

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích  
Zdravotně sociální fakulta

## **RTUŤ A JEJÍ SLOUČENINY V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ**

Bakalářská práce

Autor:           Luboš Préda

Vedoucí práce: Prof. RNDr. Jiří Patočka, DrSc.

Datum odevzdání práce : 16.5.2007

## **Summary**

### **MERCURY AND ITS COMPOUNDS IN ENVIRONMENT**

The bachelor's dissertation on the topic "Mercury and its Compounds in Environment" discusses the current state of contamination of environment with metallic mercury and its inorganic and organic compounds, natural and anthropogenic sources of emissions of mercury in atmosphere, in soil and in aquatic ecosystems, physical and chemical properties of mercury and its compounds, use of mercury, its toxicity and also the risk of intoxication.

Contamination of environment with mercury and its compounds is a serious ecological-social problem that affects directly the whole human population and in spite of this fact, the public is not informed adequately of it.

The aim of the bachelor's dissertation is to give a comprehensive outline of risks resulting from contamination of environment with mercury and its compounds not only in the field of prevention and safety of work in the scope of operation of the Police of the Czech republic, but also for the general public that would be interested in familiarizing with such issues and also to test knowledge of the population of impacts of contamination with mercury and its components. Collection of information about the extent of contamination of environment with mercury in the town of Tábor and its surroundings is another goal.

Prohlašuji, že svoji bakalářskou práci na téma „Rtuť a její sloučeniny v životním prostředí“ jsem vypracoval samostatně pouze s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu citované literatury.

Prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své bakalářské práce, a to v nezkrácené podobě elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách.

V Českých Budějovicích 16.5.2007

Luboš Préda

## OBSAH

Úvod .....	6
<b>1. Současný stav .....</b>	<b>8</b>
1.1 Stručná historie použití rtuti .....	8
1.2 Základní údaje o rtuti .....	9
1.2.1 Výskyt rtuti a její výroba .....	9
1.2.2 Vlastnosti rtuti vyplývající z elektronové struktury .....	10
1.2.3 Chemické sloučeniny rtuti .....	12
1.2.3.1 Sloučeniny rtuťné .....	12
1.2.3.2 Sloučeniny rtuťnaté .....	15
1.2.3.3 Sloučeniny organokovové .....	17
1.2.3.4 Komplexy dvojmocné rtuti .....	18
1.3 Toxické vlastnosti rtuti .....	19
1.3.2 Toxicita rtuti a jejích sloučenin .....	19
1.3.3 Intoxikace rtutí a jejími sloučeninami .....	23
1.3.3.1 Intoxikace elementární rtutí .....	23
1.3.3.2 Léčba intoxikace elementární rtutí .....	25
1.3.3.3 Intoxikace anorganickými sloučeninami .....	26
1.3.3.4 Léčba intoxikace anorganickými sloučeninami rtuti .....	27
1.3.3.5 Intoxikace organickými sloučeninami rtuti .....	28
1.3.3.6 Léčba intoxikace organickými sloučeninami rtuti .....	31
1.4 Rtuť ve výrobcích .....	32
1.5 Pohyb rtuti v biosféře .....	35
1.5.1 Přírodní zdroje emisí rtuti .....	35
1.5.2 Antropogenní zdroje emisí rtuti .....	39
1.5.3 Výskyt rtuti v ovzduší .....	41
1.5.3.1 Formy vstupu rtuti do kategorií zdrojů znečišťování ovzduší .....	41
1.5.3.2 Distribuce rtuti v emisích ze spalovacích procesů .....	46
1.5.3.3 Charakteristika tuhých znečišťujících látek .....	47

1.5.4 Výskyt rtuti v půdě .....	48
1.5.4.1 Kontaminace půd rtutí v důsledku antropogenní činnosti .....	48
1.5.4.2 Možnosti vstupu rtuti do potravního řetězce .....	50
1.5.4.3 Eliminace škodlivých koncentrací rtuti v půdě .....	50
1.5.5 Výskyt rtuti ve vodních ekosystémech .....	51
1.5.5.1 Kontaminace vody a zdroje znečištění .....	51
1.5.5.2 Kontaminace sedimentů dna .....	54
1.5.5.3 Toxicita rtuti pro ryby a další vodní živočichy .....	56
1.5.5.4 Rezidua rtuti v rybách a organismech vodního prostředí .....	57
<b>2. Cíle práce a hypotézy .....</b>	<b>60</b>
2.1 Cíle práce .....	60
2.2. Hypotézy .....	60
<b>3. Metodika .....</b>	<b>61</b>
3.1 Charakteristika souboru .....	61
<b>4. Výsledky .....</b>	<b>62</b>
<b>5. Diskuze .....</b>	<b>67</b>
5.1 Situace v České republice .....	69
5.2 Zatížení životního prostředí rtutí v aglomeraci města Tábor .....	71
5.3 Zhodnocení informovanosti veřejnosti .....	74
5.4 Bezpečnostní opatření při zacházení se rtutí .....	77
<b>6. Závěr .....</b>	<b>79</b>
<b>7. Seznam použité literatury .....</b>	<b>80</b>
<b>8. Klíčová slova .....</b>	<b>83</b>
<b>9. Přílohy</b>	

## 1. ÚVOD

Současný rozvoj ekonomiky jednotlivých států, ale i celých kontinentů se opírá především o intenzivní využívání surovinového bohatství, řešení náhradních zdrojů palivoenergetické bilance, ale i rostoucí vstupy chemie do úseků národního hospodářství, zemědělství, potravinářské obory nevyjímaje.

To všechno napomáhá intenzifikaci jednotlivých národohospodářsky důležitých výroby, ale současně to přináší i četná nežádoucí rizika ohrožování životního prostředí škodlivými látkami a kontaminace potravního řetězce cizorodými látkami.

V souvislosti se stále rychleji postupující industrializací a chemizací společnosti dochází k rychlému růstu produkce a spotřeby kovů a roste nebezpečí znečišťování biosféry různými kontaminanty, mezi jiným i tzv. těžkými kovy tedy především olovem, kadmíem a rtutí. Zvyšování koncentrace těchto kovů v životním prostředí člověka – v ovzduší, v půdě, ve vodě a následně v potravě – se stalo vážným hygienickým problémem, který ukazuje na nezbytnost se touto záležitostí zabývat.

Rtuť a její sloučeniny jsou vysoce toxické pro člověka, ekosystémy i volně žijící zvířata. Původně se na znečištění rtutí nahlíželo jako na naléhavý místní problém, ale nyní je již chápáno jako problém chronický, celosvětově rozšířený. Vysoké dávky rtuti mohou být pro člověka smrtelné, ale i relativně nízké dávky mohou velmi vážně poškodit vývoj a nervový systém člověka a jsou spojovány i s možnými škodlivými účinky na reprodukční systém. Rtuť také zpomaluje mikrobiologické procesy v půdě a podle směrnice Evropského parlamentu a Rady EU (č. 200/60/ES ve znění rozhodnutí č. 2001/2455/ES) je zařazena mezi nejnebezpečnější látky.

Zamořování rtutí se týká v podstatě všech kontinentů i když některé části Asie a Afriky jsou na tom nejhůře. Primárním zdrojem uvolňované rtuti je, vedle zdrojů tvořících přirozené pozadí (vulkanická činnost nebo větrající horniny), mobilizace rtuti antropogenním působením, jako je např. spalování fosilních paliv nebo manipulace s kovovou rtutí či jejími sloučeninami v technologických procesech směřujících k výrobě produktů nebo jejich likvidaci.

Znečištění prostředí lokálního charakteru z krátkodobého hlediska přispívá ke globálnímu znečišťování životního prostředí z hlediska dlouhodobého. To vede ke

znečištění i oblastí s malými či žádnými zdroji rtuti, jako je např. Antarktida.

V průmyslově vyspělých oblastech hraje stále významnější roli remobilizace dříve deponované rtuti v půdě, sedimentech a vodních tocích. Vysoká kontaminace prostředí rtutí je v okolí provozovaných nebo opuštěných dolů a chemických provozů. Z nich se uvolňuje rtuť a její sloučeniny při erozi půdy, záplavách, apod.

V období posledních dvaceti let se začaly mezinárodní environmentální organizace cíleně zabývat otázkou jak zvrátit nebo alespoň zpomalit dynamiku pozvolna vzrůstajících koncentrací rtuti nebo jejích sloučenin v ovzduší, vodě a půdě.

Téma práce „Rtuť a její sloučeniny v životním prostředí“ si autor vybral s ohledem na skutečnost, že kontaminace životního prostředí rtutí a jejími sloučeninami je vážný ekologicko-spoolečenský problém, který se bezprostředně dotýká celé lidské populace, a přesto o něm není veřejnost dostatečně informována.

Cílem bakalářské práce je podat ucelený přehled o nebezpečí plynoucího ze znečištění životního prostředí rtutí a jejími sloučeninami a to nejen v oblasti prevence a bezpečnosti práce v resortu Policie ČR, ale i široké laické veřejnosti, která by měla zájem se s touto problematikou seznámit a zároveň informovanost obyvatel o dopadech kontaminace rtutí a jejími sloučeninami ověřit. Dalším cílem je shromáždění informace o rozsahu kontaminace životního prostředí rtutí ve městě Tábor a jeho okolí.

## 1. SOUČASNÝ STAV

### 1.1 Stručná historie použití rtuti

Těžba rtuti a použití má tradici několik tisíciletí. Nejstarší vzorek kovové rtuti byl nalezen v jedné hrobce v Egyptě, ve které byla objevena obřadní nádobka s kapkou rtuti, přičemž stáří hrobu bylo odhadnuto na pět tisíc let. Z některých egyptských písemných památek vyplývá, že Egypťané nepochybně znali jak výrobu rtuti, tak i amalgamací s cínem a mědí. Předpokládá se, že již od 6. století př.n.l. se používání rtuti rozšířilo i jako léčebného prostředku.

Zřejmě ještě déle jsou známy některé sloučeniny rtuti, zejména rumělka, která byla používána pravděpodobně již prehistorickým člověkem jako rituální a kosmetická barva.

První písemné doklady o snaze použít rtuť k léčebným účelům jsou ve spisech Aristotelových (4. stol. př.n.l.), kde je elementární rtuť, nazývána jako „tekuté stříbro“, doporučována k léčení některých kožních chorob.

Značného uplatnění našla rtuť a její sloučeniny v Římě. Znalosti převzali Římané od Řeků a rtuť byla používána při výrobě zlata amalgamací. Ze sloučenin rtuti našla největšího uplatnění zejména rumělka („rumělkový okr“), která se používala jako dekorační pigment ve stavebnictví a v kosmetice, ale našla uplatnění i v lékařství při léčení očních chorob a kožních onemocnění. S pádem Říma poklesla popularita rtuti i její spotřeba. Nicméně, i nadále byla rumělka používána při terapii zavšivení, svrabu, svědění, různých vyrážek a dokonce i lepry.

Ve středověku získal popularitu Paracelsus (1493 – 1541), který požíval rtuť kromě léčení svrabu a zavšivení i k léčení syfilidy. Terapie byla pak hojně rozšířená a dodnes můžeme její aplikaci detekovat na kosterních pozůstatcích. Chemické znalosti středověku dávaly rtuti významné postavení. Jedna z alchymistických teorií tvrdila, že všech sedm tehdy známých kovů v podstatě tvoří rtuť a síra, jejich vzájemný poměr a čistota určovala druh vzniklého kovu či sloučeniny. Rtuť byla v této souvislosti považována za podstatu všech kovů. Tato hypotéza pak dala teoretický základ všem snahám alchymistů o výrobu zlata transmutací.



Moderní použití rtuti se datuje zhruba od roku 1557, kdy byl objeven způsob výroby stříbra amalgamací. Vynález rtuťového barometru Torricellim v roce 1643 a rtuťového teploměru Fahrenheitem v roce 1720 jsou další významná použití rtuti v tomto období.

Později našla rtuť dalšího technického využití, připomenout lze alespoň rtuťové rozbušky, bateriové články, výbojky, elektrotechnické součástky atd. V současné době se odhaduje, že použití rtuti čítá na 3 000 položek.

V moderní medicíně je rtuť účinnou složkou diuretik, antiseptik a léků v kožním lékařství (ještě v minulém století i při léčení syfilidy). Je dosud nezbytnou komponentou zubních výplní a ani novější technologie nedokázaly zubní výplně na bázi amalgamu vytlačit. Dříve byly některé sloučeniny rtuti (např. chlorid rtuťnatý nebo kyanid rtuťnatý) používány v medicíně jako účinná antiseptika.<sup>(2)</sup>

## 1.2 Základní údaje o rtuti

### 1.2.1 Výskyt rtuti a její výroba

Rtuť se v přírodě vyskytuje v čisté kovové formě pouze sporadicky.

Za normální teploty je rtuť stříbrolesklá kapalina, která po silném ochlazení tuhne v stříbrolesklé osmistěny, které pak tají kolem  $-39^{\circ}\text{C}$ . Za normálního tlaku rtuť vře při  $357^{\circ}\text{C}$ , přičemž vznikají v průhledu modré páry. Rtuť těká s vodní parou. Je dobrým vodičem elektrického proudu (i když podstatně horším než stříbro). Hustota rtuti je  $13,59\text{ g/cm}^3$ .

Rtuť se za normální teploty slučuje s kyslíkem jen nepatrně; zřetelnější oxidace nastává za tepla, zejména kolem jejího bodu varu (na povrchu se tvoří zvolna vrstva oxidu rtuťnatého  $\text{HgO}$ ). Ozon působí na rtuť již za normální teploty za vzniku kysličníku rtuťného  $\text{Hg}_2\text{O}$ . Podobně reaguje rtuť za normální teploty s halogeny a se sírou.

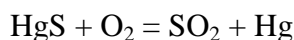
S vodou a s vodní parou rtuť nereaguje, sirovodík se působením rtuti rozkládá za tepla. V koncentrované kyselině chlorovodíkové se rtuť rozpouští jen nepatrně, podobně je tomu i s kyselinou bromovodíkovou. Naproti tomu se rychle rozpouští v kapalném jodovodíku. Koncentrovaná kyselina sírová rozpouští rtuť za normální teploty velmi

zvolna, za zvýšené teploty již rychle za vzniku síranu a oxidu siřičitého. V kyselině dusičné se rtuť rozpouští snadno; podle teploty a poměru rtuti ke kyselině vzniká buď dusičnan rtuťný nebo rtuťnatý. Lučavka královská rozpouští rtuť na chlorid rtuťnatý.

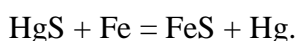
Rtuť se slévá s různými kovy na amalgamy, které jsou buď kapalné nebo tuhé, podle množství rtuti a povahy druhého kovu. Některé amalgamy jsou krystalické a mají stechiometrické složení ( $\text{NaHg}_2$ ,  $\text{NaHg}$ ,  $\text{BaHg}_{13}$ ,  $\text{BaHg}_{12}$ , pravděpodobně  $\text{Ag}_3\text{Hg}_4$  a  $\text{Ag}_2\text{Hg}_4$ ,  $\text{Au}_8\text{Hg}$ ,  $\text{Au}_2\text{Hg}_3$ ,  $\text{AuHg}_2$ ). Některé amalgamy se využívají jako redukční činidla v organické chemii (např. sodíkový amalgam, který s vodou reaguje za vzniku velmi reaktivního nascentního vodíku). Stálé využití mají amalgamy ve stomatologické praxi a jejich náhrada jinými dentálními komponentami nebyla dosud zcela úspěšně vyřešena.

Nejčastěji vyskytující se rudou, která slouží i k výrobě rtuti, je siřník  $\text{HgS}$ , rumělka. Vzácněji se nalézají kysličníky, chloridy, jodidy apod. Znaměřší naleziště rumělky jsou ve Španělsku, Slovinsku, Itálii, USA a Rusku.<sup>(8)</sup>

Výroba rtuti vychází hlavně z rumělky, siřníku rtuťnatého  $\text{HgS}$ , která se praží, přičemž se síra oxiduje na oxid siřičitý, kdežto rtuť, která se nesnadno oxiduje, uniká v podobě par, které se zachytí kondenzací:



Dříve se používal i způsob rozkladu rumělky pálením vápnem nebo se železem:



Znečištěná rtuť se čistí filtrací nebo destilací. V polarografické praxi, kde je rtuť užívána jako kapková elektroda, se rtuť často čistí jednoduchým rozstříknutím tenkého proudu rtuti do vrstvy zředěné kyseliny dusičné, v níž se ostatní kovy rozpustí, kdežto rtuť projde většinou nerozpuštěna.

### ***1.2.2 Vlastnosti rtuti vyplývající z elektronové struktury***

Rtuť patří do skupiny IIb periodické tabulky prvků spolu se zinkem a kadmíem. Tyto tři prvky následují po mědi, stříbru a zlatu a mají vně obsazených d-slupek dva s-elektrony. Jejich některé vlastnosti porovnává následující tabulka č. 1

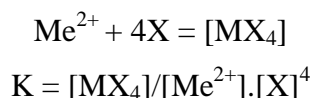
Tabulka č. 1 – Některé vlastnosti prvků skupiny IIB periodické tabulky

	<b>zinek</b>	<b>kadmium</b>	<b>rtuť</b>
vnější elektronová konfigurace	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>	5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>
ionizační potenciály (eV)			
prvý	9,39	8,99	10,43
druhý	17,89	16,84	18,65
třetí	400	38,0	34,3
bod tání (°C)	419	321	-38,87
bod varu (°C)	31,2	26,8	14,7
vypařovací teplo (kcal/mol)	31,2	26,8	14,7
poloměr dvojmocného iontu (Å)	0,69	0,92	0,93

Zatímco u mědi, stříbra a zlata ztrácejí obsazené d-slupky jeden nebo dva d-elektrony za vzniku iontů nebo komplexů v oxidačních stavech II nebo III, u prvků II. skupiny není znám oxidační stav vyšší než II. Je to způsobeno mimořádně vysokými třetími ionizačními potenciály u Zn, Cd a Hg (viz tabulka vlastnosti prvků výše) a solvatční ani mřížkové energie nemohou chemicky stabilizovat oxidační stupeň III (trojmocensví). Jednomocná rtuť vykazuje zvláštní odchylku, když tvoří neobvyklý ion Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>.

Prvky Zn, Cd a Hg jsou řazeny mezi prvky nepřechodné, protože nevykazují proměnlivé mocenství ve významné míře a netvoří sloučeniny, v nichž by nebyla d-slupka zcela zaplněna. Avšak svojí schopností tvořit komplexy (zejména s amoniakem, aminy a ionty halogenidovými a kyanidovými) přechodné prvky poněkud připomínají, tato schopnost je ale velmi snížena, takže nejsou již známy žádné karbonyly, nitrosyly, olefinové komplexy apod. toho typu, jaký tvoří přechodné prvky.

Schopnost tvořit komplexy u prvků IIB skupiny je nejvýraznější u Hg<sup>2+</sup>, což potvrzují hodnoty konstant komplexity *K* některých typických komplexů Zn, Cd a Hg podle následujících vztahů a tabulky č. 2.



Tabulka č. 2 – Konstanty komplexity  $K$  některých komplexů Zn, Cd a Hg

X	K		
	Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>
Cl <sup>-</sup>	1	10 <sup>3</sup>	10 <sup>16</sup>
Br <sup>-</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>22</sup>
I <sup>-</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>30</sup>
NH <sub>3</sub>	10 <sup>9</sup>	10 <sup>7</sup>	10 <sup>19</sup>
CN <sup>-</sup>	10 <sup>16</sup>	10 <sup>18</sup>	10 <sup>41</sup>

Všechny tři kovy, Zn, Cd a Hg, tvoří různé kovalentní sloučeniny díky polarizační schopnosti iontů Me<sup>2+</sup>. Rtuť má snahu tvořit kovalentní vazby a poskytuje tak velký počet organokovových sloučenin obecného typu R<sub>2</sub>Hg a R<sub>2</sub>HgX, které jsou stálé na vzduchu i ve vodném prostředí. Naproti tomu obdobné sloučeniny zinku a kadmia jsou na vzduchu a i ve vodném prostředí nestálé a reaktivnější. Stabilita sloučeniny rtuti není důsledkem silných vazeb, ale nízké afinity rtuti ke kyslíku.<sup>(1)</sup>

### 1.2.3 Chemické sloučeniny rtuti

#### 1.2.3.1 Sloučeniny rtuťné

Ion rtuťný (<sup>+</sup>Hg—Hg<sup>+</sup>) vzniká snadno redukcí solí rtuťnatých a stejně snadno se na ně oxiduje. Délka vazeb Hg—Hg je ve rtuťných sloučeninách různá, jak ukazuje následující tabulka č. 3.

Tabulka č. 3 – Délky vazeb Hg—Hg v různých rtuťných sloučeninách

sloučenina	délka vazby Hg—Hg (Å)
Hg <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	2,43
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,53
Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	2,58
Hg <sub>2</sub> J <sub>2</sub>	2,69
Hg <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2,54

Dvojjaderná povaha rtuťného iontu ( $\text{Hg}_2^{2+}$ ) se opírá o řadu důkazů, z nichž lze uvést alespoň následující:

1. Sloučeniny rtuťné jsou diamagnetické, a to jak v pevném stavu, tak v roztoku (kdežto ion  $\text{Hg}^+$  by měl jeden nepárový elektron).
2. Podle rentgenové strukturní analýzy řady solí existují individuální ionty  $\text{Hg}_2^{2+}$ , přičemž délka vazby  $\text{Hg—Hg}$  není konstantní (viz tabulka č.3) a zdá se, že délka vazby klesá (a síla vazby stoupá) s klesajícím sklonem ke kovalentní vazbě.
3. Ramanovo spektrum vodného roztoku dusičnanu rtuťného obsahuje výraznou čáru, kterou lze přiřadit právě vazbě  $\text{Hg—Hg}$ .
4. Studium rovnováh potvrzuje předpoklad existence iontu  $\text{Hg}_2^{2+}$ , jako např. v případě přidavku nadbytku rtuti k roztoku původně X-molárnímu dusičnanu rtuťného; vznikne rovnováha mezi  $\text{Hg}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  a  $\text{Hg}^{2+}$  charakterizovaná rovnovážnými konstantami:

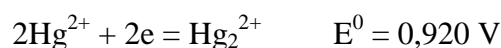
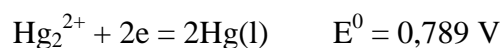


kde  $f$  představuje podíl původního iontu  $\text{Hg}^{2+}$ , jehož úbytek při dosažení rovnováhy byl zjištěn analyticky. Bylo zjištěno, že z hodnot  $K$  a  $K'$ , vypočtených z pokusných dat při různých hodnotách  $X$ , jsou hodnoty  $K$  v podstatě konstantní, kdežto  $K'$  nikoli.

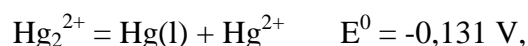
5. Elektrické vodivosti roztoků solí rtuťných připomínají co do velikosti a závislosti na koncentraci spíše vodivost elektrolytů jedno-dvojmocných než jednomocných.

Kvalitativně lze stabilitu  $\text{Hg}_2^{2+}$  vysvětlit pravděpodobně velkou elektronovou afinitou  $\text{Hg}^+$ , což je dáno tím, že slupka  $4f$  odstiňuje u rtuti poměrně slabé  $6s$ -elektrony. Vysoký ionizační potenciál rtuti je také příčinou zjevu tzv. „inertního páru“, což se odráží ve výjimečně ušlechtilém charakteru rtuti a její nízké vypařovací energii.

K rovnováze  $\text{Hg}^{\text{I}} - \text{Hg}^{\text{II}}$  je třeba uvést následující vztahy:



Pro disproportionační rovnováhu platí:

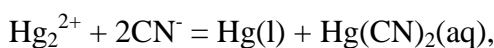
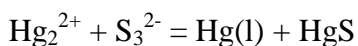
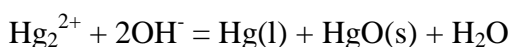


a rovnovážná konstanta je

$$K = [\text{Hg}^{2+}]/[\text{Hg}_2^{2+}] = 6,0 \cdot 10^{-3}.$$

Ze standardních potenciálů vyplývá, že lze oxidovat rtuť na  $\text{Hg}^{\text{I}}$  (ale nikoli na  $\text{Hg}^{\text{II}}$ ) pouze oxidačními činidly s potenciály v rozmezí -0,79 až -0,85 V. Protože tomuto požadavku nevyhovuje žádné běžné oxidační činidlo, je zřejmé, že rtuť, na níž působí nadbytek oxidačního činidla, přechází zcela na  $\text{Hg}^{\text{II}}$ . Je-li ale rtuť alespoň v 50% nadbytku, vzniká pouze  $\text{Hg}^{\text{I}}$ , neboť podle výše uvedené disproportionační rovnováhy je ion  $\text{Hg}_2^{2+}$  snadno redukován rtuť  $\text{Hg(l)}$  na ion  $\text{Hg}_2^{2+}$ .

Jak napovídá hodnota rovnovážné konstanty  $K$ , bude způsobovat disproportionaci  $\text{Hg}_2^{2+}$  jakékoliv činidlo, které snižuje aktivitu  $\text{Hg}^{2+}$  (např. srážením nebo tvorbou komplexu) významněji, než snižuje aktivitu  $\text{Hg}_2^{2+}$ . Takových činidel je mnoho, a proto počet stálých sloučenin  $\text{Hg}^{\text{I}}$  je omezen. Jako příklad lze schematicky uvést reakce iontu  $\text{Hg}_2^{2+}$  s ionty hydroxylovými, siřičovými nebo kyanidovými:



kde v prvním případě vzniká černá sraženina  $\text{Hg}$  a  $\text{HgO}$ , ve druhém směs  $\text{Hg}$  a mimořádně těžce rozpustného  $\text{HgS}$  a ve třetím případě vzniká  $\text{Hg(CN)}_2$ , který je sice rozpustný, ale velmi nepatrně disociován.

Z mála sloučenin rtuťných jsou nejznámější halogenidy, z nichž fluorid je ve vodě nestálý a hydrolyzuje se na kyselinu fluorovodíkovou a neizolovatelný hydroxid rtuťný, ostatní halogenidy jsou vysoce nerozpustné. Dusičnan rtuťný je znám jako dihydrát  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , u něhož byl strukturní analýzou prokázán ion  $[\text{H}_2\text{O—Hg—Hg—OH}_2]^{2+}$ , a podobně je znám i chloristan  $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; oba jsou velmi rozpustné ve vodě a přidávkem vhodného aniontu lze připravit jiné nerozpustné rtuťné soli. Mezi dále známé rtuťné soli patří i málo rozpustný síran, chlorečnan, bromičnan, jodičnan a octan.

Rtuťný ion tvoří málo komplexů, což je způsobeno jednak jeho malou tendencí k

tvorbě kovalentních vazeb, jednak proto, že s většinou ligandů tvoří ion rtuťnatý ještě stálejší komplexy, takže ion rtuťný disproportionuje.<sup>(1)</sup>

### 1.2.3.2 Sloučeniny rtuťnaté

Oxid rtuťnatý se vyskytuje vzácně v přírodě jako minerál montroydit. Uměle se připravuje mírnou pyrolýzou dusičnanu rtuťného nebo rtuťnatého, přímou reakcí rtuti a kyslíku při 300 – 350 °C nebo zahříváním alkalického roztoku  $K_2HgJ_4$ .

Sirník rtuťnatý  $HgS$  se sráží z vodných roztoků jako černá značně nerozpustná sraženina. Černý sirník je nestálý a zahříváním přechází na červenou formu, totožnou s nerostem rumělkou (cinabaritem). Červená forma má deformovanou mřížku chloridu sodného s řetězcí  $Hg-S$  (podobně je tomu i v případě  $HgO$ ). V přírodě se sirník rtuťnatý dále vyskytuje jako minerál metacinabatrit, který má strukturu sfaleritovou.

Halogenidy rtuťnaté vykazují základní odlišnosti mezi fluoridy a ostatními halogenidy, chloridy, bromidy a jodidy. Fluorid rtuťnatý je v podstatě iontový a krystaluje s fluoritovou strukturou. Dvojmocná rtuť nemá sklon vytvářet kovalentní vazby  $Hg-F$ , a proto nejsou známy fluorokomplexy.

Ostatní halogenidy – na rozdíl od fluoridu – vykazují značný kovalentní charakter, přičemž u chloridu  $HgCl_2$  je tento charakter nejvýraznější.

Chlorid rtuťnatý krystaluje v molekulové mřížce, kde dvě kratší vzdálenosti  $Hg-Cl$  jsou zhruba stejně dlouhé jako vazby  $Hg-Cl$  v molekule  $HgCl_2$  v plynné fázi, kdežto nejbližší nejkratší vzdálenosti jsou mnohem delší.

Bromid a jodid rtuťnatý krystalují ve vrstevnatých mřížkách. V  $HgBr_2$  je každý atom rtuti obklopen šesti atomy bromu, z nichž dva jsou mnohem blíže než zbývající čtyři a lze se domnívat, že se jedná o deformované molekuly. Mřížku  $HgJ_2$  nelze považovat za molekulovou, je tvořena pravidelnými tetraedry  $HgJ_4$  se vzdáleností  $Hg-J$  mnohem větší, než je vazba  $Hg-J$  ve volných molekulách.

V parách a ve vodných roztocích jsou chloridy, bromidy a jodidy rtuťnaté zřetelně ve formě molekul. Ve srovnání s iontovým fluoridem vykazují ostatní halogenidy rtuťnaté značně nižší body tání a varu a také značnou rozpustnost v řadě organických rozpouštědel, jak ukazuje následující tabulka č. 4.

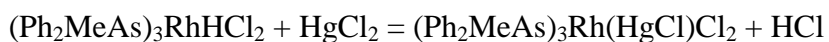
Tabulka č. 4 – Některé vlastnosti halogenidů rtuťnatých.

halogenid	rozpuštnost, mol/100 mol při 25 °C					
	bod tání [°C]	bod varu [°C]	H <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCOCH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
HgF <sub>2</sub>	645	650	hydrolyzuje	nerozpuštný	nerozpuštný	nerozpuštný
HgCl <sub>2</sub>	280	303	0,48	8,14	9,42	0,152
HgBr <sub>2</sub>	238	318	0,031	3,83	-	-
HgJ <sub>2</sub>	257	351	0,00023	0,396	0,566	0,067

Další iontové sloučeniny dvojmocné rtuti, které jsou ve vodném roztoku značně disociovány, jsou dusičnany, sírany a chloristany. Vzhledem k tomu, že hydroxid rtuťnatý je velmi slabou zásadou, mají roztoky těchto solí značný sklon k hydrolyze a aby byly stálé, musí být okyseleny.

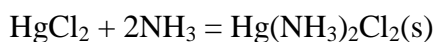
Kyanidy, šťavelany, fosforečnany a thiokyanatany zůstávají zčásti nebo zcela ve vodě nedisociovány nebo nerozpustné, a proto jsou vůči hydrolyze stálé. Částečně disociují soli karbonových kyselin.

Dvojmocná rtuť tvoří četné sloučeniny, v nichž je vázána na atomy jiných kovů, včetně atomů přechodných prvků. Např. působením chloridu rtuťnatého na karbonylové aniony nebo hydridy vznikají sloučeniny typu  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$  a  $\text{HgFe}(\text{CO})_4$  nebo v případě hydridů rhodia, osmia a iridia vznikají sloučeniny s podobnou vazbou kov—kov, např.:



Rtuťnaté ionty rovněž katalyzují řadu reakcí komplexních sloučenin, mechanismus není zcela objasněn a předpokládají se přechodové stavy s chloridovými můstky.

Známa reakce amoniaku s chloridem rtuťnatým, jež se využívá v kvalitativní analýze, dává různé produkty podle reakčních podmínek:





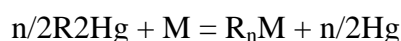
V uvedených rovnicích jsou rovnováhy labilní, takže změnou koncentrací  $\text{NH}_3$  a  $\text{NH}_4^+$  lze získat různé produkty.

### 1.2.3.3 Sloučeniny organokovové

Je známo velké množství organortuťnatých sloučenin, z nichž některé mají určité pozitivní fyziologické vlastnosti. Sloučeniny jsou typu  $\text{RHgX}$  a  $\text{R}_2\text{Hg}$  a získávají se z chloridu rtuťnatého a Grignardových činidel ve vhodných molárních poměrech. U sloučenin arylrtuťnatých lze použít i mnoha jiných reakcí, mezi nimiž je pozoruhodná „merkurační“ reakce aromatických uhlovodíků pomocí octanu rtuťnatého, jejíž mechanismus není jednoznačně objasněn.

Sloučeniny  $\text{RHgX}$  jsou krystalické látky, jejichž vlastnosti jsou odvislé od povahy X. Jeli X atom nebo skupina schopná tvořit se rtuť kovalentní vazby (např. Cl, Br, J, CN, SCN, OH), vzniká kovalentní nepolární látka, rozpustnější více v organických rozpouštědlech než ve vodě. Je-li X ion síranový nebo dusičnanový, vzniká látka solného charakteru a pravděpodobně zcela iontová, jako např.  $[\text{RHg}]^+\text{NO}_3^-$ . Octany se chovají jako slabé elektrolyty.

Dialkylové a diarylové sloučeniny jsou nepolární, těžké a toxické kapaliny nebo nízkotající pevné látky. Tepelně jsou dosti nestálé a citlivé na světlo, ale lze je uchovávat. Jejich hlavní použití je při přípravě organokovových sloučenin přímou výměnou, např.:



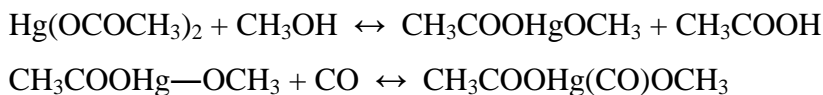
Reakce probíhá v podstatě úplně s alkalickými kovy, kovy alkalických zemin, Zn, Al, Ga, Sn, Pb, Bi, Se a Te. U india, thalia a kadmia ale vede pouze ke zvrtné rovnováze.

Sloučeniny  $\text{R}_2\text{Hg}$  vykazují velmi nízkou reaktivitu vůči kyslíku, vodě, aktivnímu vodíku a organickým funkčním skupinám.

Adice rtuťnatých solí  $\text{HgX}_2$  na olefiny pravděpodobně probíhá v sousedství dvojně vazby a v mnoha případech je ve vodném roztoku následována hydrolyzou, např.:



Za atmosférického tlaku absorbují etanolové roztoky octanu rtuťnatého snadno oxid uhelnatý a výslednou sloučeninu lze převést halogenidy na sloučeniny typu  $\text{XHgCOOCH}_3$ . Pravděpodobně jde o reakci, při níž se oxid uhelnatý vsouvá mezi Hg a O solvolyzovaného iontu rtuťnatého:



Ze vzniklé sloučeniny je možné regenerovat oxid uhelnatý zahřátím nebo působením koncentrované kyseliny chlorovodíkové.<sup>(5)</sup>

Sloučeniny *organortuťné* nebyly připraveny nebo alespoň popsány v dostupné literatuře.

#### 1.2.3.4 Komplexy dvojmocné rtuti

Ion  $\text{Hg}^{2+}$  má silnou snahu tvořit komplexy a jsou pro něj charakteristická koordinační čísla dvě a čtyři a uspořádání lineární a tetraedrické. Méně běžná je konfigurace oktaedrická a jsou známy i komplexy s koordinací pět.

Vazby rtuť—ligand mají zřejmě značný kovalentní charakter, zejména v případě koordinace dvě. Nejstálejší komplexy jsou sloučeniny s halogeny, uhlíkem, dusíkem, fosforem a sírou jako ligandovými atomy.

V případě halogenů existují částice  $[\text{HgX}]^+$ ,  $\text{HgX}_2$ ,  $[\text{HgX}_3]^-$  a  $[\text{HgX}_4]^{2-}$ . Kyanid rtuťnatý se rozpouští v nadbytku kyanidu na tetraedrický ion  $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ , thiokyanatový komplex je podobný  $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ .

Jsou známy komplexy oxoaniontů, např.:



Dialkylsulfidy poskytují komplexy typu  $\text{R}_2\text{S.HgX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ ), které jsou dimerními a rovněž monomerními komplexy  $(\text{R}_2\text{S})_2\text{HgX}_2$ . Podobným způsobem tvoří komplexy s halogenidy fosfiny a arsiny, které ale poskytují i vícemůstkové struktury.

I když u dvojmocné rtuti převažuje snaha tvořit sloučeniny amonné, různé aminy poskytují s dvojmocnou rtuť komplexu a afinita dvojmocné rtuti k dusíkatým ligandům ve vodném roztoku převyšuje afinitu přechodových kovů.

## 1.3 Toxické vlastnosti rtuti

### 1.3.2 Toxicita rtuti a jejích sloučenin

Patologické vlastnosti rtuti a jejích sloučenin jsou sledovány po dlouhou řadu let. Za nejtoxičtější sloučeniny rtuti jsou pokládány její etyl- a metyl-sloučeniny, obecně alkyl-sloučeniny, které navíc mají výraznou tendenci k bioakumulaci.

Používání sloučenin rtuti k chemickému ošetření obilí vedly k otravám, z nichž historicky nejznámější je otrava několika tisíc obyvatel v Iráku v r. 1972, kdy mořené obilí (pšenice a ječmen) byly dány pro přímou konzumaci. Jinou podobnou událostí byla hromadná otrava obyvatel (a domácích zvířat) v Minamatě, ve stejnojmenném mořském zálivu a v Niigatě na řece Agano v Japonsku. Do minamatského zálivu vypouštěly závody na výrobu vinylchloridu a acetaldehydu značné množství rtuti odpadními vodami. Od roku 1953 do roku 1960 bylo popsáno 111 případů otrav osob, které jedly ryby a měkkýše žijící ve vodách kontaminovaných rtutí, z toho bylo 19 případů kongenitálních otrav. Rybolov byl v zátocě Minamata zakázán na konci roku 1956. Medián hodnot obsahu celkové rtuti v rybách z vod minamatské zátoky v době hromadné otravy byl určen na  $11 \text{ mg.kg}^{-1}$  čerstvé hmotnosti. K podobné hromadné otravě došlo v Niigatě na řece Agano. U 120 osob byly popisovány příznaky jako znecitlivění distálních partií končetin, znecitlivění kolem úst a zúžení zorného pole. V roce 1971 byl publikován celkový počet 269 otrav methylrtutí v Minamatě a Niigatě, z nichž bylo 55 smrtelných. Do roku 1974 bylo již zaznamenáno 700 případů otravy methylrtutí v Minamatě a více než 500 případů v Niigatě.<sup>(32)</sup>

Symptomy intoxikace rtutí se projevují zejména zúžením zorného pole, atrofií mozkové kůry, poruchami chování, řeči, polykání, sluchu nebo svalovým třesem. Kromě nervové soustavy jsou otravou rtutí postiženy i ledviny, kde destrukce činnosti spočívá v degeneraci proximálních tubulů a je tak rychlá, že již za 2 – 3 hodiny po aplikaci dávky  $4,0 \text{ mg}$  chloridu rtuťnatého ( $\text{HgCl}_2$ )/kg jsou patologické změny tubulů detekovatelné citlivými histologickými metodami.

Bylo prokázáno, že pro ledviny je více toxická rtuť v anorganické formě, kdežto pro nervový systém mají větší toxický účinek organokovové sloučeniny. Některé pokusy

vedly k poznatku, že methylrtuť má účinek na nervová vlákna tím, že naruší funkci vápníkových iontů pro přenos vzruchů nervovými vlákny (pokusy provedeny s králičím nervem).

Poměrně málo prací je věnováno studiu vlivu rtuti na funkci jater. Dosud bylo potvrzeno, že játra rtuť rychle kumulují a vylučují ji žlučí do střeva. Ve formě methylrtuti je zhruba ze dvou třetin rtuť opět vstřebávána do krve, pouze jedna třetina rtuti se ze žluči dostane do výkalů a je vyloučena z organismu. V játrech se z methylrtuti částečně uvolňuje volná anorganická rtuť, která je opět vylučována žlučí do střeva vázaná na nízkomolekulární bílkovinný nosič. Zpětná reabsorpce této anorganické rtuti je ve střevě velmi malá, pokud k ní vůbec dochází. Rtuť obsažená ve výkalech je tedy zčásti anorganická rtuť a methylrtuť vyloučená žlučí a zčásti rtuť zachycená na odloupaných epiteliích střevní výstelky. Nejvýraznější degenerativní změny jaterní tkáně se objevují 2 – 4 dny po akutní intoxikaci. Tyto histologické změny časově korespondují s maximálními hladinami absolutního obsahu rtuti v játrech, které se zjišťují zhruba po dvou dnech po otravě.

Bylo prokázáno, že rtuť je schopna proniknout přes placentární bariéru a intoxikovat plod. Intenzita průniku iontů rtuti je dána chemickou vazbou. Nejmenší schopnost průniku má anorganická rtuť, vyšší mají aryl- a alkyl- sloučeniny rtuti. Placenta může do určité míry ochránit plod před akutní intoxikací methylrtutí, avšak při chronických zátěžích fetus usnadňuje přestup rtuti placentou a akumuluje ji především v mozku a v červených krvinkách. Výzkumy prokázaly, že již po dvou dnech intoxikace mateřského organismu methylrtutí byla koncentrace rtuti v mozkových polokoulích plodu dvakrát vyšší než u matky a čtyřikrát vyšší ve fetálním mozečku ve srovnání s matkou. Vyplývá z toho závažný problém, že plod může být intoxikací rtutí vážně ohrožen, aniž by mateřský organismus jevil známky otravy.

Resorpce anorganicky vázané rtuti je velmi malá, v průměru asi 7 % se vstřebává v trávicí soustavě. Intenzita vstřebávání rtuti (a podobně olova, kadmia a jiných kovů) v trávicím ústrojí není závislá na koncentraci prvku. Při modelové intoxikaci methylrtutí zvířat krmených různými dietami byla zjištěna různá retence a vylučování rtuti, z čehož bylo odvozeno, že v organismu dochází k různě intenzivní demethylaci v závislosti na

složení střevní mikroflóry. U sajících mláďat se anorganická rtuť vstřebává několikanásobně intenzivněji než u dospělých jedinců. Intenzivní resorpce je pravděpodobně umožněna tím, že rtuť tvoří specifický komplex s mléčnými bílkovinami, které se u mláďat vstřebávají.

Afinitu rtuti k ledvinné tkáni vysvětlují někteří autoři obsahem specifické bílkoviny v ledvinách, metaloproteinu, který váže rtuť. Tato bílkovina se tvoří v játrech a její tvorba je odpovědí organismu na kontaminaci těžkými kovy a způsobem jejich detoxikace. Metaloproteiny s vázanou rtutí jsou pak transportovány z jater do ledvin. Tím se vysvětluje vyšší afinita rtuti (a jiných kovů) k jaterní tkáni u mladých rostoucích zvířat. Na druhou stranu ale mladí jedinci mají vyšší permeabilitu střevní výstelky, menší stupeň exkrece a nepříznivou distribuci rtuti a ostatních kovů v organismu, kdy je nejvíce postižena mozková tkáň.

Alkylsloučeniny rtuti jsou středem zájmu studia toxicity rtuti, protože se jedná o látky nejen vysoce toxické, ale schopné též bioakumulace. V netypované formě je atom rtuti vázán na uhlík neobyčejně pevně a navíc alkylový radikál dodává sloučenině velkou rozpustnost v tucích, což jí umožňuje snadno pronikat buněčnými membránami. Biotransformace rtuti probíhá v organismu velmi pomalu a v tomto procesu se uvolňuje volná rtuť. Odhaduje se, že se v trávicí soustavě organismu vstřebá více než 90 % methylrtuti, a to jak u lidí, tak i u zvířat bez rozdílu věku.

Zatímco je toxicita kovové rtuti perorálně prakticky zanedbatelná (trávicím ústrojím se vstřebá zhruba 0,01 % z dávky), existuje nebezpečí otravy při vdechování rtuťových par. Rtuť se vyznačuje vysokou tenzí par a při práci v nedostatečně odvětraných prostorech může dojít k profesionálním otravám. Kovová rtuť přítomná v krvi se postupně oxiduje až na rtuťnaté ionty, prochází hematoencefalickou bariérou a způsobuje poškození mozku. V krvi se rtuť váže na červené krvinky, které jí obsahují až 300 krát více než krevní plasma. Někteří autoři se domnívají, že toxicita rtuti se může zvýšit současnou intoxikací olovem.

Anorganické soli rtuti jednomocné (chlorid rtuťný,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) i dvojmocné (chlorid rtuťnatý,  $\text{HgCl}_2$ ) jsou již ve vodě částečně rozpustné, tudíž i lépe vstřebatelné trávicím ústrojím a z toho plyne jejich toxicita.

Lidský organismus je vystaven expozici rtuťi a jejími sloučeninami v různé míře podle imisních koncentrací v ovzduší, obsahu v potravinách, v pitné vodě a také v dentálních amalgamech. Podle Světové zdravotnické organizace (WHO) je denní příjem rtuťi a její retence v lidském organismu odhadována následovně (tabulka č. 5):

Tabulka č. 5 – denní příjem rtuťi a její retence v lidském organismu v místech, která nejsou zasaženy přímou expozicí rtuťi (WHO, 1990)<sup>(1)</sup>

expozice	Hg molekulární		Hg v anorganických sloučeninách		methylrtuť	
	příjem	retence	příjem	retence	příjem	retence
	μg/den					
vzduch	0,030	0,024	0,002	0,001	0,008	0,0064
potraviny ryby mimo ryby	0	0	0,600	0,042	2,4	2,3
	0	0	3,60	0,25	0	0
pitná voda	0	0	0,050	0,0035	0	0
dentální amalgamy	3,8 - 21	3 - 17	0	0	0	0
celkem	3,9 - 21	3,1 - 17	4,4	0,3	2,41	2,31

V komunitách s vysokou konzumací ryb je organizací WHO odhadován denní příjem rtuťi až 200 μg/den, přičemž 80 % tvoří methylrtuť a z tohoto množství zůstává až 95 % akumulováno v organismu (tj. > 153 μg/den).

Z těchto důvodů je dlouhodobě a podrobně sledovaným jevem obsah rtuťi v masě a orgánech mořských i sladkovodních ryb. Obecně platným poznatkem je zvyšující se hladina rtuťi v těle ryb s rostoucím věkem. Ve svalovině je rtuť přítomna převážně ve formě monometylsloučeniny. Není zcela vyjasněna otázka, zda ryba alkylrtuť přijímá z vody nebo z potravy, protože obě cesty jsou možné. U pstruha duhového (*Salmo gairdneri*) se prokázalo, že ryba může přijímat anorganicky i organicky vázanou rtuť žábami. Methylrtuť v rybím masě ale pravděpodobně pochází z potravy. V rybím organismu je rtuť krví zanášena do hepatopankreatu a sleziny, kde se zdržuje, anorganicky vázaná rtuť se dostává až do ledvin, kde je vylučována z těla. Methylrtuť se ale z podstatné části nevylučuje, ale kumuluje se ve svalovině. Část methylrtuťi

mohou ovšem játra detoxikovat transformací na anorganickou rtuť. Analýzou plynovou chromatografií se zjistilo, že podíl methylrtuti v analyzovaných vzorcích byl v průměru 99,7 % z celkového obsahu rtuti.

### ***1.3.3 Intoxikace rtutí a jejími sloučeninami***

Rtuť existuje jako prvek (kovová rtuť a její pára) nebo ve formě anorganických a organických sloučenin (sloučeniny alkylrtuti, alkoxyalkylrtuti a arylrtuti).

V pracovním prostředí je významná expozice rtuťovým parám při těžbě a zpracování rtuťových rud, uhlí a zlata, výrobě chlóru a některých přístrojů, v laboratořích a na stomatologických pracovištích. Humánní expozice je často spojována se speciálními operacemi a s kontaminací pracovního oděvu rtutí či jejími sloučeninami.

Nejčastěji je uváděna expozice rtuťovým parám ve vztahu ke kovové rtuti. Dochází však také k expozici aerosolům rtuťnatých sloučenin (aerosol chloridu rtuťnatého se vytváří při výrobě chlóru za přítomnosti par rtuti).

Expozice sloučeninám organické rtuti je popisována v souvislosti s výrobou a užitím těchto sloučenin u pracovníků chemických závodů a u osob, které zacházely s mořeným setovým obilím. Díky omezené aplikaci alkylsloučenin rtuti v zemědělství je profesionální expozice ve většině průmyslových zemí pravděpodobně stále řidší. V zemích Evropské unie včetně České republiky, Polska či Slovinska se užívání fungicidů na bázi sloučenin rtuti neuvádí.

Literární přehledy toxikologii rtuti z posledních let uvádějí, že zdrojem intenzivního zájmu veřejnosti jsou především tři chemické formy rtuti jako zdroj expozic: methylrtuť v rybách, rtuťové páry z amalgamových zubních výplní a ethylrtuť jako antiseptikum ve vakcínách.<sup>(32)</sup>

#### ***1.3.3.1 Intoxikace elementární rtutí***

Riziko otravy parami kovové rtuti je prakticky pouze profesionální.

Význam u kovové rtuti má pouze vstřebávání par plicemi, protože ve vodě nerozpustná kovová rtuť se z trávicího traktu prakticky nevstřebává (častá požití rtuti z teploměru malými dětmi), a kůží, jen je-li dispergována do vhodného masťového

podkladu. Absorpce rtuťových par při průměrných hodnotách ventilace může být kolem 80 % z obvykle se vyskytujících koncentrací v ovzduší.<sup>(32)</sup> Při krátkodobé vysoké expozici může poškodit respirační systém (vyvolá pneumonii i plicní edém).

Obsah rtuti ve vzduchu vzrůstá se zvětšováním výparné plochy. Ta je zvláště velká tehdy, dojde-li k znečištění rtutí, např. je-li rtuť rozlita na podlaze a její kapičky rozšlapávány, atd. V těchto případech se rtuť roztříští na velké množství drobných nesplyvajících kapiček, které mají dohromady značně velký povrch. Velké množství rtuti se absorbuje podlahami, omítkou stěn a stropů, nábytkem, apod. Otravy jsou možné při čištění, sušení, nebo při úschově kontaminovaných pracovních oděvů, při práci se sloučeninami rtuti, z nichž se uvolňuje kovová rtuť.<sup>(8)</sup>

Po inhalaci par kovové rtuti přechází rtuť v plicním oběhu do krve, v níž se nejdříve rozpouští. Páry kovové rtuti jsou dobře rozpustné v tucích, pronikají membránami těla a jsou snadno absorbovány. Existence elementární rtuti v těle je omezena na rychlou oxidaci na iont  $\text{Hg}^{2+}$ , který je vázán sulfhydrylové skupiny bílkovin. Primární úlohu v oxidaci  $\text{Hg}^0$  (nejen v červených krvinkách, ale i v játrech a ostatních tkáních) má katalázový systém. Zásluhou vazby na thionein nabývá rtuť nejvyšší koncentrace v ledvinách, na druhém místě jsou játra. Rtuť má speciální afinitu k epitelovým buňkám ektodermu i endodermu a ke žlázám.

Intravenózní aplikace kovové rtuti systémovou otravu nevyvolává. Hlavním rizikem je embolizace plic, jindy bývají po řadu let přítomny větší kapky nebo jezírka rtuti v srdečních dutinách.

Vylučování rtuti je velmi pomalé, nepravidelné a trvá řadu měsíců až let po skončení expozice. Eliminace rtuti po expozici parám kovové rtuti se uskutečňuje exkrecí  $\text{Hg}^{2+}$  (močí, stolicí, slinnými, slznými a potními žlázami).  $\text{Hg}^0$  perzistující v krvi může být vyloučena přímo do moče glomerulární filtrací. Přítomnost  $\text{Hg}^0$  je vztahována k expozici vysokým koncentracím par rtuti. Určitý podíl rtuti se nevratně ukládá ve vlasech a nehtech, více než 80 % rtuti ve vlasech je ve formě methylrtuti.<sup>(32)</sup>

#### Akutní otrava

Kritickým orgánem při akutní otravě parami kovové rtuti jsou plíce, dochází k akutnímu zánětu průdušek a plic, případně k edému plic, které mohou být provázeny



lehkou lézí jater a ledvin, případně kombinovány s neurologickými příznaky (postižení CNS), jako je třes nebo zvýšená excitabilita. Významnou komplikací bývá bakteriální zánět poškozené sliznice respiračního traktu.

Závažné formy inhalačních otrav kovovou rtutí jsou nyní velmi řídké, mnohem častěji jsou pozorovány při profesionální expozici jemné neurobehaviorální účinky a preklinické změny biochemických markerů funkce ledvin.

#### Chronická otrava

Při dlouhodobé expozici parám kovové rtuti je kritickým orgánem centrální nervový systém. Jeho postižení vede k neurologickým příznakům označovaným jako nespecifický psychastenický a vegetativní syndrom nazývaný *mikromerkuralismus*. Při vyšší expozici se objeví třes spojený s poruchami chování či změnami osobnosti, zvýšená excitabilita, ztráta paměti, nespavost.

Klasická trias – stomatitis (zduření, hyperémie dásní, krvácení až ulcerace, nadměrné slinění, vypadávání zubů, na dásních bývá modravý lem), erethismus (toxická organická psychóza, úzkost, stydlivost, nervozita, hádavost, emoční labilita až hostilita, poruchy paměti, koncentrace, inverze spánkového rytmu, deprese, pokles IQ, stav někdy připomíná schizofrenii) a třes (třes mozečkového extrapyramidového původu, jemný, později výrazný intenzivní třes, zpočátku jen končetin, později i očních víček, rtů ataxie s poruchami chůze, fascikulace ve svalech, neuropatie, zejména senzitivní s akrálními parestéziemi) – může být vyjádřena v různé intenzitě.

Může dojít k poškození ledvin (tubulární léze, poškození glomerulů a až nefrotický syndrom, celková slabost, kachektizace). Poškození ledvin je méně časté.

Profesionální expozice rtuti ve vzduchu nad  $0,1 \text{ mg Hg.m}^{-3}$  mohou způsobit mikromerkuralismus. Mikromerkuralismus nebyl pozorován při koncentracích pod  $0,1 \text{ mg Hg.M}^{-3}$ .

#### 1.3.3.2.Léčba intoxikace elementární rtutí

V těžších případech (u akutního poškození) je nutný klid na lůžku, antitussice při dráždivém kašli, později expectorantia. Vhodné jsou inhalace, které mají mírný protizánětlivý účinek. Preventivně se podávají širokospektrá antibiotika. Léčba plicního

edému se provádí stejně jako u jiných interních onemocnění. Důležitá je léčba BALEm (Dimercaprol, Dicaptol).

Při léčbě u chronické intoxikace se podává Dimercaprol (BAL – British antilewisite), dithiolová chelátotvorná látka, která se vylučuje zejména do žluče, částečně i močí.

#### 1.3.3.3 Intoxikace anorganickými sloučeninami

Z toxikologického hlediska jsou nejzávažnější rozpustné sloučeniny, ze kterých jsou nejznámější chlorid rtuťnatý (sublimát,  $\text{HgCl}_2$ ), dusičnan rtuťnatý ( $\text{HgNO}_3$ ).

Kinetika a vylučování anorganických sloučenin rtuti po aplikaci malých dávek jsou obdobné jako u par kovové rtuti, po toxických dávkách jsou ovšem ovlivněny poškozením ledvin. V krvi je iont  $\text{Hg}^{2+}$  rozdělen přibližně ve stejném poměru mezi erythrocyty a plazmu (v erythrocytech vazba na SH-skupiny). Iont  $\text{Hg}^{2+}$  může snadno přestoupit hematoencefalickou nebo placentární bariéru.<sup>(32)</sup> Výborně se vstřebávají zažívacím traktem, kůží a sliznicemi. Distribuce v orgánech po inhalaci par nebo resorpci kožní cestou je celkem rovnoměrná, ale koncentrace rtuti v mozkové tkáni je 10x vyšší, než když je rtuť podána v ionizované formě.

Rozpustné dvojmocné soli rtuti se kromě inhalační cesty v podobě prachu mohou vstřebat, na rozdíl od kovové rtuti, také při požití a vyvolat těžkou otravu. V gastrointestinálním traktu se absorbuje 75 – 90 %. Řada z nich navíc leptá sliznice GIT. Za všech okolností ovšem nejvíc kumulují rtuť ledviny (oblast tubulů), játra (periportálně), mozek, slezina, mukózní membrána GIT a kožní epitel, intersticiální buňky varlete. Iont  $\text{Hg}^{2+}$  je vylučován ledvinami, střevem, potními, slznými, prsními a slinnými žlázami. v případech otravy solemi  $\text{Hg}^{2+}$  bylo pozorováno v parenchymu ledvin 10 – 70  $\text{mg Hg.kg}^{-1}$ .<sup>(32)</sup>

Intoxikace bývá nejčastěji akutní nebo subakutní, méně často chronická. Kritickými orgány po požití sublimátu nebo jiných solí  $\text{Hg}^{2+}$  jsou ledviny (nefrotický syndrom s tubulární nekrózou) a gastrointestinální trakt (těžká gastroenteritis s krvavými průjmy, ve zvracích kromě natrávené sliznice bývá i příměs čerstvé krve). U dlouhodobé expozice nízkým dávkám chloridu rtuťnatého se může vyvinout membranózní glomerulopatie patrně na imunotoxickém základě.

Nejvíce chronických otrav způsobují smíšené expozice parám kovové rtuti a rtuťnatým sloučeninám. I v tomto případě bylo pozorováno renální poškození a dále zvýšená salivace, zánětlivé změny dásní a černé proužky na dásních.

Rtuťnaté i rtuťné sloučeniny mohou způsobit idiosynkratické kožní symptomy až těžkou exfoliativní dermatitidu.

Občasné užití amidochloridu rtuťnatého v kožních mastích k léčbě infikovaného ekzému či impetiga se může stát příčinou intoxikace rtutí obdobně jako použití některých ve vodě nerozpustných anorganických sloučenin rtuti (zejména *jodidu* nebo *amidochloridu rtuťnatého*) v koncentracích 3 až 5 % do bělících kožních krémů a mýdel (kation dvojmocné rtuti blokuje produkci melaninu v kůži).

*Rtuťné sloučeniny* jsou oproti rtuťnatým sloučeninám mnohem méně rozpustné ve vodě, a tudíž i mnohem méně vstřebatelné.

Po podání rtuťných sloučenin však mohou vznikat v lumen gastrointestinálního traktu ionty  $Hg^{2+}$ , které mohou být absorbovány. Chlorid rtuťný ( $Hg_2Cl_2$ , kalomel) byl používán v léčbě syfilis a excesivní dlouhodobé užívání této látky způsobilo systémovou otravu projevující se stomatitidou a salivací. Úspěšné užití rtuťných sloučenin v léčbě edémů (diuretika) svědčí o tom, že k absorpci muselo dojít. Užití kalomelu v zubním prášku vedlo k akrodynii u dětí.

Anorganická rtuť ve rtuťnatých i rtuťných sloučeninách je hlavní příčinou akrodynie, nemoci dětského věku s klinickými projevy v podobě bolestivých, červených a oteklých prstů rukou i nohou ve spojení s fotofobií, iritabilitou, astenií a hypertenzí.<sup>(32)</sup>

#### 1.3.3.4 Léčba intoxikace anorganickými sloučeninami rtuti

První pomoc spočívá v podání mléka nebo šlehaného vaječného bílku k vytvoření nerozpustné sraženiny Hg – albuminátu.

Vyloučení rtuti močí se dosáhne pomocí chelátotvorného DPMS, Dimercaptopropan sulfonátu (DPMS inj., Dimaval csp.).

Šok se zvládá běžným interním způsobem, při oligurii a anurii je indikována hemodialýza.

### 1.3.3.5 Intoxikace organickými sloučeninami rtuti

Podle toxicity se tyto sloučeniny dělí na *alkylsloučeniny* – velmi toxické (z nichž je nejznámější methylrtuť a ethylrtuť) a *aryl- a alkoxyalkylsloučeniny* – obecně méně toxické (fenylrtuť, metoxyetylrtuť).

Riziko profesionální intoxikace je malé. V bývalém Československu a pak v České republice se k moření osiva používal do roku 1995 převážně přípravek Agronal v dávce 200 g na 1 q osiva. Ročně se vyrobilo až 1 000 t tohoto přípravku, k jehož výrobě se spotřebovala 1/10 celkového množství u nás vyrobené rtuti, tj. 20 tun rtuti. V osmdesátých letech minulého století tento přípravek řešil ochranu cca 85 % osiv, především pšenice a ječmene. Preparát obsahoval organicky vázanou rtuť ve formě chloridu fenylrtuti jako účinnou látku přípravku. V roce 1995 byly spotřebovány poslední zbytky přípravku Agronal v České republice.<sup>(32)</sup>

Neprofesionální riziko představuje v některých zemích ekologicko – společenský problém. Spočívá v tom, že odpadní vody s obsahem rtuti se odvádějí do přírodních vodních nádrží, jako jsou jezera a moře, v nichž se rtuť transformuje činností mikroorganismů na toxickou methylrtuť, která kontaminuje ryby a ostatní vodní živočichy.<sup>(3)</sup>

#### Alkylsloučeniny rtuti

Stabilita vazby uhlík – rtuť určuje toxické vlastnosti sloučeniny. Sloučeniny alkylrtuti s krátkým řetězcem (methylrtuť, ethylrtuť a propylrtuť) mají nejstabilnější vazbu ze všech organokovových sloučenin.

Nejznámější z alkylsloučenin rtuti je methylrtuť. Sloučeniny methylrtuti se vstřebávají plícemi, gastrointestinálním traktem i kůží (masti). Absorbovaná methylrtuť je vázána na sulfhydrylové skupiny bílkovin nebo, v menší míře, aminokyselin či peptidů (cystein, glutathion). V krvi je methylrtuť kumulována z více než 90 % v červených krvinkách a je pomalu distribuována do tkání organismu.

Toxické působení na centrální nervový systém je spojeno se schopností rychlého průniku hematoencefalickou bariérou.

Demethylací methylrtuti na anorganickou rtuť hraje důležitou roli v exkreci methylrtuti z těla. Hlavní cesty eliminace methylrtuti jsou játry (žlučí) a ledvinami

(močí), biologický poločas 70 dní. Významnou cestou, jíž se alkylsloučeniny dostávají do stolice, jsou epitely sliznice zažívacího traktu (jejich výměna je velmi rychlá).

V klinickém obraze je pro otravu sloučeninami rtuti charakteristická doba latence od skončení expozice do prvních projevů nemoci (dny až týdny). Zpočátku dominují z příznaků senzitivní poruchy na akrech (parestázie, taktilní hypostézie, až anestázie konečků prstů, špičky jazyka a rtů).

Chronická otrava methylrtutí způsobuje degeneraci a atrofii mozkové kůry, ataxii a poruchy sluchu a vidění, případně čichu. V těžších případech vždy dochází k poruše polykání, příznakům léze pyramidové, extrapyramidové, vegetativního aparátu a postupně se vyvíjí apalický syndrom. Někdy po období agitovanosti nastává období apatie a ochablosti. Životně prodloužená centra v prodloužené míše nebývají porušena a nemocný umírá nejčastěji na bronchopneumonii.

Souběžně s postižením CNS jsou atakovány i psychické funkce.

Koncentrace methylrtuti v krvi a ve vlasech odpovídá obsahu methylrtuti v těle a v kritickém orgánu - mozku. Příjem methylrtuti vedoucí k zátěži méně než  $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$  hmotnosti těla nevede pravděpodobně ke zjiitelným neurologickým příznakům (tomu odpovídá obsah rtuti v krvi méně než  $200 \mu\text{g.l}^{-1}$  a ve vlasech méně než  $50 \text{ mg.kg}^{-1}$ ). Při těchto hodnotách však nelze vyloučit poškození fetálního mozku. Neurotoxická methylrtuti v dětském věku je přes kontroverzní nálezy ve vztahu dávka - účinek stále zdravotně významným faktorem u populací se značnou konzumací ryb a produktů z nich.

V důsledku rozšířené těžby zlata v brazilské Amazonii dochází ke kontaminaci sladkovodních ryb methylrtutí. Více než čtyři pětiny dětí ve věku 7 až 12 let v této lokalitě měly obsah rtuti ve vlasech nad  $10 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Přítomné znečištění rtutí je považováno za dostatečné pro škodlivé účinky na vývoj mozku.<sup>(32)</sup>

Kromě neurotoxického účinku methylrtuti je nutné uvést i účinek embryotoxický a genotoxický (např. 23 případů prenatalní intoxikace v Minamatě, chromozomální aberace lymfocytů).<sup>(32)</sup>

V počátcích 20. století bylo fungicidních účinků *ethylrtuti* využito v zemědělství, což vedlo k značnému počtu otrav např. v Iráku (1956, 1960), nebo Číně (1970).

Krátkodobé užití diethylrtuti koncem osmdesátých let 19. století v léčbě syfilis bylo ukončeno pro její toxické účinky.

Obavy z vedlejších zdravotních rizik vakcín stabilizovaných od třicátých let 20. století thiomersalem ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-Hg-S-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$ ) vyplývají z toho, že rtuť je v molekule thiomersalu ve formě ethylrtuti, pro niž existují jen omezené toxikologické informace. Hladiny rtuti před aplikací a 48 – 72 hodin po aplikaci dávky vakcíny proti hepatitidě v prvním týdnu po narození byly před vakcinací  $0,04 - 0,5 \mu\text{g.l}^{-1}$  a po vakcinaci u sedmi nedonošených dětí v průměru  $7,4 \mu\text{g.l}^{-1}$ , u pěti donošených dětí v průměru  $2,2 \mu\text{g.l}^{-1}$ .<sup>(32)</sup>

Výsledky studií na zvířatech i humánní data signalizují kvantitativně podobnou tkáňovou dostupnost u ethylrtuti i methylrtuti při rychlejší přeměně ethylrtuti na anorganickou rtuť v mozku než u methylrtuti.

Systémová toxicita je u thiomersalu menší než u sloučenin methylrtuti. Thiomersal se od methylrtuti odlišuje tím, že způsobuje ledvinová poškození při zhruba stejných dávkách jako u poškození nervového systému.

Přínos očkování vakcínami stabilizovanými thiomersalem je větší než reálné toxikologické riziko thiomersalu z aplikované dávky očkovací látky. Přestože vedlejší účinky vakcín stabilizovaných thiomersalem nebyly dokumentovány, byl thiomersal kompletně odstraněn z licencovaných vakcín v USA.<sup>(32)</sup>

#### Aryl- a alkoxyalkylsloučeniny rtuti

Aryl- a alkoxyalkylsloučeniny rtuti jsou obecně méně toxické než alkylsloučeniny rtuti pro jejich rychlou konverzi na anorganickou rtuť v játrech.

Sloučeniny fenylrtuti i alkoxyalkylrtuti jsou absorbovány i inhalačně z aerosolů. Určující faktory pro stupeň absorpce jsou velikostní distribuce částic a jejich rozpustnost.

Většina organické rtuti je transformována na iont  $\text{Hg}^{2+}$  během 24 hodin v případě metoxyetylrtuti a během prvních 4 dnů v případě fenylrtuti. Fenylrtuť proniká buněčnými membránami snadněji než  $\text{Hg}^{2+}$ . Kolem 90 % fenylrtuti v krvi je vázáno v červených krvinkách. Fenylrtuť a metoxyetylrtuť pronikají přes hematoencefalickou bariéru ve stejné míře jako iont  $\text{Hg}^{2+}$ .

Po dlouhodobé expozici fenylrtuti nebo metoxyalkylrtuti je distribuce rtuti podobná jako po expozici  $\text{Hg}^{2+}$  s tím rozdílem, že v případě expozice fenylrtuti je kolem 90 % rtuti vázáno v červených krvinkách (u  $\text{Hg}^{2+}$  kolem 50 %). Po biotransformaci se ionty  $\text{Hg}^{2+}$  vylučují do moče tubulární stěnou, dále se vylučují zažívacím traktem, kdy se na vylučování do stolice podílí především žluč, dále sliznice zažívacího traktu, v malé míře slinné žlázy. Podle výsledků zvířecích experimentů fenylrtuť může být vydatněji vylučována játry (žlučí) než  $\text{Hg}^{2+}$ .

Profesionální expozice sloučeninám fenylrtuti a metoxyetylrtuti jsou pravděpodobně smíšené expozice kvůli nestabilitě těchto sloučenin rtuti. Oba typy sloučenin mohou působit lokální poškození plic z inhalace nebo poškození kůže z kontaktu s koncentrovanými roztoky.

Případů intoxikace z dlouhodobé expozice je málo. Při intoxikaci sloučeninami fenyl- i metoxyetylrtuti byla popsána ledvinová, střevní a jaterní poškození.

Dosažitelné klinické údaje týkající se speciálně otrav fenylrtutí připouštějí názor, že tyto sloučeniny nejsou toxičtější než sole  $\text{Hg}^{2+}$ . V ovzduší pracovišť při výrobě fenylmerkurichloridu se vyskytovaly páry kovové rtuti v koncentracích 0,07 – 0,16  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$  (koncentrace organicky vázané rtuti). V močích zaměstnanců výroby byly zjišťovány koncentrace rtuti až 3  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , přesto nebyla u zaměstnanců provozovny zjištěna poškození organismu vlivem rtuti. Rovněž u pracovníků profesionálně exponovaných fenylrtuti při moření osiv nebyly zjištěny klinické projevy nepříznivého vlivu rtuti na organismus, pouze obtížně interpretovatelné abnormality na elektroencefalogramech.<sup>(32)</sup>

#### 1.3.3.6 Léčba intoxikace organickými sloučeninami rtuti

Léčba bývá málo účinná, doporučuje se podat DMPS – 2, 3 dimerkaptopropan – 1 natriumsulfát pod názvem Unithiol, případně D – Penicilamin. Dimerkaprol v injekcích je u organických sloučenin rtuti kontraindikován, může dojít dokonce k zesílení neurotoxických příznaků. Těžší neurotoxické poškození však bývá již ireverzibilní.

## 1.4 Rtuť ve výrobcích

Rtuť a její sloučeniny jsou užívány jako důležitá součást řady výrobků. Nejčastěji to jsou baterie, měřicí přístroje, elektrotechnické součástky, osvětlovací zařízení, prostředky k ošetřování rostlin, pigmenty a barvy, elektrody v elektrolytické výrobě chlóru a hydroxidu sodného, v medicíně v některých oftalmologikách a vakcínách (thiomersal). K emisím rtuti do životního prostředí dochází při výrobě těchto produktů, avšak minimálně při dodržování správné technologie a výrobní kázně.

Závažnějším problémem jsou emise z výrobků, které se stanou odpadem, a průniky rtuti a jejích sloučenin do složek životního prostředí při aplikaci biocidů v zemědělství.

Odpady s obsahem rtuti jsou zdrojem emisí do ovzduší jak v případě spalování odpadů, tak při skládkování odpadů. Toto byl také jeden z argumentů pro zařazení výrobků s obsahem rtuti pod Protokol o těžkých kovech v rámci Úmluvy o dálkovém znečišťování ovzduší přesahujícím hranice států. V devadesátých letech minulého století docházelo postupně k omezování použití rtuti v některých výrobcích (např. v bateriích, ve svítilkách, v elektrotechnice), přesto byl odhadován příspěvek emisí rtuti z výrobků k celkovým antropogenním emisím takto:

- baterie 4 %
- měřicí přístroje a ovládací zařízení 3 %
- svítilky a elektrotechnická zařízení 11 %.

Ve skandinávských zemích se odhaduje podíl rtuti v mokrých depozicích, který je přičítán na úkor výrobků, na 10 – 14 %. Studie provedené ve Spojených státech uvádějí pokles spotřeby rtuti v měřicích a ovládacích zařízeních v polovině devadesátých let o 35 – 50 % oproti stavu na konci let osmdesátých (spotřeba rtuti na konci osmdesátých let dosahovala 80 – 110 t, v polovině devadesátých let již jen 52 t). Je třeba ale uvážit, že výrobky s obsahem rtuti (např. lékařské teploměry nebo termostaty) mají životnost přibližně 20 let, takže se stanou odpadem v době, kdy používání rtuti v těchto výrobcích bude značně omezeno nebo již zcela vyloučeno.

U starších elektrotechnických zařízení je uvažováno jako emisní zdroj i jiskření nebo netěsnost zařízení, které obsahují rtuť. V devadesátých letech bylo odhadováno, že v zemích Evropského společenství přibližně třetina výrobků s obsahem rtuti, které se



staly odpadem a končí jako šrot, obsahuje 30 – 40 tun rtuti. Tím se navyšují emise v kategorii výroby oceli.

Podobně je tomu i v případě baterií s obsahem rtuti, u nichž se předpokládá, že přibližně 60 % končí na skládkách, 20 % je součástí komunálního odpadu ve spalovnách a 20 % se daří soustředit jako tříděný odpad. Emisní faktor rtuti ze skládek má malou hodnotu, ale emise mají dlouhodobý charakter a stávají se v dané lokalitě pozadím. Totéž platí i o osvětlovacích tělesech, u nichž se předpokládá, že třetina z objemu upotřebené rtuti a jejích sloučenin končí na skládkách.

V současné době narůstá problém s likvidací elektronického odpadu, jehož připadá ročně na jednoho obyvatele Evropské unie 16 kg. Přitom zneškodnění jedné tuny elektronického odpadu stojí přibližně 600 € (stav v r. 2004). Obsah rtuti v městském komunálním odpadu v USA v letech 1970 až 2000 je uveden v tabulce č. 6.

Tabulka č. 6: Odpad rtuti v městském komunálním odpadu v USA v letech 1970 – 2000<sup>(1)</sup>

výrobek	r. 1970	r. 1980	r. 2000
	t		
baterie v domácnostech	282,00	389,60	89,40
osvětlovací tělesa	17,30	22,00	37,20
zbytky barev	27,40	24,20	0,40
teploměry	11,10	23,30	15,20
termostaty	4,80	6,40	9,30
pigmenty	29,30	20,90	1,40
dentální amalgamy	8,40	6,40	2,10
spínače	0,40	0,40	1,70
<b>celkem</b>	<b>380,70</b>	<b>493,20</b>	<b>156,70</b>

Kontroverzní je použití rtuti k výrobě dentálních amalgamů, používaných v zubním lékařství jako velmi odolná výplň zubu po odstranění zubního kazu. Zubní amalgamy

jsou materiály založené na slitině stříbra, cínu a mědi, míchané těsně před aplikací se rtutí v poměru přibližně 1:1.

Od začátku 80. let minulého století byla zveřejněna řada studií prokazujících, že amalgamová výplň podléhá korozi a stává se tak důležitým zdrojem expozice iontovým formám rtuti ( $\text{Hg}^{2+}$  a  $\text{Hg}_2^{2+}$ ).

Mechanické faktory, jako je žvýkání nebo čištění zubů, mohou několikanásobně zvýšit rychlost uvolňování rtuti z amalgamu.

Spotřeba rtuti v dentálních amalgamech v zemích Evropské unie dosáhla 110 tun v roce 1990 a poklesla na 70 tun v roce 2000 (v Polsku, České republice a ve Slovinsku představovala 20 tun v roce 2000). Průměrný denní příjem elementární rtuti ze zubních amalgamových výplní se odhaduje od 3 do 17  $\mu\text{g}/\text{den}$  v závislosti na počtu výplní.<sup>(32)</sup>

Výplně ze rtuťového zubního amalgamu představují významný zdroj chronické expozice u prakticky celé populace a speciální pozornost by měla být věnována profesionální expozici rtuti při přípravě a aplikaci amalgamu. K profesionální expozici parám rtuti při zpracování amalgamu dochází u stomatologických pracovníků.

Přítomnost amalgamových výplní je tedy nezanedbatelným zdrojem trvalého příjmu rtuti do organismu a každý zásah do starých výplní vede k přechodnému znatelnému zvýšení hladiny rtuti v krvi. Kritickým úkonem z hlediska expozice rtuti pro pacienta je odvrátání a broušení starého amalgamu, kdy dochází k mobilizaci rtuti do vodného i plynného prostředí.

Přestože je v současné době amalgam v dentální medicíně používán stále méně a je nahrazován různými plastickými polymery, jsou jeho mechanické vlastnosti stále nejlepší ze všech zubních výplní.

Z dalších amalgamech se sporadicky využívá amalgamace zlata při jeho těžbě z rud o vysoké kovnatosti. Jemně rozdrčená hornina se kontaktuje s kovovou rtutí a zlato prakticky kompletně přejde do kapalného amalgamu. Po oddělení horniny se rtuť oddestiluje a vrací zpět do procesu.

Velkým problémem tohoto způsobu těžby je fakt, že kompletní oddělení rtuti od zbytkové hlušiny je prakticky nemožné. Dochází tak ke kontaminaci životního prostředí vysoce toxickou rtutí.

## 1.5 Pohyb rtuti v biosféře

S rozvojem lidské populace došlo k postupnému zvyšování úlohy antropogenních zdrojů v pohybu škodlivin v prostředí. Do biosféry se začaly uvolňovat ve značných množstvích prvky, které zde vystupovaly jen v mizivých koncentracích nebo se v ní objevovaly v důsledku přírodních katastrof a intenzivních geologických procesů.

### 1.5.1 Přírodní zdroje emisí rtuti

Jak bylo již uvedeno, rtuť a její minerály jsou přirozenou součástí zemské kůry. Lze proto předpokládat určitou rovnováhu jejího obsahu mezi složkami životního prostředí. Tato rovnováha byla ale narušena intenzivní antropogenní činností, expandující do koloběhu rtuti ve složkách životního prostředí a do potravního řetězce.

V koloběhu rtuti má největší význam atmosféra. Přestup rtuti ze zemského povrchu do atmosféry je několikrát větší než přestup mezi kontinenty a oceány. Do atmosféry přestupuje rtuť především ve formě par, zatímco z kontinentů do oceánů přechází rtuť především ve formě solí dvojmocné rtuti.

Atmosféra obsahuje vedle hlavních plynných složek, které ji tvoří z 96,6 %, též malá množství látek, jejichž koncentrace je v řádu mikrogramů v m<sup>3</sup> a vyskytují se v plynném, kapalném i pevném skupenství. Tyto látky podléhají fyzikálně chemickým procesům v atmosféře a podílejí se na celkových vlastnostech a změnách atmosféry především v části troposféry (tzn. do výše 15 km). Látky, které vstupují do atmosféry, jsou jednak přírodního původu (např. z biogeochemických cyklů) a jednak původu antropogenního.

Tuhé částice v atmosféře lze rozlišovat např. podle původu, velikosti a tvaru, chemického složení, nebo elektrického náboje. Velikost a hmotnost částic je rozhodující pro dobu jejich setrvání v atmosféře, pro aerosolové částice se udává střední velikost jako Mass Median Diameter (MMD), která má pro rtuť hodnotu 0,6 μm (pro olovo 0,4 a pro kadmium 2 μm). Částice, které nesou elementární náboj a vznikají kondenzací vysokoteplotních par nebo různými chemickými procesy (např. redukce rtuti, oxidace na sírany nebo dusičnany apod.) se nazývají Aitkenovy částice.

Ke vzniku pevných a kapalných částic dochází koagulací, nebo narůstáním

kondenzovaných částic, nebo par. Hrubé částice jsou tvořeny biogenními a lithogenními složkami, jako jsou např. pyly, semena, terigenní produkty větrné eroze pedosféry nebo mořský aerosol, a lze mezi ně zařadit i průmyslové prachy.

Transport látek v atmosféře lze rozdělit do tří kategorií:

1. *lokální transport* – do 50 km, jedná se o okamžitou disipaci danou směrem převládajících větrů,
2. *regionální transport* – stovky kilometrů, je závislý na meteorologické situaci a probíhají při něm fotodegradční procesy,
3. *globální transport* – v rozlišení severní a jižní polokoule Země.

Během transportu dochází k chemickým reakcím a ke změnám charakteru částic. Rtuť se v tomto ohledu chová výjimečně, neboť je schopna transportu na veliké vzdálenosti bez chemických změn.

Zatímco u ostatních kovů jsou antropogenní emise mnohonásobně vyšší než přírodní emise, v případě rtuti je její přírodní emise souměřitelná s antropogenní (někteří autoři dokonce pokládají přírodní emise rtuti vyšší než antropogenní). *Hlavním zdrojem přírodních emisí rtuti je mořský aerosol a vulkanická činnost.* Rtuť obsažená v mořských a jezerních sedimentech se uvolňuje do ovzduší za vzniku methylrtuti a je tak schopna dálkového přenosu.

Přírodní pozadové koncentrace rtuti nejsou konstantní ani nad oceány. Výkyvy teploty v rovníkových oblastech způsobují různou míru evaporace a následně depozice nad plochami ve vyšších zeměpisných šířkách.

Ideální hladina těžkých kovů v přírodě by byla dána dlouhodobým průměrem jejich rovnovážného rozdělení mezi složky životního prostředí při vyloučení antropogenních zdrojů.

Pro ilustraci lze uvést odhadované obsahy některých kovů v zemské kůře a ve svrchní kontinentální vrstvě podle údajů v literatuře v tabulce č. 7.<sup>(1)</sup>

Tabulka č. 7 - porovnání odhadovaných obsahů vybraných kovů v zemské kůře a ve svrchní kontinentální vrstvě

	<b>Si</b> (%)	<b>Al</b> (%)	<b>As</b> (%)	<b>Cd</b> (%)	<b>Cr</b> (%)	<b>Cu</b> (%)	<b>Ni</b> (%)	<b>Pb</b> (%)	<b>Zn</b> (%)	<b>Hg</b> (%)
<b>zemská kůra</b>										
odhad 1964	28,1	8,23	2	0,2	100	55	75	13	70	80
odhad 1970	27,0	8,30	2	0,2	110	63	89	12	94	90
<b>svrchní kontinentální vrstva</b>										
odhad 1970	29,4	8,30	61	0,2	77	50	61	13	81	80
odhad 1992	30,8	8,04	20	0,1	35	25	20	20	71	-

Výsledky pokusů systematicky kvantifikovat přírodní emise těžkých kovů se objevují v literatuře od konce sedmdesátých let, ovšem jen na úrovni odhadů a pro užší výběr kovů. Neurčitost s jakou pracují bilance přírodních emisí těžkých kovů, vyniká zejména u rtuti, jejíž formy a schopnost re-emise obzvláště ztěžují provést kvalifikovaný odhad. Dokládají to např. údaje pěti prací z rozpětí dvaceti let, jak uvádí tabulka č. 8.<sup>(1)</sup>

Tabulka č. 8: Roční objemy přírodních emisí podle různých autorů

autor	WEISS et al.	LANTZY, MACKENZIE	JAWOROWSKI et. al.	NRIAGU	LINDQVIST et. al
rok	1971	1979	1981	1989	1991
t Hg/rok	150 000	29 325	190 000	2 500	3 000

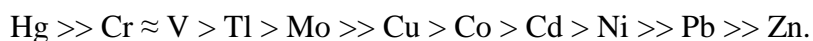
Údaj podle autora J. O. Nriagu z roku 1989 je podrobněji klíčován, jak ukazuje tabulka č. 9.<sup>(1)</sup>

Tabulka č. 9: Toky přírodních emisí rtuti do atmosféry

tok	rozpětí [t/rok]	průměr [t/rok]
prašnost transportovaná větrem	0 - 100	50
mořský aerosol	0 - 40	20
sopečná činnost	30 - 2 000	1 000
lesní požáry (spontánní)	0 - 50	20
biologické procesy na kontinentech – aerosol	0 - 40	20
biologické procesy na kontinentech – plynná fáze	20 - 1 200	610
biologické procesy v mořích	40 - 1 500	770
<b>celkem</b>	<b>100 - 4 900</b>	<b>2 500</b>

K uvedeným údajům nutno podotknout, že se jedná o odlišné metodiky výpočtů a že ani v současné době není shody v postupech vhodných pro odhad přírodních emisí kovů. Ostatně, např. vulkanické události s mocnými emisemi tuhých částic jistě opět posunou některé dosud zpracované odhady.

Mořská hladina přijímá rtuť z antropogenních i z přírodních zdrojů ve formě mokré depozice. Koncentrace rtuti v povrchových vrstvách mořské vody je různá, např. v severovýchodních oblastech Atlantického oceánu činí 0,8 ng/l, v severozápadních oblastech Tichého oceánu činí 0,4 ng/l. To je možné přičíst dálkovému přenosu antropogenních emisí na severní polokouli. Deponová rtuť v mořské vodě ovšem podléhá reakcím, které vedou ke vzniku methylrtuti, která má biologický poločas kolem jednoho roku, avšak podléhá bioakumulaci v orgánech ryb (zejména ryb dožívajících se vyššího stáří). K údajům o emisích rtuti je třeba dodat, že rtuť je již od počátku padesátých let zařazována mezi nejnebezpečnější polutanty. Její míra toxických účinků na organismy je předřazována ostatním kovům, např. v pořadí:



Uvedené pořadí není ovšem akceptováno jinými autory, neboť míra nebezpečnosti je značně ovlivněna pravděpodobnostním výskytem toho kterého kovu v určitém regionu a také synergickými efekty, které nemusí být vždy evidentně doloženy a mohou zůstat latentní.<sup>(1)</sup>

### ***1.5.2 Antropogenní zdroje emisí rtuti***

Sledování antropogenních emisí rtuti se zpravidla neodděluje od sledování emisí ostatních kovů, protože zdroje, až na určité výjimky, jsou totožné. Emise rtuti jsou proto sledovány a vyhodnocovány spolu s ostatními kovy, což z hlediska metodik, používaných pro kvantifikaci a bilanci emisí, není vzhledem k odlišným vlastnostem rtuti (značný podíl volatilních forem oproti ostatním kovům) zcela korektní.

Antropogenní emise těžkých kovů nabývají na významu od doby rozvoje průmyslu, souvisejícího se zavedením parního stroje a s přechodem manufakturní výroby na průmyslovou velkovýrobu, ve značné míře exploatující tuhá paliva. Experimenty založené na stanovení kovů v ledovcových vrstvách, v nichž se kovy ukládaly díky dálkovému přenosu emisí, toto časové rozlišení jednoznačně potvrzují.

Snaha kvantifikovat emise znečišťujících látek vedla ke kategorizaci zdrojů podle složení polutantů. Pro případ emisí těžkých kovů byly podrobně klasifikovány různé technologické procesy z hlediska emisí kovů a byly určeny následující hlavní zdroje:

- výroba energie spalováním fosilních paliv
- primární výroba železa a oceli
- sekundární výroba železa a oceli
- primární výroba neželezných kovů
- sekundární výroba neželezných kovů
- výroba ferroslitin
- chemický průmysl (výroba chloru a alkálií elektrolytickým procesem se rtuťovými elektrodami)
- výroba skla
- těžba uhlí a nerostů
- aglomerace rud
- spalování odpadů.

Uvedené kategorie lze dále dělit do podskupin podle konkrétních technologií. Zvláštní kategorií zůstávají výrobky s obsahem těžkých kovů, které samy o sobě nejsou zdroji emisí, pokud se nestanou odpadem.

Za nejmocnější zdroje emisí těžkých kovů jsou pokládány spalovací procesy,

především pro výrobu elektrické energie a tepla spalováním fosilních paliv. Emise těžkých kovů u těchto zdrojů je určována řadou faktorů:

- matrice uhlí (minerály, obsah chloru, obsah síry, obsah alkalických kovů apod.)
- spalovací technologie (teplota spalování, oxidační podmínky, reakční mechanismy apod.)
- fyzikální vlastnosti popelovin (velikostní frakce popela, schopnost úletu aj.)
- doplňující technologie (např. odsíření, zejména mokkými technologiemi).

Při spalování odpadu je určující obsah chloru, s jehož vzrůstem (např. vlivem přítomného PVC) se výrazně zvyšují emise těžkých kovů.

Spalování topných olejů se vyznačuje emisemi submikronových částic s obsahem zejména niklu a vanadu, zatímco ostatní kovy jsou v těchto emisích méně zastoupené.

Aglomerace rud a metalurgie jsou významnými zdroji emisí těžkých kovů, především prioritně a nejdéle sledovaných kovů olova, kadmia, rtuti a arsenu.

Mezi průmyslovými technologiemi je jedním z nejvýznamnějších zdrojů emisí rtuti výroba chloru a alkálií elektrolytickým procesem se rtuťovými elektrodami. U této technologie lze jen s velkými náklady zavést účinná opatření pro omezení emisí, a proto se předpokládá její nahrazení technologií membránovou, kde rtuť není přítomna.

Pro účely emisní inventarizace byly zavedeny dohodnuté kategorie zdrojů, v nichž je možné emise z jednotlivých zdrojů načítat. Pro mezinárodní účely byla dohodnuta kategorizace v rámci programu EMEP/CORINAIR, jejíž hlavní kategorie jsou následující:

- spalovací procesy v energetice a průmysl zpracování paliv
- spalovací procesy pro výrobu tepla
- výrobní procesy v železářském a ocelářském průmyslu
- výrobní procesy v průmyslu neželezných kovů
- procesy anorganické chemie
- procesy organické chemie
- procesy v průmyslu dřevařském, papírenském a potravinářském
- těžba a distribuce fosilních paliv
- užití rozpouštědel



- zpracování, spalování a ukládání odpadů.

K uvedeným hlavním kategoriím se pak řadí velká množina podskupin.

Zdrojem kovů je používané palivo, v němž je koncentrace kovů značně proměnlivá. Zatímco v případě ostatních kovů jsou emitovány především oxidy, siřičky, sírany a halogenidy kovů, v případě rtuti je převážný podíl ve formě plynné rtuti. Obsah těžkých kovů v uhlí je vyšší o několik řádů oproti obsahu kovů v palivech kapalných a plynných. Výjimkou jsou obsahy niklu a vanadu v těžkém topném oleji.

### ***1.5.3 Výskyt rtuti v ovzduší***

#### ***1.5.3.1 Formy vstupu rtuti do kategorií zdrojů znečišťování ovzduší***

Rtuť vstupuje spolu s ostatními těžkými kovy do výše jmenovaných kategorií několika hlavními cestami, u nichž jako zdroje těžkých kovů můžeme rozlišit:

- substance vstupující do procesů (palivo a zpracovávané suroviny)
- substance z technologií (např. při výrobě chloru a alkálií elektrolýzou se rtuťovými elektrodami)
- substance fugitivních emisí
- substance z odpadů vznikajících v procesech.

Vstup těžkých kovů do životního prostředí nemusí být u jmenovaných kategorií vždy přímo do ovzduší, ale může být zprostředkovaný, zejména přes odpady nebo sekundární prašnost. Zjednodušeně lze formy vstupu rtuti (a ostatních těžkých kovů) do jmenovaných kategorií znázornit následujícím schématickým příkladem v tabulce č. 10.<sup>(1)</sup>

Tabulka č.10: Formy vstupu těžkých kovů do kategorií EMEP/CORINAR

<b>vstup přes</b>				
<b>palivo</b>	<b>suroviny</b>	<b>technologie</b>	<b>fugitivní emise</b>	<b>odpady</b>
	výrobní procesy v železářském a ocelářském průmyslu	procesy anorganické chemie (např. výroba chloru a alkálií)	těžba a distribuce fosilních paliv	spalování odpadů
spalovací procesy pro výrobu tepla	výrobní procesy v průmyslu neželezných kovů	úprava vápence pro odsiřovací zařízení	těžba surovin	zpracování a ukládání odpadů
ostatní spalovací procesy	procesy anorganické chemie		skládkování surovin	
	výroba skla		manipulace se surovinami	

Výpočet emisních faktorů těžkých kovů se provádí třemi možnými postupy podle dostupnosti údajů:

- výpočet z analytického rozboru uhlí
- výpočet z analytického rozboru popílku
- výpočet z analytického rozboru popílku za odlučovacím zařízením

Těžké kovy (a rtuť zvláště) podléhají v průběhu spalování uhlí různým procesům, souvisejících zejména s tvorbou kondenzačních jader, koagulací, kondenzací a frakcionací tuhých částic.

Tabulka č. 11: Emise těžkých kovů ze spalovacích procesů ve zpracovatelském průmyslu v kategorizaci EMEP/CORINAR<sup>(1)</sup>

název kategorie CORINAR	uvažované emise kovů
pece na pálení sádry	As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, V (ve formě sloučenin, např. chloridů, a ve vazbě na tuhé částice)
aglomerace rud	As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Zn (dochází k nabožení kovů v prachových částicích)
předehřívací pece oceláren a železáren	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn
slévárny šedé litiny	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn
primární výroba olova	As, Cd, Cu, Pb, Zn
	<b>Hg: emisní faktor = 3 g/t produktu</b>
primární výroba zinku	Cd, Pb, Zn
	<b>Hg: emisní faktor = 20 g/t produktu</b>
primární výroba mědi	As, Cr, Cd, Cu, In, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, V, Zn, Bi
	<b>Hg: emisní faktor = 0,10 g/t Cu</b>
sekundární výroba olova	As, Cd, Cu, Pb, Zn
sekundární výroba zinku	As, Cd, Pb, Zn
	<b>Hg: emisní faktor = 0,02 g/t Zn</b>
sekundární výroba mědi	As, Sb, Cd, Cu, Pb, Ni, Zn
sekundární výroba hliníku	Cd
výroba cementu	As, Cd, Cr, Pb, Cd, Ni, Se, Zn
	<b>Hg: emisní faktor = 0,275 g/t cementu</b>
výroba plochého skla	As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Se, Zn
	<b>Hg: emisní faktor = 0,04 g/t skla</b>

Tabulka č. 12: Emise těžkých kovů ve výrobních procesech *bez spalování* v kategorizaci EMEP/CORINAR<sup>(1)</sup>

<b>název kategorie CORINAR</b>	<b>uvažované emise kovů</b>
vsádkování vysokých pecí	As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn
	<b>Hg (příspěvek k celkovým emisím 0,8 %)</b>
odpich surového železa	As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn
	<b>Hg: emisní faktor = 0,0001 – 0,0003 g/t produktu</b>
výroba tuhého bezdýmého paliva	těkavé (bez specifikace)
otevřené nístějové pece v ocelárně(SM pece)	As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn
	<b>Hg: obsah v prachu 0,098 mg/kg</b>
výroba oceli – kyslíkový konvertor	As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Se, Zn
	<b>Hg: emisní faktor = 0,003 g/t (0,001 – 0,00033 g/t)</b>
elektrické(obloukové) pece v ocelárně	As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Se, Zn
	<b>Hg: emisní faktor = 0,15 g/t (uhlíková a nerezová ocel); 0,0002 – 0,0048 g/t (bez udání typu oceli)</b>
válcovny	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn
elektrolytická výroba hliníku	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn
výroba oxidu titaničitého	nejsou udávány
výroba karbidu vápníku	nejsou udávány
výroba chloru	specifické emisní faktory pro výrobu elektrolýzou se rtuťovými elektrodami
výroba fosforečných hnojiv	nejsou udávány
výroba buničiny (sulfátový proces)	As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Se, Zn
	<b>Hg: emisní faktor = 0,3 mg/t buničiny (drcení)</b>
výroba buničiny (sulfitový proces)	nejsou udávány
výroba asfaltových střešních materiálů	podle minerálních plnidel (prachové částice)
výroba speciálního skla a sklené vaty	As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Se, Zn
	<b>Hg: emisní faktor = 0,036 – 0,072 g/t skla</b>
výroba baterií (akumulátorů)	Pb

extrakce minerálních rud	nejsou udávány
ostatní procesy bez spalování paliva (např. výroba azbestu)	nejsou udávány
použití vápence a dolomitu	nejsou udávány
výroba a použití bezvodé sody	nejsou udávány
povrchová těžba tuhých fosilních paliv	nejsou udávány
hlubinná těžba tuhých fosilních paliv	nejsou udávány
skladování tuhých paliv	nejsou udávány
spalování domovního a komunálního odpadu	Cd, Pb
	<b>Hg: emisní faktor = 0,1 – 2,8 g/t odpadu</b>
spalování průmyslových odpadů	As, Cd, Cr, Cu, Co, Ni, Mn, Pb, Zn
	<b>Hg: emisní faktor = 3 g/t (s odlučovačem tuhých částic)</b>
spalování kalů z čistíren odpadních vod	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb
	<b>Hg: emisní faktor = 0,4 – 0,6 g/t kalu</b>
spalování nemocničních odpadů	Al, Sb, As, Ba, Be, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Mn, Ni
	<b>Hg: emisní faktor = 0,2 – 54 g/t odpadu</b>
otevřené spalování zemědělských odpadů	nejsou udávány
zpopelňování těl	As, Cd, Pb, Cr, Ni, Cu, Co
	<b>Hg: emisní faktor = 0,000001 – 0,005 g/tělo (65 kg)</b>
požáry lesů a vegetace	nejsou udávány
řízené požáry lesů a vegetace	nejsou udávány
vulkanická činnost	<b>Hg: ojedinělé měření</b>

Švédská agentura životního prostředí uvádí emise rtuti do ovzduší v roce 1988 ze zpracování kovů a oceli 800 kg, ze spalování odpadů 800 kg, z výroby chloru 300 kg, ze spalování fosilních paliv 300 kg, z krematorií 300 kg a z rudných dolů 100 kg.<sup>(22)</sup>

### 1.5.3.2 Distribuce rtuti v emisích ze spalovacích procesů

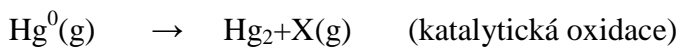
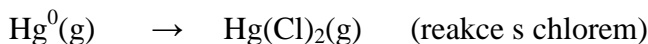
Obsah rtuti v palivu vykazuje široké rozmezí, dané aktuální těžebnou lokalitou. Jako příklad ze zahraničí lze uvést obsah rtuti v černém uhlí (bez vody), spalovaném v elektrárnách v Evropské unii, kde je uváděna hodnota  $0,025 - 1 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Příkladem z České republiky mohou být výsledky rozborů paliv provedených v rámci projektu MŽP ČR (VaV 520/1/97), uvedené v tabulce č. 13.<sup>(32)</sup>

Tabulka č. 13: Obsah rtuti v palivu v mg/kg sušiny

(Zkratky zde a dále použité značí běžné označování elektráren Počerady, Chvaletice, Dětmorovice, Pruněřov, Ledvice, Tisová, Poříčí a tepláren Dvůr Králové, Náchod a Kdyně.)

kov	EPOČ (K6)	ECHVA (K3+4)	EDĚ (K3)	EPRU I (K3)	ELE (K3)	ETI (K9)	EPOŘ (K4)	EMĚ (9+10)	EMĚ (11)
Hg	0,286	0,471	0,093	0,224	0,259	0,053	0,244	0,208	0,265
	TDK (K3)	TNA (K4)	ETI (K1)	EPOŘ (K7)	KDYNĚ (K1)	KDYNĚ (K4)			
Hg	0,5	0,204	0,76	0,188	0,096	0,171			

Rtuť obsažená v uhlí je při vyšších teplotách spalování nejprve transformována do plynné fáze  $\text{Hg}^0(\text{g})$ . V prostředí kotle se pak uplatňují různé reakční mechanismy, především reakce s chlorem za vzniku  $\text{Hg}(\text{Cl})_2^2(\text{g})$  jako dominantní reakce, dále katalytická oxidace a sorpce na tuhé částice. Tyto reakce lze popsat následujícím způsobem:



přičemž v tuhých částicích lze pak detekovat sloučeniny rtuti jako  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgO}$ ,  $\text{HgSO}_4$  nebo  $\text{HgS}$ .

Kromě uvedených mechanismů se ještě uplatňuje afinita rtuti a jejích sloučenin ke kondenzujícím kapalinám, takže rtuť je v emisích obsažena ve všech fázích.

Sorpce rtuti neprobíhá pouze na částicích popílku (event. popelovin), kde se mohou

uplatnit i reakce katalytické, ale též na uhlíkatých částicích nedopalu, což potvrzuje vzájemná souvislost mezi množstvím rtuti vázané na tuhé částice a koncentrací oxidu uhelnatého ve spalinách, jako ukazatele účinnosti spalovacího procesu.

#### 1.5.3.3 Charakteristika tuhých znečišťujících látek

Tuhé znečišťující látky jsou v podstatě částice různé velikosti, které setrvávají v atmosféře a jsou schopny dálkového transportu. Se zmenšující se velikostí částic vzrůstá jejich respirabilita a také schopnost vázat na sebe jiné látky (ať již sorpcí nebo kondenzací). Pro charakterizaci tuhých částic se používají různé parametry, jako koncentrace (pro nejjemnější frakci), velikost povrchu (pro střední frakci) nebo objem a hmotnost částic (pro střední a hrubou frakci).

Na tuhé částice v atmosféře jsou vázány těžké kovy, přičemž rozdíly v obsahu jednotlivých kovů jsou dány původem částic. Koncentrační rozpětí rtuti pro částice z volné přírody je  $0,005 - 1,3 \text{ ng.m}^{-3}$ , ze zemědělské oblasti  $0,05 - 160 \text{ ng.m}^{-3}$  a z městské oblasti  $0,58 - 458 \text{ ng.m}^{-3}$ .<sup>(1)</sup>

S růstem poznatků o škodlivém působení tuhých znečišťujících látek v ovzduší se ze spektra tuhých částic vydělily velikostní frakce do  $10 \text{ }\mu\text{m}$  a do  $2,5 \text{ }\mu\text{m}$ , označované jako  $\text{PM}_{10}$  a  $\text{PM}_{2,5}$ . V literatuře bývají částice do  $2,5 \text{ }\mu\text{m}$  označovány jako jemná frakce, částice od  $2,5$  do  $10 \text{ }\mu\text{m}$  jako hrubá frakce. Částice  $\text{PM}_{10}$  i  $\text{PM}_{2,5}$  rozlišujeme jako primární, vznikající na zdroji, a jako sekundární, vznikající chemickými reakcemi nebo kondenzačními procesy v atmosféře. Sekundární částice nejsou předmětem emisních inventur. Z hlediska fyzikálního stavu primárních částic rozlišujeme formy tuhé fáze (zachytitelné na filtru) a formy volatilní, emitované při vyšších teplotách a kondenzující po ochlazení a zředění. Zdroji částic  $\text{PM}_{2,5}$  jsou:

- spalovací procesy s fosilními palivy
- spalovací procesy s biomasou
- spalovací motory
- spalování dřeva v domácnostech
- požáry
- vypalování za účelem mýcení

- sekundární prašnost zejména veřejných a zemědělských cest
- zpracování rud
- opracování kovů
- eroze.

Určení emisních zdrojů určitých frakcí tuhých látek je v současnosti velmi sledovaný problém a snahou je nalézt emisní faktory pro konkrétní frakce, minimálně o velikosti do 2,5  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$  (označení  $\text{PM}_{2,5}$  a  $\text{PM}_{10}$ ).

#### ***1.5.4. Výskyt rtuti v půdě***

Půda patří spolu s atmosférou a vodou mezi základní složky životního prostředí. Důležitost péče o zachování úrodné, hygienicky nezávadné půdy, produkující nezávadná krmiva a potraviny je zesílena odlišností od ostatních složek životního prostředí, tedy vody a vzduchu. Ty mohou proudit nebo se pohybovat, což umožňuje jejich ředění a očišťování a od nečistot, které však v půdě mají dlouhodobý nebo trvalý charakter.<sup>(18)</sup>

Cizorodé látky se mohou do půdy dostávat formou přímého (aplikace zemědělských chemikálií, čistírenských kalů, ukládání tuhých odpadů) a nepřímého znečišťování (kontaminace prostřednictvím znečištěné atmosféry, či použití znečištěné vody po závlahu). Přímé i nepřímé znečišťování vede k nárůstu koncentrací toxických látek v půdě, které nepříznivě ovlivňují jak biologické, tak i fyzikální a chemické vlastnosti půdy.<sup>(14)</sup>

Z fyzikálního hlediska je půda třífázový systém složený z *tuhé* (zvětralá hornina, rostliny, živočichové), *kapalné* (půdní voda) a *plynné fáze* (půdní vzduch).

Z chemického hlediska půda obsahuje *anorganický podíl* (prvky, sloučeniny) a *organický podíl* (huminové látky).

##### **1.5.4.1 Kontaminace půd rtutí v důsledku antropogenní činnosti**

Průměrné obsahy rtuti v různých typech půd jsou v literatuře uváděny v hodnotách koncentrace v rozmezí 0,01 – 0,3  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Všeobecně se konstatuje, že v půdách s vyšším obsahem humusu se vyskytují vyšší obsahy rtuti. Velké množství různých



postupů použitých ke stanovení methylrtuti i ethylrtuti i kovové Hg a HgS nejrůznějšími autory vede k velkému množství obtížně srovnatelných dat. Podrobné studie rovnovážných koncentrací Hg mezi roztokem extrakčního činidla a pevnou maticí nejsou zatím v literatuře dostupné.<sup>(29)</sup> Nejvyšší přípustná koncentrace Hg pro Spolkovou republiku Německo je  $2 \text{ mg.kg}^{-1}$ , ve Švýcarsku  $1 \text{ mg.kg}^{-1}$ .<sup>(3)</sup>

Obsah Hg v půdách je dán především pedogenetickými procesy. Hlavním zdrojem obohacení půd rtutí jsou imise způsobené spalováním uhlí.<sup>(3)</sup> Zvýšený obsah rtuti bývá zpravidla nalezen v okolí činných sopek a v okolí nalezišť sirníku rtuťnatého (HgS). Další možný zdroj Hg v půdě je aplikace hnojiv obsahujících fosfáty a hnojiv, při jejichž výrobě se používají uhličitany, ve kterých byla nalezena koncentrace Hg v rozsahu  $0 - 32 \text{ mg.kg}^{-1}$ , aplikace čistírenských kalů, a aplikace fungicidů vyrobených na bázi rtuti.<sup>(3)</sup> Přítomnost rtuti v silně kontaminovaných půdách v okolí velkých průmyslových objektů způsobuje depozice z provozu koksoven a hutních provozů. Předpokládá se přítomnost kovové rtuti, chloridu rtuťnatého a sulfidu rtuťnatého.<sup>(29)</sup>

Tři nejdůležitější formy rtuti jsou: *elementární rtuť Hg ( $\text{Hg}^0$ )*, která je charakterizována těkavostí a nízkou vodorozpustností, *dvojmocná anorganická forma ( $\text{Hg}^{2+}$ )* s vysokou afinitou k mnoha organickým a anorganickým ligandům, speciálně obsahují-li sirné funkční skupiny a *methylrtuť ( $\text{CH}_3 \text{Hg}^+$ )*, sloučenina s vysokou stálostí v životním prostředí.

Rozdělení forem rtuti v půdách je závislé na půdním pH a redox potenciálu. Kationtová forma Hg může být snadno sorbována půdními součástmi. Dvojmocná rtuť je rychle a silně kompletována kovalentní vazbou na organickou hmotu a anorganické součásti. Je též poutána adsorpčními místy na povrchu jílových minerálů a hydratovaných oxidů Fe a Mn.

Hlavní ztráta rtuti z půdy je těkáním. V případě mikrobiální methylace Hg v půdách mají methylované sloučeniny vyšší tenzi par a jsou dobře těkavé. Z atmosféry mohou být transportovány zpět do půdy srážkami.<sup>(3)</sup>

Mobilitu prvků, včetně Hg zvyšuje aplikace čistírenských kalů. Je to způsobeno kompletací s rozpustnými organickými sloučeninami a vysokou koncentrací a iontovou silou půdního roztoku. Rtuť je přednostně vázána na velké molekuly humusových

sloučenin a humusové látky jsou hlavním nosičem rtuti při jejím transportu z pevninských do vodních ekosystémů.

Zajímavé výsledky poskytla analýza ptačího peří neutronovou aktivační analýzou. Bylo tak možné stanovit obsah rtuti v muzejních kusech zpět do předindustrializačního období. Ukázalo se, že hladiny rtuti v peří zrnožravých ptáků byly přibližně konstantní až do roku 1940, poté nastal vzestup na deseti až dvacetinásobek, což je ve shodě s masovým zavedením sloučenin rtuti k moření osiva.

#### 1.5.4.2 Možnosti vstupu rtuti do potravního řetězce

Přítomnost rtuti v čistírenských kalech vedla ke zvýšenému zájmu o tento prvek, neboť bylo dokázáno, že anorganické formy Hg podléhají ve vodním prostředí mikrobiální methylace na vysoce toxické sloučeniny. Ovšem v půdách však nebyla žádná rozsáhlá methylace pozorována a nebezpečí intoxikace rtutí je mnohem menší v terestrických než aquatických potravních řetězcích.<sup>(3)</sup>

#### 1.5.4.3 Eliminace škodlivých koncentrací rtuti v půdě

Na rozdíl od ovzduší a vody není možnost půdu nějakým efektivním postupem uměle čistit. Zde musí hlavní roli sehrát přirozené biologické procesy.

V Dánsku a Holandsku se pro eliminaci rtuti z půdy používá převážně fyzikálních postupů: ošetření půdy v rotačních pecích, nebo injektáž půdy ostrou parou (nad 200 °C). Zajímavý fyzikální postup dekontaminace půd znečištěných olovem, kadmíem, rtutí a dalšími těžkými kovy, byl předveden na 6. Mezinárodním veletrhu ENVITEC 89 v Düsseldorfu (Spolková republika Německo). Znečištěné půdy se v protiproudovém reaktoru extrahují, půda se čistí filtrací, promývá a suší. Voda se po promývání speciálně upravuje a vysrážené těžké kovy se oddělují. Extrakční činidlo se recykluje. Uvedený postup má vysokou účinnost - 85 – 95 %.

Rtuťnaté ionty jsou vázány na adsorpční místa půdních koloidů. Sorpce je závislá na pH a s rostoucím pH stoupá. Jednomocné a dvojmocné formy Hg jsou těž imobilizovány sulfidy. Precipitáty  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{HgSO}_4$ ,  $\text{HgNO}_3$  a  $\text{Hg}(\text{NH}_3)_4$  jsou nerozpustné při vysokém pH. Nerozpustné sloučeniny  $\text{HgS}$  a  $\text{HgCl}_3$  se vyskytují

v celém rozsahu pH. Dvojmocná Hg může též vytvářet komplexy s rozpustnými součástmi půdní organické hmoty, chloridy a hydroxidy, které mohou přispívat k její mobilitě. V silně redukčních podmínkách může být jak organicky, tak anorganicky vázaná Hg převedena na methyl- nebo ethylrtuť.

Ke snížení negativního vlivu rtuti v půdě lze tedy doporučit zvýšení pH půdy, zejména vápněním a zabránění výskytu redukčních podmínek v půdách.

### ***1.5.5 Výskyt rtuti ve vodních ekosystémech***

Studium obsahu kovů ve vodních ekosystémech má význam pro posouzení vlivu zdrojů na složky životního prostředí. Ve vodním prostředí jsou těžké kovy odčerpávány vodními rostlinami a živočichy, avšak největší podíl se ukládá v sedimentech vodních toků a nádrží. Dnové sedimenty jsou v hydrologických cyklech důležitým článkem mezi hydrochemickými a hydrobiologickými procesy, což platí nejen pro těžké kovy. Proces sorpce těžkých kovů je reverzibilní. Za určitých podmínek se mohou těžké kovy ze sedimentů uvolňovat do vodního prostředí a ovlivňovat životní pochody vodních organismů a dále vstupovat až do potravního řetězce člověka. Mezi nejdůležitější faktory, které ovlivňují sorpční a desorpční procesy patří hodnota pH, salinita, přítomnost komplexotvorných látek a redoxní podmínky. Přírodní komplexotvorné látky se vyskytují kromě půd i ve vodních sedimentech a ve vodách. Souhrnně bývají označovány jako huminové látky, které se obecně dělí na fulvokyseliny, huminové kyseliny a huminy.

#### **1.5.5.1 Kontaminace vody a zdroje znečištění**

Kovy, pokud se nacházejí ve vodách ve stopových množstvích, jsou přirozeného původu. Ve vodě jsou kovy přítomny buď jako jednoduché kationty či anionty, nebo ve formě komplexních anorganických a organických sloučenin. Rtuť se vyznačuje značnou schopností akumulovat se v sedimentech a ve vodních organismech. Vzhledem k této velké akumulární schopnosti rtuti nevystihuje její stanovení pouze v kapalně fázi skutečné celkové znečištění vodního prostředí. Z tohoto hlediska je nutno věnovat pozornost obsahu kovů v sedimentech a ve vodních organismech.<sup>(1)</sup>

Toxicita kovů je ovlivňována obsahem vápníku a hořčíku ve vodě (tzv. hodnotou tvrdosti), s vyšším obsahem hořčíku a vápníku toxicita klesá. Dále je zde vliv hydrogenuhličitanů, které vytvářejí s kovy karbonátokomplexy s různou toxicitou. Rovněž obsah organických látek má významnou roli - buď s kovy vytvářejí inaktivní sloučeniny, nebo naopak uvolňují kovy ze sedimentů.<sup>(1)</sup>

Hlavní příčinou toxicity rtuti jsou přeměny elementárních forem kovů nebo jejich anorganických sloučenin transformačními mechanismy na sloučeniny organokovové. Nejdůležitějším pochodem je methylace. Methylace elementární rtuti může probíhat bioticky nebo abioticky. Nejintenzivnější je proces biotransformace prostřednictvím mikroorganismů žijících ve vodním prostředí. Biotransformace probíhá v biologických systémech, v nichž methylujícími agens jsou komponenty Sadenozilmetionin, N<sup>5</sup>-methyltetrahydrofoláty (Me-N<sup>5</sup>) a B<sub>12</sub>-deriváty vitamínu B<sub>12</sub> (methylkorinoidy).

Organické látky, které se do vod dostávají extrakcí atmosférickými srážkami, se rozdělují do třech skupin:

1. huminové kyseliny rozpustné v zásaditých roztocích
2. fulvové kyseliny rozpustné v kyselých i v zásaditých roztocích
3. nerozpustné humusy.

Struktura huminových látek je podobná vysokomolekulárním látkám složeným z benzolových a heterocyklických útvarů, na něž jsou napojeny boční řetězce s různými funkčními skupinami (velké množství alifatických OH-skupin, více než 65 % aromatického a karboxylového uhlíku). Jsou to stabilní volné organické radikály, které mají schopnost vázat těžké kovy až do 17 % své hmotnosti. Sedimentačním procesem dochází pak ve vodě ke kumulaci rtuti v sedimentech. Voda se těmito procesy očišťuje, zbavuje se těžkých kovů v rozpustné formě, k čemuž přispívá i vegetační záchyt kovů na vodních rostlinách nebo ve vodní biotě. Proto stanovení rtuti ve vodě nepostihuje zatížení životního prostředí rtutí. Samotná elementární rtuť (Hg<sup>0</sup>) je ve vodě málo rozpustná (60 µg.l<sup>-1</sup> při 25 °C). Monomethylrtuť a dimethylrtuť, které jsou produkty biologické methylace rtuti, jsou ve vodě rozpustnější. Dimethylrtuť (rozpustnost 3,0 g.l<sup>-1</sup> při 20 °C) se z vodního prostředí odpařuje a difunduje do atmosféry, kde vlivem ultrafialového záření opět degraduje na elementární rtuť.

Monomethylrtuť se kumuluje ve vodní biotě a představuje největší riziko pro vodní ekosystémy. Poměr mezi monomethylrtuť a dimethylrtuť určuje pH vody. Při pH > 8 - 9 je veškerá rtuť ve formě dimethylrtuti, při pH < 6 je ve formě monomethylrtuti.

Acidita řek a jezer, způsobená emisemi síry do atmosféry, je proto příčinou tvorby nejrizikovější formy rtuti pro vodní živočichy a dále pro potravní řetězec člověka. Současné hygienické normy nerozlišují formy rtuti ve vodě, předepisují pouze limity pro celkovou rtuť.

Přípustného množství rtuti obsažené v povrchových vodách ve vodárenských tocích je max.  $0,0001 \text{ mg.l}^{-1}$ , v ostatních povrchových vodách max.  $0,005 \text{ mg.l}^{-1}$ . Koncentrace rtuti v nekontaminovaných povrchových vodách se pohybuje v rozmezí setin až desetin  $\mu\text{g.l}^{-1}$ , v zatížených lokalitách se koncentrace pohybují v desetinách až jednotkách  $\mu\text{g.l}^{-1}$ . Na území České republiky jsou to zejména řeky Reslava a údolní nádrž Skalka. V osmdesátých letech minulého století (kdy se začal problém systematicky sledovat) byl proveden výzkum obsahu kovů v povrchových vodách českých řek a rybníků, některé výsledky jsou uvedeny v tabulce č.14.<sup>(3)</sup>

Tabulka č. 14: Hodnoty koncentrací rtuti v povrchových vodách na území ČR v 80. letech minulého století.

<b>lokality</b>	<b><math>\mu\text{g.l}^{-1}</math></b>
Vltava – Český Krumlov	0,09
Vltava – Rájov	0,20
Vltava – Podolí	0,18
Vltava – Dol	0,10 – 0,49
Vltava - Vraňany	0,09
Jihlava	0,01
povodí Berounky – Plzeň	0,03 – 0,16
povodí Berounky – Podhora	0,02 – 0,09
povodí Berounky – Skalka	0,20 – 0,50
povodí Berounky – Reslava	0,44 – 1,32

povodí Berounky – Malachovský potok	0,30
povodí Berounky – Želivka	0,03 - 0,10
rybníky Třeboňsko	0,03 – 0,12
rybníky Pardubicko	0,02 – 0,11
rybníky jihozápadní Čechy	0,04 – 1,00

Hlavním zdrojem znečištění jsou odpadní vody z těžby a zpracování rud, z hutí, válcoven, z povrchové úpravy kovů, z chemického průmyslu, ze zemědělství, ze zubních laboratoří a ordinací, atd.)<sup>(3)</sup>

#### 1.5.5.2 Kontaminace sedimentů dna

Přírodní sediment je komplexní směs různých fází, zvláště zbytků po zvětrávání a erozi hlavně jílových minerálů, aluminosilikátů, oxihydroxidů železa a manganu, sulfidů, uhličitánů a částic pocházejících z biologické a průmyslové aktivity, které byly transportované kapalnou fází.

Rtuť obsažená v povrchových vodách přechází do sedimentů dna tekoucích vod a nádrží, kde se hromadí převážně ve formě sulfidů. Akumulační koeficient celkové rtuti při přechodu z vody do sedimentů je přibližně  $10^4$ . Obsah rtuti v sedimentu je ale závislý nejen na stupni zatížení lokality, ale i na charakteru sedimentu. Vzorky sedimentu s převahou bahna a organických součástí mají ve většině případů vyšší obsah rtuti ve srovnání se vzorky písčitého charakteru. Sedimenty dna jsou tedy významným indikátorem znečištění povrchových vod, zejména rybníků a údolních nádrží rtutí, avšak v tekoucích vodách se pro tyto účely nejeví jako zcela vhodné.

Údaje o obsahu rtuti v sedimentech dna povrchových vod jsou v literatuře často udávány nejednotně, což je dáno způsobem odběru vzorků i způsobem vyjadřování výsledků. Někteří autoři udávají výsledky analýzy v přepočtu na 1 kg čerstvé hmotnosti vzorku, jiní na 1 kg sušiny, další na 1 kg organické hmoty sedimentu.

Porovnání obsahu celkové rtuti v sedimentech dna tekoucích vod a nádrží na území ČR je provedeno v tabulce č. 15. Enormně vysoké hodnoty celkové rtuti byly zjištěny v sedimentech řeky Reslava, údolní nádrže Skalky a Malachovského potoka. Ostatní

sledované lokality je možno podle obsahu rtuti v sedimentech považovat za nevýrazně zatížené rtutí.<sup>(3)</sup>

Tabulka č. 15: Obsah celkové rtuti v sedimentech dna tekoucích vod a nádrží na území ČR v 80. letech minulého století.<sup>(1)</sup>

lokality	Hg v sedimentu	
	mg.kg <sup>-1</sup> sušiny	mg.kg <sup>-1</sup> organické hmoty
Vltava – Český Krumlov - Dívčí Kámen	0,17 – 0,67	-
Jihlava	0,01 – 0,02	-
povodí Berounky –Plzeň 1979	0,18 – 3,66	-
1988	0,07 – 1,82 0,08 – 2,41	0,84 – 11,64 2,49 – 17,83
povodí Berounky – Malachovský potok	28,40	-
Malše – Skoronice-Římov	0,02 – 0,28	-
Malše –Lučina	0,17	-
Reslava	12,6 – 45,5	168 - 456
Skalka – střední část	-	54 – 237 (ø 139)
Skalka – u hráze	-	82 – 164 (ø 90)
Podhora	0,12	1,28
Želivka	0,03 – 0,72	0,35 – 2,77
Ohře – nad Reslavou	0,19	4,39
Ohře – pod Reslavou	7,68	173,0
Ohře – Cheb	9,03	49,50
Ohře – Jindřichov	7,77	42,30
Ohře –Mostav - Kadaň	0,82 – 3,21	9,79 -24,6
Ohře – Libochov –Terezín	0,48 – 0,74	5,63 – 8,45
Ohře – přítok Svatava	1,26	5,52
Ohře – přítok Bystřice	2,45	8,86
rybníky Vodňansko	0,040 – 0,060	-

rybníky Třeboňsko	0,024 – 0,145	-
rybníky - Pardubicko	0,072 – 0,160	-

### 1.5.5.3 Toxicita rtuti pro ryby a další vodní živočichy

Mechanismus toxického působení rtuti na ryby a ostatní vodní živočichy spočívá převážně ve vazbě tohoto kovu na aminokyseliny a SH-skupiny bílkovin a rtuť zafixovaná v orgánech a tkáních ryb se z těla prakticky nevyklučuje. Rtuť tak působí jako enzymový jed. Toxicita rtuti ve vodě pro ryby je významně ovlivněna formou jejího výskytu ve vodě. Anorganické a organické nerozpustné nebo méně rozpustné komplexy jsou zpravidla méně toxické než jednoduché ionty. Distribuce výskytu různých chemických forem rtuti ve vodách závisí na chemickém složení vody, zejména na hodnotě pH a obsahu některých aniontů, které mohou tvořit stabilnější komplexní sloučeniny.<sup>(3)</sup>

Akumulace organokovových sloučenin rtuti ve vodních organismech postupuje pravděpodobně přes sliz, který je produktem povrchových částí těl a žáber vodních živočichů (ryb, měkkýšů, žab, raků), v němž dochází k lipofilní rozpustnosti organicky vázané rtuti a tak k lehkému přechodu přes membrány buněk. Není ale vyloučena ani cesta přes bakterie v trávicím traktu ryb, které mohou anorganickou formu rtuti převést na formu organickou.

Depozice rtuti v orgánech a tkáních organismů je různá, nejvyšší bývá v játrech a v ledvinách. Obecně je depozice možná adsorpcí na povrchu těla, dýchacími orgány a vnitřními orgány při trávení. Po adsorpci následuje difuze přes buněčné membrány a navázání na vnitrobuněčné organické ligandy. Vdechováním par rtuti se rtuť dostává též do krve jak  $Hg^0$  (90 % rtuti se nachází v erytrocytech, kde je vázaná na hemoglobin), pak přechází přes encefalickou bariéru a v mozku se okysličí.

Sloučeniny rtuti poškozují některé důležité orgány a tkáně ryb a mohou mít i škodlivý vliv na jejich reprodukci. Silně toxické jsou sloučeniny rtuti rovněž pro zooplankton a zoobentos. Rtuť v koncentraci 0,02 – 0,095  $mg.l^{-1}$  je toxická pro perloočky, přičemž druhové složení zooplanktonu povrchových vod výrazně ovlivňuje



již hodnota  $0,002 \text{ mg.l}^{-1}$ . Pro zástupce zoobentosu (nítěnky) jsou letální koncentrace  $0,07 \text{ mg.l}^{-1}$  Hg. Podobně jako u ryb, i u vodních bezobratlých je toxicita rtuti silně ovlivněna fyzikálně chemickými vlastnostmi vody.<sup>(3)</sup>

#### 1.5.5.4 Rezidua rtuti v rybách a organismech vodního prostředí

Ryby jsou významným indikátorem znečištění vod rtutí, jako konečný článek potravního řetězce ve vodním prostředí obsahují nejvyšší hladinu rtuti. Sledování provedená v Bromarově ve Finsku, v oblasti neohrožené znečištěním rtutí ukázala tyto hodnoty - bezobratlí  $0,03 \text{ mg.kg}^{-1}$ , ryby živící se bezobratlými  $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ , dravé ryby  $0,29 \text{ mg.kg}^{-1}$  a svalstvo ptáků živících se rybami 2,0 i více  $\text{mg.kg}^{-1}$  rtuti.<sup>(3)</sup>

Pokud jde o vztah mezi obsahem rtuti v rybách a stupněm zatížení povrchových vod, je možno uvést příklad skandinávských jezer. Do těchto jezer byly odváděny odpadní vody silně znečištěné rtutí z celulózek, výroben alkalických hydroxidů a plastů. Obsah rtuti v rybách z těchto jezer je vysoký, např. u štik byla hodnota až  $10 \text{ mg.kg}^{-1}$  svaloviny. Tato závislost je zřejmá i ze srovnání dvou lokalit různě zatížených rtutí na území České republiky. Obsah rtuti ve svalovině ryb odlovených z Račího potoka (přítok Vltavy) nezatíženého rtutí se pohyboval v rozmezí  $0,005 - 0,02 \text{ mg.kg}^{-1}$ , u ryb z řeky Reslavy (přítok Ohře) a u ryb odlovených z nádrže Skalka na Ohři byly zjištěny enormně vysoké hodnoty obsahu celkové rtuti ve svalovině a to  $1,17 - 8,04 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Řeka Reslava a následně řeka Ohře a nádrž Skalka, byly po mnoho let znečišťovány odpadními vodami z továrny na území Spolkové republiky Německo, zabývající se výrobou technických chemikálií a přípravků na bázi rtuti.<sup>(3)</sup>

Z fyzikálně chemických vlastností vody působí na stupeň kumulace rtuti v rybách zejména teplota vody a koncentrace kyslíku rozpuštěného ve vodě, v menší míře i ostatní ukazatele, např. pH. Při vyšší teplotě vody hromadění rtuti v rybách vzrůstá. Dosavadní sledování nasvědčují dále tomu, že ryby z větších a hlubších stojatých vod (jezera, údolní nádrže) mívají vyšší obsah rtuti než ryby z tekoucích vod a mělkých rybníků. Souvisí to s vyšší intenzitou methylace rtuti probíhající na dně stojatých vod v anaerobních podmínkách povrchové vrstvy sedimentů. Nejvyšší zaznamenané hodnoty rtuti ve svalovině dravých ryb z údolních nádrží jsou do  $2,87 \text{ mg.kg}^{-1}$  a

z tekoucích vod do  $0,83 \text{ mg.kg}^{-1}$ .

Obsah rtuti u různých druhů ryb ve stejném prostředí je odlišný. Je to způsobeno jednak různým charakterem přijímané potravy a jednak metabolickými pochody vlastními pro každý druh. Nejvyšší hodnoty obsahu celkové rtuti jsou zjišťovány u dravých ryb (štika obecná, bolen dravý, candát obecný, okoun říční), které představují konečný článek potravního řetězce. Tyto ryby, zejména jedinci vyššího věku (6 – 12 let) a hmotnosti, jsou vhodným indikátorem znečištění daného biotopu rtutí.

Ve srovnání s nimi bývá nižší obsah rtuti zjišťován u ryb bentofágních, které jsou potravně a etologicky vázány na dno toku (parma obecná, jelec proudník, cejn velký). Protože výskyt dravých druhů ryb na některých lokalitách není velký, může v těchto případech zastávat roli bioindikátoru zatížení sledovaného toku rtutí parma obecná. Její značná schopnost akumulovat rtuť byla zjištěna v mnoha lokalitách Berounky, Ohře a Jihlavy.<sup>(3)</sup> Nejnižší obsahy rtuti bývají zjišťovány u ryb omnivorních, které preferují spíše volnou vodu (plotice obecná, lipan podhorní, pstruh obecný, hořavka duhová, atd.).

Nejvyšší přípustná koncentrace (NPK) celkové rtuti je stanovena hodnota  $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$  svaloviny nedravých druhů a hodnota  $0,6 \text{ mg.kg}^{-1}$  svaloviny dravých druhů sladkovodních ryb. V našich podmínkách je pravidelná roční kontrola obsahu celkové rtuti prováděna u tržních ryb z rybníků. U tržních kaprů prakticky není překračována limitní hladina rtuti  $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$  svaloviny.

Méně příznivá se jeví situace v obsahu celkové rtuti u ryb odlovených z tekoucích vod a údolních nádrží na území České republiky. Nejvíce rtutí zatížené lokality jsou řeka Reslava (přítok Ohře), následně údolní nádrž Skalka u Chebu. Jedná se o úseky povrchových vod silně kontaminované odpadními vodami s přítomností rtuti. Obsah rtuti ve svalovině ryb z těchto lokalit několikrát převyšuje hygienický limit jak u dravých, tak u nedravých ryb. Vysoký obsah celkové rtuti ve svalovině ryb byl nalezen také u ryb z řeky Vltavy v lokalitě Vraňany pod Kralupami. U všech dravých druhů ryb z této lokality byla překročena hygienická hranice  $0,6 \text{ mg.kg}^{-1}$  svaloviny, u některých kusů až několikanásobně. Rovněž u všech druhů nedravých druhů ryb byla hodnota obsahu celkové rtuti ve svalovině vyšší než  $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Na dalších sledovaných

lokalitách tekoucích vod (Vltava, Malše, Blanice, Berounka, Ohře, Jihlava, Jevanský potok) a nádrží (Lipno, Lučina, Hubenov, Kružberk, Přísečnice, Orlík, Podhora, Želivka, Žlutice, Heřmanice), zejména v horních úsecích řek, byl obsah celkové rtuti ve svalovině ryb nižší.<sup>(3)</sup>

Ryby jsou základní složkou potravy řady ptáků i savců. Proto obsah methylrtuti v rybím masu znamená ohrožení pro řadu druhů, např. tuleňů. V tkáních finských tuleňů byly v letech 1969 až 1973 nalezeny obsahy rtuti v játrech 3,3 až 17,0 mg.kg<sup>-1</sup>, ve svalovině 0,31 až 2,0 mg.kg<sup>-1</sup>. V roce 1978 byly nalezeny obsahy rtuti v játrech dokonce 91 až 230 mg.kg<sup>-1</sup>, ve svalovině pouze 1,1 až 3,5 mg.kg<sup>-1</sup>. Od roku 1980 je obsah rtuti v tuleních tkáních sledován v rámci kanadských výzkumných programů.<sup>(3)</sup>

Obsah rtuti v zooplanktonu, v zoobentosu, v řasách a v makrovegetaci je zhruba o jeden řád nižší ve srovnání s obsahem ve svalovině ryb.

Zástupce zoobentosu, zejména pijavky (rodu *Helobdella* a dalších), je možno považovat za vhodné bioindikátory dlouhodobých nebo periodicky se opakujících znečištění povrchových vod rtutí. Vhodnými bioindikátory znečištění jsou především na tekoucích vodách, kde jsou značně rozšířené a snadno dostupné. V lokalitách nevýrazně zatížených toxickými kovy se obsah celkové rtuti v pijavkách pohyboval zhruba do 0,05 mg.kg<sup>-1</sup> čerstvé hmotnosti. Pro porovnání je možno uvést obsah celkové rtuti v pijavkách z řeky Reslavy 1,73 mg.kg<sup>-1</sup> a z nádrže Skalka 0,37 mg.kg<sup>-1</sup>.<sup>(3)</sup>

Příjem toxických kovů rostlinami je ovlivňován pedochemickými vlastnostmi sedimentů dna, druhem rostliny i způsobem, jakým rostliny přijímají živiny. Nejvyšší obsah toxických kovů mají rostliny splývavé a z nich zejména rdest maličký. Druhé v pořadí jsou rostliny emerzní a nejnižší obsah toxických kovů mají rákosiny.

## **2. CÍLE PRÁCE A HYPOTÉZY**

### **2.1. Cíle práce**

Cílem bakalářské práce na téma „Rtuť a její sloučeniny v životním prostředí“ je poskytnout ucelený přehled o této problematice, vypracovat metodický návod ochrany před účinky rtuti a jejích sloučenin a seznámit s možnostmi snížení hladiny rtuti v životním prostředí.

Dalším cílem je shromáždit informace o kontaminaci rtutí a jejími sloučeninami v okolí města Tábor a formou ankety zjistit, jaké znalosti o vlastnostech rtuti a jejích sloučeninách má veřejnost, zda ví, že je rtuť toxická, jakým způsobem může vstoupit do organismu a jaké toxické příznaky vyvolá, zda zná použití rtuti a jejích sloučenin a zda si je vědoma ekologického rizika kontaminace životního prostředí.

### **2.2. Hypotézy**

V přírodě se vyskytuje jisté množství rtuti, její koncentrace však není vysoká. Zvýšení této koncentrace již svědčí o umělém znečištění, způsobené lidskou činností. Zdrojem znečištění mohou být např. průmyslové odpadní vody. Rtuť se do nich dostává ve formě kovového prvku, rtuťných a rtuťnatých iontů a bohužel jako součást komplexních sloučenin. Emise rtuti do prostředí nastává také např. při spalování fosilních paliv, pražení kovových rud, výrobě cementu, likvidaci odpadů a dalších činnostech a představuje tedy vážné zdravotní a ekologické riziko.

### **3. METODIKA**

Při zpracování bakalářské práce na téma „Rtuť a její sloučeniny v životním prostředí“ se autor seznámil s danou problematikou rešerší dostupné literatury, odborných časopisů, článků, statistik a internetu a metodou analýzy a následné syntézy uspořádal informace do výsledného textu.

Analýzou výsledků ankety mezi veřejností byly zjišťovány znalosti obyvatelstva o rtuti a jejích sloučeninách a o nebezpečí, které znamenají pro lidský organismus a životní prostředí. Sběr dat probíhal anonymním dotazníkovým šetřením, pro jehož účely byl vypracován dotazník, obsahující dvanáct otázek. První tři otázky byly zaměřeny na charakteristiku zkoumaného souboru a odpovědi byly předdefinovány. Další otázky byly zaměřeny na znalosti zkoumaného souboru a umožňovaly volné odpovědi. Dílčí informace byly zpracovány pomocí metody syntézy.

#### **3.1. Charakteristika souboru**

Výzkum probíhal v období od 4. 4. 2007 do 16. 4. 2007 v Táboře, Sezimově Ústí a v Plané nad Lužnicí. Dotazník byl určen široké veřejnosti a výzkumný soubor tvořilo 80 náhodně vybraných respondentů. Z 80 rozdaných dotazníků bylo vyplněných a použitelných vráceno 62 dotazníků a tyto byly pro výzkum použity.

## 4. VÝSLEDKY

### **Otázka č. 1: Pohlaví respondentů.**

Na dotazník odpovědělo celkem 62 respondentů, z této skupiny bylo 42 mužů a 20 žen.

### **Otázka č. 2: Vzdělání respondentů.**

V otázce č. 2, která byla zaměřena na vzdělání respondentů, uvedlo 10 respondentů základní vzdělání, 42 respondentů střední vzdělání, 3 respondenti vyšší odborné vzdělání a 7 respondentů vysokoškolské vzdělání.

### **Otázka č. 3: Věk respondentů.**

Otázka č. 3 zjišťovala věkovou kategorii respondentů. Na dotazník odpovědělo 10 respondentů ve věku do 20 let, 14 respondentů ve věku od 21 do 30 let, 18 respondentů ve věku od 31 do 40 let, 11 respondentů ve věku od 41 do 50 let, 5 respondentů ve věku od 51 do 60 let a 4 respondenti ve věku nad 60 let.

### **Otázka č. 4: Rtuť ve výrobcích.**

Na otázku č. 4, která se dotazovala na výrobky, nebo technologie, jejichž součástí jsou rtuť nebo její sloučeniny odpověděli respondenti následovně:

- 53 respondentů uvedlo jako výrobek teploměr
- 19 respondentů uvedlo elektrotechnické součástky
- 13 respondentů uvedlo měřicí přístroje
- 11 respondentů uvedlo osvětlovací tělesa
- 7 respondentů uvedlo dentální amalgamy
- 6 respondentů uvedlo barvy
- 4 respondenti uvedli baterie
- 3 respondenti uvedli používání přípravků v zemědělství
- 1 respondent uvedl rtuťové elektrody
- 1 respondent uvedl používání rtuti v léčivech
- 1 respondent uvedl hutní výrobu

- 1 respondent uvedl amalgamy s jinými kovy
- 7 respondentů uvedlo, že neví, v jakých výrobcích je rtuť obsažena.

**Otázka č. 5: Toxicita rtuti a jejích sloučenin pro lidský organismus.**

Na otázku č. 5, která se dotazovala respondentů, zda jsou podle nich rtuť a její sloučeniny pro organismus toxické a lidskému zdraví škodlivé odpovědělo všech 62 dotazovaných ano.

**Otázka č. 6: Nejtoxičtější forma rtuti či jejích sloučenin pro organismus.**

Na otázku č. 6, která se dotazovala respondentů, jaká forma rtuti, či sloučeniny rtuti je pro lidský organismus nejtoxičtější (v případě, že odpověděli na předchozí otázku č. 5 kladně) odpověděli respondenti následovně:

- 17 respondentů uvedlo rtuťové výpary
- 10 respondentů uvedlo kovovou rtuť
- 7 respondentů uvedlo chlorid rtuťnatý
- 2 respondenti uvedli organokovové sloučeniny
- 31 respondentů uvedlo, že neví.

**Otázka č. 7: Způsoby intoxikace organismu rtutí nebo jejími sloučeninami.**

Na otázku č. 7, která se respondentů dotazovala, jakým způsobem mohou rtuť nebo její sloučeniny vstoupit do lidského organismu, odpověděli respondenti následovně:

- 16 respondentů se domnívá, že k intoxikaci organismu rtutí nebo jejími sloučeninami může dojít jejich požitím
- 1 respondent se domnívá, že k intoxikaci organismu rtutí nebo jejími sloučeninami dochází jejich inhalací
- 1 respondent se domnívá, že k intoxikaci organismu rtutí nebo jejími sloučeninami dochází jejich vstřebáním pokožkou při kontaktu
- 19 respondentů jako způsob intoxikace rtutí nebo jejími sloučeninami uvádí jejich požití a inhalaci
- 13 respondentů jako způsob intoxikace rtutí nebo jejími sloučeninami uvádí

jejich požití a vstřebání pokožkou při kontaktu

- 7 respondentů jako způsob intoxikace rtutí nebo jejími sloučeninami uvádí jejich požití, inhalaci a vstřebání pokožkou při kontaktu
- 5 respondentů uvedlo, že neví, jakým způsobem může dojít k intoxikaci rtutí nebo jejími sloučeninami.

#### **Otázka č. 8: Poškození organismu intoxikací rtutí a jejími sloučeninami.**

Na otázku č. 8, která se respondentů dotazovala, jaké zdravotní potíže rtuť nebo její sloučeniny při intoxikaci organismu vyvolají a jakým způsobem organismus poškozují, odpověděli respondenti následovně:

- 26 respondentů jako příznaky intoxikace organismu rtutí či jejími sloučeninami označilo nevolnost (zvracení), průjem, bolesti hlavy
- 13 respondentů uvedlo jako příznak pouze otravu organismu, kterou blíže nijak nespecifikovali
- 23 respondentů uvedlo, že neví jaké jsou příznaky intoxikace rtutí či jejími sloučeninami

Na druhou část otázky odpověděli respondenti takto:

- 5 respondentů jako kritický orgán při intoxikaci rtutí či jejími sloučeninami označilo játra a ledviny
- 16 respondentů označilo pouze játra
- 2 respondenti uvedli, že kritickým orgánem při intoxikaci organismu jsou játra a ledviny a dochází k poškození CNS.
- 16 respondentů uvedlo, že neví, jakým způsobem je organismus toxickými účinky rtuti nebo jejích sloučenin poškozován
- 23 respondentů se k této části otázky nevyjádřilo vůbec.

#### **Otázka č. 9: Ohrožení života působením rtuti nebo jejích sloučenin.**

V otázce č. 9 se měli respondenti vyjádřit, zda-li se domnívají, že rtuť nebo její sloučeniny mohou ohrozit lidský život.

- 50 respondentů uvedlo, že rtuť nebo její sloučeniny mohou ohrozit lidský život



- 9 respondentů upřesnilo, že k ohrožení života dochází pouze při intoxikaci organismu větším množstvím rtuti nebo jejích sloučenin
- 3 respondenti uvedli, že neví, zda rtuť nebo její sloučeniny mohou lidský život ohrozit.

#### **Otázka č. 10: Rtuť a její sloučeniny jako ekologické riziko.**

V otázce č 10 se měli respondenti vyjádřit, zda dle jejich názoru představuje rtuť a její sloučeniny ekologické riziko, přičemž 61 respondentů se domnívá, že rtuť a její sloučeniny představují ekologické riziko a pouze 1 respondent se nedomnívá, že by rtuť a její sloučeniny ekologické riziko představovaly.

#### **Otázka č. 11: Emise rtuti do životního prostředí a zdroje znečištění.**

Úkolem otázky č. 11 bylo zjistit, zda respondenti ví, jakým způsobem se rtuť a její sloučeniny dostávají do životního prostředí a jaké jsou zdroje znečištění. Ve svých odpovědích uvedli respondenti následující:

- 16 respondentů se domnívá, že ke znečištění dochází provozem chemických továren, kdy dochází k únikům toxických látek do vody a ovzduší.
- 8 respondentů uvádí jako zdroj kontaminace rtutí a jejími sloučeninami skládka odpadu
- 9 respondentů se domnívá, že ke znečištění prostředí rtutí a jejími sloučeninami dochází při nedokonalé likvidaci odpadních látek a následné vypouštění odpadní vody do vodních toků
- 9 respondentů uvádí jako zdroj kontaminace rtutí a jejími sloučeninami ekologické havárie
- 10 respondentů se domnívá, že ke znečištění prostředí rtutí a jejími sloučeninami může dojít při přepravě látek, nebo při selhání lidského faktoru
- 7 respondentů se domnívá, že ke znečištění prostředí rtutí a jejími sloučeninami jejich používání v zemědělství
- 1 respondent uvádí jako zdroj znečištění životního prostředí (vody a ovzduší) těžbu nerostných surovin

- 19 respondentů neví jaké mohou být zdroje nebo způsoby kontaminace životního prostředí rtutí nebo jejími sloučeninami.

**Otázka č. 12: Ohrožení životního prostředí rtutí nebo jejími sloučeninami ve městě Tábor a jeho okolí.**

V otázce č. 12 se měli respondenti vyjádřit, zda se domnívají, že město Tábor a jeho okolí je ohroženo kontaminací životního prostředí rtutí nebo jejími sloučeninami.

- 13 respondentů se domnívá že v Táboře a jeho okolí je riziko kontaminace životního prostředí rtutí nebo jejími sloučeninami
- 14 respondentů se domnívá, že zde není riziko kontaminace životního prostředí rtutí nebo jejími sloučeninami
- 35 respondentů neví, zda-li v Táboře či jeho okolí je životní prostředí kontaminací rtutí nebo jejími sloučeninami ohroženo.

## 5. DISKUSE

Historicky se největší objem rtuti uvolnil do ovzduší v důsledků spalovacích, hutních a chemických procesů, monitorován je rovněž obsah rtuti ve vodě a půdě. Mezi jednotlivými složkami životního prostředí rtuť cirkuluje a stává se perzistentním polutantem.

V ovzduší se rtuť vyskytuje převážně jako elementární kov nebo ve formě anorganických sloučenin (např. chloridů, sulfidů) nebo je adsorbována na polétavých prachových částicích a do lidského organismu se dostává inhalační cestou.

Všechny formy rtuti v ovzduší mohou být transportovány na velké vzdálenosti a následně jsou deponovány v půdě nebo ve vodě. Působením mikroorganismů obsažených v půdě nebo bahně pod vodní hladinou se velmi snadno transformuje elementární, i v solích vázaná, rtuť na organokovové sloučeniny s monomethyl-, dimethyl-, ethyl-, fenyl, nebo s obdobným radikálem. Chemicky vázaná rtuť má schopnost bioakumulace. Dostává se z vodných roztoků do potravního řetězce, především prostřednictvím ryb a vodních živočichů.

Elementární rtuť i všechny formy jejích sloučenin jsou vysoce toxické, zvláště pro nervový systém živých organismů. Obecně platí, že nejnebezpečnější formou Hg pro lidský organismus jsou rtuťové páry a alkylртуťové sloučeniny s krátkými řetězci. Nejvýraznější riziko pro člověka tedy představuje methylртуť, jež může způsobit nevratné změny v mozku, v němž se přednostně kumuluje. Zvláště nebezpečné jsou alkylsloučeniny rtuti pro těhotné ženy, v důsledku možnosti transplacentárního transportu a také pro novorozence a malé děti, neboť prokazatelně zpomalují vývoj jejich nervového systému.

Potenciální riziko otravy rtutí je nejvyšší u té části lidské populace, která je závislá na potravě s převažujícím množstvím mořských nebo obecně vodních živočichů.

V 90. letech minulého století se snížila v Evropě, na rozdíl od jiných částí světa, koncentrace rtuti v ovzduší, a to hlavně díky legislativnímu tlaku na omezování zdrojů znečišťování. V důsledku časového zpoždění se však rtuť postupně dostává do potravního řetězce z nevyčerpaných depozitů ve vodě a půdě.

Problematika rtuti zahrnuje v současnosti přibližně 30 regulovaných oblastí, jimž

odpovídá zhruba 40 směrnic Evropského společenství (ES) a dále několik nařízení a rozhodnutí ES. Jde o průřezovou legislativu, týkající se emisí do ovzduší a odpadních vod z energetických a průmyslových zdrojů a imisních standardů v ovzduší, povrchových vodách a půdě. Značná část právních předpisů je spojena s uváděním nebezpečných chemických látek na trh a s potenciálními riziky při nakládání s nimi. Je upravena legislativa týkající se nebezpečných odpadů, kontaminace potravin, používání čistírenských kalů v zemědělství, omezování sortimentu výrobků s obsahem rtuti, atd.

Mezi nejzásadnější mezinárodní právní předpisy patří *Úmluva OSN/EHK o dálkovém znečišťování ovzduší přesahujícím hranice států*, která je jedním z pilířů ochrany ovzduší v zemích evropského regionu a *Protokol o těžkých kovech*, jehož hlavním cílem je omezovat emise těžkých kovů a jejich sloučenin vznikající v důsledku antropogenní činnosti a podílející se na dálkovém přenosu znečišťujících látek v atmosféře, *Basilejská úmluva o kontrole pohybu nebezpečných odpadů přes hranice států*, která zavazuje signatářské země k zacházení s odpady při jejich přesunu přes hranice za účelem zneškodňování nebo dalšího využívání, *směrnice Evropského parlamentu a Rady 2002/95/EC* o omezení používání některých nebezpečných látek v elektrických a elektronických zařízeních, atd.

Podle údajů EHK/OSN<sup>(4)</sup> z roku 2003 se v letech 1990 až 2000 snížila v Evropě koncentrace rtuti v ovzduší o 60 %. Mezi státy, jež se v nejvyšší míře podílely na emisích rtuti a jejich sloučenin z velkých zdrojů, jsou uváděny v Evropě Polsko, Španělsko, Spolková republika Německo, Itálie a Rumunsko.

Vedle nejvíce sledovaných velkých zařízení (tepelné elektrárny, spalovny, doly, hutě, cementárny), v nichž je zdrojem emisí rtuti hlavně uhlí a další fosilní paliva, existují ve všech evropských zemích doposud méně sledované objekty, mezi něž patří např. krematoria. Příspěvek emisí rtutí z krematorií je rok od roku výraznější. Je to způsobeno postupně se zvyšujícím relativním podílem kremací oproti klasickým pohřbům do země a dále vyšším průměrným věkem dožití obyvatel Evropy (více dentálního amalgamu). Odhadované současné množství rtuti v dentálních výplních obyvatel Evropy je asi 2.000 tun.

Největším původcem znečištění rtutí pro vodní ekosystém byla zařízení na

elektrolýzu chloridů alkalických kovů s amalgamovými elektrodami. To se týká většiny velkých chemických továren (včetně českých), vyrábějících chlor a alkalické hydroxidy. Na druhém místě v žebříčku znečišťovatelů odpadních vod jsou dentální pracoviště a na třetím místě jsou výrobci měřících a řídicích zařízení a výbojových světelných zdrojů.

V Evropě v současnosti existuje značný přebytek rtuti. Zásoby přebytečné rtuti nejsou vždy bezpečně uloženy (odhad 12 – 15 tis. tun).

### 5.1 Situace v České republice

Česká republika přispívá k omezování rizika vyplývajícího s nakládáním se rtutí, řadou postupných kroků v souladu se závazky členské země EU. Kromě toho, že prověřovala české právní normy z pohledu požadavků Evropského společenství, má zavedený monitoring pro kontrolu dodržování limitů přípustných koncentrací rizikových chemických látek v ovzduší, vodě, půdě, potravinách, apod.

V posledních letech nedováží Česká republika rtuť (v množství nad 10 tun ročně), ale využívá specializovanými firmami přepracované vlastní recyklovatelné zdroje.

Legislativa České republiky, související s možným znečištěním životního prostředí rtutí a jejími sloučeninami, se postupně přizpůsobovala evropské legislativě. Zákon o chemických látkách a přípravcích reguluje výrobu, používání a uvádění rtuti a jejích sloučenin na trh. Je zakázáno používat tyto látky např. k ochraně dřeva, impregnaci průmyslových textilií nebo úpravu vod. Právní normy týkající se rostlinolékařské péče zakazují dovoz a používání sloučenin rtuti jako součást přípravků na ochranu rostlin. Zákon o odpadech pokrývá oblast elektrických a elektrotechnických zařízení. Mezi nejdůležitější právní předpisy ČR související se znečištěním životního prostředí rtutí patří:

- zákon č. 254/2001 Sb., o vodách, v platném znění (vodní zákon)
- nařízení vlády č. 61/2003 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech, v platném znění

- vyhláška MZ ČR č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví požadavky na pitnou vodu a rozsah a četnost kontroly, v platném znění
- zákon č. 86/2002 Sb., o ochraně ovzduší, v platném znění
- nařízení vlády č. 350/2002 Sb., kterým se stanoví imisní limity a podmínky a způsob sledování, posuzování a hodnocení a řízení kvality ovzduší, v plat. znění
- zákon č. 188/2004 Sb., o odpadech a o změně některých zákonů, v platném znění
- nařízení vlády č. 368/2003 Sb., o integrovaném registru znečištění v pl. znění, atd.

V České republice se v posledním desetiletí omezil dovoz i výroba chemických prostředků a dalších výrobků s obsahem rtuti. Pesticidy na bázi rtuti se přestaly používat v letech 1992 – 1993, zásoby chloridu fenylrtuťnatého (přípravek Agronal), jímž se mořilo osivo, byly vyčerpány v roce 1995. Byla ukončena výroba výbojek s obsahem rtuti v podniku Tesla. V roce 2002 se zastavila výroba kypových barviv v Synthesii Pardubice, kde se spotřebovala přibližně 1 t Hg.rok<sup>-1</sup>.

V množství nad 3 kg.rok<sup>-1</sup> (podle nař. vlády č. 61/2003 Sb.) se rtuť v roce 2002 nakládalo 14 průmyslových podniků s celkovým objemem rtuti 360 t. Z tohoto množství však 350 t připadlo na dva podniky s amalgamovou elektrolýzou, Spolek pro chemickou a hutní výrobu, a.s. v Ústí nad Labem (Spolchemie) a Spolana, a.s. Neratovice.

V České republice se kovová rtuť (např. odloučená z prvního demerkurizačního stupně elektrolýzy) částečně recykluje na znovu uvádí a trh, zbytek se ukládá na zabezpečené skládky. Množství vyprodukovaného odpadu s obsahem rtuti je v současnosti cca 1.000 tun ročně.

V ČR je cca 6.000 stomatologických zdravotnických zařízení, která zpracovávají dentální amalgam, s více než 8.000 pracovišti, přičemž každé pracoviště zpracuje ročně několik kg amalgamu. Česká stomatologická komora se zavázala realizovat v postupných krocích vybavení všech stomatologických pracovišť odlučovači amalgamu.

Nikoliv nevýznamným se také jeví problém těžkých kovů v odpadovém

hospodářství a to především v případě skládkování, kdy některé kovy mohou proniknout do povrchových vod a zejména spodních vod, v případě rtuti ovšem i do ovzduší. Jedná se především o odpady s obsahem barev, kyselin nebo zásad, dále baterie, akumulátory, elektronická zařízení, zářivky, apod.

Při likvidaci komunálních odpadů, v nichž se mohou vyskytnout těžké kovy, je za bezpečný způsob pokládáno spalování v moderních spalovacích zařízeních vybavených čištěním spalin.

## **5.2 Zatížení životního prostředí rtutí v aglomeraci města Tábor**

Cílem bakalářské práce na téma „Rtuť a její sloučeniny v životním prostředí“ bylo shromáždit informace o kontaminaci životního prostředí rtutí nebo jejími sloučeninami v okolí města Tábor.

Město Tábor se nachází v Jihočeském kraji, který jako region zaujímá výjimečné postavení v České republice v mnoha ohledech. Vykazuje největší rozlohu území s nadmořskou výškou přesahující 1.000 m nad mořem, má největší plochu rašelinišť a rybníků a je pokryt rozsáhlými lesy.

Tábor, jako bývalé okresní město, nyní obec s rozšířenou působností, je se svými 37.000 obyvateli po Českých Budějovicích druhým největším městem v Jihočeském kraji. Leží na řece Lužnici ve výšce 437 m nad mořem, zhruba 80 km jižně od Prahy a 60 km severně od Českých Budějovic. Z geologického hlediska leží Tábor v Táborské pahorkatině, která se nachází na rozhraní Třeboňské pánve a Vlašimské vrchoviny. Spolu s městy Sezimovo Ústí a Planá nad Lužnicí tvoří městskou aglomeraci s průmyslovou oblastí zejména v Plané nad Lužnicí. V Táboře se nachází také nejstarší údolní nádrž ve střední Evropě Jordán z 15. století.

Město a celá aglomerace (Sezimovo Ústí a Planá nad Lužnicí) je napojena na společnou jednotnou kanalizační soustavu. Odpadní vody ze severní části Tábora jsou čištěny na původní čistírně odpadních vod v Táboře – Klokotech, která byla vybudována již v roce 1967 a rekonstruována v roce 1999 – 2000. Odpadní vody z jižní části Tábora, Sezimova Ústí a z Plané nad Lužnicí, jsou čištěny na novější AČOV - areálové čistírně odpadních vod Na Mělké, dokončené v roce 1993 a jsou čištěny

odpadní vody převážně z průmyslových areálů (i odpadní vody z měst Sezimovo Ústí a Planá nad Lužnicí). Kromě toho má město samostatnou malou čistírnu odpadních vod pro čištění odpadních vod ze Záluží, kde byla vybudována oddílná kanalizace. ČOV jsou provozovány Vodárenskou společností Tábořsko, spol. s r.o.

Komunální odpad vyprodukovaný v městské aglomeraci se v současné době ukládá na skládce v obci Želeč, vzdálené 14 km od Tábora, kterou provozuje společnost RUMPOLD spol. s r.o. Praha, která ji uvedla do provozu v roce 1996. Součástí skládky jsou 3 monitorovací vrty na monitoring podzemní vody, ze kterých se 4x ročně odebírají kontrolní vzorky. Skládka je jištěna proti úniku kontaminovaných vod do okolního životního prostředí těsníci bariérami, tj. jílovou vrstvou silnou 60cm a na ní položenou nepropustnou plastovou folií. Drenážní systém uvnitř skládky svádí průsakové vody do akumulární jímky. Rovněž je vytvořen systém jímání skládkového plynu. Plyn s obsahem metanu je ze skládky čerpán a spalován v kogenerační jednotce, která vyrábí elektrickou energii. V 80. letech minulého století se odpady z téměř celého okresu Tábor ukládaly na skládce v katastrálním území obce Klenovice, vzdálené od 14 km od Tábora. Prostor skládky se nachází na okraji lesního komplexu, ve vytěženém lomu zvaném Pilát. Na skládku se od roku 1984 ukládal odpad z domácností a ze všech podniků na Tábořsku. Skládka neměla řádné těsnění dna a boků tak, jak je vyžadováno dnes při výstavbě těchto zařízení k ukládání odpadů. Odhadováno je, že na této skládce se uložilo celkem 170 tisíc tun odpadů. Mocnost uloženého odpadu je proměnlivá a pohybuje se v rozmezí 3 – 9 m. V roce 1996 byla tato skládka jako nevyhovující předpisům uzavřena a dnes tvoří tzv. starou ekologickou zátěž.

V letech 1940 až 1965 byla v Táboře provozována skládka TKO v ul. Bydlišského. Její celková využitá plocha je 5 až 7 ha. Původní skládka odpadů byla umístěna do erozní rokle, která je směrově orientována souběžně s ulicí Bydlišského. I zde se jedná o tzv. starou ekologickou zátěž.

V městské aglomeraci Tábor působí 2 teplárenské provozy. Jedná se firmu Teplárna Tábor a.s., která používá jako palivo topný olej a zemní plyn. Druhým provozem je teplárna provozovaná firmou AES Bohemia spol. s r.o. Planá nad Lužnicí, která používá jako palivo uhlí.



V Bechyni, vzdálené od Tábora 25 km sídlí společnost BOME spol. s r.o., která se zabývá zpracováním znečištěné rtuti, resp. odpadu s obsahem rtuti a je v současné době největším výrobcem a dodavatelem rtuti, zejména rtuti nejvyšší dosažitelné čistoty (99,9995 %) v České republice, přičemž mezi nejvýznamnější spotřebitele rtuti, vyrobené společností BOME, jsou výrobci v odvětví chemického průmyslu, výrobci měřících přístrojů, zejména teploměrů a měřičů krevního tlaku, stomatologické ordinace a laboratoře.

V Táboře je provozováno krematorium a v celé aglomeraci je provozována řada stomatologických pracovišť.

Uvedené objekty byly vytipovány jako možné zdroje kontaminace životního prostředí. V databázi integrovaného registru znečištění (IRZ) pro rok 2004 a 2005 jsou v rámci Jihočeského kraje jako znečišťovatelé emisemi rtuti uvedeny 4 provozovny: ČOV České Budějovice – přenosy rtuti v odpadech při recyklaci (9,99 kg.rok<sup>-1</sup> v roce 2004 a 6,03 kg.rok<sup>-1</sup> v roce 2005, ohlašovací práh 5 kg.rok<sup>-1</sup>), Teplárna České Budějovice – emise rtuti do ovzduší (101 kg.rok<sup>-1</sup> v roce 2004 a 2005, ohlašovací práh 10 kg.rok<sup>-1</sup>), Teplárna Písek - emise rtuti do ovzduší (10,3 kg.rok<sup>-1</sup> v roce 2004 a 10,2 kg.rok<sup>-1</sup> v roce 2005, ohlašovací práh 10 kg.rok<sup>-1</sup>) a Teplárna Strakonice - emise rtuti do ovzduší (16,9 kg.rok<sup>-1</sup> v roce 2004 a 15,4 kg.rok<sup>-1</sup> v roce 2005, ohlašovací práh 10 kg.rok<sup>-1</sup>). Havarijní únik rtuti nebyl v roce 2004 a 2005 dle IRZ zaznamenán žádný.

V období od listopadu 2003 do října 2004 byla provedena analýza obsahu rizikových prvků ve vodě, především vybraných těžkých kovů jako je Hg, Cd, Cr, Pb, ale také např. bóru, fosforu, arsenu a platinových kovů ve vodě a sedimentech dna nádrže Jordán. Zjištěné koncentrace u všech stanovovaných prvků ve vodě zcela vyhovovaly limitům pro vodárenské toky (nař. vlády č. 61/2003 Sb.). Během sledovaného období nebyly tyto limity v žádné lokalitě překročeny. Ze stanovení rizikových prvků v sedimentu vyplývalo silné zatížení sedimentu především rtutí. Tím je prakticky znemožněna jeho případná aplikace na zemědělské půdy a měl by být uložen na zabezpečenou skládku.

V letech 1991 až 1994 byly analyzovány vzorky ryb z úseků horní Lužnice, u nichž byly sledovány obsahy rtuti, kadmia, olova, mědi, zinku a manganu ve svalovině,

játrech a žábřách ryb. Hladina těchto prvků se pohybovala převážně v mezích hygienických limitů i když se směrem k dolnímu toku Lužnice mírně zvyšovala.

Česká inspekce životního prostředí ani Městský úřad v Táboře, odbor životního prostředí nezaznamenaly v uplynulých letech žádné významnější znečištění životního prostředí rtutí nebo jejími sloučeninami a lze tak konstatovat, že je Tábořská aglomerace z hlediska kontaminace rtutí nebo jejími sloučeninami nezatíženou oblastí.

### **5.3 Zhodnocení informovanosti veřejnosti**

Dalším cílem bakalářské práce je zhodnocení informovanosti veřejnosti o vlastnostech a použití rtuti a jejích sloučenin, její toxicitě a nebezpečí intoxikace organismu a ekologickém riziku kontaminace životního prostředí.

Ke zjištění informovanosti byl vypracován dotazník, který obsahoval 12 otázek. Výzkum probíhal v období od 4. 4. 2007 do 16. 4. 2007 v Táboře, Sezimově Ústí a v Plané nad Lužnicí. Výzkumný soubor tvořilo 80 náhodně vybraných respondentů. Z 80 rozdaných dotazníků bylo vyplněných a použitelných vráceno 62 dotazníků a tyto byly pro výzkum použity. První tři otázky byly zaměřeny na charakteristiku zkoumaného souboru (pohlaví, vzdělání, věk).

Z odpovědi na první otázku bylo zjištěno, že na dotazník odpovědělo celkem 62 respondentů, z této skupiny bylo 42 mužů a 20 žen.

Otázka číslo dvě byla zaměřena na dosažené vzdělání. Výzkumu se zúčastnilo 10 respondentů, kteří uvedli základní vzdělání, 42 respondentů, kteří uvedli střední vzdělání, 3 respondenti, kteří uvedli vyšší odborné vzdělání a 7 respondentů, kteří uvedli vysokoškolské vzdělání.

Otázka číslo tři byla zaměřena na věk respondentů. Výzkumu se zúčastnilo 10 respondentů ve věku do 20 let, 14 respondentů ve věku od 21 do 30 let, 18 respondentů ve věku od 31 do 40 let, 11 respondentů ve věku od 41 do 50 let, 5 respondentů ve věku od 51 do 60 let a 4 respondenti ve věku nad 60 let.

Následující otázky byly zaměřeny na znalosti zkoumaného souboru a umožňovaly volné odpovědi.

Otázka číslo čtyři zjišťovala, zda respondenti znají výrobky nebo technologie, jejichž

součástí jsou rtuť nebo její sloučeniny. Jako nejčastěji opakovaný výrobek obsahující rtuť byl uveden teploměr (53 respondentů), další v pořadí byly elektronické součástky (19 respondentů), měřicí přístroje (13 respondentů), osvětlovací tělesa (11 respondentů). Pouze 7 respondentů ze 62 dotazovaných uvedlo dentální amalgamy a stejný počet (7 respondentů) neznalo žádný výrobek obsahující rtuť. Ostatní výrobky – barvy (6 respondentů), baterie (4 respondenti), přípravky v zemědělství (3 respondenti), rtuťové elektrody (1 respondent), léčiva (1 respondent), hutní výroba (1 respondent), amalgamy s jinými kovy (1 respondent). Z odpovědí vyplývá, že veřejnost má malé znalosti o použití rtuti a jejích sloučenin, kdy většina uvedla pouze notoricky známý teploměr.

Otázka číslo pět, která se respondentů dotazovala zda jsou podle názoru respondentů rtuť a její sloučeniny pro lidský organismus toxické, prokázala, že o toxicitě rtuti je mezi veřejností obecná povědomost, neboť všech 62 respondentů odpovědělo kladně.

Otázka číslo šest zjišťovala, zda respondenti ví, jaká forma rtuti nebo její sloučeniny je pro lidský organismus nejtoxičtější. 17 respondentů uvedlo rtuťové výpary, 10 respondentů uvedlo kovovou (elementární) rtuť, 7 respondentů specifikovalo chlorid rtuťnatý, 2 respondenti uvedli organokovové sloučeniny, nejvíce respondentů (31) však odpověď neznalo. Odpovědi opět svědčí o většinou povrchních znalostech veřejnosti o problematice rtuti a jejích sloučenin.

Otázka číslo sedm se respondentů dotazovala na možnosti a způsoby intoxikace organismu rtutí nebo jejími sloučeninami. Nejvíce (19 respondentů) se domnívá, že k intoxikaci rtutí může dojít jejím požitím, nebo inhalací par, 16 respondentů uvádí jako způsob intoxikace pouze požití rtuti nebo jejích sloučenin, 13 respondentů jako způsob intoxikace rtutí nebo jejími sloučeninami uvádí jejich požití a vstřebání pokožkou při kontaktu a 7 respondentů jako způsob intoxikace rtutí nebo jejími sloučeninami uvádí jejich požití, inhalaci a vstřebání pokožkou při kontaktu. 1 respondent jako způsob intoxikace uvádí pouze inhalaci a 1 respondent pouze pokožkou. 5 respondentů pak nezná žádnou odpověď. Zde se znalost respondentů může označit jako průměrná.

Osmá otázka zjišťovala, zda respondenti znají příznaky, které intoxikace organismu rtutí nebo jejími sloučeninami vyvolá a jakým způsobem rtuť organismus poškozují. 26 respondentů jako příznaky intoxikace organismu rtutí či jejími sloučeninami označilo

nevolnost (zvracení), průjem, bolesti hlavy, podobný počet respondentů (23) uvedl, že neví jaké jsou příznaky intoxikace a 13 respondentů uvedlo pouze otravu organismu bez bližší specifikace. Ve druhé části otázky 16 respondentů vedlo, že při intoxikaci rtutí či jejími sloučeninami dochází k poškození jater, 5 respondentů jako kritický orgán označilo játra a ledviny a pouze 2 respondenti uvedli, že kritickým orgánem při intoxikaci organismu jsou játra a ledviny a dochází k poškození CNS. 16 respondentů uvedlo, že neví, jakým způsobem je organismus toxickými účinky rtuti nebo jejích sloučenin poškozován a 23 respondentů se k této části otázky nevyjádřilo vůbec. I zde lze konstatovat nízkou znalost problému veřejností.

V otázce č. 9 se měli respondenti vyjádřit, zda-li se domnívají, že rtuť nebo její sloučeniny mohou ohrozit lidský život. Zde 50 respondentů uvedlo, že rtuť nebo její sloučeniny mohou ohrozit lidský život, 9 respondentů upřesnilo, že k ohrožení života dochází pouze při intoxikaci organismu větším množstvím rtuti nebo jejích sloučenin a 3 respondenti uvedli, že neví, zda rtuť nebo její sloučeniny mohou lidský život ohrozit. Odpovědi na tuto otázku lze hodnotit stejným způsobem jako u odpovědí na otázku číslo pět.

Otázka číslo deset zjišťovala, zda podle názoru respondentů představuje rtuť a její sloučeniny ekologické riziko. 61 respondentů se domnívá, že rtuť a její sloučeniny představují ekologické riziko a pouze 1 respondent je přesvědčen, že rtuť a její sloučeniny ekologické riziko nepředstavují. I zde je stejné hodnocení znalostí veřejnosti jako u otázky číslo pět a devět.

Úkolem otázky číslo jedenáct bylo zjistit, zda respondenti ví, jakým způsobem se rtuť a její sloučeniny mohou dostat do životního prostředí a jaké mohou být zdroje znečištění. 16 respondentů uvedlo jako zdroj znečištění chemické továrny a úniky toxických látek do ovzduší a vody, 10 respondentů uvedlo jako zdroj přepravu rtuti, 9 respondentů se domnívá, že ke znečištění prostředí rtutí a jejími sloučeninami dochází při nedokonalé likvidaci odpadních látek a následné vypouštění odpadní vody do vodních toků, stejný počet respondentů (9) uvádí jako zdroj ekologické havárie, 8 respondentů uvádí jako zdroj kontaminace rtutí a jejími sloučeninami skládky odpadu, 7 respondentů se domnívá, že ke znečištění prostředí rtutí a jejími sloučeninami

způsobuje jejich používání v zemědělství a 1 respondent uvádí jako zdroj znečištění životního prostředí (vody a ovzduší) těžbu nerostných surovin. 19 respondentů uvedlo, že neví jaké mohou být zdroje kontaminace prostředí. Odpovědi na otázku opět svědčí o kusých znalostech veřejnosti o nebezpečí vyplývajícím z emisí rtuti.

V otázce číslo dvanáct se měli respondenti vyjádřit, zda se domnívají, že město Tábor a jeho okolí je ohroženo kontaminací životního prostředí rtutí nebo jejími sloučeninami. 14 respondentů se domnívá, že zde není riziko kontaminace životního prostředí rtutí nebo jejími sloučeninami, téměř stejný počet respondentů (13) uvedl, že v Táboře a jeho okolí je riziko kontaminace životního prostředí. Největší část respondentů (35) uvedla, že neví zda-li je v Táboře či jeho okolí životní prostředí rtutí nebo jejími sloučeninami ohroženo.

Na základě vyhodnocení odpovědí na otázky položené v dotazníku je možno konstatovat, že veřejnost má velmi povrchní a nepřesné znalosti o rtuti a jejích sloučeninách, ví, že je rtuť toxická, ale ve velké většině neví jakým způsobem může vstoupit do organismu a jaké toxické příznaky může vyvolat.

Pro účely osvěty a informovanosti veřejnosti o tom jaké riziko způsobuje znečišťování životního prostředí rtutí a jejími sloučeninami může sloužit tato bakalářská práce, např. formou přednášky, nebo publikování článku v některém odborném či resortním časopisu.

#### **5.4 Bezpečnostní opatření při zacházení se rtutí**

Při zacházení se rtutí používat ochranné prostředky – respirátor (při prašnosti), dýchací přístroj (při havárii, při požáru), typ filtru Hg-P3, brýle nebo štít k ochraně očí, nepropustný oděv, gumové rukavice, zavřenou obuv. Na pracovišti, kde se zachází se rtutí je zakázáno jíst a pít, nemanipulovat se rtutí mimo určený prostor, pracovat pouze nad záchytnými nádobami, v průběhu práce se rtutí zajistit účinnou ventilaci, dbát zásad osobní hygieny.

Skladový prostor musí být mimo pracoviště, kde se se rtutí pracuje, teplota v prostoru skladu by měla být max. 35° C. Rtuť je možné skladovat pouze ve schválených nádobách, uzávěr nádob musí být vždy dostatečně těsný.

Doporučenou metodou čištění a zneškodnění rtuti je uniklou rtuť odsávat. Oblast úniku (podlaha a pod.) posypat zinkovým prachem, případně místo úniku potřít pastou vzniklou smícháním stejného množství tuhé síry a hydroxidu vápenatého s přidáním do vody. Vzniklou směs ve velkém množství nanést na kontaminovaný povrch a nechat schnout nejméně 12 hodin. Žlutou směs poté odstranit čistou vodou. Postup je třeba v případě potřeby zopakovat. Je-li únik rtuti malý a rtuť se dostane do škvír a spár na podlaze, je nutné okamžitě zabránit jejímu odpařování tím, že tato místa posypeme zinkovým prachem. Pro amalgamací je možné obdobně aplikovat měděný prášek. Nejúčinnější způsob zneškodnění je použití práškového cínu, který se před aplikací aktivuje 1 - 3 minuty 10 % kyselinou solnou. Znečištěná plocha se posype aktivovaným cínem a rozetře. Částice vzniklého amalgámu se smetou a povrch asanuje roztokem polysulfidu vápníku. Pevné zbytky likvidovat chemicky, nebo pyrolýzou. Všechny použité asanační prostředky (lopatky, smetáky, hadry, apod.) opláchnout roztokem polysulfidu vápníku. Podle rozsahu úniku rozhodnout, zda kontaminovanou zeminu odvézt ke zpracování s cílem separovat rtuť a její sloučeniny rtuti. Látka samotná je nehořlavá a nevýbušná. Při hašení je nutné zabránit spláchnutí do kanalizace, nebo vodního toku.

Jako první pomoc se provede přeprava postiženého mimo nebezpečnou oblast, odstranění kontaminovaného oděvu a zajištění lékařské pomoci.

## 6. ZÁVĚR

Rtuť je v poslední době velmi sledovaným kovem, a to zejména z hlediska mezinárodních aktivit, jež se emisemi rtuti a jejím vstupem do životního prostředí zabývají. Emise rtuti jsou předmětem dálkového přenosu a její účinky na lidské zdraví a životní prostředí jsou velmi závažné. Pro účely emisního monitoringu jsou důležité poznatky o fyzikálně chemických vlastnostech rtuti, které jsou odlišné od vlastností ostatních sledovaných kovů. Zejména tvorba organokovových sloučenin rtuti, její schopnost redepozice a recyklace ve složkách životního prostředí jsou vlastnosti, které vyvolávají potřebu zpřesnění emisního monitoringu.

Hlavními zdroji emisí rtuti, pomineme-li zdroje přírodní (jejichž objem je ale odhadován na souměřitelný s emisemi antropogenními), jsou spalovací procesy a některé výrobní procesy, z nichž výroba chloru a alkálií elektrolýzou s použitím rtuťových elektrod je nejzávažnější. Obsah rtuti ve fosilních palivech je značně kolísavý a v palivech používaných v České republice se obsahy rtuti liší přibližně o jeden řád.

Emise rtuti je ovšem třeba také sledovat z hlediska odpadového hospodářství, neboť je zvláště důležité provádět tříděný sběr, recyklaci nebo zneškodňování výrobků s obsahem rtuti, když se stanou odpadem.

Rtuť patří mezi tři kovy sledované Protokolem o těžkých kovech k Úmluvě o dálkovém znečišťování ovzduší přesahujícím hranice států. Česká republika dosáhla výrazného snížení emisí rtuti v rámci svého závazku k Protokolu.

Znalosti o toxických vlastnostech rtuti a o její schopnosti bioakumulace a rovněž znalosti o cyklu rtuti v přírodě a v potravním řetězci zvláště jsou podpůrnými důvody, proč se cíleně věnovat emisnímu monitoringu rtuti a snažit se o zpřesnění podkladů pro emisní inventarizaci.

Jak bylo zjištěno provedeným výzkumem formou dotazníku mezi veřejností, informovanost o problematice rtuti a jejích sloučeninách je malá. Z tohoto pohledu by mohla mít tato bakalářská práce přínos v oblasti informovanosti, prevence a bezpečnosti práce a to nejen mezi pracovníky, kteří mohou se rtuť přijít do styku častěji, ale i mezi širokou laickou veřejností, např. formou přednášky, či publikování článku v některém odborném, nebo resortním časopisu.

## 7. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. BUREŠ V., VELÍŠEK J., FARA M. Emise rtuti z průmyslových zdrojů. *Ochrana ovzduší*. Praha: 2005, roč. 17, č. 4, s. 11-27. ISSN 1211-0337.
2. CIBULKA, J., et al. *Pohyb olova, kadmia a rtuti v zemědělské výrobě a biosféře*. 2. vyd. Praha: Státní zemědělské nakladatelství, 1986. 160 s. ISBN 07-100-86.
3. CIBULKA, J., et al. *Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře*. 1. vyd. Praha: Academia, nakladatelství Československé akademie věd, 1991. 432 s. ISBN 80-200-0401-7.
4. ČERNÁ M. Opatření mezinárodních institucí a České republiky k omezování rizika znečišťování životního prostředí rtutí. *Chemické listy*. Praha: 2004, roč. 98, č. 10, s. 916-921. ISSN 0009-2770.
5. ČERVINKA O., DĚDEK V., FERLES M. *Organická chemie*. 2. vyd. Praha: SNTL, 1980. 791 s.
6. ČESKÁ INSPEKCE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ. [online]. Dostupná z WWW: <http://www.cizp.cz/>, 20. 3. 2007.
7. INTEGROVANÝ REGISTR ZNEČIŠŤOVÁNÍ. *Vyhledávání*. [online]. Dostupný z WWW: <http://www.irz.cz/vyhledavani-v-registru>, 1. 4. 2007.
8. LAZAREV, N. V. *Chemické jedy v průmyslu, díl II. Anorganické a organické sloučeniny prvků*. 1. vyd. Praha: Státní zdravotnické nakladatelství, 1959. 470 s.
9. MARHOLD, J. *Přehled průmyslové toxikologie*. 1. vyd. Praha: Státní zdravotnické nakladatelství, 1964. 765 s.
10. MARHOLD, J. *Přehled průmyslové toxikologie – anorganické látky*. 2. vyd. Praha: Avicenum, zdravotnické nakladatelství, 1980. 528 s. ISBN 08-035-80.
11. MINISTERSTVO ZEMĚDĚLSTVÍ ČR. [online]. Dostupný z WWW: <http://www.mze.cz/>, 2. 5. 2007.
12. MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ ČR. [online]. Dostupný z WWW: <http://www.env.cz/>, 12. 2. 2007.
13. GAŽO J., et al. *Všeobecná a anorganická chémia*. 3. vyd. Bratislava: ALFA vydavateľstvo technickej a ekonomickej literatúry, 1981. 804 s.



14. HOLOUBEK I. *Chemie a společnost: chemie životního prostředí*. 1. vyd. Praha: Státní pedagogické nakladatelství, 1990. 154 s. ISBN 80-210-0105-4.
15. HORÁKOVÁ M., LISCHKE P., GRUNWALD A. *Chemické a fyzikální metody analýzy vod*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1986. 389 s.
16. JULÁKOVÁ J., et al. *Zpráva o stavu životního prostředí v ČSFR*. 1. vyd. Praha: Vesmír, 1991. 128 s. ISBN 80-901131-0-9.
17. KAFKA Z., PUNČOCHÁŘOVÁ J. Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita. *Chemické listy*. Praha: 2002, roč. 96, č. 7, s. 611-617. ISSN 0009-2770.
18. NEDOMA J., et al. *Anorganická a analytická chemie*. 2. vyd. Brno: Mendelova zemědělská a lesnická univerzita, 2001. 236 s. ISBN 80-7157-549-6.
19. PIAČKOVÁ V., RANDÁK T., ŽLÁBEK V. Kontaminace tkání ryb a sedimentu dna toxickými kovy na vybraných lokalitách řeky Blanice. *Bulletin VÚRH Vodňany*. Vodňany 2004, roč. 40, č. 3, s. 125-130. ISSN 0007-389X.
20. PITTER P. *Hydrochemie*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1981. 373 s.
21. SPONAR J., HLAVICA J. Odstraňování rtuti z čistírenských kalů. *Odpady*. Praha: 2002, roč. 12, č. 11, s. 18-19. ISSN 1210-4922.
22. PLSOVÁ M., et al. Kontaminace ryb vybranými těžkými kovy v řece Lužnici a jejích přítocích. In: *Sborník Jihočeské univerzity Zemědělské fakulty v Českých Budějovicích. Řada zootechnická*. České Budějovice: 1995, č. 1/XII, s. 41-49.
23. SUCHARA I., SUCHAROVÁ J. Rtuť v životním prostředí a bioindikované rozložení jejího spadu na území ČR a v okolí závodu Spolana a.s., Neratovice. *Ochrana ovzduší*. Praha: 2005, roč. 17, č. 3, s. 19-24. ISSN 1211-0337.
24. SVOBODOVÁ Z., DUŠEK L. Hodnocení změn obsahu celkové rtuti v rybách z údolních nádrží. *Bulletin VÚRH Vodňany*. Vodňany 1999, roč. 35, č. 1-2, s.103-111. ISSN 0007-389X.
25. SVOBODOVÁ Z., et al. Obsah celkové rtuti v rybách a v ostatních složkách vodní biocenózy vybraných rybníků. *Bulletin VÚRH Vodňany*. Vodňany 1982, roč. 18, č. 4, s. 16-20. ISSN 0007-389X.

26. SVOBODOVÁ Z., et al. Monitoring zatížení povrchových vod ČR cizorodými látkami. In: *Sborník vědeckých prací k 75. výročí založení VÚRH Vodňany*. Vodňany: Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích. VÚRH ve Vodňanech, 1996, s. 76-93. ISBN 80-85887-03-7.
27. SVOBODOVÁ Z., HEJTMÁNEK M., VOSTRADOVSKÝ J. Obsah celkové rtuti v základních složkách ekosystému řeky Vltavy pod Českým Krumlovem. *Bulletin VÚRH Vodňany*. Vodňany 1982, roč. 18, č. 3, s. 28-32. ISSN 0007-389X.
28. ŠTEFANIDESOVÁ V., LACNÝ Z., OTOUPALÍKOVÁ H. Ohrozí rtuť naše zdraví? *Odpady*. Praha: 2005, roč. 15, č. 7-8, s. 19-19. ISSN 1210-4922.
29. ŠTEFANIDESOVÁ V., SEIDLEROVÁ J., DVORSKÁ P. Tvoří stabilní sloučeniny: kontaminované půdy a rtuť. *Odpady*. Praha: 2000, roč. 11, s. 3-24. ISSN 1210-4922.
30. ŠUTA M. Blíží se soumrak rtuti v Evropě – EU chystá strategii eliminace rtuti. *EKO - ekologie a společnost*. Praha: 2005, roč. 16, č. 3, s. 2-3. ISSN 1210-4728.
31. ŠUTA M. Evropská strategie eliminace rtuti. *Odpady*. Praha: 2005, roč. 15, č. 7-8, s. 20. ISSN 1210-4922.
32. TUČEK M. Současná zdravotní rizika expozice rtuti a jejím sloučeninám. *České pracovní lékařství*. Praha: 2006, roč. 7, č. 1, s. 26-34. ISSN 1212-6721.
33. VALENTOVÁ O. Kovy povrchových vodách České republiky. *Bulletin VÚRH Vodňany*. Vodňany 2002, roč. 38, č. 2, s. 75-88. ISSN 0007-389X.
34. VOTOČEK E. *Anorganická chemie – sešit 1*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1954. 606 s.

## 8. KLÍČOVÁ SLOVA

- Rtuť
- Methylrtuť
- Toxicita rtuti
- Intoxikace rtutí a jejími sloučeninami
- Zdroje znečištění
- Pohyb rtuti v biosféře

## 9. PŘÍLOHY

### Příloha č. 1: Anketa

Dobrý den ,

jmenuji se Luboš Préda a jsem studentem oboru Aplikovaná radiobiologie a toxikologie na Zdravotně sociální fakultě Jihočeské univerzity v Českých Budějovicích. Připravuji bakalářskou práci na téma „Rtuť a její sloučeniny v životním prostředí“. Tento dotazník je součástí mé práce a jeho cílem je zjistit, jaké znalosti o rtuti a jejích sloučeninách má veřejnost, zda se domnívá, že je rtuť toxická, zda ví, jakým způsobem může vstoupit do organismu a zda vyvolává nějaké toxické příznaky. Výzkum je zcela anonymní a veškeré informace zde uvedené nebudou nijak zneužity, budou k dispozici pouze mé osobě a mému výzkumu. Předem Vám velice děkuji za Vaše odpovědi a Vámi věnovaný čas.

1. Zaškrtněte Vaše pohlaví:

- a) muž
- b) žena

2. Zaškrtněte Vámi dosažené vzdělání:

- a) základní
- b) střední
- c) vyšší odborné
- d) vysokoškolské

3. Zaškrtněte Vaší věkovou kategorii:

- a) do 20 let
- b) od 21 do 30 let
- c) od 31 do 40 let
- d) od 41 do 50 let
- e) od 51 do 60 let
- f) 61 a více let

4. Jmenujte výrobky, nebo technologie ve kterých je použita rtuť:

5. Jsou podle Vás rtuť a její sloučeniny toxické a lidskému zdraví škodlivé?

6. Pokud se domníváte, že je rtuť toxická, jaká forma rtuti, nebo jaká sloučenina rtuti či její forma je pro lidský organismus nejnebezpečnější?

7. Jakým způsobem mohou rtuť, nebo její sloučeniny vstoupit do lidského organismu?

8. Jaké zdravotní potíže rtuť a její sloučeniny při intoxikaci organismu vyvolá a s jakými následky?

9. Jsou podle Vás rtuť, nebo její sloučeniny životu nebezpečné?

10. Představují podle Vašeho názoru rtuť a její sloučeniny ekologické riziko?

11. Jakým způsobem se podle Vás mohou dostat rtuť, nebo její sloučeniny do životního prostředí a jaké mohou být zdroje znečištění?

12. Je podle vašeho názoru ohroženo kontaminace životního prostředí kontaminací rtutí, nebo jejími sloučeninami ve městě Tábor a jeho okolí?