

JIHOČESKÁ UNIVERZITA
V
ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH

Pedagogická fakulta

Katedra aplikované chemie a učitelství chemie

Magisterská diplomová práce

Optimalizace a aplikace stanovení rtuti ve vzduchu

Studijní obor: Učitelství biologie a chemie pro střední školy

Vedoucí práce: Ing. Jaroslav Švehla, CSc.

Autor: Aleš Pospíchal

České Budějovice, listopad 2011

JIHOČESKÁ UNIVERZITA V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH

Zemědělská fakulta

Katedra aplikované chemie a učitelství chemie

Akademický rok: 2008/2009

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Aleš POSPÍCHAL

Studijní program: M7504 Učitelství pro střední školy

Studijní obory: Učitelství biologie

Učitelství chemie

Název tématu: Optimalizace a aplikace stanovení rtuti ve vzduchu.

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

Cílem práce bude jednak sestavení literární rešerše na téma měření a výskyt Hg ve vzduchu, optimalizace stanovení Hg v plynné fázi, odběr vzorků atmosféry z různého prostředí a vlastní determinace Hg na AAS.

Metodika:

A/ Sestavení literární rešerše na téma měření a výskyt Hg ve vzduchu.

B/ Získávání a měření vlastních vzorků vzduchu z vybraných lokalit. Statistická analýza získaných dat a vyhodnocení výsledků.

C/ Zhodnocení míry kontaminace atmosféry vybraných lokalit na základě získaných dat.

Rozsah grafických prací: podle potřeby výsledků
Rozsah pracovní zprávy: 50 stran
Forma zpracování diplomové práce: tištěná

Seznam odborné literatury:

- Kolker, A., et al., 2007: Mercury, trace elements and organic constituents in atmospheric fine particulate matter, Shenandoah National Park, Virginia, USA: A combined approach to sampling and analysis., Geostand. Geoanal. Res., Vol. 32, Iss. 3, 279-293
Steffen A., Douglas T., Amyot M. et al., 2008: Synthesis of atmospheric mercury depletion event chemistry in the atmosphere and snow., Atmos. Chem. Phys., Vol. 8, Iss. 6, 1445-1482
Biswas A., Blum J.D., Keeler G. J., 2008: Mercury storage in surface soils in a central Washington forest and estimated release during the 2001 Rex Creek Fire., Sci. Total Environ., Vol. 404, Iss. 1, 129-138
Fu, X.W., Feng, X.B., Wang, S.F., 2008: Exchange fluxes of Hg between surfaces and atmosphere in the eastern flank of Mount Gongga, Sichuan province, southwestern China. J. Geophys. Res.-Atmos. Vol.113, Iss. D20, pp12
Almeida, M.D.. et al., 2008: Methodology optimization and application for measurement of gaseous elemental mercury in the Amazon atmosphere., J. Braz. Chem. Soc., Vol. 19, Iss.7, 1290-1297

Vedoucí diplomové práce: Ing. Jaroslav Švehla, CSc.
Katedra aplikované chemie a učitelství chemie
Datum zadání diplomové práce: 28. listopadu 2008
Termín odevzdání diplomové práce: 28. dubna 2011



doc. PhDr. Alena Hošpesová, Ph.D.
děkanka



prof. Ing. Martin Křížek, CSc.
vedoucí katedry

V Českých Budějovicích dne 28. listopadu 2008

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem svoji diplomovou práci 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 diplomové práce, a to v nezkrácené podobě ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách, a to se zachováním mého autorského práva k odevzdanému textu této kvalifikační práce.

Souhlasím dále s tím, aby toutéž elektronickou cestou byly v souladu s uvedeným ustanovením zákona č. 111/1998 Sb. zveřejněny posudky školitele a oponentů práce i záznam o průběhu a výsledku obhajoby kvalifikační práce. Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé kvalifikační práce s databází kvalifikačních prací Theses.cz provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátů.

V Českých Budějovicích, dne: 30. 11. 2011

.....

Poděkování:

Touto cestou bych rád poděkoval především mému vedoucímu diplomové práce Ing. Jaroslavu Švehlovi, CSs., za cenné rady a připomínky, za odbornou instruktáž při laboratorní činnosti a za pomoc během vyhotovování celé mé diplomové práce. Dále děkuji za poskytnutá meteorologická data (teploty a srážky z let 2009 – 2011) ze zájmové oblasti jednak ČHMÚ České Budějovice a také firmě ENKI, o.p.s., která provozuje na čistírně odpadních vod v Libníči automatickou meteorologickou měřicí stanici pořízenou v rámci projektu NPV 2B06023.

Taktéž bych chtěl poděkovat i paní RNDr. Ivě Dostálkové, Ph.D. za ochotu a věnovaný čas během konzultací týkající se statistického vyhodnocování, rodině Hladíkovým a Masákovým za laskavé svolení pro umístění měřícího zařízení na jejich pozemcích a všem mým přátelům, jež mi umožili hladký průběh odebírání vzorků vzduchu.

V neposlední řadě pak věnuji poděkování i mým rodičům za možnost studia na Jihočeské univerzitě v Českých Budějovicích a za jejich podporu, kterou jsem za celou dobu mého studia u nich nacházel.

ABSTRAKT

V letech 2009, 2010 a 2011 bylo v rámci diplomové práce prováděno měření celkové rtuti ve vnějším ovzduší a v půdním vzduchu na městských a venkovských lokalitách aglomerace České Budějovice. Cílem bylo vyvinout vhodnou metodu a zajistit odběr vzorků vzduchu pro vyhodnocení míry znečištění zvolených míst. Pro nasávání vzduchu byl použit akvaristický kompresor tak, aby jímáný vzduch procházel externím amalgamátorem, jenž zajistil prekoncentraci rtuti ze vzduchu. Takto zachycená rtuť byla poté laboratorně stanovena na atomovém absorpčním spektrometru AMA – 254. Na pozadových městských lokalitách byla zjištěná celková průměrná koncentrace rtuti $4,01 \pm 3,5 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ a na městské lokalitě ovlivněné dopravou $29,5 \pm 50,07 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$. Koncentrace rtuti v půdním vzduchu z filtračního lože kořenové čistírny odpadních vod (KČOV) byla $16 \pm 9,44 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ s průměrným tokem rtuti $14,5 \pm 8,3 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. Na venkovské srovnávací lokalitě byla naměřená koncentrace rtuti $15,4 \pm 7,83 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ a tok rtuti v půdním vzduchu na této lokalitě byl $16 \pm 9,3 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. Významné rozdíly v kontaminaci rtutí mezi dílčími lokalitami nebyly až na výjimku prokázány. Zákonem stanovený limit pro množství rtuti v ovzduší je $50 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, jehož hodnota nebyla většinou zdaleka na žádných místech dosažena. Bylo tedy prokázáno, že znečištění ovzduší nad zvolenými lokalitami je nízké.

Klíčová slova: rtuť, celková rtuť, vzduch, prekoncentrace, atomový absorpční spektrometr, AMA – 254.

SUMMARY

In this master thesis, during 2009, 2010 and 2011, has been done measurement of total content of mercury in ambient air and soil air in urban and rural locations agglomeration of České Budějovice. The goal was to develop suitable method in order to provide sampling of air to evaluate rate of contamination from chosen locations. The aquaristic compressor was used for admission of air, thus collected air could pass through external amalgamator, which secured pre-concentration of mercury from air. Consecutively, captured mercury has been determined in laboratory by atomic absorption spectrometer AMA- 254. In urban background locations has been found total average concentration of mercury in rate $4,01 \pm 3,5 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ and urban locations influenced by traffic in rate $29,5 \pm 50,07 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$. The concentration of mercury in soil air taken from filter bed of constructed wetland (CW) was $16 \pm 9,44 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ with average mercury flux $14,5 \pm 8,3 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. In rural compared location has been concentration of mercury in rate $15,4 \pm 7,83 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ and mercury flux in soil air was $16 \pm 9,3 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ at this location. Significant differences in contamination of mercury among partial locations have not been ascertained to the exception. The statutory limit for amount of mercury in atmosphere is $50 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, whose value has not been mostly reached in any of measured locations. Thus, it has been proved that air contamination is low at selected locations.

Key words: mercury, total mercury, air, pre-concentration, atomic absorption spectrometer AMA – 254.

OBSAH

1. ÚVOD	11
2. LITERÁRNÍ PŘEHLED	12
2.1. RTUŤ	12
2.1.1. Charakteristika rtuti	12
2.1.2. Použití rtuti.....	12
2.1.3. Amalgámy	13
2.1.4. Formy rtuti	13
2.2. TOXICITA RTUTI.....	14
2.3. KOLOBĚH RTUTI	16
2.4. RTUŤ V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ	21
2.4.1. Zdroje rtuti v životním prostředí	21
2.4.2. Cesta rtuti do atmosféry	21
2.4.3. Přírodní zdroje emisí rtuti	22
2.4.3.1. <i>Emise rtuti z vulkánů</i>	23
2.4.3.2. <i>Emise rtuti z vodních zdrojů</i>	23
2.4.3.3. <i>Emise rtuti z půd a vegetace</i>	24
2.4.3.4. <i>Emise rtuti ze spalování biomasy</i>	24
2.4.4. Antropogenní zdroje emisí rtuti	25
2.4.4.1. <i>Emise rtuti ze spalování uhlí</i>	25
2.4.4.1. <i>Emise rtuti z tekutých paliv (nafta, benzín)</i>	26
2.4.4.2. <i>Emise rtuti z důlního zpracování rtuti</i>	26
2.4.4.3. <i>Rtuť ve spotřebních produktech</i>	27
2.4.5. Atmosféra jako akceptor rtuťových emisí	28
2.4.6. Druhy rtuti v atmosféře	29
2.4.7. Závislost specií rtuti v atmosféře podle typu oblasti	30
2.4.7.1. <i>Městská oblast</i>	31

2.4.7.2. Venkovská oblast.....	32
2.4.8. Potenciální vliv srážek na výskyt rtuti v atmosféře.....	33
2.4.9. Závislost výskytu specií rtuti na ročním období	34
2.5. CHOVÁNÍ RTUTI V ATMOSFÉŘE POLÁRNÍCH OBLASTÍ	35
2.6. ZPŮSOBY MĚŘENÍ RTUTI V OVZDUŠÍ.....	39
2.6.1. Analyzátor „Tekran“.....	40
2.6.2. Analyzátor „RA – 915+“	41
2.6.3. Analyzátor „Gardis“	43
2.6.4. Analyzátor „PSA – Sir Galahad“	43
2.6.5. Pasivní vzorkovače	43
3. MATERIÁL A METODIKA	45
3.1. LOKALITY MĚŘENÍ A JEJICH CHARAKTERISTIKA	45
3.1.1. Městská oblast	45
3.1.1.1. Lokalita č. 1 – dům „U Křížku“	46
3.1.1.2. Lokalita č. 2 – vysokoškolské koleje.....	47
3.1.1.3. Lokalita č. 3 – katedra chemie.....	48
3.1.2. Lokalita č. 4 – kořenová čistírna odpadních vod (KČOV)	48
3.2. ZPŮSOB ODBĚRU VZORKŮ VZDUCHU	50
3.3. LABORATORNÍ METODA STANOVENÍ RTUTI.....	53
4. VÝSLEDKY	55
4.1. LOKALITA Č. 1 – DŮM „U KŘÍŽKU“	55
4.2. LOKALITA Č. 2 – VYSOKOŠKOLSKÉ KOLEJE.....	57
4.3. LOKALITA Č. 3 – KATEDRA CHEMIE	59
4.3. LOKALITA Č. 4 - KČOV LIBNÍČ	61
4.4. LOKALITA Č. 5 - POLE U KČOV LIBNÍČ.....	64
4.5. VÝSLEDKY KONCENTRACÍ RTUTI V PŮDĚ	66
4.6. STATISTICKÉ SROVNÁNÍ NAMĚŘENÝCH HODNOT	67

5. DISKUZE	68
6. ZÁVĚR	71
7. PŘÍLOHY.....	73
7.1. SEZNAM ZKRATEK.....	73
8. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	75

1. ÚVOD

Rtuť patří mezi významné kontaminanty životního prostředí, jejíž osud v atmosféře je velmi bedlivě zaznamenáván. Důvodem toho sledování je značná toxicita rtuti pro všechny živé organismy.

Atmosféra svou strukturou představuje významnou cestu rtuti mezi jednotlivými sférami Země, a to především mezi hydrosférou, pedosférou, ale i biosférou, která je nejvíce postižena toxickými vlastnostmi nebezpečných forem rtuti.

Rtuť se vlivem biogeochemického cyklu dostává do atmosféry těkáním v podobě svých par a následně se transformuje v atmosféře v několika formách – plynná elementární rtuť, reaktivní plynná rtuť, rtuť vázaná na prach a celková rtuť, která zahrnuje všechny formy. Rtuť se může bioakumulovat v potravním řetězci v podobě organických forem rtuti (aerobními i anaerobními procesy), a to především ve formě nejtoxičtější – v methylrtuti.

Výzkum rtuti v ovzduší je v České republice spíše ojedinělý a nepříliš rozšířený. Přesto podává dobrý obraz o zatížení komunálního ovzduší, zvláště pak v místech, která jsou v kontaktu s případným zdrojem znečištění. Těmito místy mohou být silnice s výrazným dopravním zatížením, ale i jiné bodové zdroje, jako jsou například kořenové čistírny odpadních vod. Navíc rtuť uvolňovaná z těchto typů lokalit může být přenášena i na jiná místa vlivem meteorologických podmínek.

Cílem práce bylo jednak sestavení jednoduché aparatury pro sání vzduchu, dále vlastní odběry vzorků vzduchu z vybraných lokalit a nakonec zhodnocení míry kontaminace z těchto míst.

2. LITERÁRNÍ PŘEHLED

2.1. Rtuť

2.1.1. Charakteristika rtuti

Rtuť je prudce jedovatý prvek, který se nachází jak přirozeně, tak jako kontaminující látka v životním prostředí. Rtuť byla vzhledem ke své pohyblivosti pojmenována podle Merkura – posla bohů v římské mythologii a symbol Hg je odvozen z latinského názvu hydrargyrum (= kapalné stříbro) (Greenwood a Earnshaw, 1993). Rtuť patří do skupiny 12. periodického systému prvků, má atomové číslo 80, relativní atomovou hmotnost 200,6; bod tání 38,9°C, bod varu 356,6°C; při laboratorní teplotě je rtuť stříbřitá kapalina s kovovým leskem; oxidační stavy má: 0, (formálně +1), +2 (Bencko et al., 1995).

Rtuť je jediný kov, který je při normální teplotě kapalný a kromě vzácných plynů je jediným prvkem, jehož páry jsou téměř výhradně jednoatomové. (Greenwood a Earnshaw, 1993).

Jediná významná ruda rtuti je cinabarit, HgS, který se nachází podél pásem dávné vulkanické aktivity. Nejznámější a nejrozsáhlejší naleziště jsou ve Španělsku (Almadén); obsahují 6 až 7 % Hg a pracovalo se v nich již od římských dob. Další naleziště, obvykle obsahující méně než 1 % Hg, se nacházejí v bývalém SSSR, Alžírsku, Mexiku, Jugoslávii a Itálii (Greenwood a Earnshaw, 1993).

2.1.2. Použití rtuti

V kovové podobě má rtuť mnohostranné použití pro technická zařízení a zejména vědecké přístroje, např. do křemenných lamp, rtuťových výbojkových usměrňovačů, automatických elektrických přerušovačů, regulátorů tlaku, brzdících ventilů a na výrobu teploměrů a barometrů pro vědecké měření; tvoří též kapalinový uzávěr pro plyny, varnou náplň do Volmerových vysokovakuových vývěv atd. (Remy, 1971). Donedávna se však rtuť nejvíce používala při Castnerově-Kellnerově způsobu výroby chloru a NaOH (Greenwood a Earnshaw, 1993).

Používání rtuti v mnoha léčivech je minulostí. V současnosti se s jejím obsahem lze setkat v některých oftalmologikách a vakcínách (thiomersal) (Tuček, 2006).

Floyd et al. (2002) se zmiňují o experimentech s plněním rtuti do středů golfových míčků, popřípadě používáním přírodních či umělých pigmentů na bázi rtuti v malířských barvách. Podle WHO (1991) se využívala rtuť také pro výrobu bělících krémů a mýdel.

2.1.3. Amalgámy

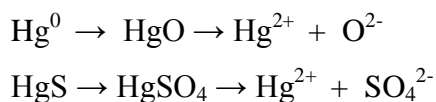
Rtuť tvoří s četnými kovy slitiny zvané amalgámy (Remy, 1971). Některé, například amalgámy sodíku a zinku, jsou důležitými redukčními činidly. Nejsnadněji tvoří amalgámy těžké kovy, zatímco lehčí kovy první přechodné řady (s výjimkou manganu a mědi) jsou ve rtuti nerozpustné (Greenwood a Earnshaw, 1993).

Amalgámy zaujímají mezi slitinami jiných kovů zvláštní postavení v tom směru, že mnohé z nich jsou již za obyčejné teploty kapalné nebo alespoň těstovitě měkké. To je často důležité pro jejich praktické použití. Například při použití příslušných amalgámů k plombování zubů se využívá toho, že jsou při teplotě blízké teploty varu měkké a dají se hníst, avšak již při teplotě lidského těla zcela ztvrdnou (Remy, 1971).

2.1.4. Formy rtuti

Rtuť existuje jako prvek (kovová rtuť a její pára) nebo ve formě anorganických a organických sloučenin (sloučeniny alkylrtuti, alkoxyalkylrtuti, a arylrtuti). Kovová rtuť se při pokojové teplotě vyskytuje v kapalném stavu. Ve sloučeninách je mono- nebo divalentní. V organokovových sloučeninách typu RHg^+ a RHgR^- (R, R- je organický radikál) je rtuť kovalentně vázána na atom uhlíku, vazba uhlík – rtuť je chemicky stálá vzhledem k malé afinitě rtuti ke kyslíku (Tuček, 2006).

V zemské kůře se rtuť vyskytuje především ve formě různých sulfidů (např. rumělka - cinabarit) i jako kovová rtuť (Tuček, 2006). Anorganická rtuť je velmi špatně rozpustná ve vodě a rychle se váže na částičky sedimentu, kde se vyskytuje jako Hg^0 (aerobní sediment), nebo HgS (anaerobní sediment). Obě tyto formy mohou být chemicky oxidovány podle následujících reakcí (první reakce je mnohem rychlejší) (Kalač a Tříška, 1998):



Rtuťnaté kationty mohou být methylovány anaerobními bakteriemi (např. rodu *Methanobacterium*) především v sedimentech a mohou vytvářet monomethyl – CH_3Hg^+ , nebo dimethylrtuť (CH_3)₂Hg, souhrnně označované jako methylrtuť. Tyto formy jsou mírně rozpustné (1-2 ng·m⁻³) a dostávají se tak do vodního sloupce. Při vyšším pH se tvoří více dimethylrtuti a vzhledem k její těkavosti se dostává snadno do atmosféry (Kalač a Tříška, 1998). Obsah rtuti v atmosféře kolísá od několika ng·m⁻³ v nekontaminovaných

oblastech, do $50 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ v městských oblastech. V oblastech s průmyslovými emisemi nebo při užití rtuťových fungicidů byly zjištěny obsahy rtuti v ovzduší řádově v $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (Tuček, 2006).

V neutrálních, nebo mírně kyselých podmínkách převažuje monomethylrtuť, která zůstává v nízkých koncentracích ve vodě (Kalač a Tříška, 1998). Podzemní vody obsahují $10 - 50 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ rtuti, povrchové vody nekontaminovaných oblastí do $200 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ rtuti, říční vody průmyslových oblastí kolem $1 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ rtuti a voda oceánů $30 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ rtuti (Tuček, 2006). Protože je monomethylrtuť relativně lipofilní, dochází k jejímu rozdělování do bioty a je zakoncentrována v potravním řetězci (Kalač a Tříška, 1998). Poněvadž je koncentrace rtuti v požívatinách s výjimkou ryb variabilní (mezi několika až $50 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$), denní příjem methylrtuti značně závisí na konzumaci ryb a koncentraci methylrtuti v konzumovaných rybách (Tuček, 2006). Obecně platí, že ryby obsahují tím více methylrtuti, čím jsou větší a čím déle žijí. Z mořských ryb obsahují nejvíce rtuti žralok, mečoun, platýz, tuňák a makrela; ze sladkovodních štika a okoun (Urban, 2006).

Dimethylrtuť se uvolňuje do atmosféry a je vyměňována s troposférou. Ve formě srážek se dostává do vodního a terestrického prostředí. Fotolýzou dimethylrtuti vzniká elementární rtuť (Kalač a Tříška, 1998). Více o formách rtuti pojednává kapitola 2.4.6.

2.2. Toxicita rtuti

Vzhledem ke globální přítomnosti rtuti ve všech složkách životního prostředí a z toho zákonitě vyplývající kontaminace v potravních řetězcích, je toxicitě chemických forem rtuti věnována velká pozornost. Toxické účinky jednotlivých forem rtuti vykazují řadu podobností, ale také významné rozdíly. Závisí na fyzikálních a chemických vlastnostech jednotlivých chemických forem rtuti, na jejich množství, cestě intoxikace a době expozice (Houserová et al., 2006).

Ve vodném roztoku solí rtuti se rovnováhy ustanovují mezi Hg^0 , Hg_2^{2+} a Hg^{2+} . Tyto rovnováhy závisí na redoxních potenciálech v roztocích a na přítomnosti látek, které mohou tvořit komplexy s Hg-ionty. Síran, dusičnan, chlorid, chloristan a octan rtuťnatý jsou ve vodě rozpustné. Hg^{2+} ion tvoří stabilní komplexy s biologicky aktivními molekulami. Afinita rtuti k síře a SH-skupinám je hlavním faktorem určujícím biochemické vlastnosti rtuti a jejich sloučenin. Rtuť se může vázat na SH-skupiny bílkovin, biologických membrán nebo enzymů, a tím narušovat funkci membrán nebo aktivitu enzymů (Bencko et al., 1995).

Toxicita rtuti se mění v závislosti na její formě. Anorganická rtuť špatně prochází bariérou představovanou krevním řečištěm, nevstřebává se rovněž ani placentou, ani mozgovými tkáněmi, takže toxický účinek se nejvíce projevuje u ledvin a jater. Rtuť se váže snadno na atomy síry membránových proteinů a tím mění transport esenciálních iontů a sacharidů a mění buněčnou osmoregulaci, což vede ve svém důsledku k odumírání buněk v játrech a ledvinách (Kalač a Tříška, 1998).

Rtuť je toxickou pro životní prostředí, protože je mezi kovy nejvíce bioakumulována v potravním řetězci člověka. Pokud je emitována, může být ukládána do povrchů v životním prostředí suchými a mokřými depozicemi. Atmosféra je hlavní cestou transportu rtuti z jejích emisních zdrojů k místům depozice (Lu a Schroeder, 2004; Schroeder a Munthe, 1998). Je emitována do atmosféry různými přírodními a antropogenními zdroji (Wan et al., 2009). Většina rtuti v atmosféře je ve formě par elementární rtuti, která je relativně netečná a má nízkou deponiční rychlost ve srovnání s iontovými formami rtuti. Kvůli její vysoké těkavosti a chemické stálosti je doba existence atmosférické plynné fáze elementární rtuti odhadnuta na 0,5 – 2 roky (Schroeder a Munthe, 1998). Ačkoli nepříznivé environmentální a lidské zdravotní efekty rtuti jsou převážně spojené s vodním prostředím, atmosféra je významnější cestou pro dopravu a transformaci Hg ze zdrojů k místům výsledného výskytu (Mason et al., 1994; Fitzgerald et al., 1998). Monitorování distribuce vzduchem přenášené Hg je důležité pro pochopení osudu tohoto prvku v životním prostředí (Fitzgerald, 1995).

U rostlin způsobuje expozice rtuti redukci fotosyntézy v důsledku snížené syntézy chlorofylu, sníženého dýchání a příjmu vody. Anorganické formy rtuti ovlivňují plazmovou membránu rostlin, sloučeniny methylrtuti pak ovlivňují především metabolismus organel v cytoplasmě (Boening, 2000).

Organické sloučeniny rtuti procházejí velmi snadno do mozkových tkání, zárodku a vajec. V případě otravy organortuťnatými sloučeninami dochází k neurologickým poruchám, což může být histopatologicky pozorováno jako nekróza neuronů. U ptáků je vysoká koncentrace rtuti doprovázena snížením počtu kladených vajec, omezeným líhnutím mláďat spolu s jejich vysokou úmrtností. Přesný mechanismus účinku rtuti v těchto případech není znám, ale vědci se domnívají, že dochází k vyřazení důležitých enzymů z činnosti (Kalač a Tříška, 1998).

Expoziční cesta rtuti je u lidí nejčastěji inhalační, orální a dermální. Expozice sloučeninami rtuti se u lidí projevuje imunologickými, reprodukčními, vývojovými,

genotoxickými a karcinogenními účinky a mohou končit i smrtí (Toxicological Profile for Mercury, 1999).

Urban (2006) uvádí, že poškození nervového systému, neurotoxicita, se považuje za jeden z takzvaných kritických toxických účinků rtuti, tj. patří mezi toxické účinky, které se projevují při relativně nejnižších koncentracích chemické látky. Předpoklady k průniku do nervové soustavy za hematoencefalickou bariéru mají především páry elementární rtuti a organické sloučeniny rtuti (Urban, 2006).

Vazba rtuti na buněčné membrány může inhibovat aktivní transport živin, zejména cukrů, membránami a zvyšovat propustnost pro draslík. Následkem nedostatečného transportu cukru do mozkových buněk může dojít k energetickému deficitu v těchto buňkách. Zvýšená propustnost membrán pro draslík způsobuje poruchy přenosů nervových impulzů z mozku (Kafka a Punčochářová, 2002).

Otrava methylrtutí (známé jako nemoc minamata) je jedním z nejhorších typů onemocnění, které propuklo v Japonsku. Onemocnění je zvláštní třídou intoxikace methylrtutí, která je u lidí přenášena potravou. Nemoc vypukla na začátku roku 1953 v Minamatě a v jejím okolí v prefektuře Kumamoto, v Japonsku. V roce 1968 japonská vláda oficiálně přiznala, že nemoc byla způsobena příjmem velkého množství ryb a mořských plodů (korýšů a měkkýšů) z minamatského zálivu, jež byly kontaminovány methylrtutí a také přiznala, že nemoc poškozovala hlavně nervový systém (Eto et al., 2010).

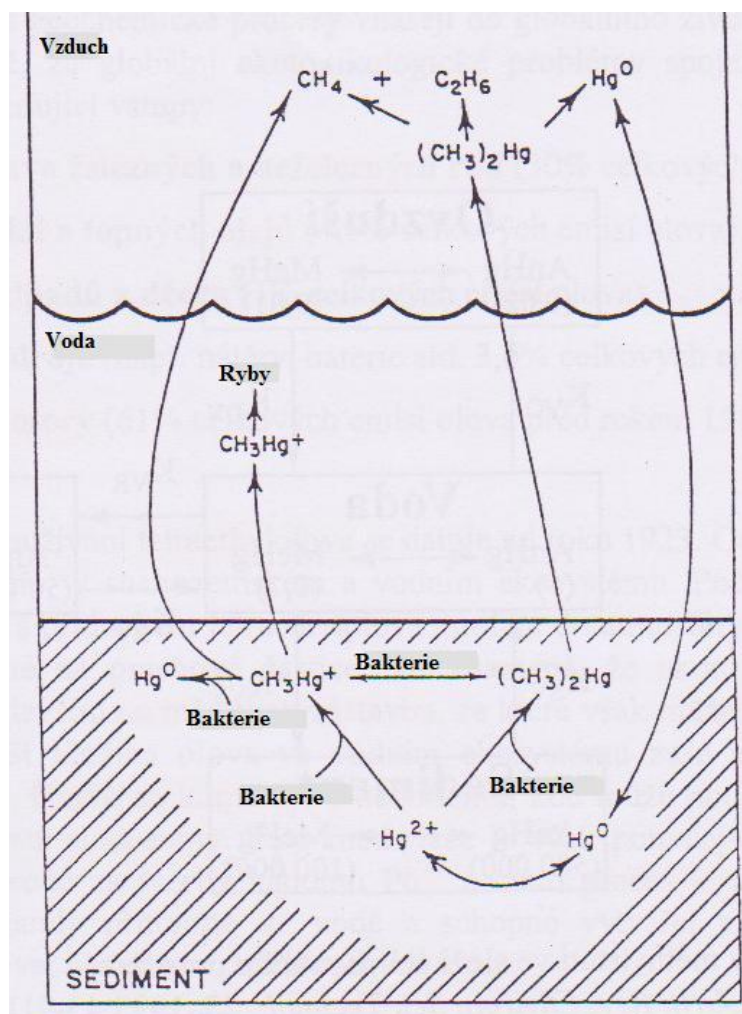
2.3. Koloběh rtuti

Rtuť přirozeně cirkuluje v atmosféře, 30000 až 150000 tun rtuti je ročně uvolňováno do atmosféry ze zemské kůry a oceánů. 20000 tun rtuti se dostává do prostředí v důsledku lidské činnosti – spalováním fosilních paliv, odpadními vodami a průmyslovým užitím rtuti a jejích sloučenin (Tuček, 2006).

Krabbenhoft a Rickert (1995) popisují, že rtuť může být přenášena v životním prostředí mnoha způsoby.

Ve vodním prostředí podléhá komplexnímu biogeochemickému cyklu. Z vody přechází část methylrtuti do vodních organismů (z potravního hlediska zejména ryb, korýšů a měkkýšů). Téměř všechna rtuť nalezená v rybách a v ichtyofágních ptácích z kontaminovaných oblastí je ve formě methylrtuti (80 – 100 %). Naproti tomu u mořských savců (tuleni, kytovci) s větším obsahem rtuti bylo zjištěno, že téměř všechna rtuť je

anorganická, což znamená, že tito rybami se živící savci, mohou demetylovat organortuťnaté sloučeniny (pravděpodobně v játrech) a ukládat rtuť v anorganické formě (Kalač, Tříška, 1998).



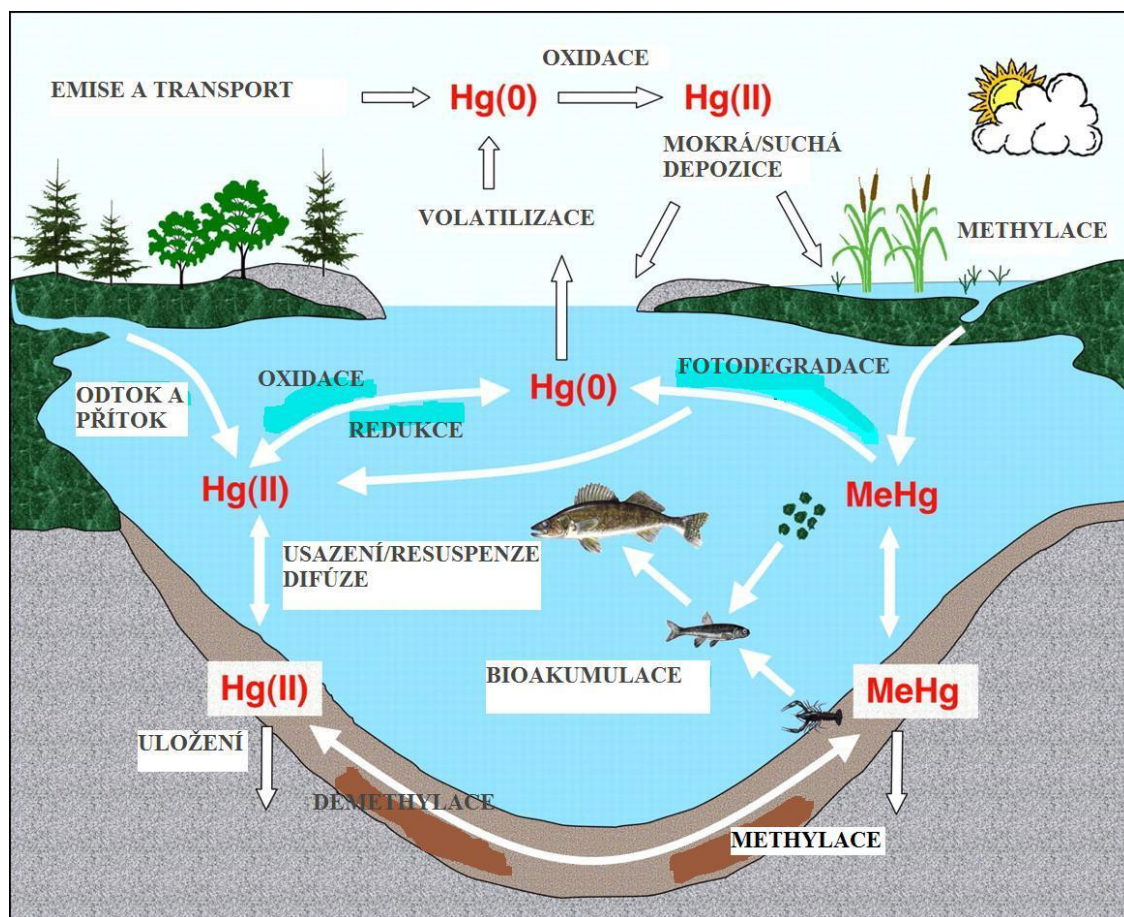
Obrázek č. 1: Biogeochemický cyklus rtuti a její osud v životním prostředí (Kalač a Tříška, 1998; podle Metcalfa).

Sloučeniny rtuti se mohou kumulovat a transformovat v řadě vodních organismů, takže z anorganické rtuti vznikají zejména sloučeniny organické rtuti (z toxikologického hlediska je nejvýznamnější methylrtuť). Existují dvě základní cesty biochemické methylace rtuti – anaerobní (enzymatická) a aerobní (chemická) (Tuček, 2006).

Jakmile je rtuť v povrchové vodě, vstupuje do koloběhu, ve kterém může být jedna forma převáděna v jinou (Krabbenhoft a Rickert, 1995). Biogeochemický cyklus rtuti je charakterizován jako součet všech vstupů a výstupů sloučenin rtuti v daném ekosystému. Pal a Ariya (2004) uvedli, že celkový biogeochemický cyklus zahrnuje uvolnění Hg^0 a nově vzniklých těkavých sloučenin rtuti $(CH_3)_2Hg$ z půd, hornin, povrchových a odpadních

vod, obohacených o antropogenní emise a jejich transport za současné transformace atmosférou.

Biogeochemický cyklus zahrnuje dále i ukládání sloučenin rtuti zpět na zemi a v povrchových vodách, sorpci sloučenin rtuti na částičky sedimentů nebo půdy, její absorpci živou přírodou, transformaci jednotlivých chemických forem rtuti a jejich bioakumulaci (Houserová et al., 2006).



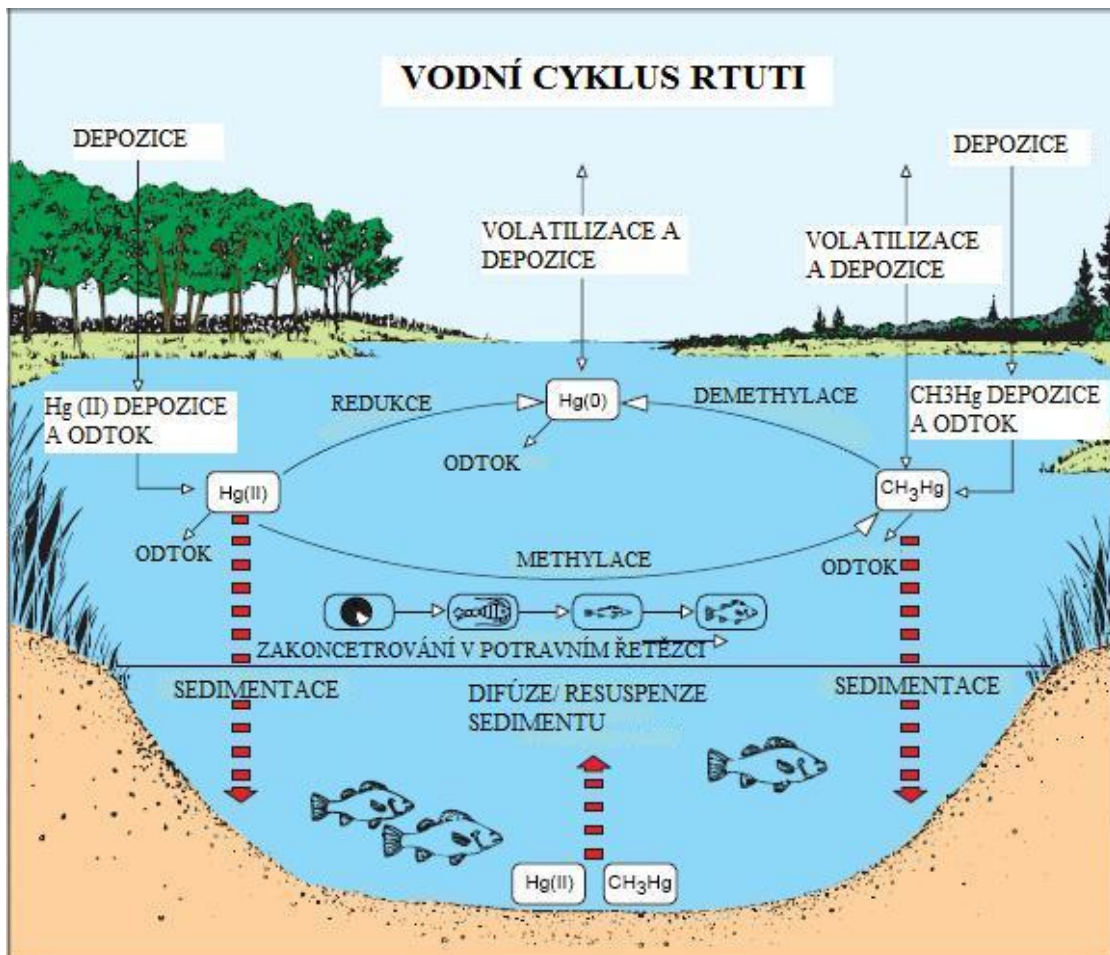
Obrázek č. 2: Cyklus rtuti v jezeru a jeho povodí (podle Engstroma, 2007).

Emise rtuti jsou transportovány vzduchem na dlouhé vzdálenosti primárně jako plynná elementární rtuť Hg^0 , jsou oxidovány v atmosféře na reaktivní plynnou rtuť Hg^{2+} a jsou uloženy ve srážkách a při kontaktu s povrchem (suchá depozice). Anaerobní bakterie přeměňují malou část přicházející Hg^{2+} na methylrtuť, která je poté biokoncentrována do vodního potravního řetězce (faktorem $\geq 10^6$). Variace biotických a abiotických reakcí zaměřující rozdílné formy rtuti, ovlivňují absorpci, uložení a únik zpět do atmosféry (Engstrom, 2007).

K methylaci dochází ve vrchní sedimentační vrstvě dna moří, řek a jezer (Tuček, 2006). Může být přenesena do sedimentů pomocí sedimentovaných částic a dále později

uvolněna difúzí nebo resuspenzí. Rtuť může také vstupovat do potravního řetězce nebo může být uvolňována zpět do atmosféry vypařováním (Krabbenhoft a Rickert, 1995). Vytvořená methylrtuť je rychle využívána vodními organismy ve vodním prostředí, měněna na plynou dimethylrtuť a uvolňována do atmosféry. Dimethylrtuť může být v atmosféře rozložena kyselými srážkami na sloučeniny methylrtuti, které se vracejí zpět do vodního prostředí. Methylrtuť může být rovněž demethylována, čímž je celý cyklus dokončen (Tuček, 2006).

Konverze anorganické rtuti na methylrtuť, je důležitá ze dvou důvodů: i) methylrtuť je mnohem více toxická než anorganická rtuť, ii) organismy vyžadují podstatně delší eliminaci methylrtuti. Od chvíle kdy bakterie obsahují methylrtuť, mohou být konzumovány dalším, vyšším stupněm v potravním řetězci, nebo mohou bakterie uvolnit methylrtuť do vody, kde se může rychle adsorbovat do planktonu, který je tedy zkonsumován další úrovní v potravním řetězci (Krabbenhoft a Rickert, 1995).



Obrázek č. 3: Koloběh rtuti ve vodním ekosystému (podle Krabbenhofta a Rickerta, 1995).

Krabbenhoft a Rickert (1995) dále popisují, že cesty koloběhu rtuti ve vodním prostředí jsou velice komplexní. Různé formy rtuti mohou být převáděny z jedné formy do druhé; nejdůležitější je konverze na methylrtuť, nejtoxičtější formu.

Methylrtuť tvořená v sedimentu dna oceánů a sladkých vod se potravním řetězcem dostává až do organismu dravých ryb (koncový článek potravního řetězce: fytoplankton, zooplankton, nedravé ryby, dravé ryby); z vodního prostředí se methylrtuť dostává do suchozemských organismů, které se živí vodními organismy (ve svalovině mořských ryb bývá obsah rtuti kolem $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, ve svalovině suchozemských živočichů do $50 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, v průměru $20 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) (Tuček, 2006).

S výjimkou ojedinělých případů „bodových“ zdrojů, je konečným zdrojem rtuti pro většinu vodních ekosystémů depozice z atmosféry, především spojená s dešťovými srážkami (Krabbenhoft a Rickert, 1995). Vědecké kruhy projevují obavu, že změny globálního klimatu povedou i ke změnám koloběhu rtuti v prostředí; mimo jiné se očekává disperze a demobilizace původně již deponované rtuti v podobě „chemické časované bomby“. Zaplavovaná pobřežní území mohou být zdrojem rizika kontaminace ryb rtutí v důsledku zvýšené methylace rtuti a rovněž v jezerech lze očekávat drastické změny v procesech methylace a demethylace rtuti a v její bioakumulaci (Tuček, 2006).

Koncentrace rozpuštěného organického uhlíku (DOC) a pH mají silný efekt na konečný osud rtuti v ekosystému. Studie ukázaly, že pro stejné druhy ryb odebraných ze stejného regionu, se se zvyšující aciditou vody (snižujícím se pH) a (nebo) se se zvyšující koncentrací rozpuštěného organického uhlíku, dosáhne většinou vyššího celkového zatížení organismu ryb. Mnoho vědců současně soudí, že vyšší kyselost a úroveň DOC rozšiřují mobilitu rtuti v prostředí, tudíž ji dělají více náchylnou pro vstup do potravního řetězce (Krabbenhoft a Rickert, 1995).

Cyklus sloučenin rtuti je neustále opakován, pouze část rtuti je navázána do nerozpustných sloučenin nebo akumulována ve vodních potravních řetězcích a nemůže být znovu uvolněna do atmosféry. Pro nevratné vázání rtuti v biosféře jsou významné thiolové skupiny (-SH) přítomné v molekulách tvořící rozpuštěný organický uhlík (DOC). Tyto skupiny jsou obsaženy především v hydrofobní frakci rozpuštěné organické hmoty (DOM) v podobě huminových a fulvových kyselin (Houserová et al., 2006).

2.4. Rtut' v životním prostředí

2.4.1. Zdroje rtuti v životním prostředí

Rtut' patří mezi kovy přirozeně se vyskytující ve všech složkách životního prostředí. Normální koncentrace rtuti se ve vyvřelých a sedimentárních horninách pohybují v rozmezí 10 – 50 ng·g⁻¹ (Grey et al.; 2004), ale například minerál cinabarit obsahuje 82,6 % rtuti (Houserová et al., 2006). Rtut' vstupuje do životního prostředí z následujících zdrojů (Kalač a Tříška, 1998):

- * geochemické zdroje: v zemské kůře se nacházejí ložiska kovové rtuti a sulfidu rtuťnatého, ze kterých se může rtuť dostávat do životního prostředí, ponejvíce jako kovová rtuť do atmosféry,
- * průmyslová výroba: výroba acetaldehydu a vinylchloridu (ve většině států již zakázaná). Nejznámější případ takovéto kontaminace životního prostředí se odehrál v zálivu Minamata (Japonsko). Dále sem spadá výroba chloru a alkalických hydroxidů,
- * nátěry: polyuretanové nátěry obsahující sloučeniny fenylrtuti – například acetát fenylrtuti či propionát fenylrtuti),
- * farmaceutické preparáty: například dříve hojně používaný thiomersal v očkovacích vakcínách,
- * zemědělství: organortuťnaté sloučeniny se stále používají v některých státech jako mořidla obilí (například: fenylmerkuryacetát),
- * spalování fosilních paliv: uhlí a ropa obsahují různá množství rtuti a jejich spalováním se rtuť uvolňuje do atmosféry. Roční úroveň emisí z těchto zdrojů činí přibližně 5000 t.

Rtut' uvolněná z přirozených a antropogenních zdrojů se deponuje do všech složek životního prostředí – největší měrou do vzduchu, dále do půdy, vody a živých ekosystémů. Zde podléhá různým přeměnám, cirkuluje mezi těmito složkami a stává se persistentním polutantem. Úniky rtuti v minulosti vytvořily zásobník pro její opětovné aktivace a ukládání (Synek et al.; 2008).

2.4.2. Cesta rtuti do atmosféry

Vstup rtuti do atmosféry je z přírodních a antropogenních zdrojů. Přírodní zdroje zahrnují sopky (Krabbenhoft a Rickert, 1995), dále pak přirozeným zdrojem rtuti do ovzduší jsou geochemické pochody (zemská kůra obsahuje v průměru 0,05 mg·kg⁻¹ Hg),

velké požáry lesů, odpařování rtuti z vodních i pozemních ploch. Většina emisí rtuti je však antropogenního původu. Rtuť vstupuje do životního prostředí především ze spalování fosilních paliv, z výroby cementu, ze získávání a používání rtuti a z nakládání s odpady. V některých zemích Asie a Afriky je hlavním zdrojem emisí rtuti amalgámový způsob těžby drahých kovů, v zemích Evropy patří k významným zdrojům emisí amalgámová výroba chlóru a hydroxidů (Synek et al.; 2008). Doposud největší odhady naznačují, že lidské aktivity zdvojnásobily až ztrojnásobily množství rtuti v atmosféře. Zátěž atmosféry roste okolo 1,5 % za rok (Krabbenhoft a Rickert, 1995).

Rtuť se dostává do atmosféry, do pedosféry i do všech druhů přírodních vod. Uvolněná kovová rtuť a těkavé sloučeniny rtuti se primárně dostávají do vyšších vrstev atmosféry (Houserová et al., 2006). Páry rtuti jsou málo rozpustné ve vodě a přetrvávají dlouhodobě v atmosféře (asi 1 rok) a mohou být transportovány na velkou vzdálenost od zdroje (Synek et al., 2008).

V atmosféře dochází nejčastěji k oxidaci elementární rtuti ozonem, kdy za spolupůsobení hydroxylových radikálů vzniká oxid rtuťnatý (Pal a Ariya, 2004). Oxidované formy rtuti (např. Hg^{2+}) jsou z atmosféry odstraněny dešťovými srážkami. Sloučeniny rtuti mohou být dále oxidovány nebo redukovány peroxidem vodíku, chlornanem a organickými peroxy-sloučeninami nebo radikály vyskytujícími se v atmosféře (Houserová et al., 2006).

Dále se rtuť vyskytuje v ovzduší ve formě těkavých sloučenin nebo je adsorbována na částice polévatého prachu. Tyto formy mají kratší dobu setrvání v atmosféře (dny až týdny adsorbovaná forma, hodiny až dny těkavé specie – reaktivní formy). Forma rtuti je tedy určujícím faktorem pro možnosti dálkového přenosu rtuti v atmosféře a její suché či vlhké deponice. V ovzduší se mohou jednotlivé formy vzájemně přeměňovat, na čemž se podílejí fotochemické radikály (Synek et al., 2008).

2.4.3. Přírodní zdroje emisí rtuti

Kontribuce emisí se mění v čase a v prostoru v závislosti na množství faktorů včetně blízkosti vulkanických oblastí nebo geotermálních aktivit, blízkostí geologických formací s vysokou koncentrací rtuti – jako úložiště cinabaritu. Dále pak výměnné procesy mezi vodou a atmosférou, opětovné emise (reemise) dříve deponované rtuti z povrchu půd a z rostlinných a lesních požárů (Pirrone et al., 2001; Mason, 2008).

Mezi přírodními zdroji reprezentují významnou část emise z vulkánů, požárů lesů a z povrchových vod a také mohou být významné i emise z kontaminovaných půd

v pradávných důlních průmyslových oblastech nebo ve specifických geologických jednotkách bohatých na Hg (například: capgaronit, cinabarit, cordierit) (Ferrara et al., 2000a; Ferrara et al., 2000b.; Gustin et al.; 2002).

Například důl na rtuť Idrija v jihozápadním Slovinsku byl významným centrem produkce rtuti. Po dobu 500 let bylo odtud vytěženo více jak 12 milionů tun rudy rtuti (Kocman, et al.; 2010). Během tavení rudy uniklo do životního prostředí odhadem více jak 35000 tun Hg, nejvíce do atmosféry jako páry elementární rtuti (Hg^0) a jako vázaná na částice vypouštěné do řeky Idrijca nebo na její břehy jako zbytky po tavení (Dizdarevič, 2001). Proto důlní aktivity týkající se rtuti v Idriji měly za následek významné kontaminace rtutí okolního zdejšího prostředí (Kocman et al.; 2010).

Současný odhad emisí rtuti z přírodních zdrojů, bez uvážení přídatků ze spalování biomasy, činí 4532 t za rok (Mason, 2008).

2.4.3.1. Emise rtuti z vulkánů

Vulkány a geotermální činnost uvolňuje do atmosféry v průměru asi 90 t rtuti za rok (Mason, 2008), což odpovídá méně jak 2% veškeré kontribuce z přírodních zdrojů (Pirrone a Mason, 2009).

Přídavky z vulkánů, které mohou být důležitým zdrojem v lokálním měřítku se mění v čase v závislosti na tom, pokud jsou v odplynu nebo v erupční fázi. Rtuť je emitována z vulkánů primárně jako plynná Hg^0 a k odhadnutí emise rtuti je obvykle přijímán poměr Hg/SO_2 . To však je velmi kontroverzní vzhledem k nedostatečnému množství relevantních dat a výrazné odchylce u všech typů dat (Nriagu a Becker, 2003; Mather a Pyle, 2004).

2.4.3.2. Emise rtuti z vodních zdrojů

Několik studií naznačilo, že úniky elementární rtuti z povrchů vod jsou primárně řízeny koncentračním gradientem rtuti mezi povrchovou vrstvou vody a vzduchem nad povrchem vody. Dále pak jsou řízeny slunečním zářením, které je odpovědné za fotoredukci oxidované rtuti v povrchové vrstvě vody a nakonec teplotou povrchové vrstvy vody a vzduchu nad povrchem vody (rozhraní voda – vzduch) (Pirrone et al., 2003; Pirrone et al., 2005; Hedgecock et al., 2006).

Unikání rtuti z povrchů jezer je obvykle vyšší než pozorované u moře (Pirrone a Mason, 2009). Průměrné emisní hodnoty v Severním moři jsou v rozmezí od 1,6 do 2,5 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{hod}^{-1}$ (Cossa et al., 1996), zatímco vyšší hodnoty (5,8 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{hod}^{-1}$) byly pozorovány na vnějším ústí řeky Scheldt (Belgie) a nad jezery ve Švédsku

(až $20,5 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{hod}^{-1}$). Na otevřeném moři byly hodnoty emise rtuti mnohem nižší ($1,16 - 2,5 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{hod}^{-1}$) s menší proměnlivostí mezi dnem a nocí; nicméně koncentrace rozpuštěné rtuti v povrchové vrstvě vody ($6,0 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$) byly velmi podobné k těm, které byly pozorovány v neznečištěných pobřežních oblastech. Pobřežní vody a Středozevní moře mají v průměru největší únikový tok s $1,83$ a $1,96 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{hod}^{-1}$ v tomto pořadí, zatímco vnitřní vody ukazují maximum úniku na $2,39 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{hod}^{-1}$ (Pirrone et al., 2003; Hedgecock et al., 2006).

Současný odhad úniků rtuti do atmosféry z oceánů a jezer počítá s 2778 t za rok (Mason, 2008).

2.4.3.3. Emise rtuti z půd a vegetace

Emise rtuti z povrchů půd a vegetace je významně ovlivněna meteorologickými okolnostmi, historickými atmosférickými depozicemi, typem vegetace a povrchem půdy. Kupříkladu na geologických místech, kde je rtuť obsažena v horninách a minerálech, je rozsah toků rtuti od $15,5 \pm 24,2 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{hod}^{-1}$ (Nacht a Gustin, 2004).

Rtuť do rostlinstva proniká různými mechanismy, včetně absorpcí z atmosféry, atmosférickými depozicemi do listů a absorpcí z kořenů (Rea et al., 2002); nicméně sousedství rostlin s přírodními nebo antropogenními zdroji (místa s geotermální aktivitou nebo kontaminovaná místa) mohou zvyšovat jejich obsah rtuti (Carballeira a Fernandez, 2002; Lodenius et al., 2003).

Bishop et al. (1998) uvádí výsledky celkové koncentrace rtuti v tekoucí míze jehličnanů okolo $12,3 - 13,5 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$, zatímco absorpce pozemní vegetace dosahuje největší hodnoty akumulace v kořenech ($82 - 88 \%$) následované oddenky ($8 - 17 \%$) a listy ($0,03 - 4 \%$), což zvýrazňuje funkci bariéry pro transport anorganické rtuti (Cavallini et al., 1999; Patra a Sharma, 2000; Schwesig a Krebs, 2003) a ukazuje, že skoro všechna rtuť v pletivech listů má původ v atmosféře (Ericksen et al., 2003; Ericksen a Gustin, 2004).

Součtem všech toků ve všech oblastech, je celkový tok rtuti 1664 t za rok (Mason, 2008).

2.4.3.4. Emise rtuti ze spalování biomasy

Jako následek obsahu rtuti v rostlinách, jsou významné emise rtuti ze spalování biomasy (Roulet et al., 1999).

Úroveň těchto emisí v regionálním měřítku není často dobře odhadnuta, zejména ve velmi suchých oblastech jako je jih Středomoří a několik zemí Afriky, které mohou reprezentovat důležitý přídavek do globálního souboru atmosférické rtuti (Friedli et al.,

2001; Friedli et al., 2003; Cinnirella a Pirrone, 2006; Wiedinmyer a Friedli, 2007; Cinnirella et al., 2008). Rtuť uvolňovaná do atmosféry z rostlin je primárně spojována s koncentrací rtuti v listí, která se dostává vlivem lesních požárů do atmosféry. Rtuť uvolněná do atmosféry během požáru je závislá na koncentraci rtuti v substrátu, na intenzitě světla a na teplotě (Engle et al., 2001; Zehner a Gustin, 2002).

Terénní měření v lesích naznačují, že uvolnění rtuti z povrchu půdy během požáru je primárně závislé na zvýšení teploty způsobující aktivaci procesů toku z nižších půdních horizontů (Iglesias et al., 1997), vedoucí k toku rtuti od 0,001 do 0,005 g·m⁻²·h⁻¹ (Woodruff et al., 2001).

Současný odhad naznačuje, že v globálním měřítku je uvolněno do atmosféry téměř 675 t rtuti každý rok (roční průměr pro periodu 1997 – 2006), který odpovídá 8 % ze všech nynějších antropogenních a přírodních emisí (Friedli et al., 2008).

2.4.4. Antropogenní zdroje emisí rtuti

Rtuť je uvolňována do atmosféry z velkého množství umělých zdrojů, které zahrnují například elektrárny spalující fosilní paliva, průmyslovou výrobu železných a neželezných kovů, chemické výroby, zpracování rud, spalovny odpadů a továrny na vápno a cement. Fosilní paliva využívaná v elektrárnách a především ta, které používají uhlí, jsou nejhojnější kategorií zdrojů rtuti uvolňované do atmosféry, ačkoli i ostatní emisní zdroje poskytují důležité přídavky v mnoha regionech po světě (Pirrone a Mason, 2009).

2.4.4.1. Emise rtuti ze spalování uhlí

Ačkoli je velice těžké zobecnit koncentrace rtuti v uhlí, literární data signalizují, že koncentrace rtuti v uhlí se různí mezi 0,01 a 1,5 g na tunu paliva a že koncentrace rtuti je poněkud nižší u lignitu než v bituminózním a sub-bituminózním černém uhlí. Avšak nižší výhřevnost lignitu než bituminózního a sub-bituminózního černého uhlí může zvyšovat jeho spotřebu k vyprodukování ekvivalentního množství energie, a tak mohou uvolňovat paradoxně více rtuti do atmosféry (Tewalt et al., 2001).

Rtuť vstupuje do elektráren nejprve a především v palivu a opouští elektrárny hlavně v popelu a spalinách; pouze minoritní část je přítomna v sádře vznikající při odsíření, v kalu odpadních vod čistíren a v odtoku odpadních vod (Meij a Winkel, 2006).

Pirrone et al. (1996) studovali regionální rozdíly v celosvětových emisích rtuti do atmosféry a uvedli, že spalování uhlí bylo dominantním, člověkem produkovaným zdrojem kontaminace atmosféry rtutí v Asii (asi 42 %). Vznik forem rtuti ze spalování uhlí záleží na typu uhlí a na podmínkách spalování. (Liu et al., 2002).

2.4.2.1. Emise rtuti z tekutých paliv (nafta, benzín)

Současné odhady ve Spojených státech naznačují, že celková množství emisí, jsou relativně malá ve srovnání s mnoha dalšími kategoriemi. Kupříkladu v U. S. EPA National Emissions Inventory pro rok 2002, je řečeno, že z mobilních zdrojů je v U.S.A. emitováno méně jak 1 tuna rtuti za rok, což je méně jak 1 % z celkových emisí rtuti země (Pirrone a Mason, 2009). Emisní faktory pro elementární rtuť, rtuť v plynné fázi plus „částicovou“ rtuť pro benzínová, provozně lehčí vozidla, byly stanoveny v rozsahu od 2,47 do 11,44 ng·l⁻¹ a od 70,92 do 123,84 ng·l⁻¹ pro dieslová vozidla (Hoyer et al., 2004).

Naproti tomu Landis et al. (2007) naměřili 62 ± 37 ng·l⁻¹ rtuti uvolněné z dieslových vozidel a 284 ± 108 ng·l⁻¹ rtuti z benzínových vozidel. Benzínová vozidla byla tedy shledána významným zdrojem rtuti Hg⁰, RGM a Hg(P) (Pirrone a Mason, 2009).

Pirrone a Mason (2009) navíc uvádějí, že experimenty poukazují na to, že některé faktory ovlivňující emise rtuti z mobilních zdrojů zahrnují také spotřebu oleje, podmínky řízení vozidla (včetně opotřebení) a spotřebu paliva.

Spalování benzínu přispělo 238 kg za rok (121 – 281 kg za rok) emisemi rtuti, zatímco spalování nafty přispělo 140 kg emisemi rtuti za rok (71 – 209 kg za rok). Celkové emise rtuti byly okolo 378 kg za rok (192 – 564 kg za rok) s rostoucím trendem kvůli zvyšování spalování benzínu a nafty. V pořadí zemí pak uvolňuje Severní Amerika 156 kg, Asie 94 kg a Evropa 80 kg (Pirrone a Mason, 2009).

Globální „příspěvek“ k atmosférickým emisím ze spalování ropných paliv reprezentuje 0,015 % z celkových antropogenních emisí. Je však nutné podotknout, že tyto odhady jsou velmi nepřesné, protože ne všechny země jsou udávány v databázi EIA a protože spalování paliva například v rybářském průmyslu a pro vojenské užití není součástí databáze. Navíc, v tomto zhodnocení není zahrnuta ani spotřeba bionafty (Pirrone a Mason, 2009).

2.4.4.2. Emise rtuti z důlního zpracování rtuti

Vyhodnocení primární produkce rtuti je velmi neurčité, protože většina zemí neuvádí svou produkci rtuti v oficiálních statistických ročenkách. USGS odhadlo na 2795 t globálně vyprodukované rtuti, kdežto „Gobi International Assessment“ mělo odhad vyšší s 3337 tunami ročně vyprodukované rtuti. V současnosti, primární doly na produkci rtuti se nacházejí v Alžírsku, Čínské lidové republice, Kyrgyzstánu a Španělsku. Itálie, Mexiko, Slovensko, Slovinsko a Turecko byly všechny aktivními minoritními producenty před celosvětovým kolapsem trhu na počátku roku 1990 a zákazem výroby. Ačkoli žádná

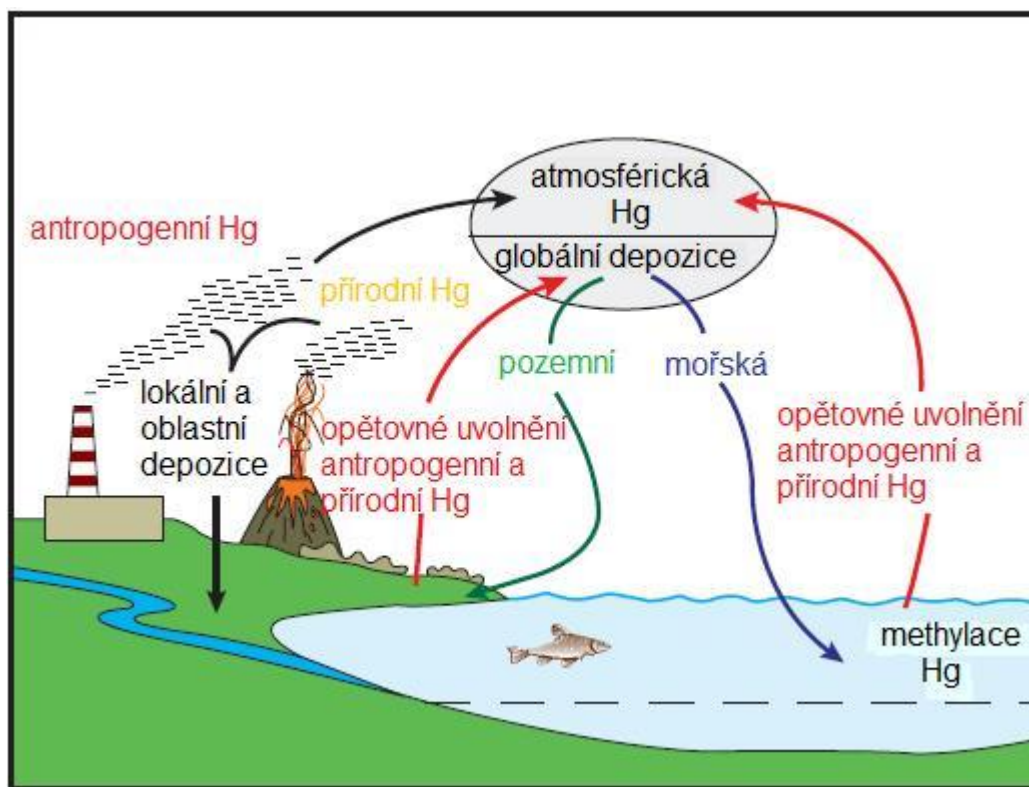
z těchto zemí současně nevyrábí rtuť v primárních dolech, každá udržuje významné zásoby. Světová produkce rtuti rapidně klesá kvůli politickému zákazu přijatého v některých zemích. Současná produkce rtuti na základě ročních dat ukazuje, že v roce 2000 bylo vyprodukováno téměř 1800 t rtuti. (Pirrone a Mason, 2009).

2.4.4.3. Rtuť ve spotřebních produktech

Zdroje rtuti v domácnostech jsou: baterie, elektrické osvětlení, elektrické vybavení, spotřebiče, barviva, barvy na papír, farmaka, dentální amalgámy a plastické katalyzátory (EPA, 1992). Nejkritičtějšími produkty, z nichž se stává běžný pevný odpad, jsou úsporné zářivky, baterie, diuretika, dentální výplně, barviva, teploměry a plasty (Pirrone a Mason, 2009).

Na základě dat získaných z průmyslové výroby žárovek od společnosti NEMA z roku 2001, bylo zjištěno, že většina společného typu zářivek má průměrné složení rtuti okolo 10 mg na žárovku (Maine Department of Environmental Protection, 2003; Culver, 2007). Významná redukce obsahu rtuti nastala od roku 1994, kdy se množství rtuti v žárovkách snížilo z 44 mg na 20 mg (Pirrone a Mason, 2009).

Pro lékařské užití byly určeny baterie obsahující HgO a HgZn a ploché baterie. Přestože jejich výroba byla zastavena v roce 1990, některá medicínská zařízení, včetně monitorů srdeční činnosti, kyslíku, pH metrů a monitorovací a telemetrická zařízení, mohou ještě baterie s oxidem rtuťnatým využívat. Alternativou pro HgO baterie – baterie využívající technologii zinek-vzduch, nemusí být úplně „bezrtuťnaté“. Tyto ploché (Zn-vzduch) baterie mohou obsahovat až 25 mg rtuti. Větší druhy těchto baterií jsou vyrobeny z navrstvených plochých bateriek, z nichž každá může obsahovat až 25 mg rtuti (Pirrone a Mason, 2009).



Obrázek č. 4: Antropogenní a přírodní zdroje rtuti a jejich podíl na biogeochemickém cyklu (podle Tewelta et al., 2001).

2.4.5. Atmosféra jako akceptor rtuťových emisí

Atmosféra určuje klima a počasí, tedy základní podmínky života. Je relativně dobře promíšená, takže podle jejích změn lze nejdříve sledovat biogeochemické změny. Cirkulací atmosféry se transportují jednotlivé chemické složky – zejména voda – mezi souší a oceány (Kalač a Tříška, 1998). Atmosféra je důležitým spojením mezi rtuťí emitovanou z různých zdrojů a rtuťí ve vodním ekosystému (Liu et al., 2010a). Výměna plynné rtuťí mezi vodou a atmosférou je považována za hlavní mechanismus řízení rtuťí z mořské vody do ovzduší (Mason et al., 1994; Schroeder a Munthe, 1998).

Mason et al., 2001 shledali, že fotoindukční procesy na otevřeném oceánském povrchu by mohly mít za následek vznik oxidovaných i redukovaných specií rtuťí. Velká množství rtuťí jsou dopravena do příbřežních vod koryty řek, atmosférickou depozicí a městskými zdroji. Biogeochemický proces rtuťí v pobřežních zónách může vést k významné a rozšířené produkci rtuťí do atmosféry (Liu et al., 2010b).

2.4.6. Druhy rtuti v atmosféře

V atmosféře, pracovně definujeme tři druhy rtuti, které jsou specificky zajímavé: Plynná elementární rtuť (GEM – gaseous elemental mercury), kdy rtuť zaujímá oxidační stav Hg^0 ; reaktivní plynná rtuť (RGM – reactive gaseous mercury), kdy je rtuť v oxidačním stavu Hg^{2+} a rtuť spojená s prachovými částicemi (Hg(P) – particulate mercury). Plynná elementární rtuť je dominantní formou rtuti emitovanou jak z přírodních, tak z antropogenních zdrojů, zatímco RGM a Hg(P) jsou emitovány hlavně z antropogenních zdrojů (Schroeder a Munthe, 1998).

GEM má obecně dlouhou rezidenční dobu (0,5 – 2 roky) v ovzduší, protože je vysoce těkavá a ve vodě nerozpustná; je tedy převažující formou rtuti v ovzduší, tvořící z více než 95 % celkovou atmosférickou rtuť (TAM – total atmospheric mercury) (Schroeder a Munthe, 1998; Ebinghaus et al., 2002).

U. S. EPA (1997) uvádí, že RGM a Hg(P) představuje pouze malou část TAM, avšak jsou dominantními druhy nalezené v suchých a mokřích depozicích. Protože RGM je vysoce reaktivní a ve vodě rozpustná, může být deponována rychle poblíž emisních zdrojů cestou jak suché, tak mokré depozice (Liu et al., 2010a). Rtuť vázaná na částice se nachází jak v jemných částicích ($\leq 2,5\mu\text{m}$) tak v hrubých částicích ($> 2,5\mu\text{m}$) prachu (Keeler et al., 1995). Jemná Hg(P), která vytváří většinu z celkové „částicové“ rtuti, může být distribuována napříč velkým územním prostorem a kontribuována do značného podílu celkové depozice rtuti (Caffrey et al., 1998).

Ve vodě rozpustné anorganické ionty jsou hlavními složkami atmosférických aerosolů a mohou zahrnovat i velké částice prachu (PM – particulate matter) (Xiu et al., 2004; Wang et al., 2005). Aerosoly síranové a uhličitánové mají konkurenční význam v městských aerosolech (Fang et al., 2010).

Rtuť vázaná na částice ve vzduchu (jako je prach, saze, aerosoly z mořské soli, ledové krystaly, znečištěné pevné nebo kapalné aerosoly atd.) může být v elementární nebo oxidované formě. Jednotlivé formy však nebyly analyticky rozlišeny. Hg(P) je asociována se vzdušnými částicemi jako jsou například prach, saze, aerosoly z mořské vody, ledové krystaly, nebo je tvořena adsorpcí druhů RGM (například HgCl_2) na atmosférické částice (Lu a Schroeder, 2004).

2.4.7. Závislost specií rtuti v atmosféře podle typu oblasti

Výzkum stavu koncentrace elementární rtuti v atmosféře je důležitý k pochopení osudu tohoto prvku v prostředí. Je to tedy základ pro predikci koncentrací forem rtuti vlivem chemických mechanismů v atmosféře (Edney, 2001).

Měření atmosférické elementární rtuti bylo celosvětově prováděno v městských, venkovských, odlehlých a příbřežních/přímořských oblastech. Tyto studie ukázaly komplikovanou distribuci a komplikovaný osud rtuti po celém světě. Bylo pozorováno globální zvýšení rtuti mezi roky 1977 a 1990 (Slemr a Langer, 1992; Temme et al., 2003) a následné snížení trendu pozadových emisí v Evropě od roku 1990 (Iverfeldt et al., 1995; Slemr et al., 2003). Výsledky měření uprostřed některých větších měst (městské prostředí) jsou sumarizovány v tabulce 1. Koncentrace GEM z těchto míst, jsou v rozmezí od 1,2 do 18,4 ng·m⁻³ se standardní směrodatnou odchylkou v rozsahu 0,7 do 24,8 ng·m⁻³. Hodnoty z těchto míst v Asii (především z Číny) jsou vyšší než ty z Evropy a Severní Ameriky (Denis et al., 2006).

Tabulka č. 1: Srovnání koncentrací GEM mezi jednotlivými městy (podle Denise et al., 2006).

Oblast	Stát	Město	Rok výzkumu	Průměr (ng·m ⁻³)	Standardní odchylka (ng·m ⁻³)	Autoři
Asie	Čína	Peking	1998	8,3-24,7	3,1-24,8	Liu et al. (2002)
	Čína	Changchun	1999 – 2000	18,4	/	Feng et al. (2004)
	Čína	Guiyang	2001 – 2002	8,40	/	Feng et al. (2003)
	Korea	Soul	1987 – 1988 1999 – 2000	14,40 5,34	9,56 3,92	Kim a Kim (2002)
	Japonsko	Tokyo	2000 - 2001	2,70	3,59	Sakata a Marumoto (2002)
Evropa	Francie	Bordeaux	1995 – 1996	2,7	/	Pecheyran et al. (2000)
Severní Amerika	USA	Čtyři místa v Connecticutu	1997 – 1999	2,19-2,69	0,66-1,72	Nadim et al. (2001)
	USA	Broward County	1993	2,8-3,3	/	Dvonch et al. (1995)

Oblast	Stát	Město	Rok výzkumu	Průměr (ng·m-3)	Standardní odchylka (ng·m-3)	Autoři
	USA	Chicago	1994 – 1995	3,6	2,9	Landis et al. (2002)
	USA	Detroit	1999 – 2002	1,17-40,33	/	Lynam a Keeler (2004)
	USA	New York	2000	3,84	/	Carpi a Chen (2002)
	Canada	Toronto	2001 - 2002	2,48	2,22	Denis et al. (2006)

2.4.7.1. Městská oblast

Pro Kanadu je odhadováno, že celkové roční emise rtuti z přírodních zdrojů rtuti byly $1,1 \times 10^6$ kg v roce 1989 (Richardson et al., 2003). Zkoumaná oblast odkud byly odebírány vzorky, se nacházela v kampusu Ryerson University, v oblasti obklopené komerčními, veřejnými a soukromými budovami v centru Toronta (cca 3 miliony obyvatel) v Ontariu v Kanadě. Souvislé měření plynné elementární rtuti bylo prováděno od června roku 2001 do února 2002. Okolní vzduch byl odebírán ve dvou vzorkovacích úrovních – ve výšce 3,5 a 7 m nad zemí v prostoru nad chodníkem (Denis et al., 2006).

Frekvence vysokých koncentrací rtuti byly pozorované během studie, ukázaly na efekt antropogenních zdrojů na vzorkovaném místě vedoucí k hodnotám vysokých standardních směrodatných odchylek pro obě vzorkovací úrovně. Hodnoty koncentrace GEM byly v rozsahu od 0,36 do 128,33 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ pro nižší vzorkovací úroveň a od 0,41 do 145,64 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ pro vyšší vzorkovací úroveň. Průměrné hodnoty během experimentální periody (z června 2001 do února 2001) byly $2,39 \pm 2,05 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ pro nižší vzorkovací úroveň a $2,57 \pm 2,39 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ pro vyšší vzorkovací úroveň. Nejvyšší sezónní průměr hodnoty GEM byl pozorován v letních měsících při $3,17 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$. Průměrná hodnota pro zimní období byla $2,16 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, zatímco nejnižší hodnota $1,90 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ byla pozorována pro podzimní období. Vyšší hodnoty v létě by mohly být výsledkem vyšší emise Hg z povrchu kvůli vyšší teplotě ročního období. V zimě byly průměrné koncentrace GEM vyšší než na podzim pravděpodobně proto, že je zimní období spojeno s větším spalováním fosilních paliv pro vytápění (Denis et al., 2006).

Sezónní modulace ukazují, že denní průměrné hodnoty jsou vždy vyšší než noční průměrné hodnoty z obou vzorkovacích úrovní a že rozdíly mezi vzorkovacími úrovněmi

během dne jsou vyšší než ty noční. Sluneční záření vede k vyšší teplotě povrchu a k vyšší úrovni biologické aktivity během dne, tudíž vyšší pozemní emise a emise rtuti z listů. Zajímavé je, že rozdíly v koncentraci Hg mezi dvěma vzorkovanými úrovněmi v zimě byly na srovnatelných hodnotách jako ty v letním období na tomto místě. Tato studie tedy odhalila, že koncentrace GEM v městské atmosféře (v Torontu) jsou zvýšené, ve srovnání s těmi na venkovských oblastech a vzdálených oblastech v Kanadě, a jsou vysoce proměnlivé, vlivem antropogenních emisí, zeleně urbanizovaných oblastí a teplotnímu efektu (Denis et al., 2006).

2.4.7.2. Venkovská oblast

V roce 2004 byla současně získávána měření plynné elementární rtuti (GEM), „částicové“ rtuti (Hg(P)) a reaktivní plynné rtuti (RGM) v městské oblasti v Detroitu a venkovské oblasti v Dextru, obě v Michiganu. Průměrné koncentrace (\pm standardní odchylka) pro městskou oblast byly $2,5 \pm 1,4 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$; $18,1 \pm 61,0 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ a $15,5 \pm 54,9 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$, podle uvedeného pořadí, zatímco venkovské analogie byly $1,6 \pm 0,6 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, $6,1 \pm 5,5 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ a $3,8 \pm 6,6 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$, v tomto pořadí. Rozdíly ve rtuti venkov – město se tedy měnily podstatně v čase a podle původu toku větru, který byl nejvíce evidentní pro RGM. Rozsah variací pozorovaných gradientů město – venkov pro všechny tři druhy rtuti, zejména pro RGM, nemohou být úplně spočítány pro vstup rtuti z regionálních zdrojů a (nebo) pro typicky názorné meteorologické vlivy a (nebo) pro fotochemické procesy. Lokální zdroje emise rtuti vystupují jako jedno z pravděpodobných vysvětlení zodpovědné za více občasné a variabilní časové trendy speciace rtuti, zvláště pak RGM, pozorované v Detroitu. Výsledky této studie ukazují, že městská nebo industriální oblast jako je Detroit může mít potenciálně vyšší dopad na celkovou depozici typu rtuti (zejména RGM) uvnitř městského ekosystému (Liu et al., 2010a).

V srpnu 2003 a na přelomu ledna a února 2004 měřila Zielonka et al. (2005) koncentrace celkové atmosférické rtuti (TGM) na jihu Polska. Jedná se o typickou zemědělskou oblast, kde 85 % lidí využívá pro vytápění během zimy domácí kotle na černé uhlí. Průměrná koncentrace TGM byla v létě $1,63 \pm 0,35 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, kdy průměrné teploty dosahovaly $21,5 \pm 3,0 \text{ }^\circ\text{C}$ a rychlost větru v tomto období byla od $0,88$ do $4,39 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Průměrná denní koncentrace TGM v zimě byla vyšší vlivem spalování uhlí, a to $4,15 \pm 1,33 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$. Nejvyšší zimní hodnota TGM $7,02 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ byla úzce spjata s nejnižší rychlostí větru ($0,14 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). Naopak nejnižší zimní hodnota TGM odpovídala $3,09 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ a byla typická pro nevyšší rychlost větru ($5,73 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) (Zielonka et al., 2011).

2.4.8. Potenciální vliv srážek na výskyt rtuti v atmosféře

Různé typy nečistot na vozovce jsou charakteristické pro městské oblasti, přičemž tento materiál může přispívat k reemisi plynné elementární rtuti do atmosféry. Pouliční nečistoty se obvykle nahromadí poblíž obrubníků a nízkých prohloubených míst, a jsou společně odstraňovány během čištění ulice, proudem větru a deště během bouřky. Zahrnují nespočetné materiálů, jako například erodovanou půdu, listovou hrabanku, soli z cest a pozůstatky automobilů (např. odtržené pneumatiky, mazivo, kolomaz, zbytky brzdových destiček) (Burton a Pitt, 2002).

Primární zdroje rtuti v městských oblastech, které přispívají ke zvýšení jejího obsahu v pouličních nečistotách na povrchu vozovky, jsou následující: svrchní, několik centimetrů silná vrstva nečistoty a listová hrabanka (Friedli et al., 2003; Gabriel a Williamson, 2004), suché a mokré depozice (Atasi et al., 2002; Eckley et al., 2008) a automobilové produkty jako například: motorový olej a palivo (Wilhelm, 2001; Conaway et al., 2005). Prostorové pokrytí pouličními nečistotami je v městských oblastech obvykle malé (< 5 % z celkového povrchu oblasti), ale může existovat oblast se zvýšenou emisí rtuti v důsledku vyšší koncentrace „povrchové“ rtuti.

Molekulární difúze, sucho a teplo a adsorpce částic na vozovce jsou podstatně rozdílné než na přírodních površích. Pouliční nečistoty jsou obvykle mnohem méně kompaktní a více permeabilní než pozadřové půdy, čímž potenciálně podporují vyšší emisí TGM (Gabriel a Williamson, 2011). Gabriel a Williamson v roce 2004 prováděli monitoring toku TGM ve městě Tuscaloosa (Alabama – USA) během jarní a letní periody. Měření toku rtuti (TGM) bylo prováděno na dvou odlišných površích: pouliční nečistoty a vozovka (Gabriel a Williamson, 2011). Koncentrace rtuti jsou srovnatelné jak pro jemné, tak pro hrubé pouliční nečistoty z ulic Toronta (Kanada) a Austinu (Texas) sbíranými Eckleyem a Branfireunem (2008) a srovnatelné s nekontaminovanými povrchy půd (Lindberg et al., 1998; Zhang et al., 2001). Koncentrace celkové rtuti (THg) ve vzorcích dešťové vody pro studovanou periodu (od 27. 5. do 30. 9. 2004) byla včetně rozsahu získávána ze stanice AL03 Mercury Deposition Network (National Atmospheric Deposition Program), nacházející se cca 50 km daleko od města Tuscaloosa (průměrné hodnoty: $0,014 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1} \pm 0,008 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$; max = $0,024 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$; min = $0,007 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) (Gabriel a Williamson, 2011).

Naměřené hodnoty rtuti po zvlhčení povrchu vozovky a chodníku byly vysoce rozdílné pro každý povrch. Očekávané faktory, vytvářející rozdílné odstraňovací poměry byly prostorově a časově podobné. Výsledky naznačují, že následující lehké zvýšení srážek

(ekvivalentní k 0,13 cm) a množství rtuti, které je emitováno do atmosféry z pouličních nečistot a vozovky, je malé ve srovnání se rtutí, která byla dopravena srážkami. Protože koncentrace povrchové rtuti a geochemické vlastnosti městských povrchů mohou ukázat vysokou prostorovou a časovou variabilitu, předpokládá se, že zvlhčením indukované emise TGM jsou ve velkém rozsahu vysoce variabilní (Gabriel a Williamson, 2011).

2.4.9. Závislost výskytu specií rtuti na ročním období

Současné technologické a analytické vývojové trendy nyní umožňují rozlišit dlouhou dobu měření koncentrací atmosférické GEM, nezbytnou k determinaci toku GEM použitím mikrometeorologických metod (Edwards et al., 2005; Cobbett a Van Heyst, 2007; Cobbett et al., 2007; Zhang et al., 2001) a metodami průtokové komory (Gustin et al., 1997; Engle et al., 2001). Studie měřící tok GEM usilují o identifikaci hlavních faktorů ovládající emise a depozice rtuti z různých zdrojů. Studie toku GEM prováděné v terénu jsou typické krátkým trváním okolo dvou měsíců (například Cobos et al., 2002; Cobbett a Van Heyst, 2007). Několik málo studií (například Fritsche et al., 2008) překročilo periodu pozorování toku GEM, neboť dlouhá doba studované periody je nezbytná ke zjištění dopadu sezónnosti a změn stavu prostředí na chování toku GEM (Baya a Van Heyst, 2010).

Baya a van Heyst prováděli studii v období od 1. listopadu 2006 do 13. srpna 2007 (305. den roku 2006 a 225. den roku 2007) na Výzkumné stanici Elora University of Guelph, nacházející se 7,5 km jižně od Elory v Ontáriu ve výšce 376 m. Měsíční průměry GEM jsou seřazeny od 0,8 až k 1,4 ng·m⁻³ s nejnižší zaznamenanou hodnotou v červenci a nejvyšší hodnotou zaznamenanou jak v listopadu, tak v prosinci. Nicméně průměrné měsíční koncentrace GEM neznázorňují velmi shodné chování od jednoho měsíce ke druhému. Standardní směrodatné odchylky k datům směřují k menším hodnotám během podzimních a zimních měsíců s vyšším kolísáním v jarních a letních měsících. Výjimkou tohoto trendu je prosinec, který měl nejvyšší standardní odchylku $\pm 0,86$ ng·m⁻³. Na základě ročního období koncentrace GEM ukazují určitou proměnlivost se zimními a letními hodnotami nižšími, než které jsou pro jaro a podzim; ale velikosti standardních odchylek vytvářely statisticky významné rozdíly. Průměrná koncentrace GEM pro studovanou periodu $1,2 \pm 0,51$ ng·m⁻³ nejlépe popisuje chování GEM. Tato průměrná roční koncentrace GEM je nižší, než která byla uváděna jinými studii ve venkovských oblastech (Baya a Van Heyst, 2010).

Průměrné koncentrace GEM, RGM, Hg(P) naměřené během studie nad zemědělskou plochou byly $1,17 \pm 0,51 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$; $15,10 \pm 10,02 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ a $16,35 \pm 9,54 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ zatímco průměrný roční tok GEM byl $6,31 \pm 33,98 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Měření druhů rtuti a toku GEM během čtyř za sebou jdoucích období ukazuje, že rozdílné chování, nastává pro koncentrace GEM a pro tok GEM do atmosféry, zatímco RGM a Hg(P) nebyly značně ovlivněny změnou období (Baya a Van Heyst, 2010).

Vyzařování a teplota vzduchu se ukázaly být hlavními přírodními faktory ovlivňující koncentrace a toky GEM, které vykazovaly jasné sezónní a diurnální trendy. Ovlivnění stavem půdy, jmenovitě teplotou půdy a obsahem vody v půdě, byla demonstrována během četných epizod, kde byly zaznamenány pozitivní toky jako výsledek zvyšování obsahu vody v půdě po dešti a po tání sněhu. Směr větru měl silný vliv na koncentrace všech druhů Hg, pravděpodobně donesené na místo znečištěným vzduchem. To naznačuje, že ještě když hlavní faktory ovládající druhy rtuti a tok GEM do atmosféry byly identifikovány, nebyla pozorována silná přímá korelace, Tento nedostatek v korelaci naznačuje, že přírodní parametry mají spíše více kombinovaný efekt, než oddělené nezávislé efekty na druhy rtuti a na chování na rozhraní půdy a vzduchu. Tohle je dobře ukázáno v létě, kde byly zaznamenány nejnižší koncentrace GEM ve srovnání s podzimním a jarním obdobím, navzdory vysokému záření a teplotě vzduchu kvůli nestálé, více promíchané atmosféře. Podobně byla pozorována depozice pro prosinec, zatímco zde byly epizody později v zimě, kdy byly zaznamenány vysoké toky GEM, kvůli kombinaci efektu snížené teploty půdy a zmrzlé vody v půdě (Baya a Van Heyst, 2010).

2.5. Chování rtuti v atmosféře polárních oblastí

Atmosférické cirkulační procesy hrají důležitou roli v určení redistribuce rtuti a v eventuelních formách její depozice. Současné studie se zaměřují na význam globálního transportu ze severní polokoule včetně průmyslových a městských oblastí Evropy, Asie a Severní Ameriky; tento transportní fenomén, vysvětluje souvislost mezi emisemi rtuti a vysokými koncentracemi rtuti nalezenými v rybách a vzorcích ledu (Pacyna a Keeler, 1995; Pirrone et al., 1996, 2003; Cheng a Schroeder, 2001).

Ačkoli bylo v minulosti vynaloženo velké úsilí k pochopení původce spojení mezi emisemi rtuti a methylrtutí bioakumulovanou do vodního potravního řetězce, v současnosti neexistuje souvislý monitoring a vyhodnocovací systém, který by mohl kvantitativně dokumentovat časové změny prostředí na dílčí úrovni rtuti napříč ekosystémem. Navzdory

poklesu emisí rtuti na severní polokouli v předešlých studiích (Pirrone et al., 1996; Pacyna et al., 2001) byl podle údajů programu AMAP z let 1997 a 1998 pozorován opačný trend v koncentraci druhů rtuti v arktickém ekosystému (Sprovieri et al., 2005).

Toto zvýšení nemůže být vysvětlováno pouze globálním transportem rtuti, ale také tím, že v arktickém prostředí mohou být významné oxidativní mechanismy na úrovni země následované procesy depozice (Lindberg et al., 2002).

Ačkoli několik studií zdůraznilo, že úrovně rtuti v Arktidě jsou již vysoké a nejsou klesající navzdory významným redukcím emisí v Evropě a Severní Americe, se předpokládá, že polární prostředí se může chovat jako globální úložiště pro atmosférickou rtuť (Lindberg et al., 2002). Tato hypotéza byla podpořena objevem mechanismu AMDE (atmospheric elemental mercury depletion events), ve kterém vede chemická přeměna Hg^0 na RGM nebo na Hg(P) k lokální akumulaci rtuti. K určení této otázky je potřeba získat důkazy o prostorovém rozsahu fenoménu AMDE, ve kterém deponovaná rtuť je zpět reemitována do atmosféry během a po tání sněhu. Mechanismus přeměny Hg^0 na RGM (a/nebo Hg(P)) není dobře prozkoumán stejně jako úloha sněhové pokrývky a v ní přítomných látek. Poměr mezi depozicemi a reemisí je důležitým parametrem, který je určen vlivem arktického prostředí na úbytek rtuti (Sprovieri et al., 2005).

Z tohoto důvodu byly provedeny rozmanité studie na téma interakce vzduch – sníh během několika měřících kampaní (Lu et al., 2001; Steffen et al., 2002). Zvýšené úrovně rtuti ve sněhu zřetelně odráží vliv zimních měsíců s krátkým slunečním svitem (polární noc) do slunečných jarních měsíců s konzistentně pozorovaným dějem úbytku ozónu a Hg^0 a současné satelitní pozorování koncentrací BrO na severní polokouli (Richter et al., 1998). To dokazuje spojitost mezi sluncem asistovanou oxidací Hg^0 , značně zvýšenou atmosférickou Hg^{2+} v suché a (nebo) mokré depozici a zvýšené koncentrace rtuti v arktickém sněhu a ve sněhové pokrývce během jarního období (Sprovieri et al., 2005). Na podporu této hypotézy, byly taktéž měřeny vertikální koncentrační gradienty rtuti ve vzduchu vmezeřeném uvnitř sněhové pokrývky a ve vzduchu nad sněhem na několika arktických lokalitách (Steffen et al., 2002). To ukazuje na nevýznamné rozdíly v koncentracích Hg^0 během tmy a během 24 hodinových denních podmínek před AMDEs; mezitím znatelný vzestup koncentrace Hg^0 během AMDEs naznačoval, že povrchové vrstvy sněhové pokrývky byly zdrojem Hg^0 (Sprovieri et al., 2005). Tato zjištění jsou souhlasná s teorií, že některé oxidované druhy rtuti dříve deponované během AMDEs za světelných podmínek jsou redukovány zpět na elementární rtuť (Hg^0) chemickými fotoredukčními procesy a jsou poté uvolňovány ze sněhové pokrývky do ovzduší nad

povrchem sněhu. Z tohoto důvodu, jakmile je jednou rtuť deponována, může být rychle redukována a reemitována zpět do atmosféry a děje silné depozice rtuti pozorované na jaře v polárních oblastech mohou mít pravděpodobně menší vliv, než bylo dříve předpokládáno ve výzkumných studiích (Sprovieri et al., 2005).

V arktických a antarktických oblastech terénní studie ukázaly, že po zpočátku polárních dnů je GEM rychle oxidována na sločeniny Hg^{2+} , které se definují jako reaktivní plynná rtuť (RGM), která je rychle deponována na zemský povrch. Tento jev je znám jako atmospheric mercury depletion events (AMDEs) – úbytek atmosférické plynné rtuti. Po depozici může být RGM zpětně redukována na GEM a reemitována znovu do atmosféry. Skutečné složení RGM není dosud známo a složení je odhadováno na základě pozorované korelace mezi GEM (která se vztahuje k úbytku přízemního ozónu) v souvislosti s tím, co je známo o úbytku ozónu v arktické atmosféře (ODEs – ozone depletion events) (Ariya et al., 2008).

Pozorování AMDEs a ODEs na povrchovém rozhraní vyvolalo několik teorií ohledně reakcí elementární rtuti s různými atmosférickými oxidanty. Proto se domnívalo, že atmosférická rtuť je oxidována fotochemicky iniciovanými katalytickými reakcemi týkající se halogenů, především Br a BrO, přičemž halogeny jako jsou I a IO mohou hrát roli na mořském povrchovém rozhraní. Reakce GEM a BrO k produkci HgO a Br byla prvně považována za dominantní reakci. Ale současné teoretické studie rozhodně ukazují, že tato reakce je vysoce endotermní (Ariya et al., 2008). Tento výsledek je v rozporu s experimentálními daty získanými pro energetické vlastnosti specií nacházející se v přehřáté páře HgO(s) (Tossell, 2006).

Fenomén poklesu rtuti je aktivní primárně v pozemském povrchovém rozhraní, tedy v rozmezí, které zahrnuje kilometrovou výšku nad povrchem Země (Lindberg et al., 2002). Úrovně plynné rtuti zůstávají zcela konstantní během šestiměsíční polární noci a začínají prudce kolísat s návratem světla. Tento fenomén je uvažován v souvislosti s výskytem fotochemických reaktivních látek přítomných v moři (tj.: fotolabilní sloučeniny obsahující halogeny). Bylo pozorováno, že přeměna plynné rtuti na RGM a Hg(P) je úzce spjatá s destrukcí přízemního ozónu, protože tyto změny nastávají pouze v oblastech, kde byl troposférický ozón vyčerpán nad zamrzlým povrchem Severního ledového oceánu (Barrie et al., 1988; Schroeder et al., 1998).

Je známo, že pokles ozónu (ODEs – ozone depletion events) existuje primárně kvůli reakcím se speciemi reaktivních plynných halogenů (speciálně s bromem) během takzvaného fenoménu „bromové exploze“, který nastává především blízko povrchu mořské

vody – ledu v oblastech s aktivní volnou vodou (AMAP, 1998). Tyto dynamické oblasti s volnou vodou jsou tudíž zdroje aerosolů ze solí mořské vody, vodní páry a tepla z poměrně teplých oceánských vod. Všechny tyto produkty jsou koncentrovány v blízkosti povrchového vzduchu kvůli nedostatku vertikálního proudění, způsobeného omezeným slunečním příkonem, vysokou odrazivostí sněhového či ledového povrchu a pozitivní tepelnou inverzí (Garbarino et al., 2002).

Zamrzlé povrchy na a okolo Severního ledového oceánu jsou známé bohatstvím na halogenidové ionty (Br^- , Cl^-). Sluneční záření je považováno za spouštěč uvolňování sloučenin obsahujících halogeny do atmosféry, které rozkládají troposférický ozón (Tang a McConnell, 1996; Foster et al., 2001). Když se tento jev vyskytne, tak jsou stejné reaktivní halogenové sloučeniny považovány za oxidující elementární rtuť Hg^0 na ve vodě rozpustné formy (RGM a Hg(P)), které se rychle deponují do arktického ekosystému (Sprovieri et al., 2005)

Oblasti uvolňování bromu do atmosféry jsou tak koncentrované v dynamických oblastech celoročního mořského ledu (Tang a McConnell, 1996) a pohyb bromidových sloučenin do vnitrozemí a ledových šelfů je ovládán převládajícími větry a účinně ovlivňován reliéfem povrchu (Garbarino et al., 2002). Když se povrchové emise fotolyzovaného bromu setkají s masou vzduchu obsahujícího Hg^0 za podmínek slunečního záření, budou pozorovány děje charakteristické úbytkem a depozicí rtuti. Dávky depozice rtuti během jarního období v Arktidě by proto mohly souviset s úlohou prostorového pokrytí celoročním mořským ledem, původcem dalekosáhlého transportu vzduchu a jeho lokální cirkulací (Sprovieri et al., 2005).

Vliv atmosférických anomálií na dynamiku a atmosférické mechanismy AMDEs pozorované během jara mohou být značné, primárně kvůli tomu, že dochází ke zvýšení vzdušného transportu fotooxidantů a produkce reaktivních halogensloučenin v polárních regionech zvyšuje dávky oxidace rtuti. Navíc pokles v celkové koncentraci ozónu nad polárními oblastmi během stejné periody (od roku 1971) a následující zvýšení příslušného UV-B záření, které ovlivňuje produkci reaktivních druhů halogenů, by mohlo vést ke zvýšení oxidačních procesů Hg^0 a akumulaci Hg v polárních ekosystémech (Sprovieri et al., 2005).

2.6. Způsoby měření rtuti v ovzduší

Existuje mnoho dostupných metod pro vzorkování a měření atmosférické rtuti z ovzduší. Vybraná procedura závisí na rozlišovací době, na koncentraci rtuti a okolních vlivech (Ebinghaus et al., 1999).

Přesto k určení stopových koncentrací rtuti v plynných matricích, jako je přírodní vzduch, je důležitá prekoncentrační fáze. Prekoncentrace může být dosažena různými formami. Nejvíce používanými jsou: absorpce v tekutině jako je roztok manganistanu (Drew a King, 1957); pevná adsorpce, většinou na aktivní uhlí (Braman a Johnson, 1975) a amalgamace s povrchy kovů jako je stříbro, zlato nebo platina (Barghigiani et al., 1991; Dumarey et al., 1985a).

Nejčastěji používanými technikami po prekoncentraci pro detekci jsou atomová absorpční spektrometrie s technikou generace studených par (CVAAS) a atomová fluorescenční spektrometrie s technikou generace studených par (CVAFS). Obě techniky detekují páry rtuti (Hg^0). CVAFS je preferovanější metodou kvůli její citlivosti, specifitě a lepší linearitě kalibrace. V současné době nejvíce používaný systém (vzorkovací a detekční) je amalgamace se zlatem uvnitř malých kártridží a CVAFS detekce plynné elementární rtuti (GEM). Vzorkování a analýza atmosférické rtuti jsou často prováděny pouze pro celkovou atmosférickou rtuť (TGM), provozně definovanou frakci, která zahrnuje specie Hg, které prochází skrze póry filtrů o průměru 0,45 μm , nebo některé jiné jednoduché filtrační zařízení jako je skelná vata a je zachycována na zlatě (Almeida et al., 2008).

TGM je složená hlavně z GEM s minoritními obsahy ostatních druhů rtuti, zvláště pak HgCl_2 , CH_3HgCl , $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$. Ve vzdálených regionech, kde koncentrace částicové rtuti jsou obecně velmi malé, TGM souhlasí z 99 % s koncentrací celkové rtuti v ovzduší (Munthe a Berg, 2001; Munthe et al., 2001).

Všeobecně nejvíce používanými přístroji ve většině studií je analyzátor „Tekran“ (model 2537 A) od firmy Tekran Instruments Corporation, který ve svém výzkumu používali například Denis et al. (2006), Sprovieri et al. (2005), Wan et al. (2009), Hoyer et al. (2004). Toto zařízení využívá prekoncentrace rtuti se zlatem a navíc je propojeno s CVAFS. Dalším, často používaným přístrojem, je analyzátor „RA 915 +“ od firmy OhioLumex Co, který použili například Kocman et al. (2011), Ci et al. (2011) a Černohorský et al. (2011). Tento přístroj však nevyužívá prekoncentrace, ale je funkčně propojen s CVAAS. Méně často se pak objevuje přístroj „Gardis“. Ten ve svých pracích

zmiňují kupříkladu Denis et al. (2006) a Urba et al. (1995). Uvedený přístroj je založen na prekoncentraci a taktéž využívá spojení s CVAAS.

Prekoncentrační systémy mohou dosáhnout mnohem nižších detekčních limitů, které jsou rozhodující pro determinace přírodní atmosférické rtuti (Almeida, et al., 2008).

Zlaté kártridže jsou schopné vzorkovat TGM, ale AFS a AAS mohou detekovat pouze GEM. Schroeder a Jackson (1984) navrhovali analytický systém, schopný detekovat všechny „specie rtuti environmentálního významu“ (pracovně definovány jako TGM). Klíčový krok tohoto analytického systému je aplikace pyrolytické trubice vyhřáté na 900 °C mezi vzorkovací kártridží a analytickou kártridží. Pyrolytická dekompozice uvolňuje GEM, která může být okamžitě determinována AFS nebo AAS. V současné době systémy nepoužívají pyrolytickou dekompozici pro určení TGM, ale automatická zařízení jako je „Tekran 2537A“, který je popsán jako analyzátor TGM (Almeida et al., 2008).

Není ale jasné, zdali je měřena TGM nebo jen GEM. Nicméně mnoho výzkumů využívalo toto měření na TGM (Bahlmann a Ebinghaus, 2003; Kock et al., 2005).

2.6.1. Analyzátor „Tekran“

Jedná se o komerčně dostupný, automatizovaný přístroj pro měření plynné elementární rtuti, reaktivní plynné rtuti a rtuti vázané na částice v okolní atmosféře (Lyman et al., 2010). Od doby jeho rozvoje zpočátku tohoto desetiletí tento systém dramaticky zvýšil vědecké pochopení chování atmosférické rtuti (Lindberg et al., 2002; Hedgecock et al., 2003; Swartzendruber et al., 2006).

Přefiltrovaný vzorek vzduchu je u tohoto zařízení prosáván skrze zlatou kártridž, kde je rtuť zachycována. Rtuť je termicky desorbována a detekována v integrovaném atomovém fluorescenčním spektrometru (AFS) (Tekran, 1998). Zařízení a interní prostoupený zdroj jsou kalibrovány před terénním měřením manuální kalibrací (Dumarey et al., 1985b).

Přístroj používá dvě zlaté kártridže umístěné paralelně se střídavým operačním módem (vzorkování a desorpce/analýza) na základě předdefinovaného času 10 minut. Se vzorkovací rychlostí toku $1,5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ je dosaženo detekčního limitu $0,15 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$. Teflonový předfiltr o průměru 47 mm ochraňuje vzorkovací kártridž proti znečištění prachovými částicemi. Přesnost a preciznost tohoto zařízení byla v současnosti zhodnocena ve srovnávacích měřících provozech zaměřená na městská/průmyslová místa ve Windsoru v Ontariu v Kanadě (Schroeder et al., 1995a), na odlehlejších místech severního centrálního Wisconsinu v USA (Schroeder et al., 1995b) a na vzdálenějších mořských

pozařovných místech v Irsku (Ebinghaus et al., 1999) a na venkovských pozařovných místech v Toskánsku v Itálii (Munthe et al., 2001).

Poskytuje automatizované měření, vysoce kvalitní, s vysokou rozlišovací schopností (typicky 1 h). Nicméně, protože je zařízení Tekran velice nákladné a provoz je pracovně náročný a územní pokrytí měření je nízké, je používán především pro vnější prostředí Severní Ameriky a Evropy; existuje i několik málo dlouhodobých souborů dat pro atmosférické frakce rtuti (ačkoli počet roste) (Valente et al., 2007).



Obrázek č. 5: Analyzátor Tekran 2537B (podle Unique Features of the Tekran Models 2537B).

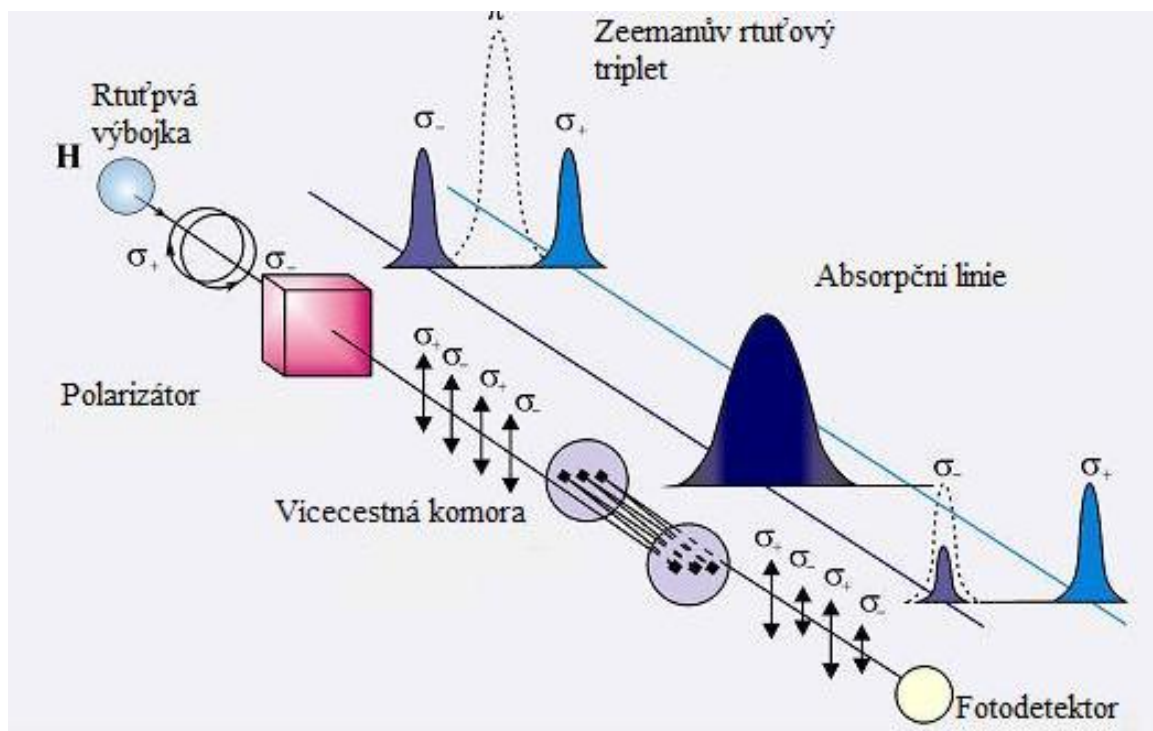
2.6.2. Analyzátor „RA – 915+“

Analyzátor „RA – 915+“ je on-line (bez pre-koncentrace) rtuťový analyzátor založený na diferenci Zeemanova atomového absorpčního spektrometru (ZAAS) s vysokou frekvencí modulace polarizovaného světla a více cestné analytické komory. Podle potřeb výzkumu, typická časová rozlišovací schopnost tohoto analyzátoru může být přednastavena od 1 do 300 s (Ci et al., 2011).

Podstata Zeemanova jevu spočívá ve spektrálním štěpení čar v přítomnosti magnetického pole. V tomto případě je permanentní magnet umístěn na zdroji záření (Hg EDL lampa, 254 nm) a dochází ke štěpení emisních čar zdroje záření (přímá Zeemanovská korekce) za vzniku tří komponent, kdy centrální π komponenta není posunuta a je polarizována paralelně s magnetickým polem, zatímco obě σ komponenty jsou posunuty a polarizovány kolmo k magnetickému poli (normální Zeemanův jev, p-orbitaly). Za zdrojem záření je umístěn polarizační modulátor, který střídavě propouští π a σ složky, přičemž π složky slouží pro měření celkové absorpce a σ složky k měření hodnoty absorpce pozadí. Analytická kyveta s několikanásobným prostupem (optická délka 10 m) je používána k zajištění vysoké citlivosti stanovení (Černohorský et al., 2011).

Detekční limit tohoto zařzení je pro okolní vzduch $2 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ (<http://www.ohiolumex.com/product/ra915.shtml>).

Tento analyzátor byl s úspěchem použit v měřicích kampaních pro různé typy atmosférické rtuti (Kim et al., 2006; Aiuppa et al., 2007; Ci et al., 2011) a ukázal dobrou shodu s tradičním systémem zlatá „past“/CVAAS (Kim et al., 2006).



Obrázek č. 6: Princip Zeemanova jevu (podle Černohorského et al., 2011).



Obrázek č. 7: Analyzátor Lumex 915+ (podle Černohorského et al., 2011).

2.6.3. Analyzátor „Gardis“

Zařízení „Gardis“ je založeno na principu amalgamace se zlatem a na detekci pomocí atomové absorpční spektrometrie (AAS) (Urba et al., 1995). Gardis má dvě zlaté „pasti“ uspořádané v sérii, z nichž jedna je sběracím zařízením rtuti a další je analytickou „pastí“ (Denis et al., 2006).

Přístroj Gardis pracuje s okolním vzduchem jako nosičem plynu a nevyžaduje pro detekci argon ani helium. Vzorkování dosahuje okolo $1 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ se vzorkovacím časem 10 minut. Za těchto podmínek je detekční limit dosažen okolo $0,1 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$. PTFE membrána s průměrem 25 mm je použita k ochraně přítoku analyzovaného plynu před znečištěním způsobené částicemi aerosolů. (Working group on mercury, 2001).

2.6.4. Analyzátor „PSA – Sir Galahad“

„Sir Galahad“ může být ovládán přímo přes počítač. Začleňuje čistící a „záchytný“ přístup spojený s optikou a elektronikou Millenium Merlin k poskytnutí absolutních detekčních úrovní pod $0,1 \text{ pg}$. Je přenosný s jednoduchou přenosovou skříní ve stylu vozíku a vzhledem k tomu, že systém pouze požaduje elektřinu a přívod jednoho plynu, může být jednoduše použito pro měření „na místě“. „Sir Galahad“ nabízí významné výhody pro laboratorní nebo terénní studie a stávají se výběrovou metodou pro některé aplikace. Atomový fluorescenční přístup a provedení specifických „Amasil pastí“ jsou začleněny v ISO standardní metodě doporučené pro měření zemního plynu. Navíc k těmto užití, může pracovat on-line a off-line pro měření nízké úrovně rtuti ve spalovnách odpadů, v továrnách pro zpracování zemního plynu a tudíž i pro analýzy v oblastech kondenzace zemního plynu (<http://www.psanalytical.com/products/sirgalahad.html>).

2.6.5. Pasivní vzorkovače

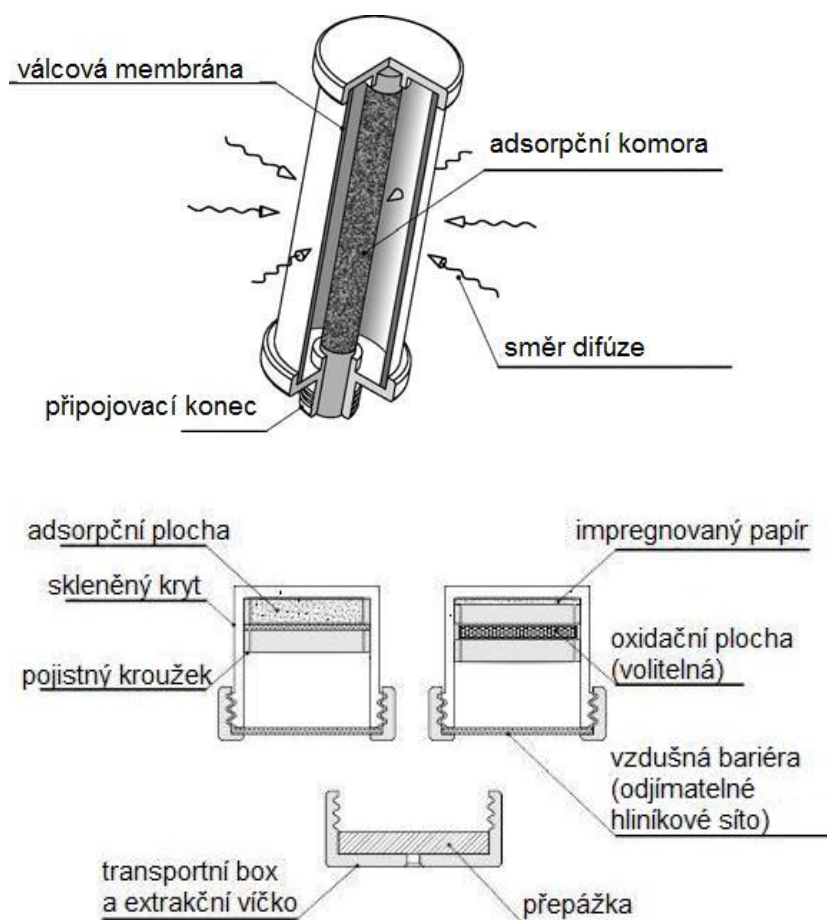
Pasivní vzorkovače jsou ekonomickou alternativou k aktivním analyzátorům, protože nevyžadují elektrickou energii a spějí k tomu, aby byly levnější a jednodušší než automatizované analyzátory. Nicméně požadují delší minimální vzorkovací čas (hodiny až měsíce, závislé na vzorkovači a na podílu plynu (Harper a Purnell, 1987).

Pasivní vzorkovače, ať už difúzní nebo propustné (permeabilní), jsou v principu vyrobeny jako trubice nebo boxy. Tyto dvě hlavní formy jsou základem pro všechny další úpravy, které jsou provedeny pro zlepšení účinnosti, snížení citlivosti vůči kolísání průtoku vzduchu a pro zjednodušení desorpce analytu. Trubicové vzorkovače jsou charakteristické obvykle dlouhou podélnou difúzní vzdáleností a malým průřezem, přičemž tato úprava

vede k relativně nízké vzorkovací úrovni. Pro boxové vzorkovače, které mají kratší difúzní vzdálenost a větší průřez, je vzorkovací úroveň vyšší (Namiesnik et al., 2005).

Pasivní vzorkovač vzduchu se skládá ze sběrného povrchu, který má velkou afinitu k analytu. Dále je uzpůsoben k odstranění turbulence vzduchu a vytváří tak oblast stagnujícího (nehybného) vzduchu mezi okolní atmosférou a sběrným povrchem, kde nastává pouze difúze. Po použití jsou pasivní vzorkovače rozebrány a sběrné povrchy jsou analyzovány k určení množství analytu. Hodnota může být poté použita k výpočtu najímaného plynu ze vzorkované atmosféry (Lyman et al., 2010).

Faktory ovlivňující výsledek analýzy získaný použitím pasivního vzorkování jsou detekční limit, podmínky prostředí jako je teplota a (pro monitorování ovzduší) vlhkost vzduchu a také rychlost vzduchu. Detekční limit zajišťovaný pasivním vzorkováním je závislý na vzorkovací úrovni, na času odběru vzorku, „blankovými“ hodnotami neexponovaného vzorkovače, reprodukovatelností, senzitivitou použitého detektoru a selektivitou sběrného povrchu ve vzorkovači (Namiesnik et al., 2005).



Obrázek č. 8 a č. 9: Schéma trubcovitého (nahore) a „krabicovitého“ (dole) pasivního vzorkovače (podle Namiesnika et al., 2005).

3. MATERIÁL A METODIKA

3.1. Lokality měření a jejich charakteristika

Vzorky vzduchu byly odebírány z lokalit zvolených podle předpokládaného výskytu rtuti v okolní atmosféře. Byly zvoleny hlavní oblasti městské a venkovské, u nichž se očekával jistý kontrast v koncentracích rtuti. V městské oblasti byla měřicí místa rozdělena na tři lokality, které se lišily především ve vzdálenosti od dopravních tepen, a to až na jednu, cíleně vybranou jako plocha ovlivněná dopravním zatížením. Zbylé dvě lokality se nacházely nedaleko od této plochy, avšak s dostatečnou vzdáleností od frekventovaných silničních uzlů města. Mezi tyto dvě lokality patří vysokoškolské koleje a prostor v okolí katedry chemie Zemědělské fakulty Jihočeské univerzity v Českých Budějovicích. Venkovskou lokalitou byla zvolena vesnice Libníč, kde odebírání vzorků vzduchu bylo prováděno v souvislosti s tamní kořenovou čistírnou odpadních vod, jakožto zajímavého místa z hlediska kumulace těžkých kovů a tudíž i s pravděpodobným uvolňováním par rtuti do okolního prostředí. Jako referenční plochy zde bylo využito pole nacházející se v blízkosti samotné čistírny.

Většina získaných dat z let 2009 – 2011 pochází z období podzimu a kraje léta. Datum měření sestává z prvního dne, kdy bylo započato měření; následně v tom samém dni mohlo být již ukončeno (sání vzduchu do celkového rozsahu 12 hodin) anebo se v sání pokračovalo po dobu do 24 hodin. Pak tedy došlo k přesahu do dalšího dne. Důvodem ke zmíněnému časovému ekvivalentu byla potřeba prosávat dostatečné množství vzduchu, z něhož byla rtuť sorbována.

3.1.1. Městská oblast

Do městské oblasti byly zahrnuty celkem tři lokality. První – ovlivněná dopravní situací, nacházející se v bezprostřední blízkosti předpokládaného zdroje znečištění, pracovním názvem jako dům „U Křížku“ (dále lokalita č. 1). Druhá lokalita (převážně vysokoškolská kolej K4 – dále lokalita č. 2) je od toho zdroje vzdálena přibližně 400 m, a u ní se významnější znečištění vlivem provozu vozidel nepředpokládalo. Třetí lokalita byla zvolena na katedře chemie zemědělské fakulty v 1. patře (dále lokalita č. 3), jihozápadním směrem od druhé lokality (pravděpodobně nikoliv ve směru převládajících větrů). Tyto lokality si jsou sice relativně podobné z hlediska složení ekosystémů v jejich okolí, avšak

nikoliv co do vlivu směru proudění větru. Byly zvoleny kvůli praktické obslužnosti a jako srovnávací místo.

3.1.1.1. Lokalita č. 1 – dům „U Křížku“

Odebírání vzorků vzduchu probíhalo na zahradě domu, č. p. 20, nacházející se na ulici Branišovská, České Budějovice, pracovním názvem jako dům „U Křížku“ (kvůli Božím mukám, která jsou v zahradě tohoto domu umístěna). Přesná lokalizace místa je: 48°58'49.339"N, 14°27'17.545"E (podle Mapy.cz). Tato dopravní tepna – ulice Branišovská – je známá svou celoroční a celodenní vytížeností pro automobilovou dopravu takřka jakéhokoli druhu (osobní i nákladní vozidla). Měření zde probíhalo z hlediska časové vytíženosti z velké části v podzimním období (celkem pětkrát) a méně již pak v letním období (pouze dvakrát). Byla zde předpokládána zvýšená koncentrace ve srovnání s ostatními lokalitami, právě z důvodu zmíněné dopravní situace.

Umístění externího amalgamátoru bylo u pomníku ve výšce cca 1,5 m nad vozovkou. Amalgamátor byl umístěn v improvizovaném polyethylenovém ochranném obalu s filtrem, kvůli eliminaci znečištění vzorkovače prachovými částicemi a proti nežádoucím povětrnostním podmínkám, které by mohly znehodnotit relevantnost výsledků. Nasávání vzduchu zde probíhalo se souhlasem rodiny Hladíkových pro umístění přístroje na jejich pozemek. I z tohoto důvodu nebylo možné zachovat kontinuitu měření vzhledem k nesnadnému „sladění“ jejich přítomnosti s mým volným pro odebírání vzduchu.



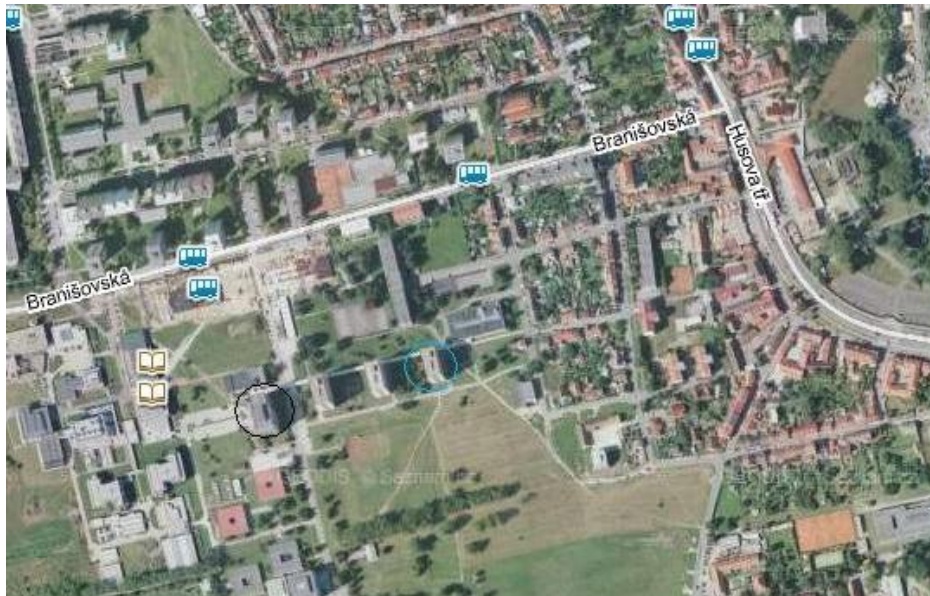
Obrázek č. 10 a č. 11: Umístění externího amalgamátoru, detail ochranného obalu (foto: Aleš Pospíchal).

V měsíci červnu 2011 byly provedeny dva odběry vzorků vzduchu. Vzorky však byly odebírány ze sousedního domu (rodina Masákových) z důvodu nedostupnosti lokality „U Křížku“. Jedná se však o stejně situovaný pozemek, tudíž se vlastnosti této lokality nijak nezměnily.

3.1.1.2. Lokalita č. 2 – vysokoškolské koleje

Druhá městská lokalita, na níž byla prováděna měření, se nachází jihozápadně od čtvrti Čtyři Dvory směrem k vesnici Šindlovy Dvory v Českých Budějovicích. Oblast je ze severní strany kryta zástavbou panelových a rodinných domů. Z jižní strany jsou vysokoškolské koleje v kontaktu se zelení bohatou na přirozené travnaté ekosystémy. Ze strany západní jsou pak budovy kolejí ohraničeny komplexem budov Akademie věd a Jihočeské univerzity v Českých Budějovicích a z opačné – východní strany pak hustou sítí rodinných domů. Nejbližším místem, u něhož lze předpokládat možný vliv na koncentrace rtuti v ovzduší, je ulice Branišovská, vzdálená přibližně 160 m (v kolmém směru na tuto komunikaci) od místa měření.

Odběr vzorků okolního vzduchu byl prováděn na koleji K1 za oknem pokoje 417 ve čtvrtém patře (přibližně 12 m nad zemí). Konkrétní zeměpisné souřadnice GPS jsou: 48°58'40.682"N, 14°27'8.415"E (podle Mapy.cz). Po přestěhování v roce 2011 bylo v měření pokračováno na koleji K4, za oknem studovny v devátém patře (přibližně 27 m nad zemí). GPS souřadnice místa odběru jsou: 48°58'38.983"N, 14°26'58.447"E (podle Mapy.cz). Obě koleje jsou od sebe vzdáleny přibližně 207 m. Jejich vzdálenost od ulice Branišovská je přibližně stejná. U žádné z kolejí nejsou známy žádné potenciální „bodové“ zdroje lokálního znečištění vzduchu rtutí. Jediným známým společným zdrojem je zmiňovaná ulice Branišovská. Obě místa lze tedy považovat z hlediska umístění v ekosystému za stejnocenná. Proto můžeme brát obě koleje jako jednu lokalitu pro odběr vzorků okolního vzduchu.



Obrázek č. 13: Detail umístění obou kolejí (modře: K1, černě: K4) (foto: Mapy.cz).

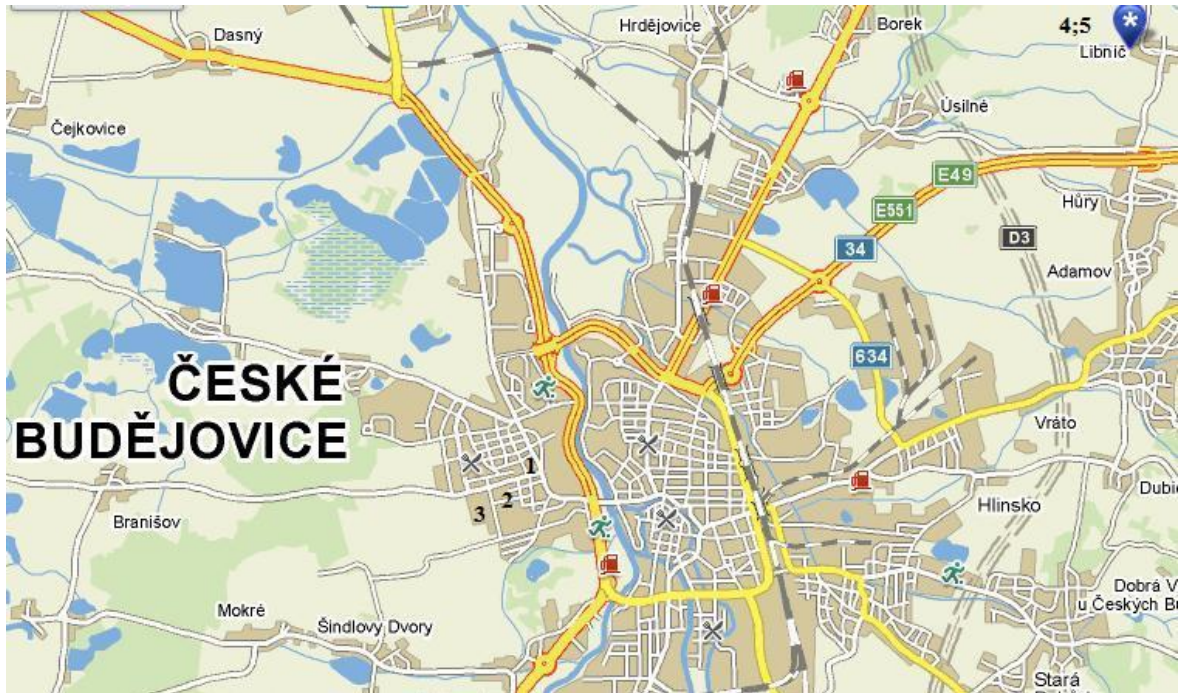
3.1.1.3. Lokalita č. 3 – katedra chemie

Pro toto místo platí podobná charakteristika jako pro oblast vysokoškolské koleje. Nebyl zde předpokládán jakýkoli významný lokální zdroj znečištění ovzduší rtutí. Proto bylo předpokládáno, že pozad'ové množství rtuti na tomto místě bude vesměs podobné jako u výsledků získaných z místa vysokoškolské koleje. Lokalita je přímo ze severu a z východu kryta komplexem univerzitních budov, z opačné strany je lokalita v kontaktu s rozlehlými poli a z jihu trvalými travnatými porosty s remízky listnatých stromů a s loukami. Vzorky vzduchu odtud odebírané z let 2009 až 2010 byly prováděny pomocí síťového kompresoru. V roce 2011 odtud již získávání dat neprobíhalo. Pro přesnější vyjádření umístění lokality poslouží GPS souřadnice: 48°58'37.884"N, 14°26'45.348"E (podle Mapy.cz).

3.1.2. Lokalita č. 4 – kořenová čistírna odpadních vod (KČOV)

Obec Libnič se nachází přibližně 7,5 km severovýchodně od Českých Budějovic. Konkrétní souřadnice jsou: 49°1'11.696"N, 14°32'37.250"E (podle Mapy.cz). Samotná kořenová čistírna odpadních vod se nachází východně od obce Borek; její souřadnice jsou: 49°1'12.993"N, 14°32'19.229"E (podle Mapy.cz). Okolní prostředí je charakteristické ze severu hustými smíšenými lesy, v bezprostřední blízkosti čistírny jsou pole. Automobilový provoz ve vesnici je spíše sporadický. Jednou z dopravních tepen, která by mohla

představovat významný zdroj znečištění rtuťí této venkovské oblasti, je rychlostní silnice E 49. Zde je provoz naopak velmi intenzivní. Vzdálenost rychlostní silnice od zkoumaného místa je přibližně 1 km. Druhou, ještě více frekventovanou dopravní tepnou ve směru převládajícího západního proudění větru je mezinárodní silnice E 55 směrem na Tábor a na Prahu. Vzdálenost činí přibližně 3,1 km.



Obrázek č. 14: Lokalizace všech vzorkovacích míst (lokality č. 1,2,3,4 a 5) (foto: Mapy.cz).

Nasávání vzduchu probíhalo jak na samotné KČOV, tak na okolních polích (lokality č. 5), jakožto kontrolních stanovištích. Aby byla zajištěna maximální ochrana amalgamátoru před povětrnostními podmínkami a aby se zajistil odběr „reprezentativního“ vzorku vzduchu, byl vzorkovač umístěn pod nádobou v uzavřeném polyethylenovém pouzdře se speciálním filtrem (ochrana před možným znečištěním). Při sání vzduchu v čistírně byl přístroj umístěn uprostřed prvního filtračního pole (vedle malé meteostanice provozovanou firmou ENKI, o.p.s.). Při odebrání vzduchu z kontrolní plochy se kompresor s amalgamátorem nacházel na poli vedle KČOV. Měření probíhalo především v měsících červnu, červenci a září s periodou vzorkování 48 hodin.

5. 10. 2011 byl proveden mimořádný odběr vzorků půdy na místě „pole u KČOV Libňíč“. Cílem bylo zjistit množství rtuťí a objasnit důvod zvýšené koncentrace rtuťí v půdním vzduchu. Odběr byl prováděn na dvou okolních polích (první pole nacházející se severně od KČOV a druhé pole rozprostírající se jihozápadně od KČOV) v místech, kde bylo umístěno sací zařízení. Na každém poli byly zvoleny celkem tři plochy, z nichž bylo

odebíráno po dvou vzorcích půdy. Každý ze vzorků se lišil v hloubce odebíraného horizontu. První vzorek odpovídal horizontu svrchnímu, a to v rozsahu 0 - 15 cm. Druhý vzorek odpovídal rozsahu spodního horizontu s rozmezím 16 - 30 cm. Celkově tedy bylo odebráno 12 vzorků. Po homogenizaci vzorků a následné analýze byly zaznamenané hodnoty koncentrací rtuti mezi jednotlivými horizonty jen nepatrně rozdílné (viz kap. 4.5).



Obrázek č. 15: Letecký pohled na místo odběru vzorků vzduchu (foto: Mapy.cz).

3.2. Způsob odběru vzorků vzduchu

Pro vhodné odebírání reprezentativního vzorku vzduchu bylo použito kompresoru pro nasávání vzduchu a externího amalgamátoru firmy ALTEC s.r.o., Praha. Pro vzorkování bylo využíváno dvou kompresorů (dáno především zdrojem elektrické energie). První kompresor neměl vlastní zdroj elektrické energie a byl napájen ze sítě. Proto se využíval pouze tam, kde byl tento zdroj elektřiny (vysokoškolské koleje, spalovna KCH). Výkonnost elektromotorku však byla někdy nevhodně vyšší, což by se projevilo v nadměrném množství vzduchu nasátého přes amalgamátor, jež by překračovalo sorpční kapacitu tohoto odběrového zařízení. Maximální průtok vzduchu byl výrobcem stanoven na $300 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Z tohoto důvodu bylo třeba zaškrcovat přívodní či odvodní hadičky tak, aby nutná podmínka byla splněna. Druhým kompresorem, z hlediska použití spíše terénním, byl akvaristický kompresor „ELITE“ upravený na vlastní bateriový zdroj elektrické energie (viz obrázek č. 16). Výhodami druhého kompresoru byly samostatnost přístroje v terénu a jistá variabilita v umístění na vzorkovacích lokalitách, přenosnost a skladnost a výborné užitkové vlastnosti z hlediska poměru cena/výkon. Nevýhodami se

však ukázaly zvýšené opotřebení elektromotorku při dlouhodobém náročném použití (což se projevovalo především v poklesu množství nasávaného vzduchu), dále nutnost neustále kontrolovat těsnost přístroje, aby bylo zabráněno jakýmkoli falešným přísunům nasávaného vzduchu (těsnost se zajišťovala důkladným zalepením všech spár pouzdra přístroje) a poslední nevýhodou byla nutná ochrana přístroje proti negativním povětrnostním vlivům při terénním použití. Tohoto kompresoru bylo hojně využíváno i v uzavřených prostorech (vysokoškolské koleje).

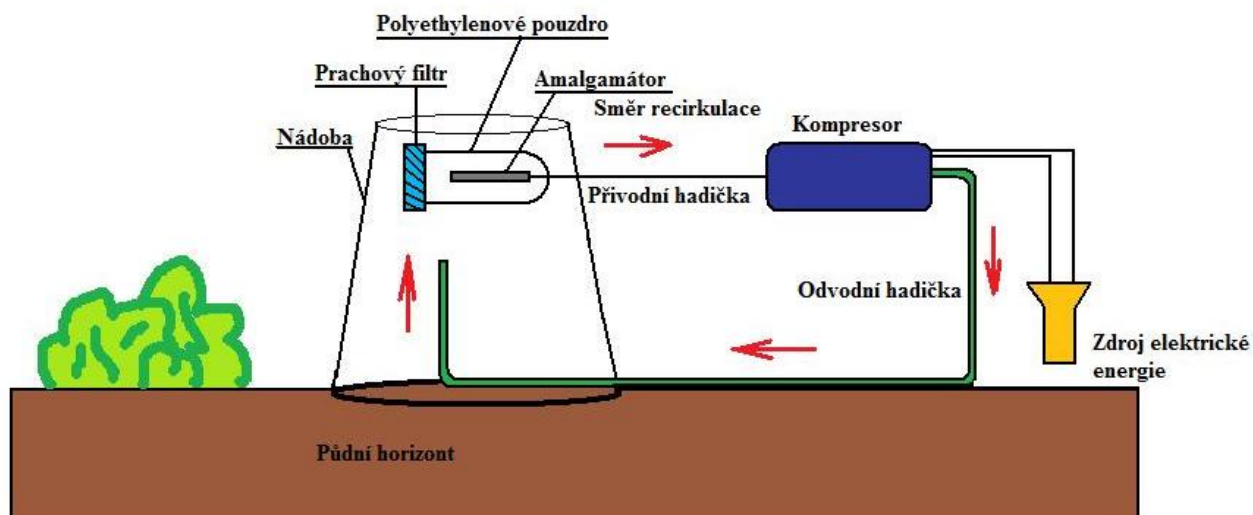


Obrázek č. 16: Schéma zapojení externího amalgamátoru (obrázek: Aleš Pospíchal).

Při odebrání vzorků půdního vzduchu na venkovské lokalitě bylo použito speciální nádoby, jež byla upravena a použita tak, aby pod jejím dnem, které bylo obráceno vzhůru, se mohl nacházet důkladně utěsněný vstup pro amalgamátor s prachovým filtrem. V tomto případě bylo odběrové zařízení umístěno uvnitř nádoby a z opačné strany byly vedeny sací hadičky směrem ke kompresoru. Výstupní hadička, z níž byl nasávaný vzduch vypuzován, byla orientována pod svrchní hranou nádoby vyústující taktéž (jako amalgamátor) uvnitř této nádoby (viz obrázek 17b). Hrana byla v přímém kontaktu se zemí a byla zatížena, aby bylo zamezeno jejímu nechtěnému pohybu (například silným větrem). Takto se zajistila recirkulace půdního vzduchu uvnitř uzavřeného prostoru, což zabraňovalo zároveň i přísávání falešného vzduchu, který by mohl být kontaminován z okolí. Zde uzavřený půdní vzduch tak nebyl nikterak pod vlivem okolního prostředí.



Obrázek č. 17a: Využití nádoby pro recirkulaci vzduchu (foto: Aleš Pospíchal).



Obrázek č. 17b: Funkční schéma zapojení aparatury pro sání půdního vzduchu (obrázek: Aleš Pospíchal).

Důležitou součástí použitou během odebrání vzduchu byl filtr zabraňující proniknutí větších částic nečistot, jež by mohly způsobit kontaminaci a zahlcení, popřípadě úplné ucpání amalgamátoru. Jedná se o filtr z klimatizace od ICP-MS typ: G4, DIN EN 770, od firmy Komerco Milevsko. Amalgamátor byl uchován v teflonovém pouzdře a přenášen ve zkumavce se zábrusem, aby byla zajištěna ochrana před kontaminací při přepravě.

Objem, jenž byl prosát za celkový čas, se zjišťoval pomocí odměrného válce naplněného vodou. Do válce byl veden vzduch, který procházel amalgamátorem a vycházel výstupní hadičkou do válce. Tím vzduch vytlačoval vodu ven z válce. Po jedné minutě bylo měření zastaveno a byl odečten objem. Celý proces se prováděl minimálně třikrát, byl zprůměrován a zapsán jako sací výkon kompresoru s čistým amalgamátorem za jednu minutu. Po započetí měření se přístroj ponechal na zvolené lokalitě k odběru vzduchu po vhodnou dobu. Po ukončení měření se pro zjištění průtoku používal stejný postup. Předpokládalo se, že síla průtoku s exponovaným amalgamátorem bude nižší, což se potvrdilo. Celkový objem nasátého vzduchu byl vypočten z celkové doby sání a průtoku vzduchu v litrech za jednu minutu (zprůměrované hodnoty sacího výkonu kompresoru s čistým a exponovaným amalgamátorem).

Amalgamátor je zařízení náchylné na jakýkoli kontakt s nežádoucím povrchem (lidská ruka, stůl, či jiný materiál) a to z důvodu nechtěné kontaminace. Především pak jeho aktivní část (část se zúženým hrdlem), která je v kontaktu s okolním vzduchem a skrz kterou dochází k sání. Proto se využilo ochranného teflonového obalu, do něhož byl

amalgamátor vsunut. Opačný konec amalgamátoru byl chráněn silikonovou hadičkou na neaktivní části, která zároveň sloužila jako spojka mezi amalgamátorem a sací hadičkou kompresoru.



Obrázek č. 18 a č. 19: Amalgamátor v přepravní zkumavce (nahore) a v teflonovém obalu (dole) (foto: Aleš Pospíchal).

Takto „upravený“ amalgamátor byl připraven k samotnému sání vzduchu. Vzorkování vzduchu se provádělo dle časových možností (především pod vlivem dopravní obslužnosti stanovišť a školního vytížení) a to nejméně 12 hodin na zvoleném stanovišti (až na výjimky, kdy hrozilo poškození amalgamátoru například vlivem vysoké vlhkosti zaviněné silnými srážkami). Sání probíhalo většinou v rozsahu 12 až 24 hodin. Exponované zařízení se posléze uložilo do přepravní nádoby a převezlo do laboratoře k analýze.

Dle doporučení mého vedoucího diplomové práce, jsem si přístroj na odebrání vzorků vzduchu zhotovil samostatně. Samotné odběry vzduchu z vybraných lokalit jsem po zaškolení do metodiky mým vedoucím taktéž prováděl zcela samostatně.

3.3. Laboratorní metoda stanovení rtuti

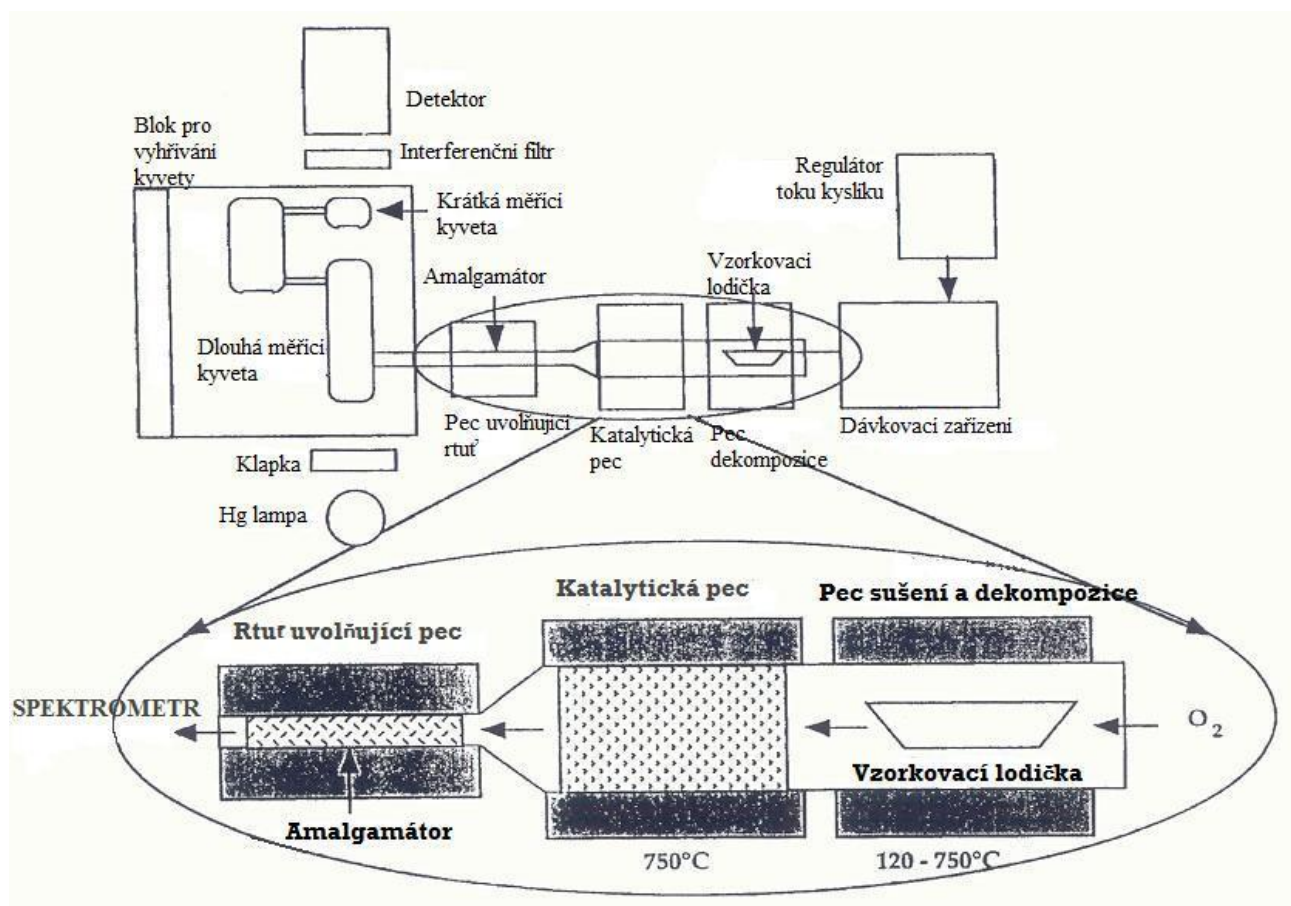
Laboratorní analýza pro stanovení množství rtuti ve vzorcích vzduchu byla prováděna na atomovém absorpčním spektrometru AMA 254 - Advanced Mercury Analyzer od firmy ALTEC s.r.o., Praha. Vzhledem k tomu, že tento přístroj nerozlišuje mezi jednotlivými formami rtuti, šlo o stanovení celkové rtuti.

Před samotnou analýzou bylo nutné vyměnit původní standardní držák lodičky za speciální držák externích amalgamátorů. Amalgamátor je tenká trubička vyrobená z nerezavějící oceli, která je uvnitř vyplněna pozlacenou keramikou. Tento pozlacený povrch slouží k samotnému principu prekoncentrační fáze analýzy, a to k amalgamaci rtuti

se zlatem a vytvoření amalgámu – vhodné stabilní formy pro pozdější termickou desorpci v AAS.

Způsob detekce probíhá v obráceném postupu k sání vzduchu. Při sání prochází vzduch skrze užší aktivní část, avšak během analýzy je spalovací plyn (kyslík) profukován opačně přes neaktivní část a dále vypuzován do přístroje.

V předem nakalibrovaném přístroji je koncentrace rtuti ve výsledku softwarově vypočtena ze zadaného objemu a absolutní koncentrace rtuti, jež je závislá na absorbanci rtuti ve vzorku. Výsledná hodnota je tedy přepočtena na množství prosátého vzduchu, a to v jednotkách $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$. Získaná data byla zpracována statistickými programy kancelářského programu Microsoft Excel 2007 a v programu STATISTICA 8 cz od firmy StatSoft.



Obrázek č. 20: Schéma AAS AMA-254 (podle: <http://web.natur.cuni.cz/lgu/labi07.html>).

4. VÝSLEDKY

Jedním z pracovních cílů diplomové práce (i když není uveden v zadání práce), bylo sestavení aparatury pro odběr vzorků vzduchu (viz kapitola 3.2). Výsledkem byla volba vhodného způsobu pro filtraci definovaného objemu vzduchu. Následně byla tato aparatura aplikována v praxi při terénním měření na vybraných lokalitách.

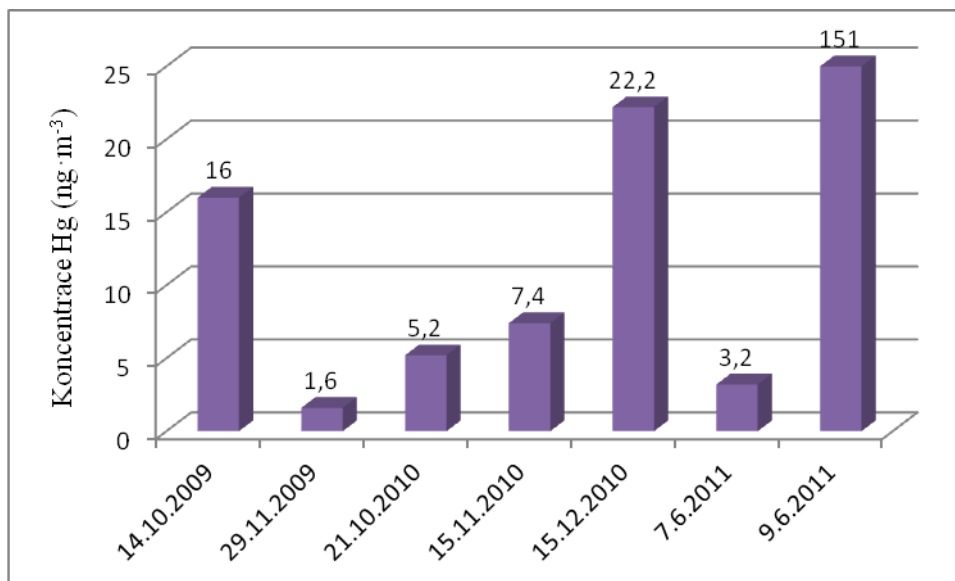
4.1. Lokalita č. 1 – dům „U Křížku“

Tato lokalita vykazuje v měřeném období poměrně vysoké koncentrace rtuti v okolním ovzduší. Původcem je zřejmě frekventovaná autodoprava na přilehlé ulici Branišovská, která je významnou dopravní tepnou v Českých Budějovicích. Byť bylo měření prováděno hlavně v podzimním období (kdy byly předpokládána nižší těkavost rtuti vlivem teploty), byly hodnoty koncentrace Hg v jednotkách, místy i v desítkách $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ (viz tabulka č. 2). V letním období dokonce až řádově ve stovkách.

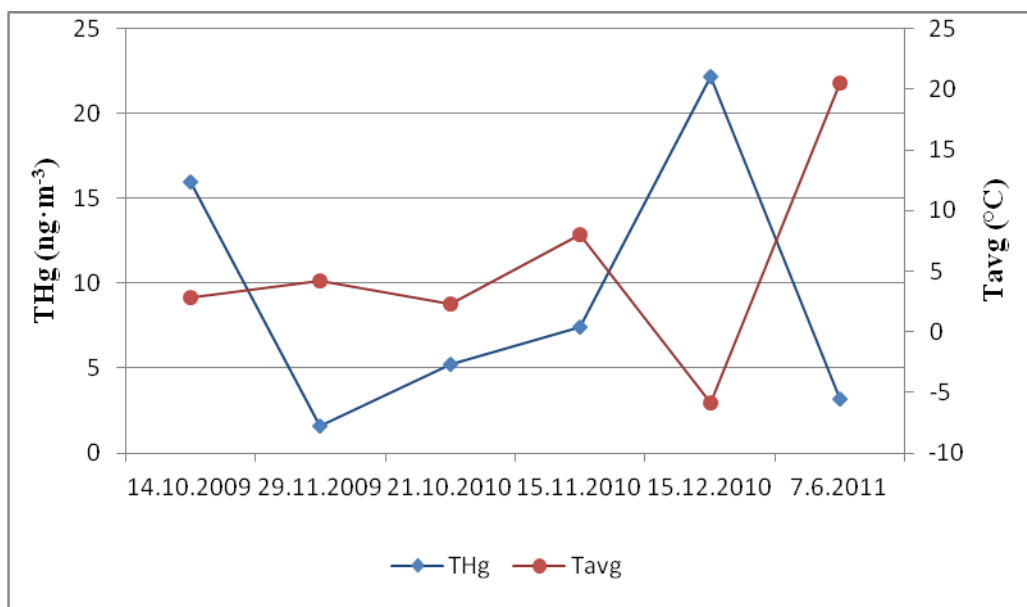
Tabulka č. 2: Zaznamenané údaje z lokality č. 1.

Datum	Koncentrace ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)	Objem (l)	Teplota ($^{\circ}\text{C}$)*	Srážky (mm)*		
14. 10. 2009	16	168	2,8	0		
29. 11. 2009	1,6	297	4,2	0		
21. 10. 2010	5,2	71,3	2,3	0		
15. 11. 2010	7,4	70	8,0	0		
15. 12. 2010	22,2	27	- 5,9	4		
7. 6. 2011	3,2	184,2	20,5	0,2		
9. 6. 2011	151	77	16,1	0		
Popisná statistika						
Průměr ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)	Sd ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)	Rsd	Medián ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)	Min ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)	Max ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)	Rozsah ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)
29,5	50,07	1,7	7,4	1,6	151	149,4
*data byla poskytnuta ČHMÚ České Budějovice						

U hodnoty $22,2 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ z 15. prosince 2010 se mohl na zvýšené koncentraci rtuti podílet vliv malého prosátého objemu a možná vnější kontaminace. Extrémní výsledek $151 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ byl naměřen v relativně malém objemu vzduchu (77 l). Ale ani zde nelze vyloučit kontaminaci amalgamátoru.



Graf č. 1: Naměřené koncentrace rtuti v jednotlivých dnech z lokality č. 1.



Graf č. 2: Závislost Hg na teplotě na lokalitě č. 1.

Jak jde vidět z výše umístěného grafu, druhá nejvyšší naměřená hodnota 22,2 ng·m⁻³ byla ve vztahu s nejnižší teplotou -5,9 °C a naopak druhá nejnižší koncentrace 3,2 ng·m⁻³ se vztahovala k teplotě 20,5 °C. Lze tedy předpokládat, že se na průměrných koncentracích mohl podílet vliv i jiných meteorologických jevů (například směr proudění větru, změna tlaku vzduchu).

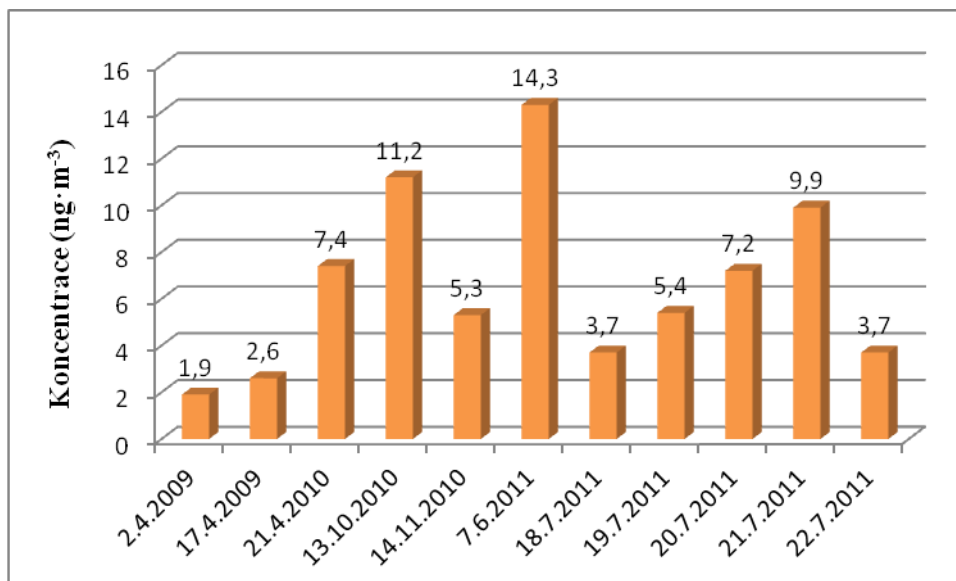
4.2. Lokalita č. 2 – vysokoškolské koleje

Data byla získávána v časovém rozmezí od roku 2009 do roku 2011. V tabulce č. 3 jsou uvedeny veškeré koncentrace z dílčích dnů spolu s průměrnou teplotou a průměrnými srážkami, které byly pro daný den zaznamenány.

Tabulka č. 3: Data z lokality č. 2.

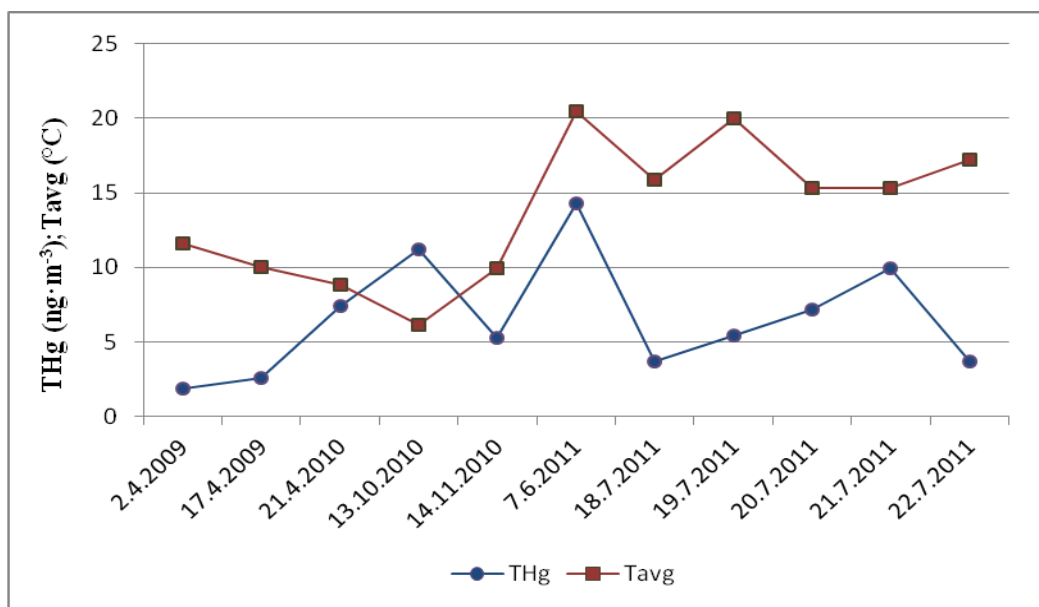
Datum	Koncentrace (ng·m ⁻³)	Objem (l)	Teplota (°C)*	Srážky (mm)*		
2. 4. 2009	1,9	178	11,6	0		
17. 4. 2009	2,6	179	10	0,9		
21. 4. 2010	7,4	163	8,8	0		
13. 10. 2010	11,2	89,3	6,1	0		
14. 11. 2010	5,3	36,9	9,9	0		
6. 6. 2011	668	7	20,1	0		
7. 6. 2011	14,3	167,4	20,5	0,2		
18. 7. 2011	3,7	46,7	15,9	0,1		
19. 7. 2011	5,4	38,9	20	0		
20. 7. 2011	7,2	36,3	15,3	12,2		
21. 7. 2011	9,9	36,6	15,3	2,7		
22. 7. 2011	3,7	34,6	17,2	0		
Popisná statistika						
Průměr (ng·m ⁻³)	Sd (ng·m ⁻³)	Rsd	Medián (ng·m ⁻³)	Min (ng·m ⁻³)	Max (ng·m ⁻³)	Rozsah (ng·m ⁻³)
6,6	3,7	0,56	5,4	1,9	14,3	12,4
*data byla poskytnuta ČHMÚ v Českých Budějovicích						

Z tabulky nejvíce „vyčnívající“ extrémní hodnota 668 ng·m⁻³ je uváděna jen pro úplnost a dále s ní již počítáno není. Tato extrémní koncentrace byla zřejmě způsobena velmi malým prosátým objemem vzduchu, a to z důvodu neblahých povětrnostních podmínek, které by mohly poškodit amalgamátor. Tudiž zkrácená doba sání neodpovídala standardnímu rozsahu ostatních měření a přepočtený objem v přístroji mohl být velmi ovlivněn kontaminací. Z tohoto důvodu nelze brát koncentraci v tomto dni na zřetel. Proto se jako nejvhodnější doba pro vzorkování vzduchu ukázala mezi 12 až 24 hodinami, kdy nasátý objem vzduchu nepřekročí výrobcem doporučenou kapacitu amalgamátoru (500 ng).



Graf č. 3: : Naměřené koncentrace rtuti v jednotlivých dnech z místa „vš koleje“.

Z výše umístěného grafu si lze povšimnout, že ani nejvyšší hodnota 14,3 ng·m⁻³ nepřekračuje hygienický limit pro venkovní atmosféru, jenž činí 50 ng·m⁻³. Jedná se o koncentraci naměřenou v měsíci červnu 2011. Naopak nejmenší hodnota byla získána ze dne 2. 4. 2009. Zvýšení koncentrace by mohlo souviset s teplotou, jež v těchto dvou dnech měsíců duben – červen byla rozdílná, a opět s povětrnostními vlivy.



Graf č. 4: Závislost Hg na teplotě v lokalitě č. 2.

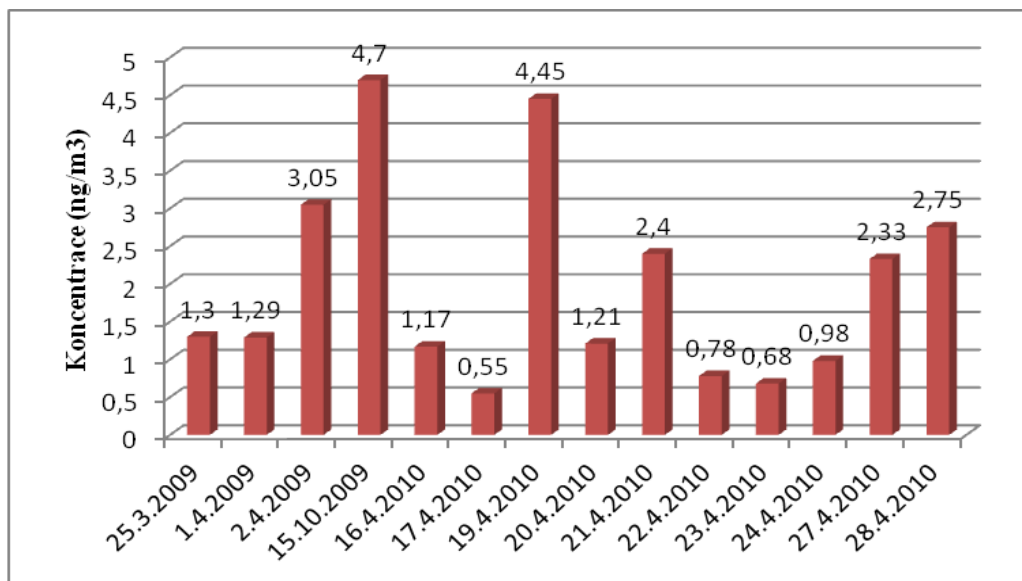
Na grafu č. 4 můžeme vidět, že teplota v měsíci červnu roku 2011 je v rozmezí 15 až 20 °C, kdežto ve dnech měření z let 2009 až 2010 jen minimálně překročila hodnotu 10 °C.

4.3. Lokalita č. 3 – katedra chemie

Data z tohoto místa byla získávána v časovém rozsahu od roku 2009 do roku 2010. Výsledné koncentrace, které byly zjištěny, shrnuje přehledně tabulka č. 4. Jak vyplývá ze sumarizovaných výsledků, koncentrace rtuti v tomto období nepřekračují hodnotu $4,7 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, což je v podstatě i největší hodnota v této periodě na této lokalitě zaznamenaná. Lze tedy říci, že výsledné koncentrace se pohybují řádově v jednotkách $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$. Během dubna roku 2010 došlo k zajímavému atmosférickému jevu. Jednalo se o „znečištění“ ovzduší severozápadní a postupně střední Evropy sopečným prachem ze sopky Eyjafjallajökull na Islandu. I když jsou sopky zdrojem rtuti (ve formě Hg^0) (Pirrone a Mason, 2009), která může být přenášena na velké vzdálenosti, na výsledcích z tohoto období se to neprojevílo.

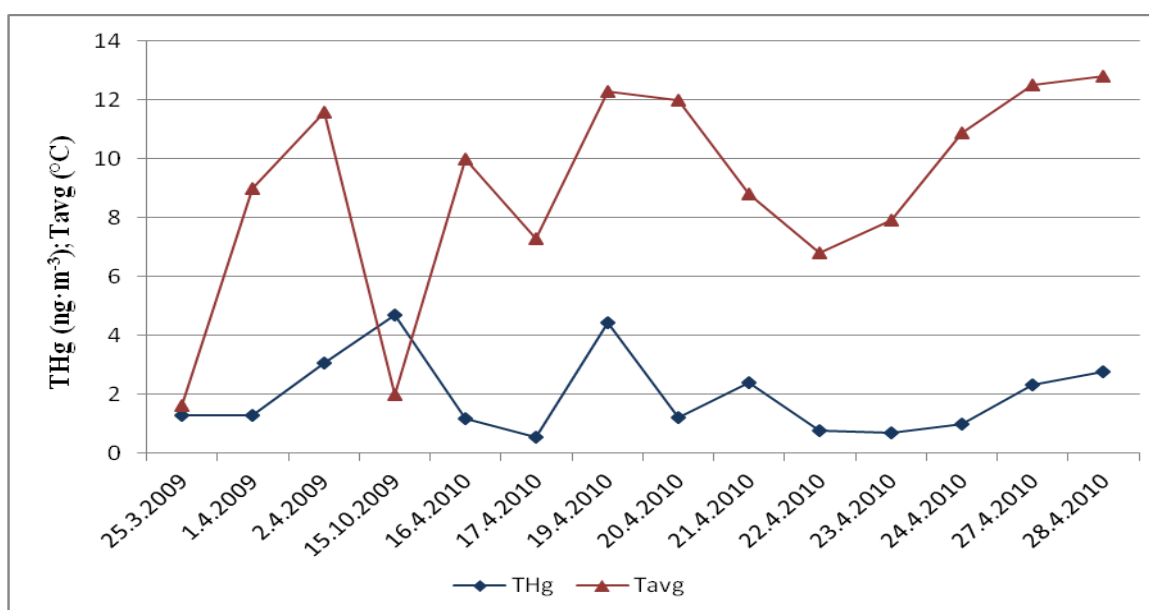
Tabulka č. 4: Data z lokality č. 3.

Datum	Koncentrace ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$)	Objem (l)	Teplota ($^{\circ}\text{C}$)*	Srážky (mm)*		
25. 3. 2009	1,3	160	1,6	0		
1. 4. 2009	1,29	142	9	0		
2. 4. 2009	3,05	88,4	11,6	0		
15. 10. 2009	4,7	175	2	1,3		
16. 4. 2010	1,17	696	10	0		
17. 4. 2010	0,55	927,4	7,3	0		
19. 4. 2010	4,45	585,8	12,3	0		
20. 4. 2010	1,21	483	12	0		
21. 4. 2010	2,4	627	8,8	0		
22. 4. 2010	0,78	630	6,8	0		
23. 4. 2010	0,68	597	7,9	0		
24. 4. 2010	0,98	894	10,9	0		
27. 4. 2010	2,33	554	12,5	0		
28. 4. 2010	2,75	479	12,8	0		
Popisná statistika						
Průměr ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$)	Sd ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$)	Rsd	Medián ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$)	Min ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$)	Max ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$)	Rozsah ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$)
1,97	1,31	0,66	1,3	0,55	4,7	4,15
*data byla poskytnuta ČHMÚ České Budějovice						



Graf č. 5: Naměřené hodnoty v jednotlivých dnech z místa „katedra chemie“.

Výsledky z lokality č. 3 vykazují poměrně vyrovnané hodnoty. Pohybují se řádově v jednotkách $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ a nepřekračují koncentraci vyšší než $5 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ s tím, že nejvyšší hodnota odtud získaná byla odebrána ze dne 15. října 2009 a odpovídala $4,7 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ a minimální naměřená hodnota byla ze dne 19. dubna 2010 $0,55 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$. Vyrovnanost těchto výsledků poukazuje na to, že kontaminace vzduchu této lokality je minimální a tudíž v normě. I hodnoty z dubna roku 2010, kdy došlo k přenosu sopečného prachu nad Evropu zde nevykazují žádné extrémní zvýšení. Kulminace rtuti je až na výjimky reprezentované hodnotami z 15. 10. 2009 a z 19. 4. 2010 poměrně vyrovnaná a nikterak nenaznačuje výrazné změny v ovzduší této lokality.



Graf č. 6: Závislost Hg na teplotě v lokalitě č. 3.

Na grafu č. 6 je zajímavý shodný průběh teploty i koncentrace ve dnech od 21. 4. 2010 do 28. 4. 2010. Především pak vzestup teploty od hodnot 7,9 k 12,8 °C (ode dne 23. 4. 2010 do 28. 4. 2010), který byl následován mírným zvýšením koncentrace rtuti od 0,68 do 2,75 ng·m⁻³ v těch samých dnech.

4.3. Lokalita č. 4 - KČOV Libnič

Naměřené koncentrace Hg v půdním vzduchu z kořenové čistírny vykazují všeobecně vyšší hodnoty než na lokalitě č. 1 – „U Křížku“ (ovlivněná dopravou). Jedná se však o hodnoty půdního vzduchu, proto je nelze srovnávat. Z tohoto důvodu je v tabulce č. 5 uveden i přepočítaný koncentrace na plochu za jednu hodinu, jenž uvádí ve svých výsledcích pro zemědělskou půdu například Baya a Van Heyst (2010). Vzorec pro přepočítání vychází ze známé plochy základny krycí nádoby (0,0452 m²), pod níž byl amalgamátor umístěn. Na této ploše byl nasáván půdní vzduch, jehož hodnota odpovídá změřené koncentraci. Dále je výsledek přepočten na jeden metr čtvereční a posléze znovu a to tentokrát na jednotku času. Celý postup je následující:

a) Přepočítání na jeden metr čtvereční:

$$\begin{array}{r}
 x \dots\dots\dots 0,0452 \text{ m}^2 \\
 \underline{y \dots\dots\dots 1 \text{ m}^2} \\
 y = 1/0,0452 \cdot x \text{ (ng/m}^2\text{/z)}
 \end{array}$$

b) Přepočítání na jednu hodinu:

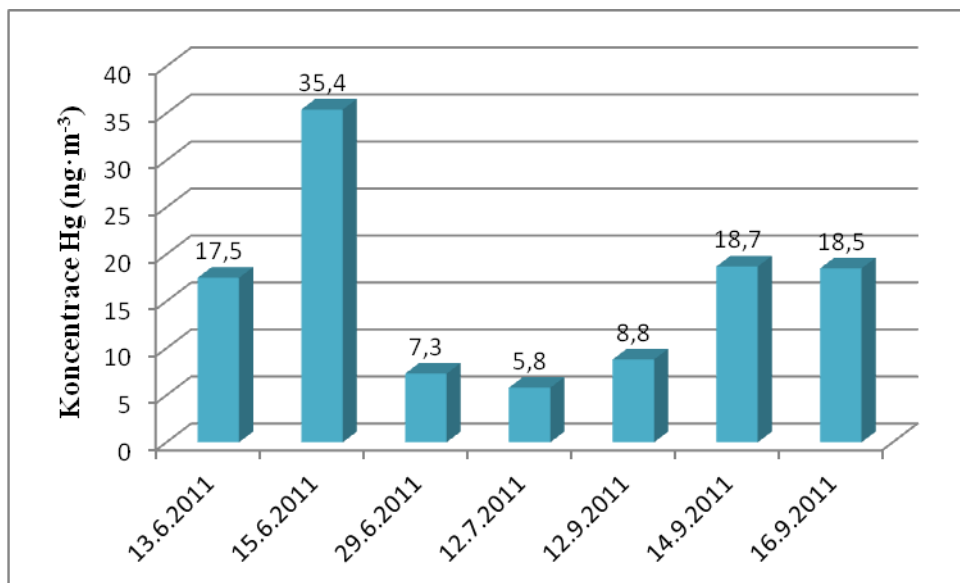
$$\begin{array}{r}
 y \text{ (ng/m}^2\text{/z)} \dots\dots\dots z \text{ hod.} \\
 \underline{c \dots\dots\dots 1 \text{ hod.}} \\
 c = 1/z \cdot y \text{ (ng/m}^2\text{/hod)}
 \end{array}$$

x – naměřená koncentrace rtuti v daném objemu a v daném čase; y – koncentrace rtuti převedená na plochu v daném čase; z – čas, v němž byla koncentrace zaznamenána; c – výsledná koncentrace rtuti v jednom metru čtverečním za jednu hodinu.

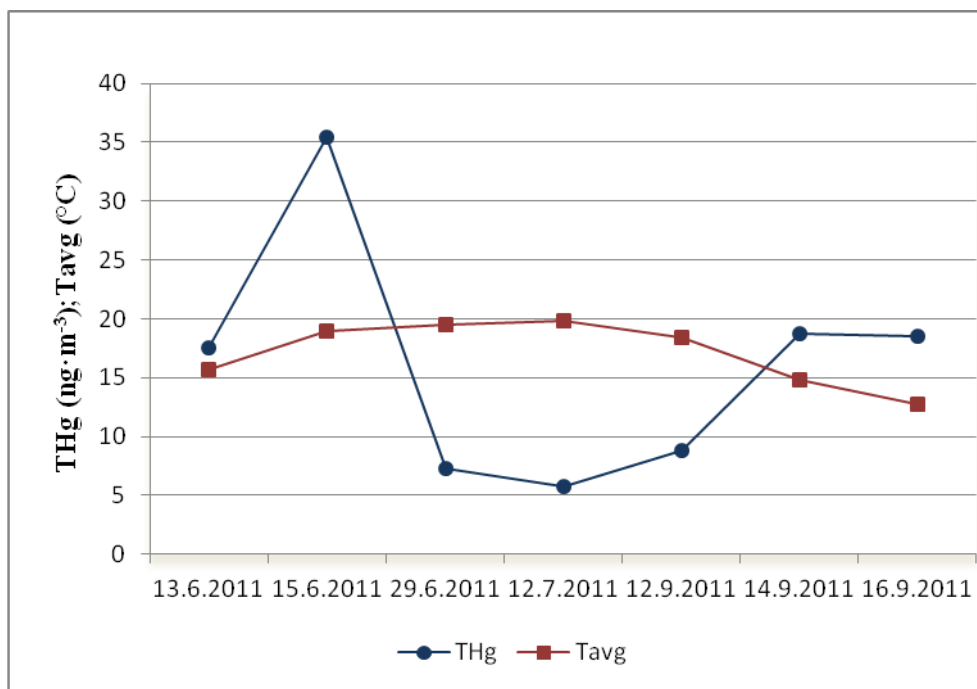
Tabulka č. 5: Údaje z KČOV Libnič.

Datum	Koncentrace (ng·m ⁻³)	Celková doba sání (h)	Objem (l)	Tok rtuti (ng·m ⁻² ·h ⁻¹)	Teplota (°C)*	Srážky (mm)**
13. 6. 2011	17,5	19,66	37	19,8	15,7	0
15. 6. 2011	35,4	25	51	31,3	19	0
29. 6. 2011	7,3	23	31,7	7	19,5	0
12. 7. 2011	5,8	21,5	44,1	6	19,8	1,8
12. 9. 2011	8,8	23	43	8,5	18,4	0
14. 9. 2011	18,7	29,9	47,2	13,8	14,8	13
16. 9. 2011	18,5	26,75	43,8	15,3	12,7	0
Popisná statistika						
Průměr (ng·m ⁻³)	Sd (ng·m ⁻³)	Rsd	Medián (ng·m ⁻³)	Min (ng·m ⁻³)	Max (ng·m ⁻³)	Rozsah (ng·m ⁻³)
16	9,44	0,59	17,5	5,8	35,4	29,6
*data byla firmou ENKI o.p.s., **data byla poskytnuta ČHMÚ České Budějovice						

Průměrný tok rtuti na této oblasti je tedy $14,5 \pm 8,3 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Koncentrace zde zjištěné se pohybují řádově v desítkách $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$. Jako důvod je pochopitelný fakt, že v měsících, kdy měření probíhalo, docházelo k vyššímu odpařování specií rtuti do okolního prostoru. Rtuť, kumulovaná v kořenové čistírně odpadních vod, je běžně deponována a díky vyšším teplotám typickým pro roční období, v němž výzkum probíhal, se tedy i více uvolňovala do okolního prostředí. Lze předpokládat, že její těkavost je úměrná teplotě vzduchu. Bohužel vlivem nedostatku kontinuálně získávaných dat nelze tento fakt plně graficky podpořit. Jednotlivé hodnoty získaných koncentrací jsou graficky znázorněny níže. Nejvýraznější jsou údaje odpovídající měsíci červnu s hodnotou $35,4 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ (15. červen 2011) a měsíci září s hodnotou $18,7 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ (14. září 2011). Krom jedné, výrazně vyšší hodnoty ve srovnání s ostatními, je kulminace rtuti v čase na tomto místě vcelku vyrovnaná.



Graf č. 7: Naměřené koncentrace rtuti v půdním vzduchu lokality č. 4.



Graf č. 8: Závislost Hg na teplotě na místě KČOV Libnič.

Teplota v lokalitě KČOV je poměrně vyrovnaná a nepřesahuje hranici 20 °C. Koncentrace ve dnech 29. 6. 2011 až 12. 9. 2011 nejsou výrazně rozdílné. Ve stejných dnech má i teplota vyrovnaný průběh. Nicméně průběh obou křivek je spíše rozdílný (s poklesem teploty došlo ke vzrůstu koncentrace).

4.4. Lokalita č. 5 - pole u KČOV Libnič

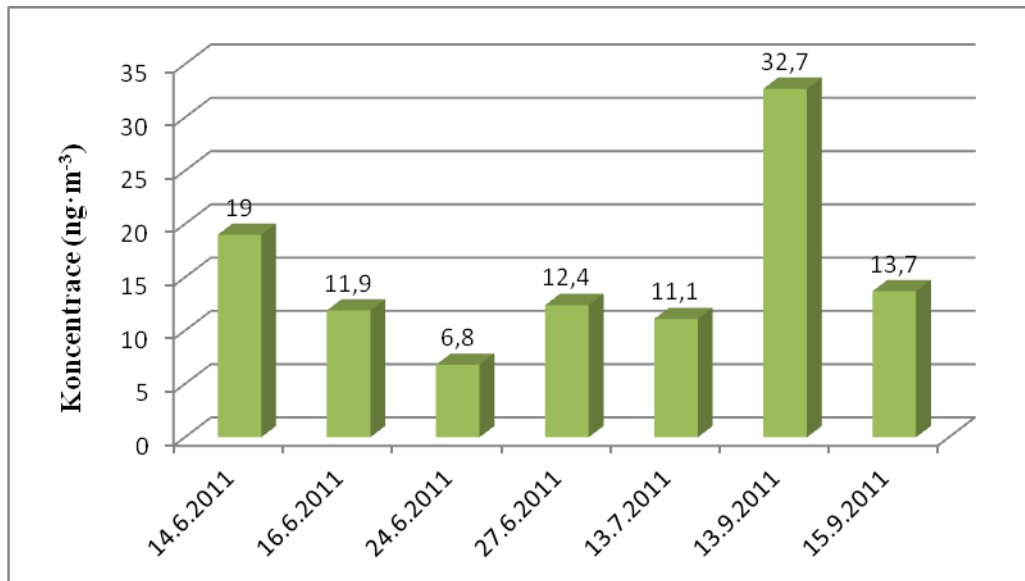
Pole nacházející se vedle samotné kořenové čistírny bylo zvoleno jako referenční místo, na němž bylo předpokládáno získávání pozadových hodnot koncentrace rtuti v půdním vzduchu. Jak je možné vyčíst z tabulky č. 6 a koneckonců i z grafu č. 7, jsou koncentrace rtuti na tomto místě poměrně vysoké a místy i vyšší než na samotné kořenové čistírně. Na základě tohoto zjištění byl proveden mimořádný odběr vzorků půdy z okolních polí (severního a jihozápadního) za účelem objasnění tohoto faktu, a to zdali se jedná pouze o výjimku způsobenou momentálními povětrnostními vlivy, které by ovlivňovaly distribuci Hg směrem od KČOV; anebo je-li původ ve vyšších hodnotách koncentrací v kontaminaci půdy spojené s tékáním rtuti do okolí. Nicméně i přes vyšší průměrné koncentrace zde získané, je průměrná hodnota koncentrace nižší než průměrná hodnota ze samotné kořenové čistírny odpadních vod.

Tabulka č. 6: Údaje z lokality „pole u KČOV“.

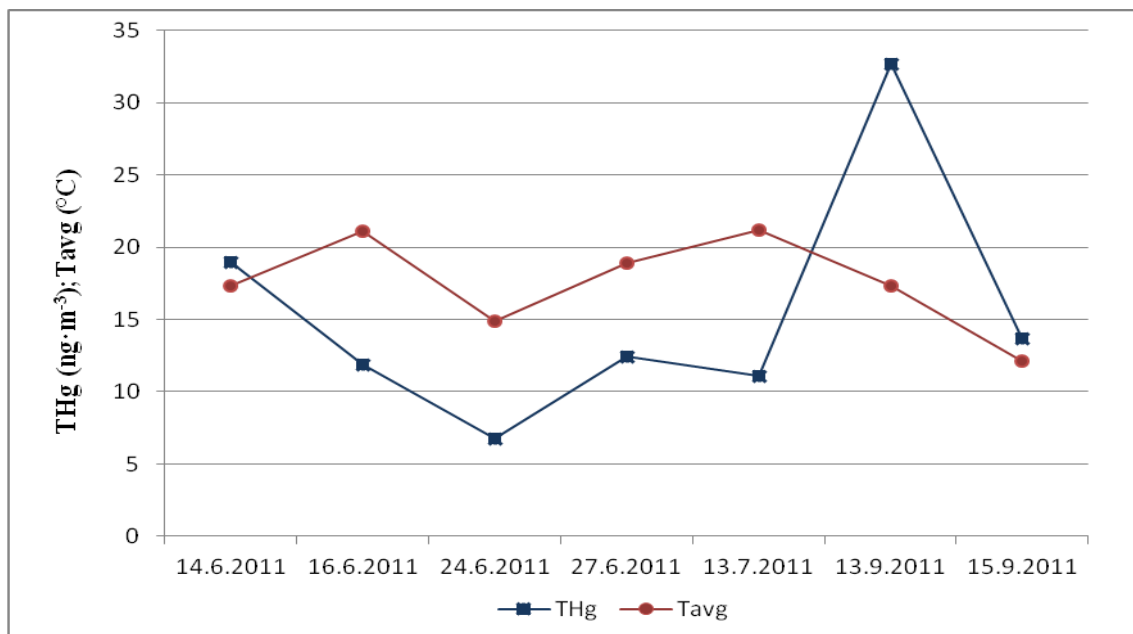
Datum	Koncentrace (ng·m ⁻³)	Celková doba sání (h)	Objem (l)	Tok rtuti (ng·m ² ·h ⁻¹)	Teplota (°C)*	Srážky (mm)**
14. 6. 2011	19	25	54	16,8	17,3	0
16. 6. 2011	11,9	25,6	55,3	10,3	21,1	2,8
24. 6. 2011	6,8	19	38	7,9	14,9	0,6
27. 6. 2011	12,4	21,66	38	12,7	18,9	0
13. 7. 2011	11,1	29,25	54	8,4	21,2	19,5
13. 9. 2011	32,7	19,75	31,2	36,6	17,3	0
15. 9. 2011	13,7	15,75	25,8	19,2	12,1	0,1
Popisná statistika						
Průměr (ng·m ⁻³)	Sd (ng·m ⁻³)	Rsd	Medián (ng·m ⁻³)	Min (ng·m ⁻³)	Max (ng·m ⁻³)	Rozsah (ng·m ⁻³)
15,4	7,83	0,51	12,4	6,8	32,7	25,9
*data byla firmou ENKI o.p.s., **data byla poskytnuta ČHMÚ České Budějovice						

Nejvyšší hodnota 32,7 ng·m⁻³, kterou se podařilo zaznamenat na kontrolní ploše, je velmi podobná jako na KČOV. Průměrný tok rtuti je zde kupodivu vyšší než na KČOV, a to 16 ± 9,3 ng·m²·h⁻¹. Lze vidět, že výsledné koncentrace jsou trochu vyrovnané a

většinou se „drží“ hranice $10 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ a nikterak krom nejvyšší hodnoty nepřekračují výrazně hodnoty v řádech desítek.



Graf č. 9: Naměřené koncentrace rtuti v půdním vzduchu na srovnávacím místě „pole u KČOV“.



Graf č. 10: Závislost Hg na teplotě v místě „pole u KČOV“.

Mezi dnem 16. 6. 2011 až 27. 6. 2011 je patrný podobný průběh obou křivek, kdy s klesající a následně stoupající teplotou vykazovala podobnou vlastnost i rtuť.

4.5. Výsledky koncentrací rtuti v půdě

Jak je zmíněno v kapitole 4.4, z důvodu získaných vyšších koncentrací rtuti v půdním vzduchu nad polem v okolí kořenové čistírny odpadních vod bylo provedeno měření koncentrace rtuti v půdě. Detaily výsledných hodnot udává tabulka č. 7. Z tabulky lze vidět, že rozdíly mezi průměrnými hodnotami koncentrace rtuti v dílčích horizontech nejsou výrazné.

Tabulka č. 7: Koncentrace rtuti v jednotlivých vzorcích půd z pole u KČOV Libnič.

vzorek č.	horizont	koncentrace ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)		
		číslo měření		
		1.	2.	3.
1173/1	0-15 cm	0,06784	0,06197	0,06382
1173/2	16-30 cm	0,08051	0,06928	0,06832
1173/3	0-15 cm	0,05754	0,05838	0,05897
1173/4	16-30 cm	0,05359	0,05153	0,05213
1173/5	0-15 cm	0,06374	0,05847	0,05571
1173/6	16-30 cm	0,05308	0,0535	0,0533
1173/7	0-15 cm	0,07245	0,07485	0,06983
1173/8	16-30 cm	0,06735	0,07764	0,06965
1173/9	0-15 cm	0,08127	0,07866	0,0833
1173/10	16-30 cm	0,07104	0,07037	0,07082
1173/11	0-15 cm	0,072	0,0714	0,08307
1173/12	16-30 cm	0,06786	0,07027	0,07213
Popisná statistika				
Svrchní horizont (0 – 15 cm)		Spodní horizont (16 – 30 cm)		
Průměr ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0,0685	Průměr ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0,0651	
Sd ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	$\pm 0,00843$	Sd ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	$\pm 0,00872$	
Rsd (%)	12,3	Rsd (%)	13,4	
Medián ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0,0645	Medián ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0,0704	
Min ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0,0583	Min ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0,0524	
Max ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0,0811	Max ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0,0727	
Rozsah ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0,0228	Rozsah ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0,0203	

Pro přesnější vyjádření tohoto faktu bylo použito statistické analýzy pomocí Studentova t-testu v programu STATISTICA 8 cz. Výsledek t-testu byl: $p = 0,544$, což je hodnota výrazně převyšující kritickou hodnotu stanovené hladiny významnosti ($\alpha = 0,05$). Rozdíl mezi oběma horizonty je tedy statisticky nevýznamný. Vzhledem ke koncentracím rtuti ve zvolené půdě lze tedy říci, že průměrná koncentrace rtuti v půdním vzduchu nad polem u KČOV je úměrná hodnotám rtuti naměřených v půdě.

Podle Machové (2010), bylo naměřeno v orné půdě na lokalitě Velký Chuchelec v horizontu do 15 cm $0,060 \pm 0,001 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Tato hodnota je považována za zvýšenou a to díky dlouhodobému moření osiva v tomto místě. Je-li stejný problém důvodem vyšší koncentrace rtuti v půdě a následně i v půdním vzduchu i na poli u obce Libnič nebo je-li důvodem blízká přítomnost kořenové čistírny, by bylo předmětem dalšího výzkumu.

4.6. Statistické srovnání naměřených hodnot

Statistické zhodnocení výsledků bylo provedeno Studentovým t-testem jednak v programu Microsoft Excel 2007, ale také v programu STATISTICA 8 cz od firmy StatSoft. Před samotným výpočtem Studentova t-testu musel být navíc proveden výpočet Levenova testu a to z důvodu nesejnocenného počtu měření na dílčích lokalitách. Téměř ve všech případech vyšly kritické hodnoty p Studentova t-testu větší než stanovená hladina významnosti (vyšší než $\alpha = 0,05$) až na rozdíl mezi lokalitami č. 2 a č. 3. Mezi vysokoškolskými kolejiemi a katedrou chemie se tedy podařilo prokázat statisticky významný rozdíl v úrovních rtuti. Výsledky statistického vyhodnocení shrnuje tabulka č. 8.

Tabulka č. 8: Výsledky statistického srovnání mezi dílčími lokalitami.

Srovnávané lokality	Průměrná koncentrace THg* ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$)	Počet měření (n)	T-test (p)
Katedra chemie	1,97	14	0,226
Dům „U Křížku“	29,5	7	
Vysokoškolské koleje	6,6	11	0,305
Dům „U Křížku“	29,5	7	
Katedra chemie	1,97	14	0,0026
Vysokoškolské koleje	6,6	11	
KČOV Libnič	16	7	0,902
Pole u KČOV	15,4	7	
*celková rtuť			

Z výsledků srovnání dále vyplývá, že průměrné koncentrace rtuti v ovzduší na daných lokalitách nepřevyšují zákonem č. 86/2002 sb. (Nařízení vlády č. 350/2002) stanovený průměrný roční limit $50 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$. Dále nebyl prokázán statisticky významný rozdíl znečištění mezi studovanými lokalitami až na uvedenou výjimku. Lze tedy říci, že je znečištění ovzduší v normě. Teploty a celkové úhrny srážek v jednotlivých dnech, které jsou prezentovány v tabulkách, byly za finanční úhradu poskytnuty Českým hydrometeorologickým ústavem v Českých Budějovicích.

5. DISKUZE

Pro venkovní ovzduší je stanoven imisní limit průměrné roční koncentrace rtuti $50 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$. Nařízením vlády č. 350/2002 v České republice nabyla tato hodnota platnost od roku 2010. Naměřené průměrné denní koncentrace rtuti ve venkovní atmosféře v časových periodách, kdy výzkum probíhal, byly $29,5 \pm 50,07 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ pro lokalitu č. 1 (dům „U Křížku“); $6,6 \pm 3,5 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ pro lokalitu č. 2 (vysokoškolské koleje) a $1,97 \pm 1,31 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ v lokalitě č. 3 (katedra chemie). Průměrné koncentrace rtuti pro půdní vzduch odpovídaly $16 \pm 9,44 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ pro lokalitu č. 4 (kořenová čistírna odpadních vod) a pro zbývající lokalitu č. 5 (pole u KČOV) $15,4 \pm 7,83 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$. Místa, kde se často zkoumá množství rtuti emitované do atmosféry, jsou především takové oblasti, kde je z hlediska průmyslu často využíváno fosilních paliv (jako ropa, benzín, nafta či černé uhlí) anebo je zde silné znečištění hustou dopravou, cementárnou nebo i krematoriem. Synek et al. (2008) naměřili v letech 2005 až 2006 průměrné koncentrace celkové rtuti $28,6 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ na místě „střecha Zdravotního ústavu v Ústí nad Labem“. V tomto městě je za největšího znečišťovatele ovzduší rtutí považován Spolek pro chemickou a hutní výrobu se svou amalgámovou elektrolyzou pro výrobu chlóru, vodíku a hydroxidu draselného (Synek et al., 2008).

Podle údajů, jež zveřejňuje ČHMÚ, je největším zdrojem emisí rtuti do ovzduší v Českých Budějovicích Teplárna České Budějovice a.s. z Novohradské ulice, a to s $9,19 \text{ kg}$ za rok. Zvolená pozadřová městská oblast (lokality č. 2 a 3), v níž byla rtuť měřena, má celkovou průměrnou koncentraci ze zkoumaného období $4,01 \pm 3,5 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$. Navzdory očekávání byl na těchto blízkých měřicích místech (kolej a katedra chemie) zjištěn statisticky významný rozdíl v koncentracích rtuti ve vzduchu. Tuto skutečnost lze nejpravděpodobněji vysvětlit rozdílným tokem vzduchu v těchto místech a tudíž i úrovní kontaminace. Kolej je zřejmě ovlivněna zplodinami z frekventované komunikace na Branišovské ulici a z lokálních topenišť městské zástavby ze čtvrti Čtyři Dvory.

Městské hodnoty, jež zaznamenával Denis et al. (2006) v Torontu, se pohybovaly v rozmezí od $0,41$ do $145,64 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$. Interval průměrných denních hodnot z lokality č. 2 městské oblasti činí $1,3$ až $14,3 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ (pokud se nebude brát v potaz extrémní a pravděpodobně zavádějící údaj $668 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$). Pro srovnání naměřených hodnot s literárními údaji ze studií prováděných v Pekingu udává Liu et al. (2002) nejvyšší hodnoty, které byly naměřeny v obytné části Pekingu (Xuanwu), od $100 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ až dokonce do $120 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ během noci, přesněji od 1:00 do 9:00 hodiny, které zde dosahovaly nejvyšších koncentrací v zimním období (v lednu, únoru a září roku 1998). Uvedená studie se soustřeďuje právě

na množství rtuti emitované do atmosféry z fosilních paliv používaných pro vytápění domácnostmi během zimního období.

Pro městskou oblast zatíženou dopravou se rozsah získaných dat logicky liší, a to také díky umístění amalgamátoru podél silnice, který byl prakticky v přímém kontaktu se znečištěnou atmosférou, jež byla bohatá na zdroj rtuti pocházející ze spalovacích motorů jak na benzínový, tak na naftový pohon. Jak zaznamenal Landis et al. (2007), je nutné rozlišovat emise rtuti v čase nejen podle typu provozního paliva vozidel, ale také i podle typu vozidla (nákladní či osobní) a jeho stavu, od něhož se odvíjí i jeho spotřeba. Zároveň je nutné brát v potaz hustotu provozu v daný čas nebo období (rozdíl mezi všedními dny a víkendy) a pochopitelně i roční období. Data získaná z lokality č. 1, která byla naměřena v ročních obdobích podzim 2009 až léto 2011, jsou v rozsahu od 1,6 do 151 ng·m⁻³.

Zajímavý vztah objevil Gabriel et al. (2011) mezi emisemi rtuti do ovzduší a dešťovými srážkami, jakožto potenciálními „přenašeči“ rtuti do měst. Zjistili, že povrchová rtuť vázaná na částice pouličních nečistot (erodované půda, listová hrabanka, zbytky z částí automobilů), hojně se ve městech vyskytujících, může působit jako dlouhodobý zdroj emisí rtuti. Proto jsou dešťové srážky spíše větším zdrojem rtuti pro vozovku či chodníky, která následně emituje do okolí, než samotné pouliční nečistoty. A to také díky větší sorpční schopnosti a depozici rtuti pouličními nečistotami (Gabriel et al., 2011).

Jak již bylo zmíněno v předchozí kapitole (2.4.9.), koncentrace rtuti závisí úzce na okolní teplotě, která určuje míru tékání rtuti do ovzduší a její další osud v atmosféře. O tomto faktu se zmiňuje i Liu et al. (2002), jenž svá „městská“ letní data (měřeno v roce 1998 v Pekingu), jež byla v rozsahu 4,1 – 7,7 ng·m⁻³, zdůvodňuje právě vyšší teplotou, která způsobuje zvýšené vypařování rtuti vázané v půdě. To ostatně svým výzkumem v letních měsících podporuje i Denis et al. (2006) a podává názor, že vyšší koncentrace rtuti v městské lokalitě jsou dány právě vyššími průměrnými teplotami v tomto období.

Vzhledem k nedostatku času pro ucelenou časovou řadu odběrů vzorků vzduchu pomocí níž by bylo možné pozorovat závislost koncentrace Hg na teplotě, se nepodařilo tuto skutečnost statisticky prokázat. Podle Baya a Van Heysta (2010) je vztah emise rtuti vůči okolní teplotě vzduchu značně závislý nejen na teplotě, ale také i na jiných atmosférických jevech (tlak vzduchu, proudění vzduchu, srážky), jež působí komplexně. V létě se pak uplatňuje i vliv nestálé, promíchané atmosféry.

Průměrná koncentrace plynné elementární rtuti uváděná Bayem a Van Heystem (2010) je v létě nad zemědělskou plochou 1,1 ng·m⁻³ a tok rtuti zde byl zaznamenán

$17 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Průměrné hodnoty celkové rtuti pozorované nad zemědělskou plochou v Lichwinu (jih Polska) byly $1,63 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ (Zielonka et al., 2005).

Průměrné hodnoty půdního vzduchu naměřené na „poli u KČOV Libnič“ v letních měsících jsou $15,4 \pm 7,83 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ a průměrný tok celkové rtuti byl $16 \pm 9,3 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ na tom samém místě. Rozdíly v tomto případě mohou být způsobeny přilehlou čistírnou, kde naměřená průměrná koncentrace rtuti v půdním vzduchu byla $16 \pm 9,44 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, což by mohlo mít za následek zvýšení emisí rtuti do okolního ovzduší. Průměrný tok rtuti v tomto případě byl $14,5 \pm 8,3 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Baya a Van Heyst (2010) však dále dodávají, že ovlivnění koncentrace rtuti v ovzduší stavem půdy, jmenovitě teplotou půdy a obsahem vody v půdě, se na takových přírodních lokalitách může taktéž projevit a teplota okolního vzduchu má zde tudíž spíše doplňkový efekt.

Měření půdního vzduchu na místě „kořenová čistírna odpadních vod obce Libnič“ (lokalita č. 4) a na „poli u KČOV“ (lokalita č. 5) poskytlo během měření v letním období (červen až září roku 2011) celkově zvýšené průměrné hodnoty koncentrací celkové rtuti. Vzhledem k tomu, že je rtuť zachycována v systému tohoto typu čistírny v rozsahu 25 – 50% (Suchý, 2009), bylo předpokládáno, že by značné množství celkové rtuti vnesené odpadní vodou do KČOV mohlo být uvolňováno do atmosféry. Tento fakt se nakonec ale nepotvrdil, což dokazuje i naměřená průměrná koncentrace $16 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ rtuti v půdním vzduchu nad KČOV a průměrný tok rtuti $14,5 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, které se podstatně neliší od hodnot naměřených z vedlejší srovnávací plochy. Za předpokladu, že by nebyla vnášena a uvolňována rtuť do atmosféry z odpadní vody, byla by očekávaná průměrná koncentrace rtuti srovnatelná s úrovní rtuti v okolní atmosféře.

6. ZÁVĚR

1) Během měřicích období bylo z důvodu nejsnazší dostupnosti získáno nejvíce dat pro vyhodnocení z lokalit „vysokoškolské koleje“ a „katedra chemie.“ Tyto lokality byly zvolené jako pozad'ové – nekontaminované bezprostředním vlivem možného zdroje znečištění. Získaná celková průměrná koncentrace rtuti $4,01 \pm 3,5 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ z let 2009, 2010 a 2011 porvzuje výše uvedený předpoklad. Na dílčích lokalitách se však výsledky mezi sebou značně lišily. Na místě „vysokoškolské koleje“ byla průměrná koncentrace $6,6 \pm 3,7 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ($n = 11$) a pro lokalitu „katedra chemie“ byly hodnoty koncentrace v průměru: $1,97 \pm 1,31 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ($n = 14$). Po statistickém srovnání obou lokalit Studentovým t-testem byl zjištěn statisticky významný rozdíl v koncentracích obou lokalit s kritickou hodnotou $p = 0,0027$.

2) Z městské lokality ovlivněné dopravou - dům „U Křížku“ bylo měření prováděno v letech 2009 a 2010. Průměrná koncentrace celkové rtuti z této lokality byla: $29,5 \pm 50,07 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, což znamená, že aritmetický průměrný celoroční imisní limit pro rtuť byl překročen, ale jen v jednom případě. Vzhledem k tomu, že měření bylo z časových důvodů prováděno hlavně v podzimním období, kdy byly snížené teploty a tudíž i volatilizace rtuti se očekávala nižší, byly i přesto získané hodnoty relativně vyšší než na ostatních městských lokalitách. Vysoká směrodatná odchylka je zapříčiněna jedinou extrémní hodnotou $151 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ze 7. 6. 2011, což je zřejmě způsobeno vlivem dopravy a lokálním vytápěním sousedních domů. Trend vysokých koncentrací v letních měsících se však nepodařilo prokázat dalšími měřeními, nicméně je odhadováno, že ve srovnání s podzimními hodnotami by byly vyšší. Statistické porovnání všech lokalit a určení, zdali je rozdíl mezi průměrnými koncentracemi ze studovaných míst významný, bylo až na výjimku (uvedenou výše) neprůkazné. Množství rtuti, které je zákonem stanoveno jako maximální povolený roční průměr, a to $50 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, nebylo během časové periody (2009 – 2011) zdaleka nikde dosaženo a tedy vzduch v Českých Budějovicích není rtuť výrazně kontaminovaný.

3) Zarážející zajímavostí byly hodnoty půdního vzduchu z pole vedle čistírny. Toto místo bylo zvoleno jako pozad'ové a byla u něj předpokládána spíše nižší koncentrace celkové rtuti než nad KČOV (zde byla průměrná koncentrace $16 \pm 9,44 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ s průměrným tokem rtuti $14,5 \pm 8,3 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$). Ve výsledku se však průměrná celodenní koncentrace rtuti významně nelišila od průměru, který byl zaznamenán nad KČOV. Průměrná koncentrace

celkové rtuti z lokality č. 5 dosahovala hodnoty: $15,4 \pm 7,83 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ a průměrný tok rtuti byl $16 \pm 9,3 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. Pro objasnění této skutečnosti byl proveden mimořádný odběr vzorků půdy na polích v bezprostředním okolí kořenové čistírny odpadních vod. Po analýze zemědělské půdy bylo zjištěno, že koncentrace rtuti v půdě pro horizonty: 0 – 15 cm a 16 – 30 cm jsou mírně zvýšeny, a to v hodnotách $0,0685 \pm 0,00843 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ a $0,0651 \pm 0,00872 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ v tomto pořadí pro dílčí vrstvy. Můžeme tedy koncentraci celkové rtuti v půdním vzduchu k celkové rtuti v půdě považovat za úměrnou.

4) Vztah rtuti k teplotě v jednotlivých dnech je graficky naznačen ve výsledcích a dílčích grafech na jednotlivých lokalitách. Vliv srážek na množství rtuti v atmosféře se nepodařilo prokázat.

7. PŘÍLOHY

7.1. Seznam zkratek

AAS – atomový absorpční spektrometr.

AFS – atomový fluorescenční spektrometr.

AMAP – Arctic Monitoring and Assessment Programme (program pro sledování a posuzování Arktidy).

AMDEs – atmospheric mercury depletion events (děj spojený s úbytkem atmosférické rtuti v ovzduší v polárních oblastech).

CVAAS – cold vapour atomic absorption spectrometer (atomový absorpční spektrometr s technikou generování studených par).

CVAFS – cold vapour atomic fluorescence spectrometer (atomový fluorescenční spektrometr s technikou generování studených par).

CW – constructed wetland (kořenoná čistírna).

ČHMÚ – Český hydrometeorologický ústav.

DOC – dissolved organic carbon (rozpuštěný organický uhlík).

DOM – dissolved organic matter (rozpuštěná organická hmota).

EIA – Energy Information Administrative (správa informací o energiích).

EPA – Environmental Protection Agency (agentura pro ochranu životního prostředí).

GEM – gaseous elemental mercury; (plynná elementární rtuť Hg⁰).

GPS – global positioning system (globální družicový polohový systém).

Hg EDL lampa – Hg electrodeless discharge lamp (rtuťové bezelektrodové výbojky).

Hg(P) – rtuť vázaná na mikročástice prachu (částice hmoty v ovzduší, například různé aerosoly).

ICP-MS – hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem.

ISO – International Organization of Standardization (mezinárodní organizace pro normy).

KČOV – kořenová čistírna odpadních vod.

KCH – Katedra chemie.

NEI – National Emissions Inventory (databáze národních emisí – databáze emisí významných kontaminantů v USA, District of Columbia, Puerto Rico a Panenských ostrovech).

NEMA – National Electrical Manufacturers Association (národní asociace výrobců elektrického zařízení).

ODEs – ozone depletion events (děje spojené s úbytkem ozónu).

PM – particulate matter (prachové částičky hmoty).

PTFE – polytetrafluorethylen (teflon).

RGM – reactive gaseous mercury (reaktivní plynná rtuť, v níž je rtuť v oxidačním stavu 2+).

RHg⁺ – organické sloučeniny rtuti s kladným nábojem (R – organický radikál).

RHgR⁻ – organické sloučeniny rtuti se záporným nábojem (R⁻ – organický radikál).

TAM – total atmospheric mercury (celková atmosférická rtuť).

Tavg – průměrná teplota (uváděno v grafech)

TGM – total gaseous mercury (celková plynná rtuť).

THg – total mercury (celková rtuť, uváděno v grafech).

USGS – U. S. geological survey (společnost pro geologický výzkum v USA).

UV-B – ultrafialové záření B (střenevlnné ultrafialové záření).

WHO – World Health Organization (světová zdravotnická organizace).

ZAAS – Zeemanův atomový absorpční spektrometr.

8. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

AIUPPA A., BAGNATO E., WITT M. L. I., MATHER T. A., PARELLO F., PYLE D. M., MARTIN, R. S. (2007). Real-time simultaneous detection of volcanic Hg and SO₂ at La Fossa Crater, Vulcano (Aeolian Islands, Sicily). *Geophysical Research Letters*, 34: 6.

ALMEIDA M. D., MARINS R. V., PARAQUETTI H. H. M., LACERDA L. D. (2008). Methodology optimization and application for measurement of gaseous elemental mercury in the Amazon atmosphere. *Journal of The Brazilian Chemical Society*, 19: 1290 – 1297.

AMAP (1998). AMAP Assessment report: Arctic pollution issues. Arctic Monitoring and Assessment Program (AMAP), Oslo, Norway, 859 s.

ARIA P. A., SKOV H., GRAGE M. M.-L., GOODSITE M. E. (2008). Gaseous elemental mercury in the ambient atmosphere: review of the application of theoretical calculations and experimental studies for determination of reaction coefficients and mechanisms with halogens and other reactants. *Advances in Quantum Chemistry*, 55: 43 – 55.

ATASI K. Z., CHEN T., HUFNAGEL C., KAUNELIS V., KEELER G. (2002). Atmospheric deposition and runoff of mercury and trace metal in an urban watershed, Borhardt conference on advancements in water and wastewater. February 26 – 28, Ann Arbor, MI. In: Gabriel M. C., Wailliamson D. G., Brooks S. (2011). Potential impact of rainfall on the air-surface exchange of total gaseous mercury from two common urban grand surfaces. *Atmospheric Environment*, 45: 1766 – 1774.

BAHLMANN, E.; EBINGHAUS, R. (2003). Process studies on mercury fluxes over different soils with a Laboratory Flux Measurement System (LFMS). *Journal of Physics*, 4: 99 – 102.

BARGHIGIANI C., RISTORI T., CORTOPASSI M. (1991). Air mercury measurement and interference of atmospheric contaminants with gold traps. *Environmental Science and Technology*, 12: 935 – 941.

BARRIE L. A., BOTTENHEIM J. W., SCHNELL R. C., CRUTZEN P. J., RASMUSSEN R. A. (1988). Ozone destruction and photochemical reactions at polar sunrise in the lower Arctic atmosphere, *Nature*, 334: 138 – 141.

BAYA A. P., VAN HEYST B. (2010). Assessing the trends and effects of environmental parameters on the behaviour of mercury in the lower atmosphere over cropped land over four seasons, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10: 8617 – 8628.

BENCKO V., CIKRT M., LENER J. (1995). Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka. Praha, Grada, 282 s.

BISHOP K. H., LEE Y. H., MUNTHE J., DAMBRINE E. (1998). Xylem sap as a pathway for total mercury and methylmercury transport from soil to tree canopy in a boreal forrest. *Biogeochemistry*, 40: 101 – 113.

BOEING, D. W. (2000). Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review. *Chemosphere*, 40: 1335 – 1351.

BRAMAN R. S., JOHNSON D. L. (1975). Distribution of atmospheric mercury species near grand – reply. *Environmental Science and Technology*, 9: 366 – 366.

BURTON G., PITT R. (2002). Stormwater effects handbook: A toolbox for watershed managers, scientists and engineers. Lewis publishers, Boca Raton. 875 s.

CAFFREY P. F., ONDOV J. M., ZUFALL M. J., DAVIDSON C. I. (1998). Determination of size-dependent dry particle deposition velocities with multiple intrinsic elemental tracers. *Environmental Science and Technology*, 32: 1615 – 1622.

CARBALLEIRA A., FERNÁNDEZ J. A. (2002). Bioconcentration of metals in the moss *Scleropodium purum* in the area surrounding a power plant: A geotopographical predictive model for mercury. *Chemosphere*, 47: 1041–1048.

CAVALLINI A., NATALI L., DURANTE M., MASERTI B. (1999). Mercury uptake, distribution and DNA affinity in durum wheat (*Triticum durum* Desf.) plants. *The Science of The Total Environment*, 243/244: 119 – 127.

CI Z., ZHANG X., WANG Z., NIU Z. (2011). Atmospheric gaseous elemental mercury (GEM) over a coastal/rural site downwind of East China: Temporal variation and long-range transport. *Atmospheric Environment*, 45: 2480 – 2487.

CINNIRELLA S., PIRRONE N. (2006). Spatial and temporal distributions of mercury emissions from forest fires in Mediterranean region and Russian federation. *Atmospheric Environment*, 40: 7346 – 7361.

CINNIRELLA S., PIRRONE N., ALLEGRINI A., GUGLIETTA D. (2008). Modeling mercury emissions from forest fires in the Mediterranean region. *Environmental Fluid Mechanics*, 8: 129 – 145.

COBBETT F. D., STEFFEN A., LAWSON G., VAN HEYST B. J. (2007). GEM fluxes and atmospheric mercury concentrations (GEM, RGM and Hgp) in the Canadian Arctic at Alert, Nunavut, Canada (February – June 2005). *Atmospheric Environment*: 41, 6527 – 6543.

COBBETT, F. D., VAN HEYST, B. J. (2007). Measurements of GEM fluxes and atmospheric mercury concentrations (GEM, RGM and Hg(P)) from an agricultural field amended with biosolids in Southern Ont., Canada (October 2004 – November 2004). *Atmospheric Environment*, 41: 2270 – 2282.

COBOS, D. R., BAKER, J. M., NATER, E. A. (2002). Conditional sampling for measuring mercury vapor fluxes, *Atmospheric Environment*, 36: 4309 – 4321.

CONAWAY C. H., MASON R. P., STEDING D. J., FLEGAL A. R. (2005). Estimate of mercury emission from gasoline and diesel fuel consumption, San Francisco Bay area, California. *Atmospheric Environment*, 39: 101 – 105.

COSSA D., COQUERY M., GOBEIL, MARTIN, J. M. (1996). Mercury fluxes at the ocean margins. *Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances*, 21: 229 – 247.

CULVER A. (2007). How to specify low-mercury and lead-free lighting Equipment, (<http://www.abag.ca.gov/abagenergywatch/pdfs/EnviroSpec-Mercury.pdf> - staženo dne 15. 8. 2011).

ČERNOHORSKÝ T., PODHORSKÁ R., DVORSKÝ M. (2011). Stanovení rtuti v ovzduší pomocí analyzátoru Lumex „RA-915+“ s Zeemanovou korekcí pozadí. (http://www.rmi.cz/editor/image/analytika/pdf_cz_141.pdf - staženo dne 15. 8. 2011).

DENIS M. S., SONG X., LU J. Y., FENG X. (2006). Atmospheric gaseous elemental mercury in downtown Toronto. *Atmospheric Environment*, 40: 4016 – 4024.

DIZDAREVIČ T. (2001). The influence of mercury production in Idrija mine on the environment in the Idrija region and over a broad area. *RMZ - Materials and Geoenvironment*, 48: 56 – 64.

DREW R. G., KING E. (1957): The determination of atmospheric mercury trapped in permanganate solutions – A modified method. *Analyst*, 82: 461 – 467.

DUMAREY R., DAMS R., HOSTE J. (1985a). Comparison of the collection and desorption efficiency of activated-charcoal, silver and gold for the determination of vapour-phase atmospheric mercury. *Analytical Chemistry*, 57: 2638 – 2643.

DUMAREY, R., TEMMERMAN, E., DAMS, R., HOSTE, J. (1985b). The Accuracy of the vapour-injection calibration method for the determination of Mercury by amalgamation/cold-vapour atomic adsorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 170: 337 – 340.

EBINGHAUS R., JENNINGS S. G., SCHROEDER W. H., BERG T., DONAGHY T., GUENTZEL J., KENNY C., KOCK H. H., KVIETKUS K., LANDING W., MUNTHE J., PRESTBO E. M., SCHNEEBERGER D., SLEMR F., J. SOMMAR J., URBA A., WALLSCHLÄGER D., XIAO Z. (1999). International field intercomparison measurements of atmospheric mercury species at Mace Head, Ireland, *Atmospheric Environment*, 33: 3063 – 3073.

EBINGHAUS R., KOCK H. H., COGGINS A. M., SPAIN T. G., JENNINGS S. G., TEMME C. (2002). Long-term measurements of atmospheric mercury at Mace Head, Irish west coast, between 1995 and 2001. *Atmospheric Environment*, 36: 5267 – 5276.

ECKLEY C. S., BRANFIREUN B., DIAMOND M., VAN METRE P. C., HEITMULLER F. (2008). Atmospheric mercury accumulation and washoff processes on impervious urban surfaces. *Atmospheric Environment*, 42: 7429 – 7438.

ECKLEY, C. S., BRANFIREUN, B. (2008). Gaseous mercury emissions from urban surfaces: controls and spatiotemporal trends. *Applied Geochemistry*, 23: 369 – 383.

EDNEY, E. O. (2001). Atmospheric chemistry of mercury compounds. United States Environmental protection agency national exposure research laboratory, Research Triangle Park, NC.

EDWARDS G. C., RASMUSSEN P. E., SCHROEDER W. H., WALLACE D. M., HALFPENNY-MITCHELL L., DIAS G. M., KEMP R. J. AUSMA, S. (2005). Development and evaluation of a sampling system to determine gaseous mercury fluxes

using an aerodynamic micrometeorological gradient method, *Journal of Geophysical Research*, 110: 11.

ENGLE M. A., GUSTIN M. S., ZHANG H. (2001). Quantifying natural source mercury emissions from the Ivanhoe Mining District, north-central Nevada, USA. *Atmospheric Environment*, 35: 3987 – 3997.

ENGSTROM D. R. (2007). Fish respond when the mercury rises. *Proceeding of the national academy of science of United States of America (PNAS)*, 104: 16394 – 16395.

EPA (1992). Characterization of Products Containing Mercury in Municipal Solid Waste in the United States, 1970 to 2000. Environmental protection agency, Solid waste and emergency program, OSW# EPA530-R-92-013. (odkaz na zdroj viz * u internetových zdrojů)

ERICKSEN J. A., GUSTIN M. S. (2004). Foliar exchange of mercury as a function of soil and air mercury concentrations. *Science of The Total Environment*, 324: 271 – 279.

ERICKSEN J. A., GUSTIN M. S., SCHORRAN D. E., JOHNSON D. W., LINDBERG S. E. (2003). Accumulation of atmospheric mercury in forest foliage. *Atmospheric Environment*, 37: 1613 – 1622.

ETO K., MARUMOTO M., TAKEYA M. (2010). The pathology of methylmercury poisoning (Minamata disease). *Neuropathology*, 30: 471 – 479.

FANG G. C., LO C. T., LIU C. K. (2010). Seasonal variations (autumn, winter, and spring) of atmospheric particulate and particulate-bound mercury Hg(P) at a suburban/coastal area. *Environmental Forensics*, 11: 300 – 308.

FERRARA R., MAZZOLAI B., LANZILLOTTA E., NUCARO E., PIRRONE N. (2000a). Volcanoes as emission sources of atmospheric mercury in the Mediterranean basin. *The Science of The Total Environment*, 259: 115 – 121.

FERRARA R., MAZZOLAI B., LANZILLOTTA E., NUCARO E., PIRRONE N. (2000b). Temporal trends in gaseous mercury evasion from the Mediterranean seawaters. *The Science of The Total Environment*, 259: 183 – 190.

FITZGERALD W. F. (1995). Is mercury increasing in the atmosphere? – the need for an atmospheric mercury network (AMNET). *Water, Air and Soil Pollution*, 80: 245 – 254.

FITZGERALD W. F., ENGSTROM D. R., MASON R. P., NATER E. A. (1998). The case for atmospheric mercury contamination in remote areas. *Environmental Science and Technology*, 32: 1 – 7.

FLOYD P., ZAROGIANNIS P., CRANE M., TARKOWSKI S., BENCKO V. (2002). Risk to health and the environment related to the use of mercury products. Final report prepared for The European Commission, DG Enterprise. Loddon, Norfolk (UK), Risk and policy analysts limited, 132 s.

FOSTER K. L., PLASTRIDGE R. A., BOTTENHEIM J. W., SHEPSON P. B., FINLAYSON-PITTS B. J., SPICER C. W. (2001). The role of Br₂ and BrCl in surface ozone destruction at polar sunrise. *Science*, 291: 471.

FRIEDLI H. R., ARELLANO A. F. JR., CINNIRELLA S., PIRRONE N. (2008). Mercury emissions from global biomass burning: spatial and temporal distribution. In: Mercury fate and transport in the global atmosphere: measurements, models and policy implications. Editors: Pirrone N., Mason R., UNEP, 2008.

FRIEDLI H. R., RADKE L. F., J. Y., BANIC C. M., LEITCH W. R., MACPHERSON J. I. (2003). Mercury emissions from burning of biomass from temperate North American forests: laboratory and airborne measurements. *Atmospheric Environment*, 37: 253 – 267.

FRIEDLI H. R., RADKE L. F., LU J. Y. (2001). Mercury in Smoke from Biomass Fires. *Geophysical Research Letters*, 28: 3223 – 3226.

FRITSCHÉ J., OBRIST D., ZEEMAN M., CONEN F., EUGSTER W., ALEWELL C. (2008). Elemental mercury fluxes over a sub-alpine grassland determined with two micrometeorological methods. *Atmospheric Environment*, 42: 2922 – 2933.

GABRIEL M. C., WAILLIAMSON D. G., BROOKS S. (2011). Potential impact of rainfall on the air-surface exchange of total gaseous mercury from two common urban grand surfaces. *Atmospheric Environment*, 45: 1766 – 1774.

GABRIEL M. C., WILLIAMSON D. (2004). Principal biogeochemical factors affecting the speciation and transport of mercury through the terrestrial environment. *Environmental Geochemistry and Health*, 26: 421 – 434.

GARBARINO J. R., SNYDER-CONN E., LEIKER T. J., HOFFMAN G. L. (2002). Contaminants in Arctic snow collected over northwest Alaskan sea ice. *Water, Air and Soil Pollution*, 139: 183 – 214.

GRAY J. E., HINES M. E., HIGUERAS P. L., ADDATO I., LASORSA B. K. (2004). Mercury speciation and microbial transformations in mine wastes, stream sediments, and surface waters at the Almaden Mining District, Spain. *Environmental Science and Technology*, 38: 4285 – 4292.

GREENWOOD N. N., EARNSHAW A. (1993). Chemie prvku, svazek II. Informatorium Praha, 1635 s.

GUSTIN M. S., TAYLOR G. E., TAYLOR R. (1997). Effect of temperature and air movement on the flux of elemental mercury from substrate to the atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 102: 3891–3898.

GUSTIN M. S., HARALD BIESTER H., CHRISTOPHER S., KIM C. S. (2002). Investigation of the light-enhanced emission of mercury from naturally enriched substrates. *Atmospheric Environment*, 36: 3241 – 3254.

HARPER M., PURNELL C. J. (1987). Diffusive sampling – a review. *Journal of The American Industrial Hygiene Association*, 48: 214 – 218.

HEDGECOCK I. M., PIRRONE N., TRUNFIO G. A., SPROVIERI F. (2006). Integrated mercury cycling, transport, and air-water exchange (MECAWEx) model. *Journal of Geophysical Research*, 111: 13.

HEDGECOCK I. M., PIRRONE N., SPROVIERI F., PESENTI E. (2003). Reactive gaseous mercury in the marine boundary layer: modeling and experimental evidence of its formation in the Mediterranean region. *Atmospheric Environment*, 37: 41 – 49.

HOUSEROVÁ P., JANÁK K., KUBÁŇ P., PAVLÍČKOVÁ J., KUBÁŇ V. (2006). Chemické formy rtuti ve vodních ekosystémech - vlastnosti, úrovně, koloběh a stanovení. *Chemické Listy*, 100: 862 – 867.

HOYER M., BALDAUF R. W., SCARBRO C., BARRES J., KEELER G. J. (2004). Mercury Emissions from Motor Vehicles. 13th International emission inventory conference, „Working on clean air in Clearwater“, Clearwater FL, June 8-10. (www.epa.gov/ttn/chief/conference/ei13/finalprogram.pdf – staženo dne 7. 10. 2011).

IGLESIAS T., CALA V., GONZALEZ J. (1997). Mineralogical and chemical modifications in soils affected by a forest fire in the Mediterranean area. *The Science of The Total Environment*, 204: 89 – 96.

IVERFELDT A., MUNTHE J., BROSSET C., PACYNA J. (1995). Long-term changes in concentration and deposition of atmospheric mercury over Scandinavia. *Water, Air and Soil Pollution*, 80: 227 – 233.

KAFKA Z., PUNČOCHÁŘOVÁ J. (2002). Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita. *Chemické Listy*, 96: 611 – 617.

KALACH P., TRÍSKA J. (1998). Chemie životního prostředí. Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, České Budějovice 1998, 147 s.

KEELER G., GLINSORN G., PIRRONE N. (1995). Particulate mercury in the atmosphere: Its significance, transport, transformation and sources. *Water, Air and Soil Pollution*, 80: 159 – 168.

KIM K. H., MISHRA V. K., HONG S. (2006). The rapid and continuous monitoring of gaseous elemental mercury (GEM) behavior in ambient air. *Atmospheric Environment*, 40: 328 – 3293.

KOCK H. H., BIEBER E., EBINGHAUS R., SPAIN T. G., THEES, B. (2005). Comparison of long-term trends and seasonal variations of atmospheric mercury concentrations at the two European coastal monitoring stations Mace Head, Ireland, and Zingst, Germany. *Atmospheric Environment*, 39: 7549 – 7556.

KOCMAN D., VREČA P., FAJON V., HORVAT M. (2011). Atmospheric distribution and deposition of mercury in the Idrija Hg mine region, Slovenia. *Environmental Research*, 111: 1 – 9.

KRABBENHOFT D. P., RICKERT D. A. (1995). Mercury contamination of aquatic ecosystems. *U. S. geological survey, fact sheet*, FS-216-95.

LANDIS M. S., LEWIS C. W., STEVENS R. K., KEELER G. J., DVONCH J. T., TREMBLAYD R. T. (2007). Ft. McHenry tunnel study: Source profiles and mercury emissions from diesel and gasoline powered vehicles. *Atmospheric Environment*, 41: 8711 – 8724.

LINDBERG S. E., BROOKS S., LIN C. J., SCOTT K. J., LANDIS M. S., STEVENS R. K., GOODSITE M., RICHTER A. (2002). Dynamic oxidation of gaseous mercury in the arctic troposphere at polar sunrise. *Environmental Science and Technology*, 36: 1245 – 1256.

LINDBERG S. E., HANSON P. J., MEYERS T. P., KIM K. H. (1998). Air/surface exchange of mercury vapour over forests – the need for a reassessment of continental biogenic emissions. *Atmospheric Environment*, 32: 895 – 908.

LIU B., KEELER G. J., DVONCH T. J., BARRES J. A., LYNAM M. M., MARSIK F. J., MORGAN J. T. (2010a). Urban – rural differences in atmospheric mercury speciation. *Atmospheric Environment*, 44: 2013 – 2023.

LIU R., WANG Y., SHAN C., LING M., SHAN H. (2010b). Release of mercury from intertidal sediment to atmosphere in summer and winter. *Chinese Geographical Science*, 20: 95 – 107.

LIU S., NADIM F., PERKINS C., CARLEY R. J., HOAG G. E., LIN Y., CHEN L. (2002). Atmospheric mercury monitoring survey in Beijing, China. *Chemosphere*, 48: 97 – 107.

LODENIUS M., TULISALO E., SOLTANPOUR – GARGARI A. (2003). Exchange of mercury between atmosphere and vegetation under contaminated conditions. *The Science of The Total Environment*, 304: 169–174.

LU J. Y., SHROEDER W. H. (2004). Annual time-series of total filterable atmospheric mercury concentrations in the Arctic. *Tellus*, 56: 213 – 222.

LU J. Y., SCHROEDER W. H., BARRIE L. A., STEFFEN A., WELCH H. E., MARTIN K., LOCKHART L., HUNT, R. V., BOILA G., RICHTER A. (2001). Magnification of atmospheric mercury deposition to 15 polar regions in springtime: the link to tropospheric ozone depletion chemistry. *Geophysical Research Letters*, 28: 3219 – 3222.

LYMAN S. N., GUSTIN M. S., PRESTBO E. M. (2010). A passive sampler for ambient gaseous oxidized mercury concentrations. *Atmospheric Environment*, 44: 246 – 252.

MACHOVÁ Z. (2010). Výskyt rtuti v půdách jižních Čech. [Diplomová práce]. České Budějovice, 94 s. Jihočeské univerzita, Zemědělská fakulta, katedra chemie.

MAINE DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL PROTECTION (2003). A strategy to reduce the mercury content of products. Report to the Joint Standing Committee on Natural Resources, (<http://www.maine.gov/dep/mercury/productsweb.pdf> - staženo dne: 6. 10. 2011).

MASON R. (2008). Mercury emissions from natural sources and their importance in the global mercury cycle. In: Mercury fate and transport in the global atmosphere: measurements, models and policy implications. Eds: Pirrone N., Mason R., UNEP, 2008.

MASON R. P., FITZGERALD W. F., MOREL F. M. (1994). The biogeochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influences. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58: 3191 – 3198.

MASON R. P., LAWSON N. M., SHEU G. R. (2001). Mercury in the Atlantic Ocean: Factors controlling air-sea exchange of mercury and its distribution in the upper waters. *Deep-Sea Research II*, 48: 2829 – 2853.

MATHER T. A., PYLE D. M. (2004). Volcanic emissions of mercury to the atmosphere: global and regional inventories. Comment. *The Science of The Total Environment*, 327: 323 – 329.

MEIJ R., WINKEL H. (2006). Mercury emissions from coal-fired power stations: The current state of the art in the Netherlands. *The Science of The Total Environment*, 368: 393 – 396.

METCALFE C. D. (nedatováno). Environmental toxicology, ES – 370. University of Peterborough, Ontario, Canada – učební text.

MUNTHE J., BERG T. (2001). Reply to comment on "Atmospheric mercury species in the European Arctic: measurement and modeling" by Berg et al. *Atmospheric Environment* 14 (2001), 2569-2582 *Atmospheric Environment*, 35: 5379 – 5380.

MUNTHE J., WAENGBERG, I., PIRRONE N., IVERFELDT A., FERRARA R., EBINGHAUS R., FENG, X., GARDFELDT K., KEELER G., LANZILLOTTA E., LINDBERG S. E., LU, J., MAMANE Y., PRESTBO E., SCHMOLKE, S., SCHROEDER W. H., SOMMAR J., SPROVIERI F., STEVENS R. K., STRATTON W., TUNCEL G., URBA A. (2001). Intercomparison of methods for sampling and analysis of atmospheric mercury species. *Atmospheric Environment*, 35: 3007 – 3017.

NACHT D. M., GUSTIN M. S. (2004). Mercury emissions from background and alerted geologic units throughout Nevada. *Water, Air and Soil Pollution*, 151: 179 – 193.

NAMIESNIK J., ZABIEGALA B., KOT-WASIK A., PARTYKA M., WASIK, A. (2005). Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 381: 279 – 301.

NRIAGU J., BECKER C. (2003). Volcanic emissions of mercury to the atmosphere: global and regional inventories. *The Science of The Total Environment*, 304: 3 – 12.

PACYNA E. G., PACYNA J. M., PIRRONE N. (2001). European emissions of atmospheric mercury from anthropogenic sources in 1995. *Atmospheric Environment* 35: 2987 – 2996.

PACYNA J. M., KEELER G. J. (1995). Sources of mercury in the Arctic. *Water, Air and Soil Pollution*, 80: 621 – 632.

PAL B., ARIYA P. A. (2004). Gas-phase HO center dot-Initiated reactions of elemental mercury: Kinetics, product studies, and atmospheric implications. *Environmental Science and Technology*, 38: 5555 – 5566.

PATRA M., SHARMA A. (2000). Mercury toxicity in plants. *The Botanical Review*, 66: 379 – 422.

PIRRONE N., COSTA P., PACYNA J. M., FERRARA R. (2001). Mercury emissions to the atmosphere from natural and anthropogenic sources in the Mediterranean region. *Atmospheric Environment*, 35: 2997–3006.

PIRRONE N., FERRARA R., HEDGECOCK I. M., KALLOS G., MAMANE Y., MUNTHE J., PACYNA J. M., PYTHAROULIS I., SPROVIERI F., VOUDOURI A., WANGBERG I. (2003). Dynamic processes of mercury over the Mediterranean region: results from the Mediterranean Atmospheric Mercury Cycle System (MAMCS) project. *Atmospheric Environment*, 37: 21 – 39.

PIRRONE N., KEELER G. J., NRIAGU J. O. (1996). Regional differences in worldwide emissions of mercury to the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 30: 2981 – 2987.

PIRRONE N., MASON R. (2009). Mercury fate and transport in the global atmosphere: emissions, measurements and models. Springer Dordrecht, Heidelberg, London, New York, 637 s.

PIRRONE N., SPROVIERI S., HEDGECOCK I., TRUNFINO A., CINNIRELLA S. (2005). Dynamic processes of atmospheric mercury and its species in the Mediterranean region. In: Dynamics of mercury pollution on regional and global scales. Atmospheric processes, human health and policy. Eds: Pirrone N., Mahaffey K., Springer Verlag, Norwell, MA, USA. Kapitola 23, 41 s.

REA A. W. S., LINDBERG S. E., SCHERBATSKOY T., KEELER G. J. (2002). Mercury accumulation in foliage over time in two northern mixed-hardwood forests. *Water, Air and Soil Pollution*, 133: 49 – 67.

REMY H. (1971). Anorganické chemie, II díl. SNTL Praha, 831 s.

RICHARDSON M. G., MITCHELL I. A., MAH-PAULSON M., HACKBARTH T., GARETT R. G. (2003). Natural emissions of mercury to the atmosphere in Canada. *Environmental Reviews*, 11: 11 – 76.

RICHTER A., WITTROCK F., EISINGER M., BURROWS J. P. (1998). GOME observations of tropospheric BrO in northern hemispheric spring and summer 1997. *Geophysical Research Letters*, 25: 2683 – 2686.

ROULET M., LUCOTTE M., FARRELALA N., SERIQUE G., COELHO H., PASSOS C. J. S., DASILVA E. D., DE ANDRADE P. S., MERGLER D., GUIMARAES J. R. D., AMORIM M. (1999). Effects of recent human colonization on the presence of mercury in Amazonian ecosystems. *Water, Air and Soil Pollution*, 112: 297 – 313.

SCHROEDER W. H., JACKSON R. (1984). An instrumental analytical technique for vapour-phase mercury species in air. *Chemosphere*, 13: 1041 – 1051.

SCHROEDER W. H., KEELER G., KOCK H., ROUSSEL P., SCHNEEBERGER D., SCHAEDLICH F. (1995a). International field intercomparison of atmospheric mercury measurement. *Water, Air and Soil Pollution*, 80: 611 – 620.

SCHROEDER W. H., LAMBORG C., SCHNEEBERGER D., FITZGERALD W. F., SRIVASTAVA B. (1995b). Comparison of a manual method and an automated analyser for determining total gaseous mercury in ambient air. Proceedings of 10th International Conference on Heavy Metals in the Environment. Editors: Wilken R. D., Förstner U., Knöchel A. CEP Consultants Ltd., Publisher, Edinburgh, U. K., 2: 57 – 60.

SCHROEDER W. H., MUNTHE J. (1998). Atmospheric mercury - an overview. *Atmospheric Environment*, 32: 809 – 822.

SCHROEDER W. H., ANLAUF K. G., BARRIE L. A., LU J. Y., STEFFEN A., SCHNEEBERGER D. R., BERG T. (1998). Arctic springtime depletion of mercury. *Nature*, 394: 331–332.

SCHWESIG D., KREBS O. (2003). The role of ground vegetation in the uptake of mercury and methylmercury in a forest ecosystem. *Plant and Soil*, 253: 445 – 455.

SLEMR F., BRUNKE E. G., EBINGHAUS R., TEMME C., MUNTHE J., WÄNGBERG I., SCHROEDER W., STEFFEN A., BERG T. (2003). Worldwide trend of atmospheric mercury since 1977. *Geophysical Research Letters*, 30: 4.

SLEMR F., LANGER E. (1992). Increase in global atmospheric concentrations of mercury inferred from measurements over the Atlantic Ocean. *Nature*, 355: 434 – 437.

SPROVIERI F., PIRRONE N., LANDIS M. S., STEVENS R. K. (2005). Atmospheric mercury behavior at different altitudes at Ny Alesund during spring 2003. *Atmospheric Environment*, 39: 7646 – 7656.

STEFFEN A., SCHROEDER W., BOTTENHEIM J., NARAYAN J., FUENTES J. D. (2002). Atmospheric mercury concentrations: measurements and profiles near snow and ice surfaces in the Canadian Arctic during Alert 2000. *Atmospheric Environment*, 36: 2653 – 2661.

SUCHÝ V. (2009). Kumulace vybraných rizikových prvků z odpadních vod ve filtračním loži kořenových čistíren (KČOV). [Diplomová práce]. České Budějovice, 60 s. Jihočeská univerzita, Pedagogická fakulta, katedra chemie.

SWARTZENDRUBER P. C., JAFFE D. A., PRESTBO E. M., WEISS-PENZIAS P., SELIN N. E., PARK R., JACOB D. J., STRODE S., JAEGLE L. (2006). Observations of reactive gaseous mercury in the free troposphere at the mount bachelor observatory. *Journal of Geophysical Research*, 111: 12.

SYNEK V., ŠUBRT P., HRDLIČKOVÁ E., BALOCH T., OTČENÁŠEK J. (2008). Sledování koncentrace rtuti v ovzduší. *Mikroelementy 2008* (Sborník přednášek), Medlov, 67 – 93.

TANG T., MCCONNELL J. C. (1996). Autocatalytic release of bromine from Arctic snowpack during polar sunrise, *Geophysical Research Letters*, 23: 2633 – 2636.

TEMME C., EINAX J. W., EBINGHAUS R., SCHROEDER W. H. (2003). Measurements of atmospheric mercury species at a coastal site in the Antarctic and over the south Atlantic Ocean during polar summer. *Environmental Science and Technology*, 37: 22 – 31.

TEKRAN (1998). Model 2357A-Principles of Operation. Tekran Inc., Ontario, Canada. In: WORKING GROUP ON MERCURY (2001). Ambient air pollution by mercury (Hg). Position Paper, October 2001, chapter 4, 1 – 29.

TEWALT S. J., BRAGG L. J., FINKELMAN R. B. (2001). Mercury in U. S. coal - abundance, distribution and modes of ochrance. *U. S. Geological Survey Fact Sheet*, FS – 095 – 01.

TOSSELL J. A. (2006). Calculation of the energetics for the oligomerization of gas phase HgO and HgS and for the solvolysis of crystalline HgO and HgS. *Journal of Physical Chemistry A*, 110: 2571 – 2578.

TOXICOLOGICAL PROFILE FOR MERCURY. (1999). U. S. Department of Health and Human Services. Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 29 – 161. (<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp46.pdf> - staženo dne 9. 10. 2011).

TUČEK M. (2006). Současná zdravotní rizika expozice rtuti a jejím sloučeninám. *České pracovní lékařství*, 1: 26 – 37.

URBA, A., KVIETKUS K., SAKALYS J., XIAO Z., LINDQVIST O. (1995). A new sensitive and portable mercury-vapor analyzer Gardis-1A. *Water, Air and Soil Pollution*, 80 : 1305 – 1309.

URBAN P. (2006). Aktuální problémy neurotoxicity rtuti, *Neurologia pre prax*, 5: 251 – 253.

U. S. EPA (1997). Mercury study report to congress. United states environmental protection agency, <http://www.epa.gov/ttn/atw/112nmerc/volume1.pdf> - staženo dne 8. 10. 2011.

VALENTE R. J., SHEA C., HUMES K. L., TANNER R. L. (2007). Atmospheric mercury in the Great Smoky Mountains compared to regional and global levels. *Atmospheric Environment*, 41: 1861 – 1873.

WAN Q., FENG X., LU J., ZHENG W., SONG X., HAN S., XU H. (2009). Atmospheric mercury in Changbai Mountain area, northeastern China I. The seasonal distribution pattern of total gaseous mercury and its potential sources. *Environmental Research*, 109: 201 – 206.

WANG Y., ZHUANGA G., TANGA A., YUANA H., SUNA Y., CHENA S., ZHENG A. (2005). The ion chemistry and the source of PM 2.5 aerosol in Beijing. *Atmospheric Environment*, 39: 3771 – 3784.

WHO Environmental Health Criteria 118 (1991). Inorganic mercury, editor: Friberg L. Geneva, World Health Organization, 168 s.

WIEDINMYER C., FRIEDLI H. (2007). Mercury emission estimates from fires: An initial inventory for the United States. *Environmental Science and Technology*, 41: 8092 – 8098.

WILHELM S. M. (2001). Estimate of Mercury Emissions to the Atmosphere from Petroleum. *Environmental Science and Technology*, 35: 4704 – 4710.

WOODRUFF L. G., HARDEN J. W., CANNON W. F., GOUGH L. P. (2001). Mercury loss from the forest floor during wildland fire. *Eos transactions AGU*, 82 (47), Fall meeting suppl., abstrakt B32-0117. (<http://adsabs.harvard.edu/abs/2001AGUFM.B32B0117W> - staženo dne 9. 10. 2011).

WORKING GROUP ON MERCURY (2001). Ambient air pollution by mercury (Hg). October 2001, *Position Paper – chapter 4*, 1 – 29. (http://ec.europa.eu/environment/air/pdf/pp_mercury.pdf - staženo 16. 8. 2011).

XIU G., ZHANG D., CHEN J., HUANG X., CHEN Z., GUO H., PAN J. (2004). Characterization of major water-soluble inorganic ions in size-fractionated particulate matters in Shanghai campus ambient air. *Atmospheric Environment*, 38: 227 – 236.

ZEHNER R. E., GUSTIN M. S. (2002). Estimation of mercury vapor flux from natural substrate in Nevada. *Environmental Science and Technology*, 36: 4039 – 4045.

ZHANG H., LINDBERG S. E. MARSIK F. J. AND KEELER G. J. (2001). Mercury air/surface exchange kinetics of background soils of the Tahquamenon river watershed in the Michigan upper Peninsula, *Water, Air and Soil Pollution*, 126: 151–169.

ZIELONKA U., HLAWICZKA S., FUDALA J., WÄNGBERGER I., MUNTHE J. (2005). Seasonal mercury concentrations measured in rural air in Southern Poland - Contribution from local and regional coal combustion. *Atmospheric Environment*, 39: 7580 – 7586.

Internetové zdroje:

- <http://adsabs.harvard.edu/abs/2001AGUFM.B32B0117W> - staženo dne 9. 10. 2011
- <http://aplikace.mvcr.cz/archiv2008/sbirka/2002/sb127-02.pdf> - staženo dne 8. 10. 2011
- http://ec.europa.eu/environment/air/pdf/pp_mercury.pdf - staženo 16. 8. 2011
- *<http://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/300069MY.TXT?ZyActionD=ZyDocument&Client=EPA&Index=1991+Thru+1994&Docs=&Query=&Time=&EndTime=&SearchMethod=1&TocRestrict=n&Toc=&TocEntry=&QField=&QFieldYear=&QFieldMonth=&QFieldDay=&IntQFieldOp=0&ExtQFieldOp=0&XmlQuery=&File=D%3A\zyfiles\Index%20Data\91thru94\Txt\00000005\300069MY.txt&User=ANONYMOUS&Password=anonymous&SortMethod=h|&MaximumDocuments=1&FuzzyDegree=0&ImageQuality=r75g8/r75g8/x150y150g16/i425&Display=p|f&DefSeekPage=x&SearchBack=ZyActionL&Back=ZyActionS&BackDesc=Results%20page&MaximumPages=1&ZyEntry=1&SeekPage=x&ZyPURL#> - staženo dne 9. 10. 2011
- http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/web_generator/plants/622340041_CZ.html - staženo dne 16. 8. 2011
- <http://web.natur.cuni.cz/lgu/labi07.html> - staženo dne 15. 8. 2011
- <http://www.epa.gov/ttn/atw/112nmerc/volume1.pdf> - staženo dne 8. 10. 2011
- <http://www.maine.gov/dep/mercury/productsweb.pdf> - staženo dne: 6. 10. 2011
- <http://www.mapy.cz>
- http://www.rmi.cz/editor/image/analytika/pdf_cz_141.pdf - staženo dne 15. 8. 2011
- <http://www.tekran.com/files/Tekran-2537B-Unique-Features.r103.pdf> - staženo dne 15. 8. 2011

- <http://www.epa.gov/ttn/chief/conference/ei13/finalprogram.pdf> - staženo dne 7. 10. 2011
- <http://www.ohiolumex.com/product/ra915.shtml> - staženo dne 15. 8. 2011
- <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp46.pdf> - staženo dne 9. 10. 2011