

Vlasta ŠTEFANIDESOVÁ\*, Martina MÜNSTEROVÁ\*\*, Katarína RAPOŠOVÁ\*\*,  
Vladimír PAVLÍČEK\*\*\*

## VYLUHOVATELNOST RTUTI Z KONTAMINOVANÝCH MATERIÁLŮ

### THE LEACHABILITY OF THE MERCURY FROM THE CONTAMINATED MATERIALS

#### Abstrakt

Půdy a říční sedimenty s vysokými obsahy rtuti byly vyluhovány řadou extrakčních činidel (vodou, kyselinou sírovou, dusičnanem draselným, kyselinou dusičnou, kyselinou chlorovodíkovou, chloridem vápenatým a chelatonem). Obsahy rtuti v extraktech těmito činidly byly převážně menší než  $0,001 \text{ mg.l}^{-1}$ . Vzorky půd a říčních sedimentů byly postupně obohaceny přídatkem 10, 20, 50 a  $100 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$  rtuti (přídatkem dusičnanu rtuťnatého o koncentraci  $c = 1,00 \text{ g.l}^{-1}$ ). Také koncentrace rtuti ve vyluzích z obohacených vzorků vykazovaly převážně nízké hodnoty. Vzorek půdy  $P_A$  a vzorek říčního sedimentu  $S_B$  byl rozdělen do 5 frakcí, podle velikosti zrna ( $> 10$ ;  $2 - 10$ ;  $0,63 - 2$ ;  $0,2 - 0,63$ ;  $< 0,2 \text{ mm}$ ). Tři nejjemnější zrnitostní třídy půdy  $P_A$  ( $P3 - P5$ ) i sedimentu  $S_B$  ( $S3 - S5$ ), obohacené přídatkem rtuti  $20 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$  byly podrobeny statické a dynamické metodě vyluhování pomocí výše uvedených extrakčních činidel. Použitím statické metody byly získány vyšší koncentrace rtuti než při použití metody dynamické. Zrnitostní třídy půdy  $P_A$  a sedimentu  $S_B$  ( $0,63 - 2 \text{ mm}$ ) obohacené přídatkem rtuti  $50 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$  byly vyluhovány po dobu čtyř a půl měsíce roztokem kyseliny dusičné a roztokem chelatonu. Rovnováhy při loužení kyselinou dusičnou (půda i sediment) bylo dosaženo asi po 150 000 minutách. Při loužení chelatonem bylo dosaženo rovnováhy po 120 minutách. Dále byla ve vzorcích půdy a sedimentu sledována závislost vyluhovatelnosti rtuti na velikosti zrna výše uvedenými extrakčními činidly. Nejjemnější zrnitostní třídy půdy  $P_A$  ( $P3 - P5$ ) a sedimentu  $S_B$  ( $S3 - S5$ ) byly obohaceny přídatkem  $50 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$  rtuti. Velikost částic neovlivňuje koncentrace extrahované rtuti, tak jak bylo předpokládáno.

#### Abstract

Soils and river sediments with high concentrations of mercury were leached by means of the following extraction agents: water, sulfate acid, potassium nitrate, nitrate acid, hydrochloric acid, calcium chloride and EDTA. The contents of mercury in these extracts were mostly lower than  $0.001 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ . The samples were individually enriched by the addition of 10, 20, 50 a  $100 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$  of mercury (addition of mercury nitrate,  $c = 1.00 \text{ g.l}^{-1}$ ). The mercury concentrations in the enriched extracts were mostly low. The samples of soil  $P_A$  and of the river sediment  $S_2$  were divided into five fractions ( $> 10$ ;  $2 - 10$ ;  $0.63 - 2$ ;  $0.2 - 0.63$ ;  $< 0.2 \text{ mm}$ ). Three of the finest fractions of soil  $P_A$  ( $P3 - P5$ ) and sediment  $S_B$  ( $S3 - S5$ ), were enriched by  $20 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$  of mercury and extracted by the above mentioned reagents. The concentrations of the mercury were acquired by the statical and dynamical extraction method. The results of the statical method were higher than the ones acquired by the dynamical extraction method. The fractions of the soil and of the sediment ( $0.63 - 2 \text{ mm}$ ), enriched by the addition of  $50 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$  mercury were extracted in the time of 4.5 months by nitrate acid and by EDTA. The equilibrium was reached after about 150 000 minutes in both cases by nitrate acid. In the extracts of EDTA the equilibrium was reached after about 120 minutes. Furthermore, the dependence of the leachability of the mercury on the particle size was observed. The finest fractions of the soils  $P_A$  ( $P3 - P5$ ) and the ones of the sediment  $S_B$  ( $S3 - S5$ ) were enriched by addition of  $50 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$  mercury. The particle size does not affect the extracted concentration of mercury, as it was expected.

---

\* RNDr., PhD., Vysokoškolský ústav chemie materiálů, Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava - Poruba, e-mail: vlasta.stefanidesova@vsb.cz

\*\* Ing., Vysokoškolský ústav chemie materiálů, Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava - Poruba

\*\*\* Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský, Jaselská 16, 746 23 Opava

**Key words:** Contaminated Soils, River Sediment, Methods of Extraction, Grain Size of Materials, Determination of Mercury, AMA 254.

## Úvod

S rozvojem lidské populace došlo k postupnému zvyšování úlohy antropogenních zdrojů v pohybu škodlivin v prostředí. Do biosféry se začaly uvolňovat ve značných množstvích prvky, které zde dříve vystupovaly jen v mizivých koncentracích, nebo se v ní občas objevily v důsledku přírodních katastrof a intenzivních geologických procesů [1]. V oblasti škodlivých cizorodých látek anorganického původu představují největší problém těžké kovy. Za nejnebezpečnější prvky se obvykle považují kadmium, rtuť, olovo a chrom [2].

Zemědělské a urbanistické aktivity mohou znečistit půdu různými způsoby. Potenciálním zdrojem těžkých kovů jsou odpadní kaly, odpadní vody, některá hnojiva a emise z továren. Půda a sedimenty vodních toků, moří, oceánů a nádrží patří k těm materiálům, které mají při koloběhu rtuti v přírodě značný význam. Zastoupení rtuti v půdě je výsledkem nejrůznějších dílčích chemických rovnováh. Rtuť se může vyskytovat v tuhé fázi primárních nerostů, v komplexech s organickou hmotou nebo se může vyskytovat v rozpustné nebo dokonce v prchavé formě včetně par organických rtuťových sloučenin.

Poznatky toxikologů a fyziologů o různé míře toxických účinků a o kvalitativně rozdílných vlivech jednotlivých sloučenin těžkých kovů a tedy i rtuti na živé organismy vedly k požadavkům na analytické rozlišení různých forem vazby prvků ve vzorcích životního prostředí a v biologických materiálech.

Znalost speciálních a transformačních reakcí rtuti v půdě je důležitá pro vysvětlení její retence a pohyblivosti, pro poznání rovnováhy mezi pevnou fází a půdním roztokem a také pro určení biodostupnosti pro rostliny.

Odhad podílu stopových prvků v půdě, který je využitelný kořenovým systémem rostlin se provádí stanovením těchto prvků v extraktech půd, připravených za mírných chemických podmínek. Zpravidla se jedná o extrakci vodou nebo zředěnými roztoky elektrolytů, jako je např.  $0,1 \text{ mol.l}^{-1} \text{ CaCl}_2$ . Mnohdy se používají i účinnější extrakční činidla, jako jsou roztoky komplexonů (EDTA) nebo kyselina dusičná. Jejich použití simuluje chování kořenů rostlin, které vylučují do svého nejbližšího okolí v půdě některé látky s komplexotvornými a rozpouštěcími účinky (zřejmě organické kyseliny) a ty pak rozpouští i některé formy prvku, které nejsou primárně přítomny v půdním roztoku [1].

Výsledky experimentů prováděných v ÚKZÚZ Opava prokázaly přítomnost rtuti v podzemních částech rostlin pěstovaných na kontaminovaných půdách [3, 4]. Dosud však nebylo prokázáno, jakým reakčním mechanismem rtuť do rostlin přechází. Prvním cílem předkládané práce je ověřit možnosti vyluhovatelnosti rtuti z kontaminovaných půd a sedimentu slabými extrakčními činidly a na základě získaných výsledků zhodnotit mobilitu a biodostupnost rtuti. Dalším cílem práce je ověřit některé vybrané vyluhovací metody (statické vyluhování, dynamické a dlouhodobé vyluhování). Jakým způsobem ovlivňuje zrnitost materiálu koncentrace vyloužené rtuti, je posledním dílčím cílem předkládané práce.

## Zdroje znečištění rtuti

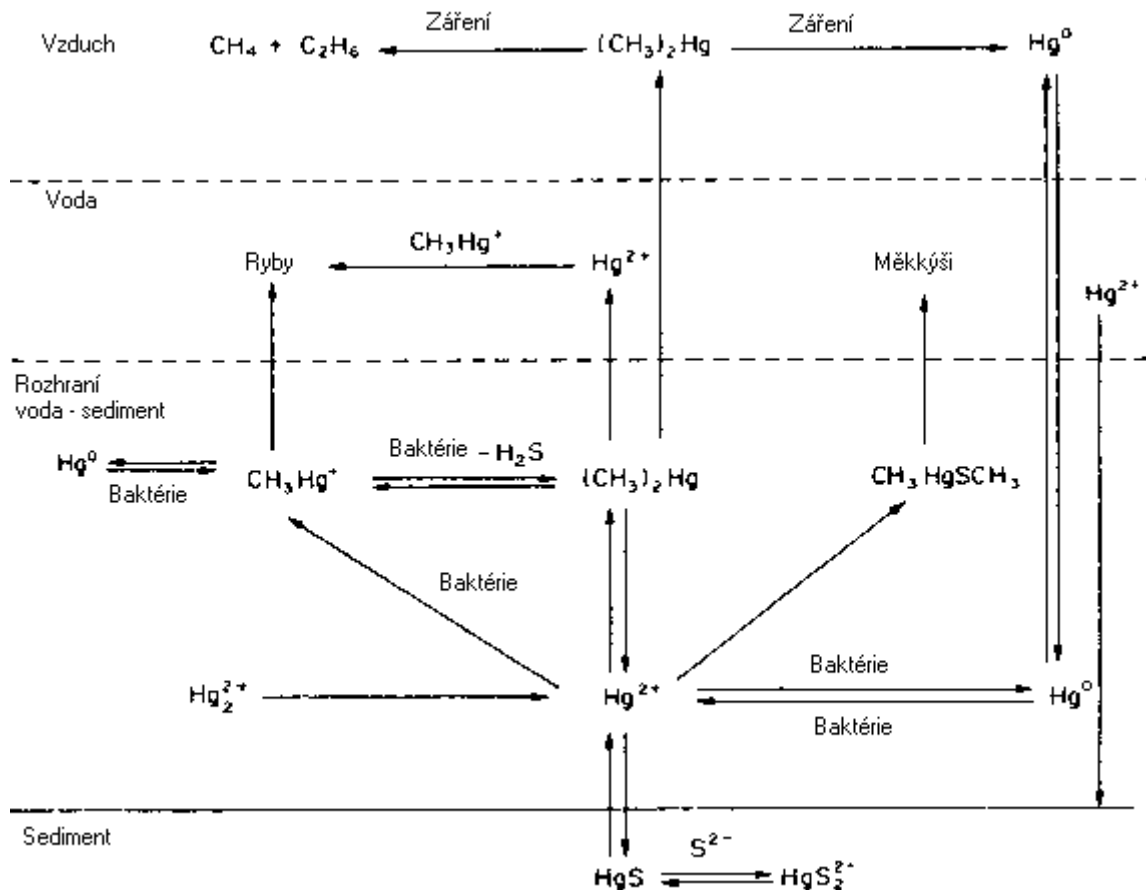
V současnosti můžeme zdroje kontaminace životního prostředí rtutí rozdělit na tzv. primární zdroj, který není přímo závislý na činnosti člověka a sekundární zdroj, který je přímo anebo nepřímo výsledkem lidské činnosti [5]. Sekundárními zdroji jsou těžba, úprava a zpracování rud, zemědělství (pesticidy, krmiva, hnojiva), elektrochemie (elektrody, kaly z elektrolýzy solanek), katalytické procesy, baterie, lékařství (teploměry, zubní amalgamy), spalování fosilních paliv a odpadů [6]. Primárními zdroji jsou větrná eroze, vypařování rtuti z oceánů (mořský aerosol), říční odnos, zvětrávání hornin, těkání kovové rtuti z ložiskových akumulací, sopečná činnost, přírodní vody, lesní požáry a vegetace [1]. Minimálně 30 000 tun rtuti za rok se dostává do životního prostředí vypařováním rtuti z povrchu země a oceánů (páry kovové rtuti, těkavé organické sloučeniny rtuti) [7].

## Výskyt rtuti v půdě

Půdu lze definovat jako samostatný přírodní útvar vzniklý působením půdotvorných faktorů z povrchových zvětralin zemské kůry a z organických zbytků [8]. Mezi půdotvorné činitele patří zejména půdotvorná zemina, podnebí, půdní organismy, stáří půdy (čas) a reliéf území (orientace k světovým stranám) [2]. Půda je životním prostředím půdních organismů, může fungovat jako úložiště, ale i zdroj potenciálně rizikových látek [9].

Z fyzikálního hlediska je půda třífázový systém složený z tuhé (zvětralá hornina, rostliny, živočichové), kapalné (půdní roztok) a plynné fáze (půdní vzduch). Z chemického hlediska půda obsahuje anorganický podíl (prvky a sloučeniny) a organický podíl (huminové látky) [2].

Rtuť se v půdách vyskytuje ve formě elementární rtuť  $\text{Hg}^0$  (až 30 %, nerozpustná ve vodě, avšak velmi těkavá), ve formě anorganických sloučenin rtuťnatých  $\text{Hg}^{2+}$  s vysokou afinitou k organickým a anorganickým ligandům, se kterými je komplexována kovalentní vazbou a je též poutána adsorpčními místy na povrchu jílových minerálů, dále ve formě methylrtuti  $\text{CH}_3\text{Hg}$ , vznikající činností bakterií. Mikroorganismy v půdě jednak produkují methylrtuť a jednak redukují rtuťnaté sloučeniny na těkavou elementární rtuť. Na této činnosti se podílejí též kvasinky a některé houby. Při nízkém pH se rtuť sorbuje na humus, při vyšším na jílové minerály a oxidy Mn a Fe [1].



Obr. 1: Jeden z možných cyklů methylrtuti v životním prostředí [10]

Fig. 1: One of possible cycle of methyl-mercury in the environment [10]

Největší ztráta rtuť z půdy je těkáním. V případě mikrobiální methylace rtuť v půdách mají methylované sloučeniny vyšší tenzi par a jsou těkavější. Z atmosféry mohou být transportovány zpět do půdy srážkami. Rtuť je přednostně vázána na velké molekuly humusových sloučenin a humusové látky jsou zřejmě hlavním nosičem rtuť při jejím transportu z terestrických do vodních ekosystémů [9]. Jeden z možných cyklů methylrtuti v životním prostředí je uveden na obr. 1.

Průměrné koncentrace celkové rtuť v nekontaminovaných půdách se uvádí přibližně  $0,02 - 0,2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  [3,21]. V okolí velkých zdrojů rtuť bylo v půdách nalezeno až  $22 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  [1]. Všeobecně se uvádí, že vyšší obsahy se vyskytují v půdách se zvýšeným obsahem humusu [3]. Nejvyšší přípustné obsahy škodlivých látek v půdě jsou stanoveny vyhláškou MŽP č.13/1994 Sb. Pro lehké půdy je maximální přípustná hodnota rtuť  $0,6 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  a pro ostatní půdy  $0,8 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  [2].

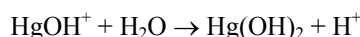
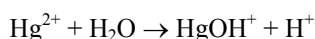
Koncentrace rtuť v kontaminovaných půdách mohou být podstatně vyšší. Fiedler [22] uvádí  $5,0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , kontaminované půdy ostravského regionu obsahují až  $9,5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  rtuť [23].

## Výskyt rtuti ve vodě a sedimentech dna

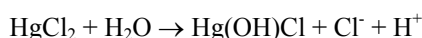
Přírodní sediment je komplexní směs různých fází, zvláště zbytků po zvětrávání a erozi hlavně jílových minerálů, aluminosilikátů, oxihydroxidů železa a manganu, sulfidů, uhličitánů a částic pocházejících z biologické a průmyslové aktivity, které byly transportované kapalnou fází. Vysrážení kovu z vodní fáze ve spojení se sedimentem je zřídka spojeno s tvorbou dobře definovaných těžko rozpustných komplexů, ale závisí na interakci rozpuštěných forem kovu s tuhým sedimentem, přičemž se jedná většinou o adsorpci a spolusrážení. Při určování forem kovu v sedimentu se jedná o identifikaci a kvantifikaci různých frakcí sedimentu, na které jsou těžké kovy navázané. Přítomnost prvků v půdě a sedimentu je přechodná, protože půda a sediment jsou jen jedním z článků biochemického cyklu prvků v ekosystému. Čas setrvání prvků v dané formě je různý, závisí na charakteru prvku, na jeho fyzikálně-chemické formě, typu chemické vazby, mobilitě a na vnějších podmínkách [11].

Obsah rtuti v sedimentech dna je závislý na stupni zatížení dané lokality a na charakteru sedimentu. Vzorky sedimentu s vyšším obsahem bahna a organických součástí mají ve většině případů vyšší obsah rtuti ve srovnání se vzorky písčitého charakteru. Literární údaje o obsahu rtuti v sedimentech dna jsou nejednotné. Je to dáno různými způsoby odběru vzorků a jejich analýzy [9]. Obsah rtuti v sedimentech často poukazuje na celkovou kontaminaci dané lokality lépe, než okamžitá koncentrace ve vodě [14]. Rtuť se vyznačuje vysokým kumulačním koeficientem až  $10^6$ .

Ve vodě se rtuť vyskytuje ve formě anorganických a organických sloučenin [12]. Pokud jde o formy dvojmocné anorganické rtuti ve vodách, převažují ve slabě kyselém prostředí chlorokomplexy ( $\text{HgCl}^+$ , nedisociovaný  $\text{HgCl}_2$  a  $\text{HgCl}_3^-$ ) a to již při nízkých analytických koncentracích chloridových iontů. V mořské vodě je dokonce hlavní anorganickou složkou  $\text{HgCl}_4^{2-}$ . Ionty  $\text{Hg}^{2+}$  však již při  $\text{pH} = 2 - 6$  hydrolyzují na  $\text{HgOH}^+$  a  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  podle reakcí:



V alkalickém prostředí je dominantní formou  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ , v neutrálním pak  $\text{Hg}(\text{OH})\text{Cl}$ , podle následující reakce probíhá částečná hydrolyza  $\text{HgCl}_2$  [13]:



Hlavními organickými formami rtuti ve sladkých vodách jsou  $\text{CH}_3\text{HgOH}$  a v mořské vodě  $\text{CH}_3\text{HgCl}$ . Tyto sloučeniny vznikají methylací účinkem vodních mikroorganismů [14]. Koncentrace rtuti v nekontaminovaných povrchových vodách se pohybuje v rozmezí setin až desetin  $\mu\text{g.l}^{-1}$ , v zatížených lokalitách v desetínách až jednotkách  $\mu\text{g.l}^{-1}$  [9]. Nejvyšší mezní hodnota rtuti v pitné vodě v ČR je  $1 \mu\text{g.l}^{-1}$  [7].

Sulfid rtuťnatý a sloučeniny jednomocné rtuti, které mohou vznikat za redukčních podmínek, jsou málo rozpustné ve vodě, takže je lze očekávat spíše ve vodních sedimentech [14]. Součin rozpustnosti sulfidu rtuťnatého je  $K_s = 1,58 \cdot 10^{-52}$ . Mohou nastat následující rovnováhy [10]:



Součiny rozpustnosti některých sloučenin rtuti jsou uvedeny v tabulce č.1. Rtuťné sloučeniny ( $\text{Hg}^+$ ) jsou málo rozpustné ve vodě (s výjimkou dusičnanu, chlorečnanu a chloristanu) a vykazují silné redukční účinky. Rtuťnaté sloučeniny ( $\text{Hg}^{2+}$ ) mají sklon k tvorbě komplexů. Ve vodě je špatně rozpustný jodid, fosforečnan a šťavelan, nerozpustný thiosíran, síran a sulfid [1]. Dvojmocná rtuť tvoří silný komplex s chelatonem, ale jednomocná pravděpodobně ne, protože je okamžitě redukována na kovovou rtuť [15].

Tabulka 1: Součiny rozpustnosti některých sloučenin rtuti [16]

Table 1: Products of solubility of some mercury compounds [16]

Sloučenina	Součin rozpustnosti $K_s$
HgS	$1,58 \cdot 10^{-52}$
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$1,32 \cdot 10^{-18}$
HgI <sub>2</sub>	$3,16 \cdot 10^{-29}$
Hg(CN) <sub>2</sub>	$5 \cdot 10^{-40}$
Hg <sub>2</sub> (IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$1,29 \cdot 10^{-18}$
Hg <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub>	$3,02 \cdot 10^{-20}$

## Komplexace huminových kyselin s těžkými kovy

Huminové kyseliny se vyznačují komplexotvornými vlastnostmi. Příčinou těchto vlastností je přítomnost karboxylových a fenolových hydroxylových skupin. Rozpustnost komplexů s vícemocnými kationty závisí na hmotnostním poměru obou složek. Čím je poměrné zastoupení kationtu větší, tím je rozpustnost komplexu menší. Tvorba komplexů je jednou z příčin vyuhovatelnosti kovů z půd a sedimentů huminovými látkami a příčinou zvýšené koncentrace železa a manganu v rašelinných vodách [17]. K dosažení komplexace kovů huminovými látkami je třeba 40 až 100 násobného množství organického ligandu v přebytku, vyjádřeno v mg.l<sup>-1</sup> organického uhlíku na ekvivalent těžkého kovu.

Průběh komplexace těžkého kovu v modelových pokusech s huminovými látkami jako přirozeným ligandem ukázal, že po snížení hodnoty pH prostředí se určitý podíl komplexační kapacity zachovává, tj. že vznikající komplexy jsou i za těchto podmínek pevné a nerozkládají se. Tak byla in vitro prokázána stabilita komplexů i pro prostředí tak kyselé, jaké je v žaludeční šťávě. Z pokusů vyplynulo, že komplexační schopnost polyfenolových kondenzátů vzhledem ke rtuti leží někde uprostřed, takže je možné sestavit studované kovy podle klesající pevnosti komplexů v pořadí Cu – Pb – Hg – Cd – Zn. Zabudováním těžkého kovu do pevného komplexu s humátem dochází k výraznému řádovému snížení toxicity těžkého kovu.

Vlivem kyselých dešťů, které kromě makrosložek (chloridy, sírany, dusičnany) přináší vodíkové ionty, těžké kovy (olovo, kadmium, rtuť atd.) a jiné kationty a působením toxických složek v ovzduší likvidujících lesní porosty, dochází ke ztrátě zrašeliněných ploch a ke snížení jejich funkce na území našeho státu. Pro prostředí jako celek může pak být ztráta komplexační kapacity rašelin způsobená sycením chelátových vazeb různými kationty již na místě, příčinou postupného zvyšování obsahu volných iontů toxických kovů ve vodách, což není žádoucí [18].

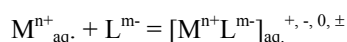
K určení mobilního podílu těžkých kovů v půdách se používají nejrůznější extrakční činidla, nejčastěji HNO<sub>3</sub> (2 mol.l<sup>-1</sup>), HCl (20 %), HCl (1 mol.l<sup>-1</sup>), Na<sub>2</sub>EDTA (dvojsodná sůl kyseliny etylendiammintetraoctové 0,1 mol.l<sup>-1</sup>), DTPA (kyselina diethylentriaminpentaoctová 0,1 mol.l<sup>-1</sup>). Nejčastěji používaná kyselina dusičná (2 mol.l<sup>-1</sup>) slouží k extrakci maximálního množství potenciálně mobilizovaného těžkého kovu, tzv. environmentálního rizika, které představuje zásobu prvků mobilizovanou při změnách způsobených ekologickými haváriemi nebo živelnými pohromami. V poslední době se v rámci monitorování půd začínají používat také extrakce EDTA - kyselinou etylendiamintertraoctovou (0,05 mol.l<sup>-1</sup>) [17].

## Biodostupnost rtuti z kontaminovaných materiálů

Přímým zdrojem výživných i toxických prvků pro rostliny je půdní roztok, o jehož složení je v literatuře zatím dostupných velmi málo informací. Půdní roztok obsahuje především kationty vápníku, hořčíku, draslíku a sodíku, jejichž koncentrace jsou obvykle od 2 – 3 mmol.l<sup>-1</sup>, ale také kationty těžkých kovů. Ionty málokdy existují v půdním roztoku v jednoduché formě, ale často vytvářejí komplexy s anorganickými a organickými ligandy. Navíc jsou některé prvky přítomné ve formě iontových párů.

Chemickou aktivitu a eventuální biologický efekt daného prvku určuje jeho chemická forma v půdním roztoku. Kov M se může vyskytovat v půdním roztoku buď jako hydratovaný kation ( $M^{n+}_{aq.}$ ) v roztoku nebo jako komplexní sloučenina  $[M^{n+}L^{m-}]_{aq.}^{+, -, 0, \pm}$ . V tomto vzorci je L, buď organický nebo anorganický ligand a celkový náboj komplexu může být pozitivní, negativní, neutrální nebo amfoterní.

Rovnovážná reakce:

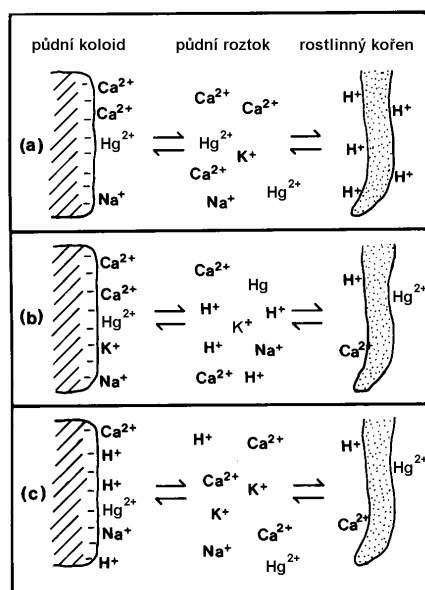


je ovlivněna vlastnostmi půdy a koncentrací M a L v pevné i v kapalně fázi. Vzrůstající koncentrace iontu v půdním systému může vést k rozpustnosti kovu a k jeho speciaci. Náboj charakterizující rozpustné formy může silně ovlivnit jejich distribuci v půdním systému a jejich biologický efekt. Kationtové kovy nebo iontové páry jsou ochotně adsorbovány půdními koloidy a jsou tak vtaženy do dynamické výměnné rovnováhy. Avšak komplexy nebo cheláty tvořící organické nebo anorganické anionty mohou zrušit termodynamický výměnný model zvláště v kontaminovaných půdách [19].

Výměnné reakce v půdě jsou tedy zahájeny změnou koncentrací rozpuštěných kationtů, které poruší rovnováhu mezi ionty v roztoku a ionty vázanými na povrchu částic půdy (obr. 2). Například, když jsou výživné kationty z půdního roztoku adsorbovány kořeny rostlin, nahradí je  $H^+$  ionty, které jsou kořeny uvolňovány. Rovnováha mezi vyměnitelnými a rozpuštěnými ionty je pak obnovena posunutím do roztoku. Ke kationtové výměně dochází také přidáním velkého množství jednotlivých kationtů (v rozpustné formě) do půdy v podobě umělých hnojiv. Použití chloridu draselného jako hnojiva bude mít za následek uvolnění vyměnitelných kationtů do roztoku přidáními  $K^+$  ionty.

Další procesy, které zahajují kationtové výměnné reakce jsou především ztráty rozpuštěných kationtů loužením. Dochází k uvolnění vodíku a dalších kationtů do roztoku, rozkládá se organická hmota, probíhá absorpce kationtů půdními mikroorganismy a změny koncentrace kationtů vedou ke změně stavu půdní vlhkosti. Je nepravděpodobné, že by kationtové výměnné reakce probíhaly kontinuálně a že by byla někdy dosažena stabilní rovnováha mezi vyměnitelnými a rozpuštěnými kationty [20].

Za mobilní a biodostupnou frakci je nejčastěji považována forma extrahovatelná vodou a forma vyměnitelná. Hlavním a nejdůležitějším bodem určení vyměnitelné formy je přesné určení reakčních podmínek, tj. povaha kationtů, vlastnosti aniontů, iontová síla, pH, a poměr půda/roztok [19].



Obr. 2: Výměna kationtů mezi rostlinnými kořeny, půdním roztokem a půdním koloidem  
 (a) počáteční stav, (b) příjem základních kationtů kořenem a uvolnění  $H^+$  iontů z kořene, (c) ustavení nové rovnováhy mezi rozpuštěnými a vyměnitelnými kationty

Fig. 2: Exchange of the cations between roots, soil solution and soil colloid  
 a) beginning stay, b) uptake of the essential cation by root and releasing  $H^+$  ions from the root, (c) establishing of new equilibrium between dissolved and exchangeable cations

K charakteristice znečištění půdy se používají v podstatě dva chemické postupy. Jeden z nich se týká výběru extrakčních činidel, která jsou schopná extrahovat biodostupné kovy. Výsledky těchto extrakcí mohou v podstatě předpokládat množství kovů absorbovatelných rostlinami, zatím však nebylo prokázáno jakými mechanismy [3,4]. Některá pozorování však ukázala, že tyto postupy mohou obsahovat cenné předpovědi mobility kovu pro daný systém kov-půda-rostlina. Mobilita toxických prvků v systému se může zvyšovat se

zvýšenou kyselostí půdního roztoku, přidavkem komplexotvorných činidel, rostoucí koncentrací solí nebo změnou redoxních podmínek.

Druhou kategorií chemických postupů je použití speciálních extrakcí k rozlišení jednotlivých forem kovových kationů. Aby bylo možno předpovídat chování kovového iontu, je důležité znát, jakým způsobem taková extrakce ovlivňuje aktuální stav kovu v půdě.

Žádný laboratorní experiment však nemůže dostatečně přesně simulovat podmínky v přírodě (kyselé deště, různorodý odpad na skládkách, sorpční vlastnosti jednotlivých půdních typů a minerálů, rozdílná schopnost rostlin stopové prvky přijímat), proto je třeba při určování pracovního postupu a při výběru extrakčních činidel vědět, pro jaký účel se dané experimenty provádí.

## **Stanovení rtuti v půdách, kalech a sedimentech**

Dříve často používaná metoda stanovení rtuti založená na vzniku dithizonového komplexu je v dnešní době téměř zcela nahrazena rychlejšími stanoveními atomovou absorpční spektrometrií, atomovou fluorescenční spektrometrií a neutronovou aktivační analýzou [24]. Kapalinová chromatografie je v současné době nejpoužívanější metodou ke stanovení jednotlivých forem výskytu rtuti v materiálech [25]. Běžně používané techniky ke stanovení celkového obsahu Hg v půdách, sedimentech a kalech analyzovaný vzorek nejdříve rozloží pomocí silných kyselin [26] nebo silných oxidačních činidel [27, 28]. Tyto postupy se však vyznačují značnou časovou náročností.

Modernější vybavení laboratoří umožňuje rozklad vzorku za zvýšeného tlaku a teploty nebo se používá mikrovlnný rozklad [29 - 34]. Rozklad vzorku za zvýšeného tlaku a teploty je podstatně rychlejší a umožňuje použití menších objemů kyselin. Rozklad v kyselině dusičné prováděli Karadjova [30] a Welz [29], kyselina dusičná s kyselinou fluorovodíkovou byly použity v práci [33].

Bulska [31] použila pro mikrovlnný rozklad vzorků životního prostředí (kalů, sedimentů a půd) kyseliny chlorovodíkové, dusičné a lučavku královskou a porovnávala vhodnost jejich použití. Výtěžnost metody byla ověřována použitím standardního referenčního materiálu. Rozklad v HCl měl výtěžnost pouze 25 %, v HNO<sub>3</sub> 81 % při použití chloridu cínatého jako redukčního činidla. Jestliže byl jako redukční činidlo použit NaBH<sub>4</sub>, jsou pro všechny použité kyseliny výsledky shodné s certifikovanou hodnotou. Rtuť byla stanovena metodou AAS CV.

Jednouúčelový atomový absorpční spektrometr AMA 254 umožňuje stanovení celkového obsahu rtuti v homogenizovaných tuhých vzorcích bez předchozí úpravy. Tento přístroj použily Moskálová a Žemberyová [33] ke stanovení celkového obsahu rtuti ve vybraných půdách Slovenska. Výsledky byly v dobré shodě s výsledky získanými metodou MHS-1 po rozkladu vzorků za zvýšeného tlaku. Tentýž přístroj byl použit ke stanovení celkového obsahu Hg v kontaminovaných půdách ostravského regionu [23]. Výsledky jsou v dobré shodě s výsledky získanými metodou XRFS.

Zavedení pevného vzorku přímo do atomizéru atomového absorpčního spektrometru je uvedeno v práci Karadjova [30] a Bermero – Barrera [34]. Výsledky získané těmito metodami jsou ve velmi dobré shodě s výsledky získanými metodou studených par.

Elementární rtuť je velmi těžká pro použití samotné techniky ET AAS, proto se často používají chemické modifikátory (PdCl<sub>2</sub>, Pd(NO)<sub>3</sub>) nebo směsi paladia s jiným prvkem, které její tepelnou stabilitu zvyšují. Redukční vlastnosti kyvet jsou eliminovány použitím kyvet pyrolitických [29, 30, 31, 34]. Schopnost rtuti tvořit s některými kovy amalgámy (Ag, Au, Pt) využívají další prekoncentrační techniky. Pro stanovení celkového obsahu rtuti metodou CV AAS se vzorek redukuje SnCl<sub>2</sub> nebo NaHB<sub>4</sub>, uvolněná rtuť se zachytí na amalgámu a následně se termicky uvolní do měřících kyvet [35].

Rozlišení methylrtuti od anorganicky vázaných sloučenin je již vlastně počátečním stadiem speciální analýzy. Uvolnění metylrtuti ze sedimentů, půd a kalů je běžně prováděno pomocí kyseliny chlorovodíkové, přestože organortuťnaté sloučeniny jsou v těchto materiálech vázány velmi pevně.

Další analytické metody jsou založeny na extrakci homogenních a okyselených vzorků benzenem nebo toluenem [36].

Nagase [37] odděluje organické sloučeniny rtuti ze sedimentů destilací s vodní parou.

Padberg [38] extrahoval organicky vázanou rtuť z referenčních materiálů kyselinou chlorovodíkovou a destilací s vodní parou. Naměřené výsledky byly v dobré shodě s certifikovanými hodnotami.

Environmentálně zajímavé sloučeniny rtuti jsou především elementární rtuť -  $\text{Hg}^0$ , sloučeniny rtuťné -  $\text{Hg}_2^{2+}$ , rtuťnaté -  $\text{Hg}^{2+}$ , methylrtuť -  $\text{CH}_3\text{HgX}$  a dimethylrtuť -  $\text{CH}_3\text{HgCH}_3$ , jak ve své práci uvádí Halko. Rozpustné sloučeniny jsou  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Hg}(\text{SH})_2$ , nerozpustné sloučeniny  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{HgS}$  [25].

Speciální analýza sloučenin rtuti v půdách, sedimentech a kalech je založena především na sekvenčních extrakčních postupech [36, 38, 39].

Sakamoto et al. [39] extrahovat organicky vázanou rtuť chloroformem. Ze zbytku po první extrakci vyextrahoval  $\text{HgO}$  pomocí  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a k extrakci  $\text{HgS}$  byl použit roztok  $\text{NaCl}$  v  $\text{HNO}_3$  ( $1 \text{ mol.l}^{-1}$ ) v přítomnosti  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ . Extrakty byly analyzovány metodou CV AAS a byla dosažena velmi vysoká výtěžnost (99,9 % pro methylrtuť, 99,5 % pro  $\text{HgO}$  a 98,2 % pro  $\text{HgS}$ ).

K detailnější speciaci sloučenin rtuti se velmi často používá spojení plynové nebo kapalinové chromatografie s následným stanovením rtuti atomovou absorpční spektrometrií [38]. Velmi podrobný přehled jednotlivých chromatografických metod a postupů je uveden v práci [25].

Půdy kontaminované rtutí byly charakterizovány velikostí částic, obsahem těžkých kovů v závislosti na velikosti částic, sekvenční analýzou, mikroskopem k určení morfologie a XRFS k určení chemického složení. K lepšímu předpovídání (předvídaní) biologického vyluhovacího procesu byla provedena kovová speciace. Výsledky ukazují, že jednotlivé sedimenty mají zcela odlišné složení a nemají podobnou distribuci jednotlivých kovů. Speciace tedy musí být provedena individuálně pro každý materiál, aby bylo možno předpokládat jeho vliv na biologickou vyluhovatelnost [40].

Zachycení těžkých kovů v různých fázích (složkách) půdy závisí na pH půdní vody, na typu půdy a na typu těžkého kovu. Při vyšších hodnotách pH půdního roztoku převládá zachycení kovů srážecím mechanismem, zatímco při nižším pH půdního roztoku je dominantní iontově výměnný mechanismus. Schopnost půdy zachytit vysoká množství těžkých kovů závisí přímo na hodnotě pH půdy a na její pufrací kapacitě [41]. V tabulce č. 2 jsou uvedeny obsahy rtuti v různých materiálech [22].

Tabulka 2: Obsah rtuti v některých materiálech

Table 2: Mercury content in some materials

Materiál	Obsah rtuti
Střední obsah Hg v půdách	0,02 - 0,2 $\mu\text{g.g}^{-1}$
lehké půdy	0,05 - 0,2 $\mu\text{g.g}^{-1}$
střední půdy	0,2 - 1 $\mu\text{g.g}^{-1}$
těžké půdy	1 - > 20 $\mu\text{g.g}^{-1}$
Půda s přísadkou kalu	5,0 $\mu\text{g.g}^{-1}$
Půdní roztok	< 0,01 $\mu\text{g.g}^{-1}$
Sedimenty	0,15 - 1,50 $\mu\text{g.g}^{-1}$
Skládky, komposty, domovní odpad	0,3 - 14 $\mu\text{g.g}^{-1}$
Zemědělské kultury	
nekontaminované	0,005 - 0,07 $\mu\text{g.g}^{-1}$
kontaminované	0,3 - > 0,5 $\mu\text{g.g}^{-1}$
Spodní vody nekontaminované	0,01 - 45 $\mu\text{g.l}^{-1}$

## Extrakce vzorků různými metodami

Metody vyluhování, které byly navrženy k vyhodnocení obsahu těžkých kovů v půdách, sedimentech a ostatních materiálech vykazují odlišné výsledky u jednotlivých vyluhovacích metod, protože u každé se používají jiné extrakční podmínky (pH vyluhovacího činidla, doba extrakce, poměr pevná fáze/roztok, způsob extrakce, atd.) [42]. Je proto obtížné srovnávat jednotlivé vyluhovací metody. Z nejčastěji používaných vyluhovacích metod můžeme jmenovat: statické vyluhování (dlouhodobé i krátkodobé), vyluhování dynamické - třepáním (vertikálním, horizontálním), kolonové a následné vyluhování.

V normách [43, 44, 45] je popsáno loužení vzorku půdy vodou (poměr fází 1:10). Vzorek se extrahuje na rotační třepače 24 hodin. Při loužení vzorku kyselinou dusičnou se vzorek převrství 100 ml zředěné kyseliny dusičné, aby byl poměr fází 1:10, nechá se 16 hodin stát a pak se extrahuje 60 minut na rotační třepače při 50



otáčkách za minutu. Poté je tuhá fáze odfiltrována a následně stanoveny těžké kovy příslušnou analytickou metodou (AAS CV, HG AAS, ETA AAS, FA AAS, ICP AES, AMA-254).

V práci [46] a [47] byla stanovena vyluhovatelnost rtuti ze vzorku půd a říčního sedimentu slabými vyluhovacími činidly:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$  ( $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$ ),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $0,009 \text{ mol.l}^{-1}$ ), EDTA ( $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ ),  $\text{CaCl}_2$  ( $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ ) a  $\text{KNO}_3$  ( $1,0 \text{ mol.l}^{-1}$ ) podle výše popsaných norem. I přes relativně vysoké celkové koncentrace rtuti v původních vzorcích byla koncentrace rtuti ve výluhách vzorků menší než limitní koncentrace, tj.  $0,001 \text{ mg.l}^{-1}$ . Bylo dokázáno, že rtuť je vázána v půdách a říčním sedimentu ve stabilních chemických sloučeninách. Úprava vzorků na velikost částic menší než  $0,2 \text{ mm}$  a tím zvětšení povrchu, který je ve styku s extrakčním činidlem nevede vždy k uvolnění většího množství rtuti do roztoku.

V článku [48] byl proveden vyluhovací test TCLP (Toxicity characteristic leaching procedure). Byly připraveny dva vyluhovací roztoky, první byl acetátový pufr připravený z  $5,7 \text{ ml}$  kyseliny octové a  $1 \text{ l}$  destilované vody a jeho pH bylo upraveno roztokem hydroxidu sodného ( $1 \text{ mol.l}^{-1}$ ) na hodnotu  $4,93$ , druhý byl připraven zředěním  $5,7 \text{ ml}$  kyseliny octové na  $1 \text{ l}$  destilované vody, roztok měl  $\text{pH} = 2,88$ . Pevná látka (popílek) byla smíchána s roztokem v poměru  $1:20$ . Po  $18 \text{ti}$  hodinách statického vyluhování byla provedena analýza výluhu. Vzhledem k vysokým původním obsahům toxických kovů ve vzorku popílku byly vyluhované koncentrace kovů velmi nízké (koncentrace vyloužené rtuti byla  $< 0,001 \text{ mg.l}^{-1}$ , olova  $< 0,01 \text{ mg.l}^{-1}$ , kadmia  $< 0,05 \text{ mg.l}^{-1}$ ).

Marsalek a Stone [49] zkusili vyluhovat kovy (Cu, Pb, Ni a Zn) ze sedimentu (z Ontaria) v  $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$  HCl po dobu  $12 \text{ hodin}$ , protože v původním vzorku sedimentu byly naměřeny koncentrace těchto kovů přesahující hodnotu geochemického pozadí pro oblast Ontaria. Autoři zjistili, že Pb a Zn jsou převážně vázány v karbonátech, v oxidech železa a manganu a v organickém materiálu, zatímco Cd vykazovalo vysokou afinitu k organickému materiálu a menší pro uhličitany. Zjistili, že kovy se dostaly do sedimentu z ulice splachem pomocí dešťů a tání sněhu a nepříznivě ovlivňují kvalitu vody. Kovy se považují za potenciálně biodostupné.

Wasay [50] sledoval vyluhování toxických kovů (Hg, Cr, As) při různém pH ( $3,5 - 10,5$ ). Vzorek popílku ( $2 \text{ g}$ ) loužil destilovanou vodou ( $50 \text{ ml}$ ) po různou dobu. Vhodné pH bylo upraveno ředěním kyselých a zásaditých roztoků. Výluhy se proměřily na AAS. Zjistil, že při nejnižším pH ( $3,5$ ) byla koncentrace vyloužené Hg největší ( $3,06 \mu\text{g.l}^{-1}$ ) a s rostoucím pH klesala, ale koncentrace vylouženého Cr při pH  $3,5$  byla nejnižší ( $28,8 \text{ mg.l}^{-1}$ ) a vylouženého As byla také nejnižší ( $4,0 \mu\text{g.l}^{-1}$ ) a s rostoucím pH koncentrace Cr a As rostly.

Dudas [51] provedl dlouhodobé vyluhování vybraných prvků z popílku. Vzorky popílku o hmotnosti  $250 \text{ g}$  byly umístěny do tří umělohmotných válců s vnitřním průměrem  $6,9 \text{ cm}$ . Popílek z prvního válce byl loužen se  $124 \text{ litry}$ , z druhého  $254 \text{ litry}$  a z třetího  $421 \text{ litry}$  destilované vody. Destilovaná voda byla kontinuálně přiváděna po dobu dvou let. Vzorky výluhů byly analyzovány na AAS. Ve výluhu z prvního válce byla naměřena koncentrace rtuti  $0,17 \text{ mg.l}^{-1}$ , z druhého  $0,30 \text{ mg.l}^{-1}$  a ze třetího  $0,24 \text{ mg.l}^{-1}$ .

Hassett [48] provedl vyluhování vzorku popílku metodou LTL (Long-Term leaching). Použil destilovanou a deionizovanou vodu. Vzorky byly analyzovány po  $18 \text{ti}$  hodinách a pak v určitých intervalech po dobu  $90 \text{ti}$  dnů. Zjistil, že po dlouhodobém kontaktu s vodou se vytváří sekundárně hydratované fáze s odlišným mineralogickým a chemickým složením, než jaké bylo v původním materiálu.

V článku [42] se u kolonového vyluhování deionizovaná voda vstříkává do kolony, kde je  $100 \text{ g}$  vzorku popílku nasyceného vodou. Metoda trvá  $546 \text{ hodin}$ . Výluhy byly proměřeny na ICP-AES. Koncentrace těžkých kovů ve výluhů (Pb a Cd) byly pod mezí detekce.

Waren a Dudas [52] provedli vyluhování prvků (Al, Si, Ca, Na, K, Mg, Fe, a Mn) z popílku za použití pěti na sebe navazujících vyluhovacích kolon. Vyluhovací roztoky přes popílek rychlostí jednoho přídavku roztoku každých  $24$  až  $48 \text{ hodin}$ . První kolona obsahovala nejmenší podíl popílku, který byl loužen největším objemem kyselého roztoku. Každá následující kolona obsahovala více popílku než předchozí a každá byla louhována menším množstvím kyselého roztoku. Popílek první kolony proto podléhal intenzivnější acidifikaci a rozpouštění než popílek z následujících kolon. Podíly z výluhů se téhož dne analyzovaly pomocí atomové absorpční spektroskopie. Výluhy v první koloně obsahovaly větší množství rozpuštěných kovů.

V další studii [53] byly vzorky popílku umístěny spolu s extrakčním činidlem do průhledných umělohmotných kolon (průměru  $0,2$  nebo  $0,145 \text{ m}$ ) vysokých  $0,6 \text{ m}$ . Činidlo se přivádělo spodní částí kolony a frakce výluhů se jímaly shora do nádoby a analyzovaly se metodou AAS. Vyluhovacím činidlem byla uměle vytvořená dešťová voda, která se připravila rozpouštěním následujících látek v demineralizované vodě:  $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$  NaCl,  $0,19 \text{ mg.l}^{-1}$   $\text{NaHCO}_3$ ,  $0,25 \text{ mg.l}^{-1}$   $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  a  $0,27 \text{ mg.l}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Ve výluhu se stanovovaly obsahy těchto kovů: As, Cr, Mo, Se, V a Hg. Koncentrace kovů ve výluhu s časem rostly, koncentrace Hg byla pod mezí detekce. Kovy (As, Cr, Mo, Se, V) se uvolnily z popílku ve formě aniontů  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$  a  $\text{VO}_4^{2-}$ .

INSA metoda se skládá ze tří následných extrakcí, každá trvá 24 hodin (proces trvá celkem 72 hodin). Vzorky popílku (100 g v 1 l deionizované vody) se sytí oxidem uhličitým a vzduchem. Výluhy byly proměřeny na ICP-AES. Koncentrace těžkých kovů ve výluhů (Pb a Cd) byly pod mezí detekce [42].

Další následné loužení [53] bylo provedeno tímto postupem. Vzorek popílku s různým poměrem pevné a kapalné fáze se smíchal s 1000 ml demineralizované vody v polyethylenové láhvi objemu 1 nebo 2 litry. Láhev se nechala rotovat 23 hodin. Poté se výluhy zfiltrovaly, filtrační papír i se vzorkem se vrátil do láhve a zalil dalším podílem demineralizované vody. Procedura se opakovala celkem pětkrát. Koncentrace rtuti v takto získaných výluzích byla pod mezí detekce.

## Experimentální část

### Popis vzorků, původní složení půd a sedimentů

Ke sledování vyluhovatelnosti rtuti z kontaminovaných materiálů byly vybrány dva vzorky půdy  $P_A$  (obsah rtuti  $0,7334 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) a  $P_B$  (obsah rtuti  $4,7300 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) ostravského regionu, vzorek  $S_A$  říčního sedimentu z řeky Bečvy (obsah rtuti  $0,8666 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  rtuti), vzorek  $S_B$  sedimentu ze dna Černého potoka v Ostravě-Přivozu (obsah rtuti  $0,5963 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Půdní skelet vzorků  $P_A$  a  $P_B$  byl tvořen malými a velkými kamínky, úlomky cihel, zbytky trávy a vzorky měly intenzivní dehtovitý zápach. Vzorky sedimentu  $S_A$  a  $S_B$  obsahovaly bahno s vysokým obsahem vody a s příměsí kamínků a kousků trav s intenzivním hnilobným zápachem.

Chemické složení vzorků  $P_A$ ,  $P_B$  a  $S_A$  je uvedeno v tabulce 3. Vzorky  $P_A$  a  $S_B$  byly podrobeny sítové analýze podle normy [54] a rozděleny do pěti zrnitostních tříd, jak je uvedeno v tabulkách 4 a 5. K analýze byly použity pouze nejjemnější zrnitostní třídy půdy:  $P_{A3}$  (0,63 – 2 mm),  $P_{A4}$  (0,2 – 0,63 mm) a  $P_{A5}$  (< 0,2 mm) a stejné zrnitostní třídy sedimentu ( $S_{B3}$  –  $S_{B5}$ ). Analýza vzorků i jednotlivých frakcí byla provedena energiově disperzním spektrometrem (EDS) SPECTRO X-LAB, firmy SPECTRO AI (SRN) a původní obsahy rtuti byly stanoveny jednoúčelovým atomovým spektrometrem AMA 254 ve Vysokoškolském ústavu chemie materiálů VŠB-TUO Ostrava (hodnoty jsou uvedeny v tabulce 3,4 a 5).

Podle obsahů prvků v obou vzorcích půd můžeme konstatovat, že oba vzorky mají podobné chemické složení, přestože obsahy rtuti se liší, u vzorku  $P_B$  je vyšší ztráta žiháním. Složení sedimentu odpovídá složení uváděnému v literatuře. Nejvyšší obsah rtuti byl v nejjemnější zrnitostní třídě půdy ( $P_{A5}$ ). Po srovnání původních obsahů rtuti ve frakcích půdy  $P_A$  a sedimentu  $S_B$  můžeme říct, že všechny zrnitostní třídy vzorku půdy obsahovaly vyšší obsahy rtuti než zrnitostní třídy sedimentu.

Tabulka 3: Chemické složení vzorků půdy  $P_A$ ,  $P_B$ , sedimentu  $S_A$  a ztráty žiháním

Table 3: Chemical composition of the samples of soils  $P_A$ ,  $P_B$ , of sediment  $S_A$  and loss by ignition

Vzorek $P_A$		Vzorek $P_B$		Vzorek $S_A$	
Prvky	Obsah c ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Prvky	Obsah c ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Prvky	Obsah c ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )
Hg	0,73	Hg	4,73	Hg	0,87
Y	19,90	Cr	6,13	Nb	6,00
Pb	27,70	Y	26,90	Y	14,50
Cu	29,20	Ni	38,10	Cu	15,80
Ni	30,60	Ce	49,80	Pb	17,90
Ce	44,60	Rb	70,50	La	18,50
V	66,30	Cu	72,90	Nd	22,30
Rb	80,20	V	79,20	Ni	25,10
Cr	82,00	Pb	90,50	Ce	45,80
Sr	83,80	Zr	184,60	Rb	52,80
Zn	88,30	Sr	212,70	Zn	55,60
Zr	187,40	Zn	243,30	Sr	74,30
Cl	227,40	Cl	306,10	Ba	326,60
Ba	686,70	Ba	1842,00	Zr	336,80
				Vlhkost	26,00 %
ZŽ	8,67 %	ZŽ	16,30 %	ZŽ	3,28 %

Tabulka 4: Rozdělení vzorku půdy  $P_A$  do jednotlivých frakcí, původní obsahy rtuti a ztráty žiháním

Table 4: Individual fractions of the sample of soil  $P_A$ , total mercury content and loss by ignition

Zrnitostní třída	Zrnitost [mm]	Hmotnost [g]	Procentuální zastoupení [%]	Původní obsah rtuti [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Ztráta žiháním [%]
$P_{A1}$	> 10	1156,5	19,5	neměřeno	neměřeno
$P_{A2}$	2 – 10	2103,5	35,5	neměřeno	neměřeno
$P_{A3}$	0,63 – 2	1075,5	18,2	1,026	8,37
$P_{A4}$	0,2 – 0,63	945,5	16,0	0,950	6,62
$P_{A5}$	< 0,2	638,5	10,8	1,625	9,60

Tabulka 5: Rozdělení suchého vzorku sedimentu  $S_B$  do jednotlivých frakcí, původní obsahy rtuti a ztráty žiháním

Table 5: Individual fractions of the dry sample of soil  $S_B$ , total mercury content and loss by ignition

Zrnitostní třída	Zrnitost [mm]	Hmotnost [g]	Procentuální zastoupení [%]	Původní obsah rtuti [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Ztráta žiháním [%]
$S_{B1}$	> 10	583,8	16,2	neměřeno	neměřeno
$S_{B2}$	2 – 10	1224,8	33,9	neměřeno	neměřeno
$S_{B3}$	0,63 – 2	670,8	18,6	0,387	11,47
$S_{B4}$	0,2 – 0,63	526,8	14,6	0,566	8,94
$S_{B5}$	< 0,2	605,8	16,8	0,836	12,73

## Extrakce vzorků

Stanovení vyluhovatelnosti rtuti z původních vzorků půd a říčního sedimentu ( $P_A$ ,  $P_B$ ,  $S_A$ ) bylo provedeno pomocí méně agresivních vyluhovacích činidel:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $0,009 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ),  $\text{HCl}$  ( $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ),  $\text{EDTA}$  ( $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ),  $\text{CaCl}_2$  ( $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ),  $\text{KNO}_3$  ( $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ),  $\text{HNO}_3$  ( $2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ), podle metodického postupu [45]. Vyluhovatelnost rtuti vodou byla provedena podle vyhlášky MŽP 383/2001 Sb. Hodnocení vyluhovatelnosti odpadů [43].

## Obohacení vzorků rtutí

Na základě výsledků z dřívějšího výzkumu [46] bylo provedeno obohacení vzorků půd a sedimentu 10, 20, 50, a  $100 \mu\text{g Hg}$  na  $1 \text{ g}$  vzorku (přidavkem odpovídajících objemů roztoku dusičnanu rtuťnatého o koncentraci  $c = 1,00 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ). Stanovení vyluhovatelnosti rtuti z takto obohacených vzorků bylo provedeno bezprostředně po obohacení výše popsaným postupem.

## Statická metoda vyluhování rtuti

Z laboratorního vzorku byly odebrány dva analytické vzorky, obohacené přidavkem  $20 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  rtuti, které se extrahovaly výše uvedenými činidly známé koncentrace za laboratorní teploty. Do uzavíratelné polyethylenové nádoby objemu  $250 \text{ ml}$  bylo nasypáno  $10,00 \pm 0,02 \text{ g}$  vzorku a přidáno  $100 \pm 0,2 \text{ ml}$  vyluhovacího činidla, aby poměr fází byl 1:10. Po důkladném ručním protřepání se suspenze nechala stát 16 hodin (přes noc) při laboratorní teplotě ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ). Po této době se opět ručně protřepala tak, aby se rozrušil sediment a vznikla suspenze.

## Dynamická metoda vyluhování rtuti

Z laboratorního vzorku byly odebrány dva analytické vzorky, obohacené přidavkem  $20 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  rtuti, které se extrahovaly výše uvedenými činidly známé koncentrace za laboratorní teploty. Do uzavíratelné polyethylenové nádoby objemu  $250 \text{ ml}$  bylo nasypáno  $10,00 \pm 0,02 \text{ g}$  vzorku a přidáno  $100 \pm 0,2 \text{ ml}$  vyluhovacího činidla, aby poměr fází byl 1:10. Po důkladném ručním protřepání se suspenze nechala extrahovat 16 hodin (přes noc) při laboratorní teplotě ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ) na rotační třepače, rychlost otáčení: 3 otáčky za minutu.

Další zpracování vzorku bylo pro obě metody stejné. Vzorek byl filtrován přes membránový filtrační papír (velikost pórů  $0,39 \mu\text{m}$ ) na filtračním zařízení s vývěvou. Filtrace musí být zahájena do 60 min po

ukončení extrakce. Celková doba oddělení fází nesmí překročit 2 hod. Stabilizace vzorku výluhu se provádí dichromanem draselným, kyselinou dusičnou a kyselinou chlorovodíkovou. Neprovádí se v případě kyselého vzorku a tehdy, když měříme koncentraci vyloužené rtuti okamžitě po filtraci.

### Dlouhodobé vyluhování

Do plastové láhve objemu 250 ml se naváží  $25 \pm 0,02$  g obohacených vzorků půdy nebo sedimentu (přídavek  $50 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  rtuti) a přidá se extrakční činidlo, aby poměr fází byl 1:10. Po důkladném protřepání se injekční stříkačkou odebere malé množství výluhu (asi 4 ml) a zfiltruje přes filtr (velikost pórů  $0,45 \mu\text{m}$ ). Okamžitě po zfiltrování se měří koncentrace rtuti ve výluhu a zbytek obsahu plastové láhve se důkladně protřepe. V uvedených časových intervalech se odebírají další podíly výluhu a opět po zfiltrování se měří koncentrace rtuti. Pro ověření dlouhodobého vyluhování byla použita jako vyluhovací činidla  $\text{HNO}_3$  ( $2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) a EDTA ( $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ).

### Extrakce frakcí vzorků

Z laboratorního vzorku se odeberou dva analytické vzorky (zrnitostní třída P3 – 5 a S3 – 5), obohacené přídavkem  $20 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  rtuti, které se extrahují výše uvedenými činidly známé koncentrace jak je uvedeno výše. Stanovení rtuti ve vyluzích z jednotlivých frakcí vzorku půdy a sedimentu byla provedena na přístroji AMA-254. Všechny uvedené výsledky jsou průměrnou hodnotou ze dvou paralelních stanovení. Koncentrace rtuti vyloužené ze sedimentu jsou uvedeny vzhledem k suchému vzorku.

### Výsledky a diskuse

#### Extrakce slabými extrakčními činidly

Koncentrace rtuti vyloužené ze sledovaných kontaminovaných půd a říčního sedimentu slabými extrakčními činidly uvádí tab. 6. Z výsledků je zřejmé, že při použití těchto vyluhovacích činidel prakticky nedochází k uvolňování rtuti ze sledovaných vzorků půd  $P_A$  a  $P_B$  do výluhů. Koncentrace rtuti ve vyluzích byla většinou menší než  $0,001 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . V případě říčního sedimentu došlo k minimálnímu vyloužení rtuti pouze kyselinou dusičnou. V ostatních činidlech byla hodnota koncentrace rtuti opět menší než  $0,001 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ .

Výsledky extrakcí po obohacení vzorků uvádí tabulka 7 – 9. Z výsledků je zřejmé, že při obohacení vzorků půd ( $10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  rtuti) zůstává ve vyluhovacích činidlech pouze malá koncentrace přidané rtuti. Dále je patrný rozdíl mezi oběma vzorky půd. Půda  $P_A$ , v původním vzorku má menší obsah rtuti, uvolňuje do vyluhovacích činidel větší množství rtuti, nemá velkou sorpční schopnost. Naopak půda  $P_B$ , má v původním vzorku větší obsah rtuti je schopna vázat další množství přidané rtuti. Díky většímu obsahu organických částí je schopna vázat rtuť do komplexů s huminovými kyselinami. Říční sediment, přestože v původním vzorku obsahuje velké množství rtuti, má malou sorpční schopnost a při loužení uvolňuje do vyluhovacích činidel více rtuti, než oba vzorky půd. Oba vzorky půd a říční sediment vykazovaly stejné chování i při obohacení přídavky 10, 50 a  $100 \mu\text{g}$  rtuti na 1 g vzorku.

Tabulka 6: Koncentrace rtuti vyloužené z půd  $P_A$ ,  $P_B$  a sedimentu  $S_A$  slabými extrakčními činidly

Table 6: The mercury concentrations extracted from soils  $P_A$ ,  $P_B$  and sediment  $S_A$  by slight extraction agents

Extrakční činidlo	$P_A$	$P_B$	$S_A$
	Koncentrace Hg [ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ]		
$\text{H}_2\text{O}$	< 0,001	< 0,001	< 0,001
$\text{H}_2\text{SO}_4$ , ( $0,009 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )	< 0,001	< 0,001	< 0,001
$\text{KNO}_3$ , ( $1,0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )	< 0,001	< 0,001	< 0,001
$\text{HNO}_3$ , ( $2,0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )	< 0,001	0,001	0,007
$\text{HCl}$ , ( $1,0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )	< 0,001	< 0,001	< 0,001
$\text{CaCl}_2$ , ( $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )	< 0,001	< 0,001	< 0,001
EDTA, ( $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )	0,001	< 0,001	0,001

Tabulka 7: Koncentrace rtuti vyloužené z obohacených vzorků půd  $P_A$ ,  $P_B$  a sedimentu  $S_A$  slabými extrakčními činidly, (přídavek rtuti  $10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )

Table 7: The mercury concentrations extracted from enriched soils  $P_A$ ,  $P_B$  and sediment  $S_A$  by slight extraction agents, (enrichment  $10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )

Extrakční činidlo	$P_A$	$P_B$	$S_A$
	Koncentrace Hg [ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ]		
$\text{H}_2\text{O}$	0,002	0,002	0,004
$\text{KNO}_3$ , (1,0 mol. $\text{l}^{-1}$ )	0,002	0,001	0,002
$\text{HNO}_3$ , (2,0 mol. $\text{l}^{-1}$ )	0,003	0,002	0,144
$\text{CaCl}_2$ , (0,1 mol. $\text{l}^{-1}$ )	< 0,001	< 0,001	0,004
EDTA, (0,1 mol. $\text{l}^{-1}$ )	0,002	0,002	0,043

Tabulka 8: Koncentrace rtuti vyloužené z obohacených vzorků půd  $P_A$ ,  $P_B$  a sedimentu  $S_A$  slabými extrakčními činidly, (přídavek rtuti  $50 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )

Table 8: The mercury concentrations extracted from soils  $P_A$ ,  $P_B$  and sediment  $S_A$  by slight extraction agents, (enrichment  $50 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )

Extrakční činidlo	$P_A$	$P_B$	$S_A$
	Koncentrace Hg [ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ]		
$\text{H}_2\text{O}$	0,132	0,004	0,051
$\text{KNO}_3$ , (1,0 mol. $\text{l}^{-1}$ )	0,017	0,001	0,026
$\text{HNO}_3$ , (2,0 mol. $\text{l}^{-1}$ )	0,338	0,137	0,311
$\text{CaCl}_2$ , (0,1 mol. $\text{l}^{-1}$ )	0,181	0,037	0,212
EDTA, (0,1 mol. $\text{l}^{-1}$ )	0,007	0,004	1,234

Tabulka 9 : Koncentrace rtuti vyloužené z obohacených vzorků půd  $P_A$ ,  $P_B$  a sedimentu  $S_A$  slabými extrakčními činidly, (přídavek rtuti  $100 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )

Table 9: The mercury concentrations extracted from soils  $P_A$ ,  $P_B$  and sediment  $S_A$  by slight extraction agents, (enrichment  $100 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )

Extrakční činidlo	$P_A$	$P_B$	$S_A$
	Koncentrace Hg [ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ]		
$\text{H}_2\text{O}$	1,215	0,223	0,053
$\text{KNO}_3$ , (1,0 mol. $\text{l}^{-1}$ )	0,906	0,031	0,128
$\text{HNO}_3$ , (2,0 mol. $\text{l}^{-1}$ )	*	*	*
$\text{CaCl}_2$ , (0,1 mol. $\text{l}^{-1}$ )	0,631	0,518	1,103
EDTA, (0,1 mol. $\text{l}^{-1}$ )	0,010	0,053	*

Pozn.: \* Hodnota měřené koncentrace rtuti byla mimo rozsah kalibrace měřícího přístroje.

## Srovnání statické a dynamické metody vyluhování rtuti z půdy a sedimentu

Koncentrace rtuti ve výluzích získané pro jednotlivé zrnitostní třídy půdy  $P_A$  oběma metodami jsou uvedeny v tabulce 10. Koncentrace rtuti vyloužené oběma metodami vodou, kyselinou sírovou a chloridem vápenatým byly pro všechny zrnitostní třídy půdy < 0,001  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Koncentrace rtuti ve výluzích v kyselině dusičné a chelatonu vykazují vyšší výsledky pro statickou metodu. Výluhy v kyselině chlorovodíkové právě naopak.

Koncentrace rtuti ve výluzích získané pro jednotlivé zrnitostní třídy sedimentu  $S_B$  oběma metodami jsou uvedeny v tabulce 11. Koncentrace rtuti vyloužené oběma metodami vodou, chloridem vápenatým, dusičnanem draselným a kyselinou sírovou a jsou pro všechny zrnitostní třídy sedimentu < 0,001  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Použitím statické metody byly získány vyšší koncentrace rtuti ve výluzích kyselinou dusičnou a chelatonem, kdežto výluhy v kyselině chlorovodíkové byly, tak jako v předcházejícím případě s vyššími koncentracemi získanými postupem dynamickým.

Předpokládalo se, že u statické metody dojde k menšímu vyluhování rtuti z půdy i ze sedimentu, protože fázové rozhraní mezi kapalnou a tuhou fází je malé a reakce probíhá převážně na tomto rozhraní. Použitím statické metody však byly získány vyšší koncentrace rtuti při loužení kyselinou dusičnou a chelatonem. Výjimkou byl výluh v HCl, kdy byly koncentrace rtuti vyšší při použití statické metody. Pravděpodobně došlo k tomu, že přidaná rtuť se nestačila na tak malém reakčním povrchu a za dobu 16 hodin, po kterou probíhalo loužení, nasorbovat do vzorku a zůstala v roztoku extrakčního činidla. U dynamické metody vyluhování rtuti bylo předpokládáno, že dojde k většímu vyluhování rtuti z půdy i ze sedimentu, protože při třepání je vzorek neustále rozptýlen do extrakčního činidla a tedy reakční povrch je velký. Ve skutečnosti došlo k vyloužení nižších koncentrací rtuti.

Tabulka 10: Koncentrace rtuti vyloužené ze vzorků jednotlivých frakcí obohacené půdy  $P_A$  pomocí uvedených extrakčních činidel statickou ( $P_{AS}$ ) a dynamickou metodou ( $P_{AD}$ ), (přídavek rtuti  $20 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )

Table 10: The mercury concentrations extracted from enriched soil  $P_A$ , by mentioned extraction agents by means of statical ( $P_{AS}$ ) and dynamical method ( $P_{AD}$ ), (enrichment  $20 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )

Extrakční činidlo	Zrnitostní třídy půdy [mm]					
	$P_{AD5}$ < 0,2	$P_{AD4}$ 0,2-0,63	$P_{AD3}$ 0,63-2	$P_{AS5}$ < 0,2	$P_{AS4}$ 0,2-0,63	$P_{AS3}$ 0,63-2
	Koncentrace Hg [ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ]					
$\text{HNO}_3$ ( $2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )	0,066	0,047	0,056	0,113	0,088	0,117
EDTA ( $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )	0,002	0,002	0,002	0,085	0,006	0,006
$\text{H}_2\text{O}$	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
$\text{CaCl}_2$ ( $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
HCl ( $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )	0,016	0,017	< 0,001	0,007	0,001	< 0,001
$\text{KNO}_3$ ( $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,005	0,001
$\text{H}_2\text{SO}_4$ ( $0,009 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001

### Závislost koncentrace rtuti na době vyluhování

Výsledky jsou uvedeny v tabulkách 12 až 15 (obr. č. 3 - 6). Grafické závislosti jsou zobrazeny jen do doby výrazné změny koncentrace. Závislost koncentrace rtuti v obohaceném vzorku půdy (zrnitostní třída P3) na době vyluhování v kyselině dusičné o koncentraci  $2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  je uvedena v tabulce č. 12 (obr. č. 3). Pokles koncentrace rtuti ve výluhu může být způsoben tím, že rtuť a její sloučeniny jsou těkavé, snadno dochází ke ztrátám. Rtuť také difunduje materiály z plastů a snadno se sorbuje na povrchu různých materiálů (polyethylen, sklo, pryž) [15]. Z tabulky č. 12 (obr. č. 4), ze závislosti koncentrace rtuti v obohaceném vzorku půdy (zrnitostní třída P3) na době vyluhování v EDTA o koncentraci  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  lze vyčíst, že koncentrace rtuti už během první hodiny měření prudce klesala a po třech hodinách se ustálila na konstantní hodnotě. EDTA tvoří vysoce stabilní komplexy skoro se všemi kovy (konstanta stability je vyšší než  $10^7$ ) [8]. Pravděpodobně je počáteční prudký pokles koncentrace rtuti ve výluhu způsoben tím, že nejdříve docházelo k reakci mezi chelatonem a přidanou rtutí a poté se koncentrace rtuti ustálila. Podle některých literárních odkazů [2] bylo dosaženo shodných výsledků, podle jiných [16] se výsledky lišily.

V tabulce č. 14 (obr. č. 5) je uvedena závislost koncentrace rtuti v obohaceném vzorku sedimentu (zrnitostní třída S3) na době vyluhování v kyselině dusičné o koncentraci  $2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Tato závislost ukazuje, že během prvního týdne docházelo k prudkému nárůstu koncentrace rtuti, poté můžeme říct, že se koncentrace rtuti ve výluhu přestala měnit a došlo k ustálení rovnováhy.

Poslední sledovaná závislost je uvedena v tabulce č. 15 (obr. č. 6). Jedná se o závislost koncentrace rtuti v obohaceném vzorku sedimentu (zrnitostní třída S3) na době vyluhování v EDTA o koncentraci  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Počáteční prudký pokles koncentrace rtuti ve výluhu je pravděpodobně způsoben tím, že docházelo k reakci mezi chelatonem a rtutí a po zreagování se koncentrace rtuti ustálila. V diplomové práci [46] byla sledována závislost koncentrace rtuti v obohaceném sedimentu na době vyluhování v chelatonu 3 ( $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) po dobu 5874 minut. Zde koncentrace rtuti ve výluhu s časem na počátku pokusu klesala podobně jako v této práci.

Tabulka 11: Koncentrace rtuti vyloužené ze vzorků jednotlivých frakcí obohaceného sedimentu  $S_B$  pomocí uvedených extrakčních činidel statickou ( $S_B S$ ) a dynamickou metodou ( $S_B D$ ), (přídavek rtuti  $20 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )

Table 11: The mercury concentrations extracted from enriched sediment  $S_B$ , by mentioned extraction agents by means of statical ( $S_B S$ ) and dynamical method ( $S_B D$ ), (enrichment  $20 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )

Extrakční činidlo	Zrnitostní třídy sedimentu [mm]					
	$S_B D5$	$S_B D4$	$S_B D3$	$S_B S5$	$S_B S4$	$S_B S3$
	< 0,2	0,2-0,63	0,63-2	< 0,2	0,2-0,63	0,63-2
Koncentrace Hg [ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ]						
$\text{HNO}_3$ (2 mol. $\text{l}^{-1}$ )	0,065	0,054	0,060	0,170	0,148	0,159
EDTA (0,1 mol. $\text{l}^{-1}$ )	0,002	0,002	< 0,001	< 0,001	0,003	0,001
$\text{H}_2\text{O}$	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
$\text{CaCl}_2$ (0,1 mol. $\text{l}^{-1}$ )	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
HCl (1 mol. $\text{l}^{-1}$ )	0,045	0,041	0,021	0,032	0,024	0,019
$\text{KNO}_3$ (1 mol. $\text{l}^{-1}$ )	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
$\text{H}_2\text{SO}_4$ (0,009 mol. $\text{l}^{-1}$ )	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,001	0,002	< 0,001

Tabulka 12: Závislost koncentrace rtuti v obohaceném vzorku půdy  $P_A$  (zrnitostní třída  $P_{A3}$ ) na době vyluhování v kyselině dusičné o koncentraci  $2,0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , (přídavek rtuti  $50 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )

Table 12: The dependence of mercury concentrations extracted from enriched soil  $P_A$ , (fraction  $P_{A3}$ ) on the leaching time in the nitrate acid ( $c = 2.0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ), (enrichment  $50 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )

Čas [min]	Koncentrace rtuti c [ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	Čas [min]	Koncentrace rtuti c [ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ]
0	< 0,001	490	0,049
5	0,010	1410	0,072
60	0,013	1490	0,075
120	0,022	10215	0,200
150	0,029	20235	0,254
180	0,030	30320	0,255
220	0,033	40415	0,159
250	0,035	141200	0,320
280	0,038	178845	0,353
305	0,037	188821	0,329
330	0,040	190010	0,303
360	0,042	197216	0,302
385	0,044	207290	0,299
415	0,046	217380	0,319
440	0,047	237552	0,310
465	0,047		

Tabulka 13: Závislost koncentrace rtuti v obohaceném vzorku půdy  $P_A$  (zrnitostní třída  $P_{A3}$ ) na době vyluhování v EDTA o koncentraci  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , (přídavek rtuti  $50 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )

Table 13: The dependence of mercury concentrations extracted from enriched soil  $P_A$ , (fraction  $P_{A3}$ ) on the leaching time in EDTA ( $c = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ), (enrichment  $50 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )

Čas [min]	Koncentrace rtuti c [ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	Čas [min]	Koncentrace rtuti c [ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ]
0	< 0,001	335	0,001
5	0,027	1455	0,004
35	0,022	2933	0,002
69	0,012	4356	0,002
100	0,002	11533	0,002
133	0,003	18739	0,004

Čas [min]	Koncentrace rtuti c [mg.l <sup>-1</sup> ]	Čas [min]	Koncentrace rtuti c [mg.l <sup>-1</sup> ]
164	0,002	28815	0,002
199	0,002	38902	0,003
225	0,001	59077	0,004
269	0,001		

Tabulka 14: Závislost koncentrace rtuti v obohaceném vzorku sedimentu  $S_B$  (zrnitostní třída  $S_{B3}$ ) na době vyluhování v kyselině dusičné o koncentraci  $2,0 \text{ mol.l}^{-1}$ , (přídavek rtuti  $50 \mu\text{g.g}^{-1}$ )

Table 14: The dependence of mercury concentrations extracted from enriched sediment  $S_B$ , (fraction  $S_{B3}$ ) on the leaching time in the nitrate acid ( $c = 2.0 \text{ mol.l}^{-1}$ ), (enrichment  $50 \mu\text{g.g}^{-1}$ )

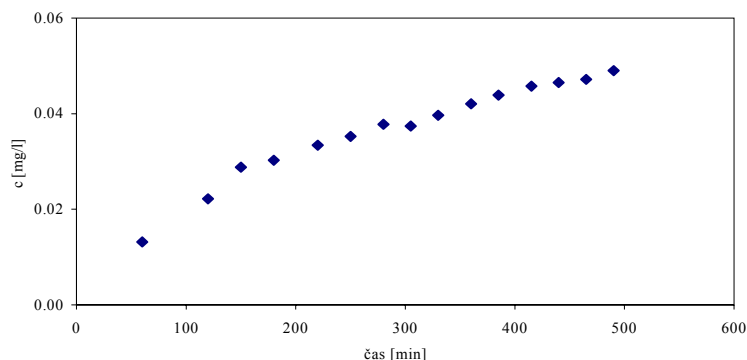
Čas [min]	Koncentrace rtuti c [mg.l <sup>-1</sup> ]	Čas [min]	Koncentrace rtuti c [mg.l <sup>-1</sup> ]
0	< 0,001	291	0,064
5	0,004	1385	0,108
67	0,027	8549	0,204
100	0,049	15758	0,208
136	0,054	25837	0,208
176	0,053	35921	0,187
216	0,060	56095	0,224
256	0,060		

Tabulka 15: Závislost koncentrace rtuti v obohaceném vzorku sedimentu  $S_B$  (zrnitostní třída  $S_{B3}$ ) na době vyluhování v EDTA o koncentraci  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ , (přídavek rtuti  $50 \mu\text{g.g}^{-1}$ )

Table 15: The dependence of mercury concentrations extracted from enriched sediment  $S_B$ , (fraction  $S_{B3}$ ) on the leaching time in EDTA ( $c = 0.1 \text{ mol.l}^{-1}$ ), (enrichment  $50 \mu\text{g.g}^{-1}$ )

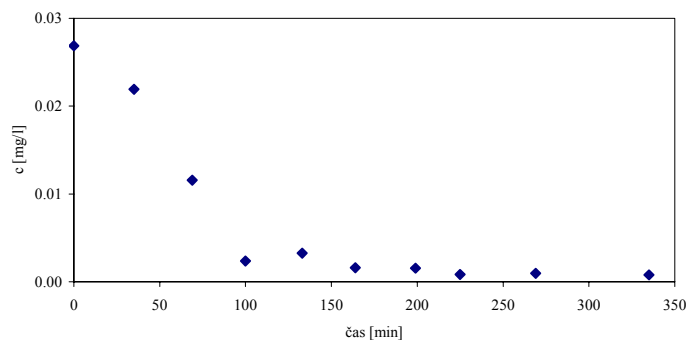
Čas [min]	Koncentrace rtuti c [mg.l <sup>-1</sup> ]	Čas [min]	Koncentrace rtuti c [mg.l <sup>-1</sup> ]
0	< 0,001	361	0,003
5	0,007	392	0,003
32	0,001	1024	0,004
82	0,002	2504	0,003
116	0,002	9667	0,003
170	0,002	16872	0,003
217	0,002	26942	0,004
256	0,004	37010	0,005
296	0,004	57185	0,006
328	0,008		





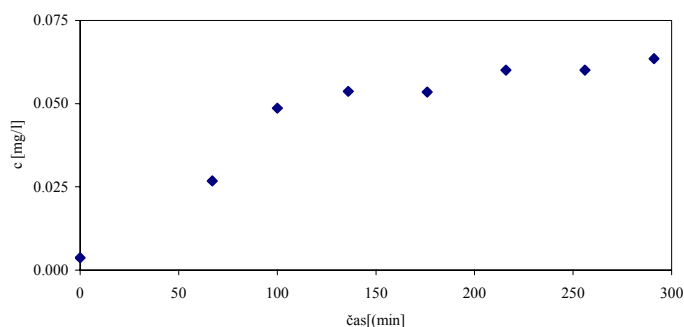
Obr. 3: Závislost koncentrace rtuti v obohaceném vzorku půdy  $P_A$  (zrnitostní třída  $P_{A3}$ ) na době vyluhování v kyselině dusičné o koncentraci  $2,0 \text{ mol.l}^{-1}$ , (přídavek rtuti  $50 \mu\text{g.g}^{-1}$ )

Fig. 3: The dependence of mercury concentrations extracted from enriched sediment  $P_A$  (fraction  $P_{A3}$ ) on the leaching time in nitrate acid ( $c = 2.0 \text{ mol.l}^{-1}$ ), (enrichment  $50 \mu\text{g.g}^{-1}$ )



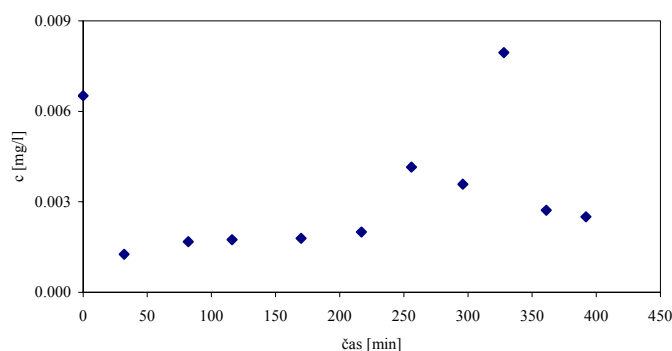
Obr. 4: Závislost koncentrace rtuti v obohaceném vzorku půdy  $P_A$  (zrnitostní třída  $P_{A3}$ ) na době vyluhování v EDTA o koncentraci  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ , (přídavek rtuti  $50 \mu\text{g.g}^{-1}$ )

Fig. 4: The dependence of mercury concentrations extracted from enriched soil  $P_A$  (fraction  $P_{A3}$ ) on the leaching time in EDTA ( $c = 0.1 \text{ mol.l}^{-1}$ ), (enrichment  $50 \mu\text{g.g}^{-1}$ )



Obr. 5: Závislost koncentrace rtuti v obohaceném vzorku sedimentu  $S_B$ , (zrnitostní třída  $S_{B3}$ ) na době vyluhování v kyselině dusičné o koncentraci  $2 \text{ mol.l}^{-1}$ , (přídavek rtuti  $50 \mu\text{g.g}^{-1}$ )

Fig. 5: The dependence of mercury concentrations extracted from enriched sediment  $S_B$ , (fraction  $S_{B3}$ ) on the leaching time in nitrate acid ( $c = 2.0 \text{ mol.l}^{-1}$ ), (enrichment  $50 \mu\text{g.g}^{-1}$ )



Obr. 6: Závislost koncentrace rtuti v obohaceném vzorku sedimentu  $S_B$ , (zrnitostní třída  $S_{B3}$ ) na době vyluhování v EDTA o koncentraci  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ , (přídavek rtuti  $50 \mu\text{g.g}^{-1}$ )

Fig. 6: The dependence of mercury concentrations extracted from enriched sediment  $S_B$ , (fraction  $S_{B3}$ ) on the leaching time in EDTA ( $c = 0.1 \text{ mol.l}^{-1}$ ), (enrichment  $50 \mu\text{g.g}^{-1}$ )

### Extrakce frakcí vzorků půdy a sedimentu

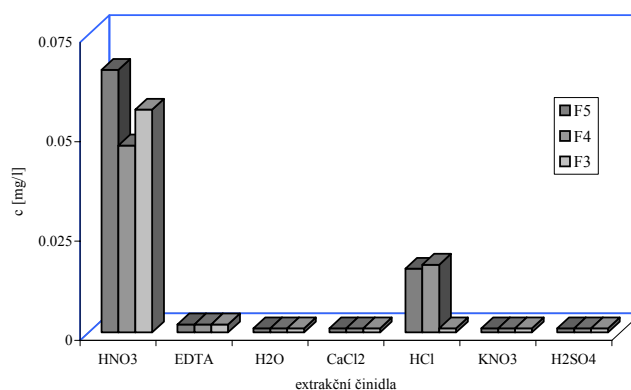
V tabulce č. 16 (obr. č. 7) srovnáváme obsahy rtuti vyloužené z jednotlivých frakcí vzorku půdy  $P_A$  použitím uvedených extrakčních činidel. Předpokládalo se, že nejvíce rtuti se vylouží z nejjemnější zrnitostní třídy ( $P_{A5}$ ) vzorku půdy, protože tato zrnitostní třída má největší reakční povrch a nejvyšší původní obsah rtuti.

Z nejjemnější zrnitostní třídy vzorku půdy ( $P_{A5}$ ), která má největší reakční povrch, se kyselinou dusičnou vyloužila nejvyšší koncentrace rtuti ( $0,066 \text{ mg.l}^{-1}$ ), nedošlo však k uvolnění většího množství rtuti z jemnější zrnitostní třídy  $P_{A4}$  ( $0,047 \text{ mg.l}^{-1}$ ) než ze zrnitostní třídy  $P_{A3}$  ( $0,056 \text{ mg.l}^{-1}$ ). Také koncentrace rtuti vyloužená do kyseliny chlorovodíkové není závislá na velikosti zrna, protože z nejjemnější zrnitostní třídy vzorku půdy ( $P_{A5}$ ), která má největší reakční povrch, nedošlo k uvolnění největšího množství rtuti do roztoku. Koncentrace vyloužené rtuti z jednotlivých frakcí vzorku půdy pomocí dalších činidel  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2$  a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $\text{KNO}_3$  byly menší než  $0,001 \text{ mg.l}^{-1}$ .

Tabulka č. 16: Koncentrace rtuti vyloužené ze vzorků jednotlivých frakcí obohaceného vzorku půdy  $P_A$  pomocí uvedených extrakčních činidel, (přídavek rtuti  $20 \mu\text{g.g}^{-1}$ )

Table 16: The mercury concentrations extracted from individual fractions enriched sample of the soil  $P_A$ , by mentioned extraction agents, (enrichment  $20 \mu\text{g.g}^{-1}$ )

Extrakční činidlo	Zrnitostní třídy půdy Koncentrace Hg [ $\text{mg.l}^{-1}$ ]		
	$P_{A5}$ ( $< 0,2 \text{ mm}$ )	$P_{A4}$ ( $0,2-0,63 \text{ mm}$ )	$P_{A3}$ ( $0,63-2 \text{ mm}$ )
$\text{HNO}_3$ ( $2 \text{ mol.l}^{-1}$ )	0,066	0,047	0,056
EDTA ( $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ )	0,002	0,002	0,002
$\text{H}_2\text{O}$	$< 0,001$	$< 0,001$	$< 0,001$
$\text{CaCl}_2$ ( $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ )	$< 0,001$	$< 0,001$	$< 0,001$
HCl ( $1 \text{ mol.l}^{-1}$ )	0,016	0,017	$< 0,001$
$\text{KNO}_3$ ( $1 \text{ mol.l}^{-1}$ )	$< 0,001$	$< 0,001$	$< 0,001$
$\text{H}_2\text{SO}_4$ ( $0,009 \text{ mol.l}^{-1}$ )	$< 0,001$	$< 0,001$	$< 0,001$



Obr. 7: Koncentrace rtuti vyloužené z jednotlivých frakcí obohaceného vzorku půdy  $P_A$  pomocí uvedených extrakčních činidel, (přídavek rtuti  $20 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )

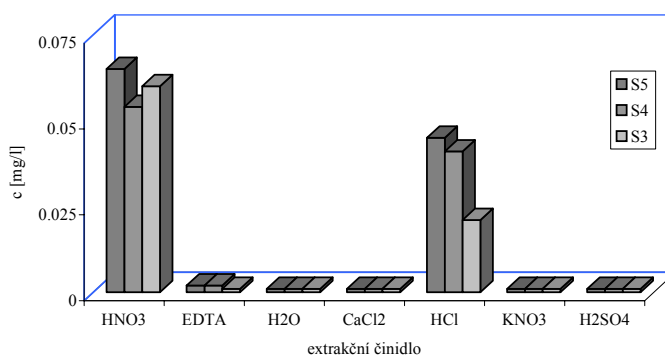
Fig. 7: The mercury concentrations extracted from individual fractions enriched sediment  $P_A$  by mentioned extraction agents, (enrichment  $20 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )

V tabulce č. 17 (obr. č. 8) srovnáváme obsahy rtuti vyloužené z jednotlivých frakcí vzorku sedimentu použitím uvedených extrakčních činidel. Koncentrace vyloužené rtuti z jednotlivých frakcí vzorku sedimentu pomocí činidel  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2$  a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $\text{KNO}_3$  byly menší než  $0,001 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Závislost mezi velikostí zrna a množstvím vyloužené rtuti se potvrdila pouze u výluhu s kyselinou chlorovodíkovou.

Tabulka č. 17: Koncentrace rtuti vyloužené ze vzorků jednotlivých frakcí obohaceného sedimentu  $S_B$  pomocí uvedených extrakčních činidel. (přídavek rtuti  $20 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )

Table 17: The mercury concentrations extracted from individual fractions enriched sediment  $S_B$  by mentioned extraction agents, (enrichment  $20 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )

Extrakční činidlo	Zrnitostní třídy sedimentu Koncentrace Hg [ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ]		
	$S_{B5}$ ( $< 0,2 \text{ mm}$ )	$S_{B4}$ ( $0,2-0,63 \text{ mm}$ )	$S_{B3}$ ( $0,63-2 \text{ mm}$ )
$\text{HNO}_3$ ( $2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )	0,065	0,054	0,060
EDTA ( $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )	0,002	0,002	$< 0,001$
$\text{H}_2\text{O}$	$< 0,001$	$< 0,001$	$< 0,001$
$\text{CaCl}_2$ ( $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )	$< 0,001$	$< 0,001$	$< 0,001$
$\text{HCl}$ ( $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )	0,045	0,041	0,021
$\text{KNO}_3$ ( $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )	$< 0,001$	$< 0,001$	$< 0,001$
$\text{H}_2\text{SO}_4$ ( $0,009 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )	$< 0,001$	$< 0,001$	$< 0,001$



Obr. 8: Koncentrace rtuti vyloužené z jednotlivých frakcí obohaceného vzorku sedimentu  $S_B$  pomocí uvedených extrakčních činidel, (přídavek rtuti  $20 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )

Fig. 8: The mercury concentrations extracted from individual fractions enriched sediment  $S_B$  by mentioned extraction agents, (enrichment  $20 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )

## Závěr

Úkolem práce bylo přispět k řešení problematiky stanovení vyluhovatelnosti rtuti z kontaminovaných materiálů jako je půda a říční sediment. Byla zhodnocena vyluhovatelnost rtuti slabými extrakčními činidly, která simulují podmínky v přírodě. Posuzovala se statická a dynamická metoda vyluhování rtuti a ověřovala se závislost koncentrace rtuti na době vyluhování. Také byla provedena vyluhovatelnost rtuti slabými extrakčními činidly z nejjemnějších frakcí sledované půdy a sedimentu.

Ke sledování vyluhovatelnosti rtuti z kontaminovaných materiálů byly vybrány dva vzorky půdy  $P_A$  (obsah rtuti  $0,7334 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) a  $P_B$  (obsah rtuti  $4,7300 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) ostravského regionu, vzorek říčního sedimentu  $S_A$  z řeky Bečvy (obsah rtuti  $0,8666 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) a vzorek sedimentu  $S_B$  ze dna Černého potoka v Ostravě-Přívózu (obsah rtuti  $0,5963 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

Chemické složení vzorků  $P_A$ ,  $P_B$  a  $S_A$  je uvedeno v tabulce 3. Vzorky  $P_A$  a  $S_B$  byly podrobeny síťové analýze a rozděleny do pěti frakcí různé zrnitosti, jak je uvedeno v tabulkách 4 a 5. K analýze byly použity pouze nejjemnější zrnitostní třídy půdy: P3 (0,63 – 2 mm), P4 (0,2 – 0,63 mm) a P5 (< 0,2 mm) a stejné zrnitostní třídy sedimentu (S3 – S5).

Vzorky byly postupně obohaceny přidavkem 10, 20, 50 a  $100 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  rtuti.

1. Při vyluhování rtuti z původních vzorků půd  $P_A$ ,  $P_B$  a říčního sedimentu  $S_A$ , byla použita méně agresivní vyluhovací činidla: HCl ( $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ),  $\text{HNO}_3$  ( $2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ), EDTA ( $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ),  $\text{CaCl}_2$  ( $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ),  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $0,009 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ),  $\text{KNO}_3$  ( $1,0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ). Přestože původní koncentrace rtuti v kontaminovaných zeminách a říčním sedimentu přesahovala povolené limity pro půdy, nedochází k jejímu vyloužení slabými extrakčními činidly, o kterých předpokládáme, že by mohly ovlivnit mobilitu rtuti. Koncentrace rtuti vyloužené ze vzorků půd pomocí slabých vyluhovacích činidel byly ve všech případech menší než  $0,001 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  a můžeme tedy předpokládat, že za těchto podmínek nedojde k uvolnění rtuti do životního prostředí.

Při vyluhování rtuti z obohacených vzorků půd a sedimentu byla použita stejná vyluhovací činidla jako v předcházejícím případě. Vzorky byly obohaceny 10, 50 a  $100 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  rtuti. Z půdy  $P_B$ , která obsahovala více organických částí (vyšší ztráta žiháním) se uvolňovalo menší množství rtuti (i přidané) a její sorpční schopnost vázat rtuť byla větší než u půdy  $P_A$ . I větší množství přidané rtuti (až  $100 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) je velmi rychle vázáno do komplexů s huminovými kyselinami a do nerozpustných sloučenin a zůstává v tuhé fázi. Také výluhy obohacených půd a sedimentu provedené výše uvedenými extrakčními činidly mají velmi nízké koncentrace rtuti.

Na základě získaných výsledků můžeme předpokládat, že uvedenými slabými extrakčními činidly nedochází k uvolnění rtuti ze znečištěných půd a říčního sedimentu do spodních vod a tím pádem pravděpodobně těmito reakčními mechanismy nedochází ke kontaminaci případně vegetace. Protože se však jedná o laboratorní, krátkodobý, vyluhovací postup (odlišný od konkrétních, dlouhodobých podmínek v přírodě), nemůžeme s jistotou tvrdit, že nedochází k mobilitě rtuti do potravinového řetězce. Rtuť může být teoreticky vyluhována z kontaminovaných materiálů v podstatně nižších koncentracích, které jsou pod limitní hodnotou stanovení tohoto prvku.

2. K posouzení vyluhovatelnosti rtuti z jemnějších frakcí půdy  $P_A$  (P3 - P5) a sedimentu  $S_B$  (S3 - S5) statickou, dynamickou a dlouhodobou metodou byla použita výše uvedená slabá vyluhovací činidla. Vzorky byly obohaceny přidavkem  $20 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  rtuti. Koncentrace rtuti vyloužené oběma metodami vodou, kyselinou sírovou a chloridem vápenatým pro všechny zrnitostní třídy půdy i sedimentu byly  $< 0,001 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Koncentrace rtuti ve výluzích z půdy i sedimentu v kyselině dusičné a chelatonu vykazují vyšší výsledky pro statickou metodu, kdežto výluhy v kyselině chlorovodíkové byly v obou případech s vyššími koncentracemi získanými postupem dynamickým.

Vyluhované obsahy rtuti jsou však ve srovnání s původním obsahem rtuti v půdě a sedimentu velmi nízké. Můžeme říct, že i po obohacení vzorků rtutí, zůstává rtuť pevně vázaná v půdě a sedimentu.

K posouzení dlouhodobého vyluhování obohacených frakcí vzorků půdy  $P_A$  ( $P_{A3}$ ) a říčního sedimentu  $S_B$  ( $S_{B3}$ ) byla vybrána kyselina dusičná ( $2,0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) a EDTA ( $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ). U obou vzorků půdy i říčního sedimentu je časová závislost vyluhovatelnosti rtuti kyselinou dusičnou shodná. Od počátku pokusu dochází k prudkému zvýšení koncentrace až do ustálení rovnovážného stavu (půda 30320 min, sediment 35921 min). Také závislost vyluhovatelnosti rtuti z půdy i sedimentu EDTA vykazuje shodný průběh. Na počátku pokusu dochází k prudkému poklesu koncentrace rtuti vznikem stabilních komplexů, poté se ustavuje rovnováha. Výsledky jsou zatíženy systematickou chybou zmenšování objemu vyluhovacího činidla při

odběru jednotlivých podílů v určitých časových úsecích, přesto však trend jednotlivých závislostí je zřetelný.

3. K posouzení závislosti vyluhovatelnosti na velikosti zrna byly vybrány nejjemnější zrnitostní třídy půdy P<sub>A</sub> (P<sub>3</sub> – P<sub>5</sub>) a sedimentu S<sub>B</sub> (S<sub>3</sub> – S<sub>5</sub>), vzorky byly obohaceny přídavkem 50 μg.g<sup>-1</sup> rtuti. Vzorky byly extrahovány výše uvedenými extrakčními činidly. Podle výše uvedených výsledků můžeme konstatovat, že koncentrace rtuti vyloužená do jednotlivých extrakčních činidel není závislá na velikosti zrna. Z nejjemnějších frakcí vzorků půdy (P<sub>A5</sub>) a sedimentu (S<sub>B5</sub>), které mají největší reakční povrch, nedošlo vždy k uvolnění největšího množství rtuti do roztoku, tak jak se předpokládalo. Na vyluhování rtuti má pravděpodobně vliv i obsah organické hmoty (ztráta žiháním). Předpokládáme, že čím větší je ztráta žiháním, tím je větší obsah organické hmoty a huminových kyselin v půdě nebo sedimentu. V této práci se výše popsaná závislost projevila jen u vyluhování rtuti kyselinou dusičnou. Nejjemnější zrnitostní třída sedimentu S<sub>B5</sub> měla největší hodnotu ztráty žiháním (12,37 %), nejvyšší původní obsah rtuti (0,836 μg.g<sup>-1</sup>) a vyloužila se nejvyšší koncentrace rtuti (0,065 mg.l<sup>-1</sup>). Také nejjemnější zrnitostní třída půdy měla nejvyšší hodnotu ztráty žiháním (9,60 %), nejvyšší původní obsah rtuti (1,026 μg.g<sup>-1</sup>) a také se vyloužila nejvyšší koncentrace rtuti (0,066 mg.l<sup>-1</sup>). U ostatních činidel nebyla prokázána žádná závislost mezi původním obsahem rtuti, obsahem organických látek (ztráta žiháním) a koncentrací vyloužené rtuti.

## Literatura

- [1] Třebichavský, J., Havrdová, D., Blohberger, M.: Škodliviny 1 – Toxické kovy. Kutná Hora, 1998.
- [2] Herčík, M.: Životní prostředí. Ostrava: VŠB–TU Ostrava, 1996, s. 79-84.
- [3] Plšek, Z., Steček, L.: Ověření intenzity přechodu rtuti z půdy do rostlinných produktů: ÚKZÚZ Opava, 1996.
- [4] Pavlíček, V., Steiner, A., Klementová, Z.: Obsahy rizikových prvků v půdách okresu Nový Jičín. ÚKZÚZ, Opava: 1978, s. 14 - 16.
- [5] Zavadská, M., Žemberyová, M.: Stanovenie a špeciácia zlúčenín ortuti vo vzorkách životného prostredia technikami metódy AAS. Chemické listy, 1999, s. 91-98.
- [6] Kafka, Z., Punčochářová, J.: Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita. Chemické listy 96, 2002, s. 611-617.
- [7] Bencko, V., Cikrt, M., Lener, J.: Toxické kovy v pracovním a životním prostředí člověka. Praha: Avicenum, 1995, s. 235-254.
- [8] Kolář, L.: Hygiena půd. DTP České Budějovice, 1999, s. 56-99.
- [9] Cibulka, J. a kolektiv: Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře. Praha: Academia, 1991, s. 26-70.
- [10] Fergusson, J.E.: The heavy elements, chemistry, environmental impact and health effects. Oxford: Pergamon Press, 1990.
- [11] Vojteková, V., Mackových, D., Krakovská, E., Remetieová, D., Tomko, J.: Štúdium biopristupných foriem prvkov riečnych sedimentov v oblastiach zaťažovaných hutníkou Luhačovice: In sborník Hutní analytika 2002, s. 135.
- [12] Tichý, M.: Toxikologie pro chemiky. Praha: Karolinum-nakladatelství Univerzity Karlovy, 1998, 63 s.
- [13] Greenwood, N.N., Earnshaw, A.: Chemie prvků. Praha: Informatorium, 1993, 1494 s.
- [14] Koplík, R., Čurdová, E., Mestek, O.: Speciace stopových prvků ve vodách, půdách, sedimentech a biologických materiálech. Chemické listy, 1997, s. 38-47.
- [15] West, T.S.: Complexometry with EDTA and related reagents. BDH Chemicals Ltd Poole, 1969, s. 16-17.
- [16] Březina, F. aj.: Chemické tabulky anorganických sloučenin. Praha, SNTL, 1986, s. 188-196.
- [17] Žáček, L.: Úprava huminových vod čiřením. Praha, Zemědělské nakladatelství BRÁZDA, 1991, s. 5-8.
- [18] Kolektiv autorů: Stopové a toxické látky v životním prostředí. Ústí nad Labem, Dům techniky ČSTVS, 1988, s. 42-48.
- [19] Verloo, M., Eeckhout, M.: Intern. J. Environ. Anal. Chem. 39, 1990, s. 187.
- [20] McLaren, R. G., Cameron, K. C.: Soil Science. Oxford, Oxford university Press. 1996, 304 s.

- [21] Beneš, S., Pabianová, J.: Přirozené obsahy, distribuce a klasifikace prvků v půdách. *VŠZ, Praha 1987*.
- [22] Fiedler, H., J., Rösler, H., J.: Spurenelemente in der Umwelt, Jena. *VEB Gustav Fischer Verlag Jena, 1987, s. 68 – 69, 166 – 167, 186*.
- [23] Dvorská, P.: Stanovení Hg vyloučené ze silně kontaminovaných půd. *Diplomová práce, VŠB – TU Ostrava, 1999*.
- [24] Bernhard, M., Brinckman, F. E., Sadler, P.J.: The Importance of Chemical "Speciation" in Environmental Processes. *Dahlem Konferenzen 1986, Springer Verlag Berlin, Heidelberg. 1986*.
- [25] Halko, R., Hutta, M.: Špeciácia a stanovenie ortuti metodami vysokoúčinej kvapalinovej chromatografie. *Chem. Listy 94, 2000, s. 292*.
- [26] Kuldvere, A.: *Analyst 115, 1990, s. 559*.
- [27] Landi, S., Fagioli, F.: *Anal. Chim. Acta 298, 1990, s. 363*.
- [28] Kingston, J. K., Mc Intosh, S.: *At. Spectrosc. 16, 115 (1995)*.
- [29] Welz, B., Schlemmer, G., Mudakavi, R.J.: *J. Anal. At. Spectrom. 7, 499 (1992)*.
- [30] Karadjova, I., Mandjukov, P., Tsakovsky, S., Simeonov, V., Stratis, J.A., Zacharidis, G.A.: *J. Anal. At. Spectrom. 10, 1065 (1995)*.
- [31] Bulska, E., Kandler, W., Hulanicki, A.: CANAS '95 Coloquium Analytische Atomspektroskopie, *Bodenwerk Perkin-Elmer, Überlingen 1996, s. 601*.
- [32] Ombaba, J.M.: *Microchem. J. 53, 1996, s. 195*.
- [33] Moskálová, M., Žeberyová, M.: XIII. seminár atómovej spektrochémie, In *Zborník, Podbanské 1996, s. 270*.
- [34] Bernero-Barrera, P., Moreda-Pineiro, J., Moreda- Pineiro, A., Bernero-Barrera, A.: *Anal. Chim. Acta 296, 1994, s. 181*.
- [35] Bombach, G., Bombach, K., Klemm, W.: *Fresenius'J. Anal. Chem. 350, 1994, s. 18*.
- [36] Wilken, R.D.: *Fresenius'J. Anal. Chem. 342, 1992, s. 795*.
- [37] Nagase, H., Ose, Z., Sato, T., Mitani, K., Ishikawa, T.: *Intern. J. Environ. Anal. Chem. 7, 1980, s. 285*.
- [38] Padberg, S., Burow, M., Stoeppler, M.: *Fresenius'J. Anal. Chem. 346, 1993, s. 686*.
- [39] Sakamoto, H., Tomiyasu, T., Zonehara, N.: *Anal. Sci. 8, 1992, s. 35*.
- [40] Ravishankar, B. R., Auclair, J. C., Tyagi, R. D.: *Water Pollution Research Journal of Canada. 29, 1994, s. 457*.
- [41] Yong, R. N., Galvez-Cloutier, R., Phadungchewit, Y.: *Canadian Geotechnical Journal. 30, 1994, s. 834*.
- [42] Teixeira, C.A., Samana, J., Brun, A.: Study of different leaching methods of metallic elements from coal fly ash. *Environmental Technology, 13, 1992, s. 1187-1192*.
- [43] MŽP ČR: Metodická příručka pro stanovení vyluhovatelnosti odpadů. *Praha, 1997*.
- [44] Norma ČSN EN 1483: Jakost vod – Stanovení rtuti. Srpen 1998.
- [45] Vyhláška MŽP č. 13/1994 Sb., k zákonu č. 334/1992 Sb.
- [46] Münstrová, M.: Posouzení vyluhovatelnosti Hg slabými vyluhovacími činidly. *Diplomová práce, Ostrava, 2002*.
- [47] Štefanidesová, V., Seidlerová, J., Dvorská, P.: Kontaminované půdy a rtuť tvoří stabilní komplexy. *Odpady. č. 11, 2000, s. 23-24*.
- [48] Hassett, D., J.: Scientifically valid leaching of coal conversion solid residues to predict environmental impact. *Fuel Processing Technology 39, 1994, s. 445-459*.
- [49] Stone, M., Marsalek, J.: Trace metal composition and speciation in street sediment: Sault Ste. Marie, Canada. *Water, Air and Soil Pollution v 87 n 1-4 Feb 1996, s. 149-169*.

- [50] Wasay, S.A.: Leaching behaviour of trace toxic metals from fly ash, their seepage control to groundwater and utilisation of fly ash. *J. Environ. Sci. Health, A27(1)*, 1992, s. 25-39.
- [51] Dudas, M., J.: Long-Term leachability of selected elements from fly ash. *Environmental Science & Technology*. 15, No 7, 1981, s. 840-843.
- [52] Waren C., J., Dudas, M., J.: Mobilization and attenuation of trace elements in an antifically weathered fly ash. *Project 2485-1*, 1986, s. 2-3.
- [53] Hjelmar, E.A. et al.: Leaching and soil/groundwater transport of contaminants from coal combustion residues. *Luxemburg: Office for official publications of the European Communities*, 1992, s. 25-26.
- [54] ČSN 015030: Stanovení zrnitosti síťovým rozborem, účinnost od 1.1. 1969, Praha.

## Summary

### Introduction

Along with the evolution of the human population the role of the antropogenous resources increased in the mobility of the pollutants in the environment. The elements, which existed previously only in low concentrations, began to loose into the biosphere [1]. In the sphere of the damaging heterogeneous matters of inorganic origin the biggest problem represent heavy metals, such as cadmium, lead, mercury and chromium, which are the most dangerous elements. The results of the experiments carried out at the ÚKZÚZ Opava proved the presence of mercury in the underground parts of plants cultivated in the contaminated soils [3, 4]. So far it has not been found which reaction mechanisms passed the mercury into the plants. The first aim of this work was to verify the possibility of the extraction of mercury from the contaminated soils and river sediment by means of extraction agents, and, according to the results, to evaluate the mobility and the bio-availability of mercury. Another aim was to verify some selected extracting methods (statical, dynamical and long duration). The last aim was to evaluate the dependence of grain size of the contaminated materials on the concentration of the extracted mercury.

### The determination of mercury in soils, sediments and sludge

The formerly often used method of the determination of mercury based on the rise of dithizon complex is in present days being replaced by a quicker determination by means of atom absorption spectrometry, atom fluorescent spectrometry and neutron activation spectrometry. The liquid chromatography is today's most used method of the determination of individual forms of mercury in materials [25]. Commonly used techniques of the determination of total mercury content in soils, sediments and sludge decompose the samples by means of strong acids [26] or strong oxidative agents [27, 28] and the mercury concentration is determined by spectrometric methods. These operations are time consuming.

The up to date equipment of chemical laboratory decomposes the samples under higher pressure and temperature, or the microwaves decomposition is used [29 - 34]. The decomposition under higher pressure and temperature is quicker and allows using of smaller values of acids. Decomposition in nitrate acid was carried out by Welz [29] and Karadjova [30], nitrate acid with fluoride acid were used in the work [33].

Bulska [31] used for microwave decomposition of the environmental samples (sludge, soils and sediments) chloride acid, nitrate acid, and aqua regia. Recovery was verified by CRM and in the chloride acid it was only 25 %, in the nitrate acid 81 %. Mercury was determined by AAS-CV.

Advanced mercury analyser AMA 254 permits the determination of the total mercury content in the homogenous solid samples without previous treatment. By means of AMA 254 were determined mercury contents in the contaminated soils of Slovakia and north Moravia [23, 33]. The results were in good accordance with the ones acquired by XRFS.

The method that gives solid sample directly into atomiser of atom absorption spectrometer has the results, which are comparable to the results of the method AAS-CV. (Karadjova [30] and Bernero – Barrera [34]).

The elemental mercury is too volatile to use only the method ET - AAS, therefore the chemical modifiers as PdCl<sub>2</sub>, Pd(NO)<sub>3</sub>, or the mixtures of palladium with another element are used. The reduction characteristics are eliminated by means of using pyrolytical cuvettes [29, 30, 31, 34].

Mercury forms amalgams with other metals (Ag, Au, and Pt) and this attribute is used by pre concentration techniques. The sample is reduced by  $\text{SnCl}_2$  or  $\text{NaHB}_4$  and the loosed mercury is captured into amalgam and then it is termically loosed into unit of measurement [35].

Differentiation of methylmercury from the inorganic bounded compounds is the initiation point of the speciation analysis. The release of mercury from sediments, soils and sludge is carried out by chloride acid, despite the fact that the organomercury compounds are bound in these materials very strongly.

The other methods are based on the extraction of homogenous and acidified samples by benzene or toluene and following distillation with water vapour. The results are in good accordance with results of CRM [36, 37, 38].

The environmentally significant compounds are elementary mercury -  $\text{Hg}^0$ , compounds of  $\text{Hg}_2^{2+}$ , -  $\text{Hg}^{2+}$ , methylmercury -  $\text{CH}_3\text{HgX}$  and dimethylmercury -  $\text{CH}_3\text{HgCH}_3$ . The soluble compounds are:  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Hg}(\text{SH})_2$  and un soluble compounds are  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{HgS}$  [25].

The speciation analysis of mercury in soils is based on the sequential extraction methods [36, 38, 39].

Sakamoto et al. [39] extracted the mercury species by chloroform, sulphate acid and sodium chloride with nitrate acid. The mercury concentration was determined by CV AAS method.

For a more detailed speciation is very often used the gas or liquid chromatography and with the following determination of mercury by AAS [38, 25].

The soils contaminated by mercury were characterised by the grain size, by the content of heavy metals acquired by sequential analyse, they were characterised morphologically and by the XRFS method. Distinct differences were discovered between Hg speciation in the sediments. The speciation analysis must be carried out individually for each material to predict the influence on the environment [40].

The detention of heavy metals in the individual fractions of soils depends on the pH value of soil solution, on the composition of soil and on the type of heavy metal. The capacity of soil to capture high amounts of dangerous heavy metals depends on the pH value of soil and on its buffer capacity [41].

### **The extraction methods**

The extraction methods, used usually for the evaluation of heavy metals content in the soils, sediments, sludge and other contaminated materials, show very different results at individual procedures because different extraction conditions are used (pH of extracted agents, time of extraction, rate solid phase to liquid phase, extraction method etc.). Among the often used methods there are the statical leaching (long and short time), dynamical extraction with vertical or horizontal shaking, column procedure and the following extraction.

The norms [43, 44, 45] review the extraction of contaminated samples of soil by means of water (ratio solid/liquid - 1/10) and nitrate acid. For the determination of mercury in the extracts are used the following analytical methods - AAS CV, HG AAS, ETA AAS, FA AAS, ICP AES, AMA-254.

In the works [46] and [47] the leachability of mercury of contaminated soil and river sediment was determined by means of slight extraction agents -  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$  ( $0.2 \text{ mol.dm}^{-3}$ ),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $0.009 \text{ mol.dm}^{-3}$ ), EDTA ( $0.1 \text{ mol.dm}^{-3}$ ),  $\text{CaCl}_2$  ( $0.1 \text{ mol.dm}^{-3}$ ) and  $\text{KNO}_3$  ( $1.0 \text{ mol.dm}^{-3}$ ) according to the above mentioned procedures. Despite the higher mercury contents in the original samples, the mercury concentration in extracts was lower than  $0.001 \text{ mg.dm}^{-3}$ . It was demonstrated that the mercury in these samples was bounded in the stable chemical compounds. The pre treatment of the samples to the grain size smaller than 0.2 mm does not cause higher concentrations of mercury in extracts.

The TCLP test (Toxicity characteristic leaching procedure) from fly ash was carried out in the work. The original contents of toxic heavy metals in these materials were high, but the concentrations of metals in the extracts were  $\text{Hg} < 0.001 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $\text{Pb} < 0.01 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $\text{Cd} < 0.05 \text{ mg.dm}^{-3}$  [48].

Marsalek a Stone [49] tried to extract the dangerous metals (Cu, Pb, Ni a Zn) from sediment by the chloride acid in duration of 12 hours. Lead and zinc were present in the form of carbonate, in the iron and manganese oxide and in the organic matter, whereas the cadmium showed higher concentrations in the organic matter and lower in the carbonate form. The metals from these materials are bioavailable and they pollute the water.

Wasay [50] extracted toxic metal (Hg, Cr, As) from fly ash at various pH (3.5 – 10.5). The sample of ash was extracted by water for the duration of different time intervals. The suitable values of pH were modified



by dilution of acid and alkali solutions. At pH 3.5 the mercury concentration was the highest ( $3.06 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) and with increasing pH value the mercury concentration decreased. The concentrations of extracted chromium and arsenic at pH 3.5 were the lowest ( $\text{Cr} - 28.8 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  and  $\text{As} - 4.0 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) and with increasing pH the concentrations of these two elements increased.

Dudas [51] carried out the long term leaching of chosen elements from ash by water. Distilled water was continually applied for the period of 2 years. The extracts were analysed by AAS method. Hassett [48] used the LTL leaching method (long-term leaching) to evaluate the characteristics of fly ash. The samples were analysed after 18 hours and then at certain intervals for the period of 90 days. After a long term contact of sample with water secondary hydrated phases were founded with different mineralogical and chemical composition.

The article [42] describes the column leaching method for the extraction of metals Pb and Cd. The test takes 546 hours. The concentrations of metals in leachate were under detection limit.

Waren and Dudas [52] carried out column leaching method of elements (Al, Si, Ca, Na, K, Mg, Fe and Mn) from fly ash by means of 5 back on back columns. The concentrations of metals were the highest from the first column, and then they were decreasing

The next article [53] reviews another column method. The samples with extraction agents were given into plastic column (average 0.2 or 0.145 m, high 0.6 m). The extracting agents were applied from bottom and the fractions of extracts were taken from above. The extracting agent was water with:  $0.5 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  NaCl,  $0.19 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $0.25 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{CaCl}_2\cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  and  $0.27 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . The following elements were determined - As, Cr, Mo, Se, V and Hg - by means of AAS.

According to the INSA method [42] was the procedure made up from three successive extractions, each of them takes 24 hours (the whole process takes 72 hours time). The samples of fly ash ( $100 \text{ g}/\text{dm}^3$  of demineralized water) were saturated with carbonate oxide and with air. The concentrations of elements after extraction were measured by ICP-AES.

Other following leaching test was carried out as follows [53]. The sample of fly ash with different ratio of solid phase/liquid phase was shaken for 23 hours. After filtration the solid rest was given back into the reagent bottle and it was extracted again. The process was repeated 5 times. The mercury concentration after 5 extractions was under detection limit.

## Materials and methods

### Samples

For the monitoring of leachability of mercury from contaminated materials were selected two samples of soil  $P_A$  (total mercury content  $0.7334 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) and  $P_B$  (total mercury content  $4.7300 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) from the Ostrava region and two samples of river sediment,  $S_A$  (from the river Bečva, (total mercury content  $0.8666 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) and  $S_B$  from the stream Černý potok in Ostrava-Přívov (total mercury content 0.5963) in Czech republic. The chemical compositions of the samples  $P_A$ ,  $P_B$  a  $S_A$  are mentioned in the table 3. The samples  $P_A$  and  $S_B$  were sieved into 5 fraction according to the grain size as it is previewed in the tables 4 and 5. For the extraction procedure the smallest fractions of soil:  $P_{A3}$  (0.63 – 2 mm),  $P_{A4}$  (0.2 – 0.63 mm) a  $P_{A5}$  (< 0.2 mm) and of sediment ( $S_{B3}$  –  $S_{B5}$ ) were used. The chemical analysis of individual fractions was carried out by means of XRF spectrometer SPECTRO X-LAB, firm SPECTRO AI (SRN). The total contents of mercury were determined by AMA 254 firm Altec CR. Both these instruments are running at the VUCHEM (IMACH Institute of materials chemistry) the VŠB –TU Ostrava, CR. Results of the chemical analysis and total mercury content are mentioned in the table 3,4 and 5.

The chemical composition of the soil samples is similar, in spite of the different total mercury contents. The sample  $P_B$  has higher of loss by ignition. The chemical composition of sediment is in accordance with the composition stated in literature. The highest total content of mercury was in the finest fraction of soil. All the soil fractions had higher total mercury content than the sediment ones.

### Extraction of the samples

The determination of the leachability of the original samples of soil and sediment ( $P_A$ ,  $P_B$ ,  $S_A$ ) was carried out by means of less aggressive extraction agents  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $0.009 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ),  $\text{HCl}$  ( $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ), EDTA

(0.1 mol.l<sup>-1</sup>), CaCl<sub>2</sub> (0.1 mol.l<sup>-1</sup>), KNO<sub>3</sub> (1 mol.l<sup>-1</sup>), HNO<sub>3</sub> (2 mol.l<sup>-1</sup>), according to the methodical procedure [45]. The leachability by means of water was carried out according to the method [43].

### **Enrichment of the samples**

According to the former results [46] all these samples of soil and sediment were enriched by addition of 10, 20, 50, and 100 µg Hg/g of sample (addition of appropriate amounts of solution of mercury nitrate with the concentration  $c = 1.00 \text{ g.l}^{-1}$ ). The determination of mercury in extracts was carried out by the above mentioned procedure.

### **Static extraction method**

Two analytical samples ( $10.00 \pm 0.02 \text{ g}$ ), enriched by  $20 \text{ µg.g}^{-1}$  of mercury, were placed into plastic bottle (250 ml),  $100 \pm 0.2 \text{ ml}$  of the extraction agents was added. The suspension was thoroughly hand shaken and it was left standing 16 ours (over night). After the 16 hours it was shortly shaken again. It was filtered and the mercury concentration in filtrate was determined by means of AAS-CV spectrometer. The results are an average of two determinations.

### **Dynamical extraction method**

Two analytical samples ( $10.00 \pm 0.02 \text{ g}$ ), enriched by  $20 \text{ µg.g}^{-1}$  of mercury, were placed into plastic bottle (250 ml) and the extraction agents was added ( $100 \pm 0.2 \text{ ml}$ ). The suspension was thoroughly hand shaken and it was left rotating on the laboratory shaker for 16 hours (over night). After the 16 hours t he suspension was filtered and the mercury concentration in filtrate was determined by means of AMA 254 spectrometer. The results are an average of two determinations. The stabilisation of filtrate was made by potassium dichromate, nitric acid and chloride acid.

### **Long-term extraction**

Two analytical samples ( $25.00 \pm 0.02 \text{ g}$ ), enriched by  $50 \text{ µg.g}^{-1}$  of mercury, were placed into plastic bottle (250 ml) and the extraction agent was added ( $250 \pm 0.2 \text{ ml}$ ). After vigorous shaking about 4 ml of the suspension was taken out by syringe and it was filtered and immediately after that the mercury was determined. The rest of the suspension was shaken again and in the next time interval was taken out a new portion. For the long-term leaching were selected HNO<sub>3</sub> ( $2 \text{ mol.dm}^{-3}$ ) a EDTA ( $0.1 \text{ mol.dm}^{-3}$ ).

### **Extraction of individual fractions of the samples**

From the individual fractions (fraction P3 – 5 a S3 – 5) two analytical samples ( $10.00 \pm 0.02 \text{ g}$ ), enriched by  $20 \text{ µg.g}^{-1}$  of mercury were taken out and ( $100 \pm 0,2 \text{ ml}$ ) of above mentioned extracting agents was added. The suspensions were extracted according to the above mentioned procedure and the mercury was determined by means of AMA 254 spectrometer.

## **Results and discussion**

### **Extraction by means of slight extracting agents**

The concentrations of mercury extracted from the contaminated soils and sediments by means of slight extracting agents are mentioned in the table 6. It is evident from these results that no mercury passed from these samples into the solutions. The mercury concentration was in all cases smaller than  $0.001 \text{ mg.dm}^{-3}$ . Only from the river sediment  $0.007 \text{ mg.dm}^{-3}$  of mercury was extracted by nitric acid. Concentrations of mercury in other extracting agents were lower than  $0.001 \text{ mg.dm}^{-3}$  too.

The results of mercury concentration after the extraction from the enriched samples are given in tables 7 – 9. It is evident from the results, that also after the enrichment of the samples only small amounts of mercury passed into the solution during the extraction. The differences in behaviour of booth the soils are evident. The soil P<sub>A</sub> (lower total content of mercury  $0.7334 \text{ µg.g}^{-1}$ ) passed into the solution higher amount of mercury (it has a lower sorptive capacity) than the soil P<sub>B</sub> (higher total content of mercury  $4.7300 \text{ µg.g}^{-1}$ ), that has higher sorptive capacity. The river sediment S<sub>A</sub> (total content of mercury  $0.8666 \text{ µg.g}^{-1}$ ) has a lower sorptive capacity and passed higher concentrations of mercury into the solutions. The same behaviour was found by the enrichment of 10, 50 and 100 µg of mercury per 1 g of sample (both the samples of soil and the river sediment too).

### **The comparison of statical and dynamical extraction method.**

The mercury concentrations taken from the extractions of individual fractions of the soil  $P_A$  (both methods) are given in the table 10. The mercury concentrations in the extracts from water, calcium chloride and sulphate acid are for all fractions of the soil  $< 0.001 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ . The mercury concentrations acquired by the statical method are higher in extracts from nitrate acid and chelaton. Extracts in the chloride acid have the opposite results.

The mercury concentrations taken from the extractions of individual fractions of the sediment  $S_B$  (both methods) are given in the table 11. The mercury concentrations in the extracts from water, calcium chloride, potassium nitrate and sulphate acid are for all fractions of the sediment smaller than  $0.001 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ . The mercury concentrations acquired by the statical method are higher in extracts from nitrate acid and chelaton. The mercury concentrations were higher in extracts from chloride acid acquired by the dynamical method, as in the previous case.

It was assumed, that the statical method would give lower mercury concentrations from soils and sediment too, because the phase interface between liquid and solid phase is small and the reaction proceeds only on this interface. However, using the statical method, higher concentrations were acquired by the nitrate acid and chelaton. An exception was the extract in the chloride acid when the mercury concentrations were higher when using the dynamical method. Most probably the added mercury did not manage to sorb into the samples in the time of 16 hours and it remained in the extracting solution. Using the dynamical method, it was assumed, that the extracted mercury concentration would be higher, because by shaking the sample is being dispersed into the extraction agent and the reaction surface is large. But in the fact, the concentrations were lower.

### **Dependence of the mercury concentration on the time of extracting**

The results are given in the tables 12 to 15 (Fig. 3 - 6). The graphical dependencies are represented until the time of marked changes of the concentrations. The dependence of mercury concentration in the extract from enriched soil (fraction P3) on the leaching time by nitrate acid is on the Fig. 3. The concentration of the mercury in extracts increased up to the stable stage after 150 000 minutes. Inaccuracies are probably caused by the volatility of mercury and by the sorption on the surface of the bottles.

The dependence of mercury concentration on the time of the extraction by EDTA is as follows: at first the concentration sharply decreased and after three hours it increased to the stable values. EDTA makes highly stable complexes; they do not passed the mercury into the solution.

The same relations (tables 14 and 15) were found at the dependencies of the mercury concentration in extracts on the leaching time by nitrate acid and by EDTA for the river sediment (fraction S3)

### **Extraction of individual fractions of the samples of soil and river sediment.**

The table 16 previewed the mercury concentrations extracted from the individual fractions of the soil  $P_A$ , by means of the above mentioned extraction agents. It was supposed that the highest concentration of mercury would be extracted from the finest fractions of the soil and sediment.

From the finest fraction of soil ( $P_{A5}$ ), which has the largest surface the highest mercury concentration ( $0.066 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ) was extracted by the nitrate acid. However the mercury concentration ( $0.047 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ) from the finer fraction  $P_{A4}$  was not higher, than the one from the fraction  $P_{A3}$  ( $0.056 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ). The same results were in the chloride acid. Mercury concentrations in other extracts for all individual fractions were lower than  $0.001 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

The table 17 shows the mercury concentrations from individual fractions of sediment. According to the results, we can say that the grain size does not influence the mercury concentrations in extracts by the above mentioned extraction agents. The dependence was proved only at the extracts by chloride acid, other mercury concentrations were lower than  $0.001 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

### **Conclusion**

For the monitoring of the leachability of mercury from the contaminated materials were choosed too samples of soils  $P_A$  (the total concentration of mercury  $0.7334 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ) and  $P_B$  (the total concentration of mercury  $4.7300 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ) from the Ostrava region and the sample  $S_A$  of river sediment from the river Bečva (the total concentration of mercury  $0.8666 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ) and the sample  $S_B$  of river sediment from the river Černý potok in Ostrava-Přívov (the total concentration of mercury  $0.5963 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ). The analysis was carried out on the finest

fractions of the soils P3 (0.63 – 2 mm), P4 (0.2 – 0.63 mm) and P5 (< 0.2 mm) and on the same fractions of the sediment (S3 –S5).

The samples were individually enriched by the addition of 10, 20, 50 a 100  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  of mercury.

1. For the leachability of the mercury from the soil samples  $P_A$ ,  $P_B$  and from the river sediment sample  $S_A$  was applied the extraction method by the following extraction agents: water, HCl ( $1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ),  $\text{HNO}_3$  ( $2\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ), EDTA ( $0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ),  $\text{CaCl}_2$  ( $0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $0.009\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ),  $\text{KNO}_3$  ( $1.0\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ). The contents of mercury in these extracts were in all cases lower than  $0.001\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  and we can expect that under these conditions no mercury will pass into the environment and that these reaction mechanisms do not cause the contamination of the vegetation. The mercury concentrations in the enriched extracts were mostly low.
2. For the estimation of the leachability of the mercury from the finest fraction of the enriched soil samples  $P_A$  (P3 - P5) and the sediment samples  $S_B$  (S3 - S5) were used the above mentioned reagents. The concentrations of the mercury acquired by the statically extraction method were higher than the ones acquired by the dynamically extraction method. The exception was the extraction for HCl (soil), HCl and EDTA (for the finest fraction of sediment). Probably, the added mercury did not sorb into the soil on the small reaction surface, in the time of 16 hours, in which the extraction happens, and it remained in the solution of the extraction agent.
3. The fractions of the soils and of the sediment (0.63 – 2 mm), enriched by the addition of  $50\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  mercury were extracted in the time of 4.5 months by nitrate acid and by ETDA. The mercury concentrations in the nitrate acid extracts (soil and sediment) decreased until as the equilibrium was reached after about 150 000 minutes. The mercury concentration in the ETDA extracts (soil and sediment) increased to the equilibrium after about 120 minutes and did not change any more.
4. For the estimation of the dependence of the leachability on the grain size were taken the finest fractions of the soils  $P_A$  (P3 – P5) and the ones of the sediment  $S_B$  (S3 – S5). The samples were enriched by addition of  $50\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  mercury. According to the results stated above we can say that the particle size does not affect the extracted concentrations of mercury. From the finest soil fraction (P5) and sediment fraction (S5), which have the largest reaction surface, was not extracted the highest concentration of mercury into the solution, as it was expected.

The leachability of the mercury affects probably the content of the organic mass (loss by ignition).

Recenzenti: Doc. RNDr. Ervín Kozubek, CSc., VŠB-TU Ostrava,  
Doc. Ing. Helena Raclavská, CSc., VŠB-TU Ostrava.