



Biogeochemie rtuti a její látkové toky v lesních ekosystémech ČR

Tomáš Navrátil

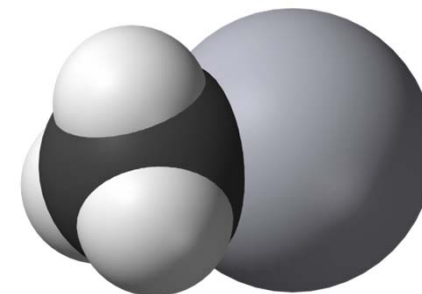
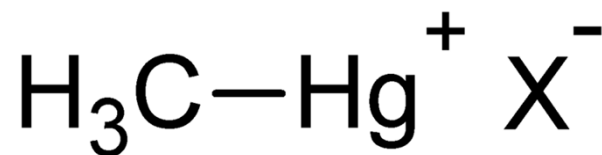




Rtuť - Hg...

- toxický prvek
- formy rtuti
 - elementární Hg (kovová) Hg⁰
 - anorganické sloučeniny Hg resp. Hg soli rtuťnaté (HgS, HgO, HgCl₂)
 - organické sloučeniny Hg (MeHg) ?

9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
III	VIII	I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	0
nekovy alkalické kovy alkalické zemní kovy vzácné plyny halogeny metalloidy přechodné kovy jiné kovy vzácné zemní prvky									Helium 2 He 4,002602(2)
Bor 5 B 10,811(7)	Uhlík 6 C 12,0107(8)	Dusík 7 N 14,0064(7)	Kyslík 8 O 15,9994(3)	Fluor 9 F 18,9984032(6)	Neon 10 Ne 20,1797(6)				
Hliník 13 Al 26,981538(2)	Křemík 14 Si 28,0855(3)	Fosfor 15 P 30,973761(2)	Síra 16 S 32,066(6)	Chlór 17 Cl 35,4527(9)	Argon 18 Ar 39,948(1)				
Železo 26 Fe 55,845(2)	Nikl 28 Ni 58,6934(2)	Měď 29 Cu 63,546(3)	Zinek 30 Zn 65,38(2)	Gallium 31 Ga 69,723(1)	Germanium 32 Ge 72,61(2)	Arsen 33 As 74,92160(2)	Selen 34 Se 78,96(3)	Brom 35 Br 79,904(1)	Krypton 36 Kr 83,80(1)
Stříbro 47 Ag 107,8682(2)	Palladium 46 Pd 106,42(1)	Sřbro 47 Ag 107,8682(2)	Kadmium 48 Cd 112,411(6)	Indium 49 In 114,818(3)	Cín 50 Sn 118,710(7)	Antimon 51 Sb 121,760(1)	Tellur 52 Te 127,60(3)	Jod 53 I 126,90447(3)	Xeón 54 Xe 131,29(2)
Platina 78 Pt 195,078(2)	Platina 78 Pt 195,078(2)	Zlato 79 Au 196,966569(2)	Rtuť 80 Hg 200,59(2)	Thalium 81 Tl 204,3833(2)	Olovo 82 Pb 207,2(1)	Bismut 83 Bi 208,98038(2)	Polonium 84 Po (208,9824)	Astát 85 At (208,9871)	Rádion 86 Rn (222,0176)
Ununilium 110 Uun (289)	Ununilium 110 Uun (289)	Ununilium 111 Uuu (272)	Ununilium 112 Uub (277)	Ununilium 112 Uub (277)					





Rtut' – její specifika

- kapalný prvek (RT)
- ušlechtilý prvek
- vysoká tense par



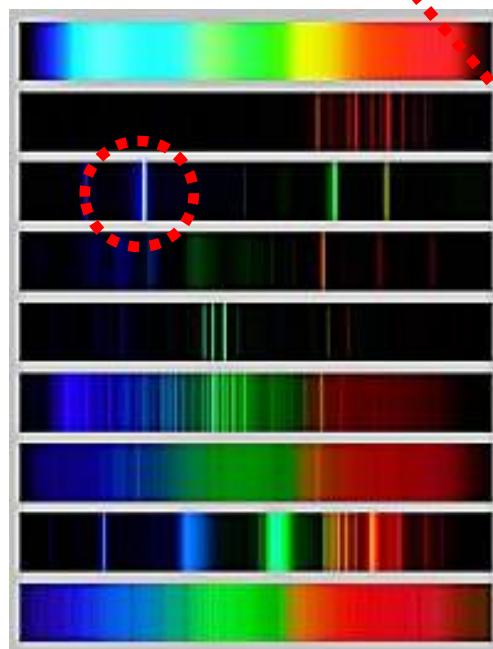
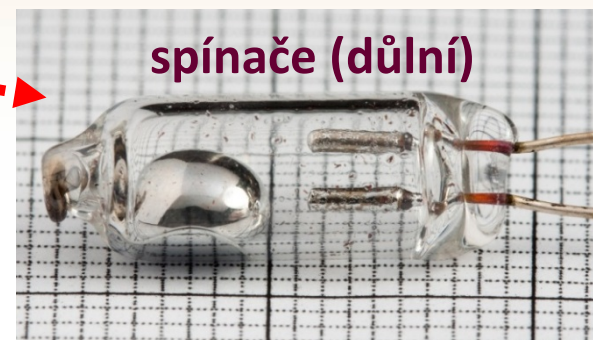
- Hg ve sloučeninách: oxidační číslo 2+
- tvorba kovalentních vazeb
- neochota k iontovým interakcím
- vazby výhradně jednoduché
- Hg-S
- nápadná ochota ke tvorbě Hg-C vazeb





Rtuť – její specifika

- vysoká hustota (13,534 kg/m³)
- povrchové napětí, **elektrická vodivost**
- **spektroskopické chování**



LED
NEON
Hg
Al
Cu
Fe
C
zářivka
slunce



Analytické stanovení Hg

- princip metod spektroskopie studených par („cold vapour“ – CV)

CV-AAS

Pevné i kapalné vzorky

DL ~ 0,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$

DL ~ 0,1 $\mu\text{g.kg}^{-1}$

Altec - AMA 254



CV-AFS

Kapalné vzorky

DL ~ 0,5 ng.L^{-1}



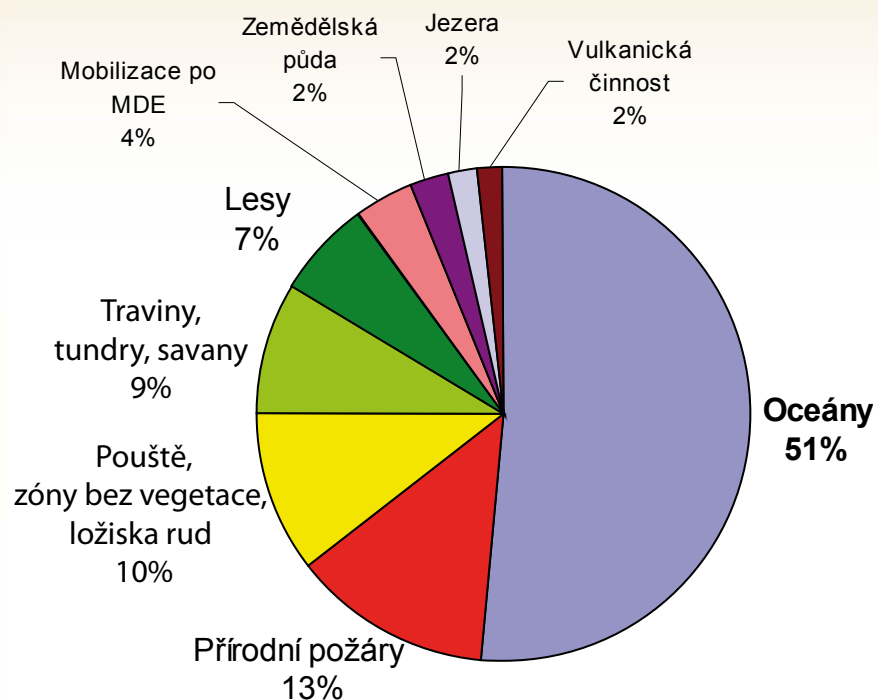
PS Analytical Merlin

MeHg⁺ - 0,2-5,0 % z THg (např. z 5 ng.L^{-1} tzn. 0,10 - 0,25 ng.L^{-1})



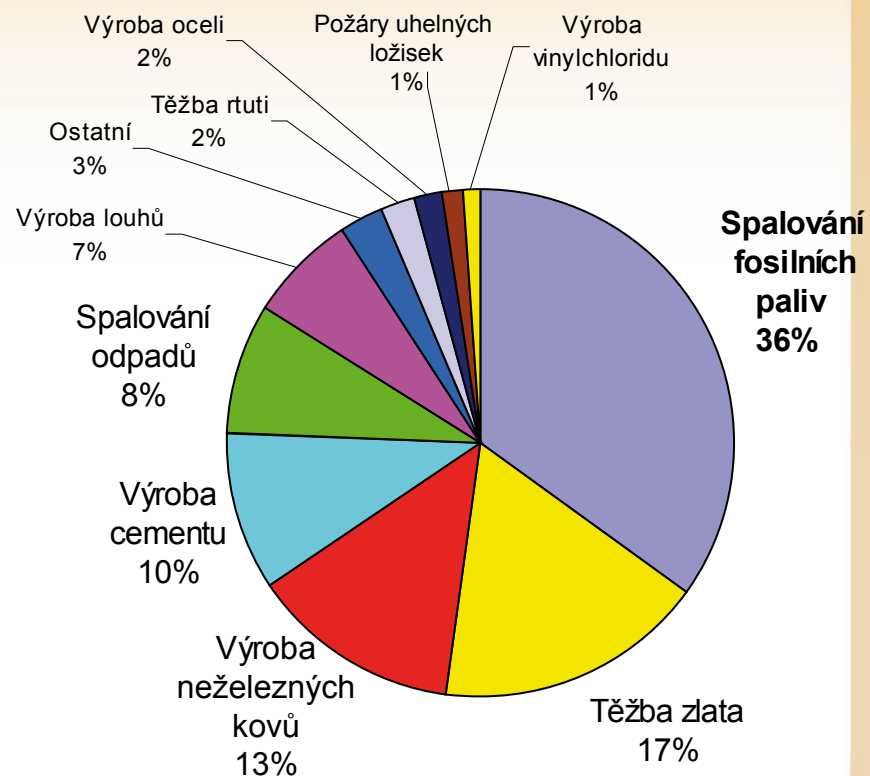
Zdroje atmosf. emisí Hg

Přirozené



Suma: 5 207 t.rok⁻¹

Antropogenní



Suma: 2 320 t.rok⁻¹



Antropogenní emise Hg - Evropa

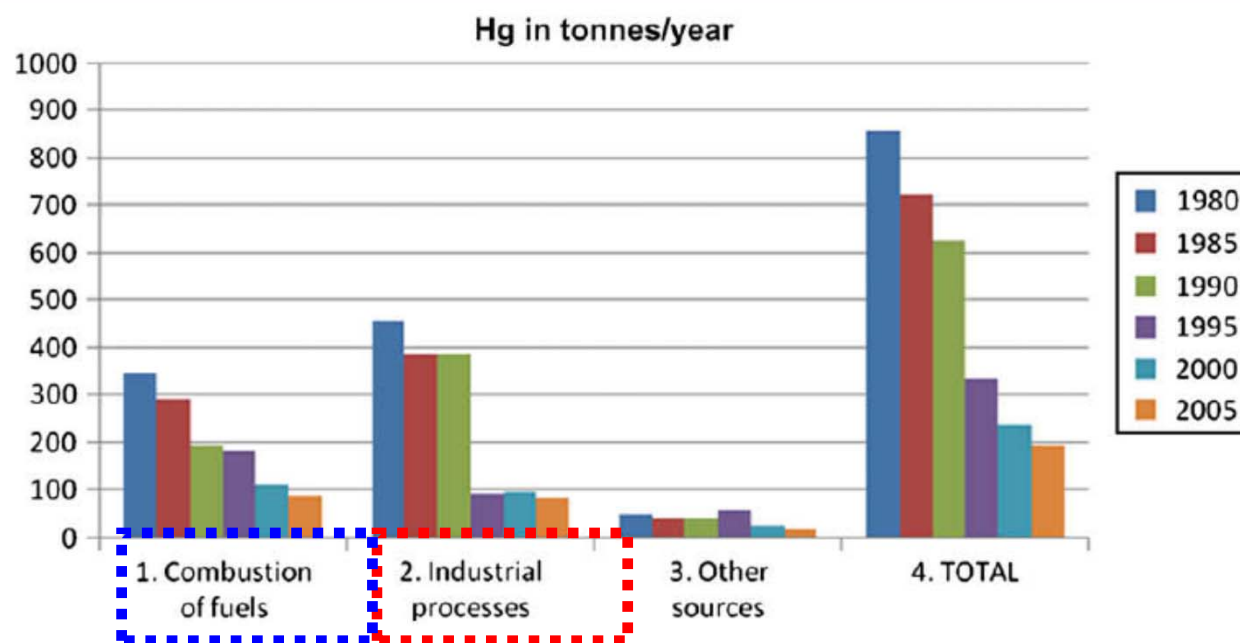
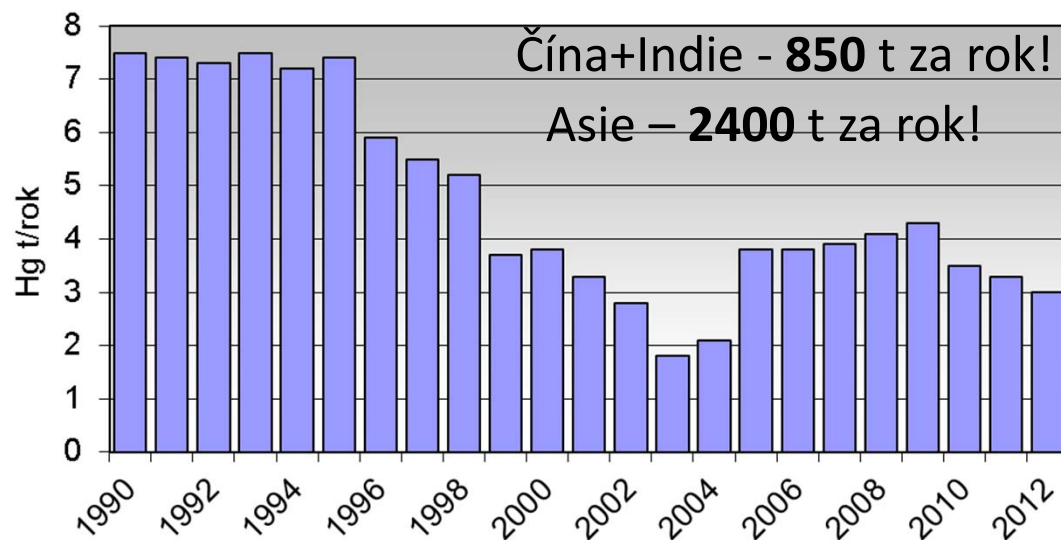


Fig. 1. Change of atmospheric emissions of Cd, Pb and Hg in Europe in the period from 1980 through 2005 (in $t\ year^{-1}$).



Antropogenní emise ČR



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

- emise Hg za rok 2010

Elektrárna Ledvice	70 kg
Elektrárna Počerady	234 kg
Elektrárna Pruněřov I	44 kg
Elektrárna Pruněřov 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. Vyplyvá to ze studie Výzkumného ústavu hnědého uhlí (VÚHU) zveřejněné ve čtvrtek.

Zdroj: WWW.MEDIAFAX.CZ



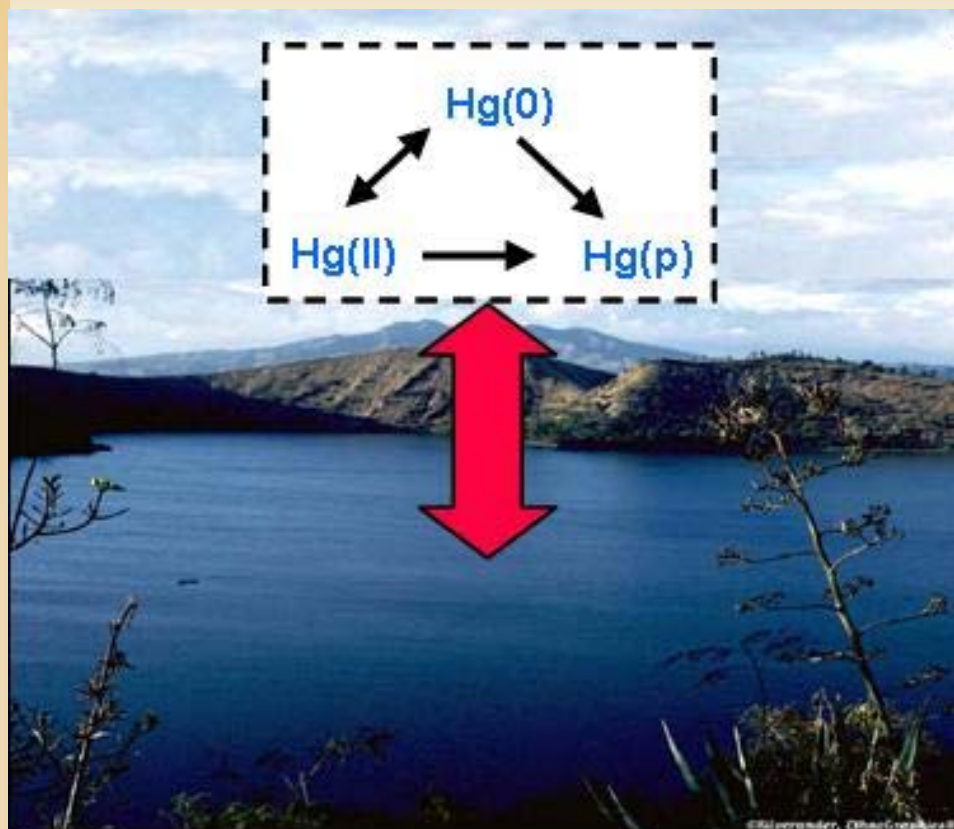
obsah Hg v uhlí SHP

- dle Doly Bílina a.s. 0,17-0,25 mg.kg⁻¹
- dle měření GLÚ 0,17-0,19 mg.kg⁻¹
- světový průměr (Bouška et al.) 0,13 mg.kg⁻¹

- 1 kg obsahuje 0,20 mg Hg
- 1 tuna 200 mg Hg tj. 0,2 g Hg
- 5 miliard tun $5 \times 10^9 \times 0,2 \text{ g}$ tj. 1 000 000 000 g Hg
tj. 1 000 t Hg
- emisní faktor pro Hg je 65-75%
- tzn. při emisním faktoru 70% a předpokladu, že všechno vytěžené uhlí bylo použito v tepelných elektrárnách – by emise Hg do atmosféry dosáhly **700 t Hg** za období od počátku těžby v SHP cca rok 1870 (počátek industrializace) do 2010



Rtut' v atmosféře, depozice



- elementární $\text{Hg}(0)$ – málo rozpustná
- anorganická $\text{Hg}(\text{II})$ – rozpustná
- adsorbovaná $\text{Hg}(\text{p})$

- 15 -20% emitované anorg. Hg je deponováno do 50km od zdroje

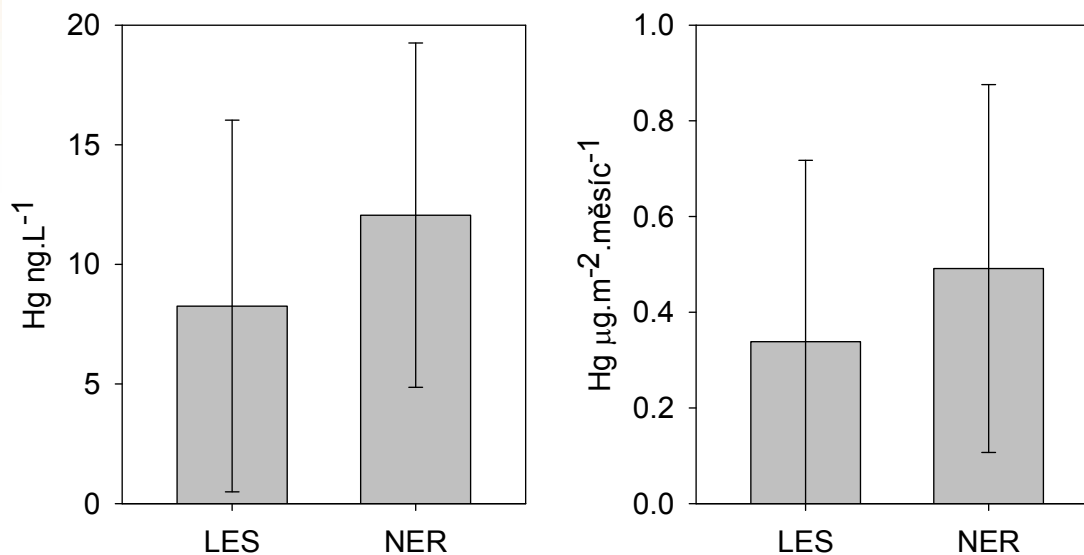
- element. Hg má mnohem delší dobu setrvání v atmosféře – proto ji můžeme najít např. i na Antarktidě apod.
- doba setrvání $\text{Hg}(0)$ v atmosféře je 1-1,5 roku !
(98% emisí)



Depozice, vstup do ekosystémů



Volná plocha (2015-2016)

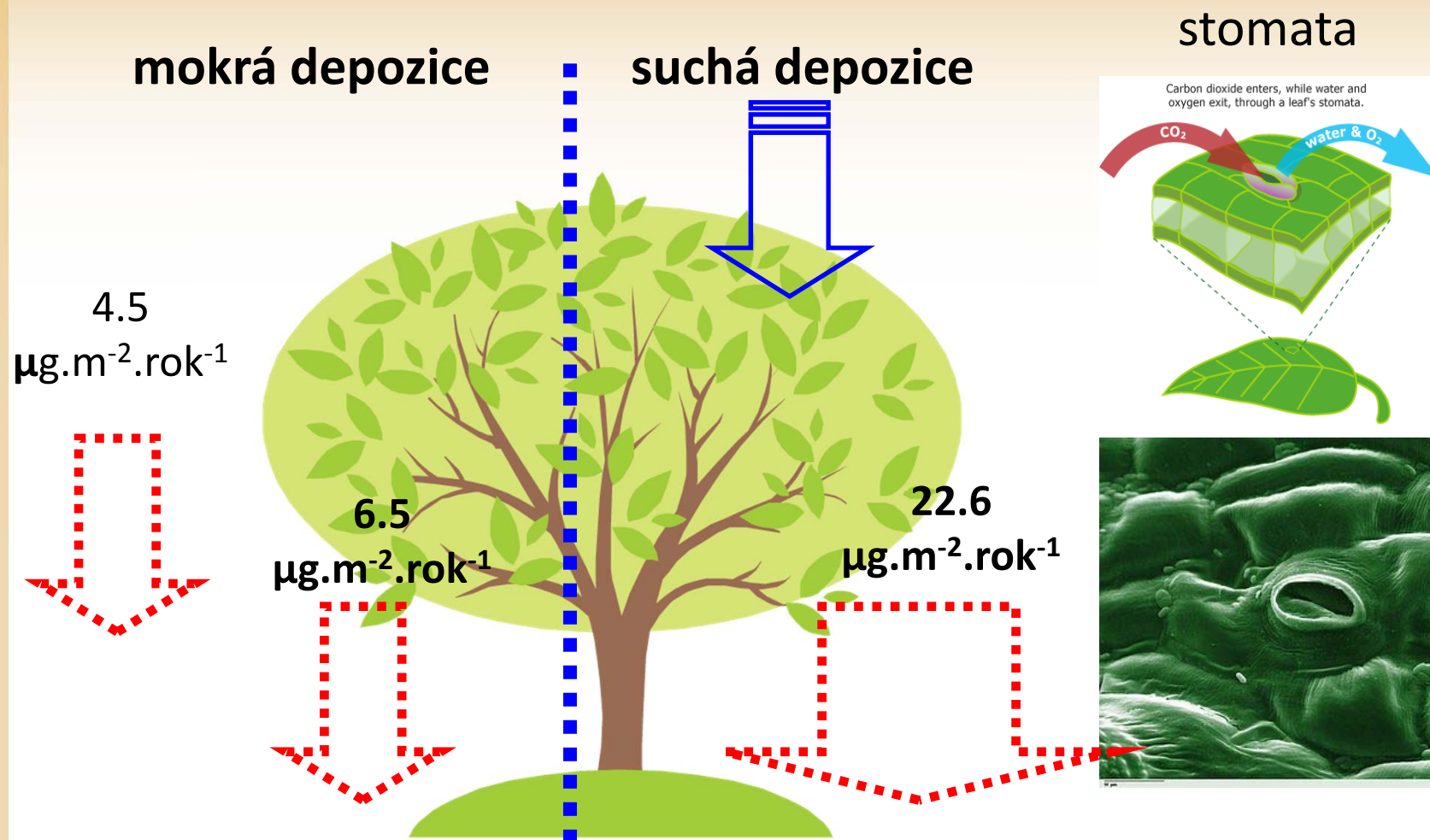


- LES 554 mm.rok^{-1}
- NER 614 mm.rok^{-1}

- LES 4.5 $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$
- NER 8.4 $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$



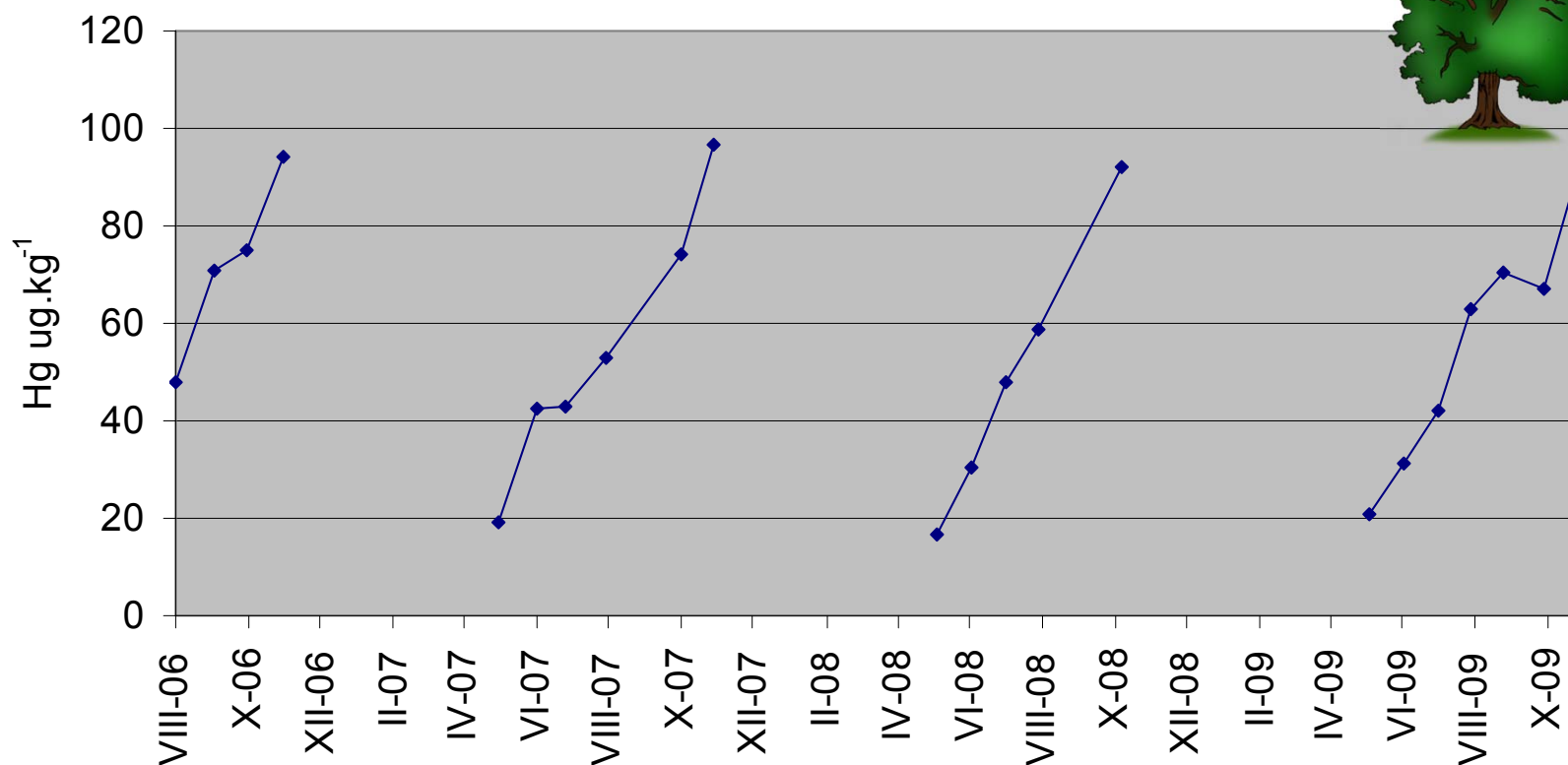
Depozice, vstup do ekosystémů





Respirační orgány dřevin

Změny koncentrace Hg v bukovém listí - povodí LP

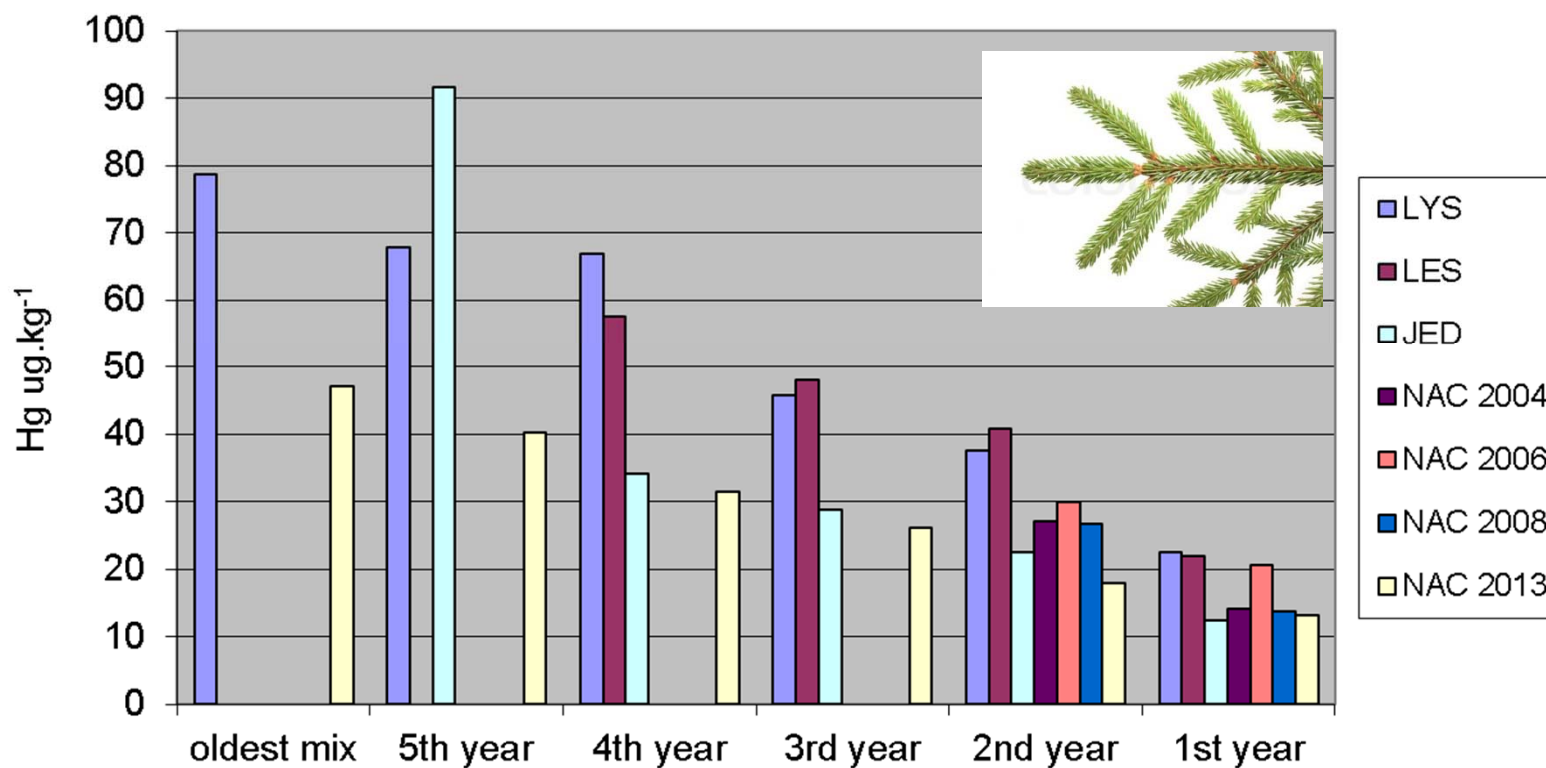




Respirační orgány dřevin



Změny koncentrace Hg ve věkových skupinách jehlic smrku



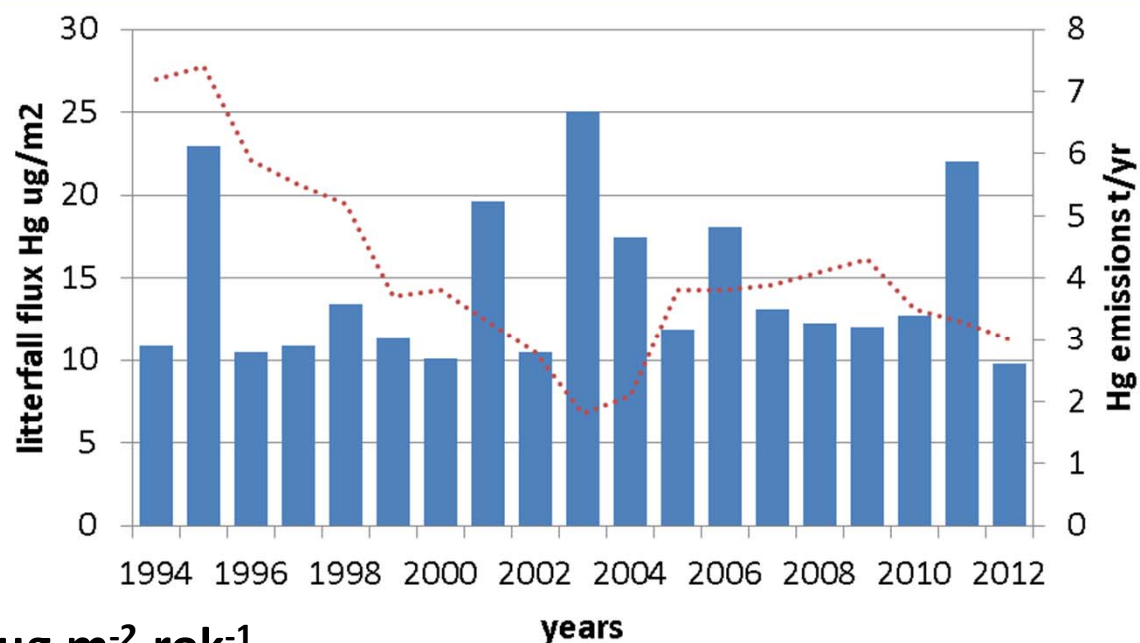


Depozice, vstup do ekosystémů

Suchá depozice - opad



Načetín - Krušné hory, smrkové jehlice



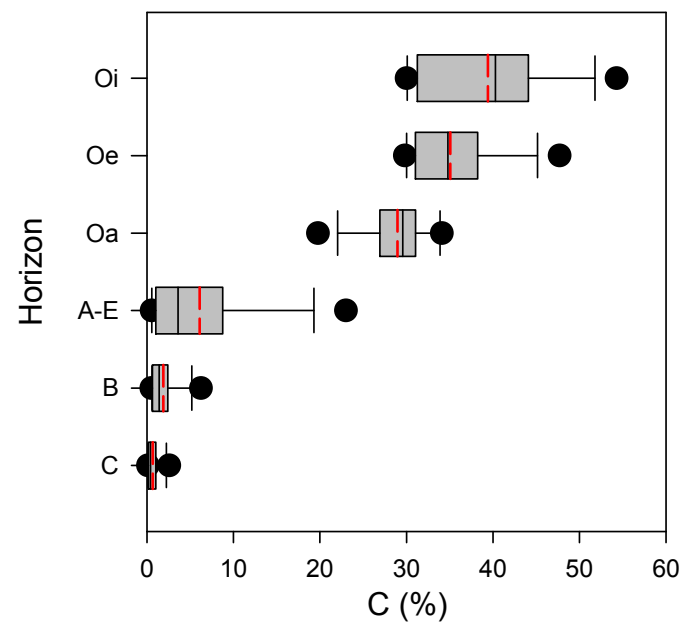
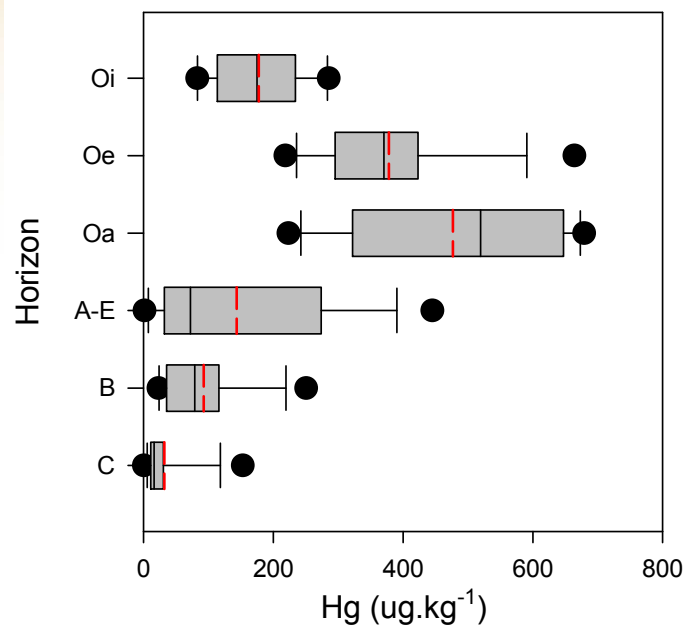
- NAC-buk 22.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$
- NAC-smrk 14.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$

- LES-buk 22.6 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$
- LES-smrk 17.8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$

- **NER** $\sim 60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$



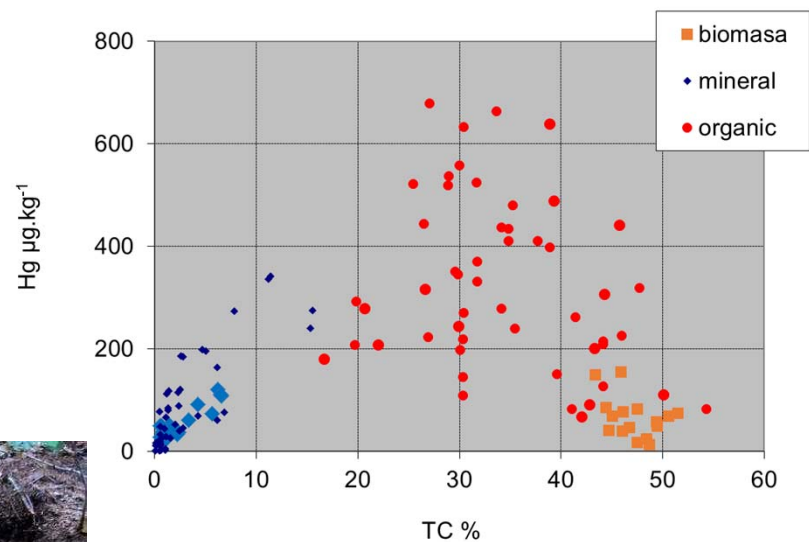
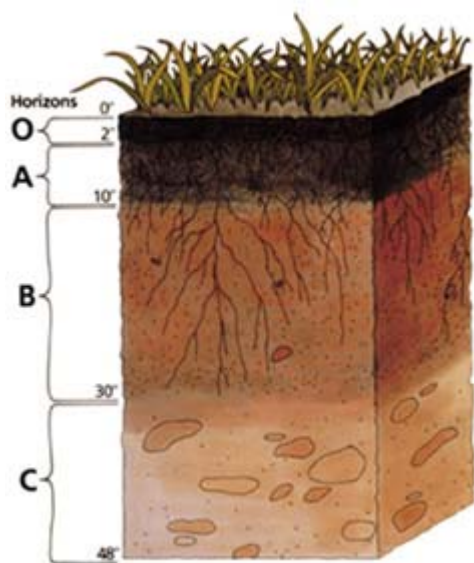
Lesní půda





Lesní půda – vztah s C-org

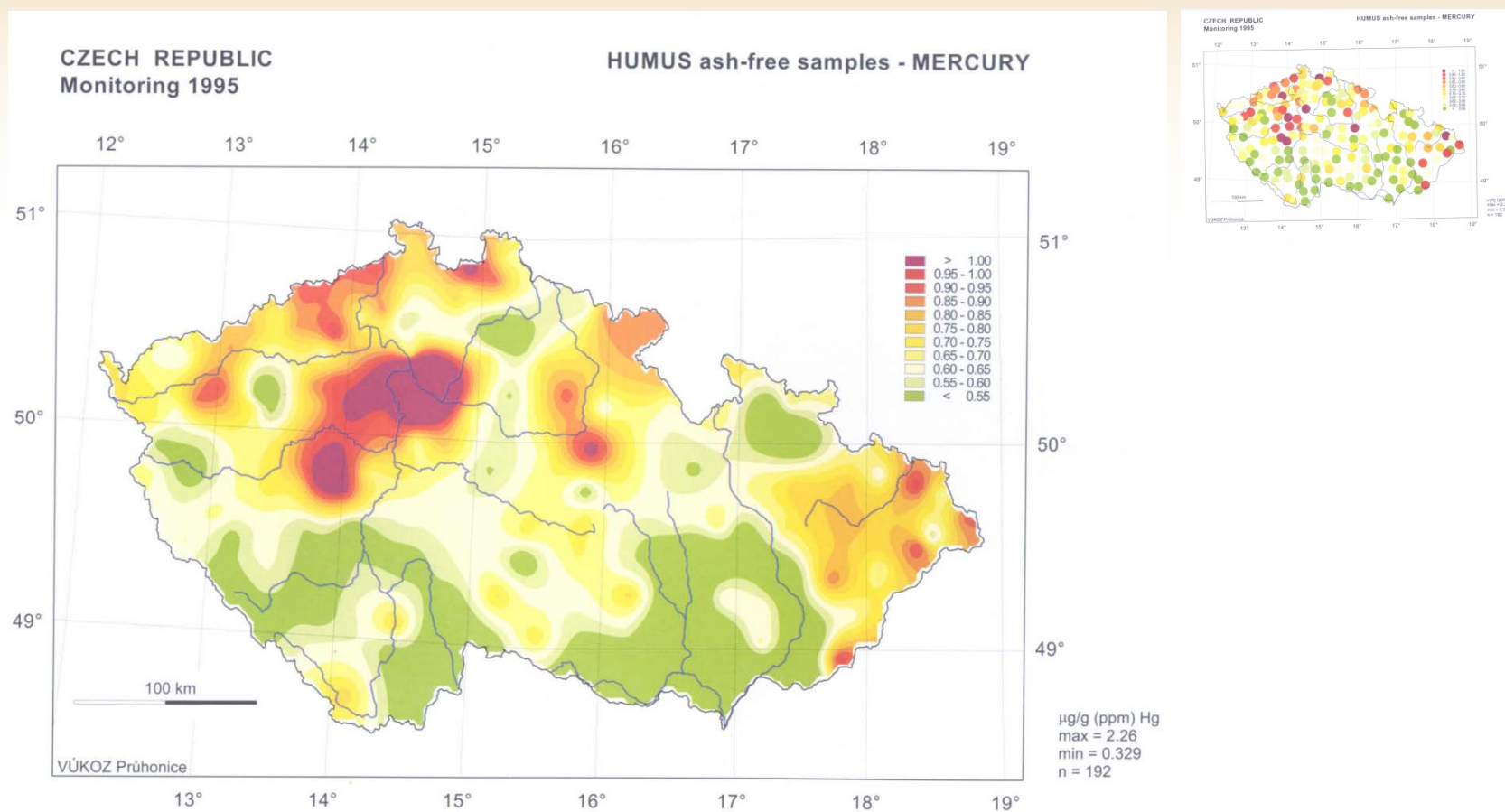
- distribuce Hg v půdách na neznečištěných lokalitách se řídí zejména distribucí organické hmoty (C%)





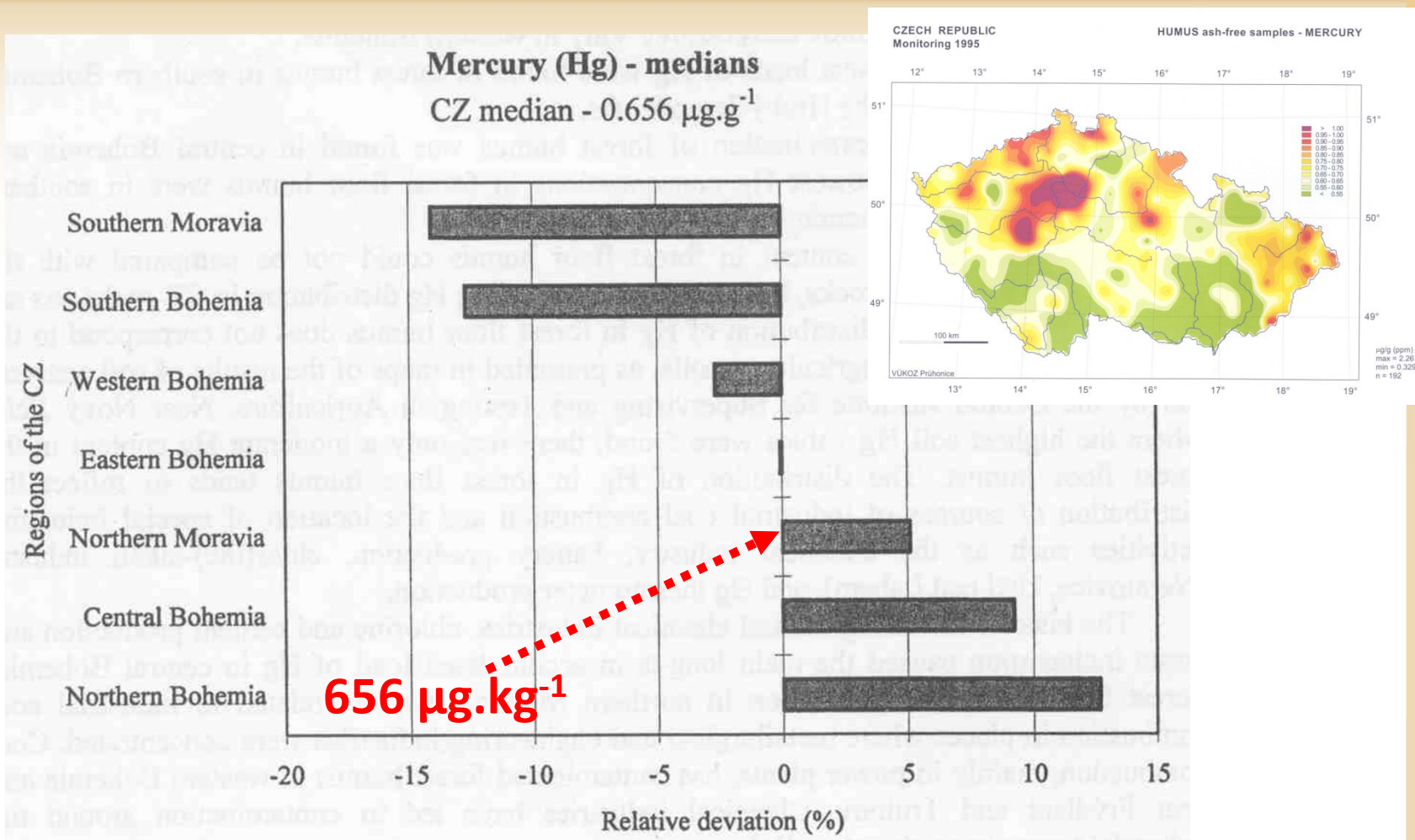
Lesní humus - území ČR

- Hg v lesním humusu





Lesní humus - území ČR

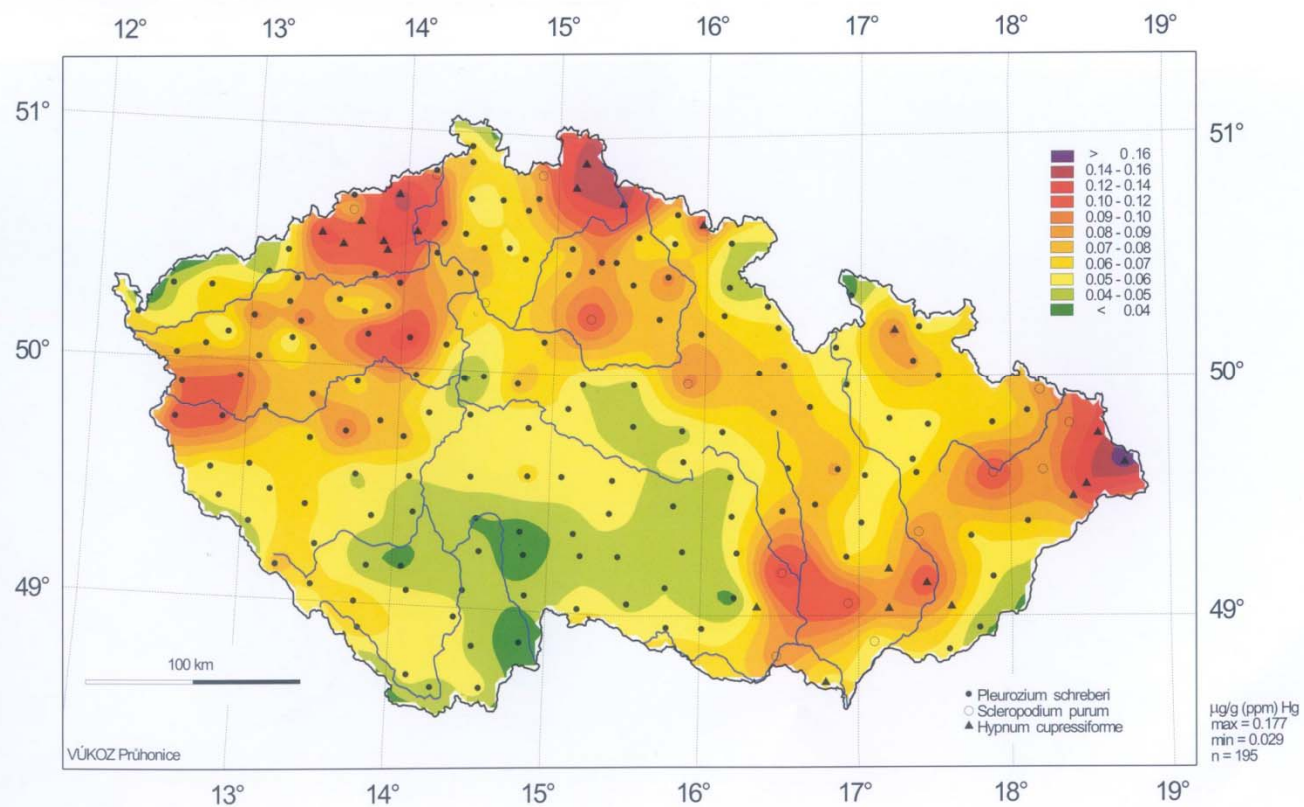




Mech – území ČR

CZECH REPUBLIC - atmospheric deposition
Biomonitoring 1995

MOSS - MERCURY



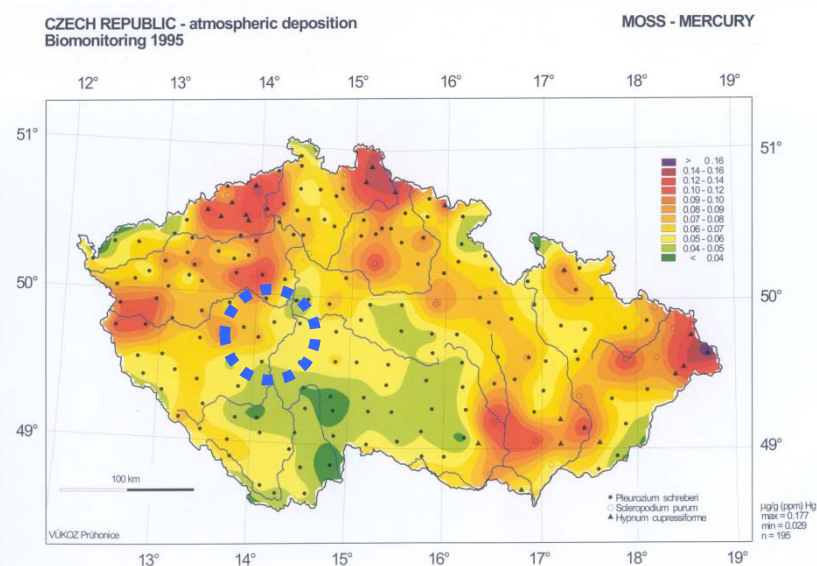
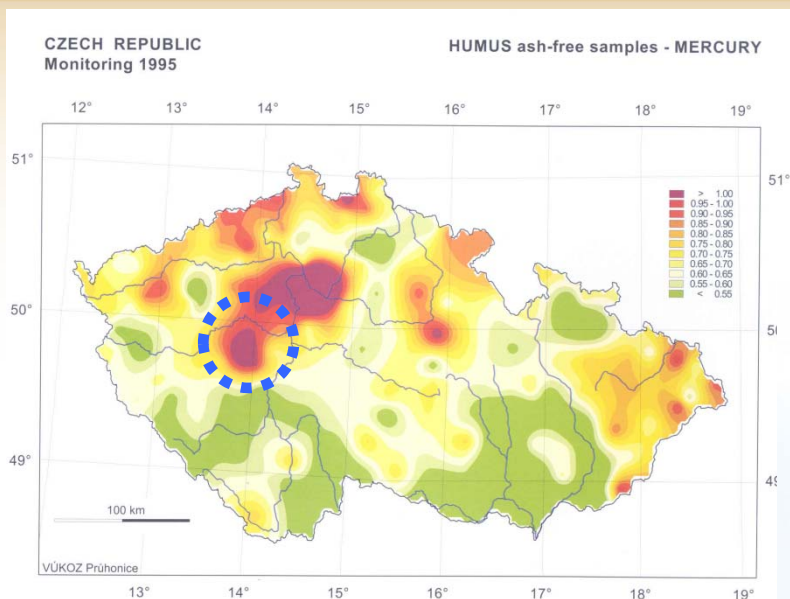
SUCHAROVA J, SUCHARA I

BIO-MONITORING THE ATMOSPHERIC DEPOSITION OF ELEMENTS AND THEIR COMPOUNDS USING MOSS ANALYSIS IN THE CZECH REPUBLIC – PART I...

Acta Průhoniceana 77, 2004



Lesní humus vs mech - území ČR



SUCHAROVA J, SUCHARA I

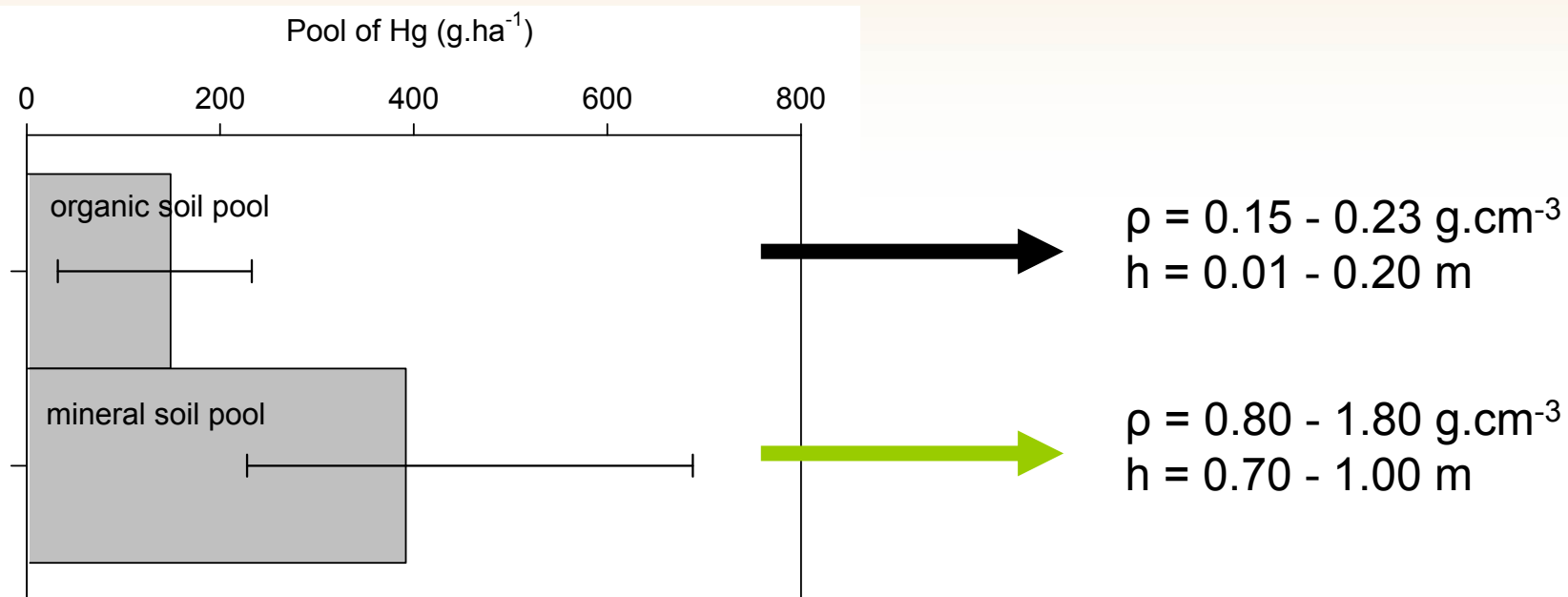
BIO-MONITORING THE ATMOSPHERIC DEPOSITION OF ELEMENTS AND THEIR COMPOUNDS USING MOSS ANALYSIS IN THE CZECH REPUBLIC – PART I...

Acta Průhoniana 77, 2004



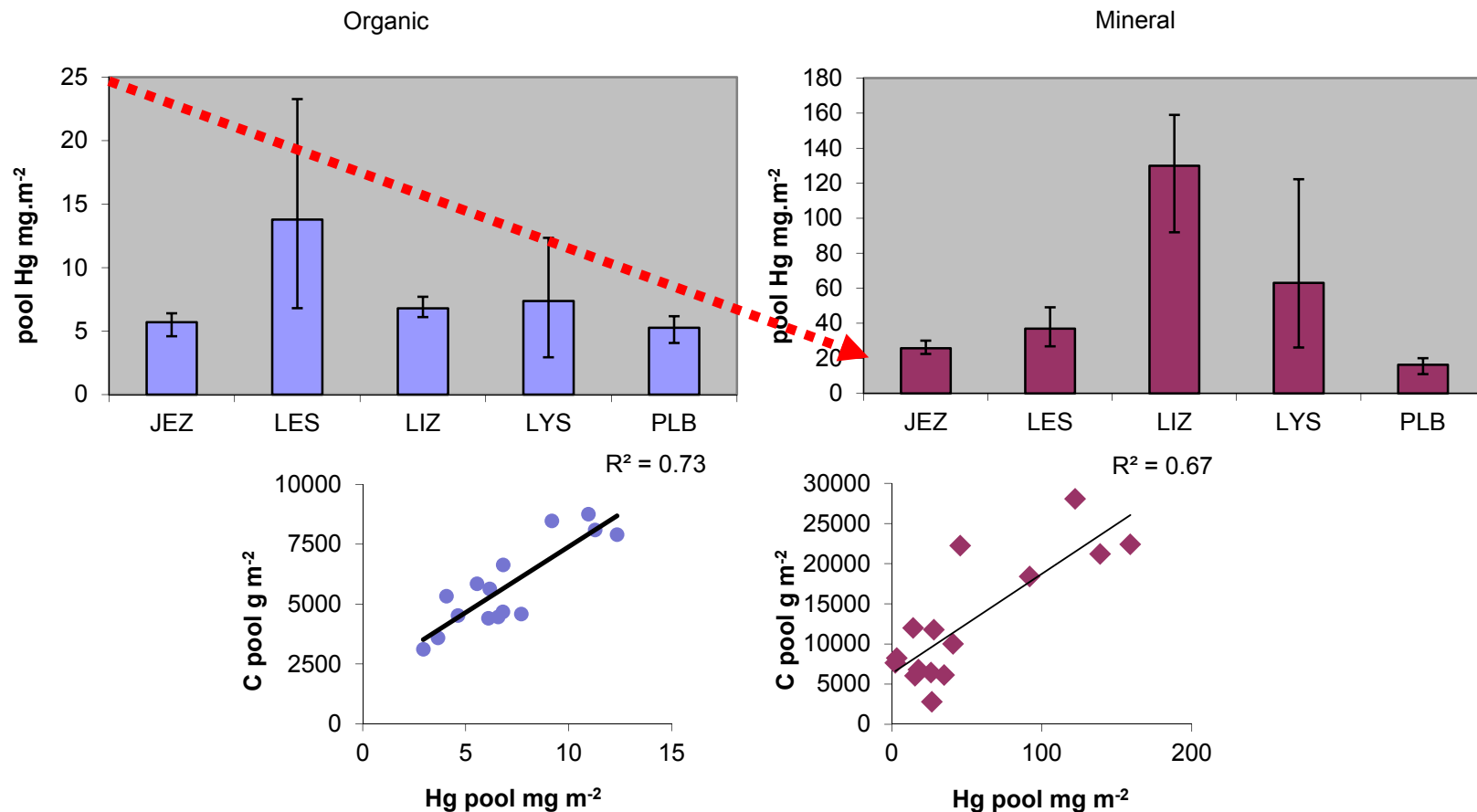
Zásoba Hg v lesní půdě

- povodí Lesní potok





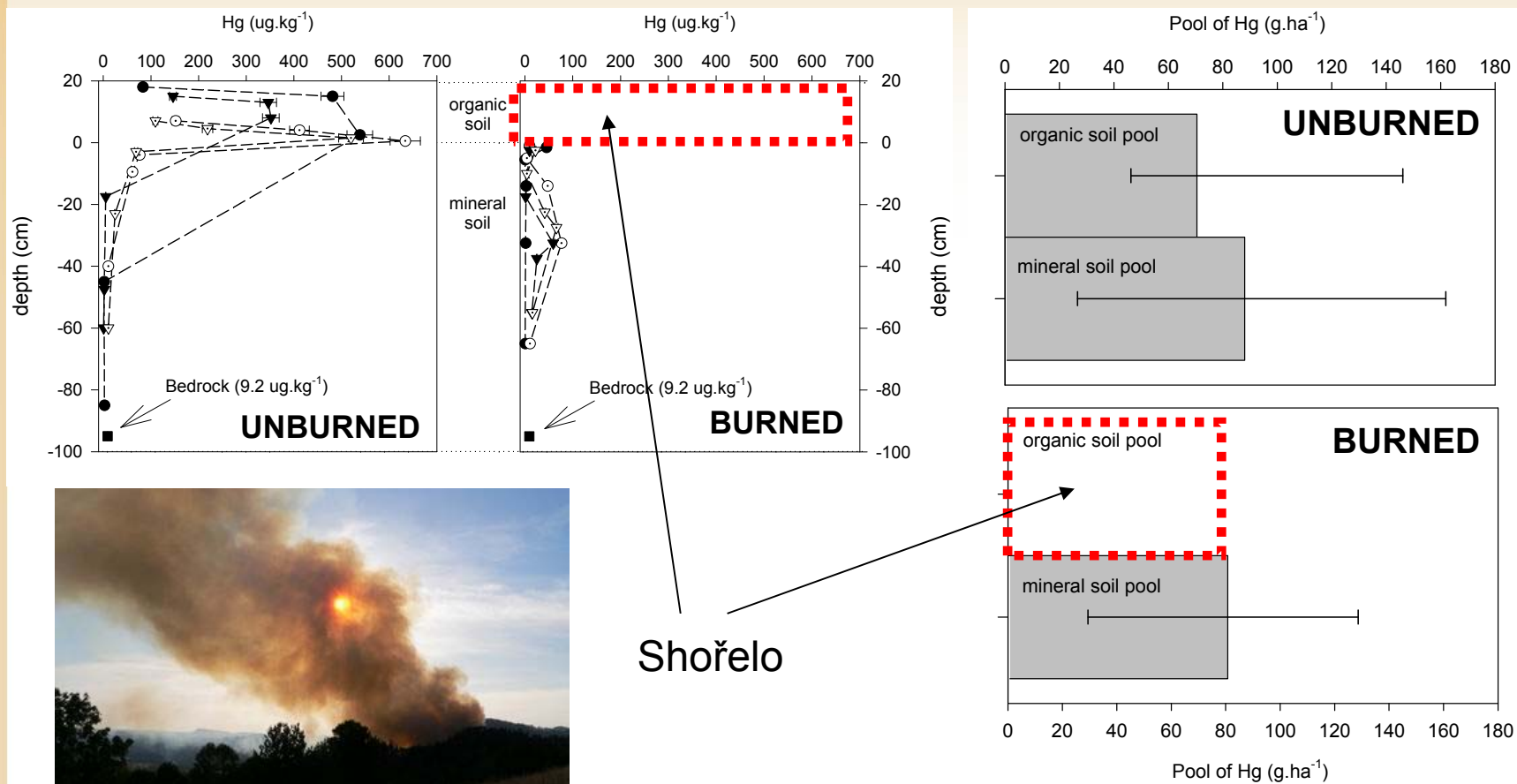
Zásoba Hg v lesní půdě



- velikost zásob Hg v půdních rezervoárech závisí na velikosti zásob C-org...



Dynamika



- volatilizace Hg z lesních půd již mezi 100-300°C



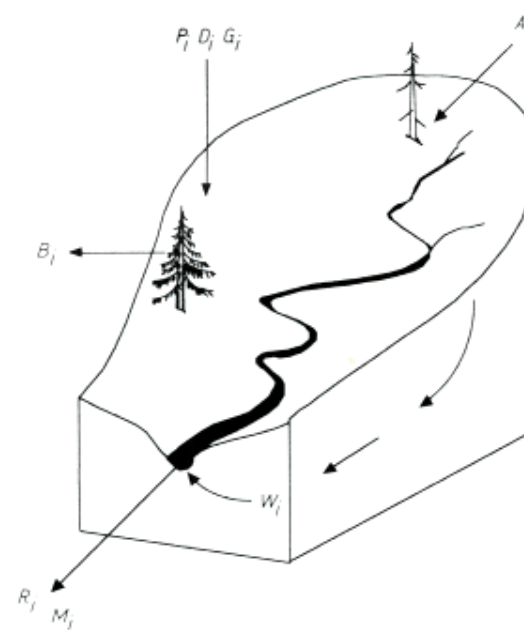
Výsledky ve vztahu na území ČR

- emise z plochy dosáhly $7,5 \text{ ug.m}^{-2}$ nebo 75 g.ha^{-1}
- shořelo 4,039 t organické půdy = celkové emise Hg $1.34 \pm 0.07 \text{ kg}$
- NPČŠ je průměrná lokalita s ohledem na konc. Hg v organických horizontech
- lesní požáry na území ČR mezi 53 až 2043 ha (Ročenka MVČR - 2007), průměrná plocha lesa zasažená požárem za posledních 10let = **356 ha**
- odhad ročních emisí Hg z lesních požárů v ČR = **3,14 kg**
- tj. 0,003 t = **0,1%** antropogenních emisí Hg, které činí 3,1 t za rok

NAVRATIL T, HOJDOVA M, ROHOVEC J, PENIZEK V, VARILOVA Z
Effect of Fire on Pools of Mercury in Forest Soil, Central Europe
Bulletin of Environmental Pollution and Toxicology
2009



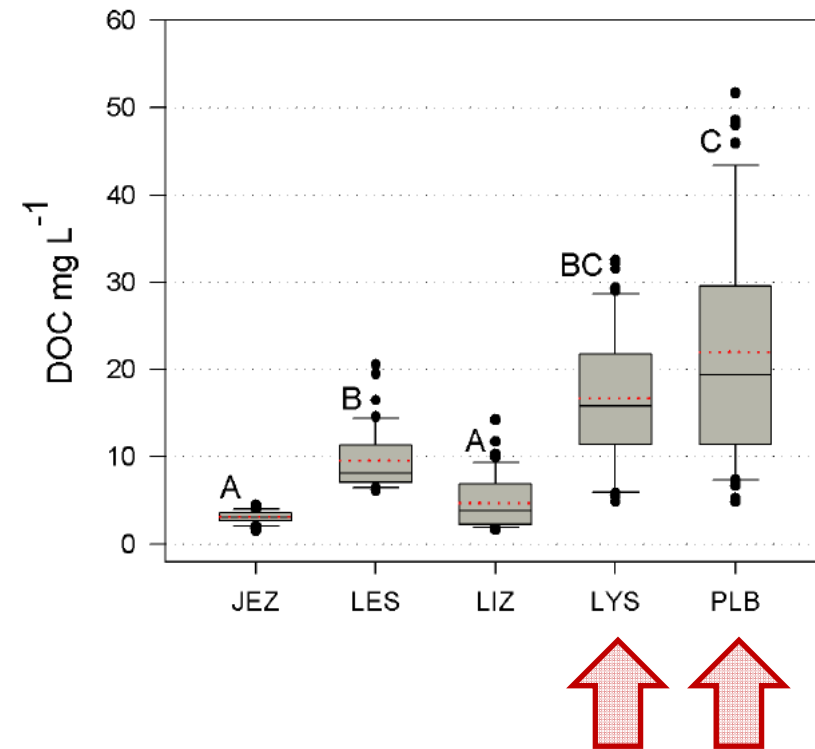
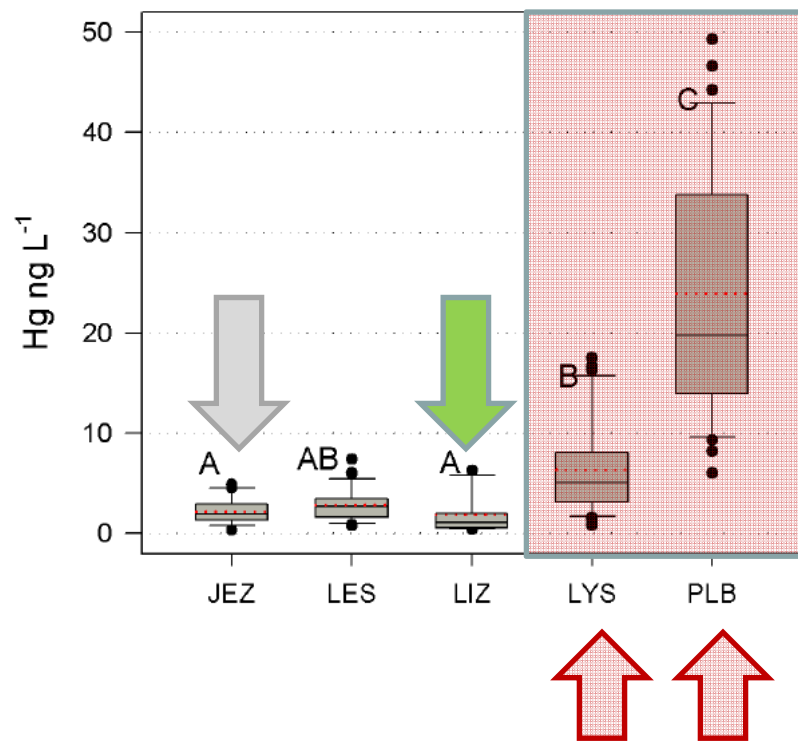
Látková bilance





Stream water Hg and DOC

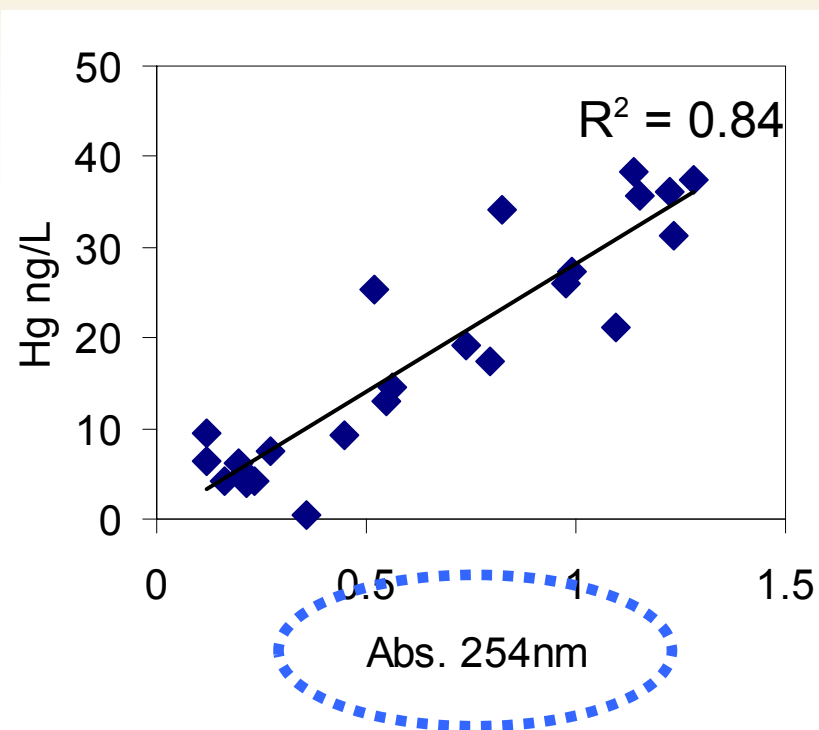
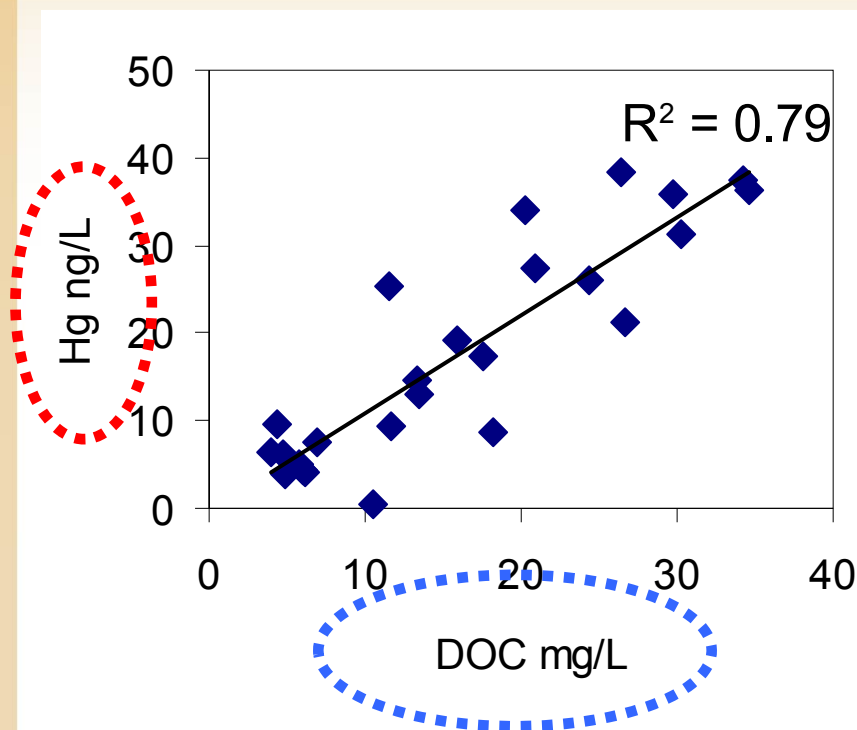
- export of DOC from forested catchments is governed by competing processes of *production*, *decomposition*, *sorption* and *flushing*



- site by site stream water Hg concentration determined by stream water DOC concentration!



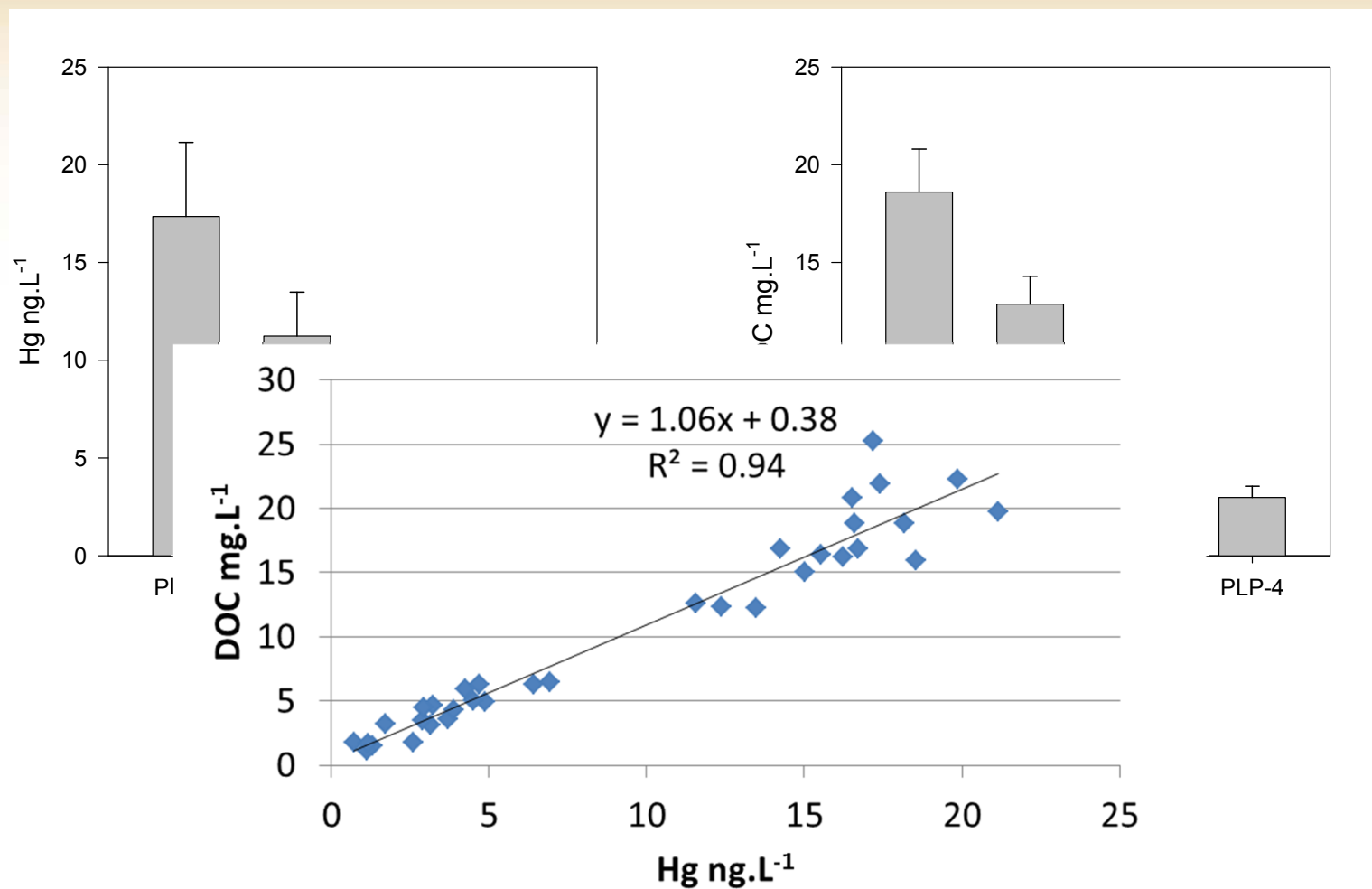
Vody – koncentrace Hg vs DOC



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



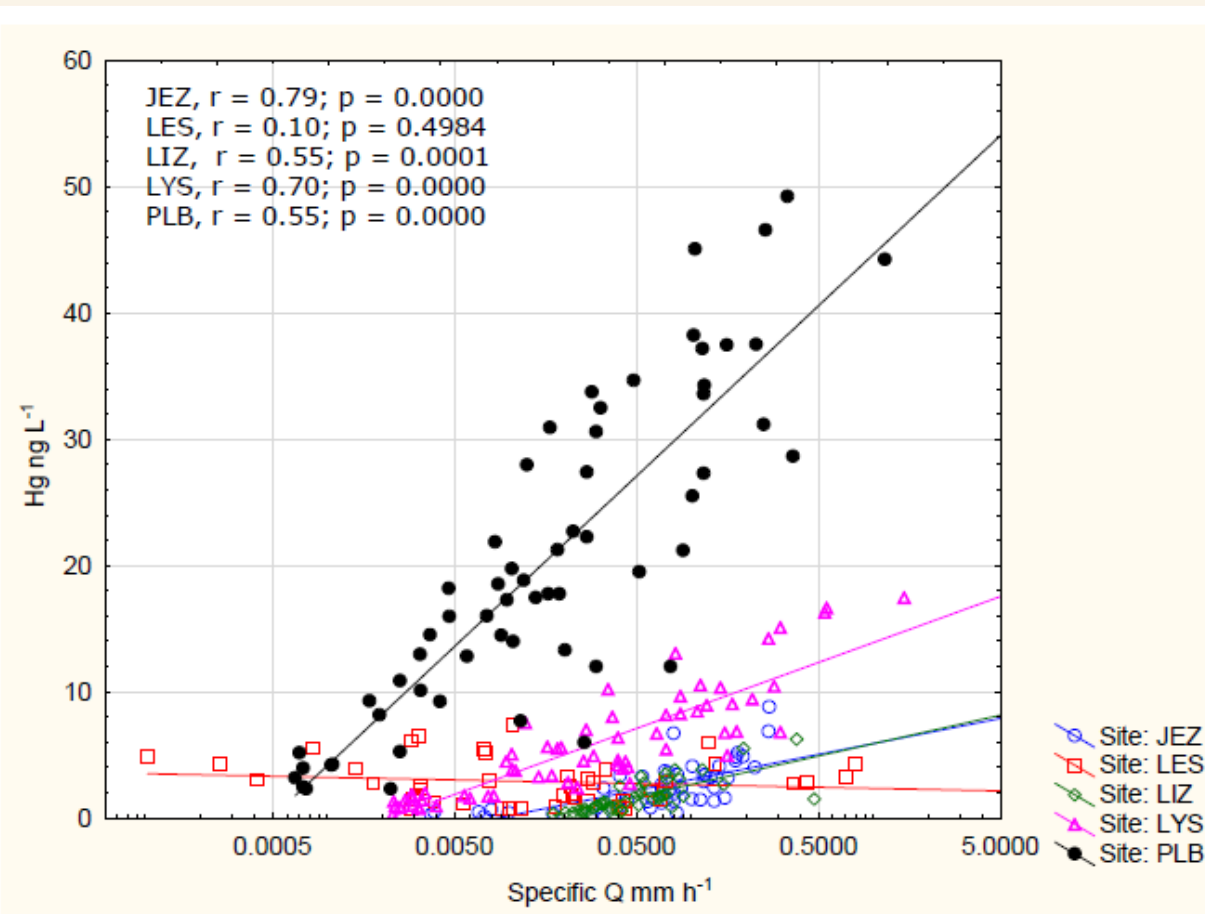
Plešné jezero - přítoky





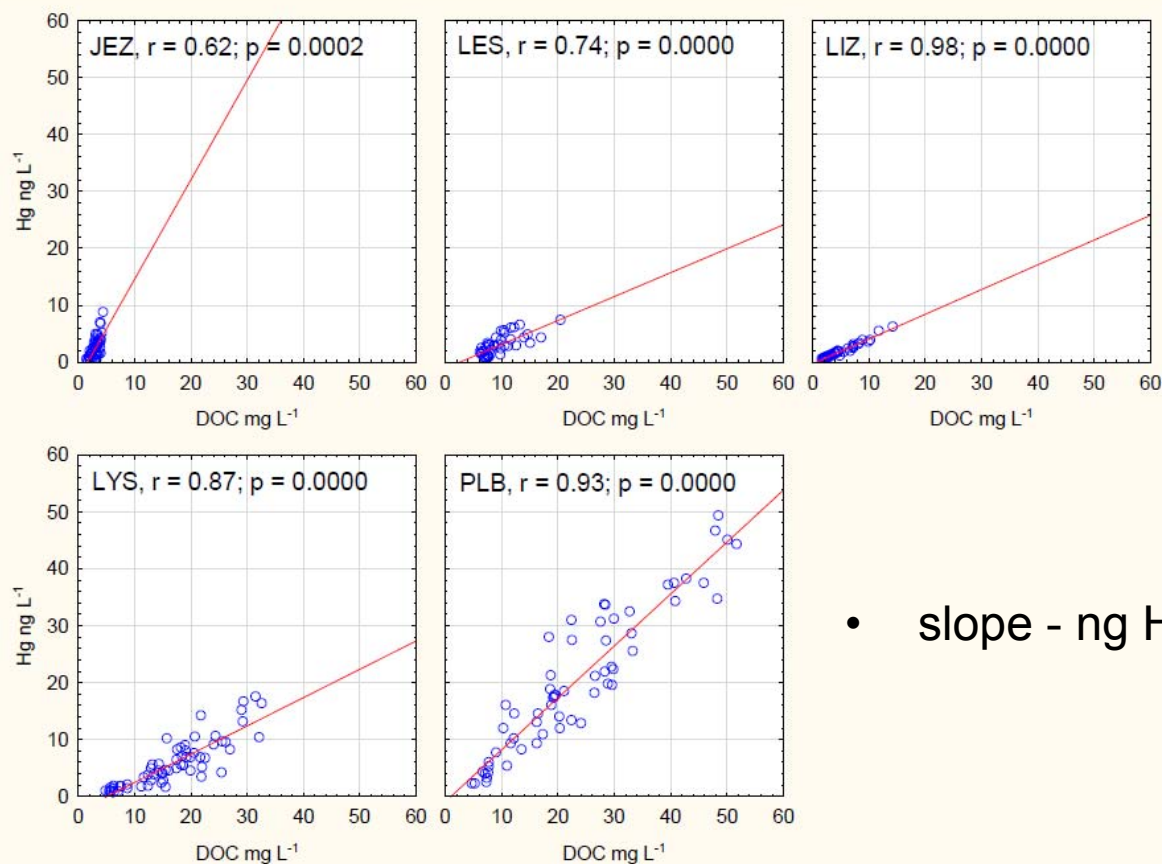
Vztah k průtoku

- site-specific changes in discharge determine the site-specific Hg and DOC runoff





Vztah koncentrací Hg a DOC

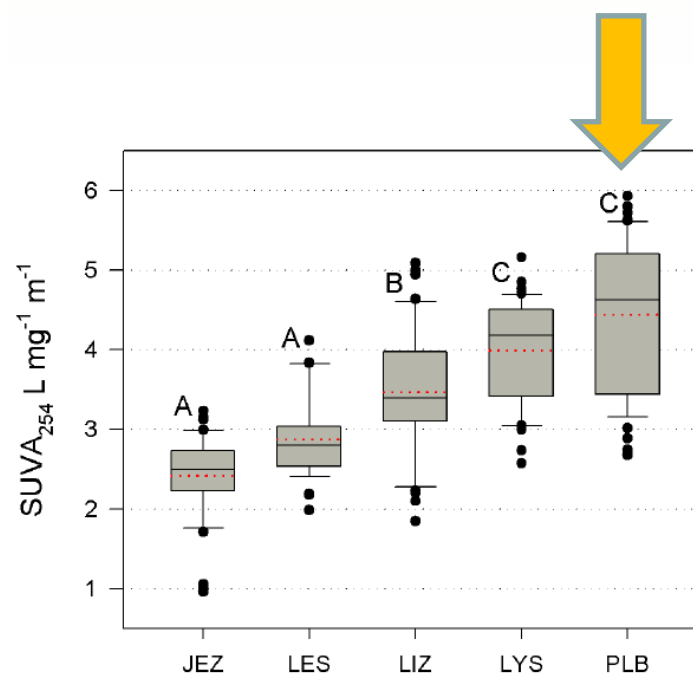
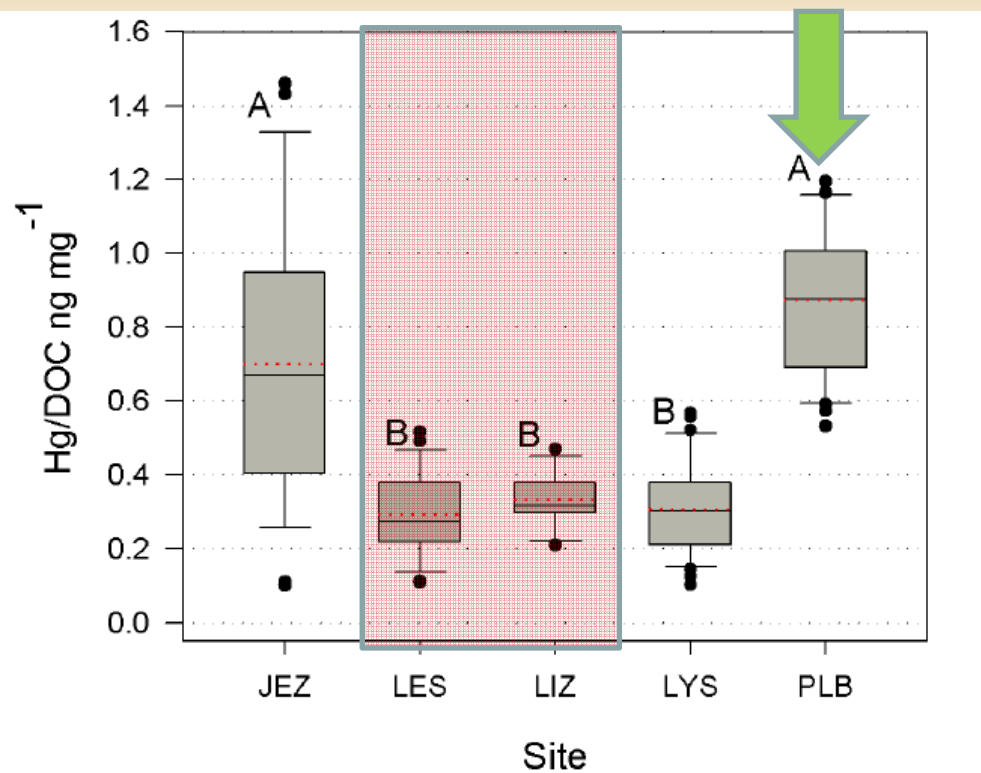


- slope - ng Hg per mg C

- stream water Hg concentration determined by stream water DOC concentration!



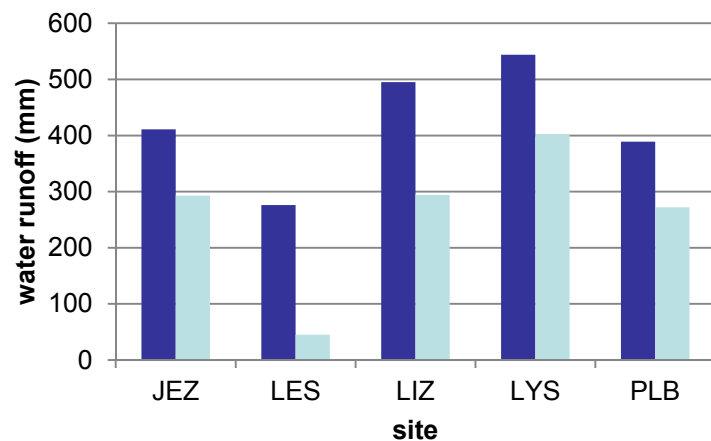
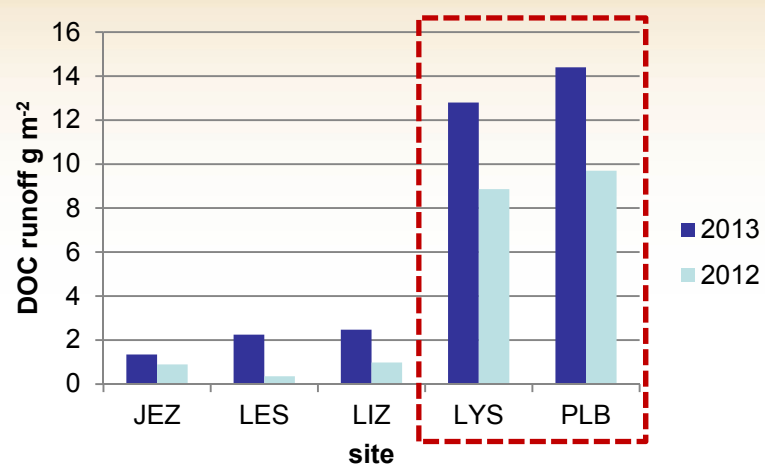
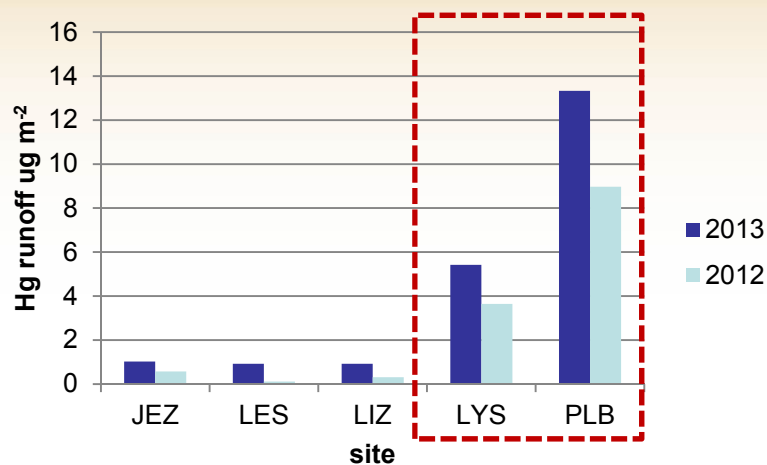
Poměr Hg/DOC v povrchové vodě



- high stream water Hg/DOC ratios at JEZ site with possibly the highest Hg historical deposition and **at PLB the alkaline site** (serpentinite bedrock)



Odtok Hg a DOC



■ 2013
■ 2012

Srážkově nadprůměrný rok

Srážkově podprůměrný rok



Závěry

- Hg deposition history appeared to be but one of several factors affecting current stream Hg dynamics
- other factors, many of which are interrelated, include soil Hg pools, soil organic matter pools and dynamics, DOC quality and hydrology
- soil Hg correlated strongly to total carbon (TC) and total sulfur (TS) concentration in soil
- the association of Hg to TS may follow from the known affinity of Hg for S functional groups in organic matter
- intriguingly, median stream Hg/DOC was inversely correlated to soil Hg/DOC