

UNIVERZITA PARDUBICE FAKULTA
CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2019

David Friedl

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Postavení rtuti v současném světě – toxicita, legislativa, aplikace

David Friedl

Bakalářská práce 2019

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 4. 7. 2019

David Friedl

Poděkování:

Mé poděkování patří Ing. Lence Janíkové Ph.D. za velmi příjemnou spolupráci, poskytnutou literaturu, odborné vedení a připomínky k mé bakalářské práci.

ANOTACE

Tato bakalářská práce je zaměřena na aktuální situaci týkající se rozsáhlého omezování používání rtuti z důvodu její vysoké toxicity. Zabývá se pohybem rtuti v životním prostředí, dále stručně shrnuje možnosti jejího stanovení a současnou legislativní situaci. Jedním z hlavních cílů práce je přehled dosavadního používání a seznámení se s vhodnými „bezrtuťovými“ alternativami.

KLÍČOVÁ SLOVA

rtuť, životní prostředí, toxicita rtuti, využití rtuti, legislativa

TITLE

Mercury in the present world – toxicity, legislation, application

ANNOTATION

This bachelor thesis is focused on the actual situation concerning extensive limitation of the use of mercury due to its high toxicity. It deals with movement of mercury in the environment, further briefly summarizes the possibilities of its determination and current legislative situation. One of the main purposes is an overview of current use and informing about mercury-free alternatives.

KEYWORDS

mercury, environment, mercury toxicity, use of mercury, legislation

OBSAH

1	Úvod.....	12
2	Rtuť	13
2.1	Fyzikálně-chemické vlastnosti rtuti.....	13
2.1	Toxicita rtuti a jejích sloučenin	14
2.1.1	Elementární rtuť	15
2.1.2	Anorganické sloučeniny rtuti	16
2.1.3	Organokovové sloučeniny rtuti.....	16
2.2	Pohyb rtuti v životním prostředí	18
2.2.1	Pohyb rtuti v atmosféře	18
2.2.2	Pohyb rtuti v hydrosféře	21
2.2.3	Pohyb rtuti v pedosféře	22
2.3	Možnosti stanovení rtuti.....	22
2.3.1	Optické metody – atomová absorpční spektrometrie (AAS).....	22
2.3.2	Elektrochemická rozpouštěcí analýza rtuti.....	24
2.4	Použití rtuti.....	24
2.4.1	Historie.....	24
2.4.2	Využití rtuti v průmyslu.....	25
2.4.3	Využití rtuti v lékařství	27
2.4.4	Využití rtuti v analytické chemii.....	29
2.5	Legislativní opatření týkající se omezení používání rtuti.....	30

2.5.1	Úmluva o dálkovém znečišťování ovzduší přesahujícím hranice států	30
2.5.2	Směrnice 2002/95/ES („RoHS“)	31
2.5.3	Směrnice 2011/65/EU („RoHS 2“)	31
2.5.4	Minamatská úmluva	32
2.5.5	Nařízení Evropského parlamentu a Rady (EU) 2017/852 o rtuti	32
3	Zhodnocení současného postavení rtuti	33
3.1	Omezení využívání rtuti	33
3.1.1	Těžba zlata v malém měřítku	33
3.1.2	Amalgámová elektrolýza.....	33
3.1.3	Výroba polyuretanů	33
3.1.4	Výroba vinylchloridu	33
3.1.5	Výbojky a zářivky.....	34
3.1.6	Dentální amalgámy	34
3.1.7	Vakcíny.....	34
3.1.8	Teploměry	34
3.2	Nahraditelnost rtuti	35
3.2.1	Těžba zlata v malém měřítku.....	35
3.2.2	Amalgámová elektrolýza.....	35
3.2.3	Výroba polyuretanů	36
3.2.4	Výroba vinylchloridu	36

3.2.5	Výbojky a zářivky.....	36
3.2.6	Dentální amalgámy	37
3.2.7	Teploměry	37
3.3	Budoucnost používání rtuti	37
4	Závěr	39
5	Seznam použité literatury	40

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

ŽP – životní prostředí

MeHg – methylrtuť

AAS – atomová absorpční spektrometrie

ppm (parts per million) – počet částic na jeden milion

ppt (parts per trillion) – počet částic na jeden bilion

LED – light emitting diode (dioda vysílající světlo)

BAT – nejlepší dostupné techniky

RoHS – omezení používání některých nebezpečných látek v elektrických a elektronických zařízeních

1 Úvod

Ve 20. století tvořila rtuť důležitou součást velkého množství výrobních procesů a výrobků díky svým speciálním vlastnostem. Současná zvýšená snaha o ochranu životního prostředí a zdraví člověka se zaměřila na omezování používání rtuti, ta je totiž vysoce toxickou látkou s tendencí hromadit se v potravních řetězcích. V posledních několika letech tak dochází k výrazným omezením, ať už v samotném dovozu nebo vývozu rtuti, ale i jejího používání v průmyslových procesech a výrobcích.

Kvůli potřebě vyrábět důležité produkty pro každodenní použití, ale zároveň bez využívání rtuti, je důležité nalézt vhodné „bezrtuťové“ alternativy jednotlivých procesů i výrobků. Tyto alternativy však mohou mít určité nevýhody a je důležité najít kompromis mezi užitnou hodnotou a ochranou životního prostředí a nás samotných.

Tato bakalářská práce se zabývá toxicitou jednotlivých forem rtuti, pohybem rtuti v životním prostředí, možnostmi, jak rtuť stanovit a legislativní stránkou. Cílem práce je zjistit aktuální stav využití rtuti po přijetí těchto legislativních opatření, dále prozkoumat vhodná alternativní řešení, jejich výhody a nevýhody, a nakonec predikovat možný vývoj používání rtuti.

2 Rtuť

2.1 Fyzikálně-chemické vlastnosti rtuti

Rtuť je stříbrolesklý přechodný kov. Je to jediný kov, který je za standardních podmínek kapalný. Teplota tání je $-38,84\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pod touto teplotou krystaluje v trigonální nebo hexagonální soustavě. Čistá pevná rtuť je poměrně měkká a tvárná. Bod varu je ve srovnání s jinými kovy poměrně nízký, pouhých $356,95\text{ }^{\circ}\text{C}$ (při $101\,325\text{ Pa}$), díky čemuž se dá čistit destilací. Zřetelně téká již při pokojové teplotě, jak je uvedeno v tabulce 1 [1]. Tato vlastnost je důležitá z pohledu inhalační toxicity, které se více věnuje další podkapitola.

Tabulka 1: Závislost tlaku par rtuti a jejího množství v 1 m^3 vzduchu, který je nasycen jejími parami, na teplotě [1].

Teplota [$^{\circ}\text{C}$]	Tlak par rtuti [Pa]	Množství rtuti [g] v 1 m^3 vzduchu nasyceného parami rtuti
0	0,028	0,002
20	0,173	0,014
100	37,19	2,42

Rtuť má relativně velkou hustotu, která je za standardních podmínek $13,59\text{ g/cm}^3$. Kvůli vysokému povrchovému napětí ($476 \cdot 10^{-3}\text{ N/m}$) je nesmáčivá a má snahu tvořit kuličky, tzn. nejmenší povrch vůči objemu. Je dobrým vodičem elektrického proudu. Při zahřívání se rtuť značně rozpíná a v rozmezí 0 až $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ je její roztažnost velmi přibližně úměrná roztažnosti plynů [1].

S řadou kovů tvoří slitiny – amalgámy. Snadno se slévá se stříbrem, zlatem, kadmíem, zinkem, sodíkem, draslíkem, olovem a cínem. Přírodní rtuť je směsí osmi stabilních izotopů, z nichž více jak polovinu tvoří izotop ^{200}Hg spolu s ^{202}Hg [2].

V přírodě se čistá kovová rtuť vyskytuje velmi vzácně. Průměrný obsah v zemské kůře je pouze $0,08\text{ ppm}$. Nejhojnějším nerostem rtuti je cinabarit (rumělka) – sulfid rtuťnatý. Výroba rtuti spočívá v pražení této rudy při teplotě nad $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ podle rovnice (1).

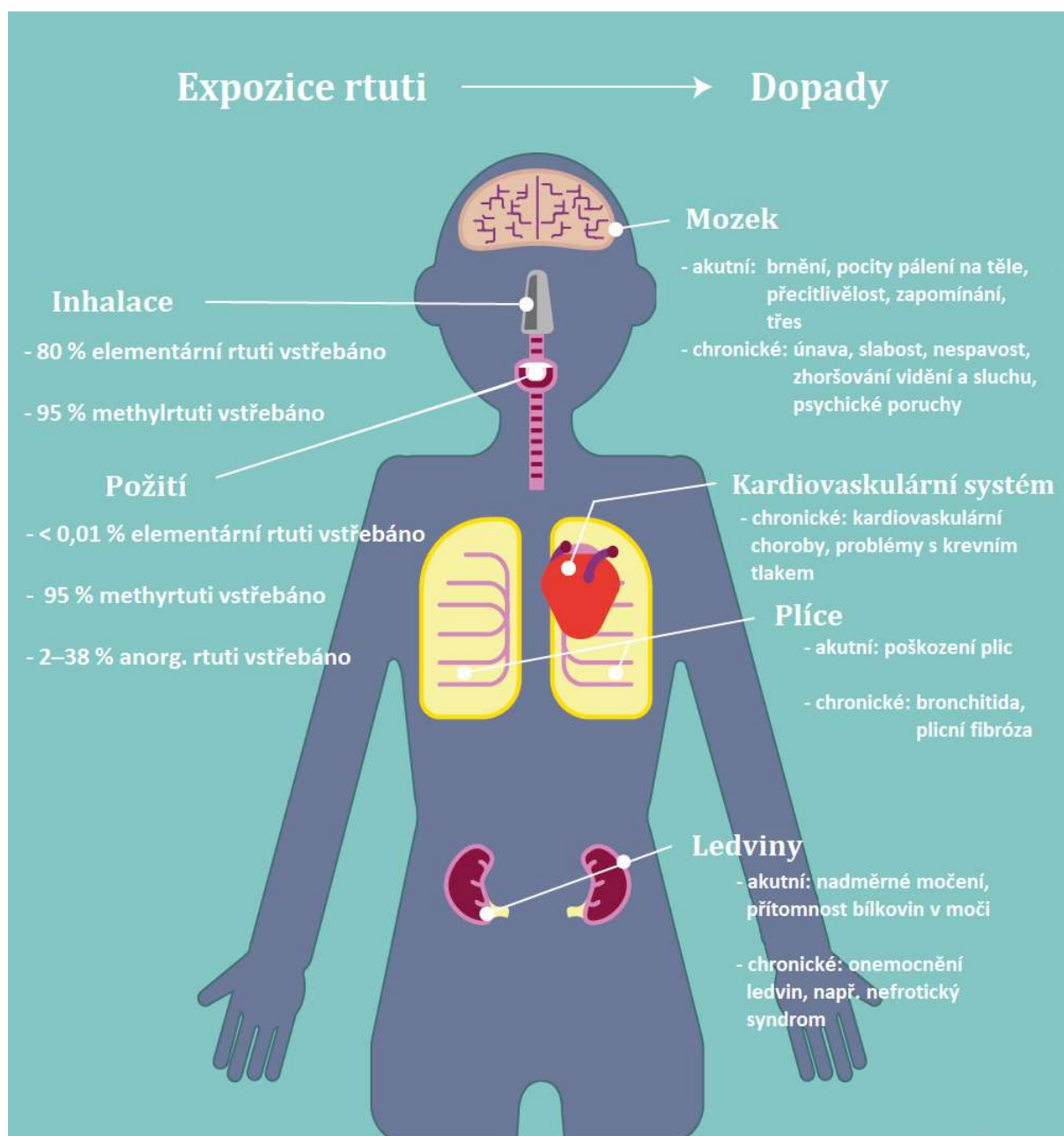


Případně lze rtuť získat redukcí železem nebo vápnem. Výhodné je také využití pražných plynů vznikajících při výrobě železa (pražení ocelku). Rtuť se dále čistí destilací [1].

Rtuť se vyskytuje v oxidačních stavech 0, +I a +II. Jednomocná rtuť obvykle tvoří málo rozpustné sloučeniny a má malý sklon k tvorbě komplexních sloučenin. Vyskytuje se vždy ve formě dimeru a je dvojjazná (-Hg-Hg-). Dvojmocná rtuť tvoří sloučeniny většinou dobře rozpustné a má silný sklon k tvorbě komplexních sloučenin. Za pokojové teploty se dobře rozpouští v oxidujících kyselinách. Reakcí s kyselinou dusičnou vzniká dle poměru rtuti a kyseliny buď dusičnan rtuťný nebo rtuťnatý. Podobně reaguje i s koncentrovanou kyselinou sírovou za vzniku síranu, nebo s lučavkou královskou za vzniku chloridu. Se sírou ochotně reaguje za zvýšené teploty. Na suchém vzduchu je stálá, za běžných podmínek reaguje s kyslíkem jen nepatrně, jen v okolí bodu varu rychleji, a to za vzniku HgO [1]. Jsou známy sloučeniny rtuti s inertními plyny, dokonce i s jinak netečným heliem [3].

2.1 Toxicita rtuti a jejích sloučenin

Účinky rtuti a jejích sloučenin na lidský organismus byly předmětem zájmu po staletí, především z hlediska expozice související s profesionální činností. Postupně stoupal zájem odborné, ale i široké veřejnosti. Silným podnětem bylo rozpoznání skutečnosti, že expozice organicky vázané rtuti tzv. methylrtuti (MeHg) v důsledku vstupu tohoto prvku do pobřežních vod a mořských potravních řetězců odpovídala za rozsáhlé, s fatálními důsledky spojené, epizody intoxikací projevujících se v lokálních komunitách, které byly závislé na ulovených rybách v přímořských zálivech [4]. Míra vstřebávání a konkrétní účinky se výrazně liší v závislosti na chemické formě rtuti, což bude předmětem následujících podkapitol. Obrázek 1 stručně znázorňuje míru vstřebávání jednotlivých forem rtuti a nejčastější příznaky intoxikace.



Obrázek 1: Míra vstřebávání jednotlivých forem rtuti, důsledky intoxikace [5].

2.1.1 Elementární rtuť

Zatímco toxicita elementární rtuti po požití je zanedbatelná (vstřebává se méně než 0,01 % dávky, obrázek 1), při vdechování je nebezpečí výrazně větší. Nejen, že má rtuť již za pokojové teploty poměrně vysokou tenzi par, ale navíc je vstřebávána přibližně z 80 %. Páry rtuti se po vstupu do těla ihned vážou na sulfhydrylové skupiny a aminokyseliny obsahující v molekule síru. Pomocí plazmy nebo červených krvinek dochází snadno k transportu přes hemoencefalickou bariéru přímo do mozku, kde se oxiduje na dvojmocnou rtuť, která

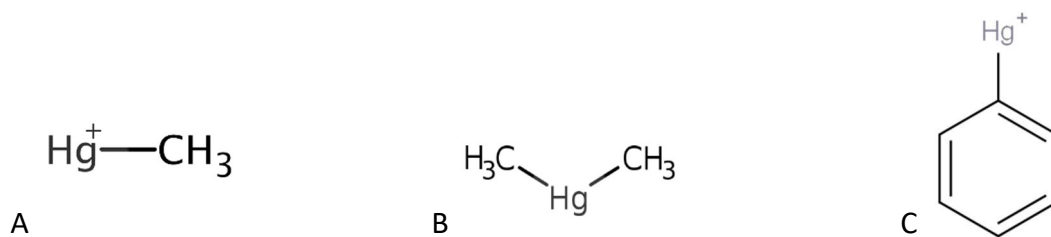
zpět přes bariéru téměř neprochází a dochází zde k její kumulaci. Biologický poločas potom může překročit dobu několika let. Konkrétní příznaky při akutní otravě jsou: zpočátku kovová chuť v ústech, pálivá bolest hrudníku, po 3–5 hodinách v závislosti na dávce také kašel, dušnost, tlak na hrudi, neklid, třes. Další dny následuje zánět ústní sliznice, krvácení dásní a vypadávání zubů. Při chronické otravě je postižena centrální nervová soustava. Jako důsledek tohoto poškození dochází k psychickým poruchám. Běžná je únava, dochází k zhoršování vidění a sluchu, zapomínání. Později se dostavuje klidový třes, nejvíce končetin, takže ručně psané písmo se stává nečitelným, navíc jsou vynechávána písmena, případně celá slova. Při chronické otravě dochází také k výraznému poškození ledvin, častý je nefrotický syndrom [5–8].

2.1.2 Anorganické sloučeniny rtuti

Jsou vstřebávány z 2–38 % v závislosti na rozpustnosti dané sloučeniny. Rtuťné sloučeniny jsou obecně vzhledem k nižší rozpustnosti méně toxické. Rtuťnaté soli naopak představují právě díky své rozpustnosti větší riziko při požití než kovová rtuť, letální dávka je přibližně 0,5 g na rozdíl od letální dávky 100 g u kovové rtuti. Tyto sloučeniny jsou špatně rozpustné v tučích a měly by se tak do centrální nervové soustavy dostávat pomalu. Kvůli pomalému vylučování z těla však dochází k delšímu působení, chronická otrava ale nebývá častá. Pokud k ní dojde, jsou opět poškozeny ledviny. Příznaky akutní otravy jsou podobné jako v případě akutní otravy elementární rtutí, kvůli žíravému účinku navíc dochází k bolesti břicha, zvracení a krvavému průjmu, kvůli kterému může dojít v krajním případě až ke smrti. Poškození ledvin je rozsáhlé [5–8].

2.1.3 Organokovové sloučeniny rtuti

Tyto sloučeniny obsahují jeden nebo dva uhlovodíkové zbytky navázané na atom kovu. Jsou nejnebezpečnější formou rtuti a pro organismy jsou problematické i v relativně nízkých koncentracích. Nejvýznamnější organokovovou sloučeninou rtuti je MeHg, její struktura je na obrázku 2 (A). Jako MeHg však často bývá označována nejen samotná MeHg, ale obecně i jiné organické formy, např. dimethylrtuť (B) nebo fenylrtuť (C).



Obrázek 2: Methylrtuť (A) [9], dimethylrtuť (B) [10] a fenylrtuť (C) [11].

Organické formy rtuti se vstřebávají se přibližně z 95 % bez ohledu na cestu vstupu z důvodu velmi dobré rozpustnosti v tucích. V krevním oběhu dochází postupně k přeměně na anorganickou formu. První příznaky v případě otravy organickou formou rtuti mohou být opožděny i o několik týdnů až měsíců. Převažují zažívací potíže a postižena dále bývá opět centrální nervová soustava. Konkrétní příznaky jsou nejčastěji: rozmazané vidění, malátnost, později zvracení, bolest břicha, nadměrné slinění, odbarvení dásní, znecitlivění končetin a se zvyšující se dávkou se také vyskytují poruchy koordinace pohybů a řeči, zúžení zorného pole a třes [5–8].

Významným zdrojem organokovové rtuti, která se dostává běžně v malých množstvích do lidského organismu, jsou v současnosti mořští živočichové a sladkovodní ryby. Mikroorganismy transformují anorganickou rtuť na organokovovou, jsou zkonsumovány rybami, ty zase většími a na konci potravního řetězce, kdy je koncentrace rtuti nejvyšší, je zkonsumuje člověk. Rtuť má tedy schopnost bioakumulace, z čehož plyne její nebezpečí pro koncové konzumenty [4, 5].

Jak již bylo zmíněno v úvodu, v minulosti došlo k několika neúmyslným hromadným otravám organokovovou rtutí. První hromadná otrava byla zaznamenána v okolí zálivu Minamata v Japonsku v roce 1953. Postiženi byli většinou rybáři a členové jejich rodin, kteří byli velkými konzumenty rybího masa. Bylo zaznamenáno 116 případů, z nichž 43 bylo smrtelných. Ti, co nezemřeli, byli trvale postiženi. Teprve během tří let bylo zjištěno, že primárním znečištěním jsou odpadní vody z chemického závodu obsahující sloučeniny rtuti, které se používaly při syntéze acetaldehydu a výrobě vinylchloridu. Chemickou a biochemickou transformací vznikala MeHg, která kontaminovala ryby a ty byly pak příčinou vlastního onemocnění rybářů a jejich rodin. Od této události se hovoří o tzv. minamatské nemoci. Jeden z nejhorších případů, kdy došlo k otravě rtutí a jejími sloučeninami, se odehrál během zimy na přelomu let 1971–1972 v oblastech venkova v Iráku. Pytle se semeny pšenice, které byly dovezeny do Iráku jako osivo a které byly ošetřeny MeHg, což byla součást použitého fungicidu. Tato ošetřená semena byla využita nejen k osevu polí, ale rovněž z nich

byla umleta mouka, ze které se upekl chleba, který byl zkonsumován Iráčany. Pytle se semeny byly sice označeny, že se nehodí ke konzumaci, ale toto upozornění bylo ve španělštině. Kontaminovaný chléb pozřelo asi 50 000 lidí, z nichž 459 zemřelo a 6 530 jich bylo hospitalizováno [12]. Jedním z důvodů rozvoje těchto intoxikací byla skutečnost, že první projevy toxicity MeHg se objevují po delší době latence, a tedy v době, kdy již k přijetí kritického množství organicky vázané rtuti došlo [8].

2.2 Pohyb rtuti v životním prostředí

Rtuť a její minerály jsou přirozenou součástí zemské kůry. Mezi nejvýznamnější přírodní emise rtuti patří emise z oceánů, erupce sopek, lesní požáry a vypařování elementární rtuti z půdy, často při erozi ložisek bohatých na rtuť. Množství rtuti uvolněné touto cestou je v dnešní době obtížné zjistit, protože tato čísla ovlivňuje rtuť z antropogenních zdrojů uvolněná nejen v současnosti, ale i v minulosti. Tato rtuť totiž stále koluje v životním prostředí (ŽP). Obvykle se množství rtuti uvolněné do ŽP uvádí mezi 3 000 až 6 000 t/rok [5, 13, 14].

V ŽP existovala rovnováha obsahu rtuti v jednotlivých jeho složkách. Tato rovnováha však byla narušena a s rozvojem lidské populace docházelo ke zvyšování množství škodlivých látek v ŽP. Konkrétně v roce 2010 se uvolnilo antropogenní činností do ŽP 1 960 t rtuti [13]. Zatímco u ostatních kovů jsou antropogenní emise vyšší než přírodní, v případě rtuti tomu tak není. Přesto je důležité snižovat tyto emise na minimum.

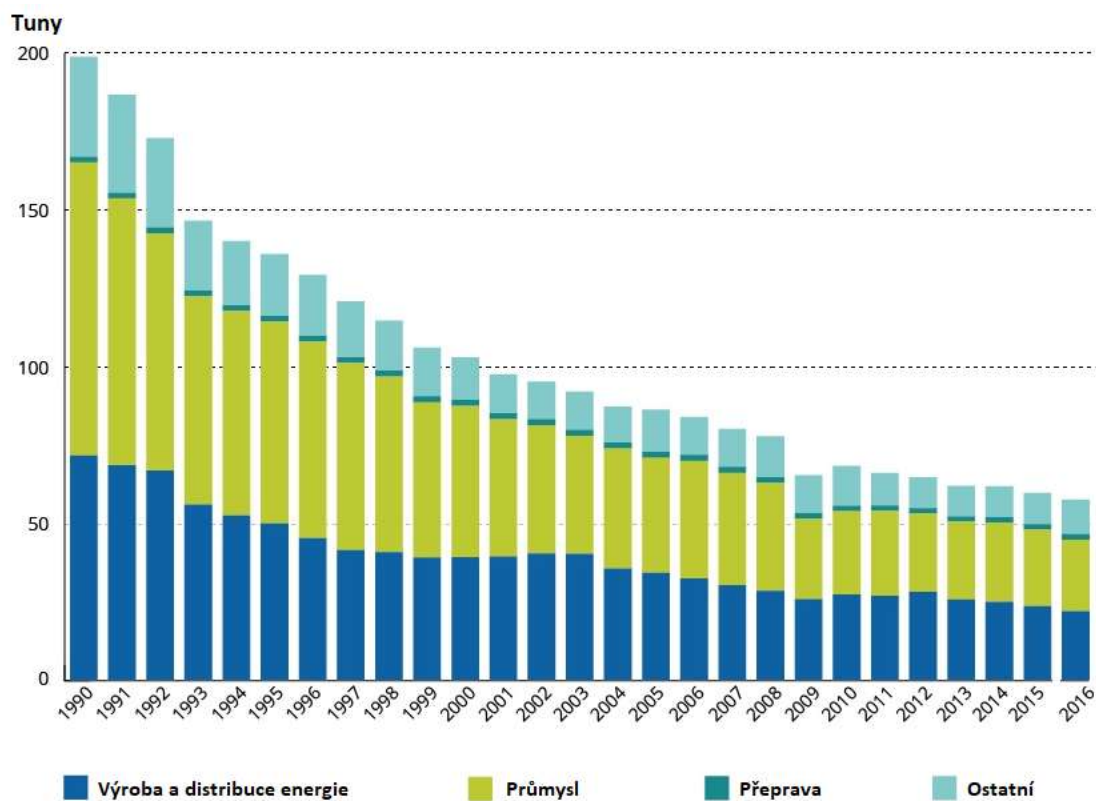
2.2.1 Pohyb rtuti v atmosféře

Atmosféra obsahuje vedle hlavních plynných složek, které ji tvoří z 99,96 % i nepatrná množství pevných látek ve stopových koncentracích kolem $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Pevné aerosolové částice v troposféře mají dle odhadu hmotnost $2 \cdot 10^{13}$ g a doba jejich setrvání v atmosféře je kolem 10 dnů. Velikost částic se výrazně liší, u rtuti je střední velikost částic 0,6–1,1 μm . Závislost chování na velikosti částic je důležitá pro možnosti jejich pozorování [4]. V koloběhu rtuti má největší význam právě atmosféra. V atmosféře rtuť setrvává 6–12 měsíců, takže může kontaminovat i vzdálené lokality [4, 14, 15]. Ve velké míře zde dochází k přeměně elementární formy rtuti na anorganickou, ta se díky své rozpustnosti dostává při deštích dále do vody a půdy [16]. Průměrná koncentrace rtuti v ovzduší je $1,6 \text{ ng}/\text{m}^3$ [15]. V tabulce 2 jsou shrnuty nejvýznamnější antropogenní zdroje rtuti.

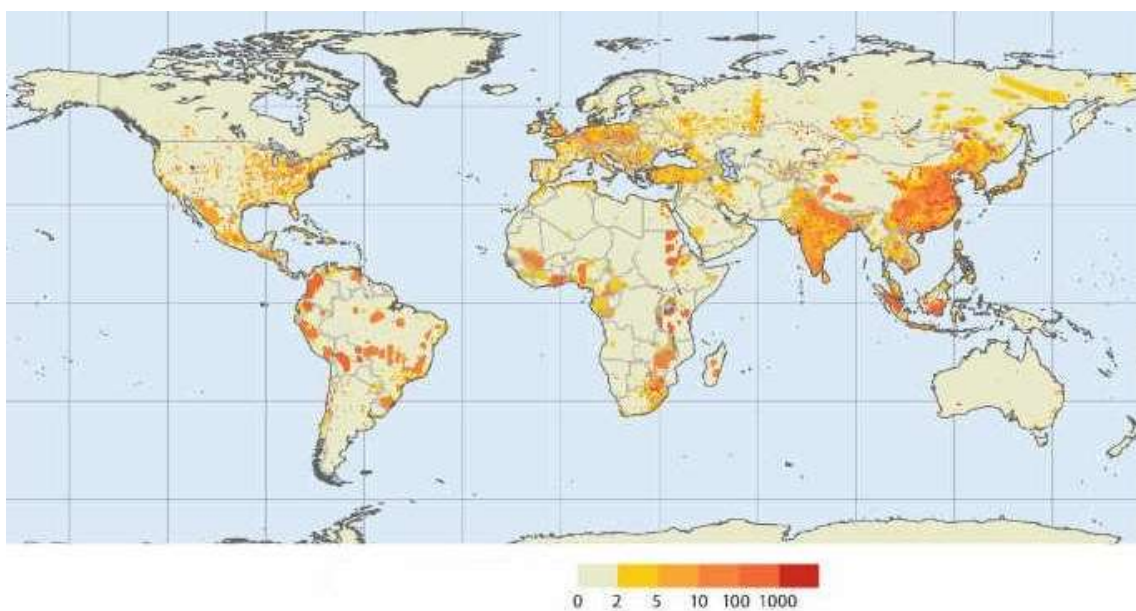
Tabulka 2: *Jednotlivé antropogenní zdroje emisí rtuti uvolňované do atmosféry [13].*

Zdroj	%
těžba zlata – v menším měřítku	37 %
spalování uhlí	24 %
výroba kovů	13 %
výroba cementu	9 %
těžba zlata – ve velkém měřítku	5 %
odpad obsahující rtuť	5 %
ostatní	7 %
celkem	100 %

Z tabulky je například patrné, že by bylo vhodné, aby těžba zlata probíhala ve větším měřítku, kdy je proces efektivnější a nedochází k tak výraznému znečištění ŽP [13]. Shrnutí dat získaných v letech 1990–2014 přináší graf na obrázku 3, z něhož je patrné, že na rozdíl od jiných částí světa, emise rtuti do ovzduší v Evropě díky legislativnímu tlaku dlouhodobě klesají, což potvrzuje i obrázek 4. Z Obrázku 3 je navíc patrné, že největší antropogenní zdroje rtuti jsou v Evropě výroba energie (spalování uhlí) a průmysl. Ostatní zdroje se na vypouštění rtuti do ŽP podílejí ve výrazně menší míře [5, 13].



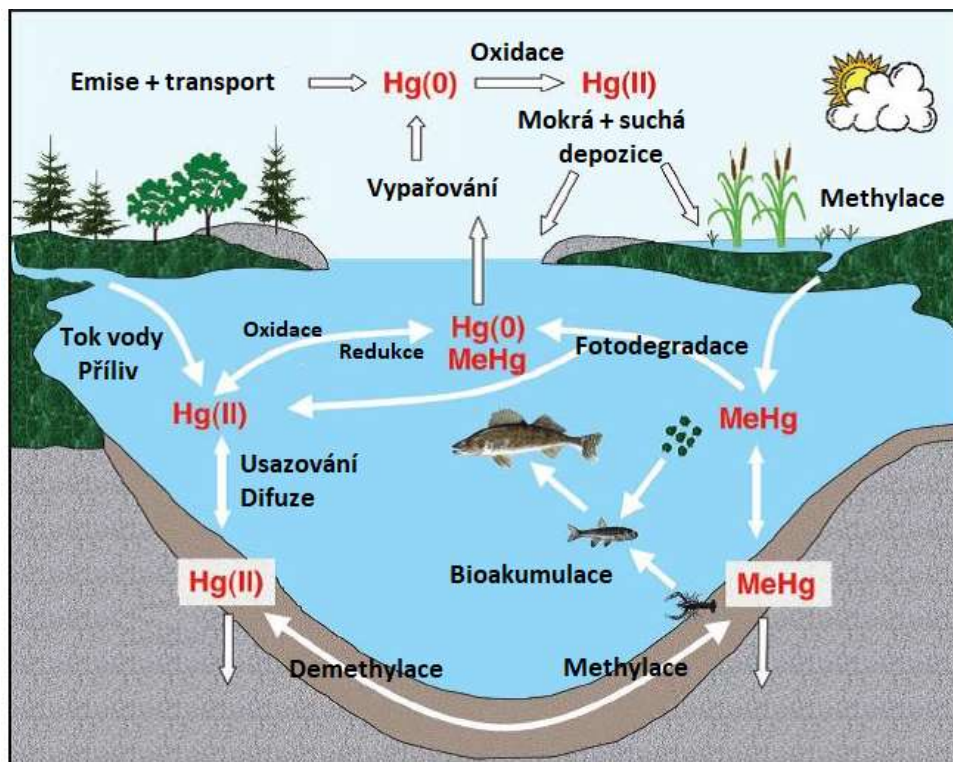
Obrázek 3: Antropogenní emise rtuti do ovzduší v EU v letech 1990–2016 [5].



Obrázek 4: Antropogenní emise rtuti do ovzduší v roce 2010 [g/km²] [13].

2.2.2 Pohyb rtuti v hydrosféře

Hlavními zdroji znečištění jsou odpadní vody z těžby a zpracování rud, atmosférické srážky znečištěné exhalacemi a dříve také amalgámová elektrolýza. Jednou z významných negativních vlastností rtuti je její značná schopnost akumulovat se v sedimentech a vodních organismech. Obsah rtuti v sedimentech dna je závislý na stupni zatížení dané lokality a na charakteru sedimentu. Vzorke sedimentu s převahou bahna a organických součástí mají ve většině případů vyšší obsah rtuti ve srovnání se vzorky písčitého charakteru. Sedimenty dna jsou tedy významným indikátorem znečištění povrchových vod, zejména rybníků a údolních nádrží [4]. Koloběh rtuti v přírodních ekosystémech je znázorněn na obrázku 5. Do potravního řetězce se rtuť dostává především z těchto sedimentů. Ryby jako konečný článek potravního řetězce ve vodním prostředí obsahují nejvyšší hladiny rtuti. Rtuť se do organismu ryb dostává s potravou přes trávicí ústrojí, žábry a kůži. Ukázalo se, že největší význam v procesu kumulace má vstřebávání z trávicího ústrojí. Svědčí o tom zvyšující se množství rtuti v těchto článcích: mořská voda 0,009 $\mu\text{g/l}$, fytoplankton a zooplankton 0,13 mg/kg, sledovité ryby 0,28 mg/kg. V řadě prací bylo prokázáno, že sloučeniny rtuti poškozují některé důležité orgány a tkáně ryb [17, 18].



Obrázek 5: Koloběh rtuti v životním prostředí [19], pozn.: MeHg–methylrtuť.

Z fyzikálně chemických vlastností vody působí na stupeň kumulace rtuti v rybách zejména teplota vody a koncentrace kyslíku rozpuštěného ve vodě a v menší míře i ostatní ukazatele, např. pH. Při vyšší teplotě vody hromadění rtuti v rybách vzrůstá. Ryby z větších a hlubších stojatých vod dále mívají vyšší obsah rtuti než ryby z tekoucích vod a mělkých rybníků. Souvisí to s vyšší intenzitou methylace rtuti probíhající na dně stojatých vod v anaerobních podmínkách. Obsah rtuti u různých druhů ryb ve stejném prostředí je odlišný. Je to způsobeno jednak různým charakterem přijímané potravy a jednak metabolickými pochody vlastními pro každý druh. Nejvyšší hodnoty jsou zjišťovány u dravých ryb, které představují konečný článek potravního řetězce. Tyto ryby, zejména jedinci vyššího věku a hmotnosti, jsou vhodným indikátorem znečištění daného biotopu rtutí [4].

2.2.3 Pohyb rtuti v pedosféře

Pedosféra neboli půdní obal Země patří spolu s atmosférou a hydrosférou mezi základní složky ŽP. Důležitost péče o zachování úrodné, hygienicky nezávadné půdy, produkující nezávadná krmiva a potraviny je zesílena její odlišností od ostatních složek prostředí, tj. vody a vzduchu. Ty mohou proudit nebo se pohybovat, což umožňuje jejich ředění a očišťování od nečistot, které však v půdě mají dlouhodobý nebo trvalý charakter. Mluvíme o tzv. samočisticí schopnosti jednotlivých složek ŽP a z podstaty je zřejmé, že tato schopnost je nejvyšší u atmosféry a nejnižší u pedosféry. Obsah rtuti v půdách je daný především půdotvornými procesy. Hlavním zdrojem obohacení půd rtutí jsou imise způsobené spalováním uhlí. V okolí činných sopek a v oblastech nalezišť cinabaritu bývá zpravidla nalezen zvýšený obsah rtuti. Hlavní ztráta rtuti z půdy je těkáním. V případě mikrobiální methylace v půdách mají methylované sloučeniny vyšší tenzi par a jsou dobře těkavé. Z atmosféry mohou být transportovány zpět do půdy srážkami. Zvýšení pH půdy, zejména vápněním, a zabránění výskytu redukčních podmínek v půdách vede ke snížení negativního vlivu rtuti v půdě [4].

2.3 Možnosti stanovení rtuti

2.3.1 Optické metody – atomová absorpční spektrometrie (AAS)

Jedná se o široce používanou analytickou metodu, u které se využívá tzv. specifická absorpce a měří se úbytek její intenzity. Je to typická technika prvkové analýzy, lze jí analyzovat kolem 60 prvků periodické soustavy.

Před vlastním stanovením prvků je nezbytné vzorek vypařit a stanovovaný prvek atomizovat. To vyžaduje ve většině případů dodání poměrně značného množství energie (plamen,

elektrotermická energie). Výjimkou mezi kovy je rtuť, neboť je to jediný kov, který má měřitelnou koncentraci volných atomů v AAS i za laboratorní teploty. Toho využívá technika nazvaná metoda studených par [4, 20, 21].

2.3.1.1 Metoda studených par

Principem této techniky je redukce Hg^{2+} v roztoku tetrahydroboritanem sodným ($\text{Na}[\text{BH}_4]$) nebo SnCl_2 na elementární rtuť a její vypuzení proudem plynu ve formě atomové páry přes sušící vrstvu do absorpční skleněné kyvety, umístěné např. místo hořáku přímo v spektrometru. Měří se absorbance na čáře rtuti: 253,65 nm. Vzhledem k tomu, že SnCl_2 redukuje jen anorganicky vázanou rtuť, je při jeho použití třeba před stanovením celkového obsahu rtuti ve vzorku analyzovaný materiál nejprve zmineralizovat. Případně lze tuto vlastnost využít pro určení zastoupení jednotlivých forem rtuti. Anorganicky vázaná rtuť se stanoví redukcí SnCl_2 a po zjištění celkové rtuti redukcí $\text{Na}[\text{BH}_4]$ se dopočítá množství organicky vázané rtuti [4, 20, 22]. Jedná se o velmi citlivou metodu, citlivost se pohybuje v rozmezí 1 ppt až 100 ppm [22].

2.3.1.2 AMA 254

Analyzátor AMA 254 je jednoúčelový AA spektrometr, vyvinutý a vyráběný v ČR. Využívá se pro stanovení celkového obsahu rtuti v pevných i kapalných vzorcích bez potřeby předchozí úpravy vzorku. Spektrometr využívá principu generování par kovové rtuti tepelným rozkladem vzorku ve spalovací trubici. Následuje zachycení a zakoncentrování na zlatém amalgamátoru, poté opětovné tepelné vypuzení a detekce. Tímto je dosaženo vysoké citlivosti. Jako nosný plyn se používá kyslík. Dávkovaný vzorek má objem většinou 500 μl nebo hmotnost přibližně 200 mg. Detekční limit pro pevné vzorky je cca 1 ng/g, pro kapalné okolo 0,1 ng/ml. Je vhodný pro stanovení rtuti v pitných, srážkových nebo odpadních vodách, v biologickém materiálu jako je krevní sérum nebo v pevném materiálu jako jsou vlasy, potraviny, půdy a horniny [23].

Vlastní stanovení probíhá následovně: vzorek o známé navážce se vloží do spalovací lodičky a je zaveden do spalovací trubice, kde je vysušen a spálen v proudu kyslíku. Rozkladné produkty pak postupují přes katalyzátor, kde se dokončí oxidace a zachytí se některé produkty spalování, a dále přes amalgamátor, kde se selektivně zachytí rtuť. Rtuť je poté krátkým zahřátím uvolněna a je nosným plynem vedena nejprve do delší měřicí kyvety a poté přes zpoždovací nádobku do kratší měřicí kyvety. Stejně množství rtuti se tedy měří dvakrát s odlišnou citlivostí [24].

Mezi další optické metody, které lze pro stanovení rtuti použít, patří např. atomová fluorescenční spektrometrie, optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem [20, 21].

2.3.2 Elektrochemická rozpouštěcí analýza rtuti

Elektrochemické rozpouštěcí analýzy lze velmi vhodně použít i při stanovení stopových množství rtuti. Principem této metody je elektrochemické vyloučení rtuti z roztoku při vhodném potenciálu na povrch pracovní elektrody, čímž dojde k jejímu zakoncentrování. Následuje elektrochemické rozpuštění a sleduje se změna elektrického proudu v závislosti na vkládaném potenciálu. Běžně se používají pevné elektrody ze sklovitého grafitu nebo ještě lépe ze zlata. Platinové elektrody nejsou příliš vhodné, protože na vylučování rtuti mají značný vliv i nepatrná množství povrchově aktivních látek nebo změna vlastností povrchu elektrody. Pro velmi malé obsahy rtuti se doporučuje dělená zlatá rotační disková elektroda. Při použití 0,1 M roztoku KSCN jako základního elektrolytu se při potenciálu elektrolýzy $-0,7$ V stanoví až 10^{-9} M Hg. I přesto, že tato metoda v citlivosti nepřekonává vysoce citlivé metody jako je AAS, je často žádoucí, aby testované vzorky byly analyzovány nejméně dvěma nezávislými metodami, a k tomuto účelu se používá většinou právě tato analytická technika [4, 25].

2.4 Použití rtuti

2.4.1 Historie

Cinabarit těžili vězni a otroci ve španělských dolech již ve starověkém Římě. Používali jej jako pigment. Používání pigmentů na bázi rtuti bylo ukončeno teprve nedávno. První písemný záznam o rtuti pochází ze 4. století př. n. l. od Aristotela, který jej nazýval tekuté stříbro a věřil, že je součástí všech kovů. Byla používána při obřadech a při léčbě kožních nemocí. Kolem roku 1000 n. l. začala být používána k přečišťování a získávání zlata. Postupně se rtuť díky svým výjimečným vlastnostem začala používat čím dál častěji. V roce 1643 byl zkonstruován Torricelliho barometr, roku 1714 vyrobil Fahrenheit první rtuťový teploměr a v roce 1799 začal být používán v rozbuškách fulminát rtuťnatý. Pomocí rtuťové elektrody byl o pár let později poprvé vyroben sodík, draslík, stroncium, baryum a hořčík. Ve třicátých letech 19. století byl vyroben první dentální amalgám, ale jeho používání nebylo i přes opakovanou snahu některých lékařů až do roku 1895 schváleno. V roce 1891 Edison vynalezl první fluorescenční zářivku, která používala páry rtuti. O tři roky později začala být rtuťová elektroda používána při elektrolýze solanky, což vedlo k masové výrobě hydroxidu sodného a chloru a tím došlo

k rozmachu výroby i v jiných navazujících odvětvích. Rtuť byla také po dlouhou dobu používána při zpracování kožešin, ve farmacii, v laboratorních přístrojích, pesticidech, fungicidech nebo ve formě oxidu rtuťnatého v knoflíkových bateriích [26–28]. Vybraným odvětvím se podrobněji věnují následující kapitoly.

2.4.2 Využití rtuti v průmyslu

2.4.2.1 Těžba zlata v malém měřítku

Tento proces spotřebovává největší množství vyrobené rtuti (mezi 650–1000 tunami ročně). Rtuť tvoří se zlatem amalgám, díky čemuž jej lze z horniny izolovat. Amalgám je poté zahříván, dokud nedojde k odpaření rtuti, a tak získání zlata. Tento způsob získávání zlata je stále na vzestupu, především v rozvojových zemích, díky nízkým nákladům a jednoduchosti. Tvoří 20–30 % světové produkce zlata. Probíhá však za podmínek vysoce nebezpečných pro ŽP. Množství uvolněné rtuti záleží na použité technice. První možností je přidávání rtuti už v průběhu mletí rudy. Jedná se o nejvíce znečišťující způsob, rtuť je v přebytku a jen přibližně 10 % rtuti vytvoří amalgám, zbytek musí být recyklován nebo je vypuštěn do ŽP. Dochází ke zvýšení množství rtuti v okolním prostředí. Tento způsob těžby má vliv i na zdraví lidí žijících v okolí [16]. Druhý velmi častý způsob zahrnuje zakoncentrování těžších částic obsahujících zlato v rýžovacích pánvích. Teprve potom dochází k přidání rtuti do zakoncentrované složky. Tato metoda je pro ŽP šetrnější [16].

Záleží však také na způsobu, kterým se získá z amalgámu zlato. Bohužel se to často provádí pouhým odpařením rtuti na kovové pánvi na otevřeném ohni, takže páry rtuti unikají do ovzduší. Do atmosféry se takto uvolní asi 300 tun rtuti ročně. Použití retort k zachycení par rtuti může zabránit znečišťování, jedná se o efektivní způsob, kdy přibližně 95 % rtuti zkondenzuje a může být znovu použito [13, 16].

2.4.2.2 Amalgámová elektrolýza

Elektrolýza solanky obecně je v současnosti největší elektrochemickou výrobou. Tímto způsobem se získává ve velkém množství chlor a hydroxid sodný, vedlejším produktem je také vodík. U amalgámové elektrolýzy je katoda elektrolyzérova tvořena kovovou rtuť, ve které se vznikající sodík rozpouští na amalgám a ten je pak v odděleném aparátu rozložen vodou. Uvolněná rtuť je vracena do elektrolyzérova, avšak v celém procesu dochází ke ztrátám rtuti. Tato rtuť pak kontaminuje odpadní vody, ovzduší i okolní pozemky, které jsou pak i po skončení výroby na dlouhou dobu znečištěny rtuť a dále zamožují okolní prostředí. Jedním z hlavních

zdrojů emisí rtuti do ovzduší je vzduch odvětrávaný z výrobní haly s elektrolyzéry. Produkty, hlavně hydroxid sodný, v menší míře vodík, také obsahují určitá množství rtuti. Obsah rtuti v produktech je poté přečištěním ještě částečně snížen. I když počet těchto zařízení ve světě díky membránové a diafragmové metodě neustále klesá, je tento způsob stále široce používán [16, 29, 30].

2.4.2.3 Výroba polyuretanů

Při výrobě polyuretanů se občas jako katalyzátor při reakci mezi polyolem a izokyanátem používají organické sloučeniny rtuti. Část katalyzátoru je však zabudována do struktury polymeru a tím pádem se dostává i do finálního výrobku. V průběhu času, jak polymer degraduje, dochází k uvolňování rtuti do ŽP. I přesto, že jen 4 % výroben polyuretanu používá tento katalyzátor, spotřebuje se ročně při výrobě kolem 100 tun rtuti [16].

2.4.2.4 Výroba vinylchloridu

Vinylchlorid je stavebním blokem při výrobě PVC, třetího nejpoužívanějšího plastu na světě. Většina výrobců používá jako základní vstupní surovinu pro výrobu vinylchloridu zemní plyn nebo ropu, avšak v Číně téměř všechny provozy používají kvůli nízké ceně a dobré dostupnosti uhlí. V případě výroby z uhlí se jako katalyzátor používají rtuťnaté soli. Část tohoto katalyzátoru je opět během reakce ztracena, katalyzátor tak musí být neustále doplňován. Ročně se k tomuto účelu spotřebuje asi 800 tun rtuti. Kde však tato ztracená rtuť končí, není přesně známo [16].

2.4.2.5 Výbojky a zářivky

V těchto světelných zdrojích se vyskytuje 3,5–5 mg rtuti (ve starších typech až 50 mg), z toho část je ve formě par za sníženého tlaku. Průchodem elektrického proudu vzniká doutnavý výboj, který září v ultrafialové oblasti a pomocí luminoforu naneseného na stěnách trubice je toto záření přeměněno na viditelné světlo. Těchto zářivek se používá ohromné množství a jen v USA skončí na skládkách každý rok kolem 600 milionů těchto zářivek. K uvolnění rtuti do ŽP může dojít během výrobního procesu nebo při špatné manipulaci. Především však k úniku rtuti dochází při jejich likvidaci, když dojde k rozbití na skládkách a ve spalovnách. I pokud se recyklují, tak při drcení a dalším zpracování odpadu dochází k odpařování rtuti. Z velké části je však toto kompenzováno významnou úsporou energie. Velká část elektřiny totiž v současné době stále pochází ze spalování uhlí, přičemž dochází k uvolňování rtuti do ovzduší. Používání

těchto zdrojů světla tedy není oproti žárovkám tolik škodlivé, ale přesto je výhodné používat elektroluminiscenční diody neboli LED (light emitting diode), které jsou ještě úspornější a neobsahují rtuť [16, 31].

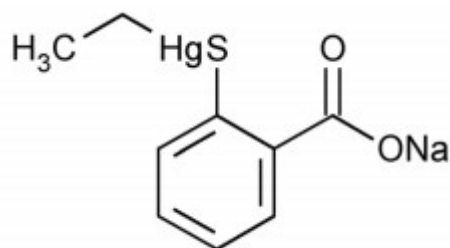
2.4.3 Využití rtuti v lékařství

2.4.3.1 *Dentální amalgámy*

Dentální amalgám obsahuje kolem 50 % rtuti, 30 % stříbra a 20 % ostatních kovů, jako je cín, měď a zinek. Roční spotřeba rtuti na výrobu zubních amalgámů se pohybuje mezi 300–400 tunami ročně, což představuje asi 10 % celosvětové spotřeby rtuti [32]. V Evropské unii (EU) se nejvíc rtuti v současnosti používá právě na výrobu zubních amalgámů. Ročně se jí právě v EU takto spotřebuje mezi 55–95 tunami [33]. I přestože jsou amalgámy používány už více než 150 let, je otázka jejich vlivu na zdraví stále diskutována. Žvýkáním a obrušováním dochází k uvolňování rtuti ve formě jejích par z povrchu amalgámu, dále také k rozpouštění ve slinách a bývá uváděna přítomnost ve vzduchu v ústní dutině. Uvolňování rtuti je závislé na více faktorech: velikosti a tvaru povrchu výplně, tvaru zubu, zrnitosti, teploty potravy a složení a stáří amalgámu. Rychlost uvolňování rtuti může být intenzivnější také při vzniku makročlánku mezi amalgámem a korunou z kovu. Kritickým úkonem pro pacienta je odstraňování starého amalgámu, protože dochází ke vzniku velmi jemného aerosolu obsahujícího elementární i dvojjazvou rtuť, dále se vyskytují samotné částice zubního amalgámu o velikosti částic 1–7 μm . Aplikace jediné amalgámové výplně vede ihned k průkaznému zvýšení obsahu rtuti ve slinách a v krvi s maximem za 4 až 5 hodin po ošetření. Průměrný denní příjem elementární rtuti z amalgámových výplní se odhaduje od 3 do 17 μg za den v závislosti na počtu výplní [34], což nepředstavuje přímé zdravotní riziko. Tato rtuť se však může dále transformovat na MeHg pomocí mikroorganismů v ústní dutině nebo trávícím traktu. Rtuť ve stomatologii neohrožuje jen pacienty, ale i stomatologické pracovníky, kteří jí jsou v podstatě neustále vystaveni. Zjištěné koncentrace rtuti v moči jsou sice pod biologickým limitem platným pro profesionálně exponované osoby, při leštění a broušení amalgámových výplní však krátkodobě dochází k několikanásobnému zvýšení rtuti v pracovním ovzduší. Kontaminace organismu dentistů rtutí (zjištěná ze vzorků vlasů) byla prokazatelně nižší u dentistů, kteří vždy používali ochranné pomůcky – především obličejový štít, roušku a rukavice [32–38]. Rtuť ze zubních výplní se pak různými cestami dostává do ŽP, jak znázorňuje obrázek 6, což opět vede k další kontaminaci a ke vzniku nebezpečných odpadů.

2.4.3.2 Vakcíny

Thiomersal (struktura na obrázku 7) je organická sloučenina obsahující rtuť, která se používá od roku 1930 jako konzervační činidlo ve vakcínách, brání možné kontaminaci bakteriemi a houbami/plísněmi během skladování a ke sterilizaci výrobní linky. Používá se v množství 10–50 µg v jedné injekci. Nepoužívá se u živých vakcín, kde by došlo ke snížení účinnosti [16, 39].



Obrázek 7: Strukturní vzorec thiomersalu [39].

2.4.3.3 Teploměry

Rtuťový teploměr používaný v lékařství obsahuje 0,6–2 g rtuti. Princip fungování je u všech analogových teploměrů stejný – kapalina (v tomto případě rtuť) se rozpíná v závislosti na teplotě a změna objemu rtuti pak odpovídá výšce sloupce, která se dá odečíst na vyznačené stupnici [16].

2.4.4 Využití rtuti v analytické chemii

2.4.4.1 Kalomelová elektroda

Je elektrodou druhého druhu. Její podstatou je trubička s náplní kovové rtuti a pevného kalomelu, zakončená porézní fritou, která je ve styku s vnitřním elektrolytem – roztokem KCl. Používá se jako referentní elektroda, má konstantní a dobře reprodukovatelný potenciál. S náplní nasyceného roztoku KCl, tzn. jako nasycená kalomelová elektroda, byla tato konfigurace po dlouhá desetiletí nejrozšířenější referentní elektrodou nejen v rovnovážné potenciometrii, ale i pro měření za průchodu proudu v polarografii nebo voltametii. Až na složitější konstrukci jsou vlastnosti kalomelové elektrody vesměs srovnatelné s argentchloridovou elektrodou. Nynější pro ŽP šetrněji orientovaná analýza však konfigurace na bázi rtuti a jejích sloučenin ze zásady neakceptuje, a proto jsou tyto elektrody na znatelném ústupu, někde je jejich používání dokonce zakázáno [25].

2.4.4.2 Polarografie

Polarografie patří mezi elektrochemické analytické metody a slouží ke kvalitativnímu i kvantitativnímu stanovení elektrochemicky redukovatelných nebo oxidovatelných látek. Na rozvoji a využití polarografie k elektrochemické analýze se výraznou měrou podílel prof. Jaroslav Heyrovský, který byl za svou práci v této oblasti odměněn v roce 1959 Nobelovou cenou. Pomocí polarografie lze stanovit velkou část prvků, používá se také k určení složení slitin, identifikaci organických sloučenin a při studiu chemických rovnováh. Podstatou je vyhodnocování velikosti proudu, který prochází zkoumaným roztokem v závislosti na vloženém proměnném polarizujícím napětí. Jako pracovní elektroda slouží kapková rtuťová elektroda, která má výhodu neustále se obnovujícího povrchu. Tím se sníží vliv změn na povrchu elektrody a metoda dosahuje vysoké citlivosti, až do $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Rtuť na dně nádoby tvoří referenční elektrodu, častěji se však k tomuto účelu používá elektroda kalomelová nebo argentschloridová. V současné době jsou polarografické metody na ústupu a převažují metody voltametrické, které ke svému měření využívají statických elektrod, buď na bázi pevných materiálů (grafit, zlato, platina, amalgámy, bórem-dopovaný diamant apod.), pastových materiálů (uhlíkové pasty, pastové amalgámy apod.) nebo ve formě visící rtuťové kapkové elektrody, čímž se spotřeba rtuti během analýzy výrazně snižuje nebo eliminuje úplně. Rtuťové dno jako referenční elektroda se při těchto metodách prakticky nepoužívá a převažují elektrody argentschloridové [25, 40, 41].

2.5 Legislativní opatření týkající se omezení používání rtuti

2.5.1 Úmluva o dálkovém znečišťování ovzduší přesahujícím hranice států

Úmluva o dálkovém znečišťování ovzduší přesahujícím hranice států byla sjednána v roce 1979 a patří k prvním významným nástrojům prevence přenosu znečišťování ovzduší na velké vzdálenosti. Vznik této úmluvy souvisí s kontaminací švédských jezer z dálkového přenosu emisí rtuti, který vedl od zákazu konzumace těchto ryb až po vznik úmluvy. Omezování znečišťování ovzduší je realizováno prostřednictvím protokolů. Protokol o těžkých kovech je jedním z osmi protokolů, které jsou součástí úmluvy. Protokol vstoupil v České republice v platnost až 29. 12. 2003.

„Cílem Protokolu je snížení emisí těžkých kovů způsobených lidskou činností, které se dálkovým přenosem dostávají do ovzduší a mohou výrazně poškodit lidské zdraví a životní prostředí. Protokol sleduje zejména snížení celkových ročních emisí vybraných těžkých kovů a stanoví pravidla pro jejich redukci. Je stanoven seznam kategorií zdrojů znečišťování ovzduší,

ze kterých budou emise těžkých kovů omezo­vá­ny: patří sem například elektrárny či teplárny, spalovny odpadů, zařízení pro výrobu surového železa nebo oceli, zařízení pro výrobu skla s užitím olova apod.“ [42]. Další povinností pro strany Protokolu je aplikace emisních limitů (nejvyšší přípustné koncentrace znečišťující látky v odpadním plynu) na nejvýznamnějších zdrojích emisí a dále aplikace principu nejlepších dostupných technik (BAT). Důraz je kladen na odstraňování těžkých kovů ze vstupních materiálů. Je požadováno omezit obsah těžkých kovů v určitých výrobcích, popřípadě je doporučováno některé výrobky nahradit dostupnými alternativami. Protokol rovněž uvádí vhodné postupy pro využívání a zneškodňování produktů obsahujících olovo a rtuť. Tento protokol je však zaměřen výhradně na emise rtuti do ovzduší [42, 43].

2.5.2 Směrnice 2002/95/ES („RoHS“)

Cílem této směrnice je omezení používání některých nebezpečných látek v elektrických a elektronických zařízeních (česká zkratka EEZ a anglická RoHS z Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment). Tato směrnice se promítla i do českých legislativních opatření a to konkrétně do zákona č. 185/2001 Sb., o odpadech a do vyhlášky č. 352/2005 Sb. o podrobnostech nakládání s elektrozařízeními a elektroodpady. Zákon č. 185/2001 Sb. byl později ještě dvakrát novelizován, zákonem č. 169/2013 Sb. a zákonem č. 223/2015 Sb. Samotná původní směrnice byla později také novelizována, směrnicí 2011/65/EU [44].

2.5.3 Směrnice 2011/65/EU („RoHS 2“)

Tato směrnice vstoupila v platnost dne 21. července 2011 a vyžadovala, aby členské státy zapracovaly požadavky této směrnice do svých národních právních předpisů. Od 2. ledna 2013 je v České republice v účinnosti nařízení vlády č. 481/2012 Sb., o omezení používání některých nebezpečných látek v elektrických a elektronických zařízeních, které bylo doposud dvakrát novelizováno, a to nařízením vlády č. 391/2016 Sb. a nařízením vlády č. 101/2018 Sb. Nařízením vlády provádí zákon č. 22/1997 Sb., o technických požadavcích na výrobky. Obsahem jsou podmínky a související požadavky pro uvádění elektrických a elektronických zařízení na český trh z hlediska omezení používání některých nebezpečných látek. Maximální hodnota hmotnostní koncentrace tolerovaná v homogenních materiálech je u rtuti 0,1 % [44, 45].

2.5.4 Minamatská úmluva

Minamatská úmluva o rtuti je rozsáhlá dohoda o ŽP rozšiřující Protokol z Úmluvy o dálkovém znečištění ovzduší přesahujícím hranice států, který byl zaměřen výhradně na emise rtuti do ovzduší. Minamatskou úmluvu podepsalo již 128 států, z toho 108 ji již ratifikovalo. Zabývá se specifickými lidskými činnostmi, které přispívají k rozsáhlému znečištění rtutí. Díky této dohodě se podařilo výrazně snížit množství používané rtuti, čímž by se měla v nadcházejících desetiletích míra globálního znečištění rtutí zmenšovat [38].

Úmluva má za cíl zakázat výrobu rtuti, její dovoz a vývoz, omezit těžbu zlata pomocí rtuti, nahradit ji v průmyslových procesech, zajistit správné zacházení s odpady obsahujícími rtuť a uvědomit širokou veřejnost o nebezpečích a dopadech používání rtuti [38].

2.5.5 Nařízení Evropského parlamentu a Rady (EU) 2017/852 o rtuti

Toto nařízení vzniklo na základě Minamatské úmluvy a ruší předchozí nařízení (ES) č. 1102/2008. „Cílem tohoto nařízení je zajistit na úrovni Unie vysokou úroveň ochrany lidského zdraví a životního prostředí před emisemi a úniky rtuti a sloučenin rtuti způsobenými lidskou činností, mimo jiné prostřednictvím zákazu vývozu a dovozu rtuti a výrobků s přidanou rtutí, omezením používání rtuti ve výrobních procesech, ve výrobcích, v neprůmyslové těžbě a zpracování zlata a těžbě a zpracování zlata v malém měřítku a v zubním amalgámu a stanovením povinností týkajících se odpadní rtuti.“ [46]

V souvislosti s přijetím tohoto nařízení vznikl v České republice zákon č. 45/2019 Sb. neboli zákon, kterým se mění některé zákony v souvislosti s přijetím nařízení Evropského parlamentu a Rady o rtuti. Tímto zákonem se mění čtyři zákony: zákon č. 48/1997 Sb., o veřejném zdravotním pojištění, zákon č. 185/2001 Sb., o odpadech, zákon č. 350/2011 Sb., o chemických látkách a chemických směsích a zákon č. 372/2011 Sb., o zdravotních službách [46].

3 Zhodnocení současného postavení rtuti

3.1 Omezení využívání rtuti

3.1.1 Těžba zlata v malém měřítku

V minulosti se uskutečnilo několik projektů a iniciativ, aby došlo ke snížení množství rtuti uvolňované do ŽP z těžby zlata. Prvním velkým projektem byl Global Mercury Project, do kterého se zapojilo 6 států. Následoval větší projekt UNEP s názvem Global Mercury Partnership on Reducing Mercury in ASGM. V roce 2008 byl zakázán vývoz rtuti z EU a USA na tyto účely. Již zmíněná Minamatská úmluva slučuje předchozí projekty a nahrazuje starší zákony, zdůrazňuje rizika používání rtuti v drobné těžbě zlata a vyzývá státy, aby zakázaly používání rtuti v tomto odvětví [16, 38].

3.1.2 Amalgámová elektrolýza

Dle prováděcího rozhodnutí 2013/732/EU, kterým se stanoví závěry o BAT pro výrobu chloru a alkalických hydroxidů podle směrnice Evropského parlamentu a Rady 2010/75/EU o průmyslových emisích, nelze amalgámovou elektrolýzu za žádných okolností považovat za BAT a bylo nařízeno ukončení těchto provozů do 11. prosince 2017. Toto byl první krok, který vedl k vyřazení rtuťových výrobních provozů nebo jejich konverzí, ale jen v EU. Pro státy mimo EU stanovila Minamatská úmluva jako nejzazší termín ukončení těchto provozů rok 2025 [38, 47].

3.1.3 Výroba polyuretanů

Nařízení Komise (EU) č. 848/2012 zakazuje od 10. října 2017 výrobu, uvádění na trh a používání pěti sloučenin fenylrtuti používaných jako katalyzátor. Od 1. ledna 2018 je v zemích EU zakázáno při výrobě polyuretanů používání všech rtuťnatých katalyzátorů. Minamatská úmluva doporučuje omezit používání těchto katalyzátorů, co nejrychleji to bude možné, a nejpozději je přestat používat v roce 2027 [38, 46, 48].

3.1.4 Výroba vinylchloridu

Minamatská úmluva zakazuje výstavbu nových výroben využívajících jako katalyzátor rtuťnaté soli, od roku 2017 se již tedy žádné tyto výrobní nestaví. Dále doporučuje podporovat vývoj nových katalyzátorů bez rtuti a začít je používat. Po roce 2022 musí všechny výrobní v EU přejít na technologii, které nevyžadují katalyzátory obsahující rtuť [38, 46].

3.1.5 Výbojky a zářivky

Nařízení české vlády č. 481/2012 Sb. omezilo maximální množství rtuti v těchto výrobcích na 2,5–40 mg na zářivku dle typu. Dle nařízení 2017/852/EU došlo od 31. prosince 2018 téměř u všech typů k dalšímu snížení na 3,5–13 mg a není již povolena výroba, dovoz nebo vývoz vysokotlakých rtuťových výbojek pro všeobecné osvětlení [45, 46].

3.1.6 Dentální amalgámy

Dle nařízení 2017/852/EU je od 1. ledna 2019 zakázáno používání volně balené rtuti na přípravu zubního amalgámu a lze používat jen amalgám v kapslové formě. Od 1. července 2018 je zároveň zakázáno jeho použití u dětí mladších 15 let, těhotných a kojících žen (lze jej použít jen výjimečně, když jiná možnost není ze zdravotních důvodů vhodná). Ve všech členských státech je navíc povinnost vybavit stomatologická zařízení separátory odpadního amalgámu. U odpadní rtuti pak musí členské státy zajistit, aby s ní bylo zacházeno předepsaným environmentálně šetrným způsobem [46].

Ve Švédsku došlo již v červnu 2009 k úplnému zákazu používání zubního amalgámu. Zkušenosti z praxe ve Švédsku ukázaly, že až na naprosté výjimky se lze bez zubního amalgámu obejít a používat dostupné náhrady. Podobný zákaz existuje rovněž v Dánsku a Norsku. Evropská komise by měla brzy posoudit proveditelnost ukončení používání amalgámu v ostatních evropských zemích, pokud možno do roku 2030 [34, 38, 46].

3.1.7 Vakcíny

V některých zemích bylo množství thiomersalu ve vakcínách výrazně sníženo nebo se přestal používat úplně. Je to možné díky balení do jednorázových lahvíček, kdy není potřeba konzervační látka, avšak vyžadují podstatně větší chladičský prostor a zaujímají větší objem při přepravě, takže to není v současné době v některých zemích stále možné [16].

3.1.8 Teploměry

Prodej rtuťových teploměrů byl v roce 2008 ve 13 státech USA a v roce 2009 ve všech zemích EU nařízením 2007/51/EC zakázán [16].

3.2 Nahraditelnost rtuti

3.2.1 Těžba zlata v malém měřítku

Při těžbě zlata existuje mnoho alternativ, které rtuť nepoužívají. Téměř všechny využívají principu, při kterém dochází díky vysoké hustotě zlata k jeho zakoncentrování. Hustota zlata je totiž asi sedmkrát větší, než je průměrná hustota horniny. Základními metodami jsou rýžování a usazování, mezi složitější a dražší patří například centrifugy. Při všech těchto způsobech se získá na dně nádoby surové zlato, které se roztavením přečistí – slije se do jednolitého kusu a nečistoty zůstanou na povrchu taveniny. Další možností je chemický postup, kdy se k přečištění používá kyanid. I přesto, že je vysoce toxický, není tak škodlivý jako rtuť, protože u něj nedochází k transportu na velké vzdálenosti ani k bioakumulaci [16, 49].

3.2.2 Amalgámová elektrolýza

Existují dvě běžně používané alternativy amalgámové elektrolýzy: diafragmový a membránový postup. Jejich charakteristické rysy, ve srovnání s amalgámovou elektrolýzou, jsou shrnuty v tabulce 3.

Tabulka 3: Charakteristické rysy jednotlivých procesů [29].

	Amalgámový	diafragmový	membránový
kvalita NaOH	<30 ppm NaCl	1 – 1,5 % NaCl + NaClO	<50 ppm NaCl
koncentrace NaOH	50 %	12 %	33 %
kvalita chloru	0,1 % O ₂ + stopy H ₂	1,5 – 2,5 % O ₂	0,5 – 2 % O ₂
čistota solanky	někdy nutné přečištění	někdy nutné přečištění	nutně vysoká čistota
celková spotřeba energie	3 560 kWh/t Cl ₂	3 580 kWh/t Cl ₂	2 970 kWh/t Cl ₂

Diafragmový proces je rozšířený zejména v USA, kde se podílí na produkci chloru ze 70 %, v EU je to méně než 14 %. Proces se liší od amalgámového procesu v tom, že všechny reakce se odehrávají v jednom článku a kapalný produkt obsahuje NaCl i NaOH. Diafragma slouží k oddělení vznikajícího Cl₂ na anodě od H₂ a NaOH na katodě. Bez použití diafragmy by se H₂ a Cl₂ samovolně vznítily, NaOH by reagoval s Cl₂ za vzniku NaClO, příp. NaClO₃. Výhodou tohoto procesu je možnost používání méně čisté solanky. Nevýhodou je nízká koncentrace vznikajícího NaOH a s tím většinou související potřeba zakoncentrování, dále uvolňování azbestu do ŽP při používání azbestových diafragem. Diafragmy byly obvykle vyrobeny z azbestu s asi 25% příměsí vláken z polymeru obsahujícího fluor. Diafragmy s azbestem však

již nejsou považovány za BAT a jsou ve velkém nahrazovány, nejčastěji diafragmou Polyamix® nebo Tephram® [29, 50].

Membránový proces využívá ionexovou membránu zhotovenou z polyfluorovaných polymerů, zpravidla složenou ze dvou vrstev. Membrána propouští Na^+ ionty, takže spolu se vznikajícím OH^- z vody vzniká v katodovém prostoru NaOH a zároveň zabráňuje migraci Cl^- iontů, takže NaOH neobsahuje sůl jako v diafragmovém procesu. Jedná se o nejslibnější metodu výroby NaOH a chloru, používají ji takřka všechny nové výrobní a je jasnou volbou při nahrazování amalgamové elektrolyzy jako tomu bylo v případě podniku Spolchemie a. s. v dubnu 2017. Výhodou tohoto procesu je výroba velmi čistého NaOH, menší spotřeba proudu a funguje bez použití toxického azbestu a rtuti. Mezi nevýhody patří potřeba velmi čisté solanky a stejně jako u diafragmové technologie nutnost odstranění kyslíku z chloru [29, 50, 51].

3.2.3 Výroba polyuretanů

Cínové a aminové katalyzátory jsou nejčastěji používanými alternativami ke rtuťovým katalyzátorům. K dispozici je i velké množství dalších katalyzátorů. Je však často nutné je přizpůsobit tak, aby byly zachovány klíčové charakteristiky, jako je aktivita a selektivita katalyzátoru [16].

3.2.4 Výroba vinylchloridu

Po roce 2022 musí všechny výrobní v EU přejít na technologie, které nevyžadují katalyzátory využívající rtuťnaté sloučeniny. K dispozici jsou totiž ekonomicky dostupné alternativy, ať už výroba z ethylenu nebo zavádění nově vyvinutých katalyzátorů [52].

3.2.5 Výbojky a zářivky

LED jsou plnohodnotnou alternativou výbojek a zářivek. Prochází-li polovodičovým krystalem proud, vzniká velké množství elektronů a děr. Tyto volně se pohybující elektrony mají relativně mnoho energie. Jakmile zaujmou nějaké místo ve volné díře, odevzdají ji v podobě světla určité vlnové délky. Výsledná barva závisí na materiálu polovodiče a konkrétních přísadách. Na jejich výrobu ani činnost není potřeba rtuť. Mají přibližně dvakrát vyšší účinnost než zářivky, takže spotřeba elektrické energie se dále snižuje, což má přímý vliv na emise rtuti do ovzduší z tepelných elektráren. V současnosti se jedná o světelný zdroj nejméně zatěžující ŽP. Počáteční investice je sice vyšší, avšak provozní náklady jsou velmi nízké, ekonomická návratnost je tedy dalším důvodem, proč si právě LED světelné zdroje pořídit [53, 54].

3.2.6 Dentální amalgámy

Kromě klasického amalgámu existuje řada alternativních „bezrtuťových“ materiálů pro zubní výplně. Jedná se o skloionomerní cement, příp. slitiny galia, které však mají snahu relativně rychle korodovat. Další možností jsou kompozitní akrylátové pryskyřice, u kterých však byly popsány nepříznivé reakce dutiny ústní včetně rtů [55]. Výsledky studií však prokázaly menší riziko vzniku těchto potíží ve srovnání s kovovými materiály včetně rtuti. Některé výplňové materiály z pryskyřice obsahují bisfenol A, látku narušující hormonální rovnováhu organismu. To by mohlo znamenat pro pacienty potenciální problém, nicméně dávky, jež se z výplně do organismu uvolňují, jsou velmi nízké. Přesto by se tyto výplně z hlediska předběžné opatrnosti pokud možno neměly používat, protože je v současnosti již dostupná celá řada pryskyřic bez obsahu bisfenolu A [56]. Česká republika má, jako jedna z mála zemí EU, vysoký podíl amalgámových výplní namísto alternativ. Je to dáno zejména nižší cenou amalgámu a zdravotní politikou státu, kdy amalgám je pro pacienty cenově nejvýhodnější [34].

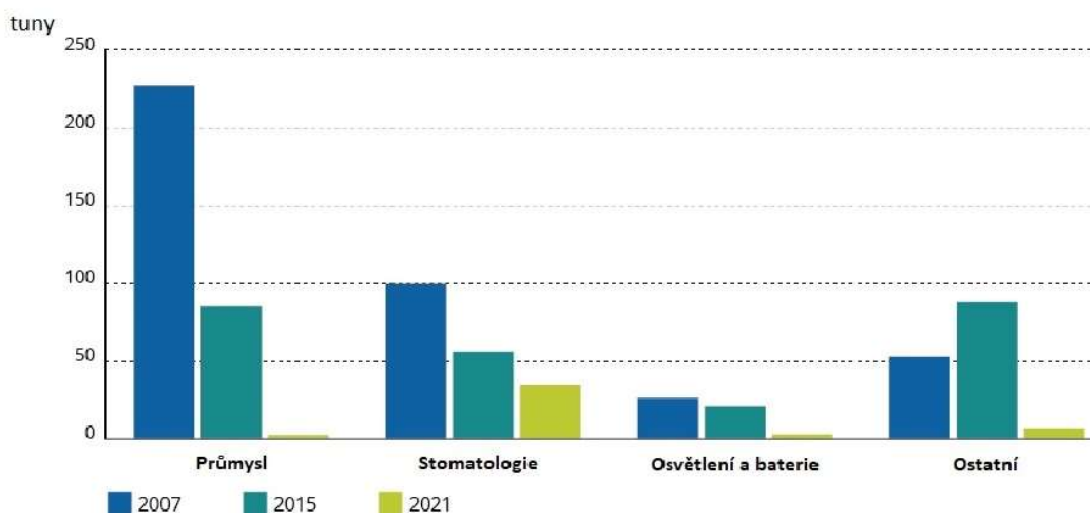
3.2.7 Teploměry

Běžně používanou látkou, fungující na stejném principu jako rtuť, která se používá jako její náhrada, je alkohol. Kromě toho, že náplň není toxická, mají také rychlejší odezvu. Nevýhodou je menší přesnost při měření lidské teploty, ale obecně lze říci, že je zanedbatelná. Další možností, vzhledově a přesností bližší rtuti, je galinstan (eutektická slitina obsahující 68,5 % gallia, 21,5 % india a 10 % cínu). V současnosti se nejvíce používají digitální teploměry. Obsahují buď termistor nebo termočlánek. Termistor mění svůj odpor dle přesně známého vztahu v závislosti na teplotě. Případně pokud jsou dva různé vodiče zapojeny v obvodu a vystaveny teplotnímu gradientu, dochází na každém vodiči ke vzniku napětí, což je princip termočlánu. Oba typy mají velmi vysokou přesnost. Poslední možností jsou bezkontaktní teploměry, využívající infračervené záření, jejichž výhodou je okamžité změření [57, 58].

3.3 Budoucnost používání rtuti

V odvětvích, kde jsou rtuť a její sloučeniny cíleně používány, bude jejich využití v EU díky legislativnímu tlaku a existujícím alternativám dále klesat. Prudký pokles jejího využití a odhadovaný stav v roce 2021 je patrný z obrázku 8 [5].

Odhadovaná spotřeba rtuti v EU v letech 2007, 2015 a 2021



Obrázek 8: Odhadovaná spotřeba rtuti v EU v letech 2007, 2015 a 2021 [5].

Hlavní využití rtuti bude ještě několik let v dentálních amalgámech a ve speciálních procesech a zařízeních, kde bude použití malého množství rtuti nezbytné. Zde se však očekává šetrnější zacházení se rtutí a její recyklace. V globálním měřítku bude ze stejných důvodů stávající využití také klesat [59]. Minamatskou úmluvu v současné době totiž podepsalo již 128 států, z toho ji ratifikovalo 108 [60]. Bohužel se zatím většinou nezapojily rozvojové státy, kde se rtuť používá při těžbě zlata, takže tento pokles bude pravděpodobně pomalý. Všechny tyto znečišťující zdroje se každopádně podílejí na emisích rtuti jen částečně. Je důležité omezit především spalování uhlí, protože se také jedná o významný zdroj emisí rtuti okolo 24 % (tabulka 2). Používání energeticky úspornějších technologií, přechod k jaderné energetice a zvýšení podílu obnovitelných zdrojů v energetickém mixu by mohl efektivně vyřešit i problematiku emisí jiných znečišťujících látek [59]. Většina evropských zemí plánuje konec uhelné energetiky do roku 2030 [61]. V Číně, v ekonomice spotřebovávající 50 % roční světové produkce uhlí, také dochází překvapivě rychle k přechodu na obnovitelné zdroje energie a množství spáleného uhlí se od roku 2014 každoročně snižuje [62].

4 Závěr

Rtuť je vysoce toxickým kovem s bioakumulačním potenciálem. I přesto byla ještě v nedávné době používána v mnoha zařízeních a průmyslových procesech. Vzhledem k tomu, že emise rtuti jsou schopny dálkového přenosu, je pochopitelné, že se jedná o problém, který je třeba řešit globálně. Jako reakce na tuto problematiku bylo postupně vytvořeno několik právních předpisů. K výraznějšímu posunu však došlo až s ratifikací Minamatské úmluvy a na ni navazujících právních předpisů. Díky tomu dochází v současnosti k vývoji a zavádění „bezrtuťových“ alternativ.

V EU pochází v současné době největší emise ze stále rozšířeného používání rtuti ve stomatologii, výraznější omezení používání rtuti v tomto odvětví je zde pravděpodobně jen otázkou času. V globálním měřítku jsou největší emise z těžby zlata pomocí rtuti, protože některé rozvojové státy nepodepsaly Minamatskou úmluvu a stále těží zlato tímto způsobem.

Do budoucna bude téměř jistě pokračovat trend ve snižování množství využívané rtuti. Pravděpodobně se také bude snižovat množství antropogenních emisí rtuti do ŽP. Situace se bude vyvíjet především podle přístupu států, které se zatím stále neřídí Minamatskou úmluvou. Dále bude záležet na správném zacházení s odpady ze zrušených provozů využívajících rtuť a na rychlosti ukončení spalování uhlí ve prospěch jiných zdrojů energie.

5 Seznam použité literatury

[1] Remy, Heinrich. *Anorganická chemie: Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 2. díl. 2. české vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1971. S. 465–487.

[2] *Royal society of chemistry* [online]. 2019 [cit. 2019-02-03]. Dostupné z: <http://www.rsc.org/periodic-table/element/80/mercury>

[3] J. Manley, J. (1925). Mercury Helide. *Nature*. 115. 337-337. DOI: 10.1038/115337d0.

[4] Cibulka, Jiří. *Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře*. Praha: Academia, 1991. ISBN 80-200-0401-7.

[5] *European Environment Agency* [online]. [cit. 2019-03-05]. Dostupné z: <https://www.eea.europa.eu/media/infographics>

[6] Langford, NJ a RE Ferner. Toxicity of mercury. *Journal of Human Hypertension*. 1999, **13**(10), 651-656. DOI: 10.1038/sj.jhh.1000896. ISSN 0950-9240. Dostupné také z: <http://www.nature.com/articles/1000896>

[7] Mercury compounds. *Environmental Protection Agency* [online]. 2019 [cit. 2019-03-11]. Dostupné z: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/mercury-compounds.pdf>

[8] Bernhoft, Robin A. Mercury Toxicity and Treatment: A Review of the Literature. *Journal of Environmental and Public Health*. 2012, **2012**, 1-10. DOI: 10.1155/2012/460508. ISSN 1687-9805. Dostupné také z: <http://www.hindawi.com/journals/jeph/2012/460508/>

[9] In: *Toxic Exposome database: Methylmercury* [online]. 2014 [cit. 2019-04-11]. Dostupné z: <http://www.t3db.ca/toxins/T3D0123>

[10] In: *Toxic Exposome Database: Dimethylmercury* [online]. 2014 [cit. 2019-04-11]. Dostupné z: <http://www.t3db.ca/toxins/T3D0361>

- [11] In: *Royal society of chemistry: Phenylmercury* [online]. 2015 [cit. 2019-04-11]. Dostupné z: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.7347.html>
- [12] *Arnika* [online]. 2014 [cit. 2019-03-11]. Dostupné z: <https://arnika.org/>
- [13] Mercury Emissions: The global context. *Environmental Protection Agency* [online]. 2018 [cit. 2019-03-11]. Dostupné z: <https://www.epa.gov/international-cooperation/mercury-emissions-global-context>
- [14] Pirrone, N., S. Cinnirella, X. Feng, et al. Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2010, **10**(13), 5951-5964. DOI: 10.5194/acp-10-5951-2010. ISSN 1680-7324. Dostupné také z: <http://www.atmos-chem-phys.net/10/5951/2010/>
- [15] *Mercury science and policy* [online]. 2019 [cit. 2019-03-17]. Dostupné z: <http://mercurypolicy.scripts.mit.edu/blog/?p=177>
- [16] *Zero mercury* [online]. 2018 [cit. 2019-03-18]. Dostupné z: <http://www.zeromercury.org/>
- [17] Studnicka, M.: *Badania nad zawartoscia w tkankach i toksycznoscia rteci dla ryb. rozprawa habilitacyjna*, AR, Lublin, 1977, 77 s.
- [18] Gill, T. S. – Pant, J. C.: Effect of organomercurial poisoning on the peripheral blood and metabolite levels of a freshwater fish. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 10, 1985, 2: 150–158.
- [19] *Mercury cycle* [online]. 2013 [cit. 2019-03-18]. Přejato a upraveno z: <https://11and4tth.files.wordpress.com/2013/11/mercury6.jpg>
- [20] Klouda, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-863-6907-2.
- [21] Záruba, Kamil. *Analytická chemie 2*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2016. ISBN 978-80-7080-951-8.

- [22] Atomic absorption spectrometry technology. *Mercury instruments* [online]. USA, 2013 [cit. 2019-04-15]. Dostupné z: <http://www.mercury-instrumentsusa.com/Technology.html>
- [23] Analyzátor rtuti (Hg) AMA 254. *Přírodověcká fakulta Univerzita Karlova* [online]. 2007 [cit. 2019-04-13]. Dostupné z: <https://www.natur.cuni.cz/geologie/laboratore/laboratore-a-metody/analyzator-rtut-ama254i.pdf>
- [24] *Analyzátor rtuti AMA 254* [online]. 2019 [cit. 2019-04-13]. Dostupné z: <https://cit.vfu.cz/toxikologie-potravin/soubory/Cviceni%202013/cv3bPristrojAMA254.pdf>
- [25] Barek, Jiří, František Opekar a Karel Štulík. *Elektroanalytická chemie*. Praha: Karolinum, 2005. Učební texty Univerzity Karlovy v Praze. ISBN 80-246-1146-5.
- [26] *History Of Mercury Use in Products and Processes* [online]. 2013 [cit. 2019-03-20]. Dostupné z: <http://mercurypolicy.scripts.mit.edu/blog/?p=367>
- [27] *Medical uses of mercury* [online]. 2019 [cit. 2019-03-20]. Dostupné z: <https://corrosion-doctors.org/Elements-Toxic/Mercury-medical.htm>
- [28] *Mercury* [online]. 2019 [cit. 2019-03-20]. Dostupné z: <http://www.madehow.com/Volume-4/Mercury.html>
- [29] Dušek, L. Ochrana životního prostředí. *Elektrochemické procesy a jejich dopad na ŽP. Prezentace ve formátu PDF*, Univerzita Pardubice.
- [30] The chlor-alkali Industry in Europe. *Chlorine industry* [online]. 2018 [cit. 2019-04-05]. Dostupné z: <http://www.eurochlor.org/the-chlorine-universe/the-chlor-alkali-industry-in-europe.aspx>
- [31] Compact fluorescent light bulbs. *Natural news* [online]. 2019 [cit. 2019-04-06]. Dostupné z: <https://www.naturalnews.com/021907.html>

- [32] Dentists commit to stopping mercury use in dental fillings. *Microsoft news* [online]. 2019 [cit. 2019-04-04]. Dostupné z: <https://www.msn.com/en-xl/news/other/dentists-commit-to-stopping-mercury-use-in-dental-fillings/ar-BBUkN31>
- [33] Mercury. *European Commission Environment* [online]. Brussels, 2019, 2016 [cit. 2019-04-23]. Dostupné z: http://ec.europa.eu/environment/chemicals/mercury/index_en.htm
- [34] Skutečná cena dentálního amalgámu. *Arnika* [online]. Praha, 2014, 2012 [cit. 2019-04-21]. Dostupné z: <https://arnika.org/skutečna-cena-dentalniho-amalgamu>
- [35] Harakeha S., Sabraa N., Kassakb K., Doughanc B. (2002): Factors influencing total mercury levels among Lebanese dentists. *Science of The Total Environment*, 297(1–3): 153–160.
- [36] Dental amalgam. *Zero Mercury* [online]. 2018, 2010 [cit. 2019-04-21]. Dostupné z: http://www.zeromercury.org/index.php?option=com_content&view=article&id=139&Itemid=88
- [37] Tuček M., Bancko V., Krýsl V. (2007): Zdravotní rizika rtuti ze zubních amalgámů. *Chemické listy*. 101(12), 1038–1044.
- [38] The Minamata Convention on mercury. *Mercuryconvention.org/* [online]. Switzerland, 2019, 4/2014 [cit. 2019-04-10]. Dostupné z: http://mercuryconvention.org/Portals/11/documents/publications/report_Minamata_LAC_EN_FINAL.pdf
- [39] In: *National Toxicology Program: Thimerosal* [online]. 2001 [cit. 2019-04-10]. Dostupné z: https://ntp.niehs.nih.gov/ntp/htdocs/chembackground/exsumpdf/thimerosal_508.pdf
- [40] Kotrlý, Stanislav a Jaroslav Churáček. *Analytická chemie III: elektroanalytické metody*. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1984.
- [41] Záruba, Kamil. *Analytická chemie*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2016. ISBN 978-80-7080-950-1.

[42] Protokol o těžkých kovech k úmluvě o dálkovém znečišťování ovzduší přesahujícím hranice států. *Ministerstvo životního prostředí* [online]. Praha, 2019 [cit. 2019-05-18]. Dostupné z:

[www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/informacni_brozury_chemicke_latky/\\$FILE/OZV-protokol_o_tezkych_kovech-20120327.pdf](http://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/informacni_brozury_chemicke_latky/$FILE/OZV-protokol_o_tezkych_kovech-20120327.pdf)

[43] Úmluva o dálkovém znečišťování ovzduší přesahujícím hranice států. *Ministerstvo životního prostředí* [online]. Praha, 2019 [cit. 2019-05-18]. Dostupné z: www.mzp.cz/cz/umluva_o_dalkovem_znecistovani_ovzdusi_hranice

[44] Základní informace k problematice RoHS. *Ministerstvo průmyslu a obchodu* [online]. 2019 [cit. 2019-05-20]. Dostupné z: www.mpo.cz/cz/prumysl/prumysl-a-zivotni-prostredi/rohs-elektrozarizeni/zakladni-informace-k-problematice-rohs--158558/

[45] *Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2011/65/EU o omezení používání některých nebezpečných látek v elektrických a elektronických zařízeních*. Úřední věstník Evropské unie, 2011, L 174/88.

[46] *Nářízení Evropského parlamentu a Rady (EU) 2017/852 ze dne 17. 5. 2017 o rtuti a o zrušení nařízení (ES) č. 1102/2008*, 2017.

[47] *Prováděcí rozhodnutí komise 2013/732/EU*. Úřední věstník Evropské unie, 2013, L 332/34.

[48] *Nářízení Komise (EU) č. 848/2012*. Úřední věstník Evropské unie, 2012, L 253.

[49] *Reducing mercury use in artisanal and small-scale gold mining*. UNEP, 2012. ISBN 978-92-807-3282-5.

[50] *Referenční dokument o nejlepších dostupných technikách (BAT) pro výrobu chloru a alkalických hydroxidů*. Lucemburk: Úřad pro publikace Evropské unie, 2014. ISBN 978-92-79-40945-5.

[51] Spolchemie má nejmodernější elektrolýzu. *Průmyslová ekologie* [online]. Praha, 2016, 2017 [cit. 2019-05-23]. Dostupné z: <http://www.prumyslovaekologie.cz/Dokument/102388/spolchemie-ma-nejmodernejsi-elektrolyzu.aspx>

[52] VCM catalyst without mercury. *The Royal Society of Chemistry* [online]. 2019 [cit. 2019-05-25]. Dostupné z: www.chemistryworld.com/news/new-vinyl-catalyst-will-reduce-mercury-emissions/9326.article

[53] Köthe, Rainer. *Elektronika*. Plzeň: Fraus, c2008. Co-jak-proč. ISBN 978-80-7238-709-0.

[54] LED bulb efficiency expected to continue improving as cost declines. *U.S. Energy Information Administration: EIA* [online]. Washington, 2014 [cit. 2019-05-26]. Dostupné z: www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=15471

[55] Nayebzadeh A., Stangel I., Dufresne A. (2000): Risk of respiratory exposure of dental personer to amalgam alternatives. *The Science of the Total Environment* 247: 33–39.

[56] Ditrichová D., Kaprálová S. (2009): Kontaktní přecitlivělost a dutina ústní. *Dermatol. pro praxi* 3(4): 168–172.

[57] A thermometer comparision. *Department of Atmospheric Science* [online]. University of Wyoming, 2019 [cit. 2019-05-27]. Dostupné z: www-das.uwyo.edu/~geerts/cwx/notes/chap03/thermometer.html

[58] Mercury Thermometer Alternatives: Hg Alternatives. *National Institute of Standards and Technology* [online]. Gaithersburg, 2018 [cit. 2019-05-28]. Dostupné z: www.nist.gov/pml/mercury-thermometer-alternatives/mercury-thermometer-alternatives-hg-alternatives

[59] Rtut': přetrvávající hrozba pro životní prostředí a lidské zdraví. *European Environment Agency* [online]. 2018 [cit. 2019-05-29]. Dostupné z: <https://www.eea.europa.eu/cs/articles/rtut-pretrvavajici-hrozba-pro-zivotni>

[60] Parties and Signatories. *Minamata convention on mercury* [online]. United Nations Environment Programme, 2019 [cit. 2019-05-29]. Dostupné z: <http://mercuryconvention.org/Countries/Parties/tabid/3428/language/en-US/Default.aspx>

[61] *Europe Beyond Coal: Coal phaseout plans* [online]. Amsterdam: Climate Action Network Europe, 2017 [cit. 2019-05-30]. Dostupné z: <https://beyond-coal.eu/data/>

[62] China's electricity mix. *Energy Post* [online]. Amsterdam, 2019, 2016 [cit. 2019-05-30]. Dostupné z: <https://energypost.eu/chinas-electricity-mix-changing-fast-co2-emissions-may-peaked/>