

POUŽITÍ JEDNODUCHÉ A POSTUPNÉ EXTRAKCE KE ZHODNOCENÍ CHOVÁNÍ ZINKU V KOMPOSTECH A V PŮDĚ

ALEŠ HANČ, PAVEL TLUSTOŠ, JIŘINA
SZÁKOVÁ a JAN HABART

*Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin,
Česká zemědělská univerzita, 165 21 Praha 6
hanc@af.czu.cz*

Došlo 23.10.08, přijato 26.2.09.

Klíčová slova: kompost, zinek, mobilita, frakcionace, půda

Úvod

Zinek patří k prvkům, které jsou nepostradatelné pro metabolismus živých organismů, ale zároveň se řadí do skupiny často sledovaných rizikových prvků. V půdách je obsah zinku dán primárně půdotvorným substrátem a v současnosti i lokálními zdroji znečištění (metalurgické provozy, galvanovny, aplikace pesticidů se zvýšeným obsahem zinku). V kompostech je zvýšený obsah zinku způsoben kontaminací některé ze vstupních surovin, zejména čistírenských kalů¹.

Platné legislativní předpisy^{2,3} pro aplikaci organických hnojiv a obsahů zinku v půdě vycházejí ze stanovení celkového obsahu tohoto prvku ve výluhu lučavkou královskou, případně 2 mol l⁻¹ kyselinou dusičnou, které extrahují 80–90 %, resp. 40 % prvku. Riziko kontaminace je však potřeba posuzovat v širším kontextu. Zejména se jedná o pozitivní vliv organické hmoty a pH na omezení přístupnosti prvku v půdě a jeho transfer do rostlin a dále do potravního řetězce⁴.

Metody používající ke stanovení přístupnosti prvku různě silná extrakční činidla nacházejí uplatnění při hodnocení reálných rizik souvisejících s aplikací kompostů a čistírenských kalů obsahujících rizikové prvky⁵. Zředěná kyselina octová je charakterizována jako činidlo uvolňující frakce prvku specificky sorbované na jílovité minerály v půdě. Širší rozpětí hodnot touto kyselinou extrahovatelného množství u Zn ve srovnání se silnými kyselinami naznačuje větší vliv komplexu půdních vlastností na uvolňování prvku tímto činidlem. Roztoky neutrálních solí uvolňují z půdy frakce prvků přibližně odpovídající podílu prvků přijatých rostlinami. Pro stanovení přístupného obsahu zinku se jeví jako nejvhodnější 0,01 mol l⁻¹ CaCl₂ (cit.⁶). Vzhledem k různé stabilitě organické hmoty v kompostech a v půdě se dá očekávat změna mobility prvku a jeho pohyb mezi jednotlivými složkami těchto materiálů.

Cílem této práce bylo zhodnotit mobilitu a zastoupení zinku v hlavních frakcích během kompostovacího procesu a po aplikaci různých dávek těchto kompostů do půdy metodou jednoduché a postupné extrakce.

Experimentální část

Reagencie

Hodnoty pH kompostu a půdy byly stanoveny v 0,01 mol l⁻¹ CaCl₂. Uhlík organických sloučenin kompostu a půdy byl oxidován 0,33 mol l⁻¹ dichromanem draselným v prostředí koncentrované kyseliny sírové⁷. Obsah organického dusíku byl stanoven Kjeldhalovou metodou⁸. Přístupný obsah P a K v půdě byl stanoven ve výluhu Mehlich III (cit.⁹), který se skládá z 65% kyseliny dusičné, fluoridu amonného, dusičnanu amonného, kyseliny ethylendiamino-tetraoctové a koncentrované kyseliny octové. Tento výluh je používán při agrochemickém zkoušení zemědělských půd ke stanovení obsahů prvků v půdě, které jsou přijatelné pro rostliny. Přístupný obsah zinku^{10,11} v kompostu a v půdě byl stanoven ve výluhu 0,01 mol l⁻¹ CaCl₂ v poměru navážky vzorku a objemu činidla 1:10 a v 0,11 mol l⁻¹ CH₃COOH v poměru navážky vzorku a objemu činidla 1:20. Ke stanovení zinku vázaného v jednotlivých frakcích byla použita metoda sekvenční extrakce. Zastoupení prvku bylo stanoveno ve výměnné (extrakce 0,11 mol l⁻¹ CH₃COOH v poměru navážky vzorku a objemu činidla 1:20 po dobu 16 h), redukovatelné (extrakce 0,1 mol l⁻¹ NH₂OH · HCl v poměru navážky vzorku a objemu činidla 1:20, pH 2, po dobu 16 h), oxidovatelné (rozklad 8,8 mol l⁻¹ H₂O₂ v poměru navážky vzorku a objemu činidla 1:20 při teplotě 85 °C na teflonové horké desce, po odpaření do vlhkého zbytku následovala extrakce 1 mol l⁻¹ CH₃COONH₄) a v reziduální frakci (vypočtena jako rozdíl celkového obsahu prvku a součtu předchozích frakcí)¹².

Aparatura

Hodnoty pH v kompostu a v půdě byly stanoveny přístrojem WTW pH 340i (WTW, Německo). Ke zjištění obsahu organického uhlíku ve výluzích byl použit přístroj Specol (Carl Zeiss, Německo) a měření bylo provedeno při vlnové délce 600 nm. Obsah organického dusíku byl stanoven na přístroji Kjeltec (Tecator, Švédsko). Obsah fosforu byl stanoven kolorimetricky na přístroji SKALAR SAN^{PLUS} SYSTEM[®] (Skalar Analytical, Holandsko) a obsah draslíku byl stanoven plamenovou atomovou absorpční spektrometrií na přístroji VARIAN SpectrAA-300 (Varian, Austrálie).

Obsah zinku ve výluzích byl stanoven metodou optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) na přístroji Vista-Pro (Varian, Austrálie).

Pracovní postup

V experimentu se sledovalo chování zinku během kompostovacího procesu u šesti variant kompostů, jejichž složení je uvedeno v tab. I. Jednotlivé suroviny se lišily obsahem zinku (tab. II). Čistírenský kal I prošel termofilní stabilizací na rozdíl od kalu II, který byl stabilizován mezofilně. Kal II pocházel z města s vyšším zastoupením hutního průmyslu, a proto obsahoval vyšší koncentrace rizikových prvků. Štěpka I pocházela z listnatých stromů a byla jemně nadrcena (< 10 mm). Štěpka II byla získána z jehličnanů a nadrcena na větší kusy (< 50 mm). Tráva pocházela z intenzivně pěstovaného trávníku. Kompostování probíhalo diskontinuálně v aerovaných fermentorech s přívodem vzduchu o průtoku 4 l min^{-1} s frekvencí 5 min/30 min. Vzorby byly odebírány na začátku pokusu, po 1, 3, 6 a 12 týdnech (konec experimentu). Takto připravené komposty byly ve dvou dávkách (9,6 a 28,8 g kg^{-1}) smíchány se dvěma zeminami odlišných typů (fluvizem a kambizem) v množství 5 kg (tab. III), vsypány do nádob a osety senážním ovsem (*Avena sativa* L., cv. *Atego*). Nádobky byly umístěny ve vegetační hale a zalévány demineralizovanou vodou. Po sklizni nadzemní biomasy byla odebraná zemina vysušena při laboratorní teplotě, nadrcena v porcelánové misce, upravena na velikost zrn 2 mm a analyzována.

Tabulka I

Zastoupení vstupních surovin v jednotlivých variantách kompostů

Varianta ^a	Složení (hmotnostní podíl v čerstvé hmotě)
1	kal I (1/3) + štěpka I (1/3) + tráva (1/3)
2	kal I (1/3) + štěpka II (1/3) + tráva (1/3)
3	kal II (1/2) + štěpka I (1/4) + tráva (1/4)
4	kal II (1/2) + štěpka II (1/4) + tráva (1/4)
5	kal I (1/2) + štěpka I (1/2)
6	tráva (6/7) + štěpka I (1/7)

^a Popis variant v textu

Tabulka II

Nalezený obsah zinku v kompostovatelných surovinách (mg kg^{-1} suché hmoty) stanovený ve výluhu $0,01 \text{ mol l}^{-1}$ CaCl_2 a $0,11 \text{ mol l}^{-1}$ CH_3COOH a celkový obsah zinku

Surovina	$0,01 \text{ mol l}^{-1} \text{ CaCl}_2$	$0,11 \text{ mol l}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOH}$	Celkový obsah
Čistírenský kal I	2,54	18,5	783
Čistírenský kal II	4,77	82,2	1824
Dřevní štěpka I	0,65	3,62	18
Dřevní štěpka II	1,14	10,1	75
Tráva	8,65	14,1	64

Tabulka III

Agrochemické vlastnosti použitých zemín

Zemina	pH	C_{org}	P_{MIII}^a	K_{MIII}^a	Zn_{tot}
	CaCl_2	[%]	[mg kg^{-1}]	[mg kg^{-1}]	[mg kg^{-1}]
Fluvizem	5,5	0,57	384	158	50,0
Kambizem	6,2	1,7	51,3	188	228

^a MIII = stanovené ve výluhu Mehlich III

Naměřená data byla vyhodnocena analýzou rozptylu a podrobnější vyhodnocení bylo provedeno testem podle Tukeye na hladině významnosti $\alpha = 0,05$. Statistické analýzy byly provedeny v programu Statgraphics, verze 5.1 (cit.¹³).

Výsledky a diskuse

Kompostovací proces

Hodnoty pH se během kompostování nacházely v optimálním rozmezí pro rozvoj bakterií (6–7,5) a hub (5,5–8,0) (cit.¹⁴). Na počátku kompostování byla průměrná hodnota pH 6,2 a postupně se zvyšovala až na 7,2 na konci kompostování, což bylo způsobeno komplexem chemických a biologických reakcí vyskytujících se během mineralizace organické hmoty (degradace karboxylových a fenolických skupin a postupný rozklad proteinů za vzniku amoniaku, který zvyšuje hodnotu pH, cit.¹⁵). Nejnižší hodnoty vykazovaly varianty s kalem II a naopak nejvyšší nárůst pH byl zaznamenán při kompostování s převahou trávy (na konci kompostování bylo pH 8,4). Je to patrně způsobeno tím, že čistírenský kal, na rozdíl od trávy, již prošel částečnou humifikací a obsahuje tedy huminové látky, které mají schopnost pufovat hodnotu pH.

Během kompostování došlo k poklesu obsahu organické hmoty z důvodu její oxidace na CO_2 a následné volatilizace¹⁶.

Ztráta organické hmoty se projevila i na zvyšování obsahu celkového zinku v původní hmotě kompostu (o 73 % na konci kompostování ve srovnání s počátkem procesu).

Průměrný obsah zinku extrahovaného $0,01 \text{ mol l}^{-1}$ CaCl_2 byl na počátku kompostování $4,1 \text{ mg kg}^{-1}$ a na konci $1,8 \text{ mg kg}^{-1}$, což činilo 0,8 % a 0,25 % z jeho celkového

Tabulka IV

Nalezené obsahy zinku v hlavních frakcích před kompostováním a po 12 týdenním kompostování (v mg kg⁻¹)

Varianta	Před kompostováním				Po kompostování			
	výměnná	redukovatelná	oxidovatelná	reziduální	výměnná	redukovatelná	oxidovatelná	reziduální
1	58,20	86,95	148,83	75,02	32,37	89,88	160,17	177,58
2	46,57	73,52	88,52	26,40	43,10	125,50	170,00	385,90
3	193,50	324,17	251,17	100,67	175,00	389,33	450,17	180,50
4	138,00	254,17	238,33	54,25	166,17	394,83	390,33	210,92
5	65,27	120,33	181,83	63,32	46,93	108,90	172,83	201,83
6	23,65	26,78	21,21	300,80	7,14	12,63	46,63	41,45

obsahu. Největší pokles zaznamenala varianta 6 s převahou trávy, kde na počátku kompostování byl obsah zinku 6,8 mg kg⁻¹ a po ukončení kompostování byl obsah 2,1 mg kg⁻¹. Tento pokles je důsledkem rostoucího pH této varianty během kompostování ($R = 0,81$; $P < 0,05$).

Koncentrace Zn extrahovaného 0,11 mol l⁻¹ CH₃COOH byla řádově vyšší než u předchozího vyluhovačla. Obsahy takto stanoveného Zn byly na konci kompostování o 20 % nižší ve srovnání s počátkem experimentu, což patrně svědčí o tom, že se zinek vázal do pevnějších vazeb (např. na křemičitany). Zředěná kyselina octová je totiž charakterizována jako činidlo uvolňující vodorozpustnou, výměnnou a karbonátovou frakci prvků¹⁷.

Porovnáváme-li frakce zinku extrahovatelné metodou postupné extrakce (tab. IV), pak varianty s kalem I měly na počátku kompostování nejvyšší zastoupení v oxidovatelné frakci (v průměru 40 %). Varianta 4 měla nejvyšší zastoupení v redukovatelné frakci a varianta 6 měla nejvyšší obsah zinku v reziduální frakci. Zvýšení pH zapříčinilo pokles zastoupení zinku ve výměnné frakci a jeho vzestup v reziduální frakci.

U variant 3 a 4 (s převahou kalu II) byl zinek z 1/3 vázán v redukovatelné frakci, což může být způsobeno původem tohoto kalu¹⁸.

Vegetační experiment

Ve fluvizemi byl zaznamenán pokles obsahu přístupného zinku stanoveného v 0,01 mol l⁻¹ CaCl₂ u variant hnojených kompostem vůči kontrolní nehnojené variantě (1,8 mg kg⁻¹), což bylo způsobeno nejspíše vyšším obsahem organické hmoty v půdě a vyšším pH po přidání kompostu. Statisticky významné rozdíly na hladině významnosti $\alpha = 0,05$ byly patrné u vyšší dávky kompostů variant 1, 2, 5 a 6, kde obsahy zinku byly až dvakrát nižší oproti nehnojené variantě. Koncentrace zinku stanovené v témže vyluhovačle byly v kambizemi hnojené komposty téměř dvojnásobné kvůli čtyřnásobnému obsahu zinku v této půdě ve srovnání s fluvizemí. Aplikace kompostů opět snížila obsah takto přístupného zinku. Průkazně nižší obsahy byly ve srovnání s kontrolní variantou dosaženy u všech variant (kromě varianty 4) po aplikaci trojnásobné

dávky kompostu.

Pro stanovení obsahu zinku v zeminách po aplikaci kompostů byla také použita 0,11 mol l⁻¹ kyselina octová, která je silnějším extraktantem než chlorid vápenatý, což se projevilo v 6× vyšších stanovených hodnotách obsahu zinku. U fluvizemi byly obsahy zinku ve všech variantách hnojených komposty vyšší než u nehnojené varianty, což je v souladu s výsledky Zhao a spol.¹⁹ a Zhanga a spol.²⁰. Statisticky průkazné rozdíly na hladině významnosti $\alpha = 0,05$ byly zaznamenány u variant 3, 4 a 5 při trojnásobné dávce kompostu. U variant 4 a 5 byla zaznamenána nejvyšší množství zinku (11,9 mg kg⁻¹ a 11,2 mg kg⁻¹), což je dvojnásobné množství oproti kontrolní kompostem nehnojené variantě (5,1 mg kg⁻¹).

V případě kambizemě podobné zvýšení mobilních podílů zinku po přidavku kompostu zaznamenáno nebylo, z čehož lze usuzovat, že na zinkem kontaminovaných půdách se aplikací kompostů snížil obsah výměnného a vodorozpustného zinku a zinek je distribuován do méně mobilních frakcí²¹.

Aplikace kompostů výrazně neovlivnila distribuci zinku do jednotlivých frakcí ve fluvizemi. Karaca²² a Zheljazkov a Warman²³ zaznamenali největší zastoupení zinku v reziduální frakci (od 67 do 76,5 %). Dále zjistili, že podíl zinku po aplikaci kompostů se výrazně zvýšil u výměnné a redukovatelné frakce. Tento jev je obvyklý, protože zinek se ochotně sorbuje na povrch oxidů Fe a Mn (cit.¹⁸). V našem experimentu u varianty 3 a 4 při trojnásobné dávce kompostu došlo k 50% nárůstu (16,4 a 17,1 %) zastoupení zinku ve výměnné frakci oproti kontrolní variantě (11,2 %). Kyselější pH fluvizemě přispělo k vyšším obsahům zinku ve výměnné frakci. Menší zastoupení zinku v oxidovatelné a redukovatelné frakci v našem experimentu bylo nejspíše způsobeno půdním druhem. Fluvizem je lehčí půdou a má menší sorpční schopnosti pro těžké kovy.

Závěr

Výsledky experimentů ukazují, že aplikací kompostu s podílem čistírenského kalu se nezvýší přístupný obsah zinku v půdě. Použití jednoduché a postupné extrakce je

vhodnou metodou ke zhodnocení mobility zinku v kompostech a v půdě.

Problematika byla řešena v rámci projektu MŽP SPII2f1/21/07 a výzkumného záměru MSM 6046070901.

LITERATURA

- Smith S. R.: *Agricultural Recycling of Sewage Sludge and The Environment*. CAB International, Walingford 1996.
- Vyhláška Ministerstva zemědělství č. 474/2000 Sb., o stanovení požadavků na hnojiva.
- Vyhláška Ministerstva životního prostředí č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu.
- Hanč A., Tlustoš P., Száková J., Habart J., Gondek K.: *Plant Soil Environ.* 54, 7 (2008).
- Amir S., Hafidi M., Merlina G., Revel J.: *Chemosphere* 59, 801 (2005).
- Száková J., Tlustoš P., Balík J., Pavlíková D., Balíková M.: *Chem. Listy* 95, 179 (2001).
- Sims J. R., Haby V. A.: *Soil Sci.* 112, 137 (1971).
- Bremner J. M.: *J. Agr. Sci.* 55, 11 (1960).
- Mehlich A.: *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 15, 1409 (1984).
- Novozamsky J., Lexmond T. M., Houba V. J. G.: *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 51, 47 (1993).
- Ure A., Quevauviller P., Muntau H., Griepink B.: *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 51, 135 (1993).
- Bacon J. R., Davidson C. M.: *Analyst* 133, 25 (2008).
- Statgraphics Plus for Windows User Manual*. Manugistics, Inc., Rockville 1997.
- Zorpas A. A., Arapoglou D., Panagiotis K.: *Waste Manage. Res.* 23, 27 (2003).
- Gil M. V., Carballo M. T., Calvo L. F.: *Waste Manage. Res.* 28, 1432 (2008).
- Meunchang S., Panichsakpatana S., Weaver R. V.: *Biores. Technol.* 96, 437 (2005).
- Miller W. P., Martens D. C., Zelazny L. W., Kornegay E. T.: *J. Environ. Qual.* 15, 69 (1986).
- Luo Y. M., Christie P.: *J. Environ. Qual.* 27, 335 (1998).
- Zhao B. Z., Maeda M., Zhang J. B., Zhu A. N., Ozaki, Y.: *Environ. Sci. Pollut. Res.* 13, 90 (2006).
- Zhang M., Heaney D., Solberg E., Herigues B.: *Compost Sci. Util.* 8, 224 (2000).
- Li Y. M., Chaney R. L., Siebielec G., Kerschner B. A.: *J. Environ. Qual.* 29, 1440 (2000).
- Karaca A.: *Geodetka* 122, 297 (2004).
- Zheljazkov V. D., Warman P. R.: *Sci. Total Environ.* 302, 13 (2003).

A. Hanč, P. Tlustoš, J. Száková, and J. Habart
(*Department of Agroenvironmental Chemistry and Plant Nutrition, Czech University of Life Sciences, Prague, Czech Republic*): **A Simple Sequential Extraction Procedure for Evaluation of Zinc Behavior in Composts and Soil**

A simple sequential extraction was used for evaluation of the Zn behavior during twelve-week intensive composting and on compost application in two soils. The efficiency of Zn extraction from compost with 0.11 mol l⁻¹ acetic acid is higher than that with 0.01 mol l⁻¹ CaCl₂. Composting led to redistribution of exchangeable Zn into less available, mainly oxidizable and reducible fractions. The content of zinc extracted with 0.01 mol l⁻¹ CaCl₂ decreased in Fluvisol and Cambisol soils fertilized with compost. On the contrary, the zinc extracted with the acetic acid solution increased in a Fluvisol soil after compost application, despite the 70 % bonding of Zn in residual fraction. No significant change was found in compost-modified Cambisol. The results suggest that the sewage sludge compost can be safely used in soils containing zinc. The Zn content in compost and soil can be simply assessed by extraction.