.

THE CONTENT OF TOTAL MERCURY AND METHYLMERCURY IN COMMON CARP FROM SELECTED CZECH PONDS
Aquaculture International 15, 2007

Použití rtuti podle oboru



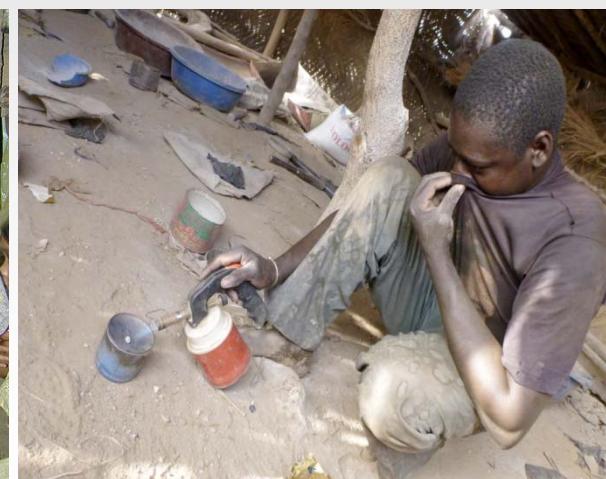
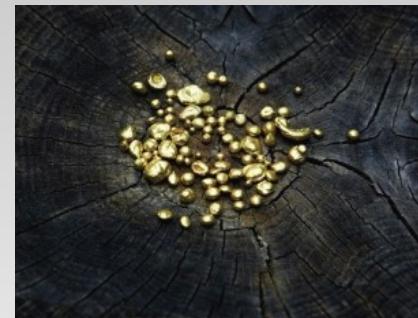
Řemeslná těžba zlata



- # 10-20 milionů lidí, 12% světové produkce Au
- # 10 miliard dolarů/rok
- # emise tisíce tun Hg rok...

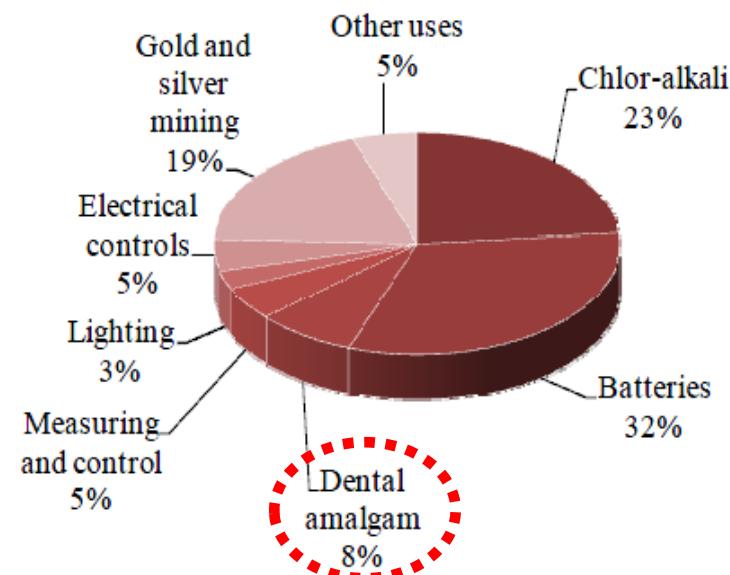


Řemeslná těžba zlata



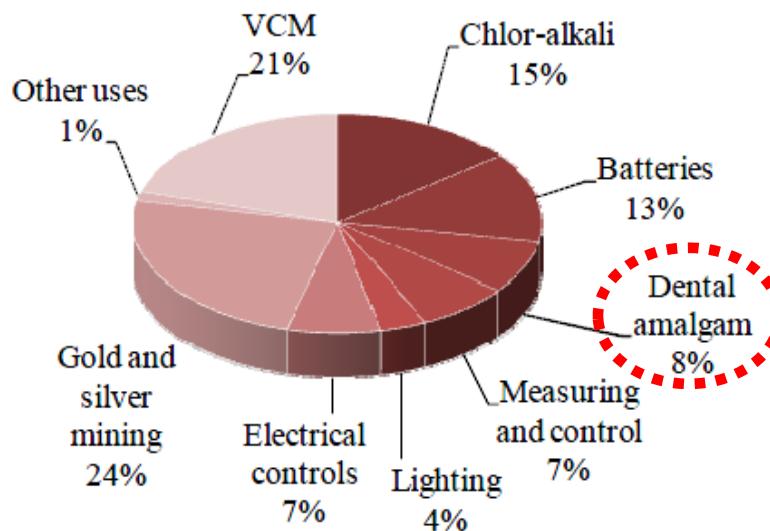
Použití rtuti podle oboru

2000



3386 t

2005



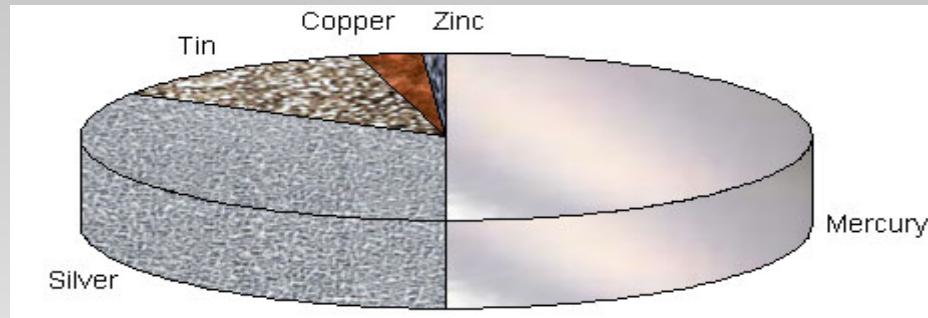
3415 t

Zubní amalgamy

FOR IMMEDIATE RELEASE

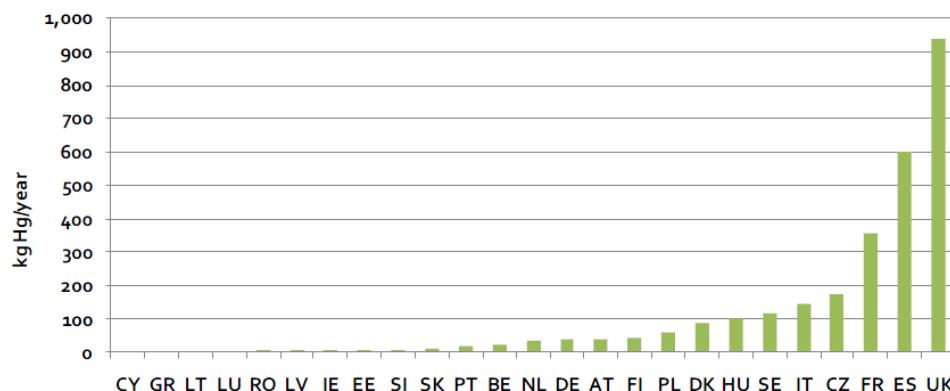
Orthomolecular Medicine News Service, November 20, 2008

Mercury Dental Amalgams Banned in 3 Countries
FDA, EPA, ADA Still Allow and Encourage Heavy-Metal Fillings



- spotřeba Hg na zubní amalgámy v zemích EU **70 tun/rok (2002)**
- v rámci ČR **5,8 tun/rok**

Figure 14: Estimated annual Hg emissions from crematoria in 25 MS

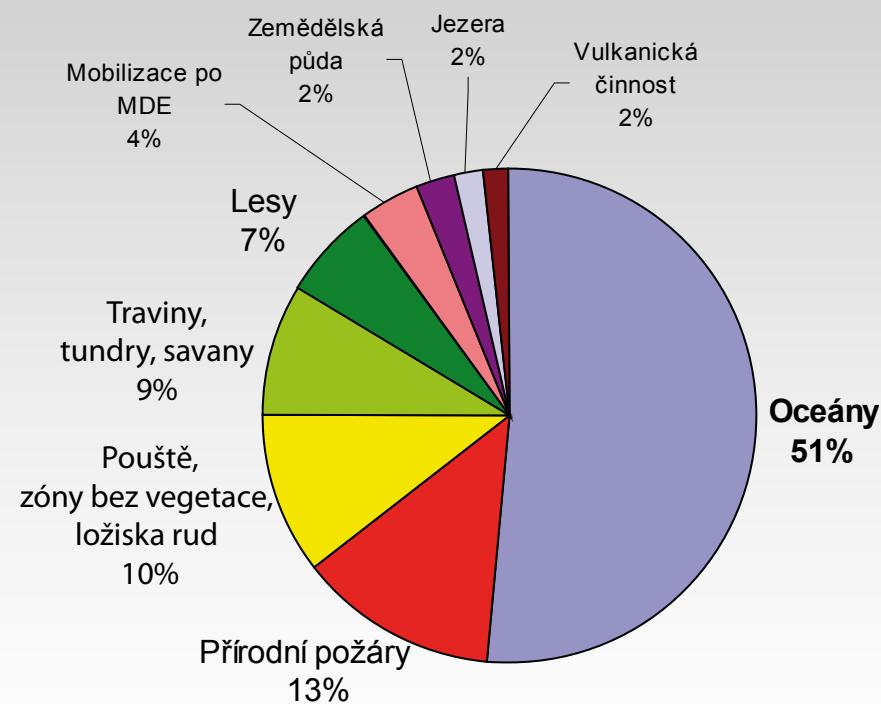


ZDROJ: <http://orthomolecular.org/resources/omns/v04n24.shtml>,

Study on the potential for reducing mercury pollution from dental amalgam and batteries, European commission DG ENV

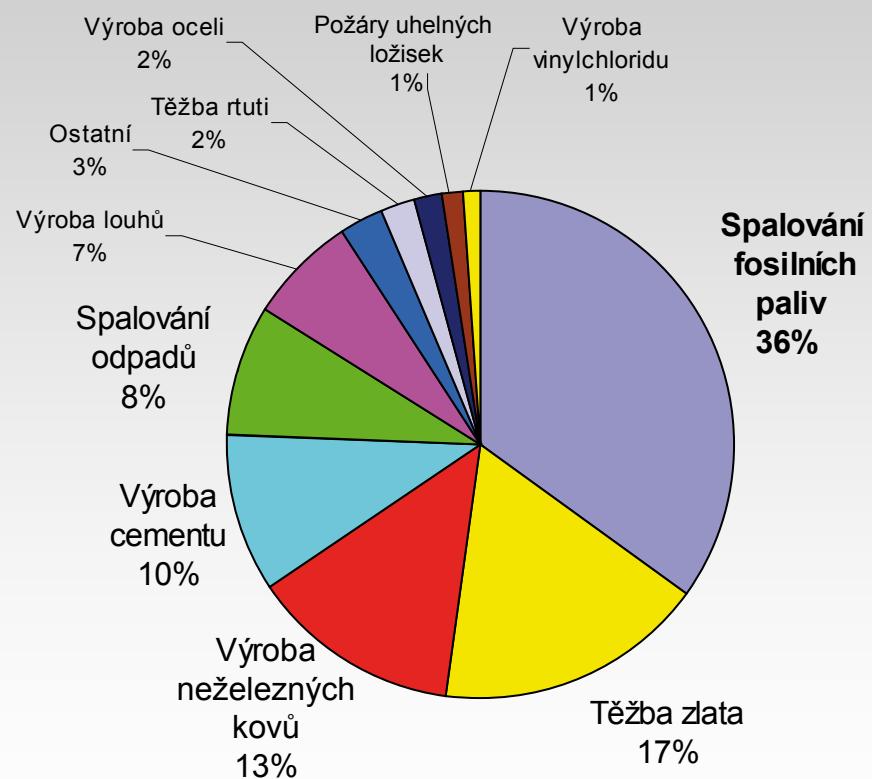
Zdroje emisí Hg pro životní prostředí

Přirozené



Suma: 5 207 t.rok⁻¹

Antropogenní



Suma: 2 320 t.rok⁻¹

Antropogenní emise Hg v EU

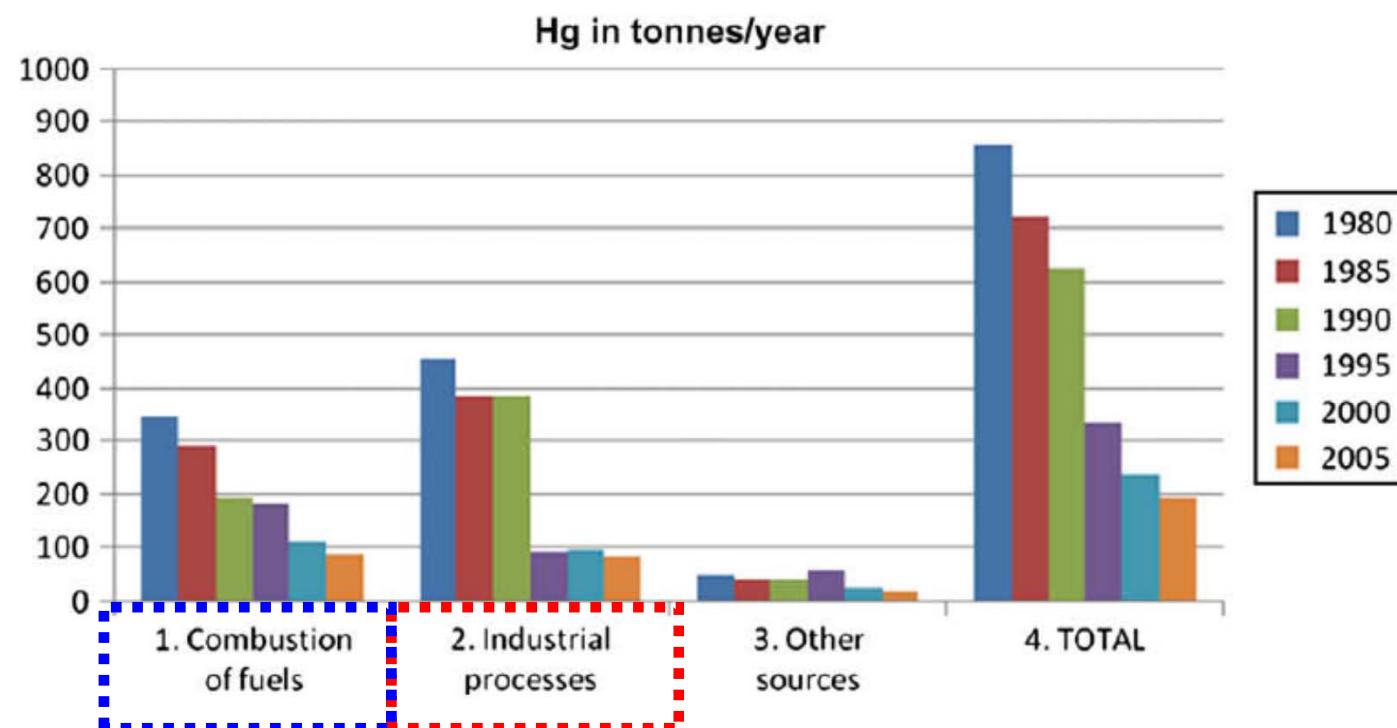
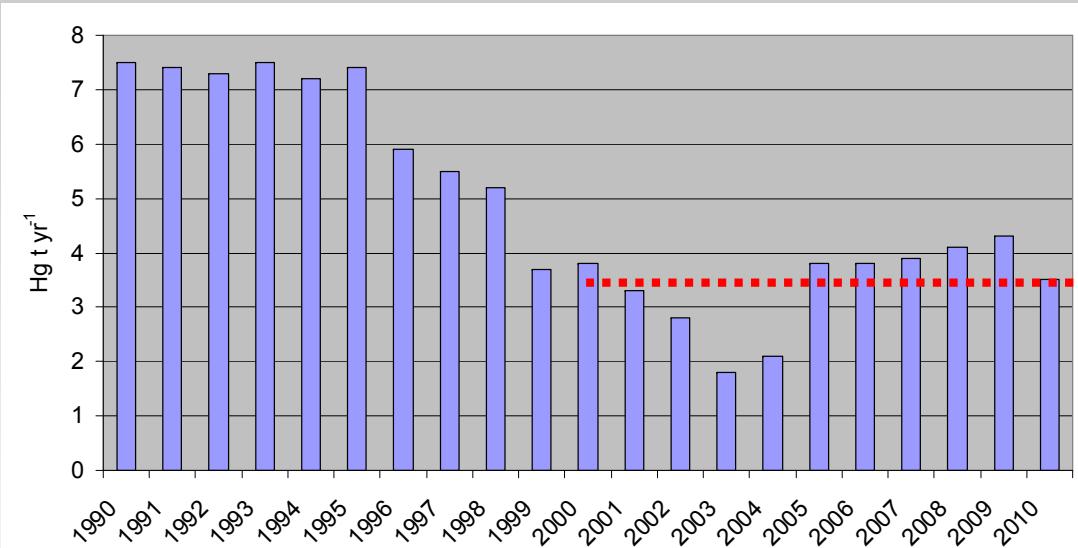


Fig. 1. Change of atmospheric emissions of Cd, Pb and Hg in Europe in the period from 1980 through 2005 (in t year⁻¹).

Čína+Indie - 850 t za rok!
Asie – 2400 t za rok!

Emise v ČR, data o kontaminaci ŽP?



ZDROJ: <http://www.emep.int/>, Ročenky životního prostředí ČR

- emise Hg za rok 2010

| | |
|------------------------|--------|
| Elektrárna Ledvice | 70 kg |
| Elektrárna Počerady | 234 kg |
| Elektrárna Prunéřov I | 44 kg |
| Elektrárna Prunéřov II | 143 kg |
| Elektrárna Tušimice | 22 kg |
| Elektrárna Tisová | 52 kg |

| Emise Hg (tun za rok) | 2008 |
|-----------------------|------|
| 1 Russia | 23.0 |
| 2 Turkey | 22.0 |
| 3 Poland | 16.0 |
| 4 Greece | 13.0 |
| 5 Romania | 12.0 |
| 6 Italy | 11.0 |
| 7 Spain | 7.8 |
| 8 Ukraine | 6.8 |
| 9 UK | 6.2 |
| 10 Serbia | 5.4 |
| 11 Czech | 4.1 |
| 12 Slovakia | 4.1 |
| 13 France | 4.0 |
| 14 Germany | 3.8 |
| ... | |
| Celkem, t/rok | 165 |

ZDROJ: <http://www.emep.int/>

Emise Hg z SHP – modelový výpočet

V ČR bylo do konce roku 2010 vytěženo přes pět miliard tun hnědého uhlí

PRAHA / 14:00 02.02.2012

Celkem bylo dosud v ČR do konce roku 2010 vytěženo 5,168 miliard tun hnědého uhlí, na sokolovskou hnědouhelnou pánev připadalo 1,119 mld. tun a severočeskou hnědouhelnou pánev 4,049 mld. tun. Vyplývá to ze studie Výzkumného ústavu hnědého uhlí (VÚHU) zveřejněné ve čtyrtek.

V roce 2010 představovala celková těžba v obou párních 43,899 milionu tun oproti 45,369 milionům tun v roce předchozím. Meziročně tak v tomto období poklesla celková těžba o 1,47 milionu tun, což je 3,24 procenta. Větší pokles zaznamenala těžba v severočeské hnědouhelné pánvi (SHP) celkem o 3,56 procenta - z 36,788 milionu tun v roce 2009 na 35,479 milionu tun v roce 2010. Pokles těžby v sokolovské hnědouhelné pánvi (SP) pak představoval 1,88 procenta - z 8,581 na 8,420 milionu tun.

obsah Hg v uhlí SHP

- dle Doly Bílina a.s. $0,17\text{-}0,25 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
 - dle měření GLÚ $0,17\text{-}0,19 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
 - světový průměr (Bouška et al.) $0,13 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
 - 1 kg obsahuje $0,20 \text{ mg Hg}$
 - 1 tuna 200 mg Hg tj. $0,2 \text{ g Hg}$
 - 5 miliard tun $5 \times 10^9 \times 0,2 \text{ g}$ tj. $1\,000\,000\,000 \text{ g Hg}$
tj. $1\,000 \text{ t Hg}$
 - emisní faktor pro Hg je 65-75%

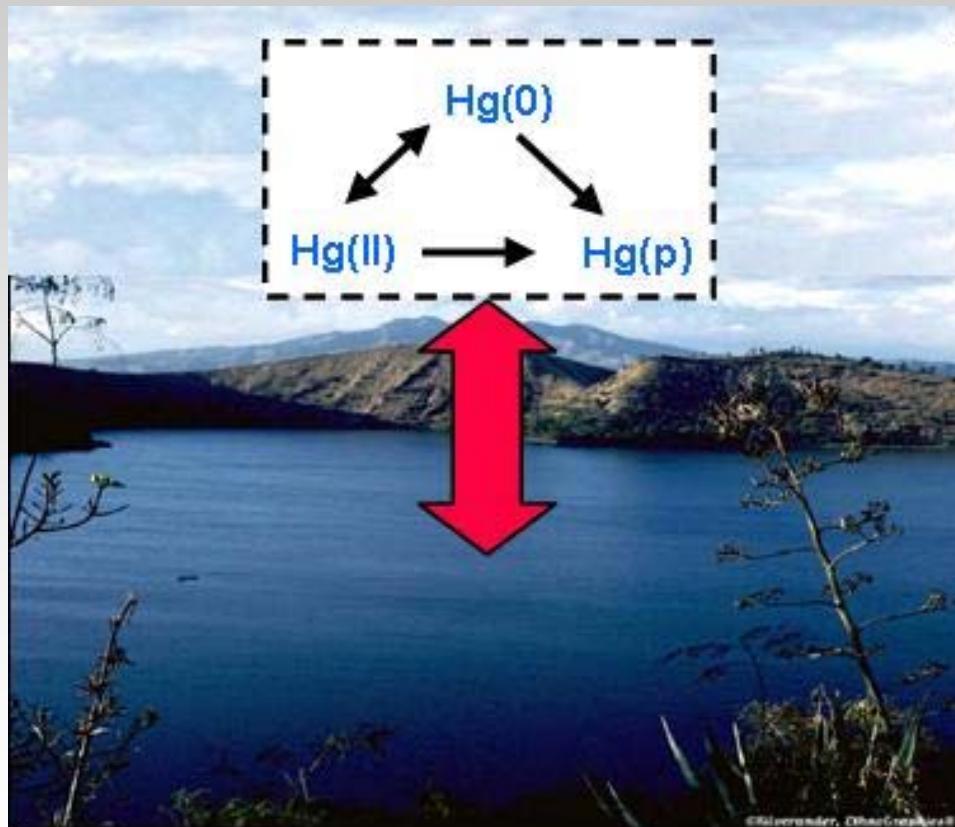
Zdroj:

WWW.MEDIAFAX.CZ

- tzn. při emisním faktoru 70% a předpokladu, že všechno vytěžené uhlí bylo použito v tepelných elektrárnách – by emise Hg do atmosféry dosahly **700 t Hg** za období od počátku těžby v SHP cca rok 1880 (počátek industrializace) do 2010

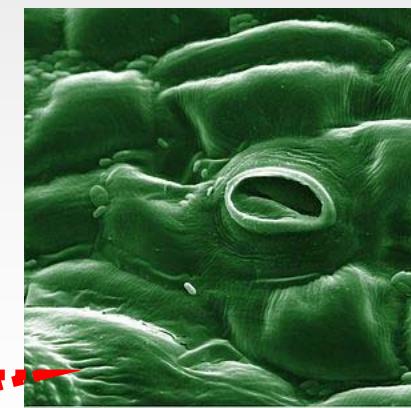
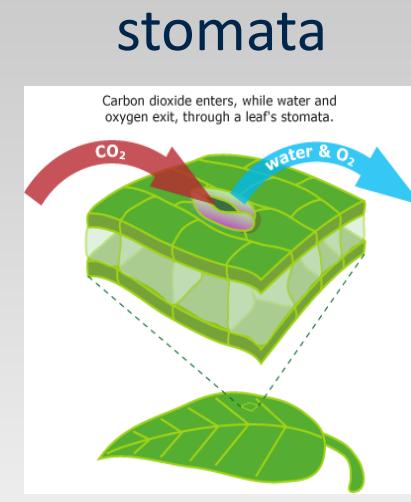
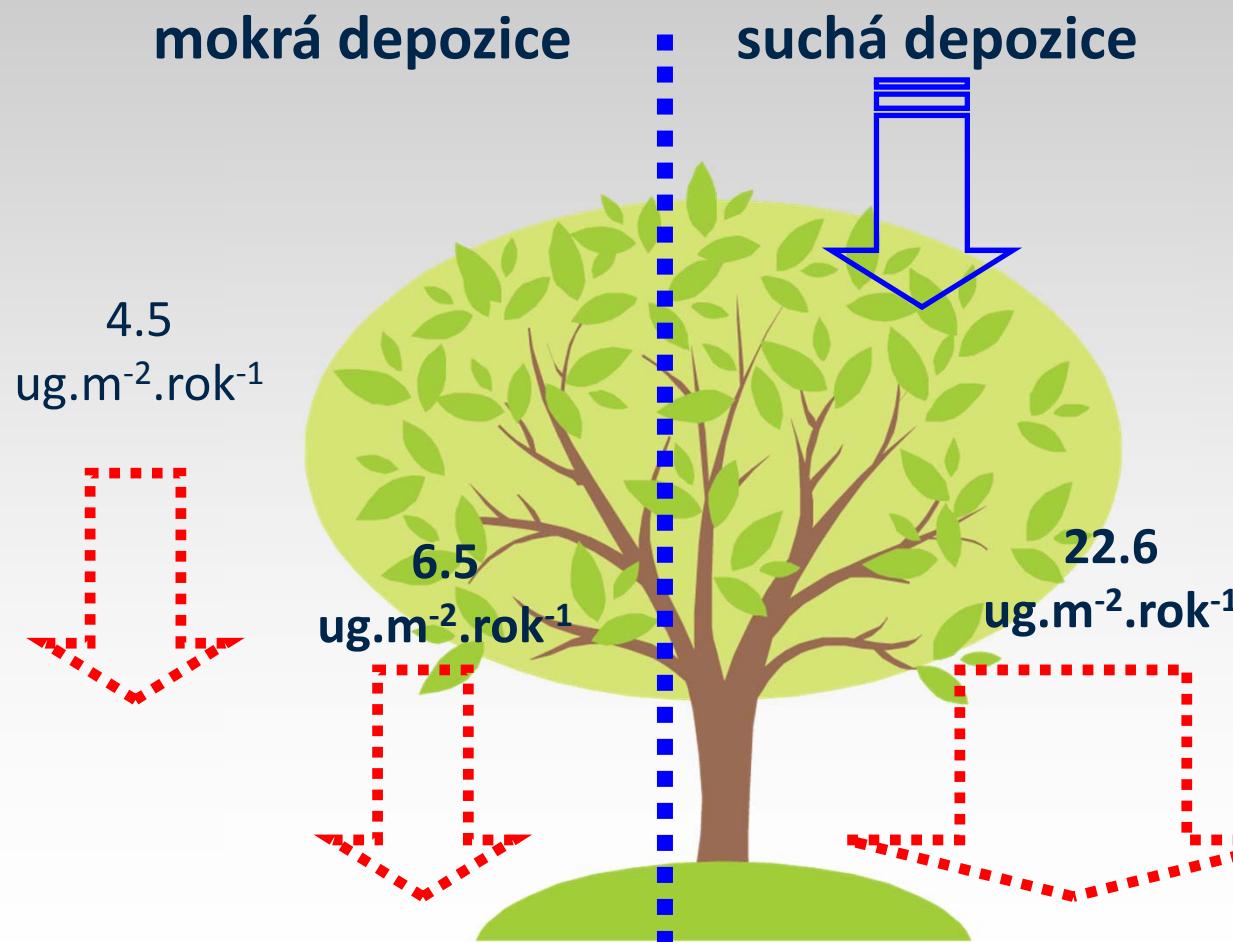


Rtuť v atmosféře, depozice



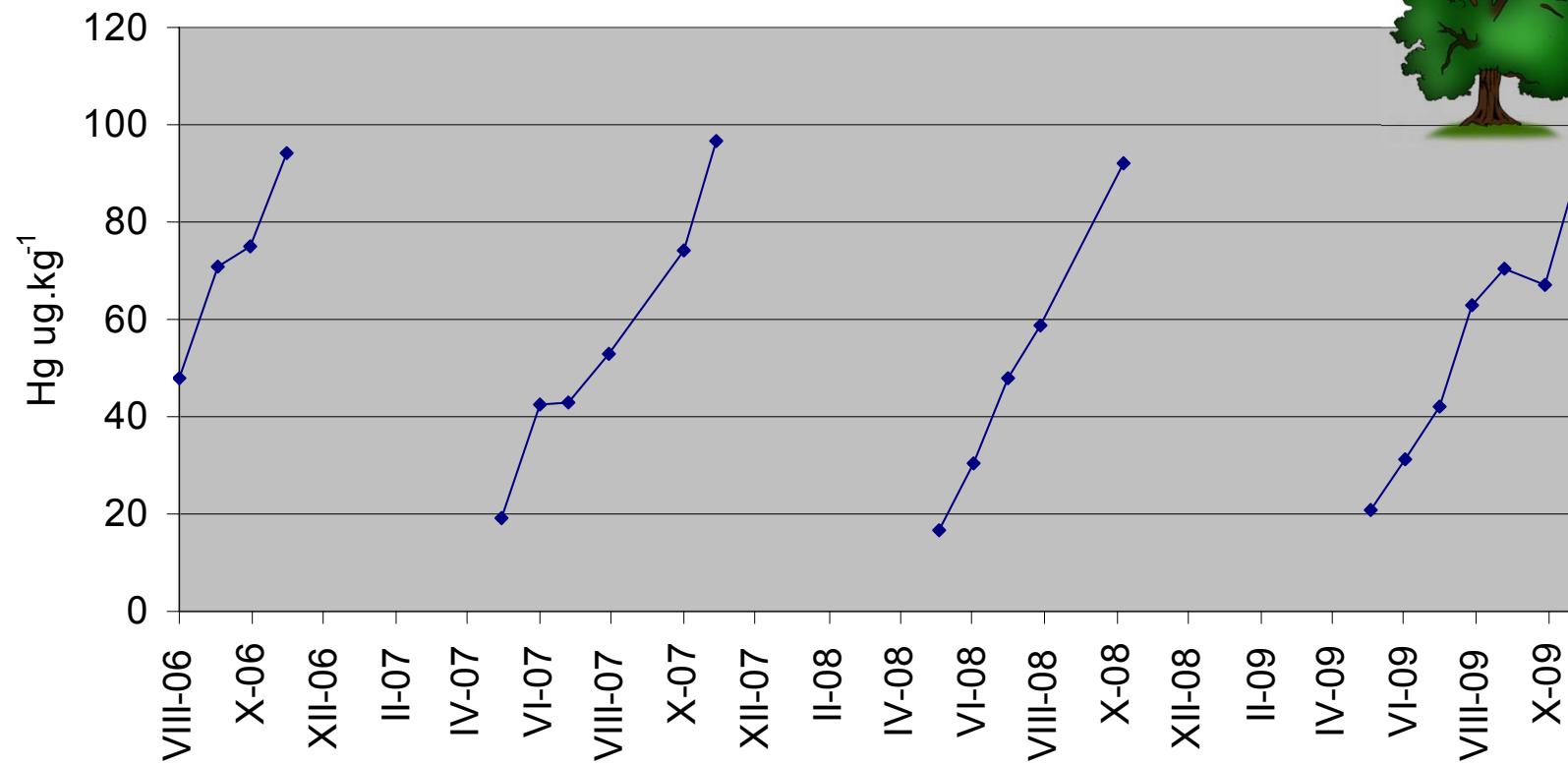
- elementární Hg(0) – málo rozpustná
- anorganická Hg(II) – rozpustná
- adsorbovaná Hg(p)
- 15 -20% emitované anorg. Hg je deponováno do 50km od zdroje
- element. Hg má mnohem delší dobu setrvání v atmosféře – proto ji můžeme najít např. i na Antarktidě apod.
- doba setrvání Hg(0) v atmosféře je 1-1,5 roku !
(98% emisí)

Depozice, vstup do ekosystémů



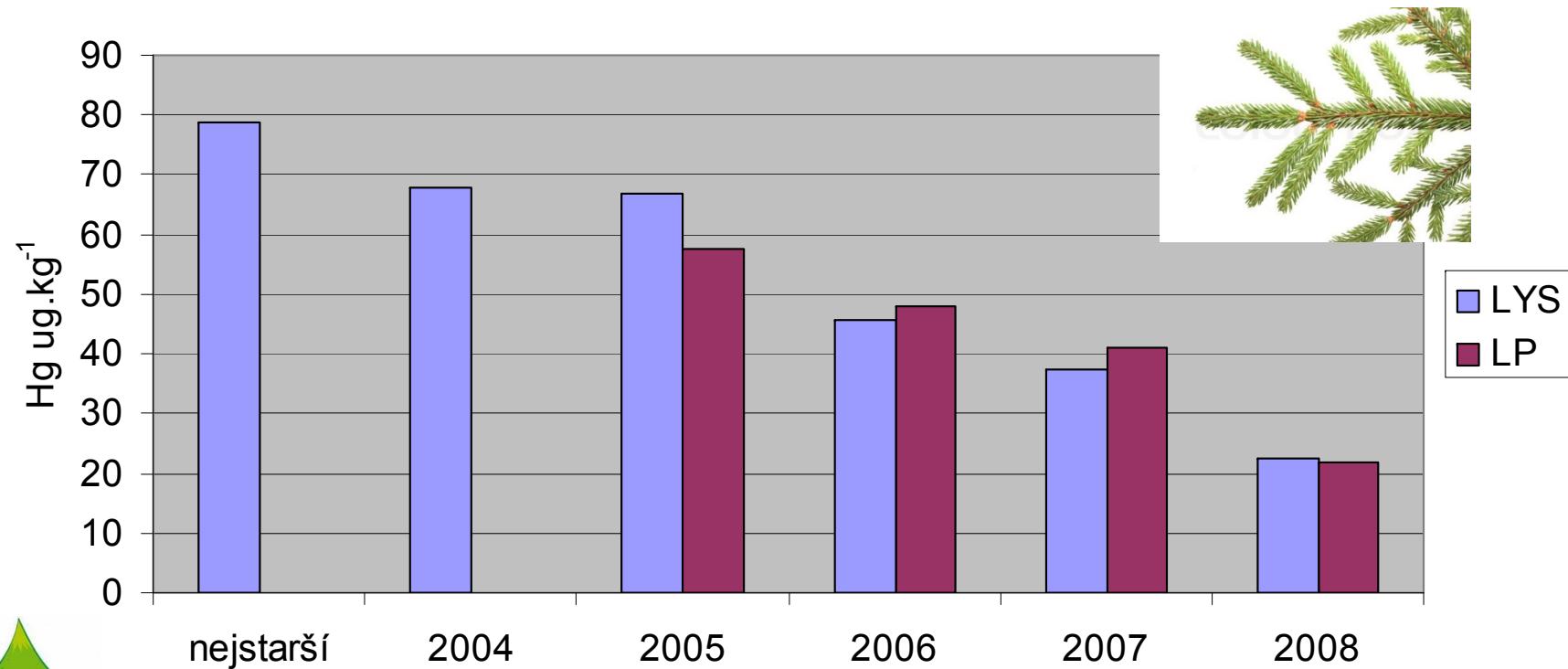
Hg v respiračních orgánech dřevin

Změny koncentrace Hg v bukovém listí - povodí LP



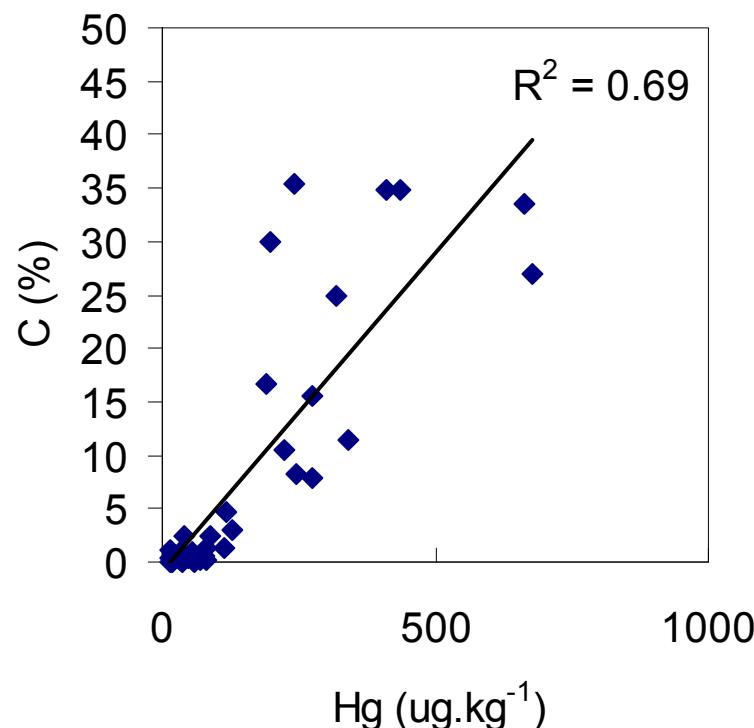
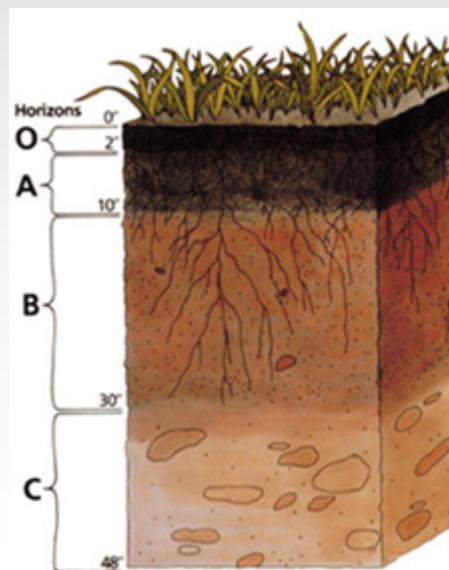
Hg v respiračních orgánech dřevin

Změny koncentrace Hg v jehlicích smrku - povodí LYS a LP

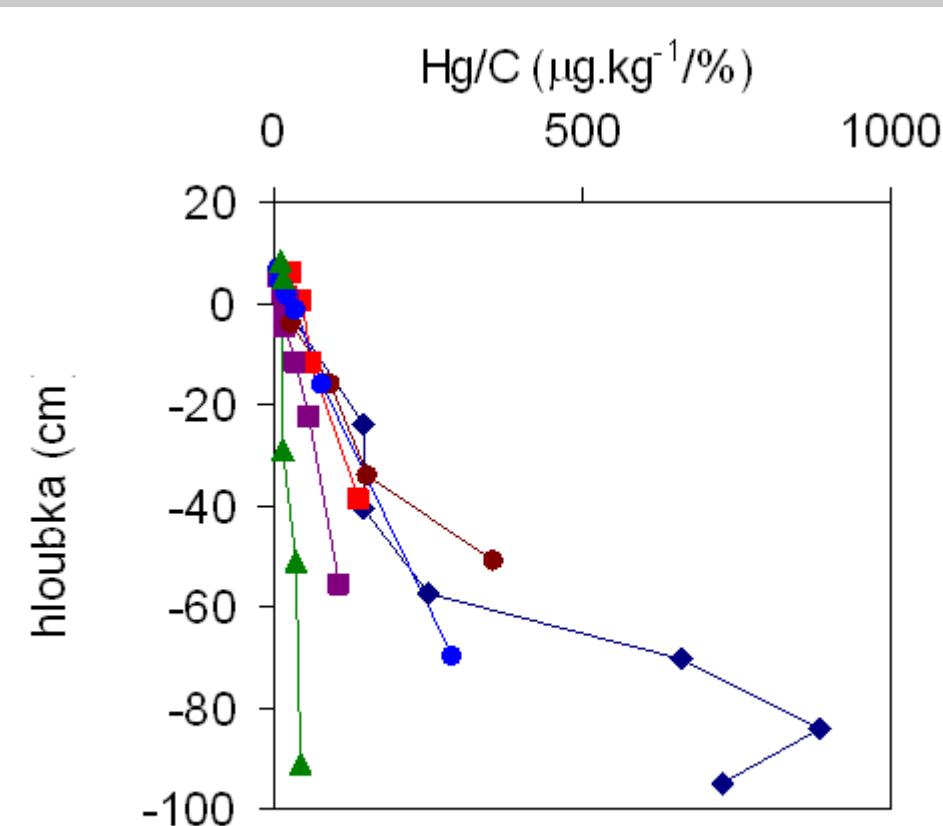


Rtut' v půdách

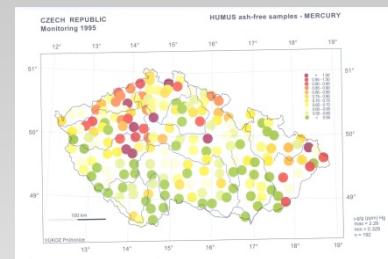
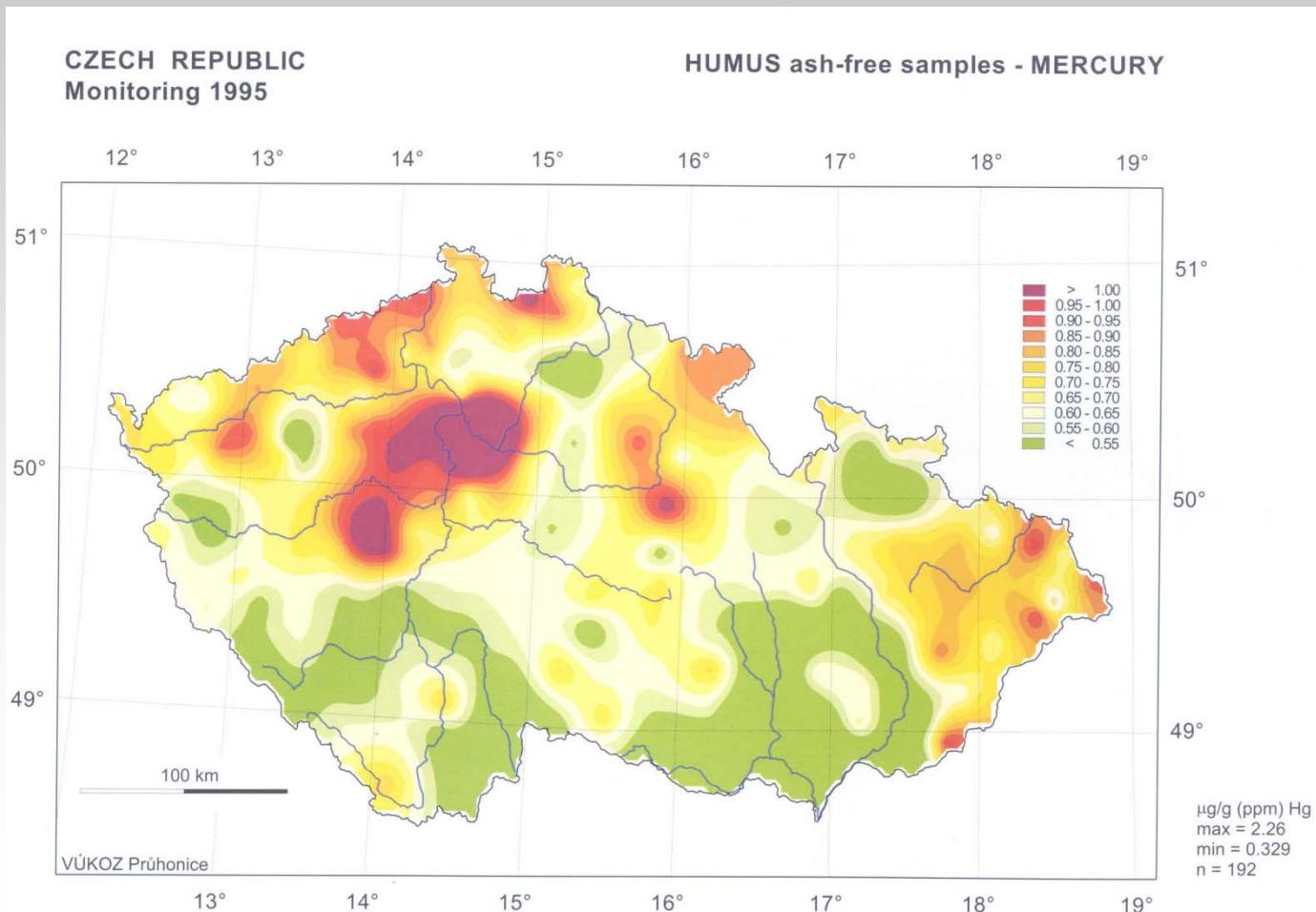
- distribuce Hg v půdách na neznečištěných lokalitách se řídí zejména distribucí organické hmoty (C%)



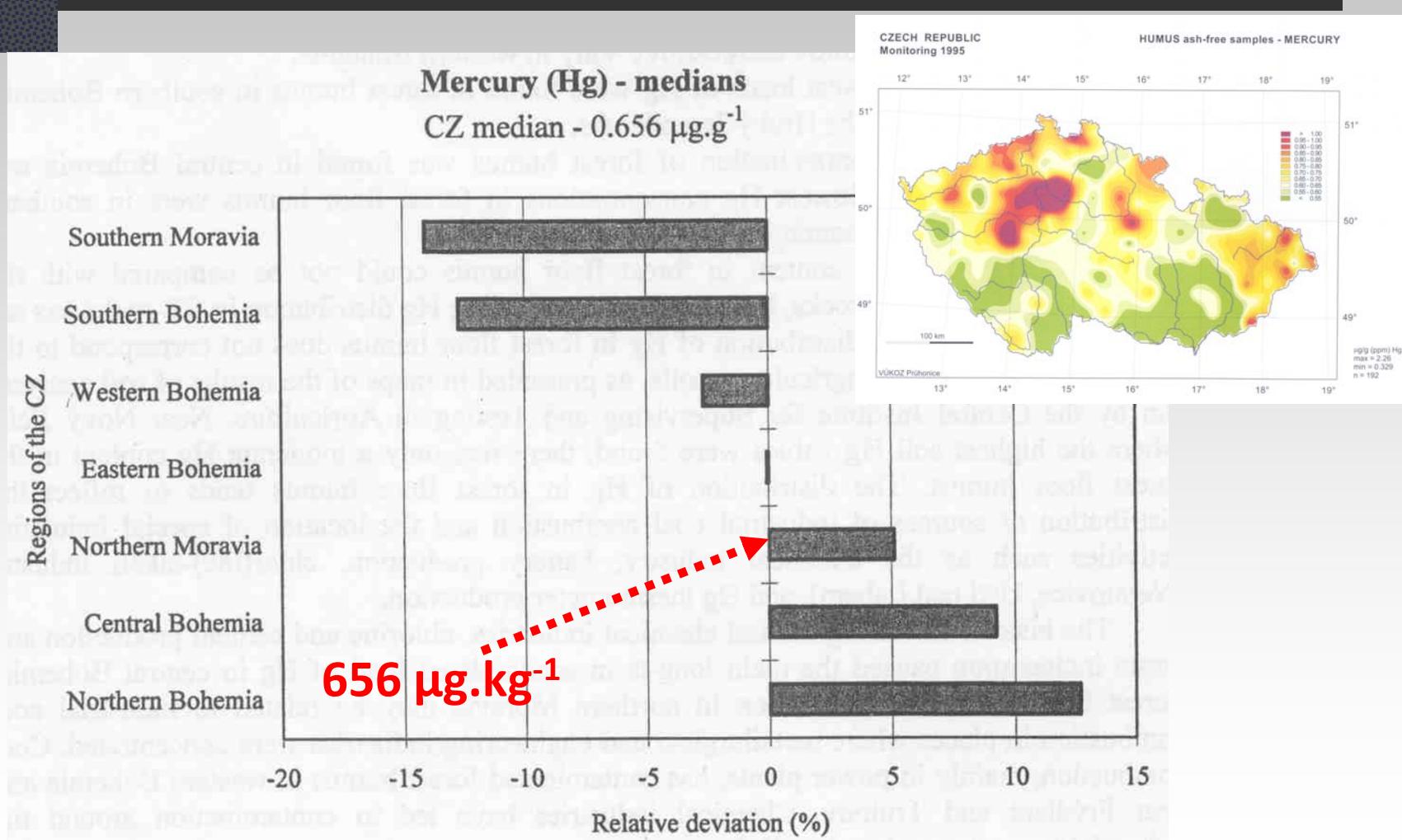
Koncentrace Hg v půdě



Hg v lesním humusu

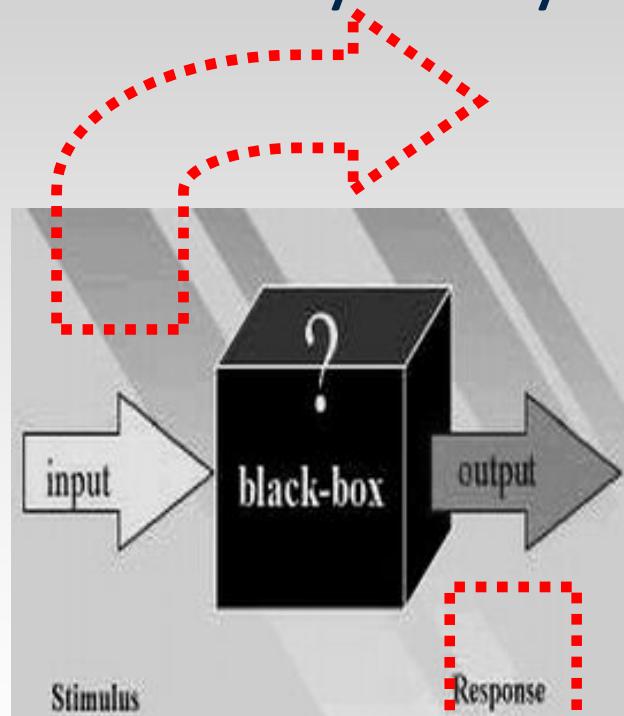


Hg v lesním humusu

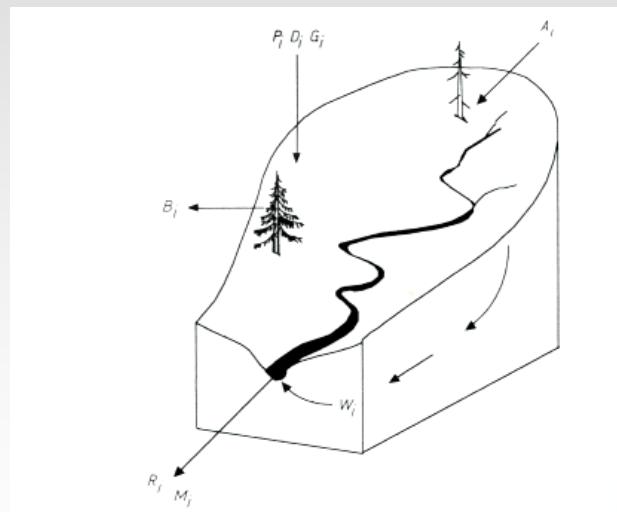


Sledování malých povodí

- lesní ekosystémy – látková bilance



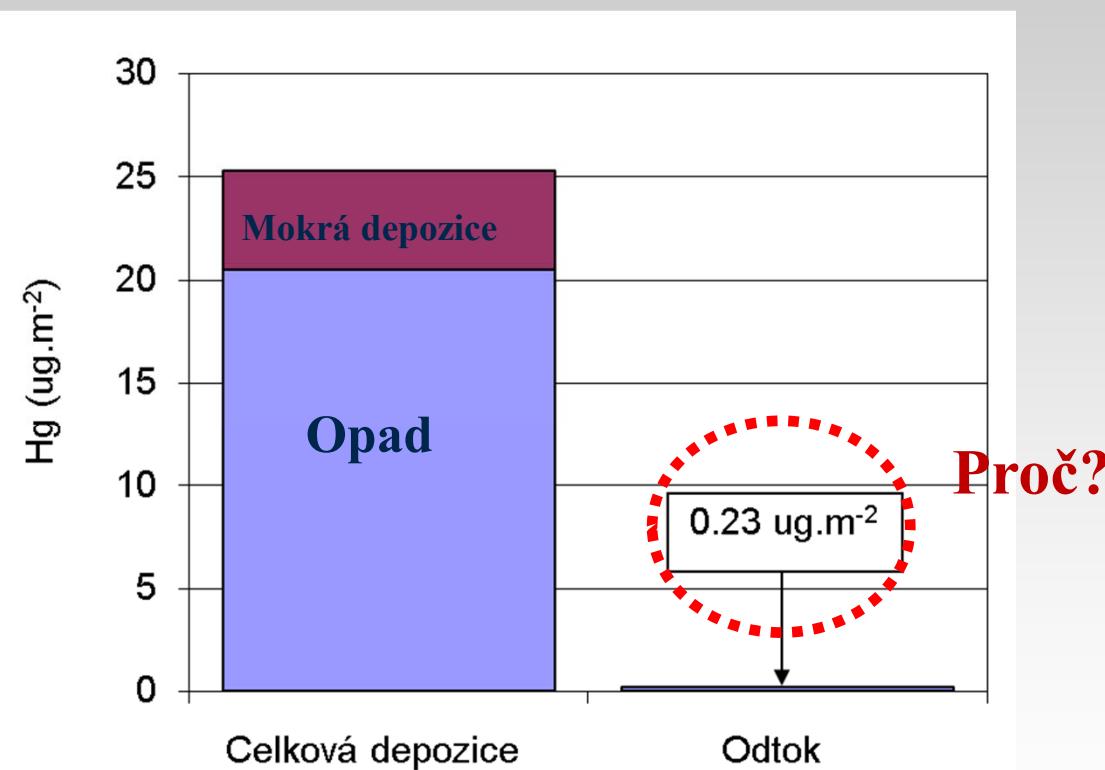
Vstupy



Výstupy

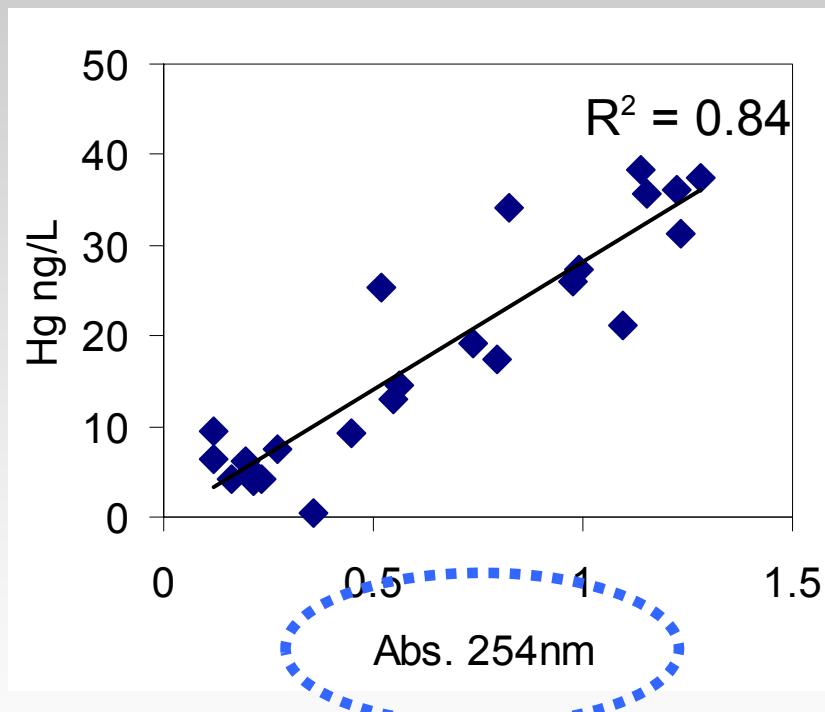
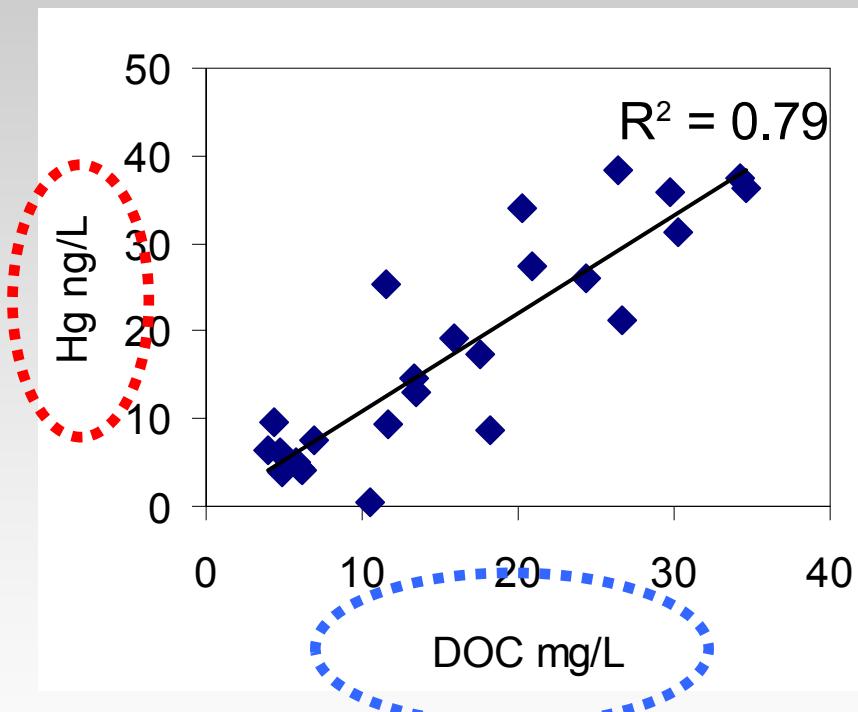
Hmotnostní bilance Hg v lesním ekosystému

- monitoring látkových toků Hg, monitoring malých povodí



- dominantní látkový vstup - opad „litterfall“

Vody – koncentrace Hg vs DOC



- DOC – dissolved organic carbon
- mobilita organických látok – determinuje mobilitu Hg

Závěr

- # emise Hg v Evropě významně poklesly od 80.tých let 20.století
- # značná množství Hg byla deponována v životním prostředí a mají potenciál figurovat v potravním řetězci
- # lesní ekosystémy (zejména půdy a jejich organické složky) zadržují Hg, která se z nich bude uvolňovat až stovky let