

CHEMIE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ III

Vybrané typy environmentálních polutantů

(01_03)

Těžké kovy (HMs) – rtuť

Ivan Holoubek

RECETOX, Masaryk University, Brno, CR

holoubek@recetox.muni.cz; <http://recetox.muni.cz>

Rtut' (Hg)

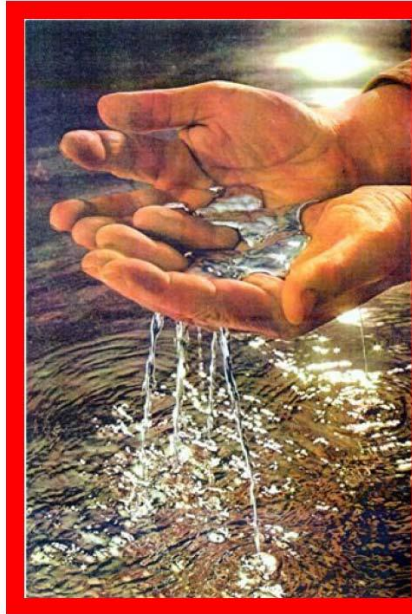
II.b podskupina periodické soustavy prvků, **bílostříbrný tekutý kov:**

- ↪ nejnižší bod tání a varu ze všech kovů (-38,87 °C; 358,53 °C)
- ↪ dobrá schopnost rozpouštět kovy a tvořit slitiny (amalgámy)
- ↪ vystupuje v oxidačním stupni II i I
- ↪ významnou skupinu tvoří organokovové sloučeniny, velmi toxická

Rtut'



Heimaey, Iceland



Elemental Hg, hydrothermal spreading centre, New Zealand

Rtut'

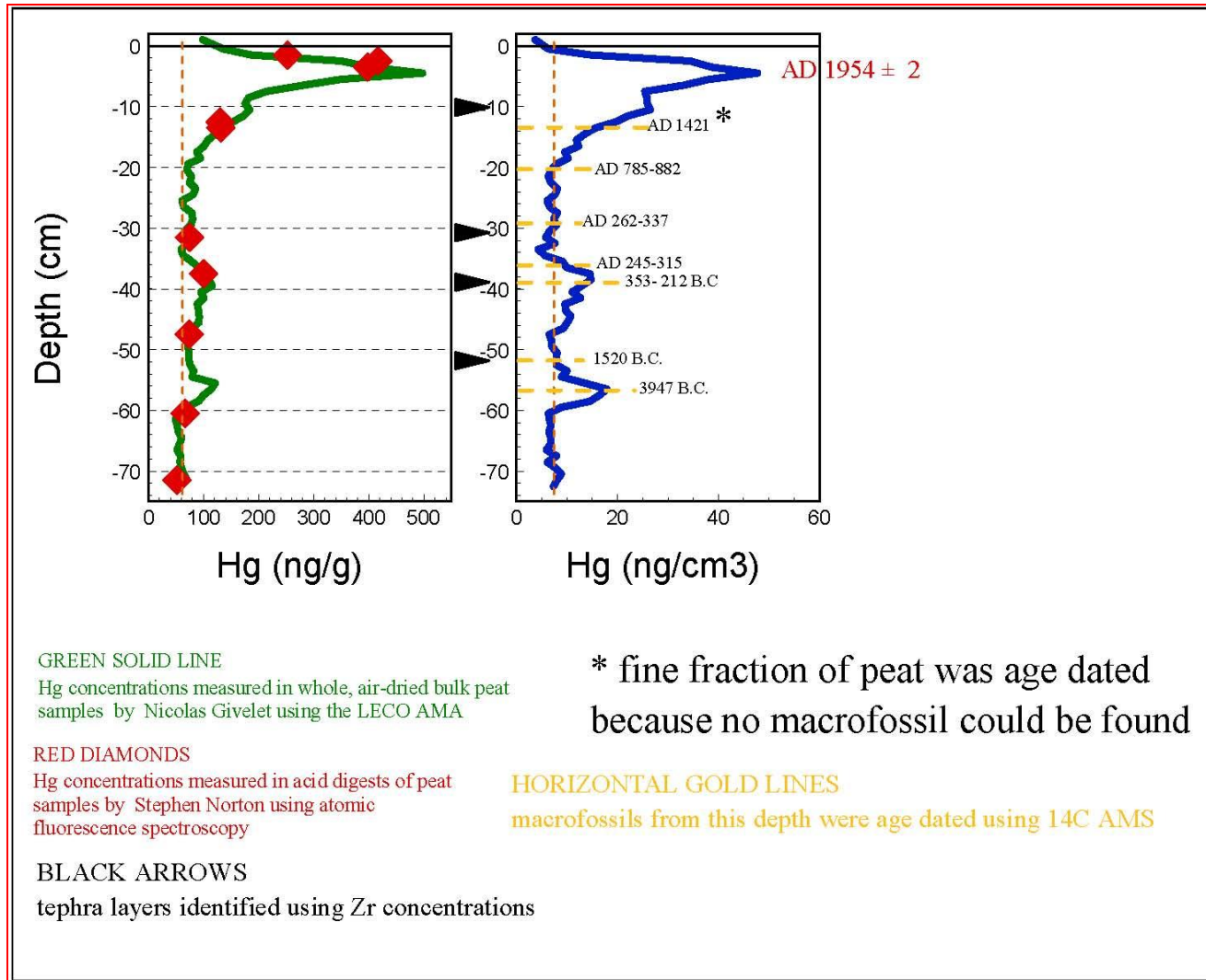


Myrarnar, Faroe Islands



Přírodní Hg ?
Anthropogenní Hg ?

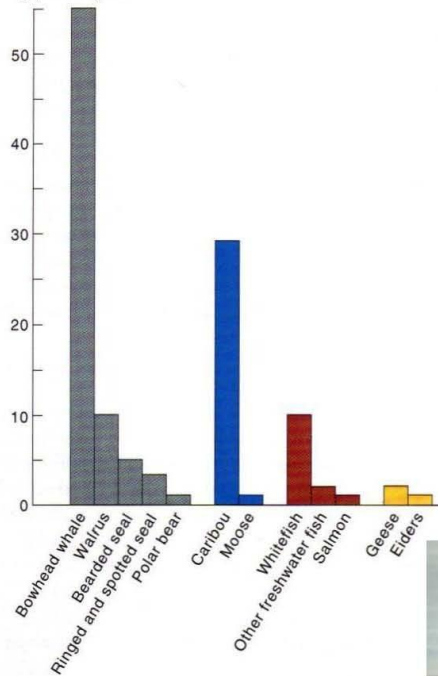
Koncentrační profil Hg, Faroe Islands



Rtut' v Arktice

“Up to half of Inuit women in the Canadian Arctic are consuming toxic pollutants at levels exceeding international safety limits. The fish, seals, and whales they eat are contaminated with pesticides, heavy metals, and PCBs from the developed world ”
 Arctic Monitoring and Assessment Program (AMAP)

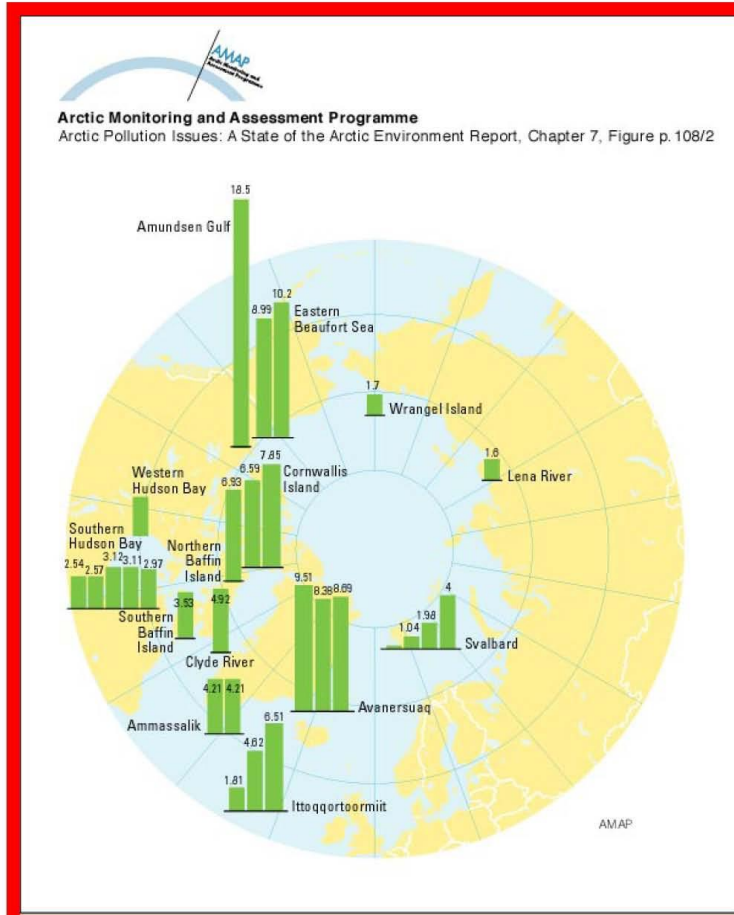
Composition of subsistence production, Inupiat households, Barrow, Alaska, kg/person/year



55
 Peoples of the North



Rtut' v Arktice



10^6



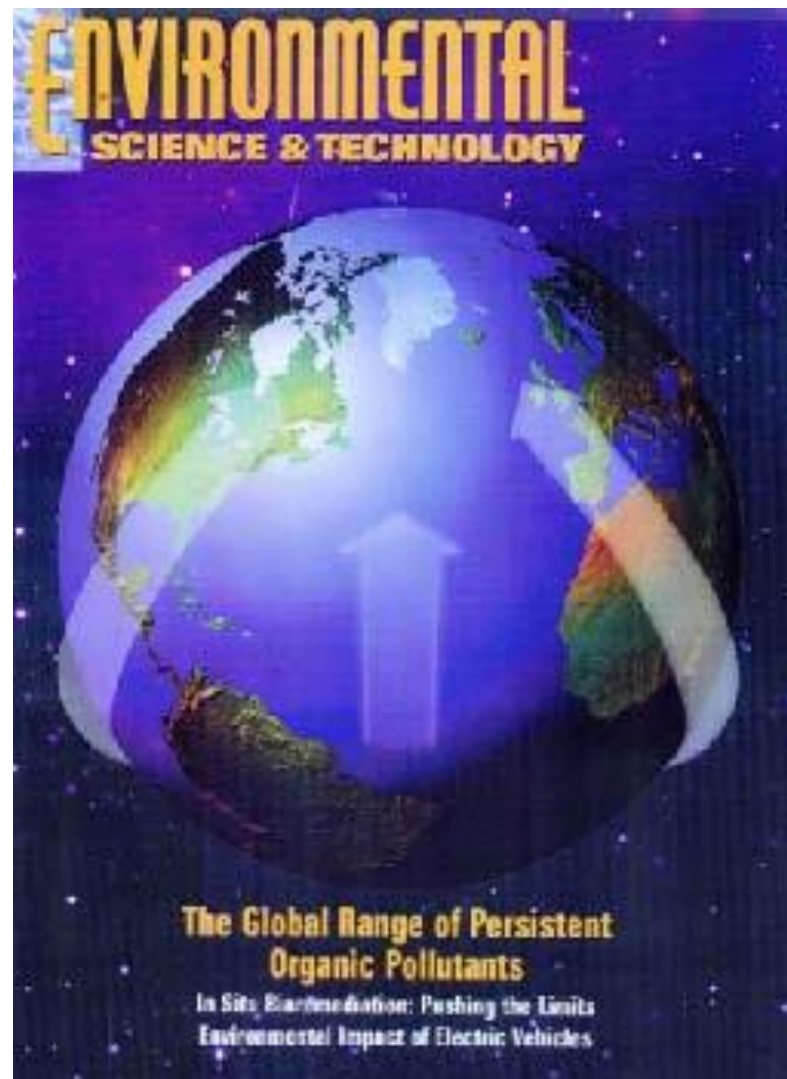
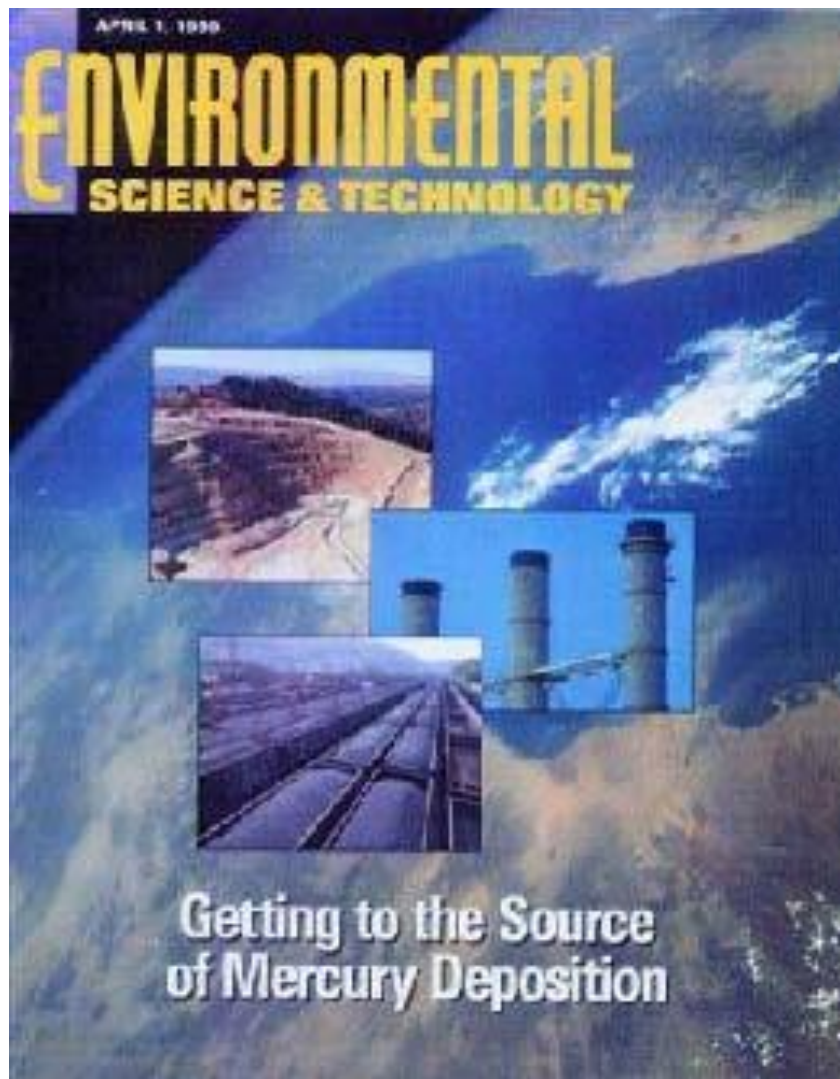
CH_3Hg^+



Hg^{2+}



Globální výskyt Hg

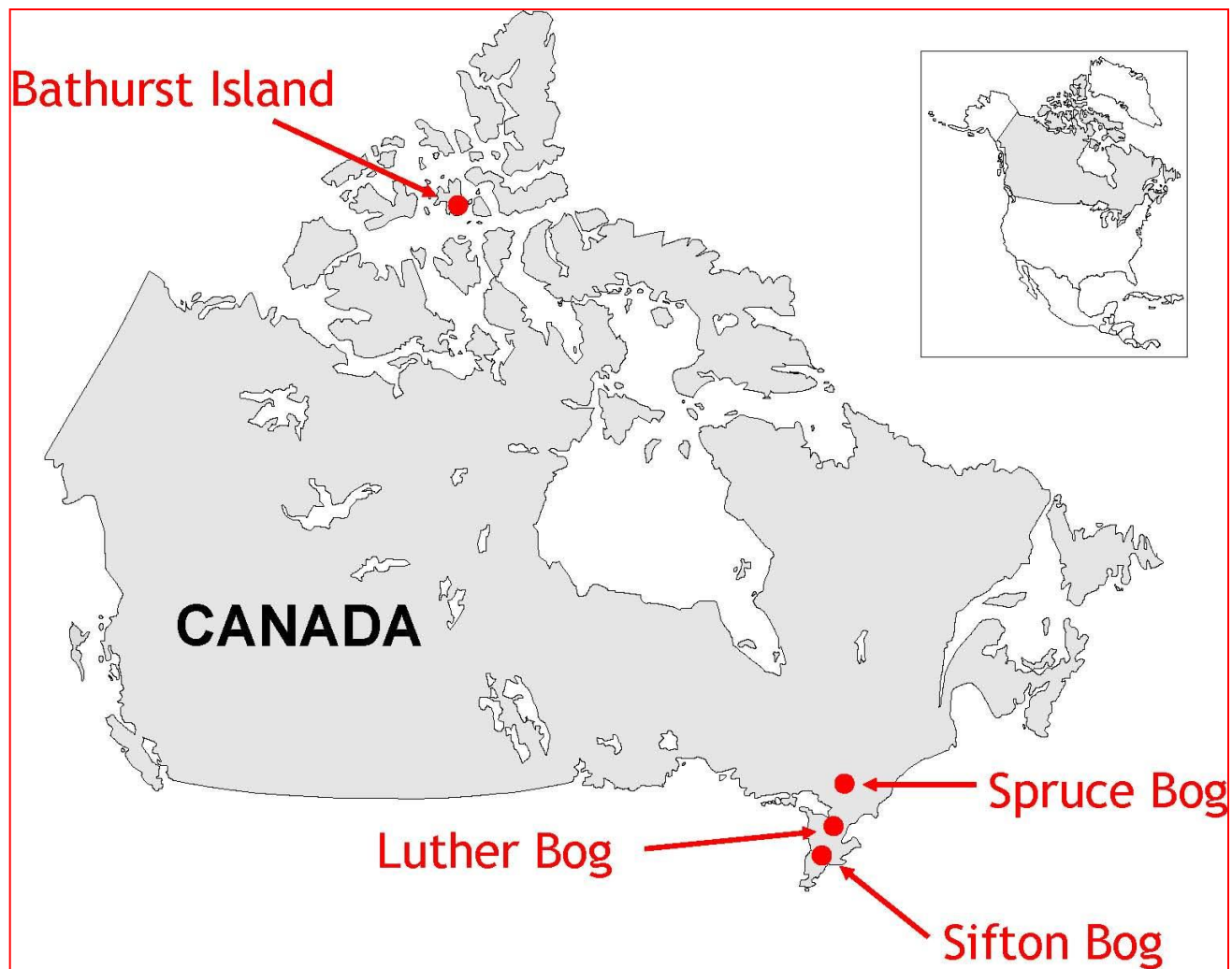


Nedostatek časových trendů

“The most significant gap in our knowledge at the present time is the lack of temporal trend data for most contaminants”



Nedostatek časových trendů



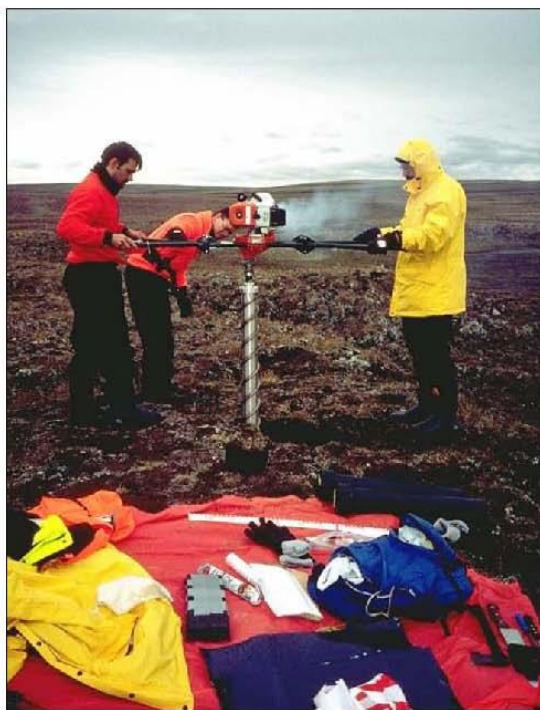
Nedostatek časových trendů



Bathurst Island, Nunavut (75 °N)



Bracebridge Inlet Sampling site
July 2000



Nedostatek časových trendů



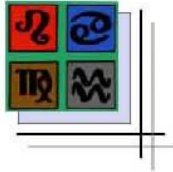
Bathurst Island,
Nunavut,
Canada,
Summer 2000

Peat accumulation from
4000 B.C. to 1000 A.D.

**Natural rates of atmospheric Hg
accumulation**
Arctic =
Switzerland =
Faroe Islands =
Southern Greenland =
southern Ontario = 1 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$



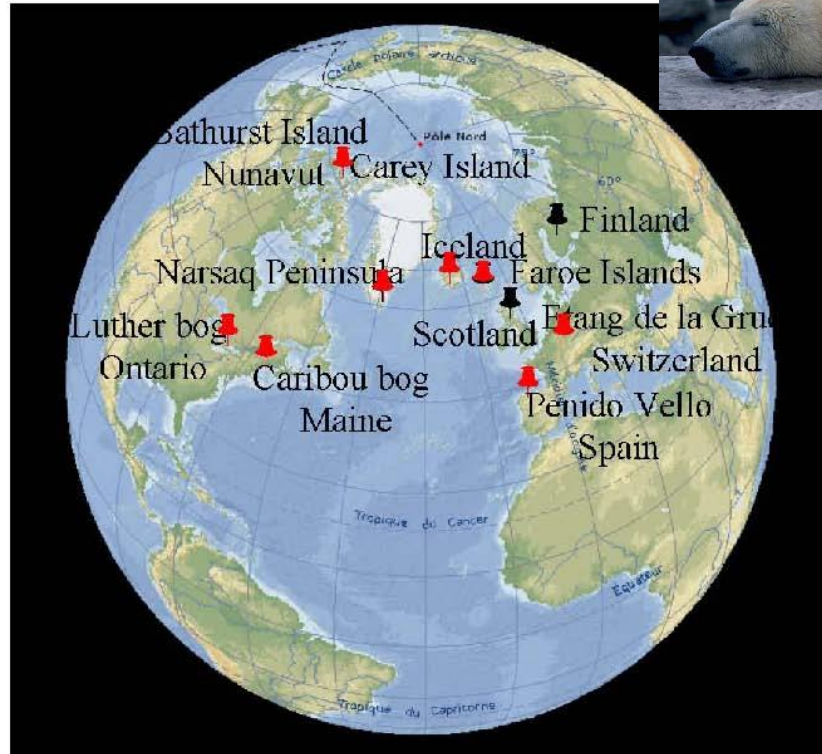
Prostorové trendy



Comparison with other locations

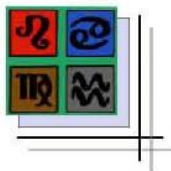
Natural background net
deposition rate:

$0.5 - 1.5 \mu\text{g Hg m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$



⇒ **No evidence that the Arctic was an important natural sink for mercury in the global cycle**

Globální cyklus Hg



Implication for the global Hg cycle

Estimated pre-anthropogenic global atmospheric mercury
Flux: 450 t/yr (peat records)

Estimated pre-anthropogenic global atmospheric mercury
Flux: 2500 t/yr (Nriagu, 1989)

Estimated global anthropogenic atmospheric mercury
Flux: 1900 t/yr (Pacyna & Pacyna, 2002)

⇒ True impact of anthropogenic emissions of mercury
to global atmosphere underestimated by a factor 5?

Hlavní sloučeniny Hg

Oxidační stav	Sloučenina	Zdroj
Hg (0)		Přírodní
Hg (I)	Hg_2Cl_2	Průmyslové
Hg (II)	$\text{Hg}(\text{OH})_2$ HgCl_2 , HgCl^+ , HgCl_3^- , HgCl_4^{2-} , HgOHCl HgS	Přírodní/Průmyslové
$\text{R}_2 - \text{Hg}$ (II)	Chlorid monomethylrtuťnatý (CH_3HgCl) Fenylmethylrtuť (PhCH_3Hg) Dimethylrtuť (CH_3) ₂ Hg	Přírodní <i>Vznikající biomethylací působením mikroorganismů v půdách a sedimentech</i>

Rtut' (Hg) – vlastnosti a toxické účinky

Do organismu vstupuje **dýchacím a zažívacím** traktem a přes kůži.

Elementární rtut' a anorganické sloučeniny se ve dvojmocné formě kumulují v ledvinách, v mozku se elementární rtut' hromadí 10-krát více než anorganická.

Rtut' je schopna proniknout přes placentu a zvyšovat expozici plodu - u chronických zátěží mateřského organismu plod vychytává rtut' prostupující placentou a akumuluje ji především v mozku a v červených krvinkách (ty dokáží akumulovat o 30% rtuti víc než erytrocyty matky).

Rtut' (Hg) – vlastnosti a toxické účinky

Z těla se vylučuje především močí a stolicí.

Játra rychle kumulují rtut' a vylučují ji žlučí do střev.

Jako dimethylrtut' je z 1/3 vyloučena z organismu a ze 2/3 vstřebána zpět do krve; v játrech se z dimethylrtuti částečně uvolňuje rtut', která je opět žlučí vylučována do střev a je vázána na bílkovinný nosič.

Biologický poločas u člověka je u elementární rtuti 58 dní, u anorganických sloučenin 30 - 60 dní a u dimethylrtuti 70 - 74 dní.

Toxikologické vlastnosti Hg

Akutní účinky na lidské zdraví	Inhalace elementární Hg: bezprostřední poškození sliznice úst; stomatitis; zvracení; dyspnea, anemia; smrt.
Chronické účinky na lidské zdraví	Degenerativní změny nervového systému, ovlivnění chování, retardace vývoje, reprodukční účinky, fertilita
Hodnocení karcinogenních účinků (EPA)	Hg ⁰ není klasifikován jako karcinogen pro člověka Hg ²⁺ možný karcinogen pro člověka R- Hg možný karcinogen pro člověka
Expoziční cesty	Inhalace par Hg Požití vody a potravy kontaminované anorganickou/organickou Hg
MCL (voda)	2 ppb (EPA)
TLV (vzduch)	0.05 mg/m ³

Toxikologické vlastnosti Hg

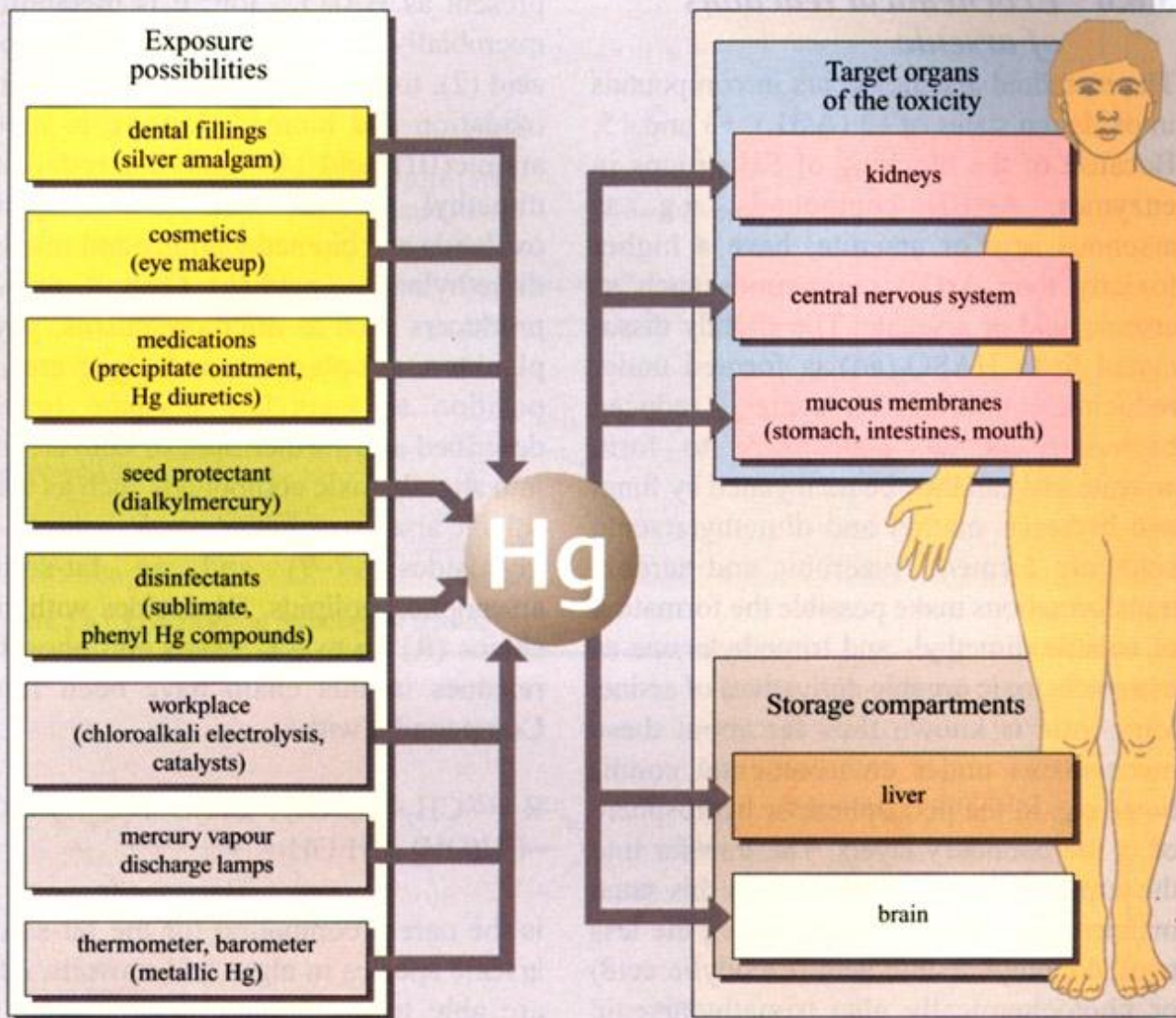


Figure 5.6.4 Mercury 'spider': applications and activity

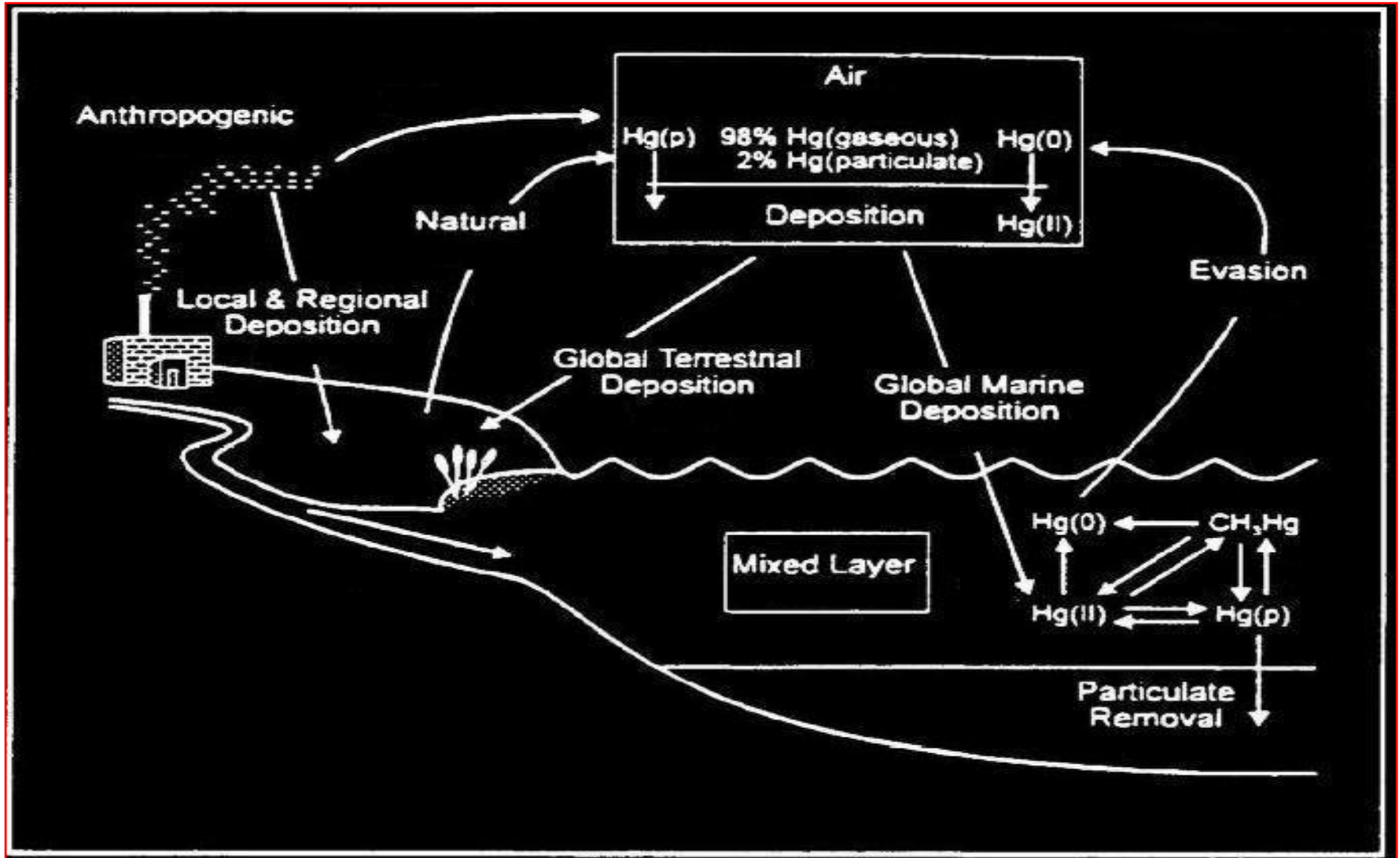
Rtut' (Hg) – zdroje a využití

Přírodní zdroje: ve formě sloučenin - vyvřelé horniny, sedimentované sulfidové minerály, v elementární formě vzácně.

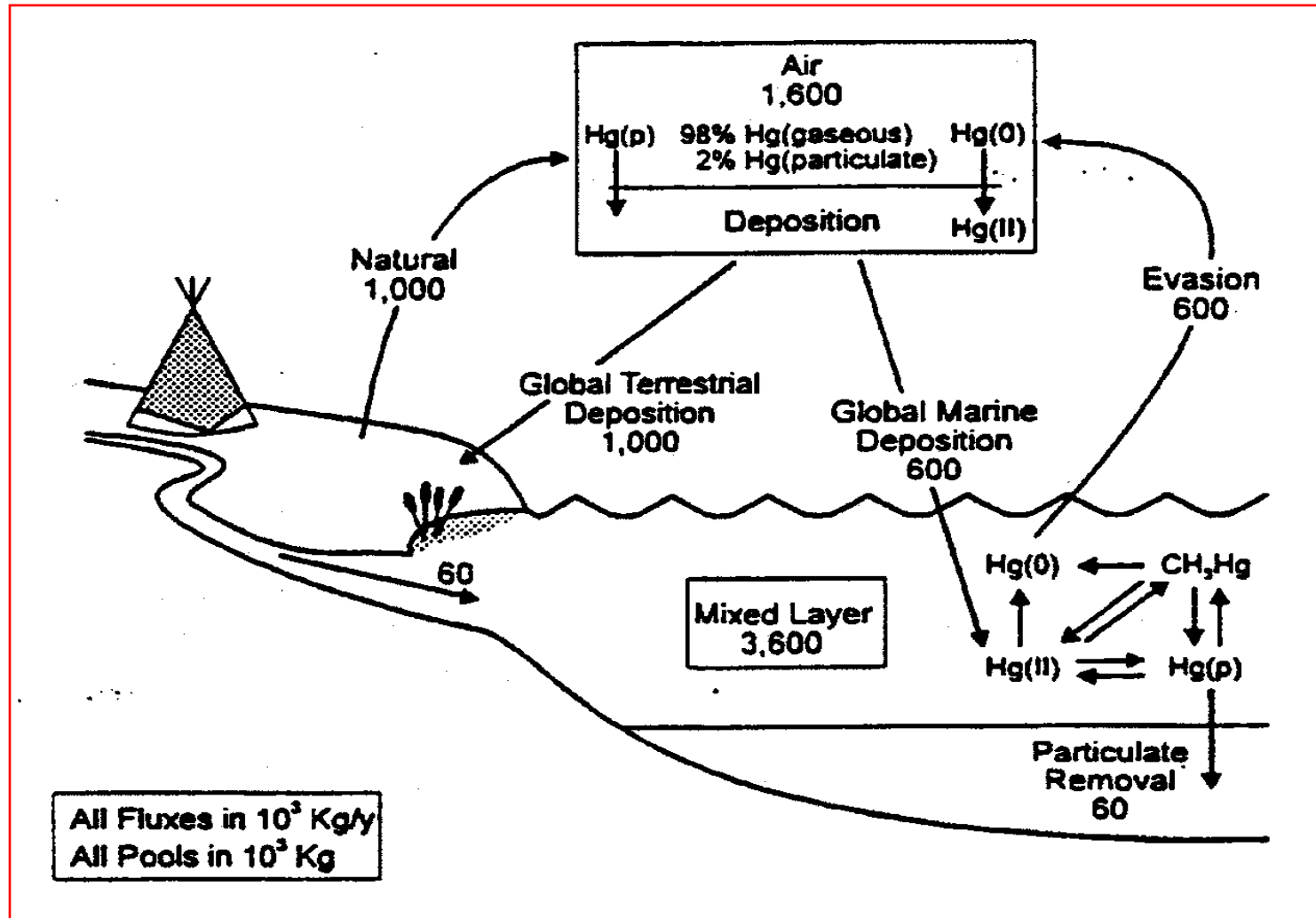
Antropogenní zdroje:

- ↙ některé fungicidy používané při výrobě celulózy a papíru
- ↙ zpracování chlorovaných uhlovodíků
- ↙ destilace olejů a uhlí
- ↙ výroba elektrických kontaktů
- ↙ zemědělská mořidla
- ↙ zpracování rud
- ↙ amalgamace
- ↙ elektrochemická výroba
- ↙ regulační technika
- ↙ lékařství - aktivní složka různých diuretik, antiseptik, kožních léčiv, zubních amalgámů
- ↙ laboratorní barviva

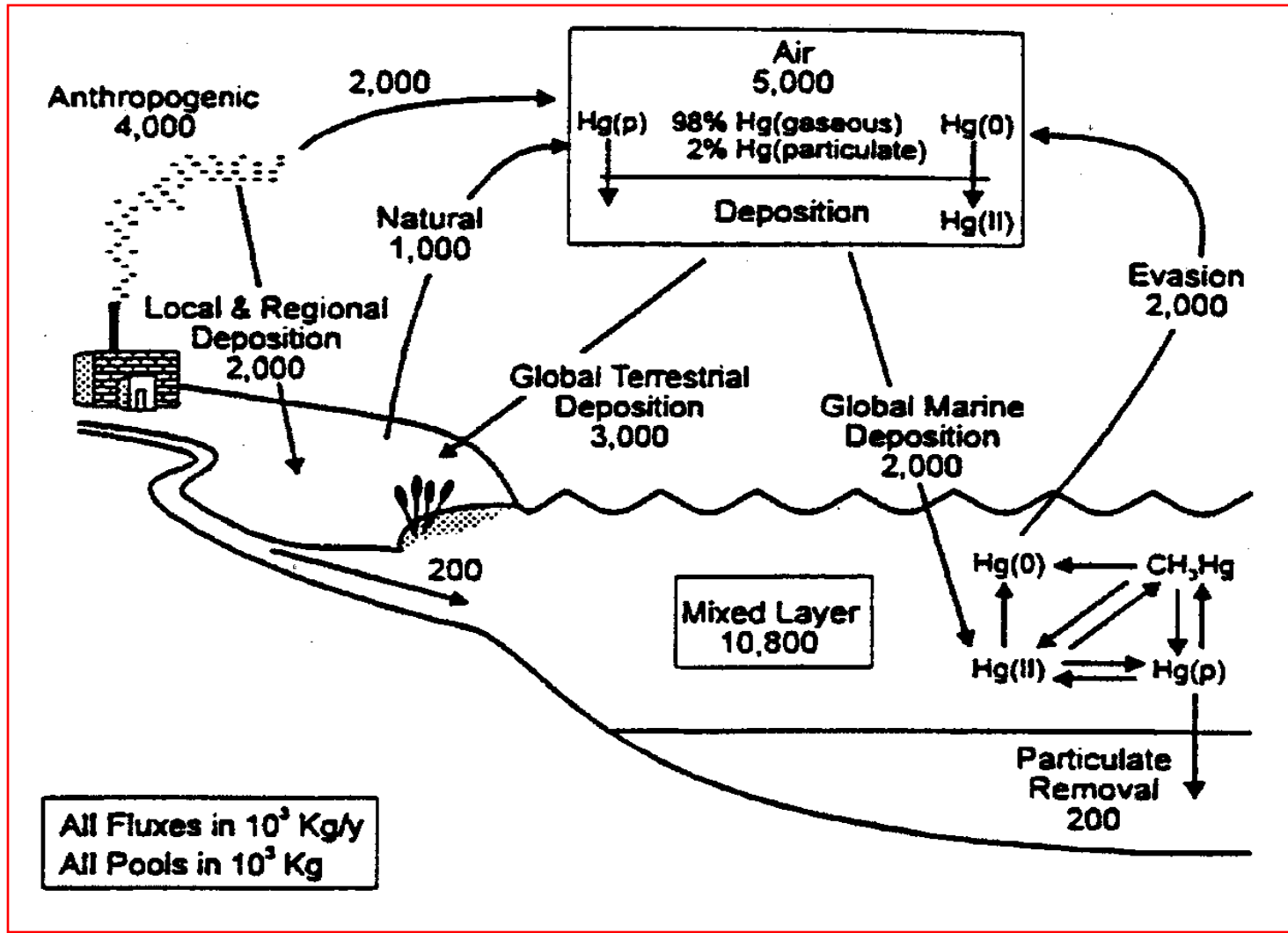
Cyklus rtuti



Pre-industriální zásoby a toky Hg



Současné zásoby a toky Hg



Pozad'ové koncentrace Hg v různých složkách prostředí

Složka	Koncentrace [ppb]
Vzduch	0.002
Řeky a podzemní vody	0.05
Mořská voda	0.1
Dešťová voda	0.15
Surový kal	2.0
Povrchové horniny	50
Půdy a sedimenty	50
Uhlí	200
Ryby	100
Člověk	100

Typy antropogenních emisních zdrojů Hg

Spalování	Fosilní paliva (uhlí, ropa, plyn) a dřevo
	Odpady (komunální, nemocniční, nebezpečné)
	Odpadní kaly
	Krematoria
Vysokoteplotní procesy	Tavení
	Výroba koksu
	Výroba litiny
	Výroba cementu a vápna
Výrobní procesy	Výroba chloru amalgámovým způsobem
	Zpracování kovů
	Chemické a výrobní procesy (Hg sloučeniny, barvy, baterie, teploměry, výchozí látky a katalyzátory pro různé chemické výroby)

Typy antropogenních emisních zdrojů Hg

Těžba zlata	
Další zdroje	Fluorescenční lampy
	Skládky nebezpečných a komunálních odpadů
	Skládky hlušiny
	Narušení povrchu

Distribuce ročních vstupů Hg významných pro různé spalovací a výrobní procesy

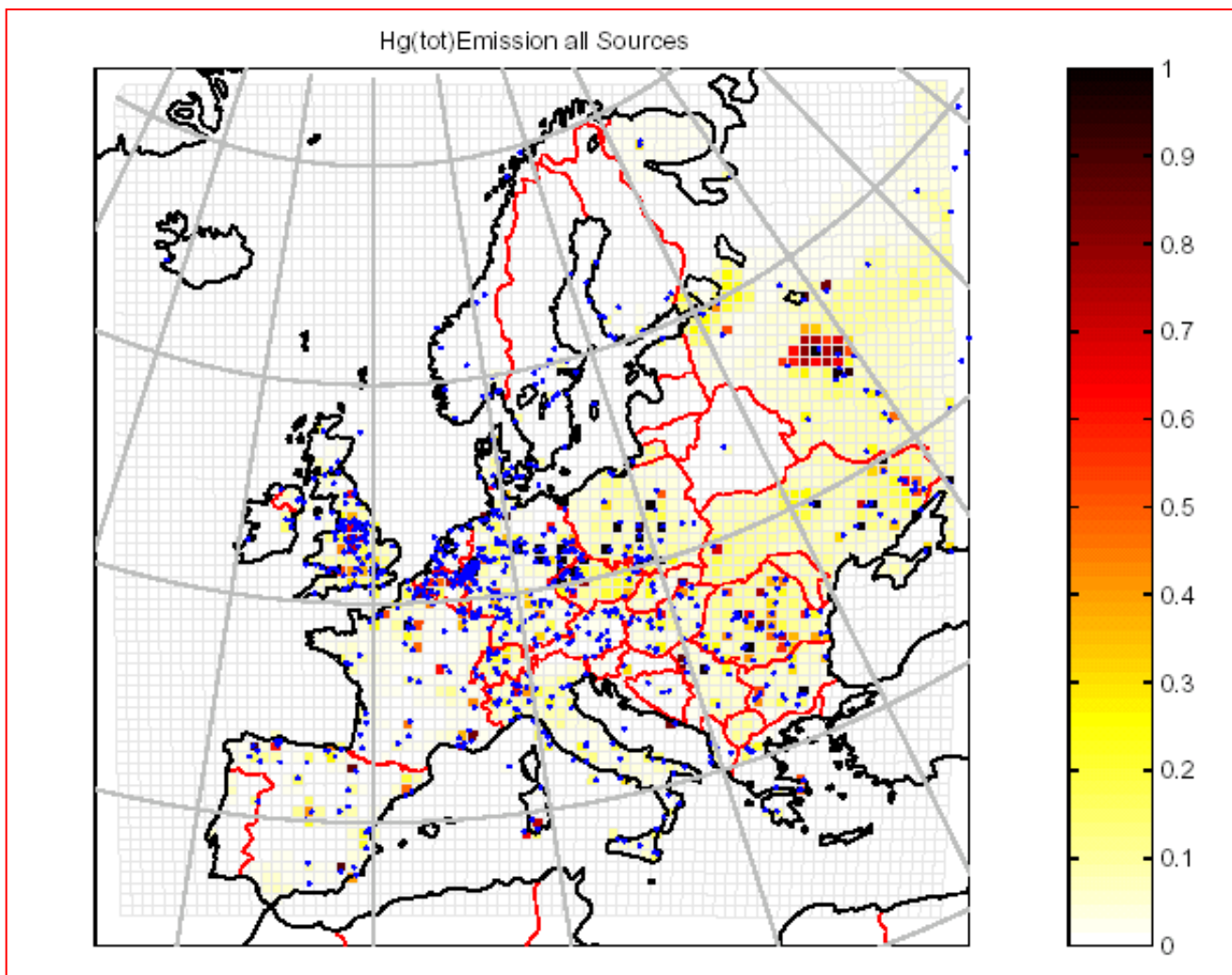
Zdroj	Distribuce [%]
Spalovací zdroje – celkem	80.95
Elektrická zařízení	
<i>Spalující ropu nebo plyn</i>	0.12
<i>Spalující uhlí</i>	33.19
Spalovny	
<i>Spalování komunálních odpadů</i>	19.03
<i>Spalování nemocničních odpadů</i>	10.29
<i>Domácí/průmyslové vytopy</i>	18.27
Výroba chloru amalgámovým způsobem	4.17
Primární výroba olova	0.05
Primární výroba mědi	0.03
Další spalovací zdroje	6.98
Další zdroje	7.80

Zdroje znečištění prostředí Hg v Evropě



Průmyslové procesy	Bývalá NDR, Slovensko, Česko, Belgie, Holandsko
Spalování	Rusko Země NIS, Bývalá Jugoslavie Polsko Rumunsko
Průmyslové procesy a spalování	Bulharsko Francie Italie Portugalsko Španělsko UK

Celkové Hg emise v t/rok/buňku sítě (Suma všech bodových a regionálních zdrojů. Každá buňka pokrývá přibližně 56x56 km². Bodové zdroje jsou vyznačeny modrými body)

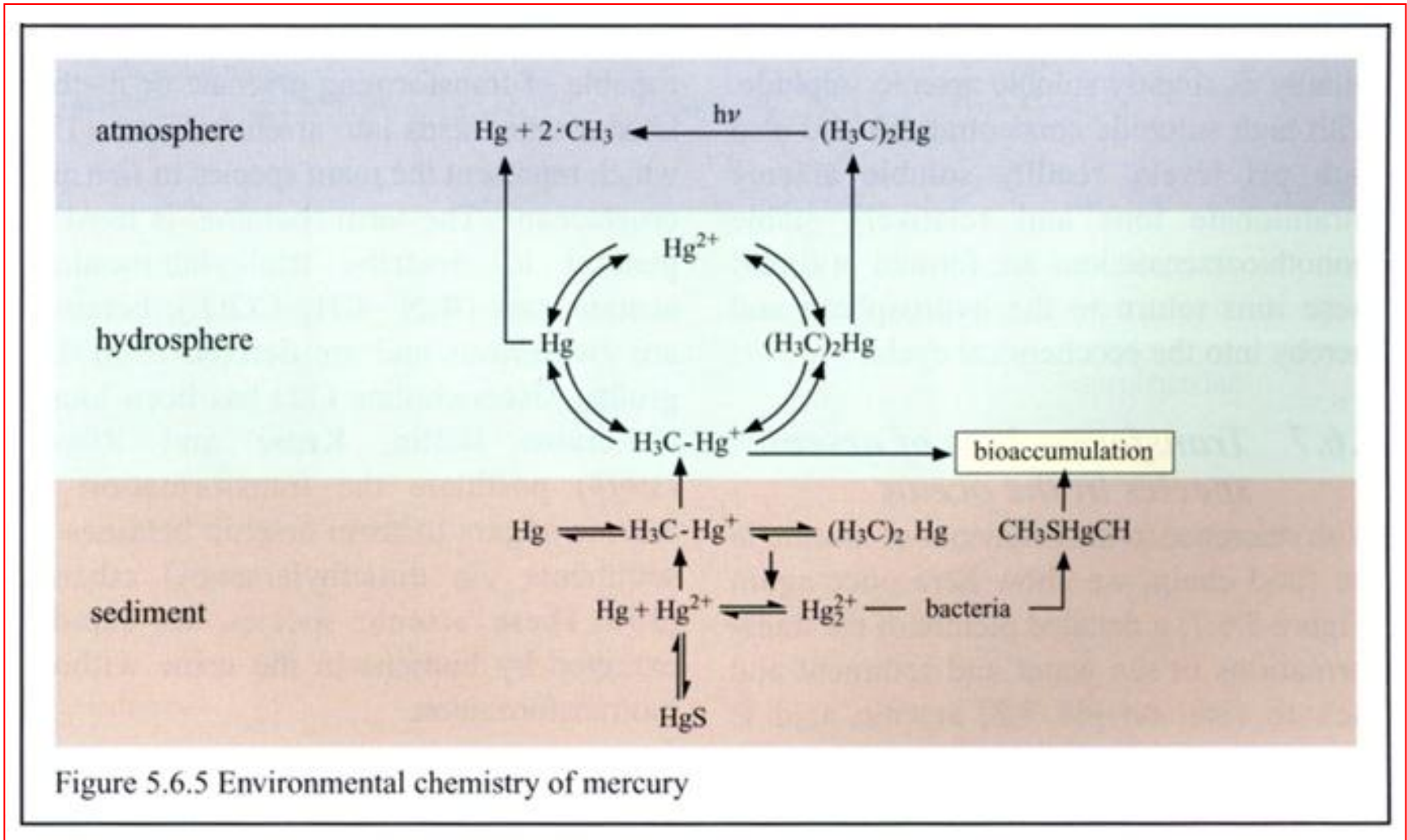


Globální emise celkové Hg z hlavních antropogenních zdrojů v roce 1995 [t]

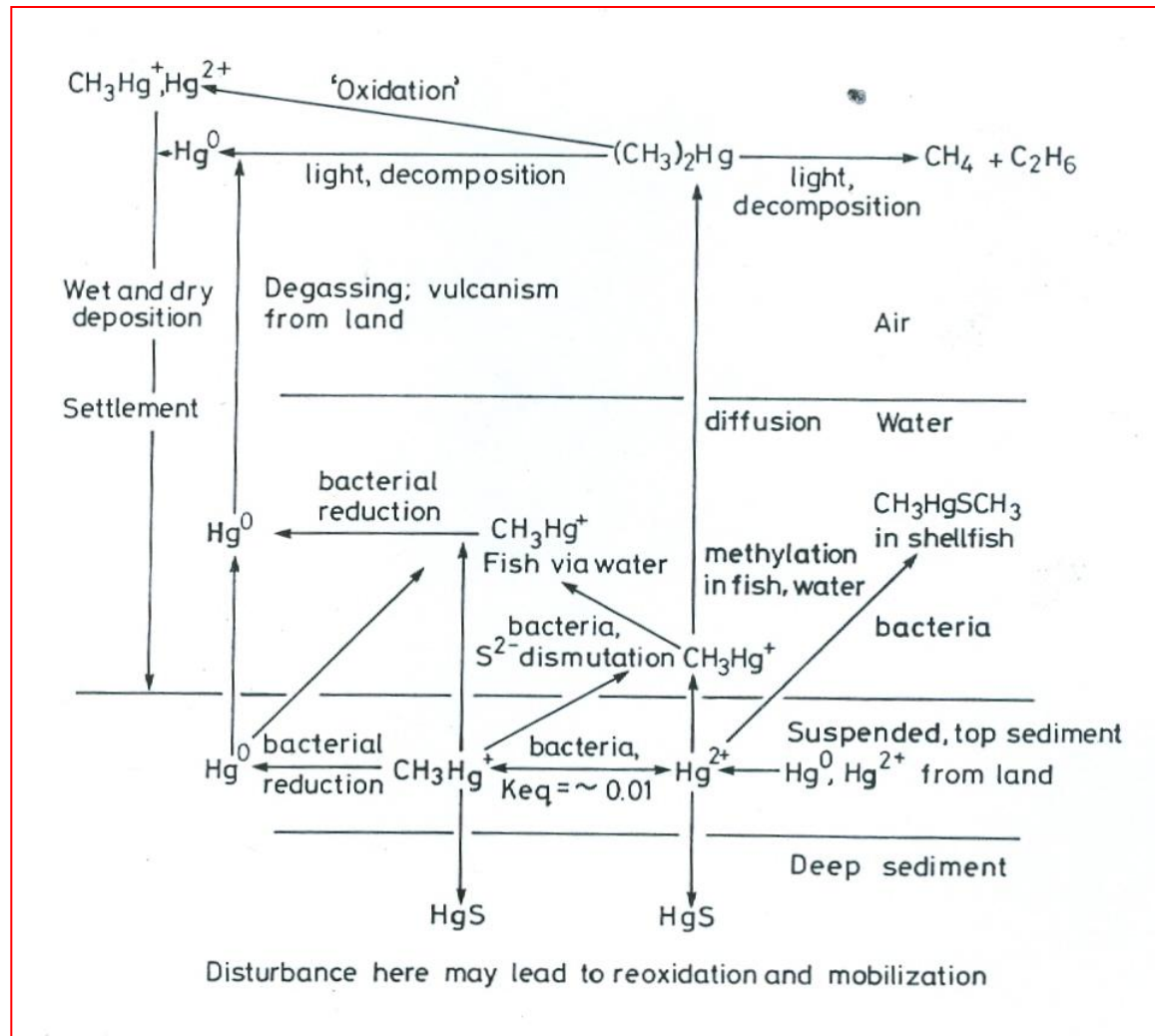
Kontinent	Stationární spalování	Výroba neželezných kovů	Výroba litiny a oceli	Výroba cementu	Likvidace odpadu	Celkově
Evropa	185.5	15.4	10.2	26.2	12.4	249.7
Afrika	197.0	7.9	0.5	5.2		210.6
Asie	860.4	87.4	12.1	81.8	32.6	1 074.3
Severní Amerika	104.8	25.1	4.6	12.9	66.1	213.5
Jižní Amerika	26.9	25.4	1.4	5.5		59.2
Australie & Oceanie	99.9	4.4	0.3	0.8	0.1	105.5
Celkem	1 474.5	165.6	29.1	132.4	111.2	1 912.8¹

¹ In addition, emission of about 514 tonnes of Hg was estimated for chlor-alkali plants, gold production, and the use of Hg for various purposes (primary battery production, production of measuring and control instruments, production of electrical lighting, wiring devices, and electrical switches) in 1995.

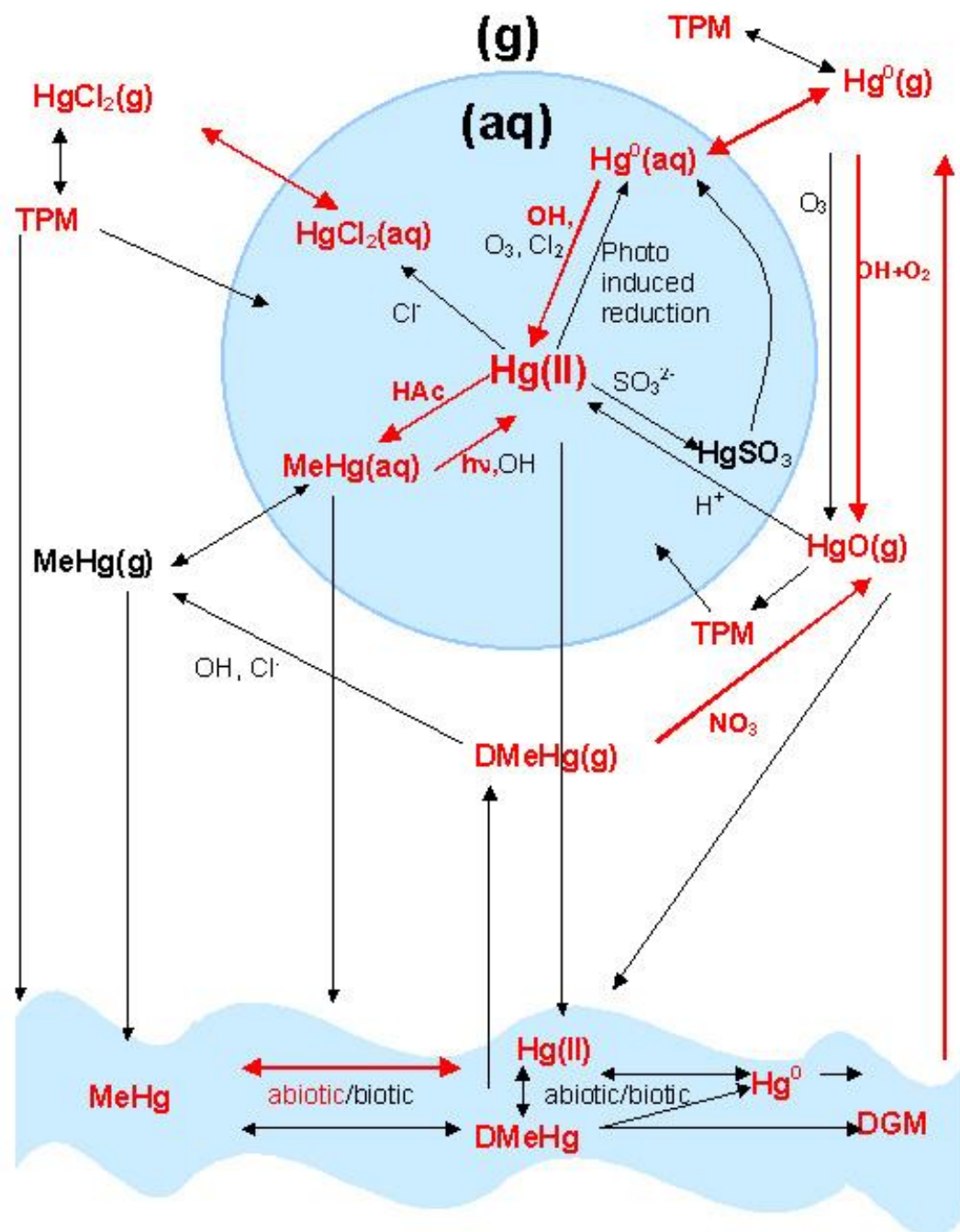
Environmentální chemie Hg



Environmentální osud Hg



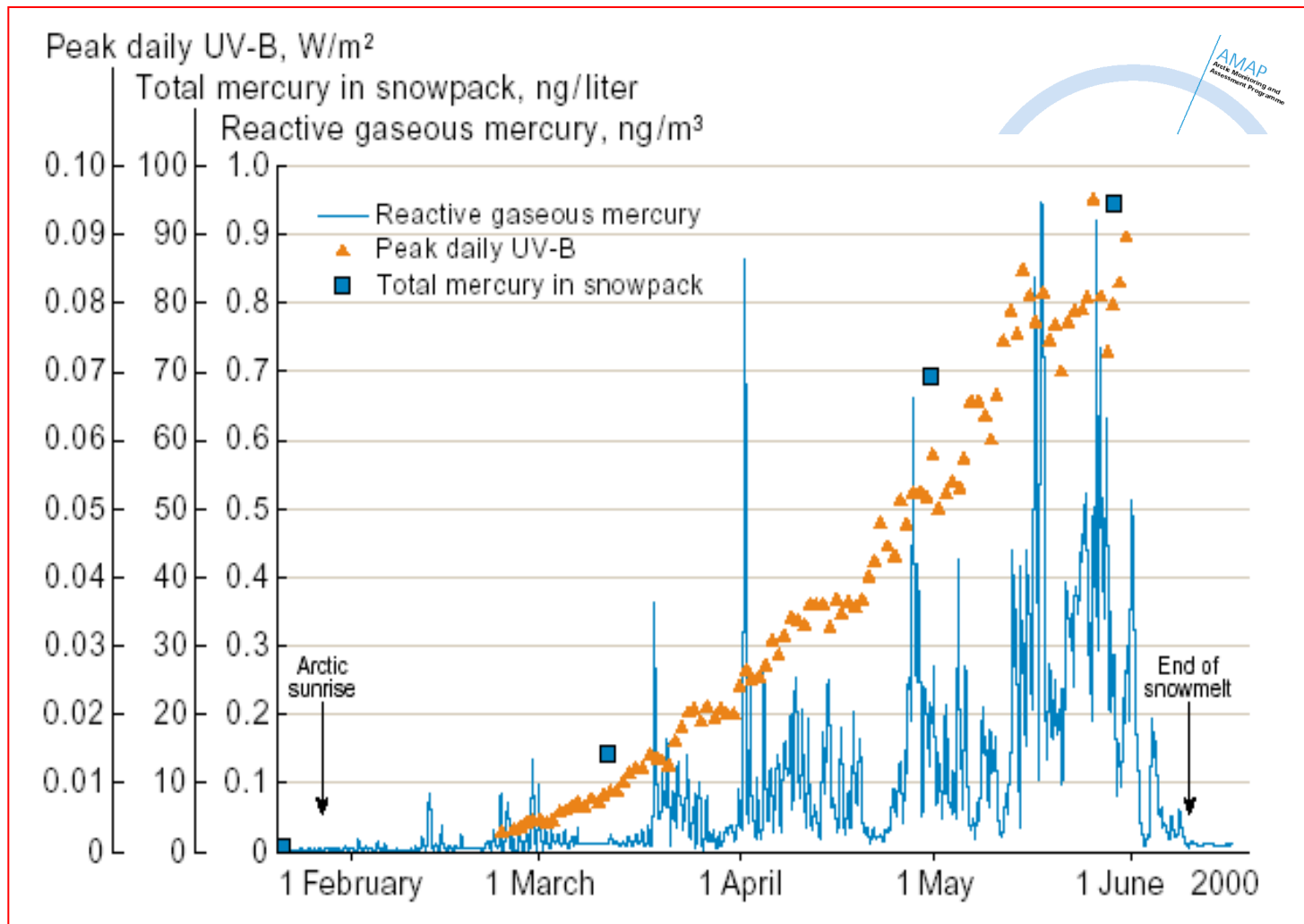
Atmosférický
cyklus Hg



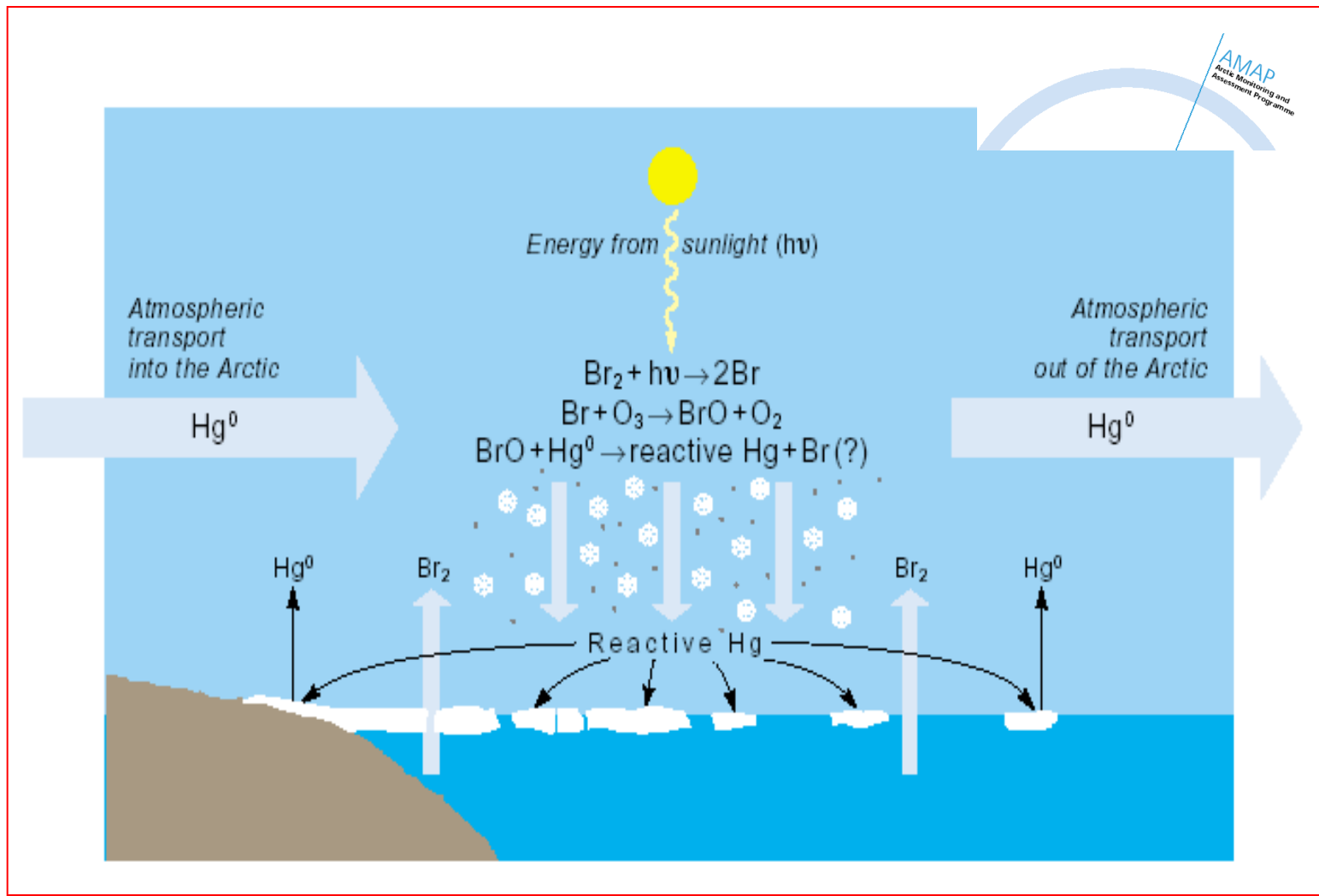
Souhrn chemických transformačních procesů Hg

Reaction	Results
1) $\text{Hg}^0 + \text{OH} \rightarrow \text{HgOH}$ (g)	Rate constant $k = (8.7 \pm 2.8) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$
2) $\text{Hg}^0 + \text{OH} \rightarrow \text{HgOH}$ (aq)	Rate constant $k = (2.4 \pm 0.3) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
3) $\text{HgCl}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{HgCl} + \text{Cl}^-$ (aq)	Reduction potential $E^0 = -0.47 \text{ V}$
4a) $\text{HgCl}_2 + \text{O}_2^{\cdot-} \rightarrow \text{HgCl} + \text{O}_2 + \text{Cl}^-$ (aq)	Rate constant $k = 6 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
4b) $\text{HgCl}_2 + \text{O}_2^{\cdot-} \leftrightarrow \text{HgCl} + \text{O}_2 + \text{Cl}^-$ (aq)	Equilibrium constant $K = 5.7 \times 10^{-6}$
5) $[\text{Hg}(\text{C}_2\text{O}_4)_n]^{(2-2n)+} + \text{h}\nu \rightarrow \text{Hg}^0 + 2\text{CO}_2 + (n-1)\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (aq)	Identification of Hg^0 as a reaction product at $\lambda > 290 \text{ nm}$
6) $(\text{CH}_3)_2\text{Hg} + \text{NO}_3^{\cdot-} \rightarrow \text{HgO} + \text{NO}_2$ (g)	Identification of HgO as the main product
7) $\text{CH}_3\text{HgX} + \text{h}\nu \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HgX}^{\cdot}$ (aq)	$\tau \sim 230 \text{ h}$, at 60°N during summer season. Identification of the final product Hg(II) as a consequence of the reaction between intermediate HgX^{\cdot} and molecular oxygen
8) $\text{CH}_3\text{HgX} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HgX}^{\cdot}$ (aq)	Identification of the final product Hg(II) as a consequence of the reaction between intermediate HgX^{\cdot} and molecular oxygen
9) $[\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_n] \rightarrow \text{CH}_3\text{Hg}^+ + \text{CO}_2 + (n-1)[\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_n]^-$ (aq)	Rate constant $k = (9.0 \pm 0.9) \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ at pH 3.6-3.7
10) $\text{Hg}(\text{Cl})_2(\text{aq}) \leftrightarrow \text{Hg}(\text{Cl})_2(\text{g})$	Henry's law constant $\sim 5 \times 10^{-7} \text{ atm M}^{-1}$

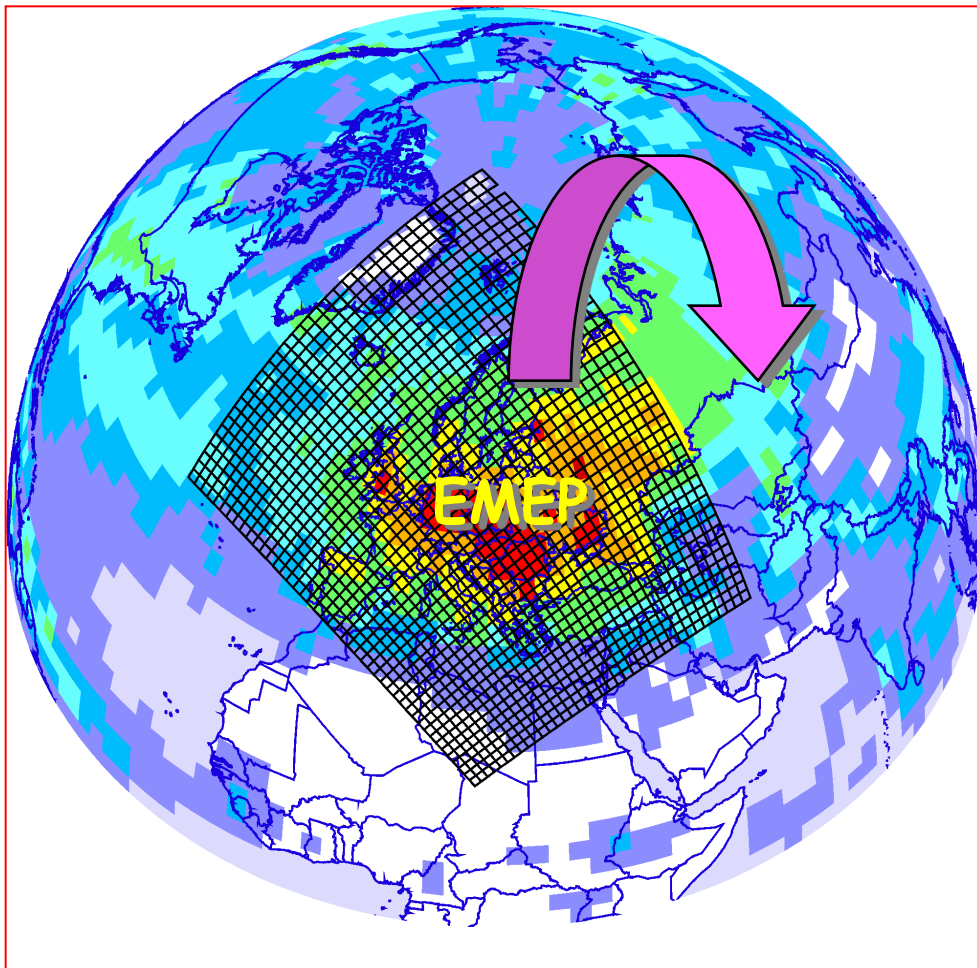
Vztah mezi UV zářením a Hg



Polární východ slunce a vynášení Hg

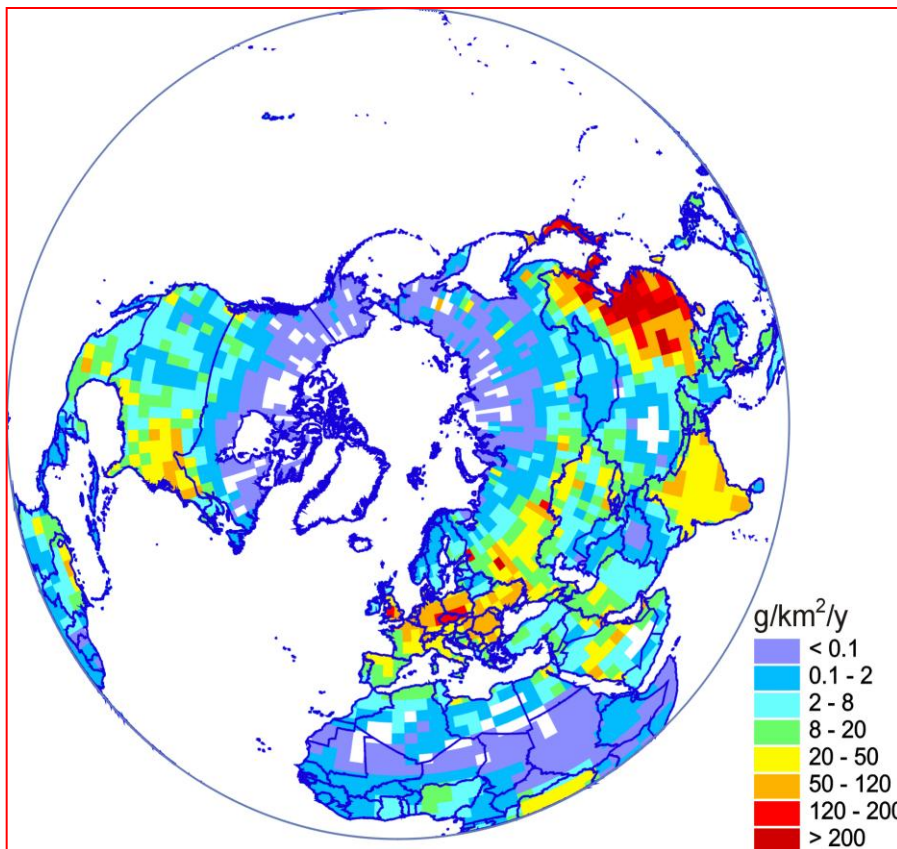


Transport Hg mimo region EMEP

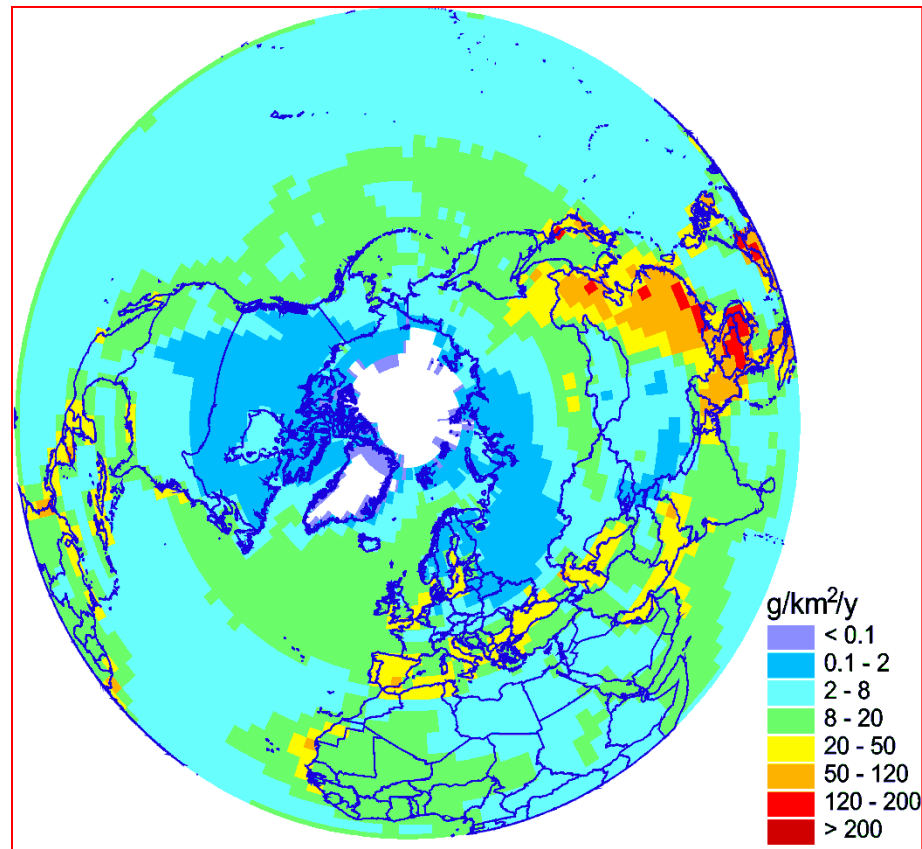


~ 60% antropogenních
emisí Hg

Emise Hg na severní polokouly

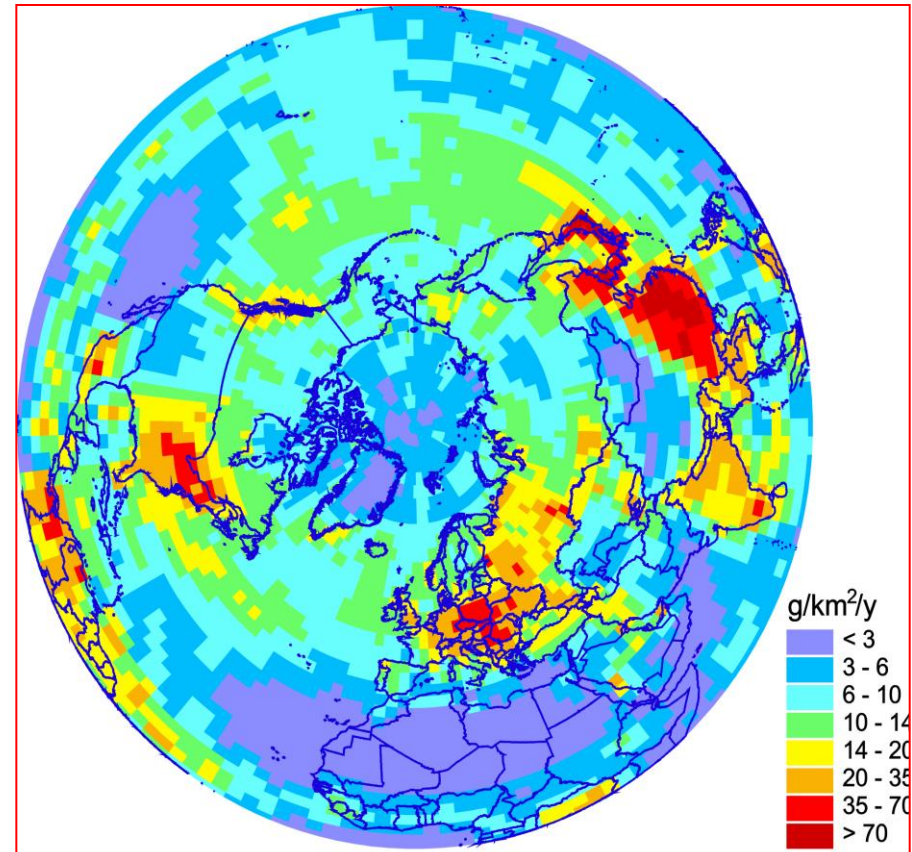
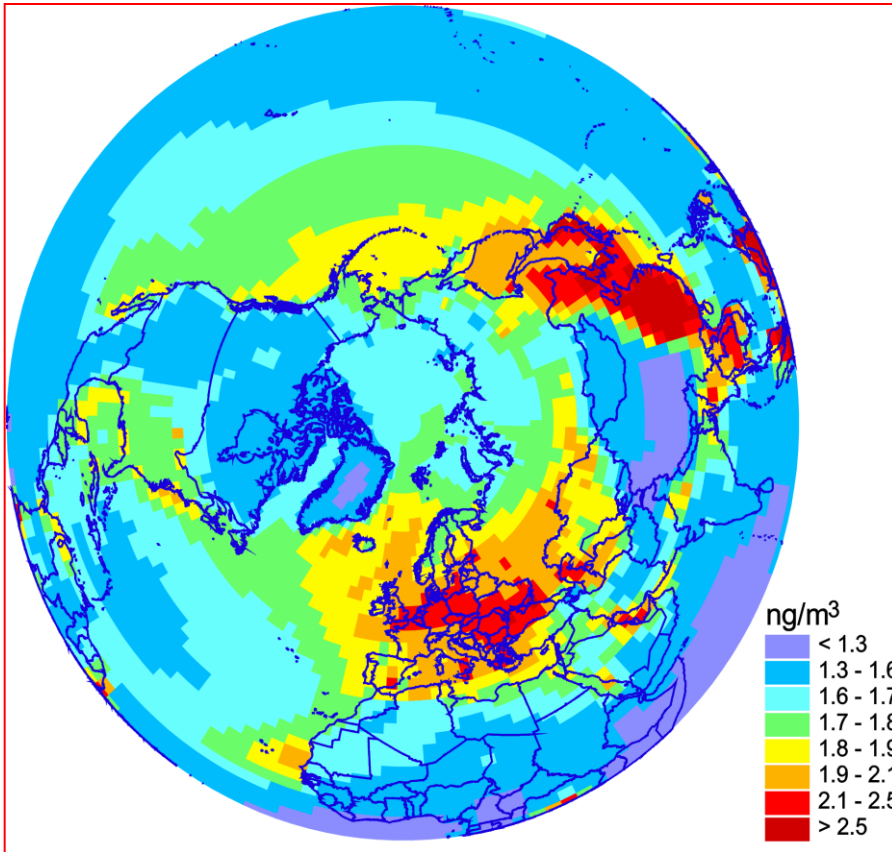


Hg antropogenní emise
(dle AMAP)



Hg přírodní emise
(odhad MSC-E)

Transport Hg - severní polokoule



Roční průměrná koncentrace
celkové plynné Hg

Celková hustota roční
depozice Hg

Cyklus Hg v jezerech

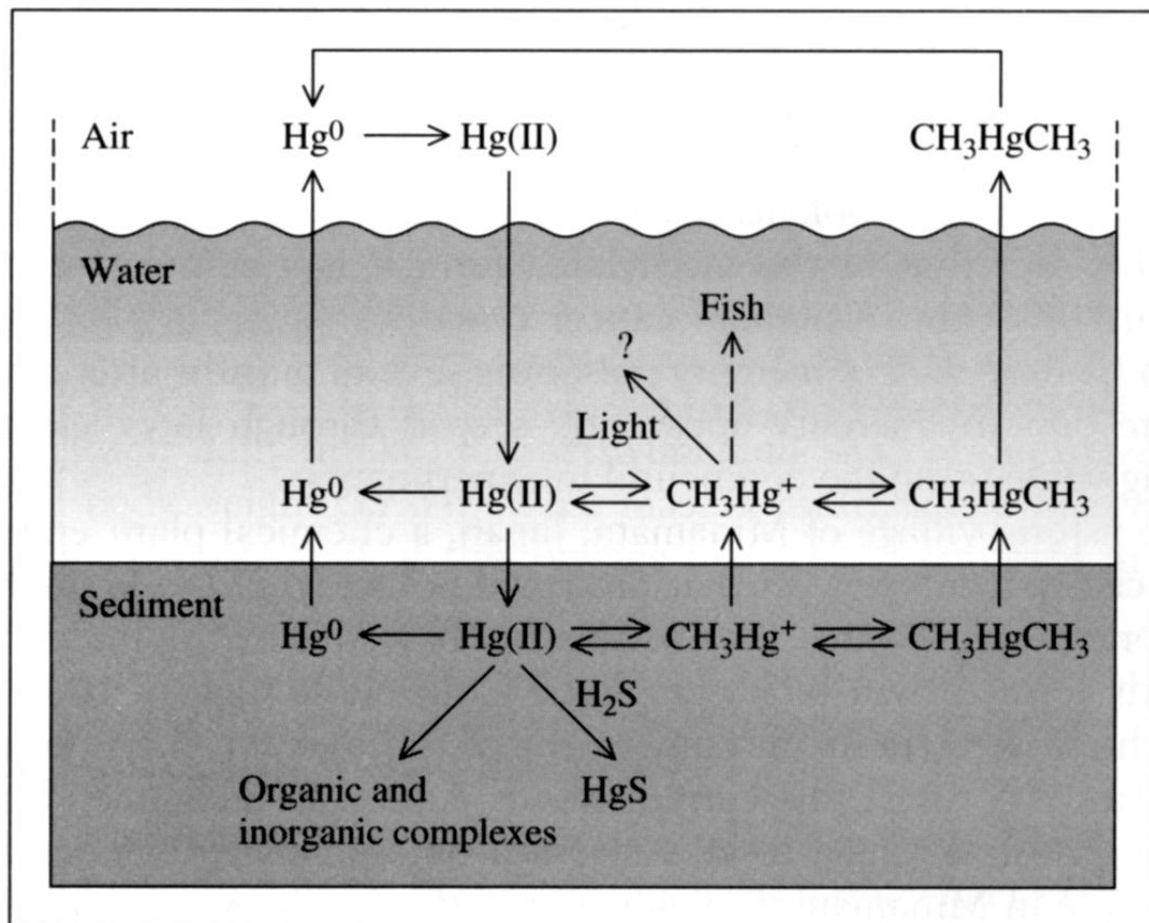


Figure 7-3
 The cycling of mercury in freshwater lakes. (Source: Adapted from M. R. Winfrey and J. W. M. Rudd. 1990. Environmental factors affecting the formation of methylmercury in low pH lakes. *Environmental Toxicology and Chemistry* 9: 853–869. Copyright 1990. Reprinted with kind permission from Elsevier Science Ltd., The Boulevard, Langford Lane, Kidlington OX5 1AB, England.)

Residua Hg v játrech švédských ptáků

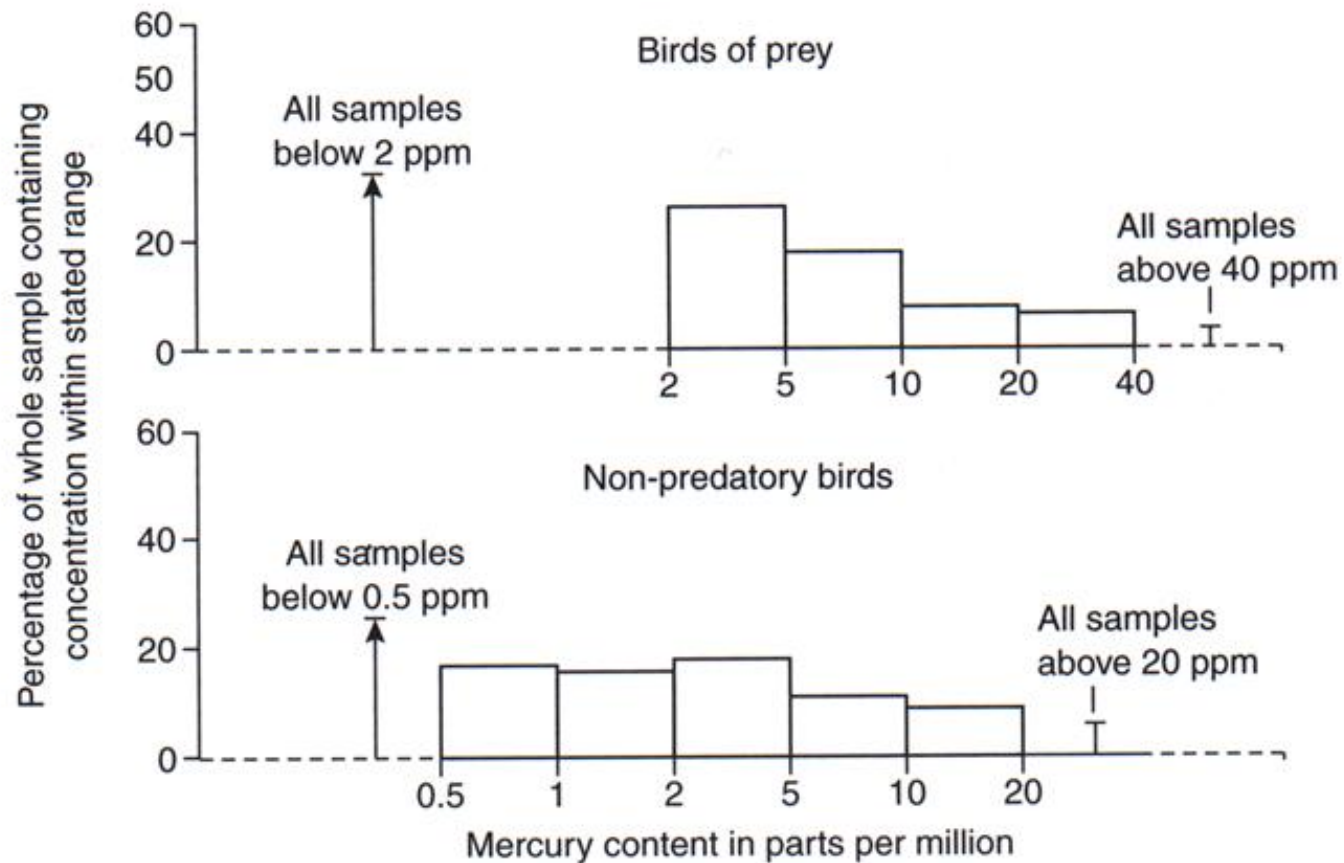
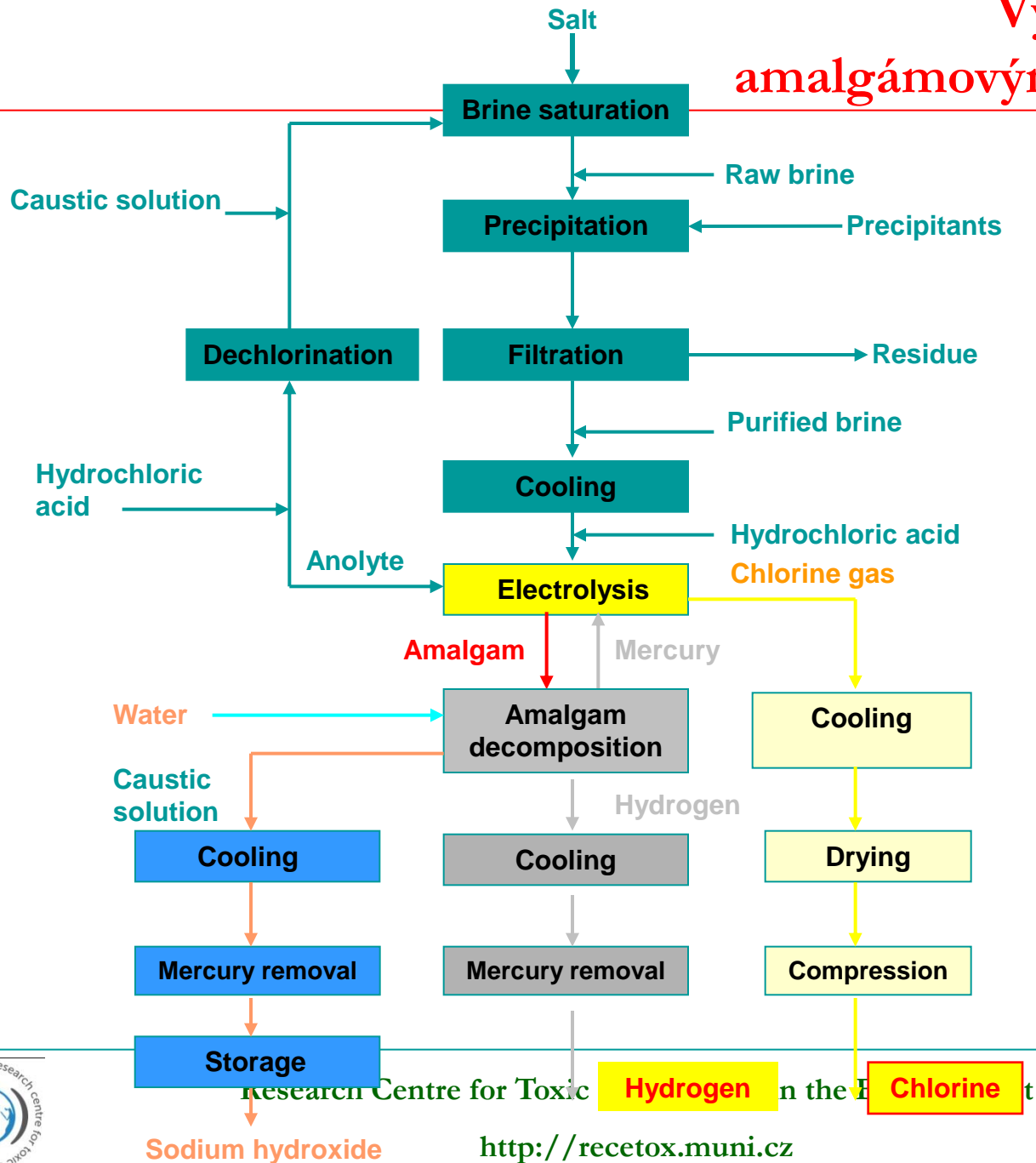


FIGURE 8.4 Mercury residues in the livers of Swedish birds. From Walker (1975).

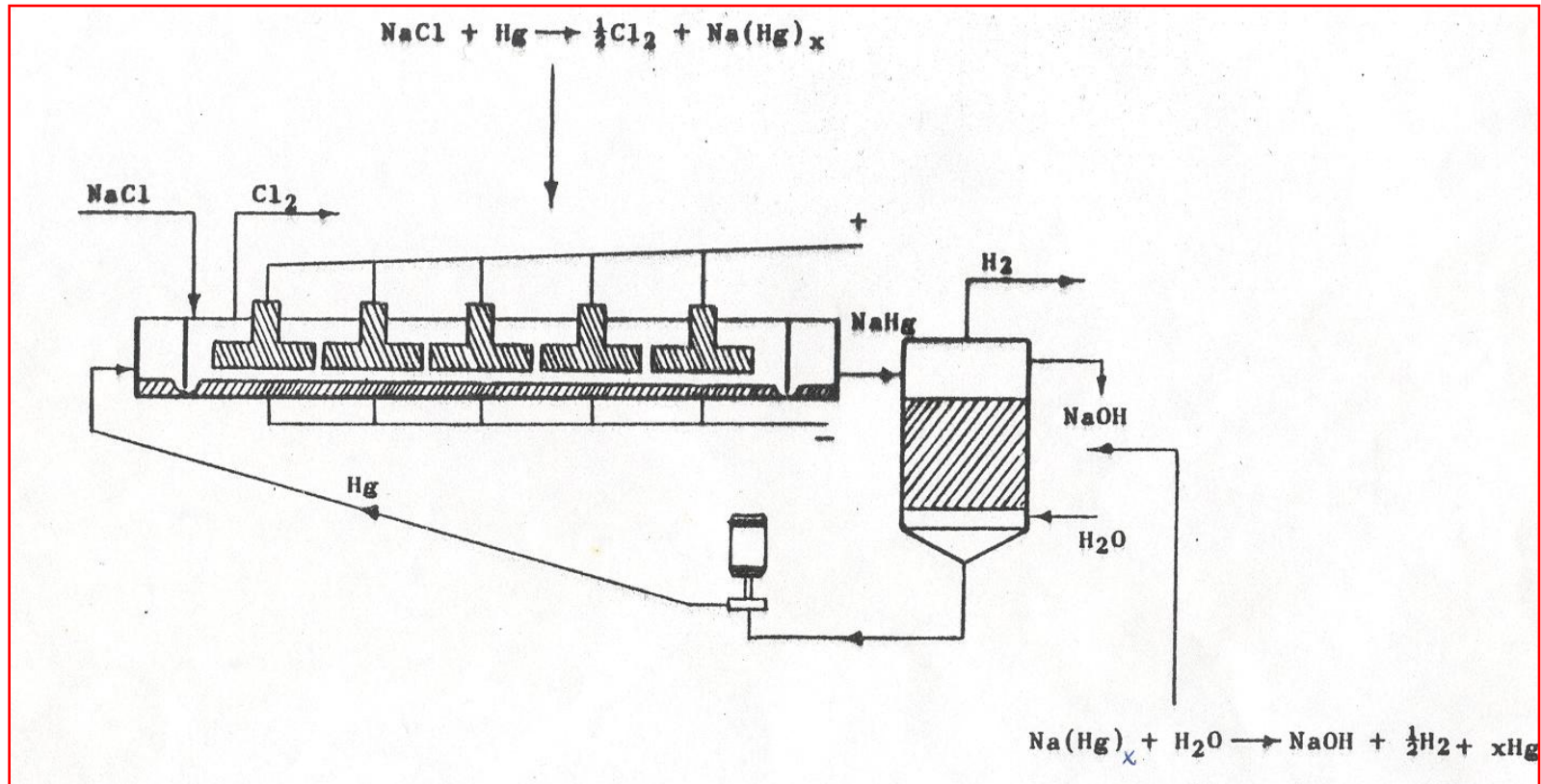
Výroba chloru
amalgámovým
způsobem v Itálii



Výroba chloru amalgámovým způsobem



Výroba chloru amalgámovým způsobem



Průměrné ztráty Hg \approx 2,1 g Hg/t Cl₂

- 0,1 g Hg/t Cl₂ ve vodách
- 0,5 g Hg/t Cl₂ v produktech
- 1,5 g Hg/t Cl₂ do ovzduší

Nové trendy ve výrobě chloru

Membránový proces

Výhody:

↪ **Bezrtuťový proces**

Nevýhody:

↪ **Vysoké pořizovací náklady**

↪ **Vysoké provozní náklady**