

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

POROVNÁNÍ SLABÝCH EXTRAKČNÍCH ČINIDEL PRO STANOVENÍ ROSTLINOU PŘIJATELNÉHO PODÍLU As, Cd a Zn V PŮDĚ

JIŘINA SZÁKOVÁ, PAVEL TLUSTOŠ,
JIŘÍ BALÍK, DANIELA PAVLÍKOVÁ
a MILUŠE BALÍKOVÁ

Katedra agrochemie a výživy rostlin, Česká zemědělská univerzita Praha, 165 21 Praha 6, e-mail: SZAKOVA@AF.CZU.CZ

Došlo dne 5.VIII.1999

Klíčová slova: As, Cd, Zn, půda, slabá extrakční činidla, rostlinou přijatelný obsah prvku

Úvod

Půda představuje velmi složitý komplex organických a anorganických sloučenin tvořících jedinečný vzájemně provázaný celek, který je významnou a nenahraditelnou součástí biosféry. Pro posouzení možných interakcí prvků obsažených v půdě s dalšími složkami životního prostředí je informace o celkovém obsahu těchto prvků jen málo obsažná. Pro získání podrobnějších informací o distribuci prvků v jednotlivých komponentech půdy a o způsobu a pevnosti vazeb prvků na tyto komponenty byla vyvinuta celá řada extrakčních činidel. Některá z těchto činidel mohou být specifická pro určitý prvek či studovanou plodinu¹. Volba chemické sloučeniny použité pro extrakci se pak řídí požadavkem, která frakce prvku má být z dané půdy uvolněna.

Velmi detailní přehled používaných extraktantů a možností jejich aplikace publikoval Beckett². Tato práce zároveň

dokumentuje nesmírnou pestrost škály extrakčních činidel, jež vyplynula ze specifických požadavků analytických pracovišť na řešení konkrétních problémů. Jen v případě EDTA je v práci Becketta² citováno více než 20 extrakčních postupů lišících se koncentrací vyluhovačů, teplotou či pH extrakčního roztoku. Rozdílnost analytických postupů však velmi ztěžuje vzájemné porovnání výsledků jednotlivých pracovišť, k čemuž přistupuje i omezená možnost kontroly kvality analytických dat vzhledem k neexistenci certifikovaných referenčních materiálů půd se známým obsahem extrahovatelných frakcí jednotlivých kovů³.

V našich dříve publikovaných pracích jsme studovali možnosti použití vybraných extrakčních postupů pro stanovení As (cit.⁴), Cd a Zn (cit.⁵). Ze závěrů obou těchto prací vyplynula jak nutnost rozšíření počtu analyzovaných půdních vzorků, tak i škály testovaných extrahovačů. V této práci jsme se zejména zaměřili na využití slabých roztoků neutrálních solí, které více či méně simulují složení půdního roztoku a mohou tedy z půdy uvolnit tu část celkového obsahu prvku, která je přístupná rostlinám.

Materiál a metody

Byl vybrán soubor 35 vzorků půd reprezentujících rozmanitost fyzikálně-chemických vlastností půd na území České republiky. Do výběru vzorků byly vedle lokalit představujících běžnou hladinu obsahů sledovaných prvků v daných typech půd úmyslně zařazeny i vzorky z lokalit s významenou zvýšenou hladinou zejména As a Cd, a to jak působením geogenních, tak i antropogenních vlivů. Vybrané charakteristiky těchto půd shrnuje tabulka I. Laboratorní půdní vzorky z jednotlivých lokalit byly zhomogenizovány, usušeny při laboratorní teplotě a přesáty přes plastové síto o velikosti ok 2 mm. Takto připravené vzorky byly použity pro stanovení celkových i extrahovatelných obsahů sledovaných prvků.

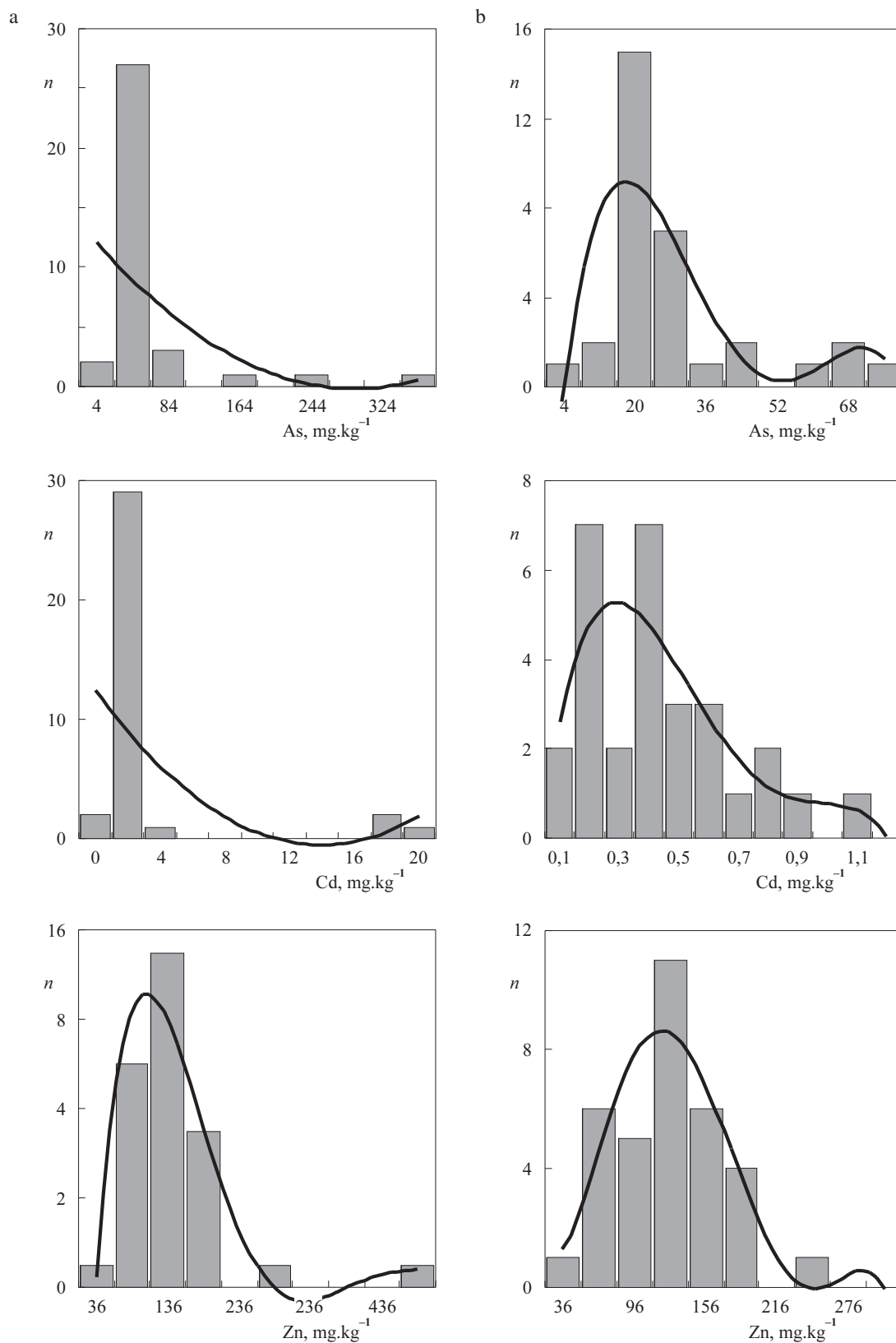
Použitá extrakční postupy: Extrakce H₂O: Vzorek půdy byl extrahován deionizovanou vodou v poměru 1:5 (w/v) při teplotě místnosti následovně: 5,0 g vzorku půdy bylo naváženo do 100 ml plastové lahvičky a zalito 25 ml H₂O. Reakční

Tabulka I

Vybrané charakteristiky testovaných půd

Parametry	pH	C _{ox} ^a [%]	KVK ^b [mval.kg ⁻¹]	Jílнатé částice [%]	Celk. As [mg.kg ⁻¹]	Celk. Cd [mg.kg ⁻¹]	Celk. Zn [mg.kg ⁻¹]
Arit. průměr	6,2	2,26	187	20,8	43,3	2,06	119
Medián	6,5	2,00	188	22,0	20,1	0,39	109
Směrod. odchylka	0,9	1,25	55	8,4	70,8	5,1	74
Minimum	3,6	0,70	89	10	4,4	0,11	35,8
Maximum	7,3	6,67	292	48	352	19,4	451

^a Obsah oxidovatelného uhlíku, ^b kationtová výměnná kapacita



Obr. 1. Histogramy rozdělení četnosti celkových obsahů As, Cd a Zn ve sledovaných půdních vzorcích. Sloupec a udává rozdělení celého souboru půd, sloupec b pak rozdělení souboru po vyloučení extrémních hodnot pro jednotlivé prvky

Tabulka II

Základní statistické charakteristiky souboru dat relativních extrahovatelných obsahů prvků v půdách dle jednotlivých vyluhovadel (% z celkového obsahu)

Arsen	1 mol.l ⁻¹ NH ₄ NO ₃	0,1 mol.l ⁻¹ NaNO ₃	0,01 mol.l ⁻¹ CaCl ₂	H ₂ O	0,5 mol.l ⁻¹ NaHCO ₃
Arit. průměr	0,088	0,145	0,277	0,424	1,46
Medián	0,053	0,086	0,198	0,310	0,777
Směrod. odchylka	0,086	0,166	0,255	0,358	1,66
Minimum	0,008	0,003	0,017	0,059	0,040
Maximum	0,364	0,659	1,22	1,45	7,12
Kadmium	H ₂ O	0,1 mol.l ⁻¹ NaNO ₃	1 mol.l ⁻¹ NH ₄ NO ₃	0,01 mol.l ⁻¹ CaCl ₂	0,5 mol.l ⁻¹ NaHCO ₃
Arit. průměr	1,08	0,788	3,02	5,33	7,76
Medián	0,546	0,341	0,818	2,18	3,98
Směrod. odchylka	1,39	1,63	5,98	8,78	10,3
Minimum	0,064	0,033	0,152	0,270	0,190
Maximum	6,30	9,74	31,6	47,0	45,4
Zinek	H ₂ O	0,1 mol.l ⁻¹ NaNO ₃	0,5 mol.l ⁻¹ NaHCO ₃	1 mol.l ⁻¹ NH ₄ NO ₃	0,01 mol.l ⁻¹ CaCl ₂
Arit. průměr	0,067	0,154	0,242	0,603	0,718
Medián	0,047	0,020	0,176	0,098	0,128
Směrod. odchylka	0,062	0,402	0,254	1,52	1,44
Minimum	0,006	0,001	0,031	0,001	0,025
Maximum	0,234	2,14	1,24	8,47	6,74

směs byla mechanicky protřepávána po dobu 30 minut, poté byla směs ponechána 16 hodin v klidu při teplotě místnosti, následně byla opět protřepávána po dobu 5 minut a poté centrifugována po dobu 15 minut při 3000 otáčkách (Hettich Universal 30 RF). Supernatant byl bezprostředně analyzován⁶. Další použité metody extrakce půd byly již podrobně popsány v naší předchozí práci⁴, včetně literárních zdrojů, proto na tomto místě uvádíme jen jejich stručnou charakteristiku: 1. extrakce 0,01 mol.l⁻¹ roztokem CaCl₂ v poměru 1:10 (w/v), 2. extrakce 1 mol.l⁻¹ roztokem NH₄NO₃ v poměru 1:2,5 (w/v), 3. extrakce roztokem 0,1 mol.l⁻¹ roztokem NaNO₃ v poměru 1:2,5 (w/v), 4. extrakce 0,5 mol.l⁻¹ roztokem NaHCO₃ v poměru 1:20 (w/v).

Celkový obsah prvků v půdách byl stanoven v mineralizátech získaných předchozím dvoustupňovým rozkladem s přítomností HF v jeho mokré fázi podle následujícího postupu: 0,5 g vzorku půdy bylo spáleno na suché cestě ve směsi superoxidačních plynů v přístroji APION při teplotě 400 °C po dobu 10 hodin. Pevný zbytek po suchém rozkladu byl rozložen ve směsi HF konc. + HNO₃ konc. (1 + 2) na teflonové horké desce v teflonových kádinkách při 150 °C. Odparek byl rozpuštěn ve zředěné lučavce královské a uložen v kalibrovaných zkumavkách při teplotě místnosti až do doby měření⁷.

Obsah prvků v roztocích byl stanoven metodou atomové absorpční spektrometrie na přístrojích Varian SpectraAA-300 a Varian SpectraAA-400. Obsah arsenu byl stanoven technikou generace hydridů s využitím kontinuálního generátoru hydridů VGA-76, pro stanovení Cd pak byl použit grafitový bezplamenový atomizátor GTA-96 a Zn byl atomizován v plameni acetylen-vzduch. Pro vyhodnocení signálu bylo použito metody standardního přídatku.

Pro kontrolu správnosti výsledků byl využit certifikovaný referenční materiál RM 7003 Silty Clay Loam s následujícím výsledkem: V materiálu obsahujícím 16,7±3,1 mg As.kg⁻¹, 0,32±0,04 mg Cd.kg⁻¹ a 81,0±7,6 mg Zn.kg⁻¹ bylo nalezeno 19,0±2,0 mg As.kg⁻¹, 0,34±0,08 mg Cd.kg⁻¹ a 78,2±4,8 mg Zn.kg⁻¹.

Výsledky a diskuse

Z tabulky I vyplývá, že celkové obsahy sledovaných prvků se pohybovaly ve velmi širokém rozmezí s výskytem extrémně vysokých hodnot, zejména As a Cd. Na obrázku 1 je vidět, že rozdělení četností hodnot celkového obsahu prvků v půdách neodpovídá parametrům normálního rozdělení, a to ani po vyloučení statisticky odlehých hodnot. Pro další hodnocení

byl proto zvolen median jako hodnota lépe reprezentující studovaný soubor vzorků. Hodnoty medianu nepřekročily maximálně přípustné obsahy prvků v půdách ČR⁸, které představují pro arsen 30 mg.kg⁻¹, pro Cd a Zn pak dle typu půdy 0,4–1,0 resp. 130–200 mg.kg⁻¹. Median byl posléze vybrán i pro hodnocení souborů dat extrahovatelných obsahů jednotlivých prvků. Jak už bylo řečeno výše, nejednalo se o náhodný výběr půdních vzorků, ale půdy s extrémními obsahy prvků byly vybírány záměrně. V případě kadmia se pak podařilo shromáždit půdní vzorky zahrnující oba extrémy, tj. vzorky reprezentující půdy s velmi nízkými i velmi vysokými obsahy tohoto prvku, přičemž 20 % vzorků překročilo maximálně přípustné hodnoty celkového obsahu tohoto prvku v půdách. U arsenu a zinku se pak vyskytly vzorky blížící se horní hranici maximálně přípustných hodnot obsahů těchto prvků, a k jejich překročení došlo v 26 resp. 6 % vzorků.

Je zřejmé, že dominantní vliv na koncentraci prvků v půdních extraktech měl celkový obsah prvků v zeminách, jehož rozpětí významně převyšovalo rozpětí ostatních sledovaných půdních parametrů (tabulka I). Relativní vyjádření hodnot vztahených k celkovému obsahu prvků v půdě, uvedené v tabulce II, umožnilo v tomto případě lepší porovnání jednotlivých metod.

Výsledky ukázaly, že použití deionizované vody a neutrálních solí vedlo přes některé odlišnosti k vzájemně porovnatelným výsledkům jak ve vlastní extrahovatelnosti jednotlivých prvků, tak i při další interpretaci dat. Tato činidla jsou schopna uvolnit pouze slabě vázané, rostlinám snadno přístupné podíly půdních elementů¹⁻². U řady výsledků se naměřené hodnoty pohybovaly na hranici meze detekce, což vedlo ke zvýšení nejistoty stanovení.

U arsenu a zinku nepřesáhly vyluhovatelné obsahy prvků 0,5 % jejich celkového obsahu v půdě, ale byly pozorovány rozdíly v jejich účinnosti. U arsenu se účinnost extrakce zvyšovala v pořadí 1 mol.l⁻¹ NH₄NO₃ < 0,1 mol.l⁻¹ NaNO₃ < 0,01 mol.l⁻¹ CaCl₂ < H₂O a potvrdilo se, že vyšší iontová síla použitého vyluhovadla snižuje rozpustnost slabě vázaných forem tohoto prvku. Je také třeba mít na zřeteli, že většina běžně používaných činidel byla vyvinuta pro extrakci prvků vázaných v půdě ve formě dvojmocných kationtů a nemusí být vždy aplikovatelná pro prvky tvořící jiné typy vazeb. Obsah zinku v extraktu se zvyšoval v pořadí 0,1 mol.l⁻¹ NaNO₃ < H₂O < 1 mol.l⁻¹ NH₄NO₃ < 0,01 mol.l⁻¹ CaCl₂. V případě kadmia kopíruje pořadí extraktantů řadu sestavenou pro zinek, ale extrahovatelnost tohoto prvku byla významně vyšší ve srovnání se zinkem. Rovněž rozpětí hodnot pro jednotlivé vzorky bylo významně širší, přičemž v některých případech se obsahy Cd extrahovatelné chloridem vápenatým blížily 50 % celkovému obsahu prvku (tabulka II).

Ze vzájemného srovnání extrahovatelných obsahů prvků s některými půdními charakteristikami vyplynul zřetelný vliv půdních vlastností na mobilitu sledovaných prvků. Lineární regresní analýza ukázala statisticky významný pokles obsahů Cd a Zn v extraktech (s výjimkou obsahu Cd ve vodním vyluhu) při zvyšujícím se pH půdy. Korelační koeficienty se v tomto případě pohybovaly v rozmezí -0,5 až -0,7 ($\alpha = 0,05$). Ostatní sledované vlastnosti extrahovatelnost těchto prvků významně neovlivnily. Přestože literatura uvádí zvýšenou mobilitu As při extrémně nízkých hodnotách půdní reakce⁹ (pH < 5), v našem experimentu pH půdy vyluhovatelnost arsenu slabými činidly významně nezměnilo. Byl však zazna-

menán trend ke snížení mobility arsenu při zvyšujících se hodnotách dalších půdních parametrů, tedy kationtové výměnné kapacity, obsahu organických látek a obsahu jílnatých částic. Statisticky významné korelační koeficienty v rozmezí -0,36 až -0,46 byly stanoveny regresní analýzou při hodnocení vztahu obsahu oxidovatelného uhlíku v půdě a podílu arsenu uvolněného slabými vyluhovadly.

Stejný soubor 35 půd byl využit v nádobovém vegetačním pokusu, kdy byla zjištěna dobrá korelace obsahů As a Cd v rostlinách ředkvičky a špenátu s obsahy těchto prvků extrahovatelnými roztoky neutrálních solí. Výsledky byly již publikovány na jiném místě¹⁰. Ve shodě s literaturou¹⁻² lze tedy shrnout, že tato činidla jsou vhodná pro studium transportu prvků z půdy do rostlin. Chlorid vápenatý, který se svým složením nejvíce podobá půdnímu roztoku a je schopen uvolnit relativně vysoké, tedy snadněji stanovitelné, obsahy sledovaných prvků, se pak jeví jako nevhodnější.

0,5 mol.l⁻¹ roztok NaHCO₃ při pH 8,5 je činidlem vyvinutým původně pro extrakci fosfátových iontů z půdy. U zinku byla jeho extrahovatelnost srovnatelná s roztoky neutrálních solí, u Cd a zejména As pak vyšší (tabulka II). Nebyl však nalezen žádný průkazný vztah s ostatními použitými extraktanty, hodnocenými půdními vlastnostmi či celkovým obsahem prvků. V případě arsenu pak nelze při vysokém pH roztoku vyloučit změnu mocenství z As^V na snadněji rozpustný As^{III}, jak je zmíněno v literatuře¹¹. Zdá se tedy, že hydrogenuhličitán sodný není vhodným extrakčním činidlem pro sledované prvky na daném souboru půd.

Závěr

Extrahovatelnost As, Cd a Zn z půdy se lišila podle jednotlivých prvků i podle použitých extrakčních činidel. V případě arsenu jeho uvolnitelnost klesala v pořadí NaHCO₃ > H₂O > CaCl₂ > NaNO₃ > NH₄NO₃. U kadmia a zinku bylo stanoveno následující sestupné pořadí extraktantů: NaHCO₃ > CaCl₂ > NH₄NO₃ > H₂O > NaNO₃. Roztoky neutrálních solí uvolňují z půdy frakce prvků přibližně odpovídající podílu prvků přijatelných rostlinami. Jsou tedy velmi vhodné při studiu přestupu prvků z půdy do rostlin. Z použitých roztoků se pak u všech tří prvků jevil 0,01 mol.l⁻¹ CaCl₂ jako nevhodnější pro tento účel.

Problematika byly řešena v rámci výzkumného záměru MŠMT ČR číslo CEZ:JO3/985 a interního výzkumného projektu ČZU číslo 204/10/25098/0.

LITERATURA

1. Ure A., Quevauviller P., Muntau H., Griepink B.: *BCR Information EUR 14763 EN*. Community Bureau of Science, Brussels 1993.
2. Beckett P. H. T.: *Adv. Soil Sci.* 9, 143 (1989).
3. Griepink B.: *J. Environ. Anal. Chem.* 51, 123 (1993).
4. Száková J., Tlustoš P., Pavlíková D., Balík J.: *Chem. Listy* 91, 580 (1997).
5. Tlustoš P., van Dijk D., Száková J., Pavlíková D.: *Rostl. Vyroba* 40, 1107 (1994).

6. Kiekens L., Cottenie A., v knize: *Chemical Methods for Assessing Bio-Available Metals in Sludges and Soils* (Leschber R., ed.), str. 42. Elsevier Applied Science, London 1985.
7. Mader P., Száková J., Miholová D.: *Analisis* 26, 121 (1998).
8. Beneš S.: *Obsahy a bilance prvků ve sférách životního prostředí*, I. část., str. 73. MZe ČR, Praha 1993.
9. O'Neill P., v knize: *Heavy Metals in Soils* (Alloway B. J., ed.). Wiley, New York 1990.
10. Száková J., Tlustoš P., Balík J., Pavlíková D., Balíková M.: *Biogeochemistry of Trace Elements, Vídeň 1999*. Sborník, str. 594.
11. Masscheleyn P. H., Delaune R. D., Patrick W. H.: *Environ. Sci. Technol.* 25, 1414 (1991).

J. Száková, P. Tlustoš, J. Balík, D. Pavlíková, and M. Balíková (*Department of Agrochemistry and Plant Nu-*

trition, Czech University of Agriculture, Prague): A Comparison of Suitability of Mild Extraction Procedures for Determination of Available Portion of As, Cd and Zn in Soil

Five extraction procedures were tested for the determination of extractable contents of As, Cd and Zn in thirty-five soils differing in their physicochemical properties and in element contents. The extractability from soils varied depending on the individual elements and the extraction agents used. The extractability of arsenic using various extractants decreased in the order $\text{NaHCO}_3 > \text{H}_2\text{O} > \text{CaCl}_2 > \text{NaNO}_3 > \text{NH}_4\text{NO}_3$. For cadmium and zinc, the order was: $\text{NaHCO}_3 > \text{CaCl}_2 > \text{NH}_4\text{NO}_3 > \text{H}_2\text{O} > \text{NaNO}_3$. Solutions of the neutral salts released approximately the amounts of the soil elements available to plants. For this reason, the extraction agents proved to be suitable for studying plant – soil relations. Of the solutions tested, 0.01 mol.l^{-1} CaCl_2 seems to be the most appropriate for the purpose.