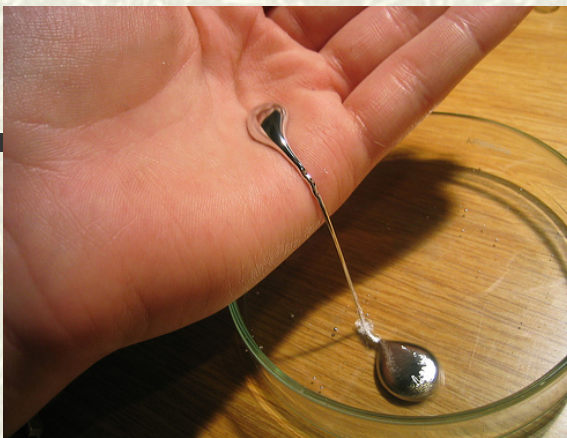


Dynamika rtuti v lesním ekosystému a v životním prostředí

Tomáš Navrátil, Jan Rohovec, Marie Hojdová a kol.
Oddělení environmentální geologie a geochemie
GLÚ AV ČR



Rtut'



- # toxický prvek
- # těžký kov
- # formy rtuti

- elementární Hg (kovová) Hg⁰
- anorganické sloučeniny Hg resp. Hg soli rtuťnaté (HgS, HgO, HgCl₂)
- organické sloučeniny Hg (Me-Hg)
- rtuťnatý kationt Hg²⁺

- # těkavost!

9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
III	VIII	IB	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	0
nekovy									Helium 2 4,002602(2)
alkalické kovy									Lithium 3 6,941
alkalické zemní kovy									Sodium 11 22,98976928
vzácné plyny									Neon 10 20,1797(6)
halogeny									Fluor 9 18,9984032(3)
metalloidy									Argon 18 39,948(1)
přechodné kovy									Chlor 17 35,4527(6)
liné kovy									Ar 18 39,948(1)
vzácné zemní prvky									Krypton 36 83,80(1)
	Bor 5 10,811(7)	Uhlík 6 12,0107(8)	Dusík 7 14,0064(4)	Kyslík 8 15,9994(3)	Fluor 9 18,9984032(3)	Neon 10 20,1797(6)			
	Hliník 13 26,9815386(2)	Křemík 14 28,0855(3)	Fosfor 15 30,973761(2)	Síra 16 32,065(6)	Chlor 17 35,4527(6)	Ar 18 39,948(1)			
	Alumínium 13 26,9815386(2)	Křemík 14 28,0855(3)	Fosfor 15 30,973761(2)	Síra 16 32,065(6)	Chlor 17 35,4527(6)	Ar 18 39,948(1)			
	Gallium 31 69,723(1)	Germanium 32 72,61(2)	Arzen 33 74,92160(2)	Selen 34 78,96(3)	Brom 35 79,904(1)	Krypton 36 83,80(1)			
	Nickel 28 58,6934(2)	Měď 29 63,546(3)	Zinek 30 65,38(2)	Gallium 31 69,723(1)	Germanium 32 72,61(2)	Arzen 33 74,92160(2)	Selen 34 78,96(3)	Brom 35 79,904(1)	Krypton 36 83,80(1)
	Ni 28 58,6934(2)	Cu 29 63,546(3)	Zn 30 65,38(2)	Ga 31 69,723(1)	Ge 32 72,61(2)	As 33 74,92160(2)	Se 34 78,96(3)	Br 35 79,904(1)	Kr 36 83,80(1)
	Palladium 46 106,9050(2)	Srebro 47 107,8682(2)	Kadmium 48 112,411(8)	Indium 49 114,818(8)	Cín 50 118,710(7)	Antimon 51 121,760(3)	Telur 52 127,60(2)	Jod 53 126,90447(3)	Xenon 54 131,29(2)
	Pd 46 106,9050(2)	Ag 47 107,8682(2)	Cd 48 112,411(8)	In 49 114,818(8)	Sn 50 118,710(7)	Sb 51 121,760(3)	Te 52 127,60(2)	I 53 126,90447(3)	Xe 54 131,29(2)
	Platina 78 195,078(2)	Zlato 79 196,96657(2)	Rtuť 80 200,59(2)	Thalium 81 204,38(3)	Olovo 82 207,2(1)	Bismut 83 208,98038(2)	Po 84 209,9894(3)	Astat 85 208,9894(3)	Rádium 86 226,075(3)
	Pt 78 195,078(2)	Au 79 196,96657(2)	Hg 80 200,59(2)	Tl 81 204,38(3)	Pb 82 207,2(1)	Bi 83 208,98038(2)	Po 84 209,9894(3)	At 85 208,9894(3)	Rn 86 222,0175(3)
	Uun 110 (286)	Uuu 111 (272)	Uub 112 (277)						



Základní analytické metody

CV AAS

Pevné i kapalně vzorky
det. limit 0,5 ug/L



CV AFS

Kapalně vzorky,
det. limit **0,1 ng/L**
s možností separace
HPLC



Rtuť - proč se zajímat?

- # vysoká toxicita
- # zjevná toxicita – Minamata, Niigata 50-60 léta min. století
- # současné výsledky výzkumu – Hg může být toxická pro člověka či živočichy i na územích kde kontaminace není zcela zjevná
- # nebezpečí otravy vyplývá z pravděpodobnosti expozice, přítomné formy Hg, geochemických a ekologických faktorů, které ovlivňují pohyb či změny forem Hg v životním prostředí



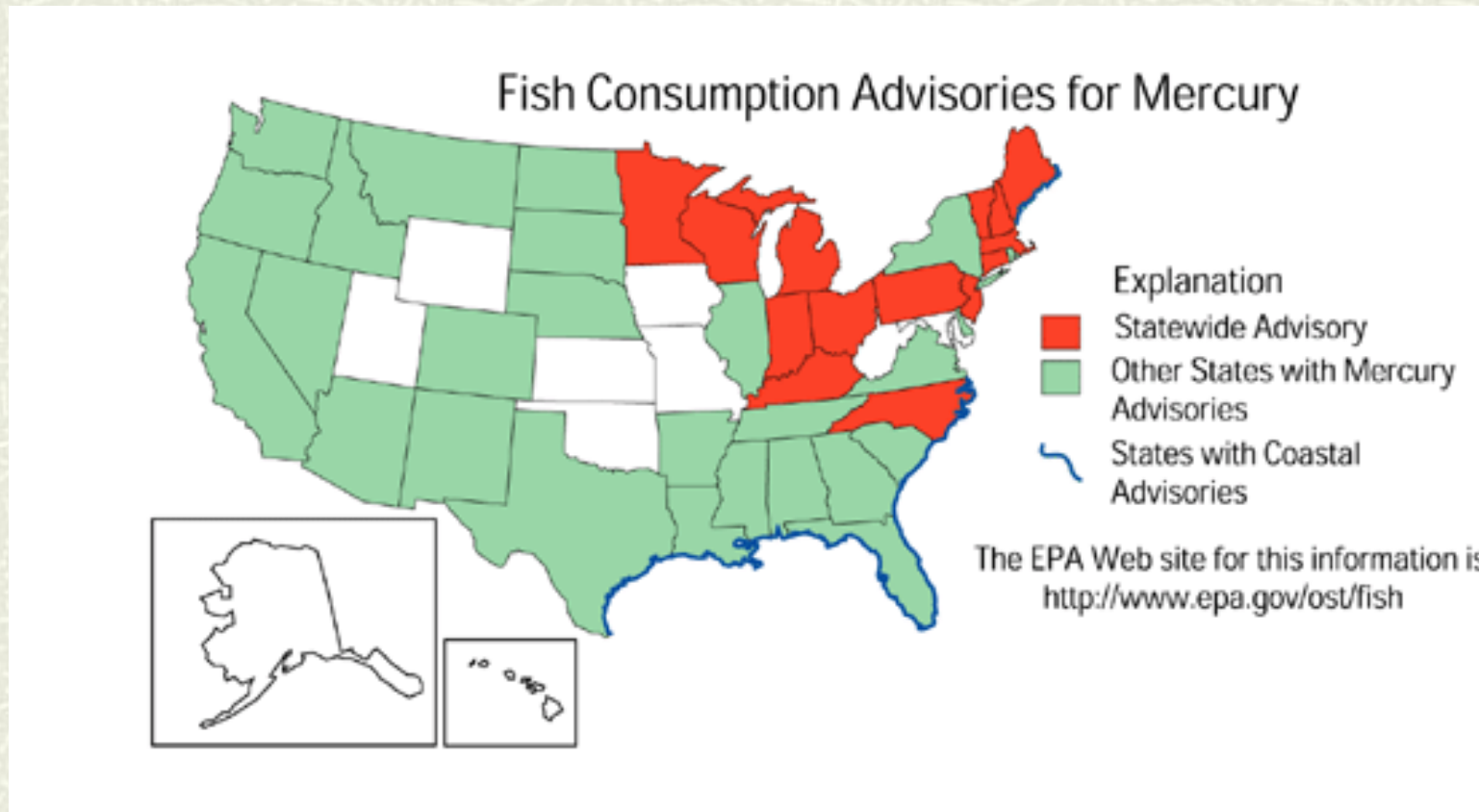
Rtut' - proč se starat?



Pleasant Lake, Maine



Doporučení o konzumaci ryb



ZDROJ: <http://www.epa.gov/fishadvisories/advisories/2003/maps/slide14.gif>

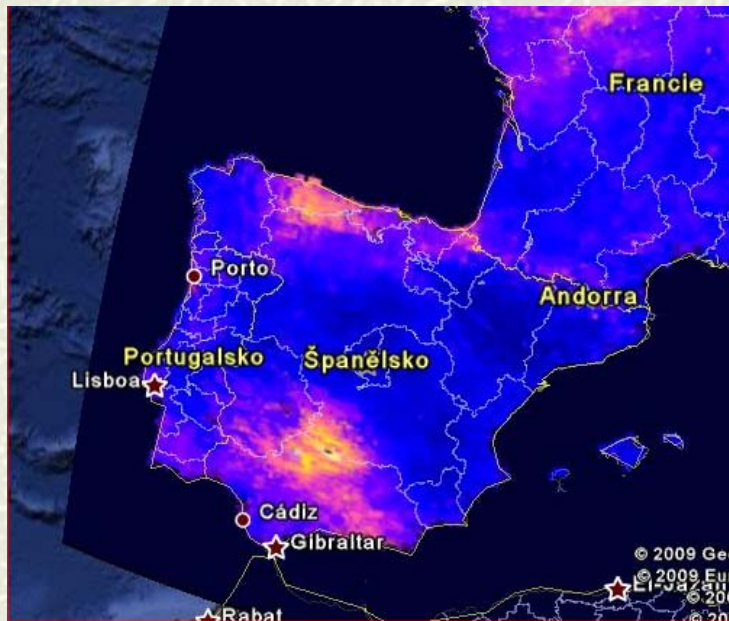
Přírodní zdroje Hg

- zvětrávání
- vulkanismus
- geologická ložiska HgS
- mořský sprej a emanace
- lesní požáry



Almaden - Španělsko

Mapa distribuce Hg ve svrchním půdním horizontu

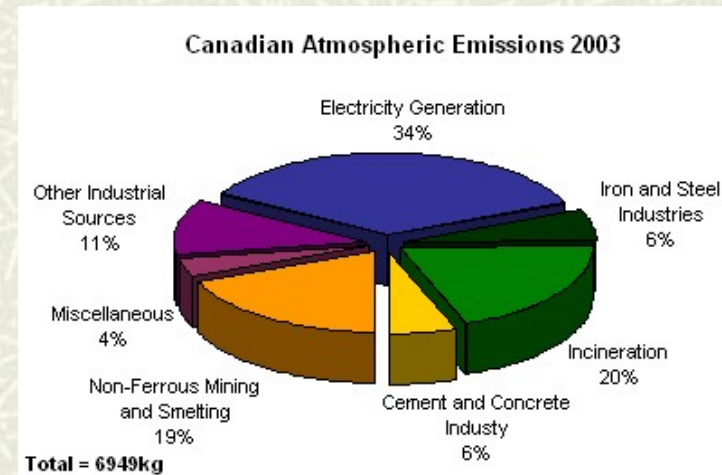


- největší akumulace Hg na světě
- největší kontaminace Hg antropogenní + přirozené zdroje
- pochází odsud 1/3 dosud vytěžené Hg v historii

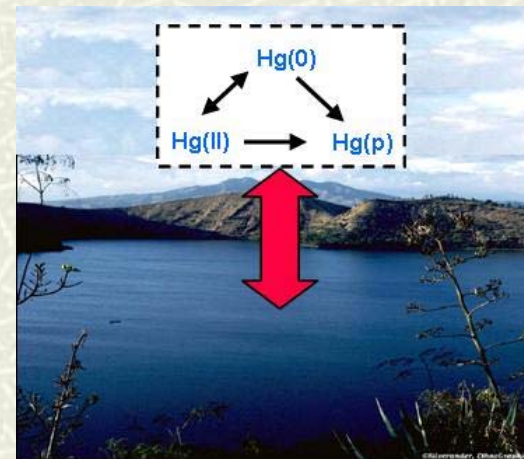
LADO LR, HENGL T, REUTER HI
HEAVY METALS IN EUROPEAN SOILS...
Geoderma 148
2008

Antropogenní zdroje Hg

- zpracování kovů
- výroba hydroxidů
- spalování fosilních paliv zejména uhlí
- spalování odpadů (zejména zdravotnické)
- lokálně těžba zlata a Hg
- cementárny



Rtut' v atmosféře

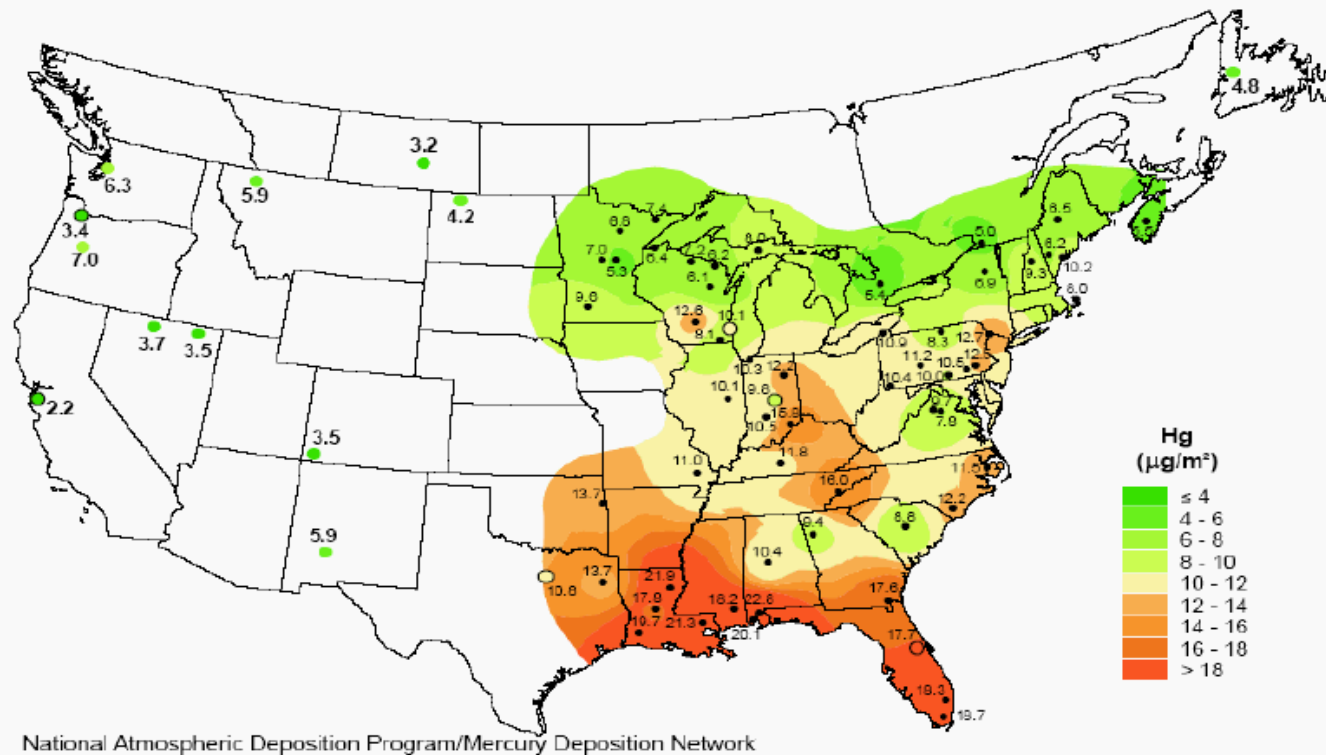


- elementární Hg
- anorganická Hg – lépe rozpustná
- 15 -20% emitované anorg. Hg je deponováno do 50km od zdroje
- element. Hg má mnohem delší dobu setrvání v atmosféře – proto ji můžeme najít např. i na Antarktidě apod.

Zdroj map:
NADP-NTN
<http://nadp.sws.uiuc.edu/data/>

Depozice Hg

Mercury Wet Deposition 2004



Monitorovací síť NADP-NTN po celém území USA

Evropské emise Hg

PACYNA JM, PACYNA EG, AAS W
CHANGES OF EMISSIONS AND
ATMOSPHERIC DEPOSITION OF Hg, Pb
AND Cd
Atmospheric Environment 43
2009

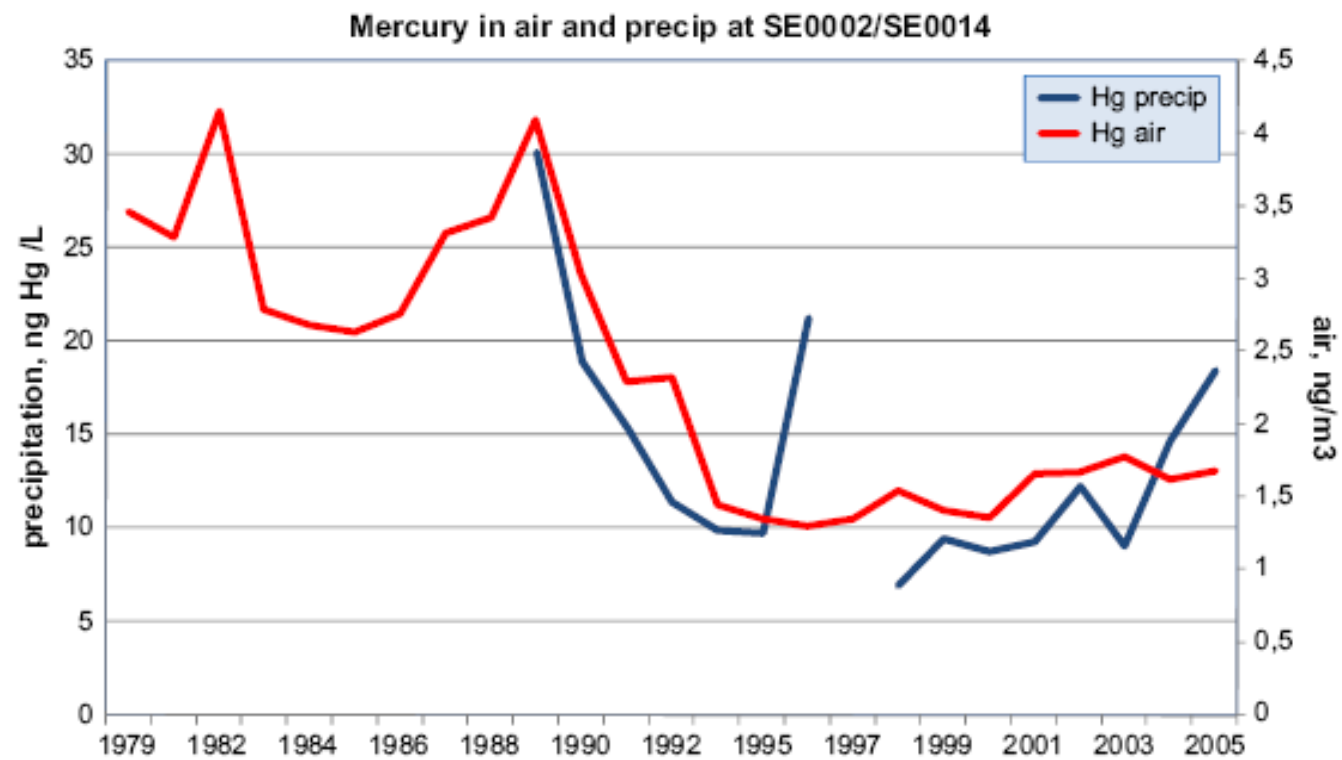
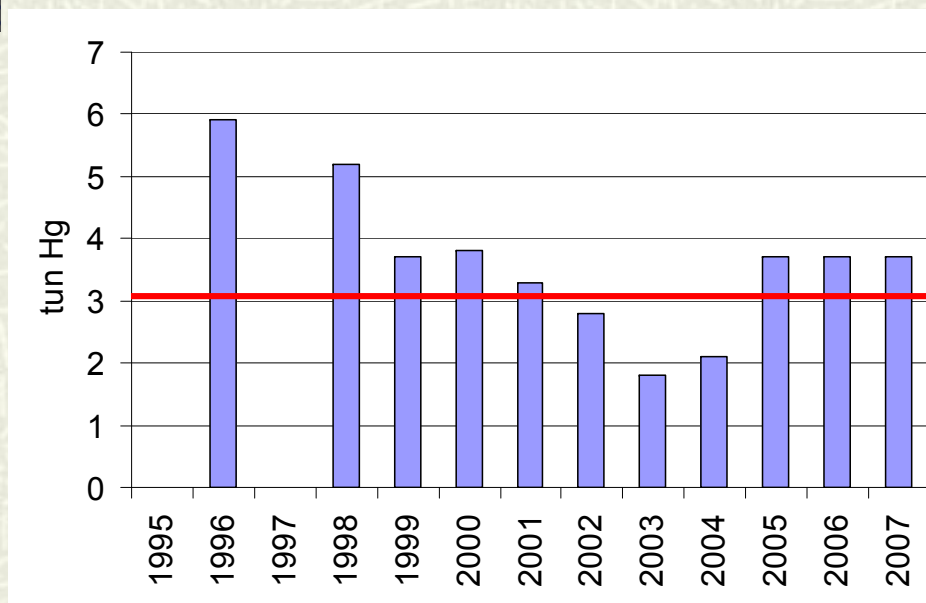


Fig. 4. Change of Hg concentrations in air (total Hg in ng m^{-3}) and precipitation (in ng l^{-1}) at two stations in Sweden.

Asie – 2400t/y

Emise v ČR, data o kontaminaci ŽP?



ZDROJ: Ročenka životního prostředí 2007

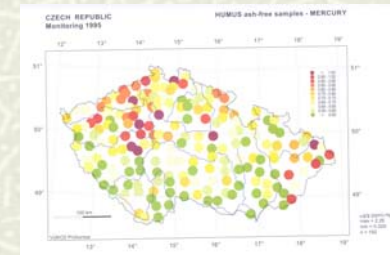
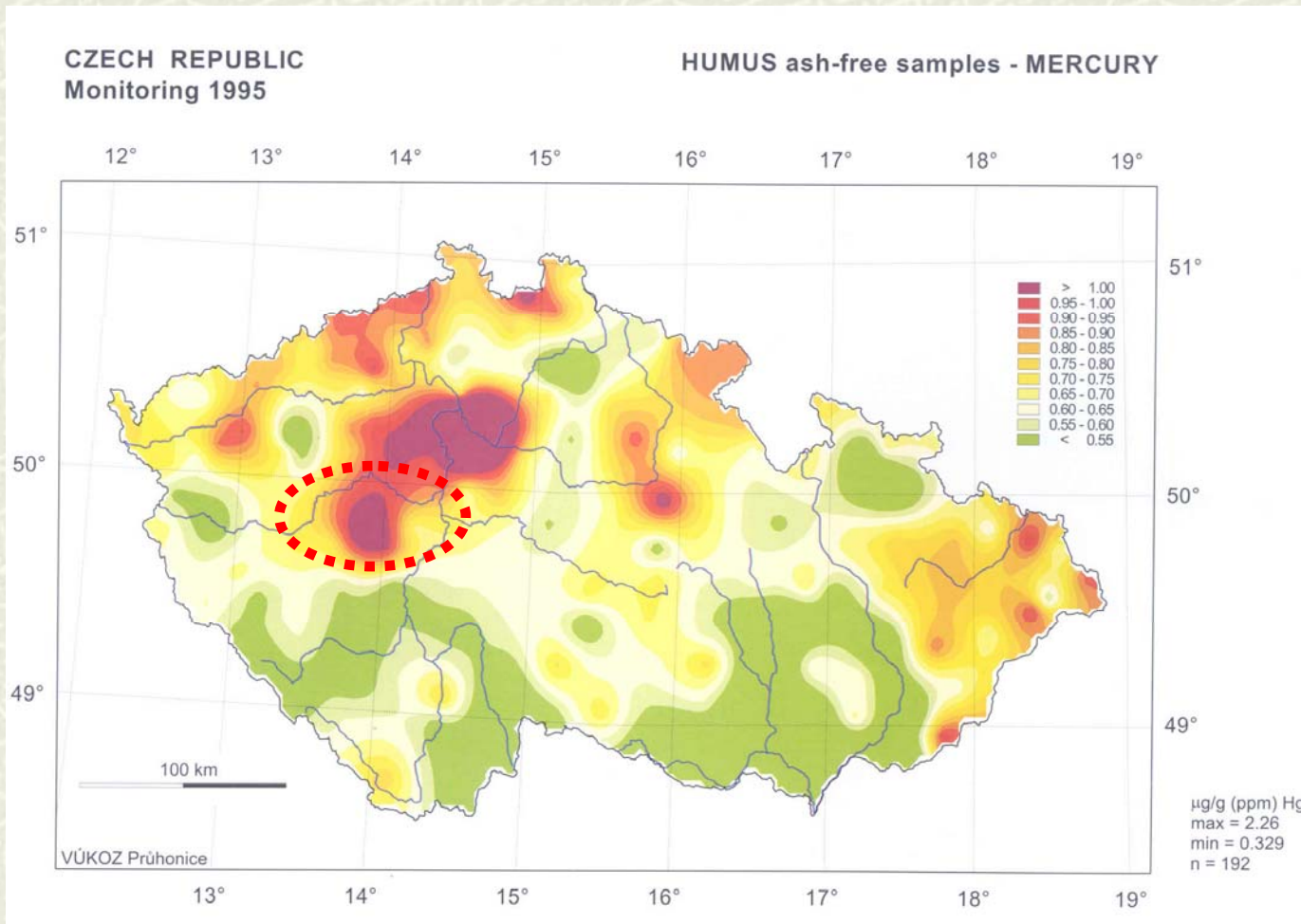
- Jak je na tom ČR v evropském kontextu?
- data o Hg v ČR? Depozice?
- nicméně existují jiná důležitá data o Hg...

Hg, t/y	2006
1 Totals, t/y	241
2 Kazakhstan	42
3 Poland	21
4 Turkey	21
5 Russia (Asian part)	20
6 Ukraine	15.7
7 Russia (European part)	14
8 Greece	13
9 Italy	11
10 Spain (inside EMEP)	9.1
11 Romania	8.3
12 France	7.9
13 United Kingdom	7.5
14 Serbia and Montenegro	5.4
15 Czech Republic	3.8
16 Bulgaria	3.7
17 Slovakia	3.4
18 Uzbekistan	3.3
19 Hungary	3.2
20 Portugal	2.9
21 Germany	2.8
22 Kyrgyzstan	2.1
23 Bosnia and Herzegovina	1.9
24 Belgium	1.8
25 The FYR of Macedonia	1.8

ZDROJ: The EMEP home page-
http://www.emep.int/index_pollutants.html

Hg v lesním humusu

SUCHARA I, SUCHAROVA J
DISTRIBUTION OF SULPHUR AND HEAVY METALS IN FOREST FLOOR HUMUS OF THE CZECH REPUBLIC
Water, Air and Soil Pollution 136
2002

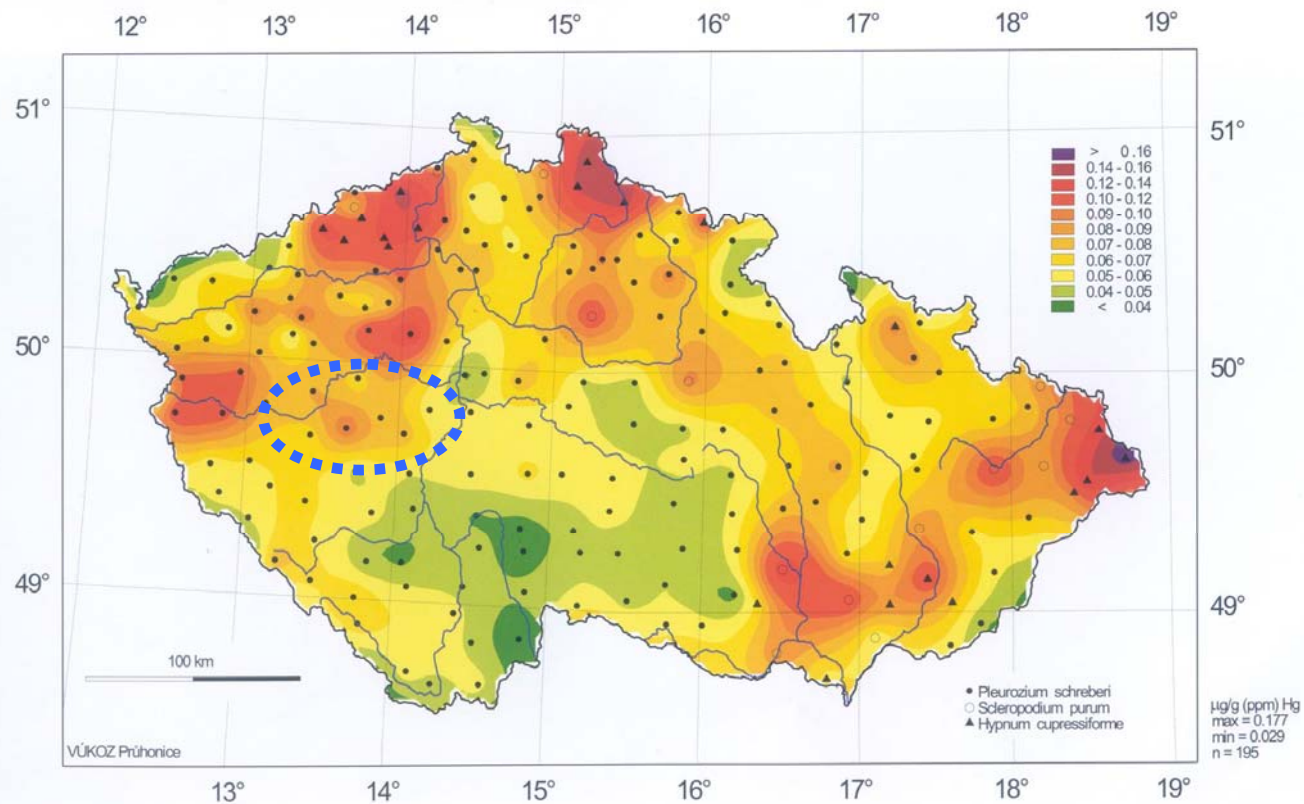


Hg v mechu

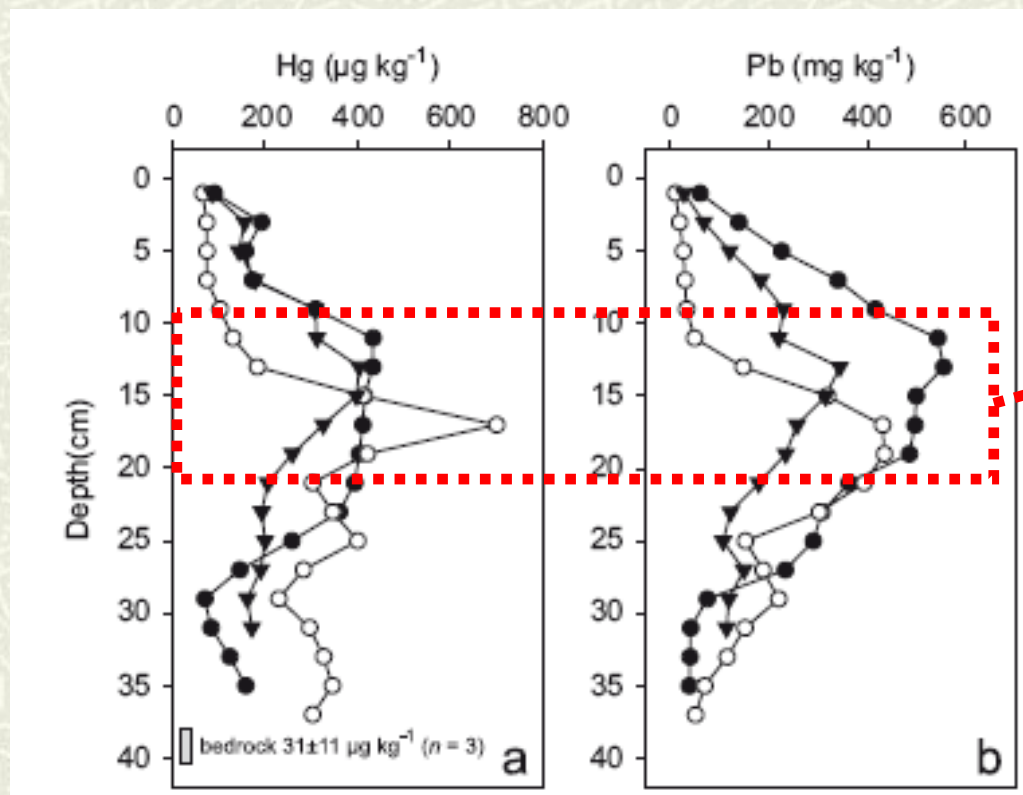
SUCHAROVA J, SUCHARA I
BIO-MONITORING THE ATMOSPHERIC
DEPOSITION OF ELEMENTS AND THEIR
COMPOUNDS USING MOSS ANALYSIS IN
THE CZECH REPUBLIC – PART I...
Acta Průhoniciana 77
2004

CZECH REPUBLIC - atmospheric deposition
Biomonitoring 1995

MOSS - MERCURY



Záznam depozice Hg - rašelina



60.-80.
léta
20. století

ETTLER V, NAVRÁTIL T, MIHALJEVIČ M, ROHOVEC J, ZUNA M, ŠEBEK O, STRNAD L, HOJDOVÁ M
MERCURY DEPOSITION/ACCUMULATION RATES IN THE VICINITY OF A LEAD SMELTER AS
RECORDED BY A PEAT DEPOSIT
Atmospheric Environment 42
2002

Povodí Lesní potok (LP)



Okres: Kolín

Plocha povodí: 0.76 km²

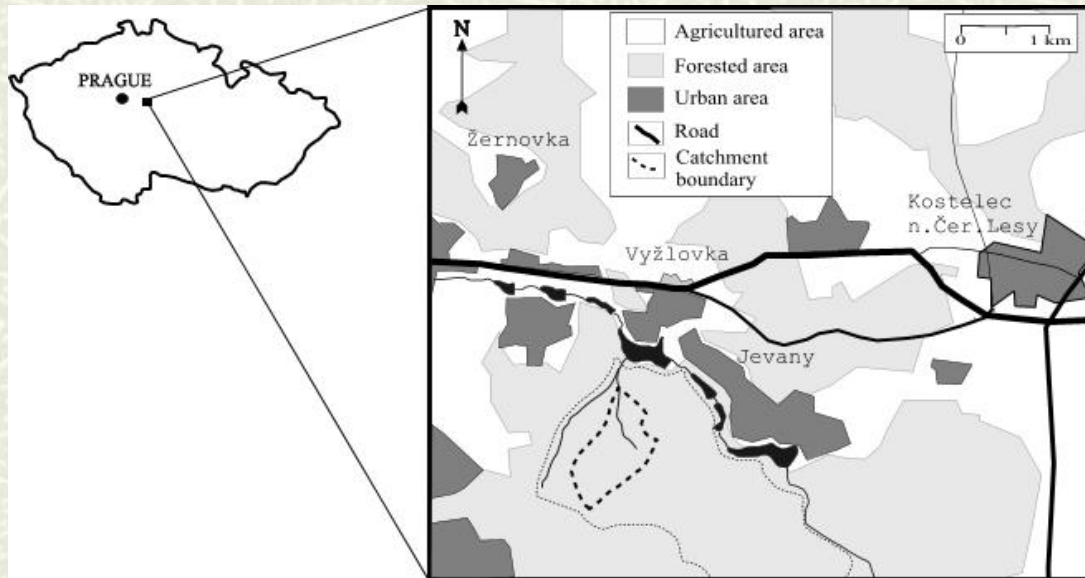
Rozmezí nadmořských výšek: 400 – 495 m.n.m

Vegetační kryt (100%) = 46% jehl., 53% list.

Prům. roční teplota: 7°C

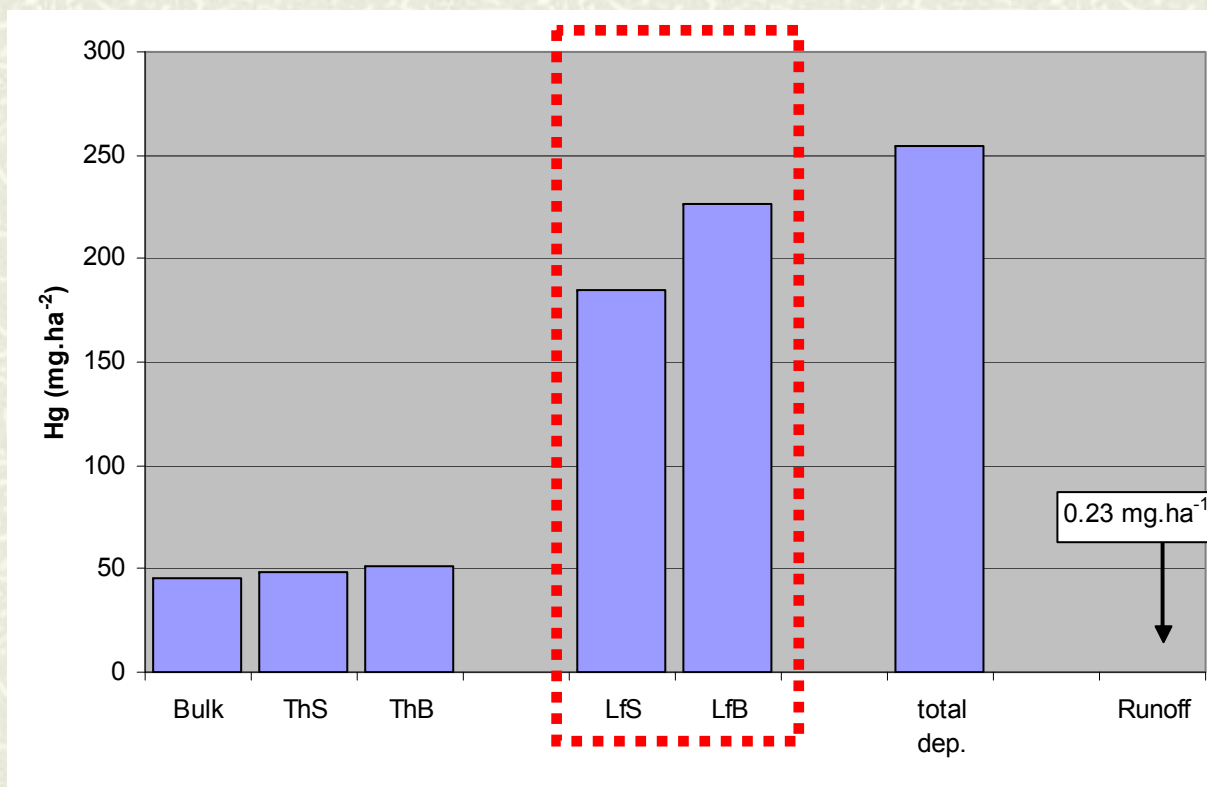
Prům. roční srážky: 600 mm

Geologické podloží: Říčanský granit



Látkové toky Hg v lesním ekosystému

- povodí Lesní potok



- látkový vstup opadem - litterfall

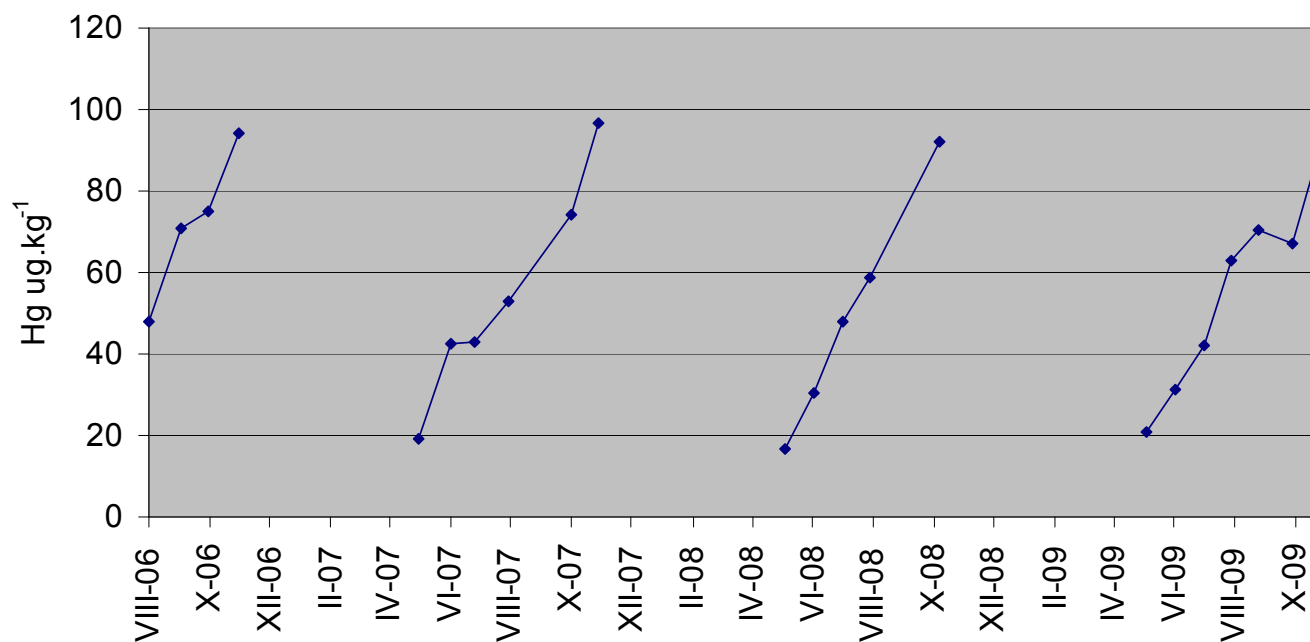
Hg v respiračních orgánech dřevin



BUK



Změny koncentrace Hg v bukovém listí - povodí LP



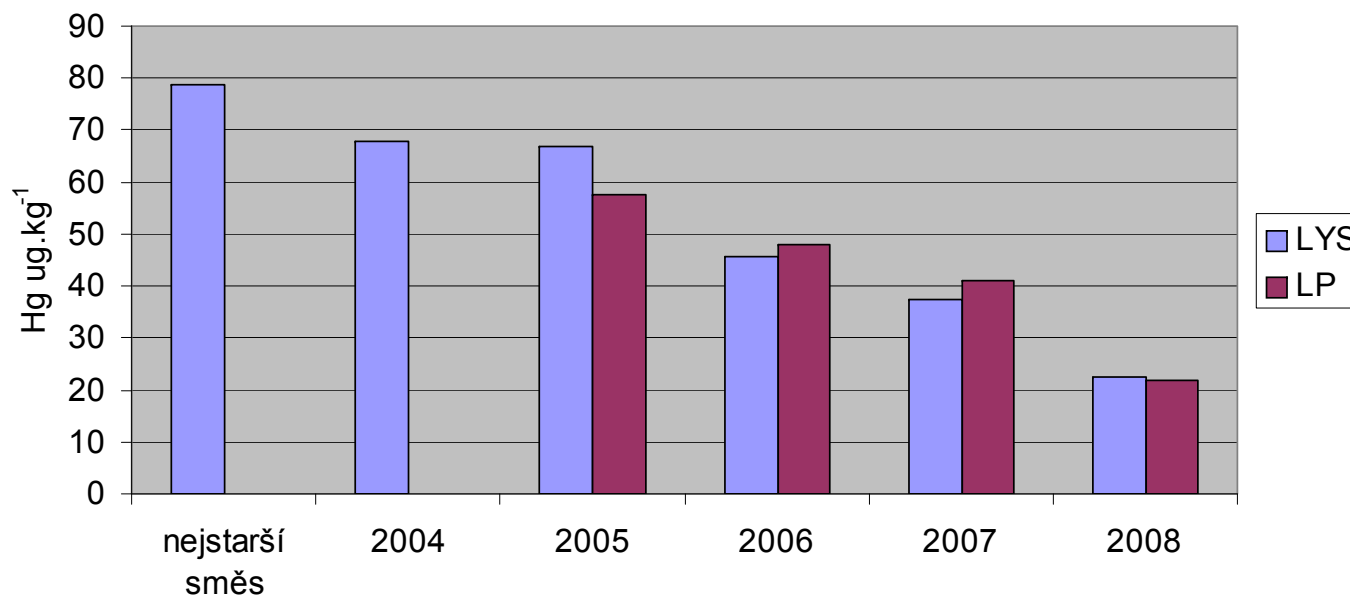
Hg v respiračních orgánech dřevin



SMRK

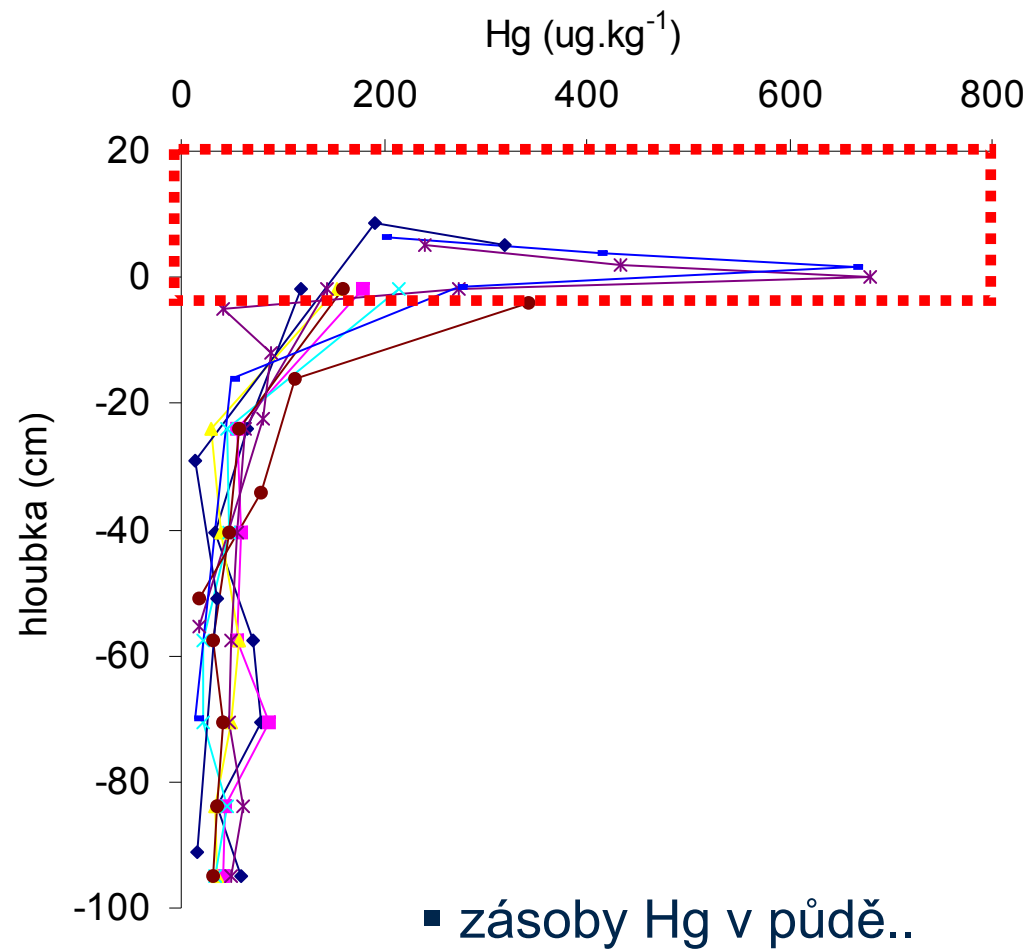


Změny koncentrace Hg v jehlicích smrku - povodí LYS a LP



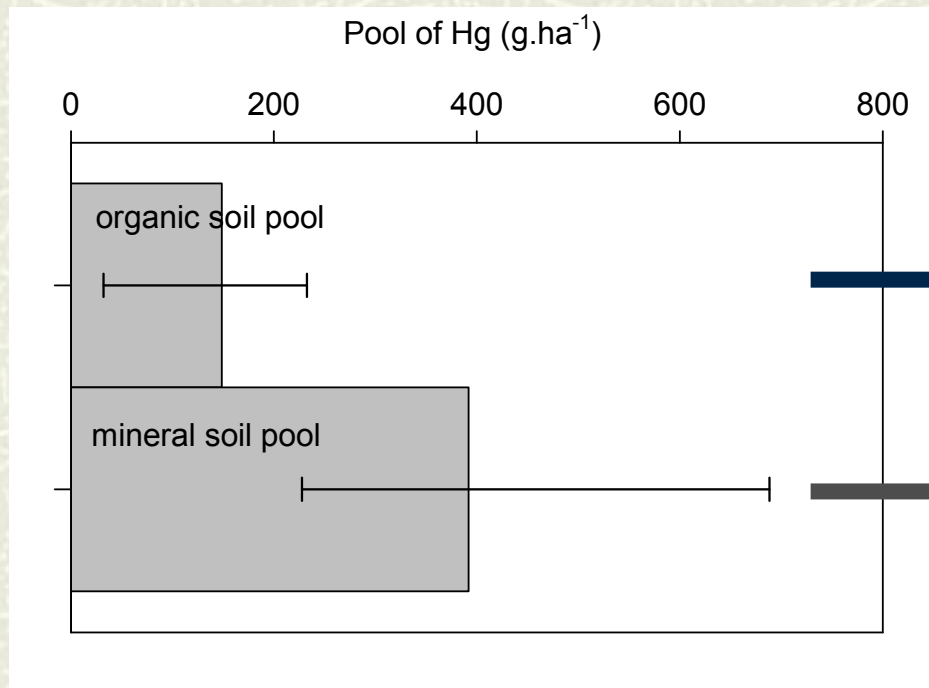
- depozice listí a jehlic na půdní povrch...

Koncentrace Hg v půdě – povodí LP



Zásoba Hg v půdě – povodí LP

- povodí Lesní potok



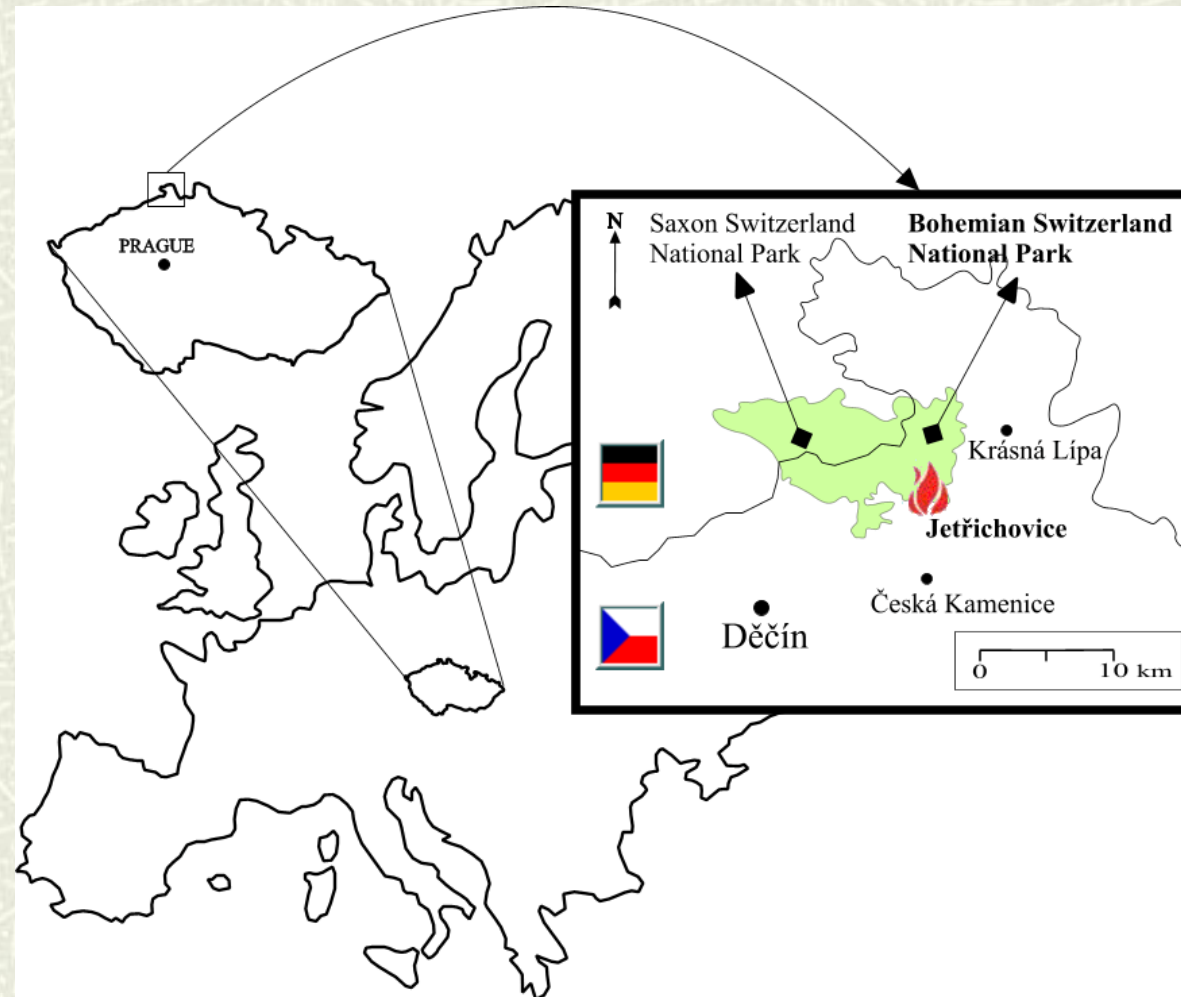
$$\rho = 0.15 - 0.23 \text{ g.cm}^{-3}$$
$$h = 0.01 - 0.20 \text{ m}$$

$$\rho = 0.80 - 1.80 \text{ g.cm}^{-3}$$
$$h = 0.70 - 1.00 \text{ m}$$

- dynamika



Příkladová studie NPCŠ

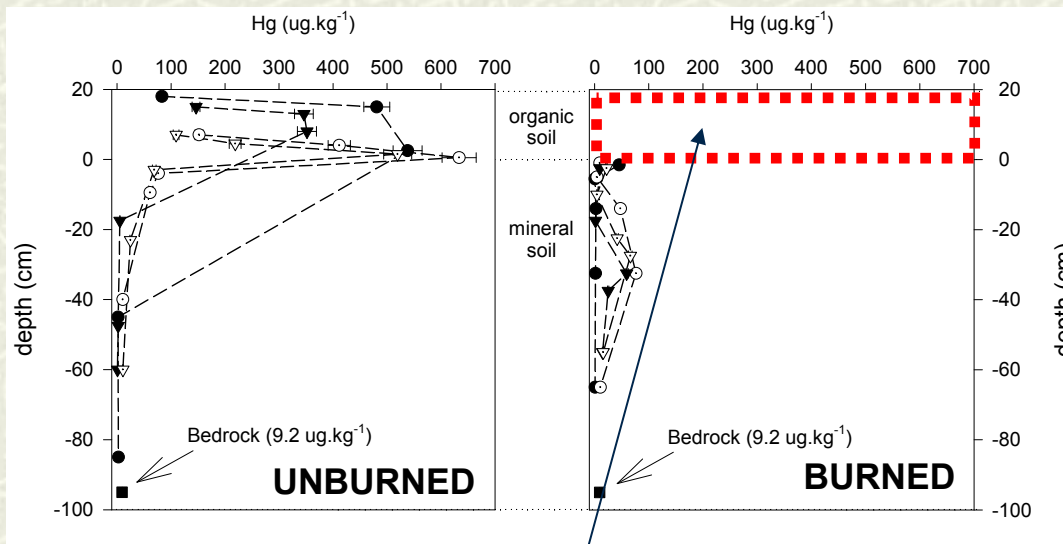


Lesní požár v roce 2006

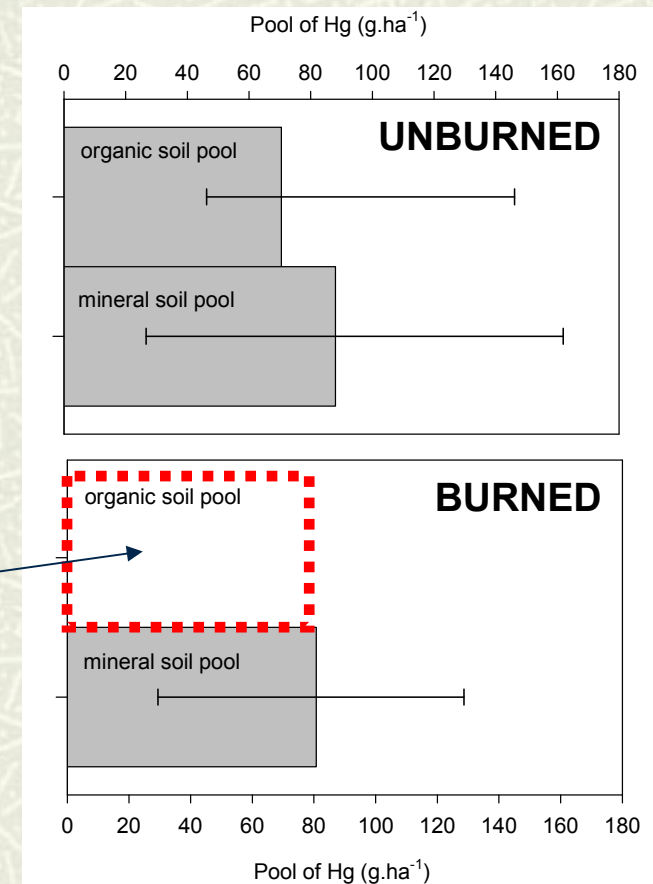


- požár trval od 22 do 28.června 2006
- největší požár za 30.let na Děčínsku
- plocha lesa zasažená požárem 17,92 ha

Distribuce Hg v půdním profilu



Shořelo



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

BISWAS A, BLUM JD, KLAUE B, KEELER GJ Release of mercury from Rocky Mountain forest fire. Global Biogeochem Cycles 263 2007

Výsledky ve vztahu k 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

Povodí Lesní potok (LP)



Okres: Kolín

Plocha povodí: 0.76 km²

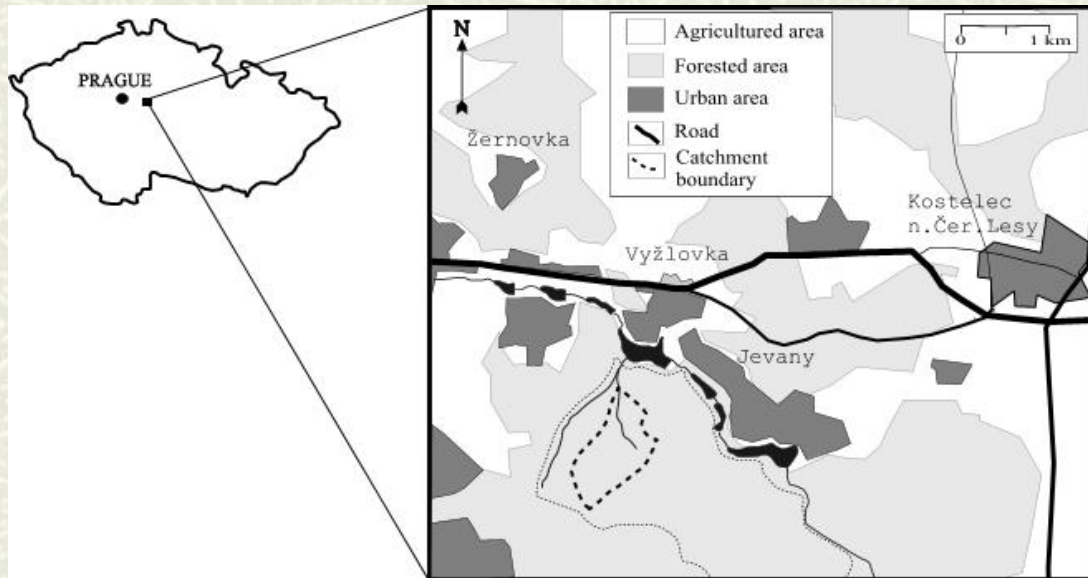
Rozmezí nadmořských výšek: 400 – 495 m.n.m

Vegetační kryt (100%) = 46% jehl., 53% list.

Prům. roční teplota: 7°C

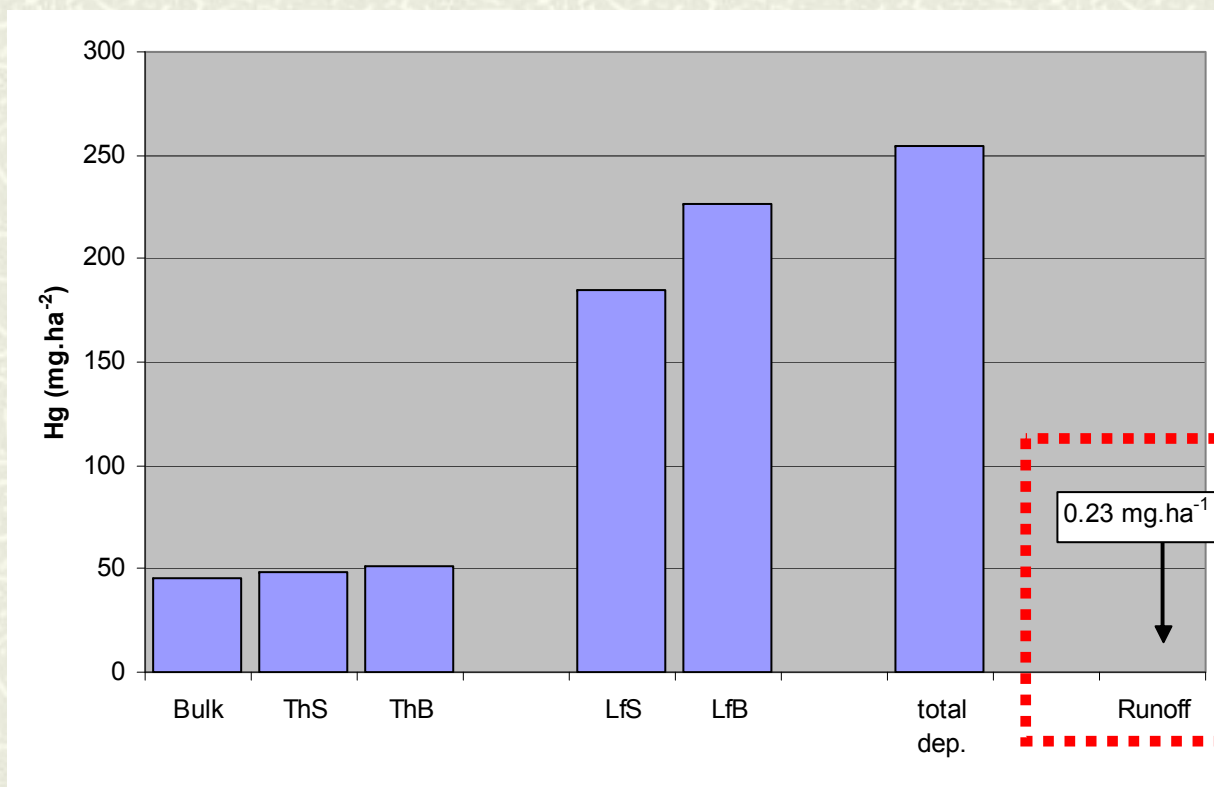
Prům. roční srážky: 600 mm

Geologické podloží: Říčanský granit



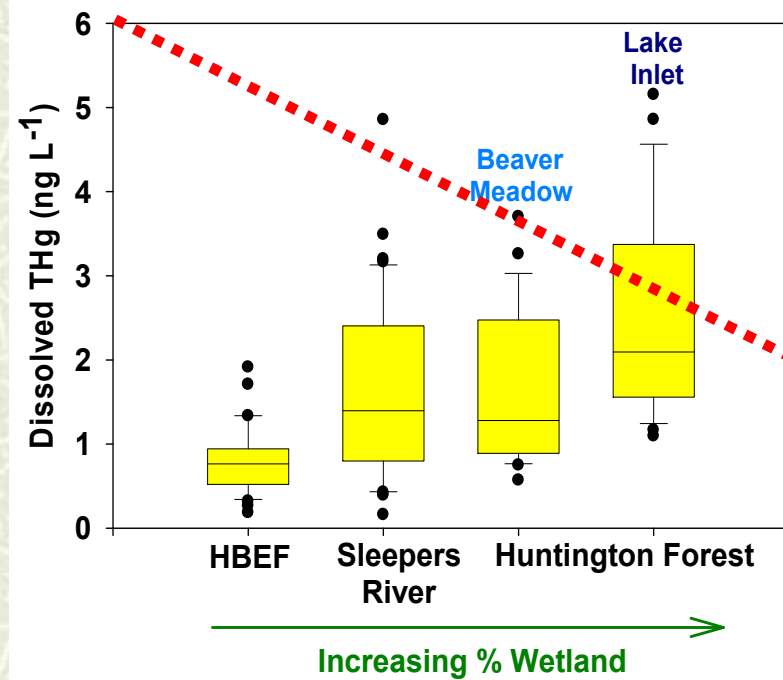
Odtok Hg z lesního ekosystému

- povodí Lesní potok

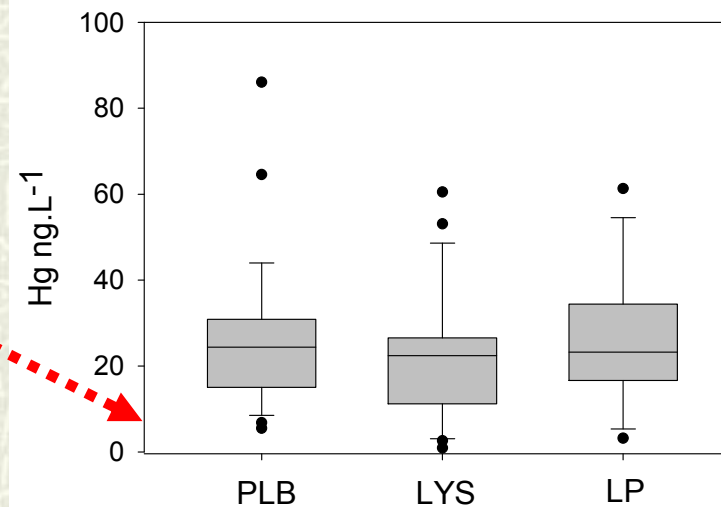


Hg v povrchových vodách

New England USA

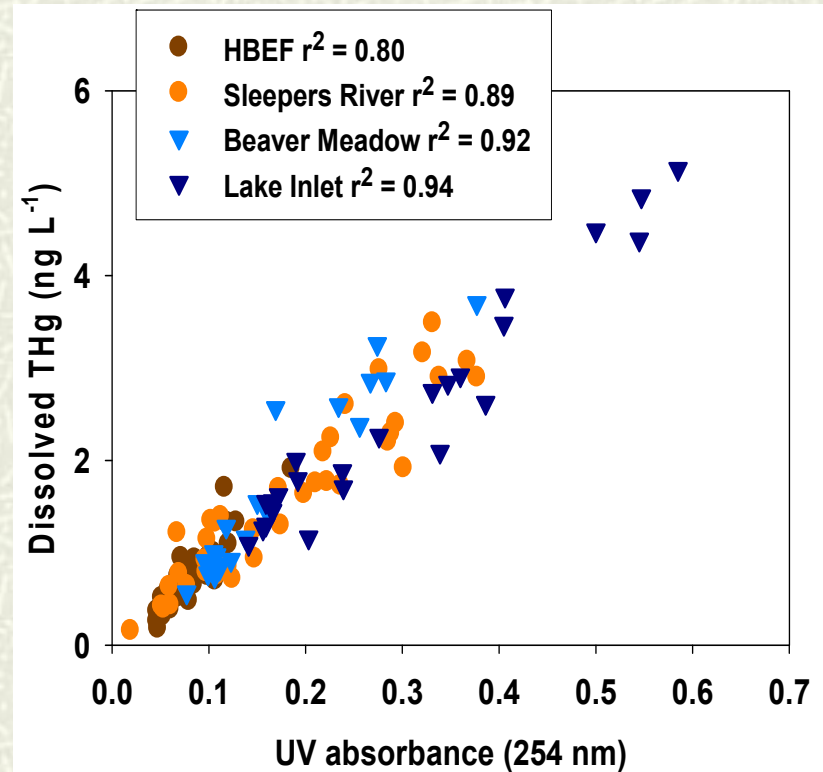
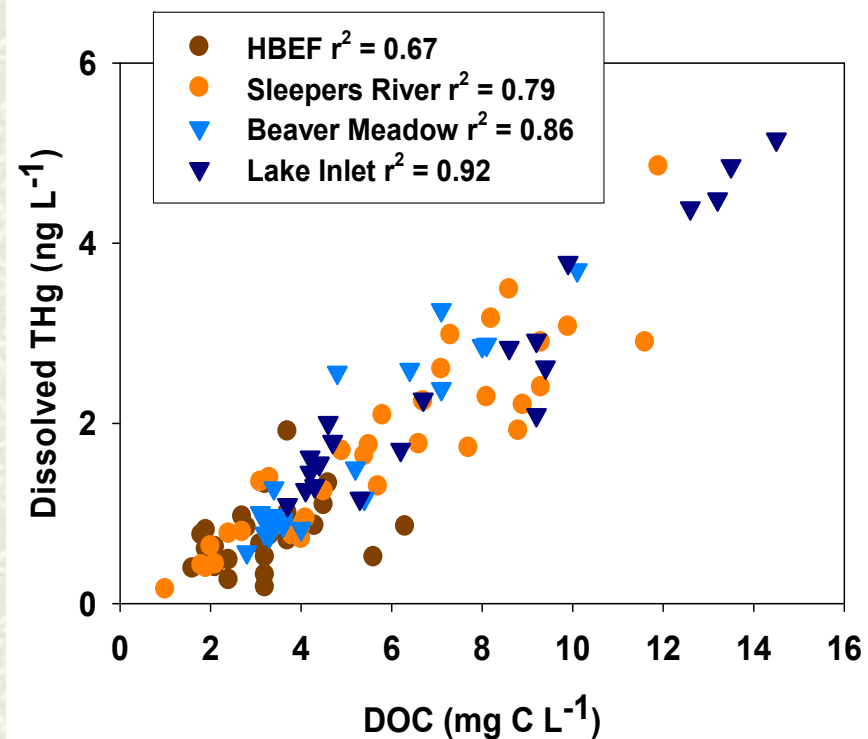


ČR



SHANLEY JB, et al.
Mercury and Organic Matter Interactions at three Northern forests
USGS
2009

Hg vs DOC



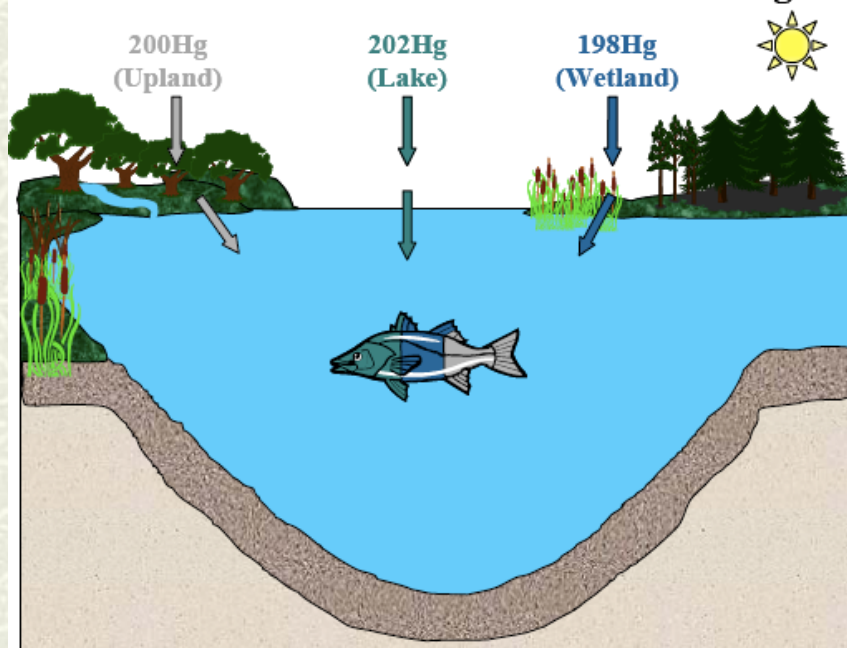
SHANLEY JB, et al.
Mercury and Organic Matter Interactions at three Northern forests
USGS
2009

• ale jaká Hg z hlediska
depozice odtéká „stará“ nebo
„nová“?

METAALICUS

Mercury Experiment To Assess Atmospheric Loading In Canada and the United States

Measure Different Contributions to Fish Hg



- jak se změní obsah Hg v rybím mase při změně úrovně depozice Hg

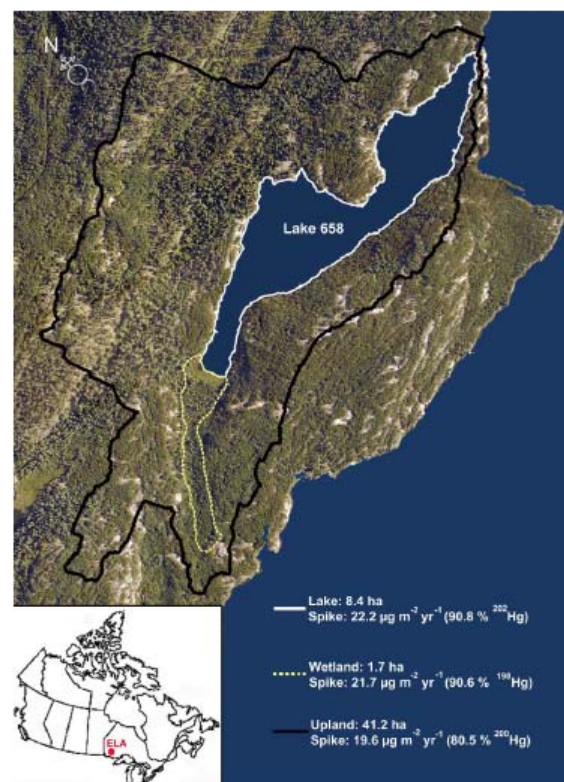


Fig. 1. Three-year average isotopic mercury addition rates (2001–2003) to the upland, wetland, and lake surfaces of the Lake 658 ecosystem at the ELA, northwestern Ontario. The target rate was $22 \mu\text{g m}^{-2} \text{year}^{-1}$. The average actual addition rate for the whole catchment was $20.1 \mu\text{g m}^{-2} \text{year}^{-1}$, which was 6 times the average wet deposition to this site ($3.2 \mu\text{g m}^{-2} \text{year}^{-1}$) over the same period.

^{202}Hg

^{198}Hg

^{200}Hg

Projekt METAALICUS

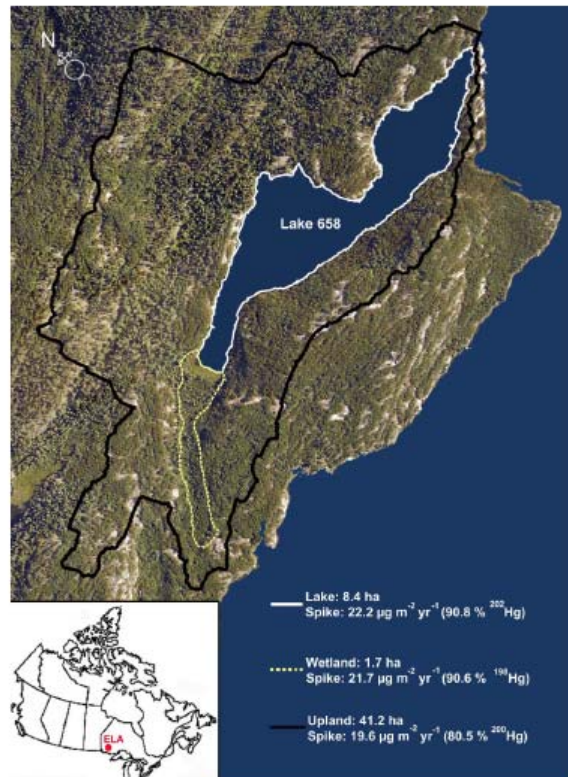


Fig. 1. Three-year average isotopic mercury addition rates (2001–2003) to the upland, wetland, and lake surfaces of the Lake 658 ecosystem at the ELA, northwestern Ontario. The target rate was $22 \mu\text{g m}^{-2} \text{year}^{-1}$. The average actual addition rate for the whole catchment was $20.1 \mu\text{g m}^{-2} \text{year}^{-1}$, which was 6 times the average wet deposition to this site ($3.2 \mu\text{g m}^{-2} \text{year}^{-1}$) over the same period.

- Me-Hg v rybách rapidně vzrostla během 3 let
- většina z ní byla Hg deponovaná přímo do jezera
- ze lesního ekosystému odteklo <1% deponované Hg
- koncentrace Hg v rybách stále rostla i po 3 letech
- tzn. při snížení depozice Hg tzn. snížení emisí bude pravděpodobně poměrně rychlá odezva pro snížení Hg a Me-Hg v rybím těle

^{202}Hg

^{198}Hg

^{200}Hg

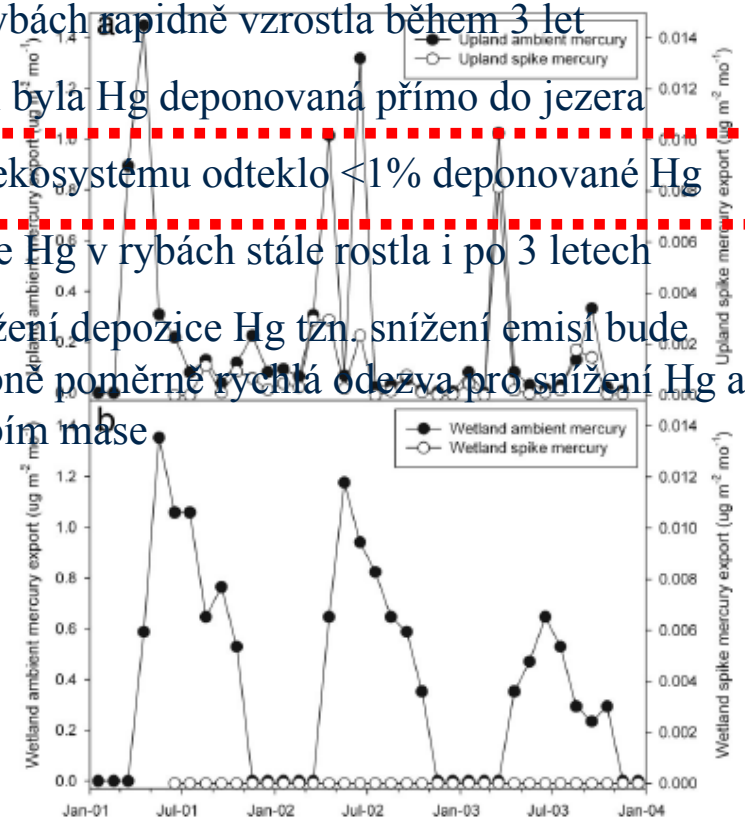
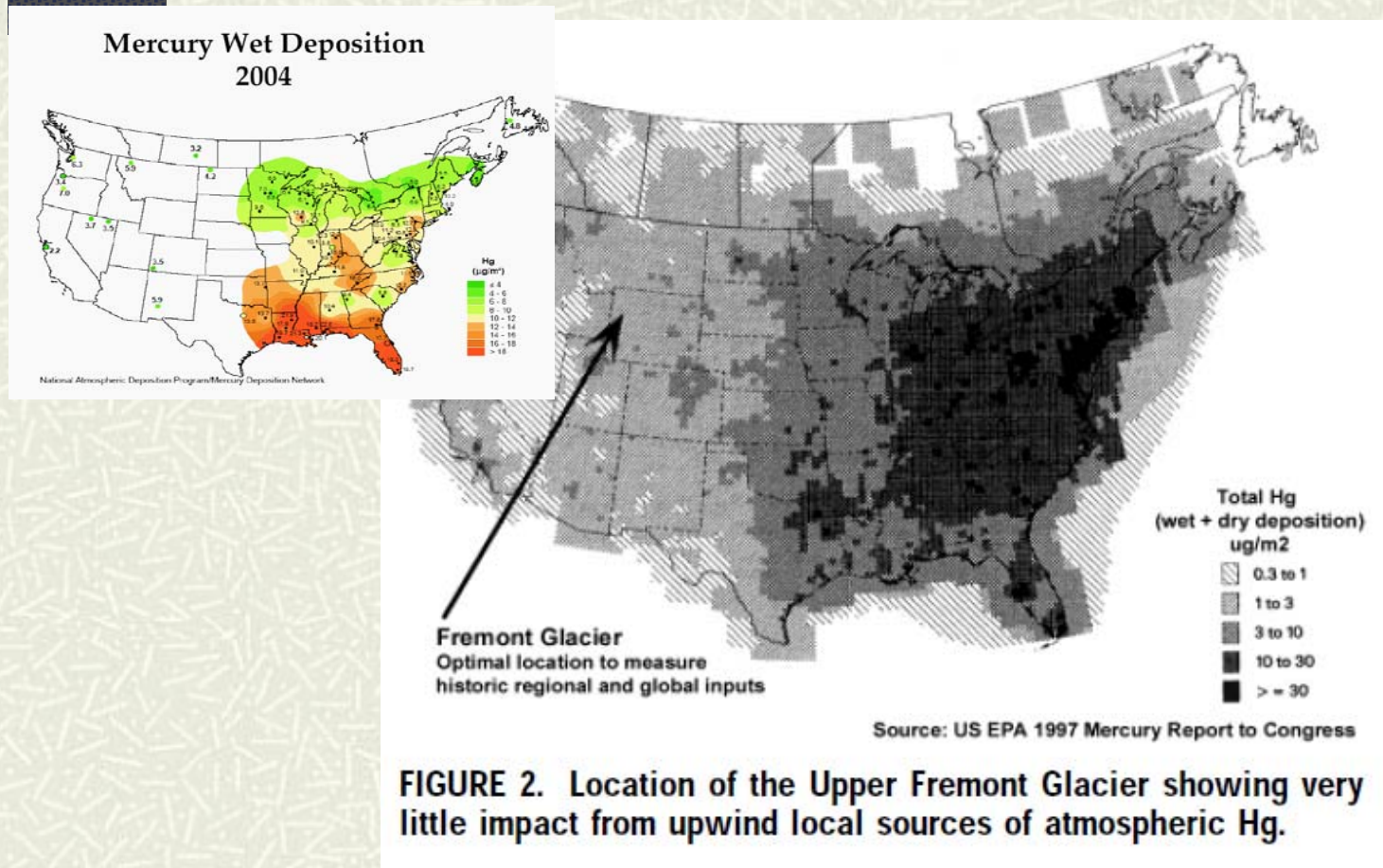
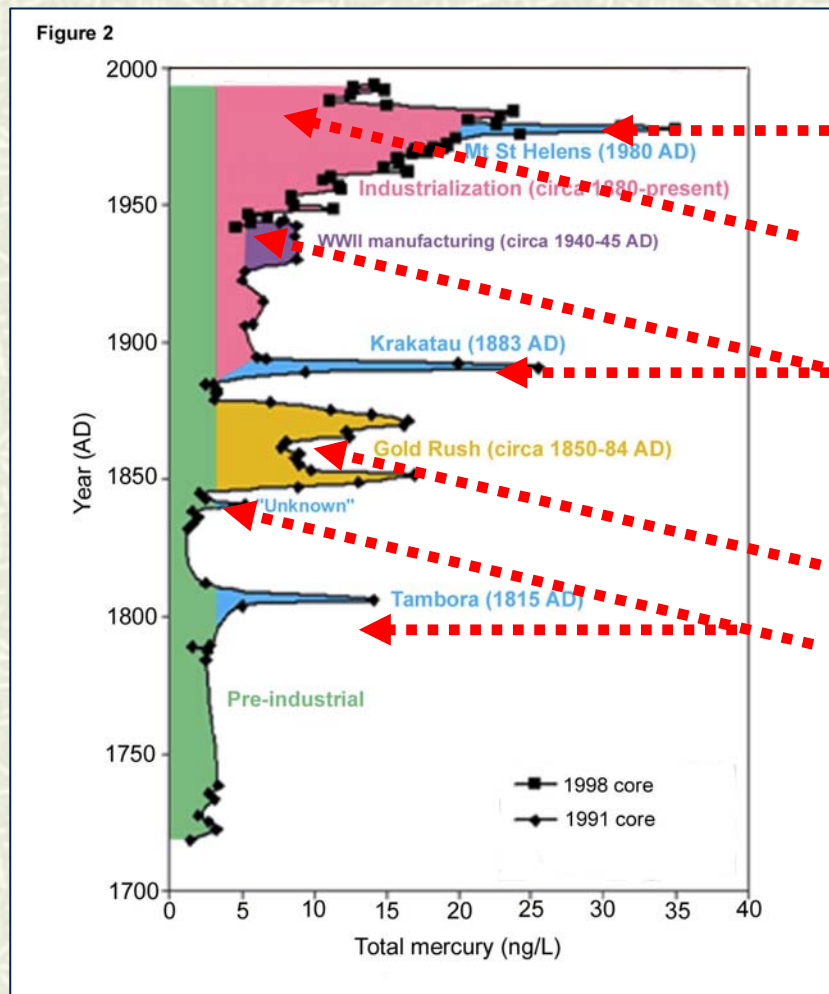


Fig. 2. Mean monthly export of ambient and spike total mercury per square meter of upland and wetland areas.

Záznam koncentrací Hg v profilu ledovcem



Záznam koncentrací Hg v ledovcovém profilu



Mount St. Helens 1980

Industrializace 1880 - recent

WWII 1940-1945
Krakatau 1883

„Zlatá horečka“ 1850 - 1884

Tambora 1815
?

FIGURE 3. (A) Profile of historic concentrations of Hg in the Upper Fremont Glacier. A conservative concentration of 4 ng/L was estimated as preindustrial inputs and extrapolated to 1993 as a background concentration. Age-depth prediction limits are ± 10 years (90% confidence level); confidence limits are 2–3 years (17). (Inset B) Hg production during the California Gold Rush (adapted from Figure 5 in ref 39). (Inset C) World production of Hg in tons per year during the last century (adapted from Figure 4B in ref 43).

Záznamy v ledovcovém profilu

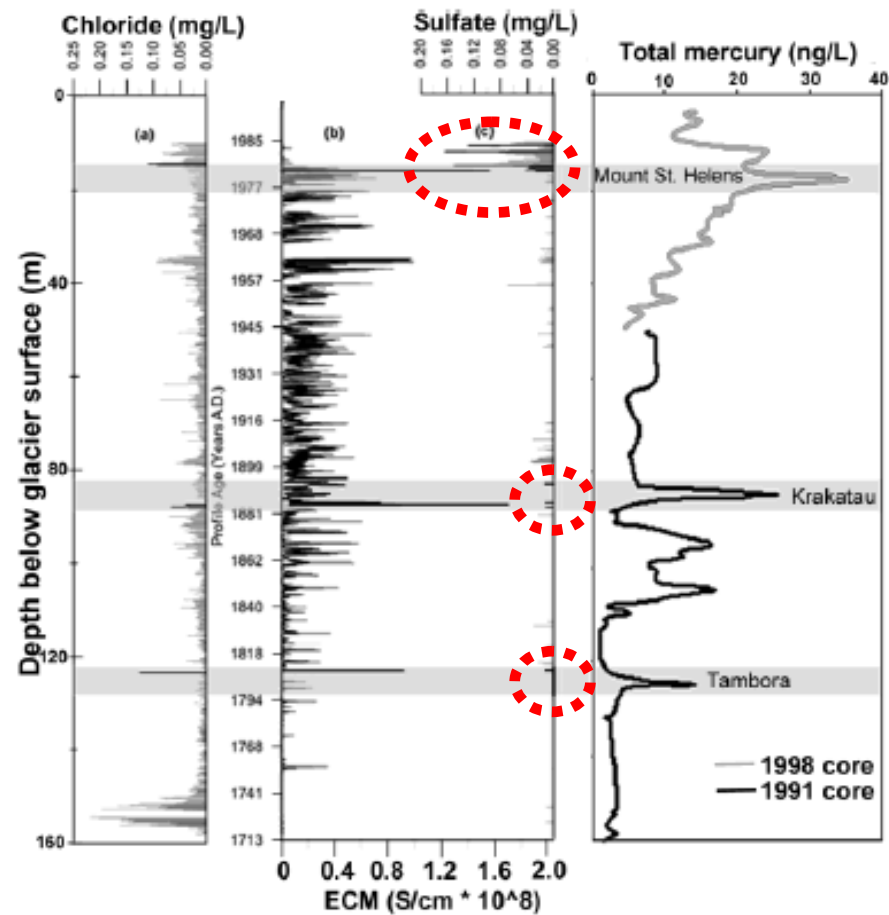
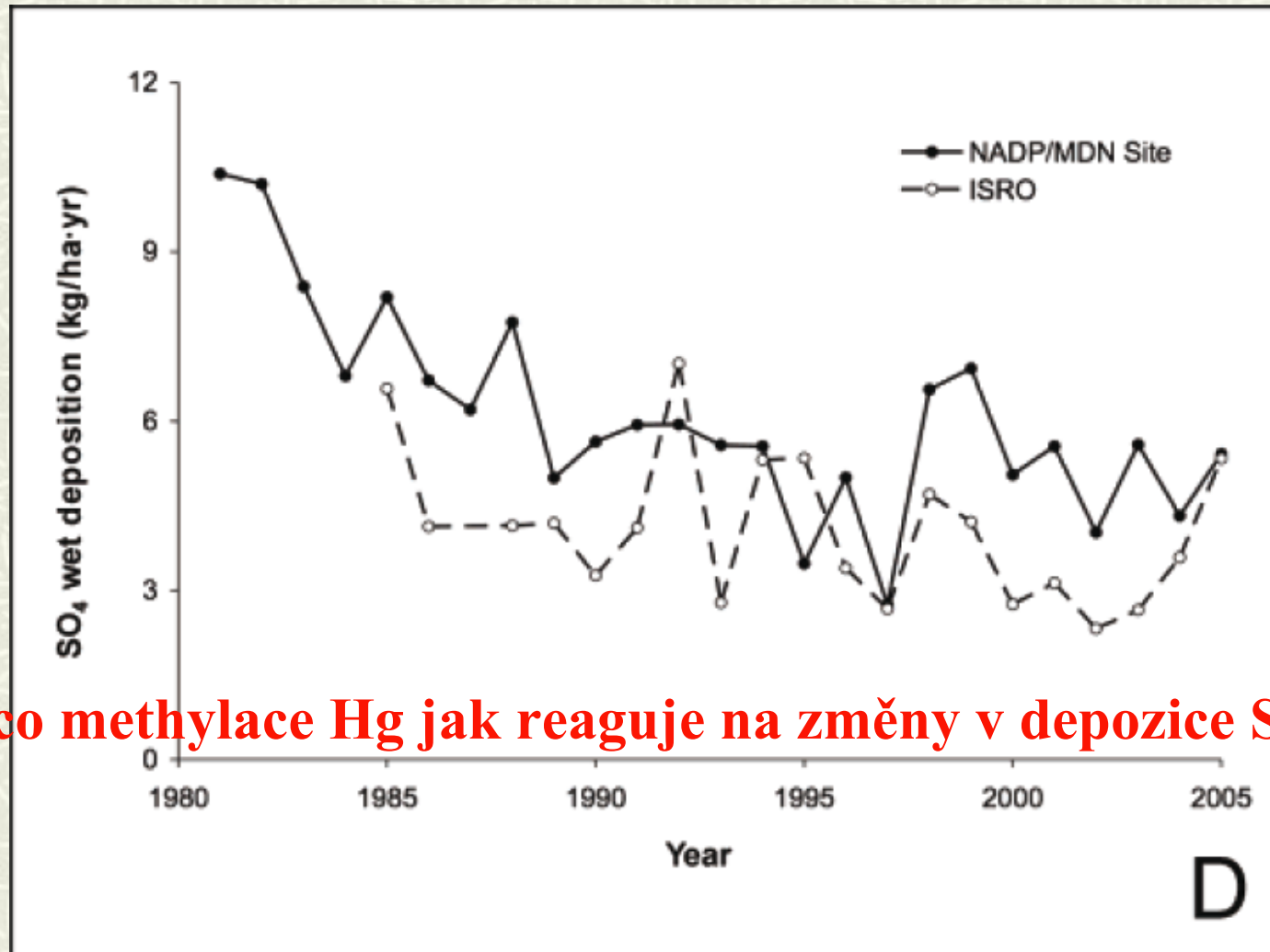


FIGURE 4. Profiles for Hg compared to chloride, sulfate, and electrical conductivity measurements (ECM). The y axis is scaled with the age–depth relationship, thus giving the Hg profile a slightly different appearance from Figure 3. ECM is a measure of the acidity of the ice. A correlation among chloride, sulfate ECM, and Hg is a strong indication of a volcanic source. Age–depth prediction limits are ± 10 years (90% confidence level); confidence limits are 2–3 years (1 σ) (adapted from Figure 3 in ref 17).

Vliv biogeochem. cyklu S na Hg



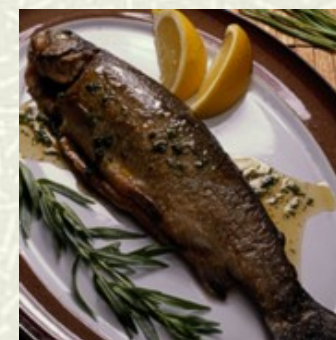
a co methylace Hg jak reaguje na změny v depozice SO₄²⁻?

D

Hlavní zdroje expozice pro člověka

Hlavní zdroje expozice pro člověka

- zubní výplně
- potrava
- ryby (sladkovodní – štiky a pstruzi; mořské - makrela, tuňák)
 - v mořských speciálně methylrtuť
- kosmetika – krémy
- stará měřicí technika
- zářivky a šetřící žárovky!!!



■ Děkuji za pozornost

Prezentovaná geochemická data pro povodí LP, LYS a PLB v ČR vznikla za finanční podpory grantového projektu **526/07/P170** uděleného GAČR

