

## MODIFIKACE STANDARDIZOVANÉ EVROPSKÉ METODY POSTUPNÉ EXTRAKCE PŮDY PRO HODNOCENÍ PODÍLŮ VYBRANÝCH PRVKŮ PŘIJATELNÝCH ROSTLINOU

JIŘINA SZÁKOVÁ, PAVEL TLUSTOŠ,  
DANIELA PAVLÍKOVÁ a JIŘÍ BALÍK

*Katedra agrochemie a výživy rostlin, Česká zemědělská univerzita, 165 21 Praha 6 – Suchdol  
szakova@af.czu.cz*

Došlo 31.7.03, přepracováno 26.3.04, přijato 2.4.04.

Klíčová slova: postupná extrakce, půda, slabá extrakční činidla, rostlinou přijatelný obsah, As, Cd, Cu, Pb, Zn

### Úvod

Metody následné (sekvenční) extrakce vzorků půdy se velmi osvědčují při studiu pohybu esenciálních i toxických prvků v půdě a jejich schopnosti přecházet z půdy do rostlin, kdy je možno přesně definovanými postupy stanovit podíly prvků vázané na jednotlivé složky půdy a tím i odhadnout mobilitu či mobilizovatelnost těchto prvků. Metoda postupné extrakce navržená pod záštitou Evropské komise organizací Standard Measurement and Testing Programme (SM&T) a označená EUR 14763 EN (cit.<sup>1</sup>) je metodou kompromisní, která byla připravena s cílem sjednotit a maximálně zjednodušit postupy používané v rámci Evropské unie. Z tohoto důvodu podává jen základní informaci o frakcionaci jednotlivých prvků a pro podrobné studium vazeb prvků v půdě se zdá být nedostačující. To se ukazuje zejména u frakce označené dle metodiky jako výměnná, která ve skutečnosti zahrnuje i frakci vázanou na karbonáty. Pro stanovení obsahů prvků přijatelných rostlinou existuje celá řada extrakčních postupů. Výsledky ukazují, že použití deionizované vody a neutrálních solí vede 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 elementů<sup>1–3</sup>. Z našeho srovnání extrahovatelnosti As, Cd a Zn na 35 vzorcích půd rozdílných fyzikálně-chemických vlastností<sup>4</sup> vyplynulo, že 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  $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NH}_4\text{NO}_3 < 0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaNO}_3 < 0,01 \text{ mol l}^{-1} \text{ CaCl}_2 < \text{H}_2\text{O}$  a potvrdilo se, že vyšší iontová síla použitého vyluhovadla snižuje uvolnitelnost 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 dvojjazyčných kationtů a nemusí být vždy aplikovatelná pro prvky tvořící jiné typy vazeb. Obsah zinku v extraktu se zvyšoval v pořadí  $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaNO}_3 \leq \text{H}_2\text{O} < 1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NH}_4\text{NO}_3 < 0,01 \text{ mol l}^{-1} \text{ CaCl}_2$ . 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 % celkového obsahu prvku. Právě  $0,01 \text{ mol l}^{-1} \text{ CaCl}_2$  je považován za vhodný extraktant pro odhad koncentrací Cd a Zn v půdním roztoku<sup>5,6</sup>.

V našem nádobovém vegetačním experimentu jsme sledovali extrahovatelnost vybraných rizikových prvků  $0,01 \text{ mol l}^{-1}$  roztokem  $\text{CaCl}_2$  a  $0,11 \text{ mol l}^{-1}$  roztokem  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , což je první stupeň metody postupné extrakce půdy SM&T EUR 14763 EN, který poskytuje výměnnou frakci a vztah obsahu těchto prvků v pokusných rostlinách a v půdních extraktech.

### Materiál a metody

V experimentu byla použita černozem z lokality Suchdol charakterizovaná hodnotou pH 7,2, 2,3 % oxidovatelného uhlíku a kationtovou výměnnou kapacitou  $255 \text{ mmol kg}^{-1}$ , kdy do jednotlivých pokusných variant byl přidáván čistírenský kal nebo roztok anorganických solí sledovaných prvků. Kal byl přidáván v dávkě 50 g sušiny kalu na nádobu obsahující 5 kg pokusné půdy. Toto množství kalu představovalo 0,355 mg As, 0,188 mg Cd, 16,3 mg Cu, 2,74 mg Pb a 55,2 mg Zn. Roztoky anorganických solí prvků byly přidány ve dvou variantách, kdy první představovala totéž množství prvků, které bylo přidáno ve formě kalu, druhá varianta pak desetinasobek tohoto množství. Celkové obsahy prvků v jednotlivých pokusných variantách se pak pohybovaly v rozmezí 17,9–18,7 mg As  $\text{kg}^{-1}$ , 0,489–0,869 mg Cd  $\text{kg}^{-1}$ , 24,5–57,1 mg Cu  $\text{kg}^{-1}$ , 31,3–36,8 mg Pb  $\text{kg}^{-1}$  a 87,1–198 mg Zn  $\text{kg}^{-1}$ . V druhém vegetačním období se pak přídavek kalu ani roztoku solí neopakoval. V nádobách byly pěstovány ředkvičky a špenát ve dvou následujících vegetačních obdobích, přičemž v druhém vegetačním období následovaly ředkvičky v nádobách po špenátu a naopak. Vzorky půdy byly odebrány vždy po sklizni, vysušeny na vzduchu, zhomogenizovány, přesety a analyzovány.

Vzorky půdy byly extrahovány následujícími činidly:  $0,01 \text{ mol l}^{-1} \text{ CaCl}_2$  v poměru 1 : 10 (navážka/objem) při teplotě místnosti<sup>5</sup>;  $0,11 \text{ mol l}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOH}$  v poměru 1 : 40 navážka/objem<sup>1</sup>. Reakční směs byla mechanicky protřepávána po dobu 6, resp. 5 h a poté centrifugována po dobu 10 min při 3000 otáčkách  $\text{min}^{-1}$  (Hettich Universal 30 RF). Extrakty byly uloženy v chladničce ve zkumavkách při teplotě 6 °C až do doby měření. Vzorky rostlinného materiálu byly rozloženy na suché cestě následovně: 1 g vzorku

bylo naváženo přesností na 1 mg do nádoby z borosilikátového skla a rozloženo se ve směsi oxidačních plynů ( $O_2 + O_3 + NO_x$ ) při teplotě 400 °C po dobu 10 h v mineralizátoru Apion (Tessek, ČR)<sup>7</sup>. Popel byl rozpuštěn ve 20 ml 1,5%  $HNO_3$  a mineralizáty byly uloženy ve zkumavkách při laboratorní teplotě až do doby měření. Pro kontrolu správnosti analýz byly využity certifikované referenční materiály RM 12-02-03 Lucerne a BCR 281 Rye Grass.

Obsah prvků v připravených roztocích byl stanoven atomovou absorpční spektrometrií na přístrojích Varian SpectrAA-300 a Varian SpectrAA-400. Obsah arsenu byl stanoven technikou generace hydridů s využitím kontinuálního generátoru hydridů VGA-76, pro stanovení Cd, Cu a Pb pak byl použit grafitový bezplamenový atomizátor

GTA-96 a Zn byl atomizován v plameni acetylen-vzduch. Pro vyhodnocení signálu bylo použito metody přidavku standardu. Analytická data byla vyhodnocena Kruskalovým-Wallisovým testem a lineární regresní analýzou s použitím programového vybavení Statgraphics 5 plus.

## Výsledky a diskuse

Rozdíly v obsazích jednotlivých prvků v kalu se odrazily v rozdílném přírůstku celkového obsahu jednotlivých prvků v nádobách, kdy k největší změně došlo u kadmia a zinku, zatímco u arsenu a olova šlo o změny jen nevýznamné. Vliv přidavku rizikových prvků do půdy ve formě

Tabulka I

Obsah arsenu extrahovatelného jednotlivými činidly z půdy ( $mg\ kg^{-1}$ ), jeho relativní podíl na celkovém obsahu tohoto prvku (%) a celkový obsah arsenu v pokusných rostlinách ( $mg\ kg^{-1}$ )

Varianta	Obsah As extrahovatelný činidlem				Celkový obsah As v rostlinách [ $mg\ kg^{-1}$ ]	
	0,01 mol $l^{-1}$ $CaCl_2$		0,11 mol $l^{-1}$ $CH_3COOH$		ředkvičky kořen a bulva	ředkvičky nadzemní část
	[ $mg\ kg^{-1}$ ]	[%]	[ $mg\ kg^{-1}$ ]	[%]		
<i>1. vegetační období</i>						
1	0,153 <sup>a</sup>	0,848 <sup>a</sup>	1,55 <sup>a</sup>	8,59 <sup>a</sup>	0,556	0,742
2	0,142 <sup>a</sup>	0,784 <sup>a</sup>	1,89 <sup>a</sup>	10,5 <sup>a</sup>	0,555	0,686
3	0,203 <sup>b</sup>	1,08 <sup>b</sup>	2,16 <sup>a</sup>	11,5 <sup>a</sup>	0,792	0,865
4	0,186 <sup>b</sup>	1,04 <sup>b</sup>	1,65 <sup>a</sup>	9,23 <sup>a</sup>	0,551	0,435
<i>2. vegetační období</i>						
1	0,127 <sup>a</sup>	0,705 <sup>a</sup>	2,52 <sup>a</sup>	14,0 <sup>a</sup>	0,257	0,521
2	0,119 <sup>a</sup>	0,659 <sup>a</sup>	2,59 <sup>a</sup>	14,3 <sup>a</sup>	0,267	0,608
3	0,171 <sup>a</sup>	0,913 <sup>a</sup>	2,94 <sup>a</sup>	15,7 <sup>a</sup>	0,313	0,672
4	0,103 <sup>a</sup>	0,573 <sup>a</sup>	2,57 <sup>a</sup>	14,3 <sup>a</sup>	0,289	0,420
<i>Varianta</i>					<i>špenát kořen</i>	
<i>1. vegetační období</i>						
1	0,181 <sup>b</sup>	1,01 <sup>a</sup>	1,68 <sup>a</sup>	9,31 <sup>a</sup>	0,514	0,195
2	0,159 <sup>b</sup>	0,877 <sup>a</sup>	1,90 <sup>a</sup>	10,5 <sup>a,b</sup>	0,606	0,161
3	0,174 <sup>b</sup>	0,927 <sup>a</sup>	2,19 <sup>b</sup>	11,7 <sup>c</sup>	0,682	0,140
4	0,101 <sup>a</sup>	0,566 <sup>a</sup>	1,92 <sup>a</sup>	10,7 <sup>a</sup>	0,548	0,110
<i>2. vegetační období</i>						
1	0,092 <sup>a</sup>	0,514 <sup>a</sup>	2,62 <sup>a</sup>	14,5 <sup>a</sup>	0,726	0,276
2	0,113 <sup>a</sup>	0,623 <sup>a</sup>	2,71 <sup>b</sup>	15,0 <sup>a</sup>	1,19	0,355
3	0,129 <sup>a</sup>	0,689 <sup>a</sup>	3,03 <sup>c</sup>	16,2 <sup>a</sup>	1,36	0,300
4	0,159 <sup>a</sup>	0,887 <sup>a</sup>	2,71 <sup>a,b</sup>	15,2 <sup>a</sup>	1,66	0,306

<sup>a,b,c,d</sup> Varianty označené stejnými písmeny se od sebe statisticky významně neliší na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$ . Varianta 1 – kontrola, varianta 2 – prvky přidány ve formě roztoku solí v koncentraci srovnatelné s kalem, varianta 3 – desetinásobně zvýšený přírůstek solí, varianta 4 – kal

Tabulka II

Obsah kadmia extrahovatelného jednotlivými činidly z půdy ( $\text{mg kg}^{-1}$ ), jeho relativní podíl na celkovém obsahu tohoto prvku (%) a celkový obsah kadmia v pokusných rostlinách ( $\text{mg kg}^{-1}$ )

Varianta	Obsah Cd extrahovatelný činidlem				Celkový obsah Cd v rostlinách	
	0,01 mol l <sup>-1</sup> CaCl <sub>2</sub>		0,11 mol l <sup>-1</sup> CH <sub>3</sub> COOH		[mg kg <sup>-1</sup> ]	
	[mg kg <sup>-1</sup> ]	[%]	[mg kg <sup>-1</sup> ]	[%]	ředkvičky kořen a bulva	ředkvičky nadzemní část
<i>1. vegetační období</i>						
1	0,004 <sup>b</sup>	0,775 <sup>a</sup>	0,015 <sup>a</sup>	3,03 <sup>a</sup>	0,265	1,14
2	0,002 <sup>a</sup>	0,414 <sup>a</sup>	0,045 <sup>b</sup>	8,52 <sup>b</sup>	0,201	0,890
3	0,011 <sup>c</sup>	1,29 <sup>a</sup>	0,131 <sup>c</sup>	15,0 <sup>c</sup>	0,194	1,10
4	0,006 <sup>b</sup>	1,19 <sup>a</sup>	0,035 <sup>b</sup>	6,73 <sup>b</sup>	0,250	0,755
<i>2. vegetační období</i>						
1	0,004 <sup>a</sup>	0,846 <sup>a</sup>	0,031 <sup>a</sup>	6,37 <sup>a</sup>	0,312	1,43
2	0,002 <sup>a</sup>	0,359 <sup>a</sup>	0,037 <sup>a</sup>	7,08 <sup>a</sup>	0,205	0,959
3	0,007 <sup>b</sup>	0,846 <sup>a</sup>	0,128 <sup>b</sup>	14,8 <sup>b</sup>	0,391	2,01
4	0,004 <sup>a</sup>	0,727 <sup>a</sup>	0,035 <sup>a</sup>	6,75 <sup>a</sup>	0,328	1,19
Varianta					špenát kořen	špenát nadzemní část
<i>1. vegetační období</i>						
1	0,006 <sup>a</sup>	1,14 <sup>a</sup>	0,018 <sup>b</sup>	3,67 <sup>b</sup>	0,271	0,761
2	0,004 <sup>a</sup>	0,764 <sup>a</sup>	0,019 <sup>b</sup>	3,67 <sup>b</sup>	0,268	0,641
3	0,011 <sup>b</sup>	1,30 <sup>a</sup>	0,115 <sup>c</sup>	13,3 <sup>c</sup>	0,454	0,959
4	0,004 <sup>a</sup>	0,818 <sup>a</sup>	0,016 <sup>a</sup>	3,13 <sup>a</sup>	0,407	0,603
<i>2. vegetační období</i>						
1	0,004 <sup>b</sup>	0,896 <sup>a</sup>	0,032 <sup>a</sup>	6,45 <sup>a</sup>	0,595	0,995
2	0,003 <sup>a</sup>	0,558 <sup>a</sup>	0,040 <sup>a</sup>	7,51 <sup>b</sup>	0,699	1,05
3	0,007 <sup>c</sup>	0,761 <sup>a</sup>	0,119 <sup>b</sup>	13,7 <sup>c</sup>	0,602	0,986
4	0,004 <sup>a,b</sup>	0,761 <sup>a</sup>	0,039 <sup>a</sup>	7,45 <sup>a</sup>	0,586	0,965

<sup>a,b,c,d</sup> Varianty označené stejnými písmeny se od sebe statisticky významně neliší na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$ . Varianta 1 – kontrola, varianta 2 – prvky přidány ve formě roztoku solí v koncentraci srovnatelné s kalem, varianta 3 – desetinásobně zvýšený přírůstek solí, varianta 4 – kal

roztoků anorganických solí i ve formě čistírenského kalu na mobilitu prvků a jejich zastoupení v základních půdních frakcích byl již dříve podrobně diskutován<sup>8,9</sup>. V této práci jsme se pouze pokusili zhodnotit, do jaké míry může půdní extrakt reprezentovat rostlinou přijatelné podíly jednotlivých prvků.

Extrahovatelné obsahy prvků v půdách a celkové obsahy prvků v rostlinách jsou shrnuty v tabulkách I–V. Po prvním vegetačním období se projevil rozdíl v chování jednotlivých elementů dané jejich rozdílnými fyzikálně-chemickými vlastnostmi, přičemž statisticky významně se projevil zejména přírůstek anorganických solí prvků v dávce desetinásobně ve srovnání s kalem. Obsah arsenu v půdě se přírůstkem kalu nezměnil, protože obsah tohoto prvku v čistírenských kalech je zpravidla

velmi nízký. Přírůstek roztoku anorganických solí arsenu a mědi se projevil zejména ve výměnné frakci, v podílech těchto prvků extrahovatelných 0,01 mol l<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub> se jednoznačný trend v případné změně mezi jednotlivými pokusnými variantami u obou prvků neprojevil. U olova pak byl zaznamenán podobně nejednoznačný výsledek i u výměnné frakce. Velmi dobře bylo možno hodnotit změny podílů jednotlivých prvků u obou činidel u kadmia a zinku, což je způsobeno jednak vyšší mobilitou těchto prvků a jednak faktem, že vzhledem k vysokému obsahu kadmia a zinku v použitém kalu byl i přírůstek těchto prvků relativně nejvyšší.

Po druhém vegetačním období jsme zaznamenali významné posuny v zastoupení prvků extrahovatelných oběma použitými činidly u všech variant včetně kontrolní.

Tabulka III

Obsah mědi extrahovatelné jednotlivými činidly z půdy ( $\text{mg kg}^{-1}$ ), jeho relativní podíl na celkovém obsahu tohoto prvku (%) a celkový obsah mědi v pokusných rostlinách ( $\text{mg kg}^{-1}$ )

Varianta	Obsah Cu extrahovatelný činidlem				Celkový obsah Cu v rostlinách [ $\text{mg kg}^{-1}$ ]	
	0,01 mol $\text{l}^{-1}$ $\text{CaCl}_2$		0,11 mol $\text{l}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{COOH}$		ředkvičky kořen a bulva	ředkvičky nadzemní část
	[ $\text{mg kg}^{-1}$ ]	[%]	[ $\text{mg kg}^{-1}$ ]	[%]		
<i>1. vegetační období</i>						
1	0,159 <sup>c</sup>	0,649 <sup>c</sup>	0,029 <sup>a</sup>	0,117 <sup>a</sup>	4,02	6,37
2	0,110 <sup>b</sup>	0,396 <sup>b</sup>	0,212 <sup>b</sup>	0,763 <sup>c</sup>	3,29	4,99
3	0,159 <sup>c</sup>	0,279 <sup>a</sup>	0,773 <sup>d</sup>	1,35 <sup>d</sup>	3,31	5,75
4	0,096 <sup>a</sup>	0,350 <sup>a</sup>	0,141 <sup>c</sup>	0,512 <sup>b</sup>	2,78	5,55
<i>2. vegetační období</i>						
1	0,072 <sup>a,b</sup>	0,295 <sup>a</sup>	0,117 <sup>a</sup>	0,478 <sup>a</sup>	4,30	3,14
2	0,060 <sup>a</sup>	0,217 <sup>a</sup>	0,145 <sup>a</sup>	0,521 <sup>a</sup>	3,80	4,77
3	0,146 <sup>b</sup>	0,255 <sup>a</sup>	0,929 <sup>b</sup>	1,63 <sup>b</sup>	4,79	5,53
4	0,088 <sup>b</sup>	0,319 <sup>a</sup>	0,135 <sup>a</sup>	0,490 <sup>a</sup>	3,58	3,75
<i>Varianta</i>					<i>špenát</i>	<i>špenát</i>
					<i>kořen</i>	<i>nadzemní část</i>
<i>1. vegetační období</i>						
1	0,327 <sup>b</sup>	1,33 <sup>c</sup>	0,05 <sup>a</sup>	0,223 <sup>a</sup>	9,29	19,2
2	0,178 <sup>a</sup>	0,643 <sup>b</sup>	0,05 <sup>a</sup>	0,183 <sup>a</sup>	7,02	37,5
3	0,262 <sup>b</sup>	0,458 <sup>a</sup>	2,00 <sup>b</sup>	3,51 <sup>b</sup>	10,3	46,0
4	0,184 <sup>a</sup>	0,671 <sup>b</sup>	0,14 <sup>a</sup>	0,505 <sup>a</sup>	15,0	27,7
<i>2. vegetační období</i>						
1	0,110 <sup>a</sup>	0,450 <sup>a</sup>	0,13 <sup>a</sup>	0,541 <sup>a,b</sup>	6,52	9,41
2	0,092 <sup>a</sup>	0,333 <sup>a</sup>	0,19 <sup>a</sup>	0,671 <sup>b</sup>	7,93	8,58
3	0,160 <sup>b</sup>	0,280 <sup>a</sup>	0,68 <sup>b</sup>	1,18 <sup>c</sup>	10,5	10,4
4	0,074 <sup>a</sup>	0,270 <sup>a</sup>	0,13 <sup>a</sup>	0,484 <sup>a</sup>	9,43	9,93

<sup>a,b,c,d</sup> Varianty označené stejnými písmeny se od sebe statisticky významně neliší na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$ . Varianta 1 – kontrola, varianta 2 – prvky přidány ve formě roztoku solí v koncentraci srovnatelné s kalem, varianta 3 – desetinasobně zvýšený přírůstek solí, varianta 4 – kal

Porovnáním variant dospějeme u jednotlivých prvků ke srovnatelným závěrům jako po prvním vegetačním období. Je nutno mít na paměti možné změny mezi jednotlivými vegetačními obdobími. Během sušení vzorku a jeho skladování se pravděpodobně mění složení zejména organické hmoty půdy, zvláště jsou-li vzorky sušeny na vzduchu a skladovány při laboratorní teplotě<sup>10</sup>. Nelze opominout ani možný vliv kořenových exsudátů rostlin v oblasti rhi-zosféry, které mohou významně ovlivnit mobilitu sledovaných prvků<sup>11</sup>. Tyto aspekty budou vyžadovat podrobnější zkoumání. Lze však shrnout, že v průběhu dvou vegetačních období byly zaznamenány významné posuny v zastoupení sledovaných prvků v základních půdních frakcích, přírůstek čistírenského kalu měl však menší vliv ve srovnání s přírůstkem roztoků anorganických solí prvků<sup>9</sup>.

Kumulace prvků sledovanými částmi pokusných rostlin se lišila podle jednotlivých prvků, podle druhu rostliny i podle analyzované části této rostliny. Zatímco u ředkvičky byly u všech prvků zjištěny vyšší obsahy v nadzemní části ve srovnání s bulvou a kořenem, u špenátu tomu bylo v případě arsenu a olova naopak. Odezva rostlin na přírůstek jednotlivých prvků pak byla výraznější u ředkvičky ve srovnání se špenátem, a to zejména v prvním vegetačním období a v nadzemní části ve srovnání s kořenem. Výjimkou v tomto případě byla měď, kde se desetinasobný přírůstek tohoto prvku do půdy projevil zejména u špenátu.

Výsledky regresní analýzy vzájemného vztahu extrahovatelných obsahů prvků v půdě a celkových obsahů těchto prvků v rostlinách pak plně korespondují s předcházejícím odstavcem. Vzhledem k tomu, že odezva pokusných rostlin na přírůstek jednotlivých prvků nebyla

Tabulka IV

Obsah olova extrahovatelného jednotlivými činidly z půdy ( $\text{mg kg}^{-1}$ ), jeho relativní podíl na celkovém obsahu tohoto prvku (%) a celkový obsah olova v pokusných rostlinách ( $\text{mg kg}^{-1}$ )

Varianta	Obsah Pd extrahovatelný činidlem				Celkový obsah Pd v rostlinách	
	0,01 mol $\text{l}^{-1}$ $\text{CaCl}_2$		0,11 mol $\text{l}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{COOH}$		[ $\text{mg kg}^{-1}$ ]	
	[ $\text{mg kg}^{-1}$ ]	[%]	[ $\text{mg kg}^{-1}$ ]	[%]	ředkvičky kořen a bulva	ředkvičky nadzemní část
<i>1. vegetační období</i>						
1	0,064 <sup>a</sup>	0,203 <sup>a</sup>	0,080 <sup>a</sup>	0,255 <sup>a</sup>	0,497	1,10
2	0,074 <sup>a,b</sup>	0,232 <sup>a</sup>	0,103 <sup>a</sup>	0,324 <sup>a</sup>	0,841	0,990
3	0,130 <sup>b</sup>	0,354 <sup>a</sup>	0,115 <sup>a</sup>	0,312 <sup>a</sup>	0,491	0,985
4	0,178 <sup>b</sup>	0,564 <sup>a</sup>	0,069 <sup>a</sup>	0,219 <sup>a</sup>	0,606	0,744
<i>2. vegetační období</i>						
1	0,032 <sup>a</sup>	0,103 <sup>a</sup>	0,123 <sup>c</sup>	0,394 <sup>d</sup>	0,111	0,457
2	0,036 <sup>a</sup>	0,112 <sup>a</sup>	0,040 <sup>a</sup>	0,126 <sup>a</sup>	0,133	0,513
3	0,035 <sup>a</sup>	0,096 <sup>a</sup>	0,109 <sup>c</sup>	0,297 <sup>c</sup>	0,107	0,567
4	0,032 <sup>a</sup>	0,101 <sup>a</sup>	0,077 <sup>b</sup>	0,244 <sup>b</sup>	0,178	0,486
<i>Varianta</i>						
					<i>špenát</i>	<i>špenát</i>
					<i>kořen</i>	<i>nadzemní část</i>
<i>1. vegetační období</i>						
1	0,075 <sup>a</sup>	0,239 <sup>a</sup>	0,033 <sup>a</sup>	0,104 <sup>a</sup>	1,00	0,909
2	0,040 <sup>a</sup>	0,127 <sup>a</sup>	0,009 <sup>a</sup>	0,028 <sup>a</sup>	0,855	0,896
3	0,124 <sup>b</sup>	0,338 <sup>b</sup>	0,040 <sup>a</sup>	0,108 <sup>a</sup>	0,934	0,804
4	0,065 <sup>a</sup>	0,205 <sup>a</sup>	0,028 <sup>a</sup>	0,088 <sup>a</sup>	0,880	1,07
<i>2. vegetační období</i>						
1	0,035 <sup>a</sup>	0,111 <sup>a</sup>	0,039 <sup>a</sup>	0,124 <sup>a</sup>	0,442	0,449
2	0,035 <sup>a</sup>	0,111 <sup>a</sup>	0,050 <sup>a</sup>	0,157 <sup>a</sup>	0,683	0,381
3	0,031 <sup>a</sup>	0,086 <sup>a</sup>	0,107 <sup>b</sup>	0,290 <sup>b</sup>	0,770	0,246
4	0,033 <sup>a</sup>	0,105 <sup>a</sup>	0,093 <sup>b</sup>	0,294 <sup>b</sup>	0,703	0,305

<sup>a,b,c,d</sup> Varianty označené stejnými písmeny se od sebe statisticky významně neliší na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$ . Varianta 1 – kontrola, varianta 2 – prvky přidány ve formě roztoku solí v koncentraci srovnatelné s kalem, varianta 3 – desetinásobně zvýšený přírůstek solí, varianta 4 – kal

jednoznačná ani v případech, kdy obě použítá extrakční činidla zaznamenala rozdíl v mobilitě prvků v jednotlivých pokusných variantách, neukazují výsledky regresní analýzy jednoznačný výsledek. 0,01 mol  $\text{l}^{-1}$   $\text{CaCl}_2$  se ukázal jako výhodnější extraktant u prvků, u kterých přírůstek způsobil jen malou změnu jejich obsahů, a to zejména u ředkvičky, jak je vidět u arsenu a mědi (zde však pouze u nadzemní části rostlin); u olova pak byl zaznamenán stejný trend i u špenátu. U kadmia a zinku byla pozorována těsná závislost pouze u výměnného podílu prvků a to u ředkviček i špenátu. U 0,01 mol  $\text{l}^{-1}$   $\text{CaCl}_2$  by se mohl nepříznivě projevit odběr rostlinou přijatelného podílu prvků během vegetace, nebo zpracování vzorků po sklizni rostlin a jejich příprava k analýze. Zdá se tedy, že pro hodnocení přijatelnosti potenciálně rizikových prvků rostlina-

mi z půd s přirozeným obsahem těchto prvků bez experimentální modifikace tohoto obsahu má použití 0,01 mol  $\text{l}^{-1}$   $\text{CaCl}_2$  jako prvního stupně metody postupné extrakce půdy své opodstatnění. Významný vliv však bude mít i druh zkoumané rostliny a zejména aktivita kořenového systému a jeho interakce s půdou, která ho bezprostředně obklopuje, tedy rhizosféra.

Zdá se, že procesy v oblasti rhizosféry rozhodujícím způsobem ovlivňují příjem jednotlivých prvků rostlinami, přičemž velký význam bude mít bezprostřední sledování těchto procesů v průběhu vegetace, kdy pokusná půda není ovlivněna přípravou vzorku a jeho skladováním před vlastní analýzou. Pro tento případ byly popsány metody přímého odběru půdního roztoku, který umožňuje nejen stanovení prvků, ale i organických sloučenin obsažených v koře-

Tabulka V

Obsah zinku extrahovatelného jednotlivými činidly z půdy ( $\text{mg kg}^{-1}$ ), jeho relativní podíl na celkovém obsahu tohoto prvku (%) a celkový obsah zinku v pokusných rostlinách ( $\text{mg kg}^{-1}$ )

Varianta	Obsah Zn extrahovatelný činidlem				Celkový obsah Zn v rostlinách	
	0,01 mol $\text{l}^{-1}$ $\text{CaCl}_2$		0,11 mol $\text{l}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{COOH}$		[ $\text{mg kg}^{-1}$ ]	
	[ $\text{mg kg}^{-1}$ ]	[%]	[ $\text{mg kg}^{-1}$ ]	[%]	ředkvičky kořen a bulva	ředkvičky nadzemní část
<i>1. vegetační období</i>						
1	0,128 <sup>a</sup>	0,147 <sup>a</sup>	2,16 <sup>a</sup>	2,48 <sup>a</sup>	40,4	84,1
2	0,740 <sup>b</sup>	0,754 <sup>b</sup>	5,25 <sup>b</sup>	5,35 <sup>b</sup>	39,6	93,8
3	1,15 <sup>b</sup>	0,583 <sup>a</sup>	48,9 <sup>c</sup>	24,8 <sup>c</sup>	53,9	141
4	1,23 <sup>b</sup>	1,27 <sup>b</sup>	3,82 <sup>a</sup>	3,93 <sup>a</sup>	33,6	53,6
<i>2. vegetační období</i>						
1	0,136 <sup>a,b</sup>	0,157 <sup>a</sup>	1,19 <sup>a</sup>	1,36 <sup>a</sup>	35,6	47,9
2	0,119 <sup>a</sup>	0,121 <sup>a</sup>	2,97 <sup>b</sup>	3,03 <sup>c</sup>	37,6	59,4
3	0,271 <sup>c</sup>	0,137 <sup>a</sup>	39,2 <sup>c</sup>	19,8 <sup>d</sup>	58,4	146
4	0,184 <sup>b</sup>	0,189 <sup>a</sup>	2,14 <sup>a</sup>	2,20 <sup>b</sup>	40,9	57,4
<i>Varianta</i>					<i>špenát kořen</i>	<i>špenát nadzemní část</i>
<i>1. vegetační období</i>						
1	1,51 <sup>b</sup>	1,74 <sup>a</sup>	3,84 <sup>a</sup>	4,40 <sup>a</sup>	35,6	71,3
2	0,784 <sup>b</sup>	0,799 <sup>a</sup>	6,01 <sup>b</sup>	6,12 <sup>b</sup>	45,6	95,6
3	1,78 <sup>b</sup>	0,903 <sup>a</sup>	57,4 <sup>c</sup>	29,1 <sup>c</sup>	112	210
4	0,344 <sup>a</sup>	0,354 <sup>a</sup>	4,58 <sup>a</sup>	4,71 <sup>a</sup>	135	81,2
<i>2. vegetační období</i>						
1	0,140 <sup>a</sup>	0,160 <sup>a</sup>	0,979 <sup>a</sup>	1,12 <sup>a</sup>	76,4	106
2	0,157 <sup>a</sup>	0,160 <sup>a</sup>	3,75 <sup>b</sup>	3,82 <sup>c</sup>	92,1	146
3	0,278 <sup>a</sup>	0,141 <sup>a</sup>	38,8 <sup>c</sup>	19,7 <sup>d</sup>	152	202
4	0,149 <sup>a</sup>	0,154 <sup>a</sup>	2,16 <sup>b</sup>	2,22 <sup>b</sup>	82,1	110

<sup>a,b,c,d</sup> Varianty označené stejnými písmeny se od sebe statisticky významně neliší na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$ . Varianta 1 – kontrola, varianta 2 – prvky přidány ve formě roztoku solí v koncentraci srovnatelné s kalem, varianta 3 – desetinasobně zvýšený přírůstek solí, varianta 4 – kal

novém exsudátu<sup>12,13</sup>. Jako velmi perspektivní se jeví využití techniky DGT (difuzní gradienty v tenké vrstvě), která spočívá v prekoncentraci sledovaných prvků z půdního roztoku na speciálně konstruovaných gelech<sup>14</sup>. Tato metoda umožňuje sledovat i dynamiku adsorpce a desorpce prvků mezi půdním roztokem a tuhou fází půdy<sup>15</sup>. Zdá se, že pouze kombinace a vzájemné srovnání technik extrakce půdy a analýzy půdního roztoku povede k přesné a exaktní charakterizaci procesů v rhizosféře za přesně definovaných podmínek.

#### LITERATURA

1. Ure A., Quevauviller P., Muntau H., Griepink B.: Int. J. Environ. Anal. Chem. 51, 135 (1993).
2. Beckett P. H. T.: Adv. Soil Sci. 9, 143 (1989).
3. Tlustoš P.: *Habilitační práce*. ČZU, Praha 1999.
4. Száková J., Tlustoš P., Balík J., Pavlíková D., Balíková M.: Chem. Listy 95, 179 (2001).
5. Novozamsky J., Lexmond T., M. Houba V. J. G.: Int. J. Environ. Anal. Chem. 51, 47 (1993).
6. Degryse F., Broos K., Smolders E., Merckx R.: Eur. J. Soil Sci. 54, 149 (2003).
7. Miholová D., Mader P., Száková J., Slámová A., Svatoš Z.: Fresenius' J. Anal. Chem. 345, 256 (1993).
8. Száková J., Tlustoš P., Pavlíková D., Balík J.: Chem. Pap. 57, 167 (2003).
9. Száková J., Tlustoš P., Pavlíková D., Balík J.: Sborník z konference *Mikroelementy '03, Nová Rabyň 2003*, str. 177.

10. Davidson C. M., Ferreira P. C. S., Ure A. M. : Fresenius' J. Anal. Chem. 363, 446. (1999).
11. Dakora F. D., Phillips D. A.: Plant Soil 245, 35 (2002).
12. Csillag J., Partay G., Lukacs A., Bujtas K., Nemeth T.: Int. J. Environ. Anal. Chem. 74, 305 (1999).
13. Tyler G., Olsson T.: Eur. J. Soil Sci. 52, 151 (2001).
14. Davison W., Zhang H.: Nature 367, 546 (1994).
15. Ernstberger H., Davison W., Zhang H., Tye A., Young S.: Environ. Sci. Technol. 36, 349 (2002).

*Problematika byla řešena v rámci výzkumného projektu NAZV číslo QD 1256 a interního projektu ČZU č. 204/10/44901/0.*

**J. Száková, P. Tlustoš, D. Pavlíková, and J. Balík**  
(Department of Agrochemistry and Plant Nutrition, Czech University of Agriculture, Prague): **Modification of Standardized European Soil Sequential Extraction Method for Evaluation of Plant-Available Amounts of Selected Elements**

The extractability of As, Cd, Cu, Pb, and Zn with 0.01 mol l<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub> solution characterizing the plant-available

amount of elements and that with 0.11 mol l<sup>-1</sup> CH<sub>3</sub>COOH solution representing the first step of sequential extraction procedure SM&T EUR 14763 EN characterizing the exchangeable fraction, and the relationships between element contents in experimental plant (radish and spinach) and soil extracts were investigated. A pot experiment with soil amended by addition of sewage sludge or treated with soluble compounds of toxic elements was carried out in two vegetation periods. Because of ambiguous response of plants to addition of individual elements to the soil, the results of regression analysis were ambiguous as well even if the extraction agents showed differences in element mobility. 0.01 mol l<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub> seemed to be more convenient for As, Cu, and Pb, especially for the above-ground part of radish. For cadmium and zinc, exchangeable portion of these elements closely correlated with the element contents in both radish and spinach. The 0.01 mol l<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub>-extractable contents were most likely affected either by element uptake by plants during vegetation or by soil sample processing after harvest including sample preparation for analysis. Thus, 0.01 mol l<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub> seems to be a suitable extractant for evaluation of plant-available amounts of potentially toxic elements in soil and can be reasonably included in the sequential extraction scheme as the first extraction step.