

Chem. Listy 91, 868 - 870 (1997)

SPECIACE TĚŽKÝCH KOVŮ V KONTAMINOVANÉ PŮDĚ*

LUBOŠ BORŮVKA, JOSEF KOZÁK
a SVĚTLA KRIŠTOUFKOVÁ

Katedra pedologie a geologie, Česká zemědělská univerzita, 165 21 Praha 6 – Suchbátka E-mail: Boruvka@af.czu.cz

Došlo dne 3.II. 1997

Úvod

Přestože z hlediska celého území České republiky obsah těžkých kovů v půdách významně nepřekračuje stanovené maximální přípustné hodnoty, existují oblasti s vysokým bodovým znečištěním. V takových lokalitách je nutné obsahy a chování těžkých kovů sledovat z důvodu jejich možného vstupu do potravního řetězce nebo přímého působení na zdraví obyvatel. Stanovení celkového obsahu kovů nebo jejich vyluhovatelnosti ze vzorku nejběžněji 2 mol.l⁻¹ HNO₃, pro které jsou stanoveny maximální přípustné obsahy¹, však vypovídají velice málo o množství mobilních nebo skutečně přijatelných forem kovů. Obsah kovů ve vyluhu 2 mol.l⁻¹ HNO₃ představuje pouze maximální potenciálně uvolnitelné množství. Podstatně lepší informaci podává speciace těžkých kovů, tj. stanovení obsahu jednotlivých forem. Nejčastěji se rozlišují formy vodorozpustná, iontově-výměnná, organicky vázaná, okludovaná na oxidech železa a manganu, frakce definovaných sloučenin (uhlíčanů, fosforečnanů, sulfidů apod.) a reziduální frakce, představující kovy vázané ve struktuře silikátů². Vodorozpustná, iontově-výměnná a organicky vázaná frakce kovů jsou považovány za nejnebezpečnější z hlediska mobility v půdě a jejich využitelnosti kořenovým systémem rostlin.

Speciace kovů metodou postupné extrakce

Nejčastěji používanou metodou speciace je postupná extrakce půdy s použitím různých extrakčních činidel. Při

výběru činidel je podstatné, aby činidlo pro extrakci v daném kroku nepůsobilo na frakce extrahované v dalších krocích². Vodorozpustná forma není většinou autorů stanovována samostatně, ale současně s iontově-výměnnou. Pro extrakci výměnné frakce kovů se používají roztoky neutrálních solí o různé koncentraci (např. Ca(NO₃)₂, CaCl₂, MgCl₂, NaNO₃, KNO₃ aj.)^{3,5}. Organicky vázané kovy se extrahují alkalickými (NaOH, Na₄P₂O₇, K₄P₂O₇, NH₄OH aj.)^{3,5} nebo komplexotvornými činidly (DTPA, EDTA)⁶, nebo se extrahují zředěnými kyselinami po rozkladu organické hmoty například peroxidem vodíku⁴. Jiný způsob využívá skutečnosti, že nejvyšší afinitu k organické hmotě má z kovů měď, takže se ostatní kovy vytěsňují z organokovových komplexů nadbytkem mědi z roztoků jejích solí³. Kovy vázané na oxidy železa a manganu se stanovují ve vyluhu NH₂OH.HCl v kyselém prostředí, kdy jsou tyto oxidy redukovány na železnaté a manganaté formy a kyselé prostředí udržuje uvolněné kovy v roztoku⁴⁻⁶. Kovy vázané v uhlíčitanech se extrahují roztokem octanu sodného⁴⁻⁷ nebo 0,05 mol.l⁻¹ Na₂EDTA (cit. ³). Pro extrakci kovů ve fosforečnanech a sulfidech se používají silné kyseliny³⁻⁵. Kovy vázané ve struktuře křemičitanů se stanoví stejně jako celkový obsah kovů po úplném rozkladu vzorku koncentrovanými silnými kyselinami³⁻⁴⁻⁷. Protože se účinnost činidel liší mimo jiné podle druhu činidla a použité koncentrace, je nutno stanovené obsahy vždy přesně definovat použitým činidlem a postupem a podmínkami extrakce. Velké množství oddělovaných frakcí, stejně jako nízké koncentrace extrakčních činidel, které však mohou například v případě výměnných kovů lépe odrážet skutečné podmínky, často vedou k analytickým problémům při instrumentálním stanovení, kdy se zvláště u půd nekontaminovaných nebo slabě kontaminovaných dostávají stanovené koncentrace pod mez stanovitelnosti běžných analytických metod (především plamenové atomové absorpční spektrometrie).

Použitý materiál a metody

Odběr vzorků půdy byl prováděn v létě 1993 v nivě řeky Litavky v okrese Příbram, která je jednou z oblastí silného bodového znečištění, pocházejícího ze dvou zdrojů⁸⁻⁹. Jed-

* předneseno na XXX. semináři o metodice stanovení a významu stopových prvků v biologickém materiálu (Karlík 3.-5.9.1996).

Tabulka I
Obsahy kovů v půdě v oblasti spadu

| Kov | Hloubka [cm] | 0,1 M-Ca(NO ₃) ₂ [mg.kg ⁻¹] | 0,05 M-Na ₄ P ₂ O ₇ [mg.kg ⁻¹] | 2 M-HNO ₃ [mg.kg ⁻¹] | Max. přípustný obsah [mg.kg ⁻¹] |
|-----|--------------|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Cd | 0-15 | 0,500 (85,1) ^c | 0,164(95,1) | 1,71 (83,8) | 0,4 ^a ; 1,0 ^b |
| | 30-40 | 0,391 (108,7) | 0,095 (139,5) | 1,15(111,6) | |
| | 50-60 | 0,319 (142,7) | 0,059 (106,7) | 0,99 (175,3) | |
| Pb | 0-15 | 3,76(133,3) | 16,6(99,1) | 376,4(117,6) | 50,0 ^a ; 70,0 ^b |
| | 30-40 | 4,76 (242,3) | 19,6 (266,3) | 429,8 (199,6) | |
| | 50-60 | 7,86 (217,5) | 15,8 (269,7) | 666,7 (350,3) | |
| Zn | 0-15 | 9,21 (106,2) | 3,37 (80,8) | 74,5 (88,8) | 50,0 ^a ; 100,0 ^b |
| | 30-40 | 7,05 (162,6) | 2,01 (138,9) | 51,3(114,8) | |
| | 50-60 | 6,69 (155,9) | 2,17 (239,1) | 48,2 (132,3) | |

^a Lehké půdy; ^b ostatní půdy; ^c čísla v závorkách udávají variační koeficient v %

Tabulka II
Obsahy kovů v půdě v oblasti záplav

| Kov | Hloubka [cm] | 0,1 M-Ca(NO ₃) ₂ [mg.kg ⁻¹] | 0,05 M-Na ₄ P ₂ O ₇ [mg.kg ⁻¹] | 2 M-HNO ₃ [mg.kg ⁻¹] | Max. přípustný obsah [mg.kg ⁻¹] |
|-----|--------------|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Cd | 0-15 | 11,21 (122,9) ^c | 0,958 (63,4) | 33,6(75,1) | 0,4 ^a ; 1,0 ^b |
| | 30-40 | 9,83 (106,0) | 0,577 (84,0) | 30,5 (67,3) | |
| | 50-60 | 9,18(137,9) | 0,428 (90,4) | 26,5 (74,2) | |
| Pb | 0-15 | 8,33 (279,8) | 50,6(104,1) | 2979 (94,3) | 50,0 ^a ; 70,0 ^b |
| | 30-40 | 7,36 (228,9) | 41,7 (220,7) | 2751 (94,5) | |
| | 50-60 | 8,03 (210,1) | 32,1 (186,5) | 2160 (84,5) | |
| Zn | 0-15 | 397,9(71,2) | 119,4(103,9) | 3363 (81,6) | 50,0 ^a ; 100,0 ^b |
| | 30-40 | 372,6 (88,9) | 114,8(126,4) | 3056 (76,7) | |
| | 50-60 | 360,8 (89,5) | 98,2 (126,7) | 2736(81,3) | |

^a Lehké půdy; ^b ostatní půdy; ^c čísla v závorkách udávají variační koeficient v %

ním z nich jsou atmosférické emise ze závodů na zpracování oloveného odpadu, druhým byly v minulých letech opakované záplavy vodou řeky Litavky kontaminovanou obsahem odkalovacích nádrží v důsledku protržení jejich hrází. Přitom zde jsou přirozeně zvýšené obsahy kovů způsobené specifickým složením matečních hornin. Převládajícím půdním typem jsou fluvizemě, na vzdálenějších stanovištích od řeky pak kambizemě. Vzorky byly odebrány na 21 místech toku od pramenů po hranice okresu, na každém z nich byla tři odběrová stanoviště na každé straně řeky v různé vzdálenosti od toku dle členitosti terénu. Byly odebrány půdní vzorky z povrchové vrstvy 0 až 15 cm, z hloubky 30 až 40 cm a z hloubky 50 až 60 cm. Celkem bylo odebráno 375 vzorků půdy. Vzorky byly vysušeny na vzduchu, rozdrceny a prosety přes síto s průměrem ok

2 mm. Takto upravené vzorky se extrahovaly 2 mol.l⁻¹ HNO₃ (poměr zemina : extraktant 1 : 10, doba třepání 6 hodin) . Dále byla provedena následující postupná extrakce¹⁰ : 1g vzorku půdy byl třepán v centrifugační kyvetě s 15 ml 0,1 mol.l⁻¹ Ca(NO₃)₂ po dobu 1 hodiny (extrakce výměnných a vodorozpustných forem kovů), poté se směs odstředovala 30 minut při 15000 G. Supernatant se použil ke stanovení kovů, zbytek byl třepán s 15 ml 0,05 mol.l⁻¹ Na₄P₂O₇ upraveným roztokem NaOH (1,0 mol.l⁻¹) na pH 12 opět po dobu 1 hodiny (extrakce organicky vázaných forem kovů) směs byla odstředěna za stejných podmínek jako v prvním kroku. Obsahy kadmia, olova a zinku ve vylúžích byly stanoveny atomovou absorpční spektrometrií v plameni acetylen-vzduch, vysoké koncentrace Pb a Zn byly měřeny při pootočení hořáku o 90 °.

Výsledky a diskuse

Odběrová stanoviště byla rozdělena na oblast mírně znečištěnou atmosférickým spadem jako hlavním zdrojem kontaminace a oblast silně kontaminovanou záplavami znečištěnou vodou⁹. Tyto oblasti se významně lišily v obsahu sledovaných kovů. Tabulky I a II ukazují průměrné obsahy kovů ve vyluzích jednotlivými extrakčními činidly odděleně podle oblastí s různým hlavním zdrojem znečištění pro srovnání jsou uvedeny maximální přípustné obsahy stanovené pro výluh 2 mol.l⁻¹ kyselinou dusičnou¹. V oblasti mírně znečištěné byl významně překročen maximální přípustný obsah pouze u olova. Vzhledem k jeho rostoucímu obsahu směrem do hloubky lze usuzovat, že toto zvýšení bylo do značné míry dáno přirozeně zvýšeným obsahem v mateční hornině. V záplavové oblasti dosahoval obsah všech tří prvků extrémních hodnot.

Největší relativní zastoupení iontově-výměnné formy bylo zjištěno u kadmia, a to v průměru okolo 30 % kovu extrahovatelného 2 mol.l⁻¹ HNO₃, naopak velice nízký podíl této formy byl stanoven u olova, kde se pohyboval okolo 1 %. Kadmium mělo také vyšší zastoupení organické frakce než ostatní dva kovy (do 10 % z množství extrahovatelného 2 mol.l⁻¹ HNO₃). Přitom pro olovo byla organicky vázaná forma významnější než iontově-výměnná. V silně kontaminované oblasti byl relativní podíl sledovaných mobilních forem kovů nižší, což lze vysvětlit nasycením sorpčních míst při extrémně vysokých obsazích, které usnadňuje tvorbu definovaných sloučenin kovů³. Dalším důvodem může být různá původní forma kovů. U olova a v záplavovém území i u kadmia byla zjištěna akumulace organicky vázané formy v povrchové vrstvě půdy. Naproti tomu u zinku nebyl zjištěn významný rozdíl v obsahu organické frakce mezi různými hloubkami, což potvrzuje schopnost tohoto kovu tvořit mobilní komplexy s nízkomolekulárními organickými látkami¹¹.

Závěry

Speciace kovů metodou postupné extrakce půdy je vhodná pro posouzení mobility kovů v kontaminovaných půdách. V nivě řeky Litavky podíl výměnné a organické frakce z obsahu kovů v půdě extrahovatelných 2 mol.l⁻¹ HNO₃ klesal v pořadí Cd > Zn > Pb. V oblasti extrémního znečištění záplavami byl podíl těchto frakcí nižší než v oblasti mírně znečištěné atmosférickým spadem jako hlavním zdrojem kontaminace. Zinek se jevil jako nejvíce mobilní

ze sledované trojice kovů, olovo a kadmium mohou být akumulovány v organické hmotě ve svrchní vrstvě půdy.

LITERATURA

1. Vyhláška MŽP, kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu. Sb. 13/1994, č. 4, s. 88.
2. Brümmer G. W., Gerth J., Herms U.: Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 149, 382 (1986).
3. Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M.: Anal. Chem. 57, 844 (1979).
4. Förstner U.: Intern. J. Environ. Anal. Chem. 51, 5 (1993).
5. Ure A., Quevauviller P., Muntau H., Griepink B.: Intern. J. Environ. Anal. Chem. 57, 135 (1993).
6. Calvet R., Bourgeois S., Msaky J. J.: Intern. J. Environ. Anal. Chem. 39, 31 (1990).
7. Sposito G., Lund L. J., Chang A. C.: Soil Sci. Soc. Am. J. 46, 260 (1982).
8. Kozák J., Janků J., Jehlička J., v knize: *Heavy Metals. Problems and Solutions* (Salomons W., Förstner U., Mader P., ed.), str. 287. Springer, Berlin 1995.
9. Borůvka L., Huan-Wei Ch., Kozák J., Křišťoufková S.: Rostl. Vyr. 42, 543 (1996).
10. Borůvka L., Křišťoufková S., Kozák J., Huan-Wei Ch.: Rostl. Vyr. 43 (1997), v tisku.
11. Angehrn-Bettinazzi C., Thoni L., Hertz J.: Intern. J. Environ. Anal. Chem. 35, 69 (1989).

L. Borůvka, J. Kozák and S. Křišťoufková (*Department of Soil Science and Geology, Czech University of Agriculture, Prague*): **Heavy Metal Speciation in Polluted Soil**

Heavy metal speciation in soil by means of sequential extraction provides more detailed information for assessment of metal mobility and bioavailability than the determination of total metal content in soils or extraction with 2 mol.l⁻¹ HNO₃. The most often used reagents for extraction of different metal forms were used in the study. Two-step sequential extraction with 0.1 mol.l⁻¹ Ca(NO₃)₂ (exchangeable metal forms) and 0.05 mol.l⁻¹ Na₄P₂O₇ at pH 12 (organically bound forms) was applied to soil samples from heavily polluted alluvium of the Litavka river in the district of Příbram. Proportion of exchangeable and organically bound metals in relation to metals extractable with 2 mol.l⁻¹ HNO₃ followed the order Cd > Zn > Pb. This proportion was relatively lower at a high level of contamination. Zn manifested the highest mobility through the soil profile. Pb and Cd can be accumulated by the organic matter in topsoil.