

Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský
laboratorní odbor



Bulletin 2004

Ročník VIII, číslo 1/2004

Brno 2004

Obsah

1.	Vybrané kapitoly z pedologie pro chemiky	1
	(Ivo Honsa, Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský, OSAP Liberec)	
2.	Stanovení efektivní kationtové výměnné kapacity půd extrakcí roztokem chloridu hexaamminkobaltitého (CoHEX)	25
	(Jiří Zbírál, Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský, LO Brno)	
3.	Ověření mechanického děliče Rotary sample divider laborette 27	49
	(Romana Hosmanová, Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský, RLO Plzeň, Michal Douša, Quinta – Analytica s.r.o., Praha)	

Za obsah příspěvků odpovídá autor.

Plné znění všech Bulletinů LO (včetně barevných grafů a obrázků) můžete najít na našich webových stránkách v části věnované laboratornímu odboru (<http://www.ukzuz.cz>).

Bulletin laboratorního odboru VIII 2004/1

Ročník: VIII, č. 1
Vydal: Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský v roce 2004
Odpovědný redaktor: RNDr. Jiří Zbíral, Ph.D.
Technická spolupráce: Ing. Eliška Matějová
Náklad: 120 výtisků
Počet stran: 56
Tisk: ÚKZÚZ, Hroznová 2, 656 06 Brno, tel.: 543 548 111
e-mail: ukzuz@ukzuz.cz

Texty neprošly jazykovou úpravou

ISSN 1212-5466

VYBRANÉ KAPITOLY Z PEDOLOGIE PRO CHEMIKY

RNDr. Ivo Honsa

**Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský, Oddělení speciálních analýz půd
Liberec, Vaňurova 6 , 460 01 Liberec**

Několik slov do začátku, obecné úvahy...

... z ničeho se nedá a nemá dělat věda. Ani z vědy ne ...

Jan Werich

Užitá analytická chemie byla obvykle považována za nástroj k získávání informací o celkovém elementárním složení látek. Současné nároky nejrozličnějších oborů lidské činnosti jsou však daleko širší, požaduje se např. rozlišení a stanovení různých vazeb popř. oxidačních stupňů určitého prvku nebo stanovení určité definované složky (prvku, sloučeniny, krystalové modifikace, isomeru ap.), tedy v podstatě látková resp. fázová (též racionální, např. v keramice) analýza¹. Organická analytika, s výjimkou klasické elementární analýzy, je principiálně vždy látková, ať již jde o třídy látek, funkční skupiny nebo individua. Tyto a podobné úkoly již nelze řešit jen pomocí čistě chemických principů metod a musí se použít metody (vesměs instrumentální), založené na fyzikálně chemických nebo i čistě fyzikálních principech. Některé obory mají vypracované vlastní systémy zjišťování látkového složení materiálů; tak např. metalografie nebo petrografie využívá optické vlastnosti jednotlivých fází, resp. minerálů. Protože se při mikroskopickém studiu nábrusu, popř. výbrusu současně zjišťují i jiné vlastnosti zkoumaného materiálu (např. struktura), jsou tyto metody již mimo meze analytické chemie, i když jsou s ní těsně spjaty mj. používáním diagnostického leptání různými činidly, mikrochemických reakcí atd. V současnosti se ovšem podobné úkoly řeší např. elektronovou mikrosondou.

¹ Pracovní skupina analytické chemie (WPAC) Federace evropských chemických společností (FECS) v r. 1993 uveřejnila definici obsahu analytické chemie: "Vyvíjet a aplikovat metody, měřicí přístroje a strategie pro získávání informací o složení a podstatě látek v prostoru a čase (resp. v pozorované části reality)".

Analytická chemie k získávání informací o zkoumaném materiálu tedy disponuje neustále aktualizovaným souborem metod a technik, jejichž základy, možnosti a meze použití musí chemik – analytik ovládat. To by mělo být zajištěno jeho vzděláním a průběžným studiem. Správné a pro daný účel vyhovující informace lze však obdržet jen při splnění dalších podmínek, z nichž nesporně nejdůležitější jsou vědomosti o celkové povaze a specifikách, popř. genezi zkoušeného materiálu a znalost účelu, k jakému budou výsledky použity. Obě podmínky (vedle dalších, např. ekonomických nebo časových) jsou rozhodující při volbě a modifikaci celého zkušebního procesu odběrem vzorků počínaje a výstupem výsledků konče. Splnění první podmínky nečiní potíže při analýze látek (surovin, meziproduktů, výrobků, odpadů atd.) pocházejících z chemických a příbuzných oborů, o nichž chemické školy zpravidla poskytují dostatek informací. Chemici-analytici však působí i v oborech, kde přicházejí do styku s materiály, o kterých se při běžném chemickém vzdělávání obvykle nedozví nic nebo jen velmi málo. Např. o půdě se někdy v souvislosti s výživou rostlin hovoří v úvodní kapitole k technologii hnojení.

I když dějiny vědy znají řadu případů, kdy absence profesního zatížení vedla k významným objevům v určitých oborech, v našem případě by "objektivita z neznalosti" byla spíše scestná a mohla vést k nesprávným výsledkům (a závěrům), jak již bylo uvedeno. Chemikovi v této situaci tedy nezbývá, než naučit se pohybovat po interdisciplinární hranici a z oboru, kterému v podstatě poskytuje službu, zvládnout alespoň odstavce rozhodující o kvalitě jeho práce. Přibývajících zkušeností a přirozená zvědavost mu pak umožní rozšířit svůj obzor i o zdánlivě méně relevantní kapitoly sousedního oboru.

Následující soubor vybraných kapitol z obecné pedologie si klade za cíl poskytnout chemikovi, zabývajícím se rozborů půd, základní informace o materiálu, se kterým přichází denně do styku. Obsah a rozsah jednotlivých kapitol má usnadnit orientaci v příslušném tématu a ne je vyčerpávat. Podrobnější zpracování látky lze pak nalézt v literatuře, a to spíše knižní (skripta, učebnice), než periodické. Zde je vhodné poukázat na skutečnost, že díky vícenásobnému vztahu člověka k půdě se ve specializované literatuře (např. o vodohospodářské, zemědělské, lesnické, stavební nebo ekologické pedologii) zpracování některých dílčích kapitol o stejném tématu může výrazně lišit v závislosti na preferencích jednotlivých oborů. Tak např. racionální výklad základní uzanční úpravy vzorků zemin v laboratoři proséváním sítím s kruhovými otvory o průměru 2 mm najde zájemce v učebnici vodohospodářské pedologie (jde o kapilaritu vody v pórech mezi kulovými částicemi o $\varnothing$ 2 mm, která zde právě končí).

Při výběru a volbě rozsahu jednotlivých kapitol vycházel autor z vlastních zkušeností chemika-analytika, nastoupivšího před několika desítkami let do právě zřizované krajské půdní zkušebny tohoto ústavu a jehož znalosti o půdě a výživě rostlin byly natolik povšechné, že se téměř rovnaly nule. Nezbyvalo tedy, než vedle sledování vývoje ve vlastním oboru osvojit si pro začátek alespoň základy pedologie a důležité informace týkající se např. výživy rostlin, zahrnuté do nepříliš přesně definovatelného oboru zvaného agrochemie. Autor však, bohužel, nemohl ovlivnit pořadí jednotlivých kapitol předkládaného souboru, které se muselo podřítit požadavkům na okamžitou informovanost laboratorních pracovníků o určitých tématech a postrádá tak obvyklou "učebnicovou" logiku postupného výkladu s využitím znalostí z předchozích kapitol.

Literatura (příklady)

1. Hovorka V.: Obecné úvahy a manipulace k technologickým rozborům. In: *Chemická technologie*, svazek VI., Technické rozborý, díl I., kapitola I. Čs. společnost chemická, Praha 1948
2. Chalmers R. A.: *Kapitoly z analytické chemie*. SNTL, Praha 1971
3. Kutílek M.: *Vodohospodářská pedologie*. SNTL/ALFA, Praha, Bratislava 1978
4. Ševčík J.G.K.: *Metodologie měření v analytické chemii*. Karolinum, Praha 1996
5. Zolotov Ju.A.: *Očerki analitičeskoj chimii*. *Chimija*, Moskva 1977.
6. Zýka J. a kol.: *Analytická příručka I.*, 4. vydání. SNTL/ALFA, Praha, Bratislava 1988.

0. ÚVOD

0.1. PEDOLOGIE JAKO VĚDNÍ OBOR

Přestože život člověka na této planetě je od samého začátku jeho existence bytostně spjat s půdou, je pedologie (půdoznalectví), na rozdíl od mnoha jiných vědeckých disciplín, věda poměrně mladá. Již nejstarší zemědělci se záhy čistě empiricky naučili rozeznávat kvalitu půdy a např. v Číně se již více než 2000 let před naším letopočtem používaly schematické mapy pro taxaci. Antické zemědělství, rovněž díky empirii, znalo např. možnosti k zlepšování úrodnosti půdy mj. použitím leguminóz a popela. Systematičtější bádání o vztahu půda-rostlina probíhají od 17. století s hlavním cílem zjišťování závislosti produkce rostlin na půdních vlastnostech. Namátkou můžeme jmenovat alespoň některé osobnosti, které se zúčastnily tohoto procesu a současně se angažovaly i v jiných oborech, jak bylo v té době zvykem : J.B.van Helmont (1577-1644; úloha vody při růstu rostlin), A.L. de Lavoisier (1743-1794) a M.V.Lomonosov (1711-1765; zákon zachování hmoty znamenal posun v myšlení, Lavoisier pak tvrdí, že rostliny čerpají potřebné látky ze vzduchu a vody, obecně z hmotného světa), A.D. Thaer (1752-1821; úrodnost půdy je závislá na obsahu humusu, který je vedle vody jediným zdrojem živin) a konečně J. von Liebig (1803-1873; rostliny vedle vody a vzduchu potřebují i anorganické látky, Liebigův zákon minima – z faktorů ovlivňujících produkci rostlin je rozhodující ten nejslabší, půdě je třeba vrátit vše, co bylo podebráno sklizní atd.). Thaerovy názory o úloze humusu, i když měly jisté racionální jádro (pokud jde o půdu, je to jeden z nositelů sorpce a tedy vlastně jeden ze zdrojů živin) byly překonány Liebigovou teorií minerální výživy rostlin, která mj. iniciovala rozvoj výroby průmyslových hnojiv. Liebig však chybně zhodnotil zásobování rostlin dusíkem když se domníval, že k tomu stačí vzdušný amoniak. Další bádání však brzy ukázala jednak nutnost zahrnutí dusíku do souboru minerální výživy, jednak složitost koloběhu tohoto prvku v biosféře.

Všechny tyto výzkumy však chápaly půdu jako stanoviště, aniž by se blíže zabývaly její podstatou. Teprve v 80. letech 19. století začal V.V. Dokučajev (1846-1903) budovat základy nauky o půdě – pedologie resp. půdoznalectví a stal se tak jejím všeobecně uznávaným zakladatelem. Dodnes např. platí jeho charakteristika hlavních půdních typů a ještě dnes se někde používá jeho značení základních horizontů (A, B, C), když tento pojem rovněž zavedl. Přes všechny snahy Dokučajevovy školy o rozvoj pedologie v rámci obecné přírodovědy se tato věda nadále vyvíjela především jako aplikovaná disciplína, zpočátku zemědělská, později i lesnická a paralelně i v dalších oborech. V českých zemích vývoj pedologie nezaostával a

první česky psaná kniha z oboru je A. Červeného Půdoznalství z. r. 1881. Studium pedologie na české technice založil koncem 19. století A. Slavík (1847-1907). O rozvoj oboru, vývoj metod fyzikálních rozborů a velkoplošné mapování se zasloužil jeho následovník J. Kopecký (1865-1935), jehož práce byly uznávány i na mezinárodním fóru. Až do r. 1918 se pedologie u nás vyvíjela spíše pod vlivem německé školy, která sice přejímala některé Dokučajevovy myšlenky, ale jejíž pojetí bylo v podstatě statické. V popřevratovém období (po r. 1918) se v naší pedologii ve větší míře uplatňují genetické principy v duchu Dokučajevovy školy hlavně zásluhou V. Nováka (1888-1967; dodnes užívaná klasifikace zrnitostního složení, přístroje pro fyzikální rozborů atd.) a J. Spirhanzla (1885-?; popularizace nových názorů mezi zemědělskou veřejností, rašeliny aj.). Z dalších osobností jmenujme alespoň tyto: L. Smolík (pedochemie), V. Káš (biologie, mikrobiologie), B. Maláč a S. Najmr (sorpční komplex), V. Gössl – Kosil (vodní režim). V lesnické pedologii se uplatnili např. B. Mařan a A. Němec, na něž navázal J. Pelíšek a další. Významnou akcí i v mezinárodním srovnání, na které se podílel i ÚKZÚZ když prováděl veškeré rozborů, byl komplexní průzkum půd, při kterém bylo v letech 1961 – 1971 zmapováno asi $7,5 \cdot 10^6$ ha zemědělské půdy (v ČSR).

20. století je vedle úspěchů vědy a techniky, zejména v závěru, poznamenáno všeobecným narušením hospodářství přírody, znečištěním a jinými necitlivými zásahy, které často vedou právě k destrukci půd a přitom tento přírodní útvar je jeden z hlavních předpokladů existence života včetně člověka na souších planety Země. Proto se v posledních letech začíná rozvíjet pedologie jako základní přírodovědecký obor bez ohledu na odvětví v nichž se aplikuje, ve kterém úloha půdy jako výrobního prostředku a dalších "užitků" není prvořadá. Souvisí to se zrůstající potřebou kvalitativní i kvantitativní (tj. plošné) ochrany půd před nepříznivými civilizačními vlivy, protože současná legislativa ve většině zemí je nedostatečná. Příkladem snahy o řešení těchto problémů, tedy obecně vztahu člověk – půda, jsou publikace vydávané v rámci Národního výzkumného programu "půda" o využívání půdy ve Švýcarsku (Das Nationale Forschungsprogramm "Boden" – NFP 22), který prosazuje hospodárné a šetrné zacházení s půdou v zájmu udržení její úrodnosti a minimalizaci nevratných ztrát půdy odnosem, zátěží a zastavěním (literatura).

0.2. OBJEKT ZKOUMÁNÍ: PŮDA

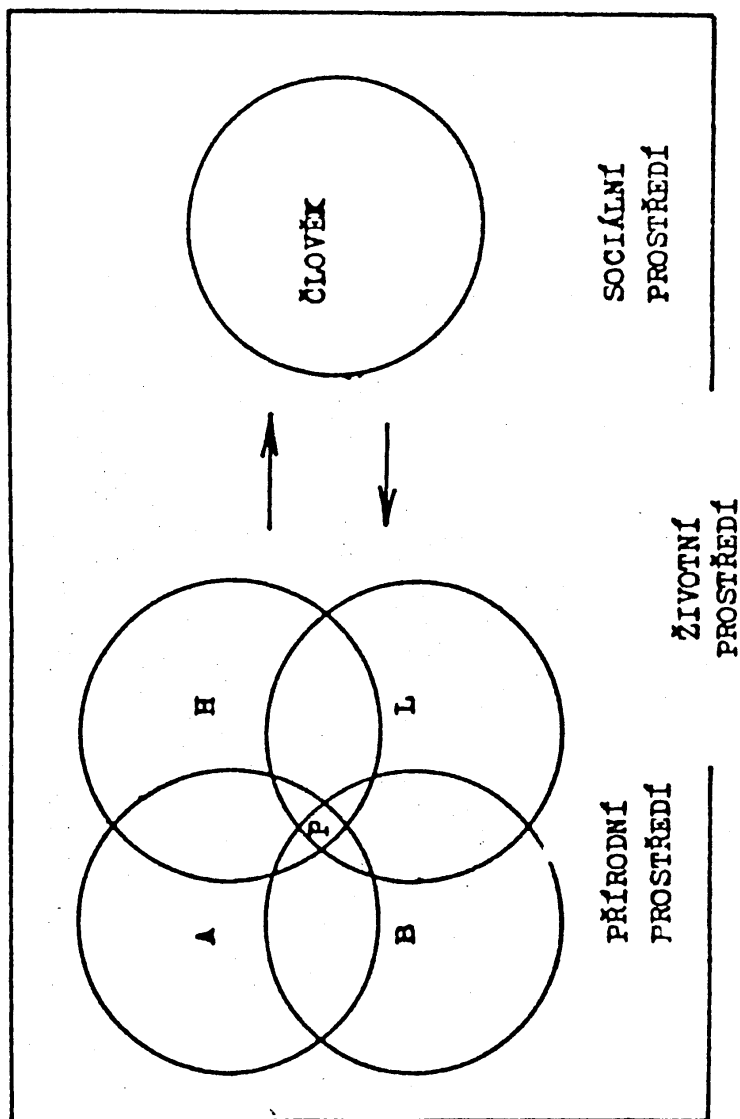
Málokterá nauka disponuje tolika různými definicemi náplně a předmětu vlastního zkoumání, jako právě pedologie. Je to způsobeno jednak účelem resp. oborem, kterému pedologie jako užitá pomocná věda slouží, jednak pestrým vývojem názorů i v rámci obecné vědní disciplíny, jak již bylo naznačeno. Pomineme-li pro náš účel irelevantní oborové definice, lze zbývající obecnější rozdělit podle pojetí na statické a dynamické. **Statické pojetí** je starší a je možno je shrnout asi takto (např. Raveanu, Wahnschaff, Mitscherlich, Hilgard aj.): "Půda je neživá směs zvětralých hornin a odumřelých organických zbytků v různém stupni rozkladu, vody a vzduchu". Nehledě na to, že definice tohoto typu nevystihují podstatu věci, vyskytují se občas i dnes např. v učebnicích pro základní školy a zkreslují tak povědomí mladého člověka o přírodních procesech. Z **dynamických definic** je vhodné uvést Dokučajeovu, která však bývá citována různě, např. "Půda je samostatný přírodně – historický útvar, který vzniká a vyvíjí se zákonitým procesem působením více půdotvorných činitelů. Půda je diferencovaná v genetické horizonty, vzniká na rozhraní různých sfér, je více méně snadno rozpojitelná a oživená". Stebutt v r. 1930 publikoval tuto stručnou definici: "Půda je funkcí geologického substrátu a vnějších energií". Podle Nováka pak je půda "přírodní útvar, který se vyvinul z povrchových zvětralin zemské kůry a z organických zbytků; jeho stavba a složení jsou výsledkem působení klimatu a živých organismů žijících na půdě a v půdě". Uvedené definice zohledňují vztah mezi půdou a prostředím v dynamickém a dialektickém pojetí. Je však třeba upozornit na další charakteristickou vlastnost půdy, která ji výrazně odlišuje od nepevněné horniny popř. zvětralin, a tou je její **úrodnost**, chápána ovšem obecně jako schopnost vytvářet podmínky pro růst rostlin a ne jen antropocentricky, tedy ve prospěch člověka.

Půda jako přírodní útvar se částečně chová jako živá hmota tím, že má látkovou výměnu s prostředím, avšak nemá schopnost rozmnožování. Může se pouze obnovovat, při čemž se nezachovávají dědičné znaky. Přesto se vyskytují úvahy, že půda představuje specifickou formu života. Lze ještě připomenout velmi lakonickou, ale v podstatě pravdivou definici, podle které není půda nic jiného než **oživená zvětralina**. Podobně se dá zcela lapidárně konstatovat, že **bez činnosti organismů nemůže půda ani vzniknout ani existovat**.

Některé příručky o ekologii a životním prostředí řadí půdu mezi **přírodní zdroje**, sice neobnovitelné, ale na úrovni nerostných surovin. Toto pojetí je ukázkou pochybeného až kořistnického myšlení poměrně velké části současné populace, formovaného plýtvající konzumní civilizací. Nerostné suroviny totiž často lze, byť někdy s obtížemi, nahradit jinými

změnou technologií ap., což u půdy, která je funkčně nezastupitelná, jenom jedna a jejíž plocha na Zemi je v lidských časových dimenzích absolutně konečná, nelze.

Následující "množinový" diagram vztahů mezi sférami a prostředím Země nepotřebuje rozsáhlý komentář. Půda resp. pedosféra vzniká a existuje na průniku čtyř sfér a všechny se navzájem ovlivňují. Autoři udělili zvláštní postavení člověku, kdysi součásti biosféry, který se navzájem ovlivňuje se všemi sférami přírodního prostředí a vyjádřili tak možnosti, které člověk získal vyčleněním z množiny ostatních živočichů. Nesporně pozitivním výsledkem aktivní činnosti člověka je vznik (zhruba před 10 000 lety) a rozvoj zemědělství, které až dosud dokázalo, přes lokální a dobové nedostatky a nerovnoměrné rozdělení produktů, zajistit potraviny pro většinu neustále početnější populace. Na druhé straně jsou s ním a s dalšími aktivitami spojeny četné negativní důsledky spojené buď přímo nebo nepřímo s dopady na půdu, které v dějinách často vedly k zániku celých civilizací. Namátkou lze připomenout nevhodnými závlahami trvale zasolené půdy v některých částech Mezopotánie, likvidaci lesů (na stavbu lodí) na Blízkém východě a v Dalmácii a tím zničení půdního pokryvu, v současnosti pak likvidaci lesů v Amazonii, Africe a jinde, za účelem v podstatě krátkodobého získání orné půdy, urychlenou globální urbanizaci atd.



A - ATMOSFÉRA B - BIOSFÉRA H - HYDROSFÉRA L - LITOSFÉRA
P - PEDOSFÉRA

Obr. 1. Vztahy mezi sférami a prostředím Země (Podle Praxe et al.)

0.3. Důležité pojmy a termíny

Půda je tedy **přírodní útvar**, pokrývající většinu zemských souší, s charakteristickou vrstevnatou stavbou, dobře patrnou na svislých stěnách přirozených nebo umělých odkryvů (sond), při čemž obraz poskytovaný těmito odkryvy se nazývá **půdní profil** a jeho svislý rozměr od povrchu po matečný substrát je **hloubka nebo také mocnost půdy** resp. **půdního profilu**. Pro vrstvy půdního profilu zavedl již Dokučajev termín **horizont**, protože pro vrstvy je v některých oborech (např. geologie nebo archeologie) typická **časová posloupnost** jejich ukládání, zatímco horizonty se tvoří **současně** půdotvorným procesem. Horizonty se zpravidla navzájem nejzřetelněji liší barvou popř. strukturou, méně zřetelně zrnitostí a dalšími fyzikálními a též chemickými vlastnostmi, při čemž např. obsah železa nebo humusu určuje zbarvení horizontu. Vzájemné omezení horizontů může být ostré nebo difúzní (s přechodovou zónou), vodorovné, šikmé nebo i různě zvlněné a někdy v profilu tak málo zřetelné, že se projeví až při fyzikálních a chemických rozborech vzorků zemin z různých hloubek půdního profilu. Svislý rozměr horizontu je jeho **mocnost**, která se spolu s jeho **polohou** nejčastěji udává v hloubkovém rozpětí půdního profilu, měřeném v cm shora. Pojem **půdní horizont** může mít různou náplň; např. **genetický** je každý půdní horizont vzniklý půdotvorným procesem-pedogenezí, více či méně zřetelně vyvinutý, **diagnostický** půdní horizont pak svou existencí či absencí, umístěním, vlastnostmi a návazností na další d.p.h. v jednom půdním profilu je rozhodující pro zařazení dané půdy do některého z klasifikačních systémů půdních typů. Pro **půdní typ** je tedy charakteristické určité členění půdního profilu a vznik na určitých substrátech v určitých geomorfologických a klimatických podmínkách (např. černozem, podzol apod.). Jednotlivé horizonty, zpravidla diagnostické, mají speciální názvy podle dílčích procesů jimiž vznikly v rámci pedogeneze. Tak např. **horizont biologické akumulace organických látek**, **eluvialní horizont** (h. vyluhování), **iluvialní horizont** (h. ukládání, akumulace), **metamorfický horizont** (např. **h. hnědnutí**, resp. tvorby oxidů železa), **horizont výrazného projevu redukčních pochodů** (např. **oglejený**, **glejový**).

V zemědělské praxi se pro hloubkové členění půdního profilu často používají pojmy a termíny, vyjadřující především technologické vlastnosti bez ohledu na pedogenetické souvislosti. Nejvíce vzorků v našich laboratořích obvykle pochází z **ornice**, jejíž hloubka je dána orbou, ale pochopitelně též půdním typem. Nesprávným obděláváním na stále stejnou hloubku ještě dnes vzniká nepříznivě utužené **podorničí**. Na ně navazuje **spodina**, zpravidla výrazně odlišná od ornice, která se podle potřeby, dané obvykle různými vlastnostmi, dělí na **svrchní -1.** a **spodní -2.** spodinu. V laboratoři se pak u vzorků zemin z pozemků s víceletými

kulturami (sady, chmelnice, vinice aj.) mohou vyskytnout jak vzorky z ornice, tak ze spodiny, kterým, by neměl chybět údaj o hloubce odběru.

Protože názvem **půda** se rozumí celek se všemi horizonty, jakákoliv její oddělená část se nazývá **zemina**, např. z určitého horizontu. Striktně vzato, v laboratoři pak pracujeme se **vzorky zemin** a ne s půdními vzorky, jak běžně v našem profesním slangu hovoříme. Podobně se při popisu jednotlivého horizontu půdního profilu hovoří či píše o vlastnostech jeho zeminy a ne půdy. Vzorek půdy je ve skutečnosti tzv. **půdní monolit**, tj. fixovaný vzorek celého neporušeného půdního profilu, který se odebírá do bedniček k demonstračním nebo experimentálním účelům. Není asi nutné měnit ustálené slangové zvyklosti, ale zúčastněné osoby si musí být vědomy zdánlivě jemných významových rozdílů a v písemnostech opouštějících ústav by podle možnosti měly být používány správné termíny. Zde je ještě vhodné uvést, že termínem **jemnozem** (přesně jemnozem I) se rozumí frakce částic velikosti do 2 mm, resp. podsítné u síta s kruhovými otvory o průměru 2 mm, zatímco nadsítné nebo frakce částic větších než 2 mm příslušné zeminy je **skelet**. Termínem **zem** se pak v zahradnické praxi označuje (ne zcela jednoznačně) pěstební substrát pro rostliny, zpravidla do skleníku nebo hrnku.

Vedle půdního typu je rovněž důležitý pojem **půdního druhu** nebo **druhu půdy**. Jde o mechanické nebo též zrnitostní složení minerální složky půdy popř. zeminy, tj. procentické zastoupení jednotlivých velikostních frakcí zrn. Je to jeden z charakteristických znaků, i když sám o sobě k charakteristice půdy ani zeminy nepostačuje. Pro tuto vlastnost se též (v zahraničí častěji) používá název **textura**, který však má v různých oborech různý význam a ve všeobecných textech je vhodné uvést přívlastek "půdy" nebo "zeminy". Termíny jako **písek**, **hlína**, **jíl** a další náleží do stejné skupiny a znamenají různé velikostní frakce zrn, mohou být upřesněny adjektivy jako "hrubý", "jemný" apod. a nesmí se zaměňovat s keramickým jílem či hlínou. Více o zrnitostním složení v příslušné kapitole nebo v literatuře (např. JPP-Analýza půd III).

Další fyzikální vlastností půd či zemin, se kterou se však v laboratoři jako se zjišťovaným parametrem setkáváme méně často, protože se zjišťuje převážně již v terénu, je **struktura**. Jde opět o pojem mající v různých oborech různý význam a u zemin se jím rozumí vzájemné prostorové uspořádání agregátů elementárních částic. Jako tmel se obvykle uplatňují jílnaté částice, organické látky, sloučeniny železa, CaCO₃ aj. Velikost agregátů bývá $\varnothing$ pod 0,25 mm (**mikrostruktura**) nebo nad 50 mm (**megastruktura**, často agregáty agregátů resp. hroudy), agregáty mezi 0,25mm a 50 mm představují **makrostrukturu**. Některým půdám struktura

chybí, jsou **bezstrukturní**. Jde jednak o půdy **extrémně lehké**, kdy elementární částice agregáty netvoří, nebo naopak o půdy **slité**, kdy jsou elementární částice stmeleny v souvislou masu, což bývá u **extrémně těžkých půd**. Pro kulturní rostliny je příznivá struktura se stabilními agregáty velikosti 1-10 mm (tzv. **drobtová struktura**), protože má příznivý režim vody a vzduchu. V laboratoři se můžeme setkat s požadavkem na tzv. **agregátovou analýzu**, při které jde o zjišťování stability agregátů a jejich třídění podle velikosti standardním způsobem.

0.4. Chemie půdy

Důležité chemické vlastnosti půd, resp. zemin a procesy v nich probíhající budou probrány v jednotlivých vybraných kapitolách. Na tomto místě bude pouze zmínka o některých jednotlivostech dílčího oboru pedochemie, kterým již další kapitoly věnovány nebudou.

Sama **pedochemie** jako subdisciplína pedologie prošla změnami náplně, která dosud není ustálená. Někteří autoři jí jako hlavní úkol přisuzují chemické rozborů včetně metodické stránky, jiní ji chápou jako součást geochemie, tedy jako geochemii pedosféry zhruba ve smyslu vztahů na obr. 1. Geochemie je v současné době velmi rozvětvená věda mezioborového typu (chemie ↔ geologie), zabývající se nejen elementárním popř. látkovým složením Země, jejích geosfér hlubinných i povrchových, na povrchu pak např. určitých geograficky vymezených území (tzv. regionální geochemie nebo geochemie krajiny), ale též dynamikou pohybu prvků buď volných nebo různě vázaných v rámci sfér i mezi nimi. Tyto procesy se obecně nazývají **migrace** a týkají se pochopitelně i např. pohybu prvků resp. jejich sloučenin v půdním profilu při pedogenezi. Výsledkem geochemických bádání jsou mj. neustále zpřesňované a rozšiřované průměrné hodnoty elementárního složení Země, jejích sfér a např. zemské kůry do hloubky 10 mil (cca 16 km). Američan F.W. Clarke (1847-

1931) jako první vypočetl průměrné hodnoty hmotnostního obsahu většiny prvků v zemské kůře. Tyto hodnoty, získané i dalšími autory, byly později na jeho počest nazvány "**klarky**". Hodnota klarku určitého rizikového prvku nebo látky může být při dostatečném počtu analýz vypočtena pro omezené území, lze ji ztotožnit s hodnotou pozadí a lze ji použít k vytyčení anomálií či kontaminace.

Z chemického pohledu tvoří půdu látky minerální, organické a organominerální. Zdrojem minerálních látek je svrchní litosférická zóna zvětrávání, ve které dále pedogenezi vzniká půda. Na tvorbě půdy se podílejí procesy fyzikální, chemické i biochemické. Chování jednotlivých prvků, tj. jejich zastoupení, formy výskytu, způsob vazby, chemické reakce,

uvolňování z vazeb v primárních minerálech, migrace a akumulace, zapojování do geochemických a biologických cyklů apod. se odehrává v souladu s jejich elektronovým obalem a tedy s umístěním v periodické soustavě prvků (poloměr a hydratace iontů, valence). Závisí též na jejich zastoupení v horninách (matečných substrátech) a na jejich geochemickém a biochemickém charakteru.

Porovnání průměrných obsahů důležitých prvků v litosféře a půdách vyplývá z následující tabulky (podle Vinogradova):

Prvek	litosféra (%)	půdy (%)
O	47,0	49,0
Si	29,5	33,0
Al	8,05	7,13
Fe	4,65	3,80
Ca	2,96	1,73
Na	2,50	0,63
K	2,50	1,36
Mg	1,87	0,60
Ti	0,45	0,46
Mn	0,10	0,085
P	0,093	0,080
S	0,047	0,085
C	0,023	2,00
Cl	0,017	0,010
N	0,0019	0,10

Kyslík, nejrozšířenější prvek zemské kůry, je v půdách mírně zkoncentrován, je zde mj. součástí vody, vzduchu a většiny organických látek a obsahuje ho více než polovina známých minerálů.

Druhý nejrozšířenější prvek, **křemík**, je obsažen v křemeni a silikátových minerálech, kde jsou základními strukturními útvary tetraedry SiO_4^{4-} . V menší míře je v půdách přítomen ve formě amorfni koloidní kyseliny křemičité a opálu. Křemík vázaný v silikátech nerozložitelných 20% HCl není při chemické dynamice půd aktivní. Rozložitelné (ve 20%

HCl) alumosilikáty představují zvětratelny podíl křemíku, který se spoluúčastní stavby sorpčního komplexu v podobě koloidní $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a jílových minerálů. Vertikální pohyblivost koloidní kyseliny křemičité a koloidních silikátů ve formě hydrosolů závisí na stupni nasycení protiionty a jejich druhu.

Hliník je obsažen jak v primárních, tak v sekundárních minerálech. V primárních minerálech – převážně alumosilikátech, např. živcích – zčásti nahrazuje Si v tetraedrické koordinaci, při zvětrávání postupně přechází do oktaedrické koordinace, např. v jílových minerálech. Při uvolnění do roztoku rychle hydratuje na $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6$. Díky své amfoterní povaze je v oblasti pH 5 až 8,5 málo pohyblivý, samotný $\text{Al}(\text{OH})_3$ v půdách nejčastěji polymeruje do vrstevnaté mřížky (složené z oktaedrů s 2/3 center obsazených Al) minerálu gibbsitu. Ten ovšem vzniká tehdy, ne-li ve zvětrávacím roztoku dostatek Si, aby mohly vznikat jílové minerály s podobnou strukturou. Některé hydratované polymery hydroxylovaného Al_2O_3 vykazují kladné náboje, umožňující sorpci aniontů. Při $\text{pH} < 5$ přechází Al do roztoku jako Al^{3+} , AlOH^{2+} nebo $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, které postupně ze sorpčního komplexu vytěsňují kationty živin a samy jsou fyto toxické, jen výjimečně pro některé druhy biogenní. V humusových horizontech se toxicita snižuje vazbou hliníku do komplexů. Vytváří též komplexy s nízkomolekulárními organickými kyselinami, které pak migrují v půdním profilu.

Železo je již v primárních minerálech přítomno v obou oxidačních stupních, Fe^{II} a Fe^{III} . Jde hlavně o oxidy, silikáty, sulfidy a fosfáty. Při zvětrávání se železo uvolňuje, v aerobních podmínkách oxiduje ($\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$) a při $\text{pH} > 3,5$ vznikají zpočátku amorfni nestechiometrické hydráty $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, postupně přecházející do různých krystalických fází, z nichž je v půdách nejčastější žlutohnědý jehličkový goethit $\alpha\text{-FeOOH}$ a krvavě červený hematit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Sloučeniny železa jsou tak, vedle huminových látek, nejdůležitější substancí, zbarvující půdní profil, resp. jeho horizonty do různých tónů červenohnědého zbarvení. Krystalické fáze hydroxidů a oxidů jsou v půdách při $\text{pH} > 3,5$ mimořádně stabilní, avšak amorfni fáze mohou přecházet do koloidního hydrosolu s příp. působením organických látek jako ochranného koloidu, nebo do rozpustných organických komplexů např. s nízkomolekulárními huminovými látkami a migrovat v půdním profilu. Vytváří se též málo rozpustné organominerální sloučeniny. Především amorfni typy vykazují za jistých podmínek kladný náboj umožňující zejména specifickou sorpci aniontů, např. PO_4^{3-} , MoO_3^{2-} popř. SO_4^{2-} . Při $\text{pH} < 3,5$ se v půdním roztoku vyskytují i anorganické ionty Fe^{III} : Fe^{3+} , FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$.

V anaerobních podmínkách, např. pod hladinou spodní vody, klesá redoxpotenciál (Eh) natolik, že se uvedená rovnováha posunuje ve prospěch iontů Fe^{2+} , které jsou rozpustné a pohyblivé i při $\text{pH} > 3,5$ a pro většinu kulturních rostlin alespoň ve vyšších koncentracích toxické. Redukční podmínky a vznik sloučenin Fe^{II} vedou vedle tzv. **oglejení** popř. **glejového** procesu, projevujícího se zajiřováním, ke změně zbarvení příslušného horizontu z rezivého na mramorované až celistvé modravě nebo zelenavě šedé. To je někdy způsobeno přítomností rozptýleného minerálu vivianitu $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Uhlík spolu s **dusíkem** jsou prvky v pedosféře oproti litosféře mnohokrát zkoncentrované díky jejich vazbě v organických látkách. Jen asi 2% z celkového obsahu dusíku v ornici připadá na anorganické vazby NH_4^+ , NO_3^- popř. NO_2^- . Anorganickou vazbu uhlíku v půdách představují ne vždy přítomné uhličitany, nejčastěji CaCO_3 popř. $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (dolomit). Obsah CO_2 v půdním vzduchu je vždy vyšší než v atmosféře, díky dýchání kořenů rostlin a edafonu a procesům při rozkladu organických látek. Ze stejného důvodu je v půdním vzduchu i relativně méně kyslíku a více dusíku.

0.5. Analýzy půd, respektive zemin

„Půda je pro mnohé chemiky přízrak, protože poskytuje více komplikací, než většina v laboratoři zkoumaných soustav“ (volně přeloženo podle R. Kúmmela a S. Pappa, 1.c; autoři ovšem mlčky předpokládají, že chemik je schopen si tyto komplikace uvědomit a zhodnotit.)

0.5.1. Obecnosti, povšechně o vzorkování

Půda v terénu představuje jeden z nejsložitějších přírodních systémů, na jehož skladbě se zúčastní látky ve všech třech skupenstvích. Všechny složky a skupenství jsou navzájem v dynamické rovnováze, která citlivě reaguje na změny vnějších podmínek, např. teploty nebo vlhkosti. Základní složky **půdního vzduchu** jsou v našem oboru předmětem zájmu především mikrobiologů a analýzy se zpravidla provádějí přímo v terénu přenosnými přístroji. Podobně se v terénu provádějí např. stanovení SO_2 či Hg (AAS) při prospekci sirných rud kovů, stanovení Rn při sledování radioaktivity nebo plyných uhlovodíků (GC) při prospekci, sledování kontaminace nebo mikrobiologické produkce metanu. Chemik si musí uvědomit, že

v půdě nemusí vždy existovat pouze jedna **kapalná fáze**, tedy **půdní roztok**. Zejména v půdách kontaminovaných např. ropnými látkami nebo rozpouštědly nemísitelnými s vodou jsou tyto fáze minimálně dvě a jejich rozložení v prostoru může být značně heterogenní, tak jako je často heterogenní **směs tuhých půdních fází**. Tím se dostáváme k prvnímu ze zásadních problémů zkoušení půd v laboratoři, které měli na mysli autoři uvedeného citátu, totiž správnému odběru dostatečně reprezentativního vzorku zeminy. Současné zkušební procesy, pokud se neprovádějí celé přímo na místě nebo nejde o speciální případy, jsou obvykle dvoufázové: 1. fáze vzorkování, předběžné úpravy, redukce a transportu do laboratoře, 2. fáze laboratorního zpracování vzorku. Obě fáze jsou v současné době v ústavu odděleny i organizačně a tím spíše zde vyvstává nutnost vzájemné informace o způsobech vzorkování i o možnostech stanovení, jejich časové náročnosti a dalších okolnostech práce v laboratoři. Chemik-analytik musí mít dobré znalosti o různých metodikách vzorkování zemin, aby je v konkrétních případech mohl i kvalifikovaně ovlivnit. Správnost výsledků jeho práce zcela zřejmě závisí na správném odběru vzorků a informační hodnota analýzy nesprávně odebraného vzorku se blíží nule. Nesprávnost tohoto druhu se navíc obtížně odhaluje, protože i opakované vzorkování nemusí být vždy proveditelné. Sama o sobě správná interpretace avšak nesprávně získaných výsledků může mít fatální následky např. při hodnocení kvality životního prostředí. Hlavním zdrojem potíží je větší či menší vertikální i horizontální heterogenita zemin v jednotlivých horizontech včetně ornice a velmi nepříznivý vzorkovací poměr mezi hmotnostmi vzorkované partie a reprezentativního vzorku. Např. průměrná hmotnost ornice do hloubky 20 cm je $3 \cdot 10^6$ kg/ha a hmotnost redukovaného směšného vzorku (z většího počtu vpichů nebo vrypů) je obvykle předepsána na 1 kg, při čemž plocha jím reprezentovaná bývá zpravidla větší (až 10ha). Řada autorů jak empiricky tak matematicko-statisticky dospěla k prakticky shodnému závěru: na celkové chybě stanovení v případě směšných vzorků se chyba vzorkování podílí zhruba 90% a chyba laboratorního zpracování asi 10%, při čemž vlastní chemická analýza představuje jen asi 1%. Paradoxem ovšem je, že největší pozornost je věnována právě vlastní analýze, a to vnitrolaboratorními, mezilaboratorními (kruhovými) i mezinárodními testy, zatímco předchozí operace jsou sledovány jen sporadicky nebo vůbec ne. Občas se též vyskytuje požadavek na vzorkování humusového horizontu popř. ornice do předem určené hloubky. To je opodstatněné ve speciálních případech, ale např. pro výživu rostlin může být škodlivé, jestliže se výsledky zkusí přibráním neobdělávané spodiny nebo naopak se neovzorkuje celá ornice. Je tedy jisté na místě, že do předkládaného souboru bude zařazena i kapitola o metodách vzorkování.

0.5.2. Něco z historie

I když první rozbory půd asi provedl již H. Davy koncem 18. století, počátky hromadných rozborů půd jsou spjaty se snahami o bonitaci půd, zvýšení výnosů a aplikaci Liebigových objevů v zemědělské praxi v 19. století. Zpočátku se pro rozklad resp. vyluhování používaly koncentrované kyseliny chlorovodíkové (někdy s přídavkem HF, v roztoku se stanovily hlavně K, Ca, a Mg), dusičná (hlavně pro stanovení P) nebo i lučavka královská. Koncovky jednotlivých stanovení byly vesměs vážkové, např. Ca jako CaSO_4 v prostředí etanolu. Reakční směsi se obvykle vařily, teprve později se pracovalo i při teplotě místnosti. U kyseliny chlorovodíkové se časem přešlo na používání přibližně 20% roztoku, což je azeotropní směs $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ s maximálním bodem varu (přesně 20,24% HCl, b.v. cca 110°C). Když se zjistilo, že živiny rozpustné v koncentrovaných kyselinách jsou zejména jednoletými rostlinami potenciálně využitelné až za velmi dlouhou dobu (i více než 10 let), začalo se ještě před koncem 19. století přecházet k nižším koncentracím (např. 10% HCl) a postupně i ke slabým kyselinám , např. 5% octové nebo mravenčí nebo 2% citronové nebo jejich solím, např. citronanu amonnému. Tím se též vymezil pojem **lehce rozpustných, přijatelných** nebo též **přístupných živin** vůči jejich **celkovému obsahu** v zemině.

Jako důkaz, že České země při využívání nových poznatků v praxi nezaostávaly, lze např. uvést, že v 90. letech 19. století existovala v Lovosicích "Knížecí Schwarzenberská hospodářská, lučebná a pokusná stanice", která se mj. zabývala rozbory půd uvedenými metodami.

V 1. polovině 20. století , díky novým méně pracným a citlivějším, zejména kolorimetrickým analytickým metodám, dochází k neobyčejnému rozvoji chemických metod stanovení potřeby hnojení pro příští sklizeň. Je ovšem vhodné vědět, že vedle chemických existují "přírozené" metody zjišťování této potřeby, např. polní či nádobové pokusy na téže půdě, metoda klíčících rostlin (Neubauer), při které se živiny namísto činidly "extrahují" kořínky mladých rostlinek žita, které se po 17 dnech růstu spálí a analyzují, nebo metoda rozborů rostlin ("zeptej se rostliny, co potřebuje"), která umožňuje korigovat výkyvy ve výživě během vegetačního období. Metoda rozborů rostlin a rozborů půd se dnes navzájem výhodně doplňují, zatímco ostatní fyziologické metody pro řešení otázky zásob přijatelných živin ztratily význam.

Během času bylo pro vyluhování přijatelných živin navrženo mnoho roztoků nebo i samotná voda, z nichž některé se používaly velmi dlouho, jako např. 1% kyselina citronová

při hodnocení stavu živin pro lesní i ovocné dřeviny. Společným znakem chemických metod je jejich expeditivnost a lác, též v závislosti na metodické úpravě, ale jednoznačně nesrovnatelná s pracnými fyziologickými metodami. Orientaci v dosti nepřehledné řadě metod pro stanovení různých živin usnadňují jejich názvy podle autorů, činidel nebo kombinované. Uživatel si však při interpretaci výsledků málokdy uvědomí, že chemické metody vlastně modelují jakýsi ideální stav, kdy "průměrná" rostlina odebírá "průměrné" množství živin, zatímco fyziologické nároky a schopnost osvojování se u jednotlivých botanických druhů značně liší. Tím závažnější pro každou chemickou metodu je seriózní vypracování mezních hodnot obsahů příslušné živiny v zemině, charakterizujících stav zásobení zpravidla v tříčlenné nebo pětičlenné stupnici. Mezní hodnoty se obvykle zjišťovaly pomocí nádobových i polních pokusů se stoupajícími dávkami příslušné živiny, na různých půdách s různými rostlinami v různých podmínkách. Často se zjistilo, že při interpretaci je třeba vzít v úvahu další faktory rozhodující o přijímání příslušné živiny rostlinou, např. reakci zeminy (pH), její zrnitost, obsah CaCO_3 apod. Dnes je možné problém řešit např. tak, že se statisticky zpracuje velký soubor výsledků získaných paralelně dvěma metodami na velkém počtu různých vzorků, při čemž srovnávací metoda by měla být ověřena uvedenými pokusy. Nutné jsou též rozborů rostlin.

V meziválečném období začala řada evropských zemí budovat systémy soustavného agrochemického zkoušení zemědělských půd na obsah přijatelných živin a některých dalších vlastností, důležitých pro výživu rostlin (reakce, zrnitost, obsah CaCO_3 apod.). V ČSR byl v tehdejších Státních výzkumných ústavech zemědělských v Praze-Ruzyni rovněž vypracován systém soustavného zkoušení půd a vyvinuty popř. ověřeny příslušné metodiky. Na tom se podílel zejména F. Duchoň a J. Laník. Rozpad ČSR a vznik Protektorátu ovlivnily zahájení průzkumu okupantem nařízeným zavedením zkušebních metod jednotně používaných v Německu a v zájmu zajištění dostatku potravin pro obyvatelstvo bylo zkoušení půd uzákoněno jako povinné. Pro zajímavost uvedme, že neuposlechnutí (např. nedodržení termínu) mohlo být trestáno pokutou až 10.000 korun (protektorátních) nebo měsíčním vězením. Byly též zřízeny některé regionální půdní zkušebny. Celá soustava byla jako jeden z nosných programů v r. 1951 začleněna do právě zřízeného ÚKZÚZ, do kterého přešel i Ing. Laník a zároveň se začalo s rozšiřováním sítě půdních zkušeben. Metodicky může být zajímavé např. to, že od samého počátku se pH měřilo potenciometricky můstkovým přístrojem podle Lautenschlägera a chinhydronovou elektrodou v mechanicky míchané suspenzi nebo, že záhy po zkonstruování prvního provozuschopného filtrového plamenového

fotometru (W. Schuhknecht a F. Waibel, 1937, později vylepšeno u Zeisse) se tato metoda rychle rozšířila právě v agrochemických laboratořích při stanovení draslíku. Do té doby se jeho stanovení řešilo např. různými variantami metody srážení $K_2Na[Co(NO_2)_6] \cdot H_2O$ mj. též měřením objemu sedimentu.

Zvláštní kapitolou rozborů půd vždy bylo stanovení dusíku. Celkový dusík se zprvu stanovil Dumasovou metodou (1831) suché oxidace, což ovšem u živiny zpravidla nejvíc rozhodující o sklizni nemohlo být dostačující pro svou nízkou produktivitu. Až různé varianty Kjeldahlovy metody (1883) mokré oxidace umožnily masové provádění těchto stanovení. Teprve asi po 100 letech vlády Kjeldahlovy metody jí díky renesanci a instrumentaci Dumasova principu začínají konkurovat různé automatické analyzátory obvykle s tepelně vodivostní detekcí N_2 a často s možností simultánního stanovení C popř. S. Stanovení celkového N, zejména s údajem o obsahu organického C, je sice nezbytné ke zjištění stavu organické hmoty v půdě, humifikace a distribuce v půdním profilu, avšak pro výživu rostlin nemá velký význam. V půdě totiž neustále probíhají procesy změny jeho vazby z organických forem na anorganické (mineralizace, mobilizace) a naopak (syntéza, imobilizace), a to hlavně činností mikroorganismů. Konečným produktem mineralizace v aerobních podmínkách je pohyblivý anion NO_3^- ($-NH_2 \rightarrow NH_3 \rightarrow NH_4^+ \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO_3^-$) $\rightarrow$ **nitrifikace**, opačný proces – **denitrifikace** – může částečně skončit u volného N_2 , není-li v půdě momentálně přítomen dostatek syntetizujících mikroorganismů. Tyto změny probíhají i při obvyklém sušení a uchovávání vzorků zemin při normální teplotě a jsou hlavní příčinou malé úspěšnosti metod stanovení přijatelného (t.j. anorganického, resp. minerálního, přednostně NO_3^- , pak NH_4^+) dusíku v běžných vzorcích. Další příčina spočívá ve skutečnosti, že přirozenou zásobenost dusíkem ve vegetačním období určují faktory rozhodující o činnosti mikroorganismů, tedy hlavně teplota a vlhkost, které se na delší dobu nedají předpovědět. Teprve v 70. letech 20. století byl vyvinut postup odběru a uchovávání vzorků zemin, umožňující zjištění skutečné zásoby přijatelného dusíku, tzv. N_{min} . resp. N_{anorg} . (Scharpf 1.c., viz JPP Analýza půd III) zabrzděním zejména nitrifikace zmrazením na $-20^\circ C$.

0.5.3. Některé aspekty současných rozborů půd

V současnosti představují postupy zkoušení půd resp. zemin v obecné pedologii a v zemědělství popř. lesnictví složitou a někdy i pro zasvěceného málo přehlednou soustavu metod ke zjišťování různých fyzikálních, fyzikálně-chemických a chemických vlastností a

parametrů. Jedním z důvodů je, že v různých zemích se situace vyvíjela různě a mnohé postupy se, přes snahy o mezinárodní sjednocení, dosud nepodařilo unifikovat. Druhou stranou téže mince ovšem je, že v řadě zemí se používají metody vhodné pro jejich půdy a podmínky a bezvýhradné přijetí jiných metod by nemuselo být vždy výhodné. Smutné je, že o přijetí nebo nepřijetí některých metod do mezinárodního souboru nerozhodují vždy odborná hlediska nebo je unifikace až zbytečně násilná. Jako příklad lze uvést vyjadřování obsahu vody v zemině. Zatímco chemik považuje vodu za rovnocennou složku původní hmoty, půdní mechanik resp. stavební technik za "něco navíc". Pozor proto na výpočtové vzorce podle ČSN ISO 11465, protože se při "sjednocení" respektoval názor druhého oboru. Výsledky se pochopitelně liší, což může mít nepříjemné dopady.

Samotné metody, jimiž se zjišťuje chemické složení zemin, lze rozdělit na metody stanovení celkových obsahů složek a metody stanovení více či méně definovaných frakcí těchto složek. Při celkových rozborech, zejména v pedologii, se nejčastěji stanoví veškeré organické látky ztrátou žiháním nebo elementární analýzou, organicky vázaný resp. oxidovatelný uhlík (C_{ox}) též mokřým spalováním (viz kapitola o organické půdní hmotě), dále celkový dusík nebo celkový obsah uhličitánů vyjádřený jako $CaCO_3$ apod. Celkový rozbor minerální složky je v současné době méně aktuální a dá se řešit klasickým silikátovým postupem po suchém (tavením s Na_2CO_3) nebo mokřím ($HF+H_2SO_4$ nebo $HF+HCl$) rozkladu, při čemž mokřý rozklad (s HF) nezachytí Si. V roztoku pak lze většinu složek stanovit již bez separace instrumentálně (AES, AAS, ICP-OES) nebo při vyšších obsazích komplexometricky (např. Ca, Mg). Alternativou klasického postupu je plně instrumentovaná rentgenospektrální emisní analýza, zpravidla sekundární emisí, tedy RFA. Někdy se tato nebo některá z příbuzných metod pro svou rychlost a jednoduchost používají např. ke studiu migrace prvků v půdním profilu, což se jinak většinou řeší analýzou výluhu 20% HCl . Ten je ovšem pracnější, i když se stanovení jednotlivých prvků provede instrumentálně, avšak zároveň není zatížený jejich nerozpustnými frakcemi a je tudíž oproti celkovému rozboru daleko kontrastnější. Podobně úvahy o možnosti použití celkového (možno i dálkového) rozboru půdy ke zjištění zásobenosti živinami mohou být úspěšné tehdy, podaří-li se jakýmkoliv způsobem odlišit jejich rozpustné nebo uvolnitelné fáze.

Při zjišťování celkového obsahu minoritních (rozuměj nízkoobsahových, termíny "stopový", "rizikový" nebo "škodlivý" se částečně překrývají) prvků jsou vhodnější způsoby rozkladu spojené s oxidací, a to vzhledem k jejich postavení v řadě napětí a též v periodickém

systému, protože zčásti jde o prvky vedlejších podskupin a tedy s odchýlnou stavbou elektronového obalu. Protože rozklad směsí kyselin obsahujících HClO_4 nemusí být při nekvalifikovaném použití vždy bezpečný, volí se zpravidla rozklad lučavkou královskou, i když např. některé minerály chromu (mj. chromit) jí odolávají. Zde je vhodné připomenout, že normativně stanovený termín "celkový obsah" nemusí vždy odpovídat skutečnému chemickému stavu. Např. ve Švýcarsku se za celkový obsah rizikových prvků považuje to, co se standardním způsobem rozpustí ve 2M HNO_3 přes to, že v některých případech zcela vědomě může jít o 60% i méně skutečného celkového obsahu. Za lehce rozpustný se pak považuje podíl vyluhovatelný 0,1 N NaNO_3 . Viz též Vyhl. č. 13/1994 Sb.

Z dosud uvedeného je zřejmé, že v půdní analytice více než v jiných oborech mají nezastupitelnou úlohu výluhy nejrůznějšími činidly včetně pouhé vody zpravidla zbavené CO_2 . Jen v menším počtu případů se vyluhuje definovatelná fáze, jako např. vodou se vyluhuje suma rozpustných solí, roztokem šťavelanu amonného a kyseliny šťavelové volné oxidy železa nebo použitím různých činidel se provádí přibližná frakcionace fosfátů podle vazby na Ca, Al, Fe (Chang a Jackson, Kurmies). Většinou však jde o empirické postupy, při nichž se vyluhuje rozpustná, uvolnitelná nebo rozložitelná část celkového obsahu dané složky. O to důležitější je podrobný, přesný a jednoznačný popis praktického provedení extrakce. Vyluhování je totiž složitý proces, který se sice řídí Fickovými zákony difuze, ale v podmínkách daných skladbou zemin může být ovlivněn i zdánlivě bezvýznamnými detaily. Obecně platí, že proces vyluhování by měl dosáhnout rovnovážného nebo alespoň limitního stavu, kdy koncentrace zájmové složky ve výluhu již roste jen nepatrně. U méně agresivních činidel by se však doba extrakce mohla neúnosně prodlužovat a proto se přesně časově vymezuje, avšak vždy by měla dospět k horní části příslušné izotermy. Agresivita ("síla") činidel je dána např. koncentrací (u silných kyselin), iontovou silou (u solí), pH (u pufovaných roztoků), potenciálem redox nebo schopností vytvářet jednoduché komplexy nebo cheláty (příslušnými konstantami stability).

Jako faktory ovlivňující vyluhování se obvykle obecně uvádí:

1. teplota soustavy;
2. poměr hmotností tuhé a kapalné fáze, uvádí se též poměr objemů obou fází nebo poměr hmotnosti tuhé a objemu kapalné fáze;
3. koncentrace činidla;
4. zrnitost resp. jemnost vzorku tuhé fáze;

5. rychlost míchání;
6. doba reakce kapalně fáze s tuhým;
7. přítomnost látek ovlivňujících selektivitu činidel.

Při aplikaci na vyluhování zemin se některé faktory musí upřesnit. Intenzita vyluhování je mj. závislá na udržení koncentračního gradientu na rozhraní tuhé a kapalně fáze, resp. na rychlosti jeho obnovy. Ta je dána nejen poměrem objemů tuhé a kapalně fáze, ale i poměrem objemu suspenze k objemu nádoby a jejím tvarem a dále způsobem a frekvencí míchání, t.j. počtem otáček/min. při rotačním nebo kmitů/min. při horizontálním třepání. Ad 7 lze uvést, že selektivitu činidel mohou např. ovlivnit koloidní oxidy Fe nebo Al, jílové minerály popř. humus.

Každá metodika by měla obsahovat údaje o všech podmínkách ovlivňujících průběh rozboru a výsledky. Důvěru však nebudí předpis extrakce slabým činidlem v tubách umístěných svisle na horizontální třepačce (sic!). Zejména u metod používajících slabá činidla nezbyvá, než všechny podmínky striktně dodržovat a nejsou-li dostatečně přesné a podrobné, musí se ověřit a podle možnosti optimalizovat, ovšem pro všechny typy a druhy půd, přicházející v úvahu.

U některých metod se soustavně míchání vypouští, jako např. při některých variantách přípravy výluhu vodou se protřepává jen v určitých časových intervalech nebo při stanovení přijatelného K podle Schachtschabela (výluh roztokem octanu a šťavelanu amonného) se suspenze po promíchání nechá stát v klidu 16-24 hod., aby se vyloučil nadbytek Ca jako šťavelan a nerušil při FAES.

Většina metod založených na vyluhování je vypracována pro vzorky upravené (ne umleté!) na tzv. jemnozem I (viz JPP a obecné úvahy). Jen výjimečně, a to spíše při skutečné fázové analýze jako např. při stanovení volných oxidů železa, se předepisuje rozetření vzorku na jemnozem II (pod 0,25 mm). Jak vyplývá z četných testů homogenity větších vzorků jemnozemě I, připravovaných např. jako referenční materiály, jsou některé složky v zemině rozptýleny relativně rovnoměrně, jiné naopak velmi nerovnoměrně a z některých vzorků nelze pro určitou složku homogenní jemnozem vůbec připravit.

Čistě teoretické odvození minimální navážky jemnozemě I nutné k zajištění vyhovujících metrologických vlastností výsledků analýzy na základě známých vzorců selhává nejen pro neznámou heterogenitu některých složek, ale též proto, že i za předpokladu nepříznivější homogenity vycházejí navážky kolem 50 i více gramů. Empiricky se za obecně metrologicky únosnou navážku jemnozemě I považuje hmotnost 10 g, pro některé složky ještě vyhovuje 5 g a hmotnost 1 g již zpravidla má za následek zvýšení variability. Z toho plyne, že současné,

byť úměrné, snížení navážky a zmenšení objemu činidla např. z úsporných důvodů je nevhodné. Snaha o zlepšení homogenity vzorku zmenšením velikosti částic je oprávněná jen ve speciálních případech, např. u vzorků pro kruhové a podobné testy, kdy je třeba nehomogenitu vyloučit jako nepříznivý faktor, pokud nejde právě o jeho ověření rozpustných složek. Zmenšováním velikosti částic geometricky roste jejich povrch a tím též vyluhovatelnost. U agresivních činidel tento jev zpravidla není příliš patrný, ale u slabých může být zvýšení rozpustnosti velmi významné. V některých případech nelze vyloučit ani opačný jev, kdy se zvýší sorpce některých složek a tedy vlastně sníží jejich vyluhovatelnost (např. P, Mn, Fe).

Různě uspořádané vytřepávání je nejčastější, ale ne jediný způsob získání výluhu. Tak např. při přípravě výluhu 20% HCl se vzorek vaří 60 minut s kyselinou v kuželové baňce pod zpětným chladičem, při čemž navážka vzorku, objem kyseliny a baňky jsou předepsány. Speciální případ představuje tzv. metoda půdní pasty resp. nasyceného extraktu (výtažek, Sättigungsextrakt), jejímž smyslem je získat představu o momentním stavu půdního roztoku.

Nejčastějším způsobem separace tuhé a kapalné fáze po skončení vyluhování je běžná filtrace papírovým filtrem, která má vždy přednost pro svou jednoduchost a láci. Filtrační papír nesmí obsahovat žádné látky, které by mohly ovlivnit výsledek rozboru, tedy ani např. NH_3 zejména při stanovení $N_{\min}$ (pozor na sorpci NH_3 papírem z laboratorní atmosféry při delším uložení!). Hustota filtru je obvykle doporučena metodikou, ale přesto se i při vyluhování silnějšími elektrolyty stává, že alespoň první podíly filtrátu jsou kalné, což u většiny navazujících operací vadí. Někdy je metodicky možné první kalné podíly odstranit, častěji však je nutné se zákalu zbavit. K tomu existuje více způsobů, z nichž žádný není univerzální. Často pomůže vrácení zakalených podílů filtrátu na filtr až do zmenšení ("zanesení") jeho pórů. U silnějších elektrolytů je zpravidla výhodné suspenzi před filtrací promíchat a její část vpravit na filtr. Tento postup se často osvědčuje i u výluhů vodou, které jsou problematické zejména u zemin s vyšším obsahem volných i sorbovaných iontů Na^+ , způsobujících peptizaci koloidů. U vodních výluhů se též osvědčuje podtlaková filtrace Büchnerovou nálevkou s hustším papírem nebo na něj naneseným koloidovým filtrem, používají se též membránové filtry nebo keramické (Berkefeldovy) svíčky popř. přetlaková filtrační zařízení. Separace suspenze na tuhou a kapalnou fázi centrifugací se při rozbořech zemin používá méně často pro poněkud větší pracnost. Přesto např. některé metody stanovení sorpční kapacity nebo metoda půdní pasty běžně používají centrifugaci.

Velký počet půdních typů a druhů se značně rozdílnými vlastnostmi způsobuje, že ne všechny metody vyluhování přijatelných resp. pohotových živin jsou univerzální pro všechny zeminy. Týká se to především slabě kyselých pufovaných extrakčních roztoků pro vyluhování fosforečnanů, jejichž tlumivá kapacita nestačí kompenzovat obsah uhličitánů v zeminách nebo jejich zásaditou reakci. Kromě toho se též poněkud liší vazba fosforu v bezkarbonátových a karbonátových popř. zásaditých zeminách. Problém se nejčastěji řeší snížením navážky nebo korekcemi v případě kyselých činidel nebo použitím jiné metody, vhodnější pro karbonátové půdy, např. výluhu roztokem NaHCO_3 .

Na závěr všeobecně informativní kapitoly o analýzách půd by autor rád připomněl, že problematika i jen samotných chemických rozborů v tomto oboru je daleko rozsáhlejší a nezbyvá tedy, než studovat literaturu a sledovat vývoj. Dále ještě asi to, že přes uvedené potíže s odběrem a přípravou reprezentativního a homogenního vzorku nic neopravňuje chemika v laboratoři, aby z těchto důvodů jakkoliv slevoval z pravidel dobré laboratorní praxe resp. nepracoval podle pravidel svého umění, tedy "lege artis". Předpokládá se ovšem, že tato pravidla ovládá a dovede je tvůrčím způsobem uplatňovat. Chemik-analytik má mít stále na paměti, že jeho hlavním úkolem v kterémkoliv oboru je získávat správné informace s dosažitelnou přesností. Současné systémy sledování kvality práce laboratoří jsou schopné spíše hodnotit přesnost jejich práce, a to někdy až byrokraticky úporně, protože je to velmi snadné, zatímco správnost jejich práce, tj. poskytování pravdivého obrazu objektivní reality, je občas mimo zřetel. Jinak by se např. těžko mohlo stát, že akreditovaná laboratoř zjistí u profilu neporušené půdy v hloubce 1 m $\text{pH} < 5$ a současně asi 0,5% CaCO_3 . Připusťme, že v laboratoři může dojít k záměně vzorků apod., ale takový výsledek *nesmí* opustit laboratoř.

0.6. Literatura (příklady)

1. Bouška V. et al.: *Geochemie*. Academia, Praha 1980.
2. Duchoň F., Hampl J.: *Agrochemie*. ČSAZV-SNTL, Praha 1959
3. Filippova N. A.: *Fazovyj analiz rud i produktov ich pererabotki*. Chimija, Moskva 1975.
4. Gupta S., Häni H.: *Methoden für Bodenuntersuchungen*. Eidgenössische Forschungsanstalt für Agrikulturchemie und Umwelthygiene, Liebefeld –Bern 1989
5. Hanamann J.: *O lučebném složení různých orníc a hornin českých a jejich hospodářské ceně*. Archiv pro přírodovědecký výzkum Čech, VII. díl, číslo 3, Praha 1893.
6. Hoffmann G. et al.: *Methodenbuch*, Band I, Die Untersuchung von Böden. VDLUFA-Verlag, Darmstadt 1991, 1997.
7. Hraško J. a kol.: *Rozbory pôd*. Slovenské vydavateľstvo pôdohospodárskej literatúry, Bratislava 1962.
8. Kolektiv: *Denkansätze und Handlungskonzepte für den Bodenschutz in der Schweiz*. Bericht 55 des NF P 22. Zentrum für angewandte Ökologie, Liebefeld-Bern 1990.
9. Kosil V. a kol.: *Půdoznalství*. SPN, Praha 1962.
10. Kutílek M.: *Vodohospodářská pedologie*. SNTL, Praha 1978.
11. Kümmel R., Papp S.: *Umweltchemie. Eine Einführung*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1965.
12. Laník J., Halada J.: *Rozbory půd*. SZN, Praha 1956.
13. Lorenz K.: *8 smrtelných hříchů*. Panorama, Praha 1990.
14. Němec A.: *Rozbory hnojiv, rašelin a půd*. In: Chemická technologie, svazek VI., Technické rozbory, díl I., kapitola X. Čs. společnost chemická, Praha 1948.
15. Prax A., Jandák J., Pokorný E.: *Půdoznalství*. Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně, 1975.
16. Rösler H.J., Lange H.: *Geochemische Tabellen*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1965.
17. Ruh H., Brugger F., Schenk Ch.: *Ethik und Boden*. Bericht 52 des NFP 22. Liebefeld-Bern 1990.
18. Sánka M.: *Vzorkování půd-technika, metody, řízení jakosti*. Bulletin '96, roč. IV., č. 2/96, str. 27-37. ÚKZÚZ, odbor APVR, Brno 1996.
19. Scharpf H.C.: *Der Mineralstickstoff des Bodens als Maßstab für den Stickstoffdüngerbedarf*. Diss. TU Hannover, 1977.
20. Smolík L.: *Pedologie*. SNTL, Praha 1957.
21. Šarapatka B.: *Pedologie*. Vydavatelství Univerzity Palackého, Olomouc 1996.
22. Tomášek M.: *Půdy České republiky*. ČGÚ, Praha 2000.
23. Zbíral J.: *Jednotné pracovní postupy, Analýza půd I*, 2. vydání ÚKZÚZ, Brno 2002.
24. Zbíral J., Honsa I., Malý S.: *Jednotné pracovní postupy, Analýza půd III*. ÚKZÚZ, Brno 1997.
25. *Vyhláška č. 13/1994 Sb.*, kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu.
26. ČSN ISO 11 465. *Kvalita půdy-Stanovení hmotnostního podílu sušiny a hmotnostní vlhkosti půdy-Gravimetrická metoda*. Český normalizační institut, Praha 1998.

Stanovení efektivní kationtové výměnné kapacity půd extrakcí roztokem chloridu hexaamminkobaltitého (CoHEX)

Jiří Zbiral

**Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský, laboratorní odbor, Hroznová 2, 656 06
Brno,**

E-mail: jiri.zbiral@ukzuz.cz

Souhrn

Na reprezentativním souboru půd ČR bylo provedeno vyhodnocení vhodnosti použití metody stanovení efektivní kationtové výměnné kapacity (KVK) extrakcí chloridem hexaamminkobaltitým (CoHEX). V extraktu byl stanoven obsah kobaltu a dalších kationtů metodou ICP-OES. Dále byl extrakt použit pro destilační stanovení obsahu dusíku a pro spektrofotometrické stanovení zbývajících CoHEX. Absorbance extraktů byla měřena při 475 nm (absorbanční maximum CoHEX) a při 380 nm pro výpočet korekce na absorpci záření organickou hmotou půdy. Dále bylo provedeno stanovení KVK dle Gillmanna s tím, že pro stanovení byla provedena jen jednonásobná extrakce a KVK byla vypočtena ze součtu kationtů stanovených metodou plamenové atomové absorpční spektrofotometrie. Obdobně bylo provedeno stanovení potenciální kationtové výměnné kapacity, extrakce byla nahrazena elucí v kolonkách. KVK byla stanovena i součtem vytěsněných kationtů vápníku, hořčíku a draslíku v extraktu podle Mehliche 3. Obsah sodíku byl ve všech analyzovaných půdách z hlediska KVK zanedbatelný. Ve vzorcích byl také stanoven obsah karbonátů, výměnné pH (pH/CaCl₂) a obsah Ca, K, Mg, Fe, Al, Mn, Cu, Zn v extraktu podle Mehliche 3.

Bylo zjištěno, že metoda CoHEX je prakticky shodná se zjednodušenou metodou stanovení efektivní KVK podle Gillmanna, ale více se liší od součtové metody Mehlich 3 i metody elucí pufrovaným roztokem chloridu barnatého. Zavedení metody je snadné, používá se roztok o nízké koncentraci CoHEX a při spektrofotometrickém stanovení je metoda i málo náročná na přístrojové vybavení. Metoda je navíc velmi rychlá a málo pracná. Rušení vlivem přítomnosti organických látek při spektrofotometrickém stanovení se na souboru zkoumaných půd významně neprojevovalo.

Úvod

Vlastnosti půd závisí především na povaze povrchu půdních částic, zvláště na jejich celkovém povrchu a náboji. Náboj na povrchu půdních částic je odvozen ze dvou zdrojů. Permanentní (nezávislý na pH a iontové síle) vzniká záměnou kationtu o vyšším mocenství (Al, Si) kationtem o nižším mocenství (např. Mg) v aluminosilikátových minerálech půdy. Na hodnotě pH a iontové síly závisí disociace H^+ organické hmoty půdy, hydratovaných oxidů kovů a některých dalších součástí půdy. Při vyšším pH se zvyšuje zastoupení kladných nábojů na povrchu půdních částic /1/.

Kationtovou výměnnou kapacitu (KVK) půdy můžeme definovat jako míru kapacity půdy vázat výměnné kationty. KVK nám tedy indikuje sumu negativního náboje přítomného v definovaném množství půdy. V současné době se KVK vyjadřuje v mmol kladných nábojů na kg půdy (tedy v mmol chemických ekvivalentů na kg půdy). Je běžné i vyjádření v mekv/100g resp. cmol(+)/kg.

Sorpční komplex půd je v ČR nasycen zpravidla Ca^{2+} , K^+ , a Mg^{2+} . Ve výměnné formě se však mohou vyskytnout i další kationty (Na^+ , NH_4^+ , Cu^{2+} apod). V kyselých půdách je takto vázán i Al^{3+} , H^+ a případně Fe^{3+} . /2/

Celková (potenciální, maximální) kationtová výměnná kapacita je hodnota, která udává celkovou výměnnou schopnost půdy při vyšším pH, to znamená včetně nábojů vzniklých disociací při tomto pH. Stanovení se provádí postupným vytěsněním všech kationtů ze sorpčního komplexu jiným vhodným kationtem (často se používá baryum) při pH nad 8 kdy sorpční komplex půdy disociuje. Opětným vytěsněním tohoto kationtu do definovaného objemu, změřením jeho koncentrace v eluátu a titrací výměnné kyselosti se určí potenciální (totální) výměnné charakteristiky sorpčního komplexu půdy. Z používaných metod je široce rozšířená metoda z Komplexního průzkumu půd ČR (KPP) /3/ případně modifikace této metody podle Bascomba /4/.

Při stanovení **aktuální (efektivní) kationtové výměnné kapacity** se nejčastěji využívá vytěsnění výměnných iontů ze sorpčního komplexu roztokem vhodné soli a následného změření koncentrace vytěsněných kationtů v extraktu. Nejčastěji se opět používá Ba^{2+} nebo NH_4^+ . Extrakční činidlo by nemělo měnit pH půdy a ani by nemělo významně měnit iontovou sílu půdního roztoku. Tyto předpoklady jsou splněny jen zřídka a celou řadu postupů pro stanovení efektivní kationtové výměnné kapacity je třeba posuzovat s ohledem

na jejich omezení. V literatuře /3, 4/ je uveden podrobnější přehled a diskuse jednotlivých postupů.

Kromě kationtů z výměnných míst jsou často uvolňovány i kationty vázané jiným způsobem (cheláty s organickou hmotou půdy apod.) a tím dochází k celkovému nadhodnocení KVK. Toto nadhodnocení může být také způsobeno rozpouštěním některých součástí půdy (např. sádrovce v octanovém extraktu, karbonátů v kyselých extraktech apod.). K významným chybám při stanovení může dojít při využití součtové metody na půdách s vyšším obsahem rozpustných solí. V těchto případech je nezbytné nejprve tyto soli z půdy odstranit nebo použít jinou metodu stanovení.

Je třeba zdůraznit, že při uvádění hodnot KVK je uvedení informace o postupu, kterým byla hodnota získána, zcela zásadní. Porovnávání hodnot získaných různými metodami bez znalosti jejich případných omezení je velmi problematické /1, 2/.

Nejčastěji používané metody a jejich omezení

Potenciální kationtová výměnná kapacita je poměrně konstantní vlastnost půdy a metoda, která byla použita v KPP a její obdoba byla normována /4/, je široce používaná a doporučovaná. Je možné využít metodu eluce na koloně nebo opakovanou extrakci půdy. Značným nedostatkem obou těchto postupů je jejich pracnost a dále to, že může docházet ke srážení barya na síranech v půdě, které vede k jeho nedostatečnému zpětnému vymytí. Metoda je použitelná jen na půdách o obsahu karbonátů do 15% a i při nižších obsazích karbonátů je třeba s touto skutečností počítat při interpretaci výsledků. /7/

Pro stanovení aktuální (efektivní) KVK je doporučováno více metod, které je možné rozdělit podle více hledisek. Jednu skupinu tvoří metody, které využívají vytěsnění kationtů a jejich následné stanovení pro zjištění KVK součtovou metodou. V půdách ČR je zpravidla dostačující zjištění součtem obsahu vápníku, draslíku a hořčíku /8/. Jiné postupy využívají zpětnou extrakci sorbovaného kationtu a jeho stanovení. Postup podle Gillmanna, který používá extrakci roztokem chloridu barnatého s následnou reextrakcí barya kationtem hořečnatým, je normován /9, 10/. Často se využívá extrakce octanem amonným. Tato metoda je z hlediska interpretace i z hlediska teoretického velmi málo vhodná. Prvním důvodem je vyluhování při pH 7, t.j. vyluhování většinou při jiném pH než je pH půdy. Další velkou nevýhodou je částečné rozpouštění karbonátů a případně i sádry. Tato skutečnost zcela

znemožňuje použití této metody pro karbonátové půdy a pro půdy s reziduálním vápencem (i několik let po vápnění) zvláště při využití součtu kationtů nebo při výpočtu relativního zastoupení kationtů v sorpčním komplexu půdy.

Podstatně vhodnější jsou metody využívající k vyluhování roztoky solí bez pufracího účinku. Jde např. o chlorid amonný, chlorid barnatý nebo směsný roztok chloridu barnatého a chloridu amonného. /11/ Velmi dobrých výsledků bylo dosaženo i při použití chloridu hexaamminkobaltitého /12, 13, 14/. Vyluhovací roztok musí mít dostatečnou výměnnou schopnost pro všechny majoritní kationty v sorpčním komplexu a zároveň nesmí mít příliš vysokou iontovou sílu, aby nedocházelo k rozpouštění karbonátů resp. jiných minerálních složek půdy, které by nadhodnocovalo skutečnou kationtovou výměnnou kapacitu.

Vzhledem k postupnému rozšiřování počtu agrochemických laboratoří vybavených optickými emisními spektrometry s indukčně vázaným plazmatem je současný trend stanovení kationtové výměnné kapacity v jejím zjištění součtem vytěsněných kationtů po jednorázové extrakci. Kromě vyluhovacích roztoků popsaných výše (nebo jejich obdób) je možné také použít pro toto stanovení výluh tzv. univerzálními vyluhovadly. /15/ V systému AZZP ČR se používá výluh dle Mehliche 3 /16/ pro stanovení obsahu rostlinám přístupných živin. Součtem obsahu vápníku, hořčíku a draslíku v extraktu se zjistí hodnota KVK. Nevýhodou postupu je, že extrakční roztok podle Mehliche mění pH půdy při extrakci a vzhledem ke kyselé reakci není tento postup použitelný pro půdy s obsahem karbonátů. Pro kyselé půdy, kde není možné zanedbat podíl H^+ v sorpčním komplexu, se v AZZP zjišťuje tento podíl zjednodušenou titrací podle Adamse a Evanse /17, 18, 19/. Z takto stanoveného KVK je potom možné zjistit zastoupení jednotlivých kationtů v sorpčním komplexu půdy.

Cílem práce bylo porovnání metody stanovení efektivní KVK extrakcí chloridem hexaamminkobaltitým (CoHEX) s dalšími jednoduchými postupy pro zjištění jeho vhodnosti pro půdy ČR. Některé postupy pro stanovení KVK byly zjednodušeny tak, aby pracností přibližně odpovídaly metodě CoHEX. Zbývající CoHEX po extrakci byl zjišťován spektrofotometrickým stanovením s korekcí na přítomné zbarvené organické látky, stanovením kobaltu metodou ICP společně s vytěsněnými kationty a stanovením dusíku metodou Kjeldahlovou.

Materiál a metody

Pro porovnání byly použity následující metody stanovení KVK:

- 1) extrakce chloridem hexaamminkobaltitým /12, 13 14/ - jedna extrakce s následným stanovením zbytkového CoHEX spektrofotometricky, kobaltu ICP-OES a dusíku destilačně. Dále bylo provedeno i stanovení KVK součtem vytěsněných kationtů vápníku, hořčíku a draslíku.
- 2) zjednodušené stanovení dle Gillmanna /9, 10/ – jedna extrakce roztokem chloridu barnatého a stanovení KVK součtem kationtů vápníku, hořčíku a draslíku v extraktu.
- 3) stanovení součtem vytěsněných kationtů po eluci roztokem chloridu barnatého s triethanolaminem (pH 8,2) podle JPP /2/
- 4) stanovení součtem kationtů vápníku, draslíku a hořčíku po extrakci podle Mehliche 3.

Pro statistické zpracování výsledků byl využit program EXCEL (Microsoft, Redmont, USA) a STATISTICA v. 5 (Statsoft, USA). Zpracování bylo provedeno podle literatury /20/.

Přístroje a zařízení

1. Rotační třepačka (ÚKZÚZ, ČR)
2. Spektrofotometr UV-2 (Thermo-Elemental, USA) s průtokovou kyvetou o optické délce 10 mm
3. Dilutor A310 (Gilson, Francie)
4. Kjeltec 1020 (Foss Tecator, Dánsko)
5. Optický emisní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem Iris Intrepid (Thermo Elemental, USA)
6. Atomový absorpční spektrofotometr SpectrAA200 (Varian, Austrálie)

Chemikálie a roztoky

Všechny používané chemikálie byly čistoty p.a. Pro přípravu roztoků byla používána demineralizovaná voda s kontrolovaným obsahem stanovovaných složek. Kalibrační standardní roztoky byly připraveny ředěním certifikovaných základních standardních roztoků o koncentraci 1 mg.ml^{-1} (Analytika, Praha) nebo ředěním připraveného roztoku CoHEX.

Vzorky půd

Pro ověření byly použity vzorky bazálního monitoringu půd ČR (21). Výběr bodů BMP byl volen tak, aby soubor co nejlépe odpovídal zastoupení jednotlivých půdních druhů a kultur ČR. Analyzovány byly pouze vzorky z bodů na orné půdě a to z orniční vrstvy (celkem 147 vzorků). Popisná statistika souboru je uvedena v tabulce 1. Z celkového počtu půd byl u 23 zjištěn obsah karbonátů v rozsahu 0,3 – 12,8 %.

Tabulka 1. Popisná statistika souboru analyzovaných vzorků v extraktu půd podle Mehlicha 3 [mg.kg⁻¹]

Statistika	Průměr	Medián	Minimum	Maximum	Dolní kvartil	Horní kvartil
pH_{výměnné}	6.43	6.49	4.63	7.60	5.96	6.99
P	119	101	26	410	69	149
K	232	217	39	869	154	269
Mg	177	156	31	1030	102	235
Ca	3193	2588	939	12578	1912	3629
Cu	4.13	3.43	0.50	23.5	2.16	5.06
Zn	5.84	4.84	1.46	20.7	3.89	6.76
Mn	154	151	25	377	113	183
Fe	398	407	66	889	319	488
Al	878	886	124	1544	738	1000

Pracovní postup

Vzorky byly extrahovány roztokem CoHEX (5 g půdy, 50 ml 0,0166 M roztoku chloridu hexaamminkobaltitého, extrakce 60 min při 20 °C). V extraktu byl stanoven obsah kobaltu a dalších kationtů metodou ICP-OES. Výběr čar byl proveden tak, aby bylo možné stanovení bez předchozího ředění (Ca 318,1; Co 241,7; Mg 279,0; K 766,4). Dále byl extrakt použit pro destilační stanovení obsahu dusíku a pro spektrofotometrické stanovení zbývajících CoHEX. Absorbance extraktů byla měřena jednak při 475 nm (absorbanční maximum CoHEX) a dále při 380 nm pro výpočet korekce na absorpci záření organickou hmotou půdy. Dále byla stanovena KVK dle Gillmanna s tím, že byla provedena jen jednonásobná extrakce

a KVK byla vypočtena ze součtu kationtů stanovených metodou plamenové atomové absorpční spektrofotometrie. Obdobně bylo provedeno stanovení potenciální kationtové výměnné kapacity roztokem chloridu barnatého při pH 8,2, kde však byla extrakce nahrazena elucí v kolonkách. KVK byla stanovena i součtem vytěsněných kationtů vápníku, hořčíku a draslíku v extraktu podle Mehlicha 3. Ve vzorcích byl také stanoven obsah karbonátů, výměnné pH (pH/CaCl_2) a obsah Ca, K, Mg, Fe, Al, Mn, Cu, Zn v extraktu podle Mehlicha 3. Obsah sodíku byl ve všech analyzovaných půdách z hlediska KVK zanedbatelný. Pro zjištění možných anomálií v absorpčním spektru byla proměřena spektra všech extraktů.

Výsledky a diskuse

Porovnání různých metod stanovení KVK po extrakci roztokem CoHEX

V tabulkách 2, 3, 4, 5 a na obr. 2 jsou uvedeny výsledky statistického zpracování dat pro metodu spektrofotometrického stanovení zbývajícího kobaltitého komplexu, destilačního stanovení dusíku (DEST), ICP-OES stanovení kobaltu (ICP) a výsledků KVK získaných součtem vytěsněných kationtů vápníku, hořčíku a draslíku (SUMA). Na obr. 2 jsou absorpční spektra jednotlivých extraktů.

Korelační analýza (tabulka 3) udává těsnost lineárního vztahu mezi jednotlivými postupy. Korelační koeficienty v tabulce odpovídají hodnotám Pearsonových korelačních koeficientů.

Lineární regrese souboru byla vypočtena pro data celého souboru. Všechny výpočty byly provedeny pro $p = 0.95$. Byla testována významnost koeficientů **a** a **b**. Interval spolehlivosti stanovení konstanty (a) v žádném sledovaném případě neobsahoval nulu a interval spolehlivosti směrnice (b) jedničku, takže bylo možné konstatovat, že mezi porovnávanými metodami je statisticky průkazný rozdíl na zvolené hladině významnosti /20/.

Mezi metodami je lineární vztah, korelační koeficienty jsou pro všechny porovnávané metody blízké jedničce. Z výsledků regresní analýzy i z hodnot popisné statistiky je však zřejmé, že mezi metodami jsou statisticky významné rozdíly. Nejvyšší hodnoty dává metoda stanovení kobaltu ICP-OES. Důvodem je pravděpodobně rozdíl v matici kalibračních standardních roztoků a měřených extraktů. V důsledku fyzikálních interferencí a interferencí vlivem přítomnosti snadno ionizovatelných prvků dochází k depresi signálu kobaltu v reálných vzorcích asi o 10-15 % rel. Při přepočtu pak z nižší naměřené koncentrace kobaltu v roztoku vyplývá vyšší hodnota zjištěné KVK. Hodnoty zjištěné spektrofotometricky jsou

nejnižší. Vzhledem k tomu, že jsou nižší i než hodnoty KVK zjištěné prostým součtem uvolněných kationtů, dá se předpokládat, že tato nižší hodnota je způsobena nepřesnou kompenzací vlivu zbarvených organických látek. Destilační stanovení dusíku je z použitých metod stanovení nejpracnější, ale stanovení je velmi přesné. Při stanovení se zanedbávají všechny rozpustné formy dusíku, které přejdou do roztoku při extrakci půdy a jsou přičteny k obsahu dusíku v roztoku CoHEX. Stanovení součtem tří nejvýznamnějších kationtů nezahrnuje další kationty sorpčního komplexu půdy vytěsněné kationtem hexaamminkobaltitým a naopak zahrnuje kationty přítomné ve formě rozpustných solí. Z výsledků je však zřejmé, že tento obsah byl ve sledovaných půdách velmi nízký. Jestliže vezmeme metodu DEST jako referenční, pak metoda SPEFO dává výsledky asi o 7-9 % nižší, metoda ICP asi o 10 – 12 % vyšší a metoda SUMA asi o 4-5 % vyšší. Pro další porovnání různých metod stanovení KVK byla pro metodu CoHEX vybrána metoda DEST. Z obr. 1, kde jsou zaznamenána absorpční spektra všech extraktů půd CoHEX, je zřejmé, že píky jsou ve všech případech symetrické a rušení vlivem přítomnosti zbarvených organických látek není příliš výrazné.

Tabulka 2. Popisná statistika výsledků stanovení KVK metodou CoHEX [cmol+.kg⁻¹]

Stanovení	AP	MED	MIN	MAX	LQ	UQ
SPEFO	12,4	11,4	4,7	36,9	9,2	14,7
DEST	13,3	12,1	2,6	42,1	9,2	16,1
ICP	15,1	13,6	5,5	44,9	10,7	18,4
SUMA	13,9	12,4	4,3	46,1	9,7	17,0

Legenda: AP – aritmetický průměr, MED – medián, MAX – maximální hodnota, MIN – minimální hodnota, LQ – dolní kvartil, UQ – horní kvartil

Tabulka 3. Pearsonovy korelační koeficienty pro stanovení KVK metodou CoHEX

	SPEFO	DEST	ICP	SUMA
SPEFO	1			
DEST	0,994054	1		
ICP	0,994015	0,996273	1	
SUMA	0,995899	0,995949	0,995618	1

Tabulka 4: Výsledky statistického vyhodnocení. Rovnice $Y = a + bX$, kde Y je metoda DEST

Metoda	$a_{\min}$	a	$a_{\max}$	$b_{\min}$	b	$b_{\max}$	R^2
SPEFO	-1,79	-1,51	-1,22	1,17	1,19	1,22	0,988
ICP	-1,12	-0,90	-0,68	0,93	0,94	0,95	0,993
SUMA	0,29	0,50	0,70	0,91	0,92	0,94	0,992

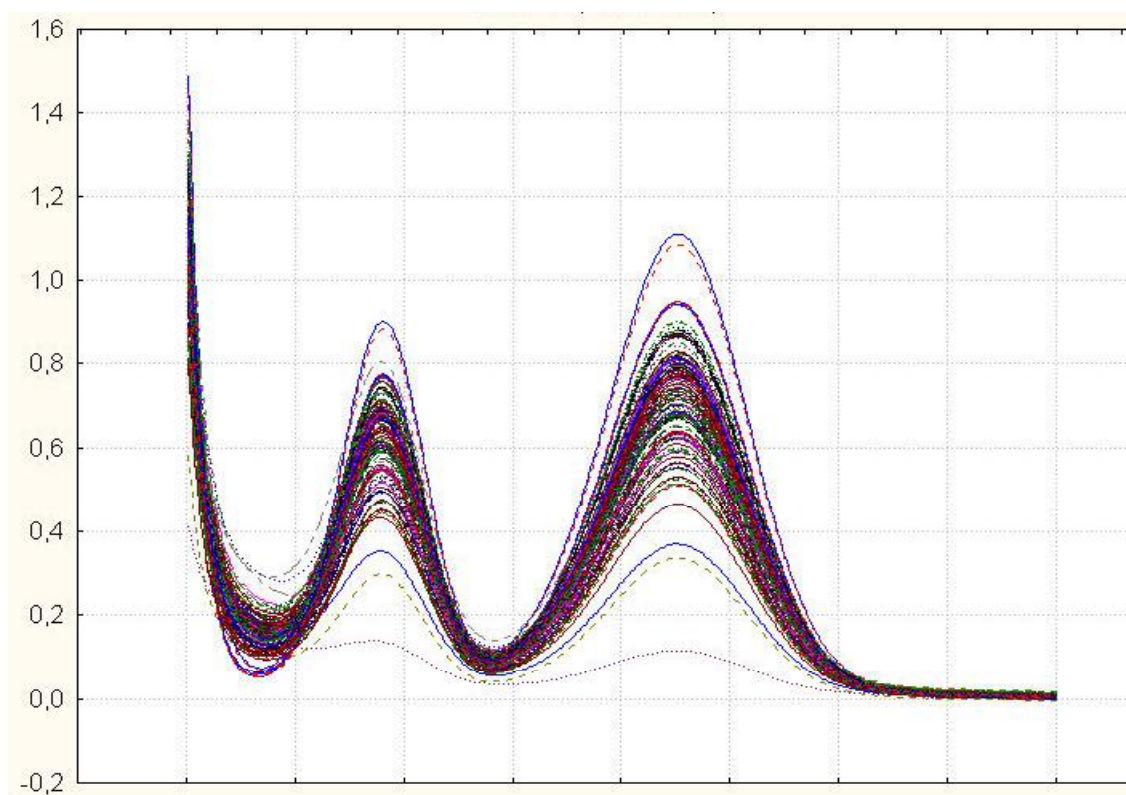
Tabulka 5. Výsledky statistického vyhodnocení. Rovnice $Y = bX$, kde Y je metoda DEST.

Metoda	SPEFO	ICP	SUMA
b	1,089	0,889	0,953
R^2	0,979	0,989	0,991

Legenda k tabulkám 4 a 5: a – úsek lineární regresní rovnice
 b – směrnice lineární regresní rovnice
 R^2 – koeficient determinace lineární regresní rovnice

Legenda k tabulkám 2 – 5 a k obr. 1: SPEFO – spektrofotometrické stanovení CoHEX v extraktu, DEST – destilační stanovení dusíku v extraktu, ICP – stanovení kobaltu v extraktu metodou ICP-OES, SUMA – stanovení KVK součtem kationtů vápníku, draslíku a hořčíku v extraktu (stanoveno metodou ICP-OES)

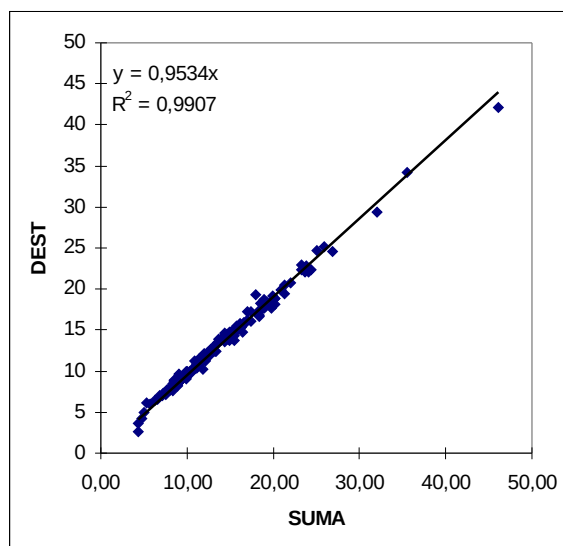
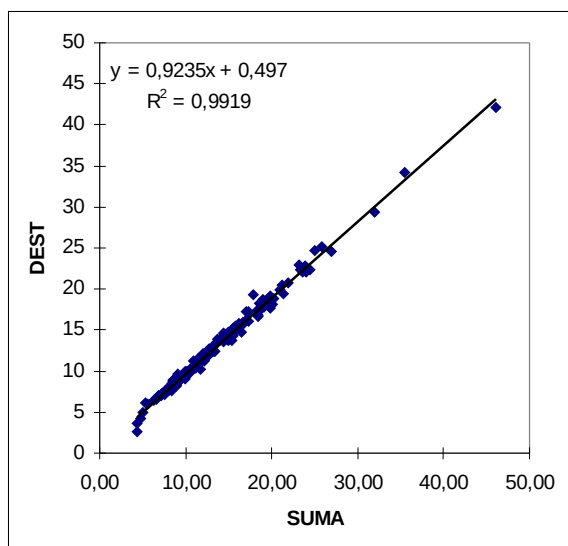
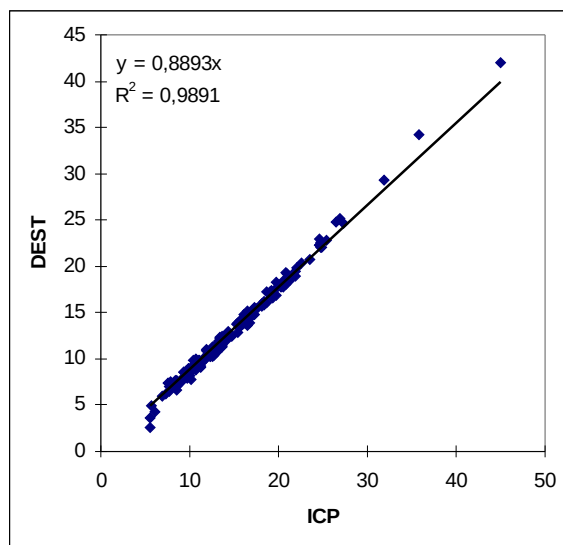
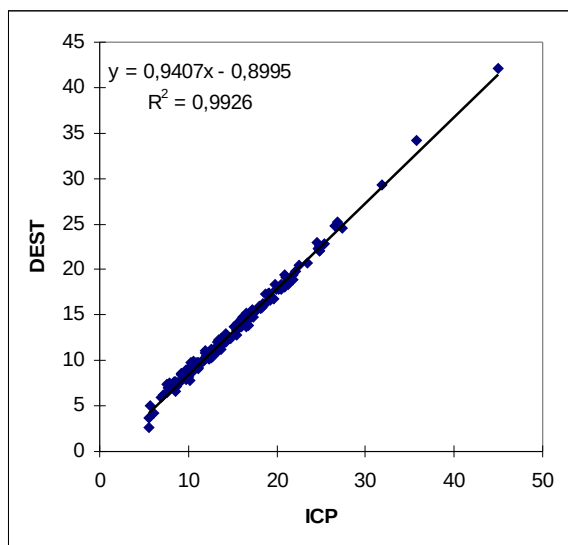
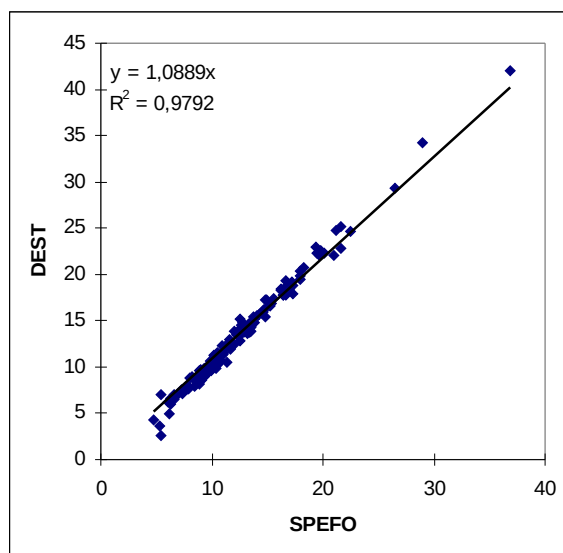
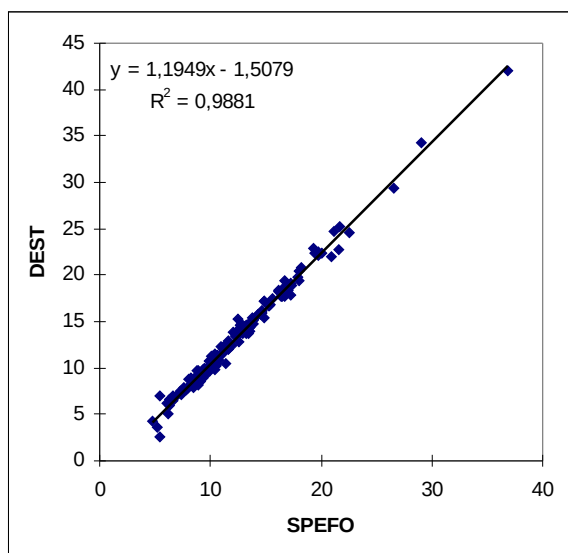
Obr. 1. Absorpční spektra extraktů půd CoHEX od 250 do 650 nm



Obr. 2. Lineární regrese pro různé metody stanovení KVK extrakcí CoHEX

$$Y = bX + a$$

$$Y = bX$$



Porovnání různých rychlých a zjednodušených metod pro stanovení efektivní KVK

Porovnávány byly následující metody: stanovení metodou CoHEX s destilační koncovkou (CEC_C), stanovení podle Mehlicha 3, součet kationtů (CEC_M3S), stanovení elucí pufovaným chloridem barnatým, součet kationtů (CEC_MS), stanovení nepufovaným chloridem barnatým po jedné extrakci – zjednodušený postup podle Gillmanna, součet kationtů (CEC_G). Kromě hodnoty KVK byly pro součtové metody porovnávány zjištěné obsahy jednotlivých kationtů (vápníku, hořčíku a draslíku). Pro porovnání stanovení KVK a vápníku byl ještě soubor zpracováván jako celek a následně po vyloučení půd s obsahem karbonátů.

Kationtová výměnná kapacita

Z tabulek 6 – 8 a z obr. 3 shodně vyplývá, že mezi metodami je různě těsná závislost. Mezi vztažnou metodou (CoHEX) a součtovou metodou po extrakci roztokem chloridu barnatého (CEC_G) nebyl zjištěn statisticky průkazný rozdíl na zvolené hladině významnosti. Tato skutečnost je velmi významná pro posouzení účelnosti zavedení metody CoHEX. Mezi metodami, které mění pH půdy a metodou CoHEX je podle očekávání vztah volnější. Vyloučení půd s obsahem karbonátů těsnost vztahů nezlepší. Tato skutečnost je však dána především vypuštěním vlivných bodů s vysokou zjištěnou hodnotou KVK, které uměle zlepšovaly výsledky regresní analýzy. Stanovení součtovou metodou podle Mehlicha 3 dává výsledky o 10 – 30 % vyšší, stejně jako výsledky po extrakci pufovaným roztokem chloridu barnatého. Z výsledků popisné statistiky je zřejmé, že vysoké zjištěné hodnoty KVK odpovídají karbonátovým půdám a jsou způsobeny rozpouštěním karbonátů. Tento fakt je zřejmý i z obsahu vápníku v extraktech.

Tabulka 6. Popisná statistika výsledků stanovení KVK různými metodami [cmol+.kg⁻¹]

Metoda	AP	MED	MIN	MAX
celý soubor (147 půd)				
CEC_C	13,3	12,1	2,6	42,1
CEC_M3S	17,3	14,3	5,0	62,5
CEC_MS	17,4	15,4	4,3	66,5
CEC_GS	13,9	12,7	4,2	41,5
bez půd s obsahem karbonátů (124 půd)				
CEC_C	12,5	11,4	2,6	24,7
CEC_M3S	14,9	13,6	5,0	32,7
CEC_MS	15,8	14,6	5,3	41,0
CEC_GS	13,0	12,3	4,2	24,4

Legenda: AP – aritmetický průměr, MED – medián, MAX – maximální hodnota, MIN – minimální hodnota, LQ – dolní kvartil, UQ – horní kvartil

Tabulka 7. Pearsonovy korelační koeficienty pro stanovení vápníku

Metoda	CEC_C	CEC_M3S	CEC_MS	CEC_GS
celý soubor (147 půd)				
CEC_C	1			
CEC_M3S	0,834	1		
CEC_MS	0,9074	0,826	1	
CEC_GS	0,934	0,838	0,855	1
bez půd s obsahem karbonátů (124 půd)				
CEC_C	1			
CEC_M3S	0,872	1		
CEC_MS	0,883	0,807	1	
CEC_GS	0,918	0,806	0,780	1

Tabulka 8. Výsledky statistického vyhodnocení. Rovnice $Y = a + bX$, kde Y je metoda CEC_C

Metoda	$a_{\min}$	a	$a_{\max}$	$b_{\min}$	b	$b_{\max}$	R^2
celý soubor (147 půd)							
CEC_M3S	3,61	4,68	5,75	0,44	0,50	0,55	0,696
CEC_MS	2,81	3,64	4,47	0,51	0,56	0,60	0,823
CEC_GS	-0,78	0,11	1,01	0,95	1,01	1,01	0,872
bez půd s obsahem karbonátů (124 půd)							
CEC_M3S	0,64	1,79	2,92	0,64	0,71	0,79	0,761
CEC_MS	1,64	2,65	3,65	0,56	0,62	0,68	0,779
CEC_GS	-0,82	0,19	1,19	0,87	0,95	1,02	0,842

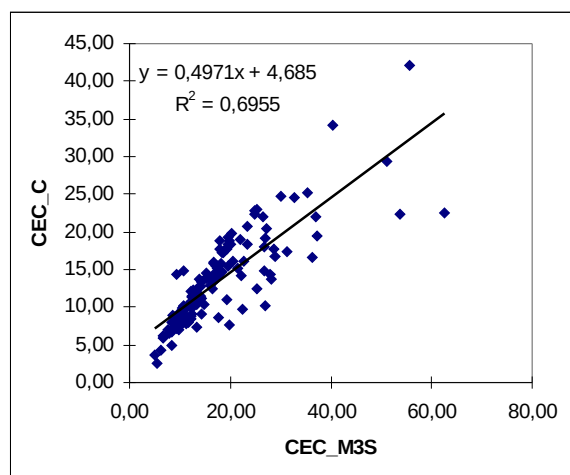
Porovnání obsahu vápníku v extraktech

Z tabulek 9 - 11 a z obr. 4 shodně vyplývá, že mezi metodami je různě těsná závislost. Vzhledem k dominantnímu postavení vápníku v sorpčním komplexu sledovaných půd jsou závislosti obdobné jako pro KVK. Mezi vztažnou metodou extrakce CoHEX (Ca_C) a součtovou metodou po extrakci roztokem chloridu barnatého (Ca_G) také nebyl zjištěn statisticky průkazný rozdíl na zvolené hladině významnosti. Vyloučení půd s obsahem karbonátů těsnost vztahů nezlepší. Tato skutečnost je však dána především vypuštěním vlivných bodů s vysokou zjištěnou hodnotou obsahu vápníku, které uměle zlepšovaly výsledky regresní analýzy. Stanovení součtovou metodou podle Mehlicha 3 dává výsledky o 10 – 30 % vyšší, stejně jako výsledky po extrakci pufrovaným roztokem chloridu barnatého. Z výsledků popisné statistiky je zřejmé, že vysoké zjištěné hodnoty obsahu vápníku odpovídají půdám s vyšším obsahem uhličitanu vápenatého.

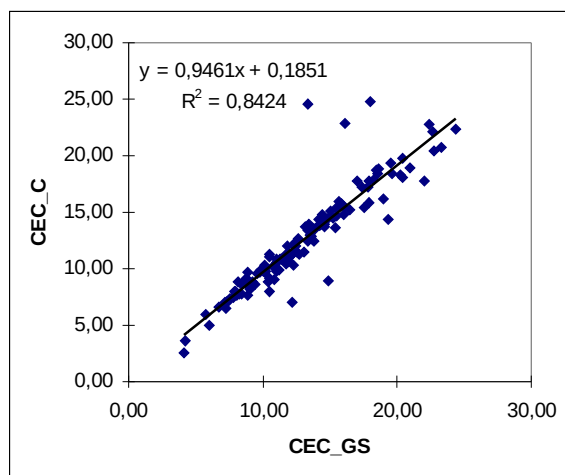
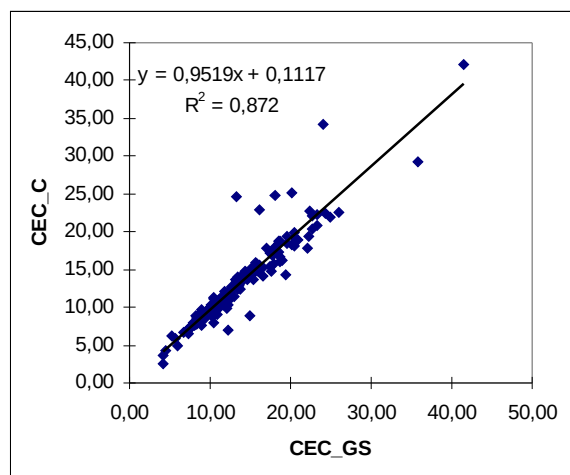
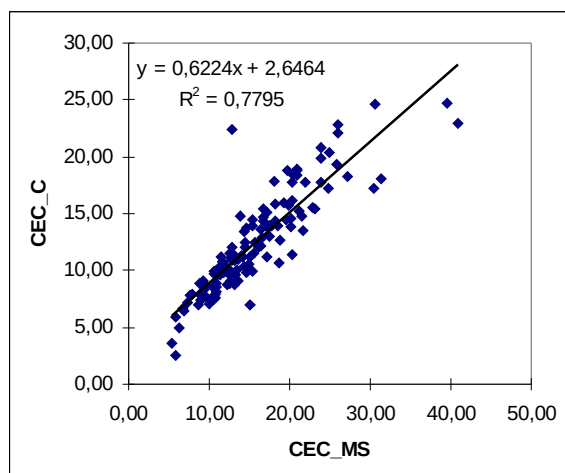
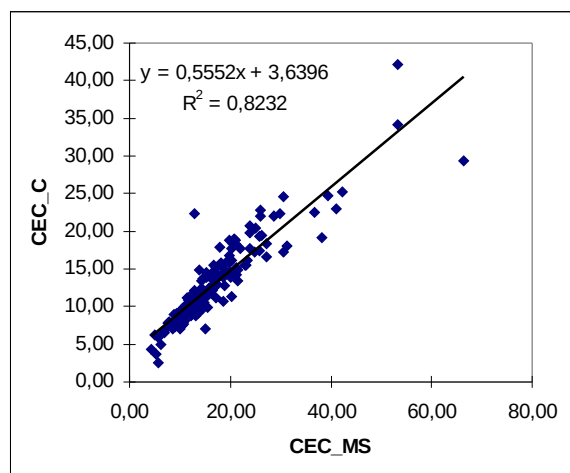
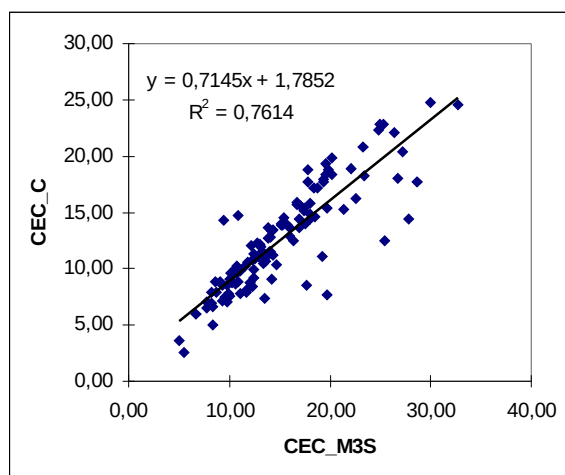
Legenda k tabulkám 9 - 11: Ca_C - stanovení vápníku v extraktu CoHEX; Ca_M3 – vápník v extraktu Mehlich 3; Ca_M – vápník v eluátu pufrovaným chloridem barnatým; Ca_G - stanovení obsahu vápníku v extraktu nepufrovaným chloridem barnatým po jedné extrakci – zjednodušený postup podle Gillmanna.

Obr. 3. Lineární regrese pro různé metody stanovení KVK.

celý soubor půd



pouze půdy bez obsahu karbonátů



Tabulka 9. Popisná statistika zjištěných obsahů vápníku [cmol+.kg⁻¹]

Metoda	AP	MED	MIN	MAX
celý soubor (147 půd)				
Ca_C	12,1	10,6	3,8	36,5
Ca_M3	15,2	12,7	4,4	59,7
Ca_M	15,3	11,2	3,4	65,0
Ca_G	12,2	11,2	3,6	34,5
bez půd s obsahem karbonátů (124 půd)				
Ca_C	11,2	10,2	3,8	25,0
Ca_M3	13,0	11,6	4,4	30,6
Ca_M	13,8	12,7	4,8	37,3
Ca_G	11,4	10,7	3,6	22,4

Legenda: AP – aritmetický průměr, MED – medián, MAX – maximální hodnota, MIN – minimální hodnota, LQ – dolní kvartil, UQ – horní kvartil

Tabulka 10. Pearsonovy korelační koeficienty pro stanovení vápníku

Metoda	Ca_C	Ca_M3	Ca_M	Ca_G
celý soubor (147 půd)				
Ca_C	1			
Ca_M3	0,852	1		
Ca_M	0,895	0,815	1	
Ca_G	0,934	0,833	0,841	1
bez půd s obsahem karbonátů (124 půd)				
Ca_C	1			
Ca_M3	0,884	1		
Ca_M	0,863	0,796	1	
Ca_G	0,914	0,797	0,763	1

Tabulka 11. Výsledky statistického vyhodnocení. Rovnice $Y = a + bX$, kde Y je obsah Ca zjištěný metodou CoHEX (Ca_C)

Metoda	$a_{\min}$	a	$a_{\max}$	$b_{\min}$	b	$b_{\max}$	R^2
celý soubor (147 půd)							
Ca_M3	3,24	4,17	5,09	0,47	0,52	0,57	0,727
Ca_M	2,52	3,34	4,16	0,53	0,57	0,62	0,802
Ca_G	-1,09	-0,25	0,59	0,95	1,01	1,08	0,872
bez půd s obsahem karbonátů (124 půd)							
Ca_M3	0,55	1,54	2,53	0,67	0,74	0,81	0,782
Ca_M	1,46	2,46	3,46	0,57	0,63	0,70	0,744
Ca_G	-0,96	-1,01	0,94	0,90	0,98	1,06	0,836

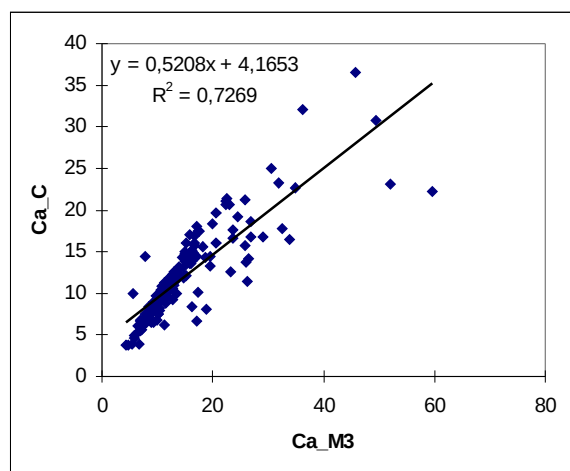
Porovnání obsahu hořčíku a draslíku v extraktech

Z tabulek 12 - 15 a z obr. 5 shodně vyplývá, že pro **hořčík** je mezi metodami těsná závislost. Rozdíl mezi metodou Mg_C a Mg_G je sice statisticky významný, ale rozdíly jsou v rozsahu 1 – 10% rel. Metoda Mehlich 3 dává oproti tomu hodnoty vyšší v rozsahu 1 – 30%. Pro **draslík** je závislost volnější především pro extrakci podle Mehliche 3 (jen 59% vzorků odpovídá lineární regresní rovnici). Pravděpodobně se zde uplatňuje vliv přítomných amonných iontů v extrakčním činidle Mehlich 3. Pro ostatních postupy je vztah poněkud těsnější.

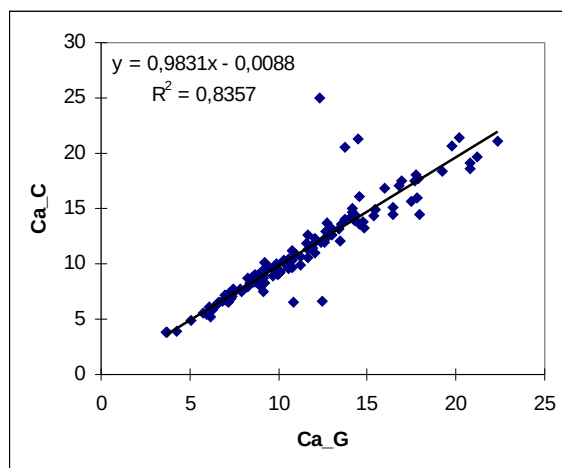
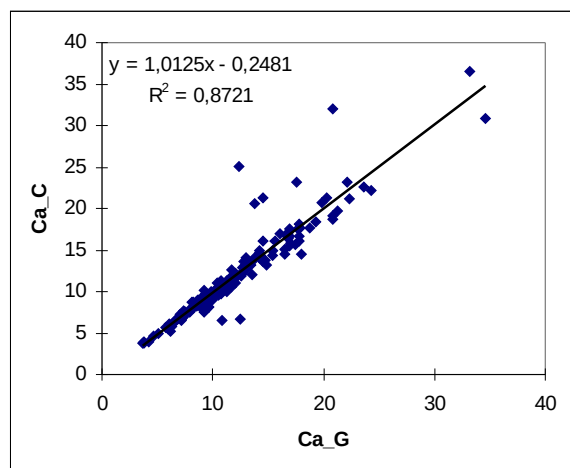
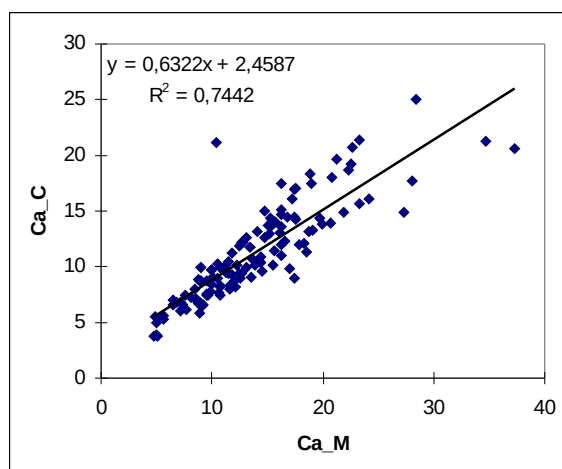
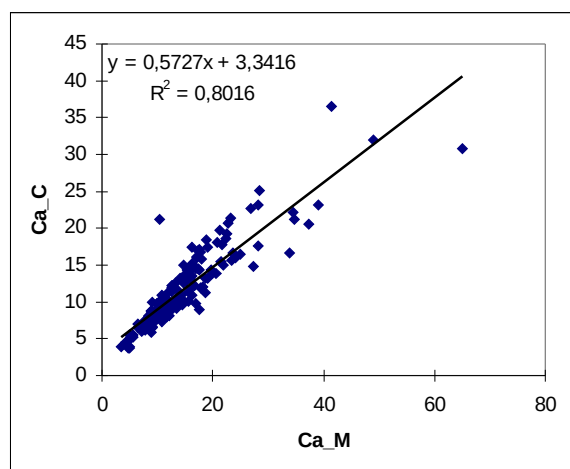
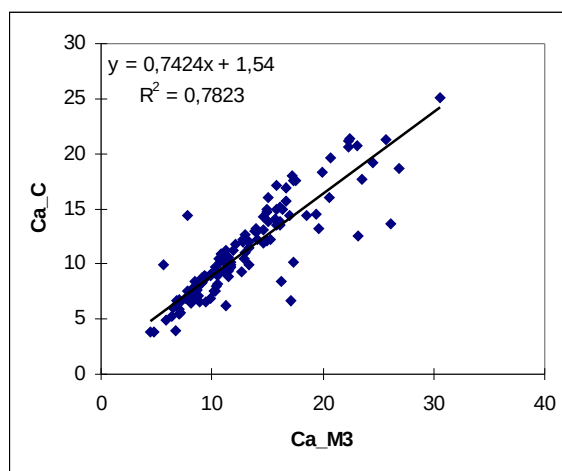
Legenda k tabulkám 12-15: Mg_C - stanovení hořčíku v extraktu CoHEX; Mg_M3 – hořčík v extraktu Mehlich 3; Mg_M – hořčík v eluátu pufrovaným chloridem barnatým; Mg_G - stanovení obsahu hořčíku v extraktu nepufrovaným chloridem barnatým po jedné extrakci – zjednodušený postup podle Gillmanna. K_C - stanovení draslíku v extraktu CoHEX; K_M3 – draslík v extraktu Mehlich 3; K_M – draslík v eluátu pufrovaným chloridem barnatým; K_G - stanovení obsahu draslíku v extraktu nepufrovaným chloridem barnatým po jedné extrakci – zjednodušený postup podle Gillmanna.

Obr. 4. Lineární regrese pro různé metody - stanovení vápníku.

celý soubor půd



pouze půdy bez obsahu karbonátů



Tabulka 12. Popisná statistika zjištěných obsahů hořčíku a draslíku [cmol+.kg⁻¹]

Metoda	AP	MED	MIN	MAX
Mg				
Mg_C	1,26	1,10	0,17	8,51
Mg_M3	1,46	1,28	0,33	8,05
Mg_M	1,44	1,23	0,21	10,61
Mg_G	1,22	1,06	0,18	7,50
K				
K_C	0,51	0,46	0,09	2,06
K_M3	0,64	0,57	0,11	2,18
K_M	0,67	0,62	0,13	3,49
K_G	0,44	0,39	0,08	1,78

Legenda: AP – aritmetický průměr, MED – medián, MAX – maximální hodnota, MIN – minimální hodnota, LQ – dolní kvartil, UQ – horní kvartil

Tabulka 13. Pearsonovy korelační koeficienty pro stanovení hořčíku

Metoda	Mg_C	Mg_M3	Mg_M	Mg_G
Mg_C	1			
Mg_M3	0,966	1		
Mg_M	0,897	0,868	1	
Mg_G	0,987	0,962	0,890	1

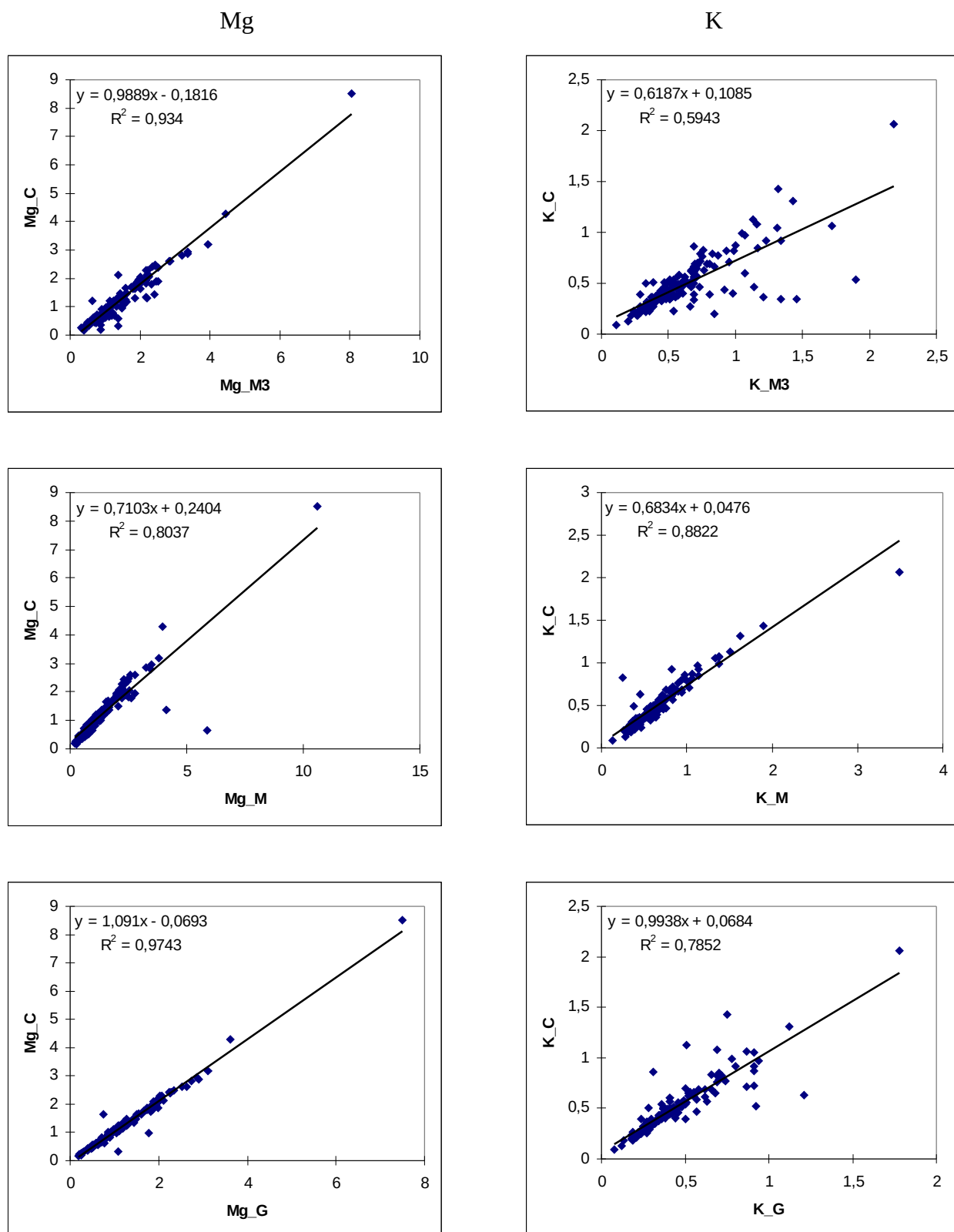
Tabulka 14. Pearsonovy korelační koeficienty pro stanovení draslíku

Metoda	K_C	K_M3	K_M	K_G
K_C	1			
K_M3	0,772	1		
K_M	0,939	0,724	1	
K_G	0,887	0,712	0,817	1

Tabulka 15. Výsledky statistického vyhodnocení. Rovnice $Y = a + bX$, kde Y je obsah K resp. Mg zjištěný metodou CoHEX (K_C; Mg_C)

Metoda	a_{min}	a	a_{max}	b_{min}	b	b_{max}	R²
Mg							
Mg_M3	-0,26	-0,18	-0,11	0,95	0,99	1,03	0,934
Mg_M	0,13	0,24	0,35	0,65	0,71	0,77	0,804
Mg_G	-0,11	-0,07	-0,03	1,06	1,09	1,12	0,974
K							
K_M3	0,05	0,11	0,17	0,53	0,62	0,70	0,594
K_M	0,02	0,05	0,08	0,64	0,68	0,72	0,882
K_G	0,03	0,07	0,11	0,91	0,99	1,08	0,785

Obr. 5. Lineární regrese pro různé metody - stanovení hořčíku a draslíku.



Závěr

Bylo zjištěno, že mezi různými metodami stanovení KVK po extrakci chloridem hexaamminkobaltitým jsou statisticky významné rozdíly. Nejvyšší hodnoty dává metoda stanovení kobaltu ICP-OES. Důvodem je pravděpodobně rozdíl v matici kalibračních standardních roztoků a měřených extraktů a s tím spojené interference. Hodnoty zjištěné spektrofotometricky jsou nejnižší. Vzhledem k tomu, že jsou nižší i než hodnoty KVK zjištěné prostým součtem uvolněných kationtů, dá se předpokládat, že tato nižší hodnota je způsobena nepřesnou kompenzací vlivu zbarvených organických látek. Destilační stanovení dusíku je z použitých metod stanovení nejpracnější, ale stanovení je velmi přesné. Při stanovení se zanedbávají všechny rozpustné formy dusíku, které přejdou do roztoku při extrakci půdy a jsou přičteny k obsahu dusíku v roztoku CoHEX. Stanovení součtem tří nejvýznamnějších kationtů nezahrnuje další kationty sorpčního komplexu půdy vytěsněné kationtem hexaamminkobaltitým a naopak zahrnuje kationty přítomné ve formě rozpustných solí.

Porovnáním s dalšími, zpravidla velmi rychlými a jednoduchými metodami stanovení KVK vyplývá:

- 1) metoda je prakticky shodná se zjednodušenou metodou stanovení efektivní KVK podle Gillmanna (extrakce chloridem barnatým při pH půdy)
- 2) metoda se více liší od součtové metody Mehlich 3 i metody elucí pufrovaným roztokem chloridu barnatého
- 3) zavedení metody je snadné, používá se roztok o nízké koncentraci a při spektrofotometrickém stanovení je metoda i málo náročná na přístrojové vybavení
- 4) rušení vlivem přítomnosti organických látek se na souboru zkoumaných půd významně neprojevilo. Je podezření, že používaný postup korekce vlivu zbarvených organických látek vede k určitému překompenzování a tím ke snížení výsledků.
- 5) pro současné stanovení KVK i zastoupení výměnných kationtů v extraktu je vhodné použití ICP-OES, ale pro stanovení kobaltu je třeba postup optimalizovat a omezit interference resp. korigovat signál

Literatura

1. Peveril, K.I., Sparrow, L.A., Reuter, D.J.: Soil Analysis, an interpretation manual. CSIRO Publishing, Collingwood, Australia, 147-157. 1999.
2. Zbiral J. JPP ÚKZÚZ. Analýza půd I. kapitola 5., 2. přepracované a rozšířené vydání, ÚKZÚZ Brno, 2002, ISBN 80-86548-15-5.
3. Sirový V., Facek Z.: Průzkum zemědělských půd ČSSR. (Souborná metodika) 3. díl, MZV, 1967.
4. ISO 13536. Soil quality – Determination of the potential cation exchange capacity and exchangeable cations using baryum chloride buffered at pH = 8.1. ISO, 1995.
5. Amacher M.C., Henderson R.E., Breithaupt M.D., Seale C.L., La Bauve J.M.: Unbuffered and Buffered Salt Methods for Exchangeable Cations and Effective Cation-Exchange Capacity. Soil Sci. Am. J., 54,1036-1042, 1990.
6. Ngewoh Z.S., Taylor R.W., Shuford J.W.: Exchangeable Cations and CEC Determination of Some Highly Weathered Soils. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 20 (17-18), 1833-1855, 1989.
7. Kuderna M., Blum W.E.H.: Zur Bestimmung der Kationenaustauschkapazität von Boden mittels Baryum. Z. Pflanzenernähr. Bodenk., 155, 25-27, 1992.
8. Staňa J., Trávník K., Zbiral J.: Stanovení kationtové výměnné kapacity půd metodou Mehlich II. Rost. Vyr. 38 (3-4) , 227-231, 1992.
9. ČSN ISO 11260. Kvalita půdy – Stanovení kationtové výměnné kapacity při pH půdy a výměnných kationtů za použití roztoku chloridu barnatého. Český normalizační institut, Praha, 1998.
10. Gillman, G.P.: A proposed method for the measurement of exchange properties of highly weathered soils. Austr. J. Soil Res. 17 ,129-139. 1979
11. Shuman L.M., Duncan R.R.: Soil Exchangeable Cations and Aluminium Measured by Ammonium Chloride, Potassium Chloride and Ammonium Acetate. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 21, (13-16), 1217-1228, 1990.
12. ISO TC190, 2003. Soil quality - Determination of effective cation exchange capacity (CEC) and exchangeable cations using a cobaltihexammine trichloride solution. Doc. ISO TC190/SC3/WG8/N0095.
13. Ciesielski, H., Sterckeman, T.: A comparison between three methods for the determination of cation exchange capacity and exchangeable cations in soils. agronomie, 17, 9-16, 1997.

14. Ciesielski, H., Sterckeman, T.: Determination of cation exchange capacity and exchangeable cations in soils by means of cobalt hexamine trichloride. Effect of experimental conditions. *agronomie*, 17, 1-7, 1997.
15. J.Benton Jones, Jr.: Universal Soil Extractants: Their Composition and Use. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 21 (13-16), 1091-1103, 1990.
16. Mehlich, A. 1984. Mehlich 3 soil test extractant a modification of Mehlich 2 extractant. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 15, 1409-1416.
17. Adams F., Evans C.E.: A rapid method for measuring lime requirement of red-yellow podzolic soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 26, 355-357, 1962.
18. Hajek B.F., Adams F., J.T.Cope, Jr.: A rapid determination of exchangeable Bases, acidity and base saturation for soil characterization. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 36, 1972.
19. Zbíral, J., 1994: Stanovení podílu H^+ v sorpčním podílu půdy. (Determination of H^+ in the Sorption Complex of Soil.) *Rostl. Vyr.*, 40: 253-259.
20. Meloun, M., Militký, J. 1994. Statistické zpracování experimentálních dat. Plus Praha.
21. Sánka, M., Chvátal, V., Němec, P. 1998. Bazální monitoring zemědělských půd a monitoring atmosferické depozice. Metodické postupy. ÚKZÚZ Brno.

Ověření mechanického děliče

Rotary sample divider laborette 27

Romana Hosmanová, Michal Douša¹

**Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Brno; Regionální laboratorní oddělení
Plzeň, Slovanská alej 20, 326 00 Plzeň, e-mail: romana.hosmanova@ukzuz.cz**

¹ **Quinta – Analytica s.r.o., Hvězdoslavova 1600, 149 00 Praha 4, e-mail:
hplc@seznam.cz**

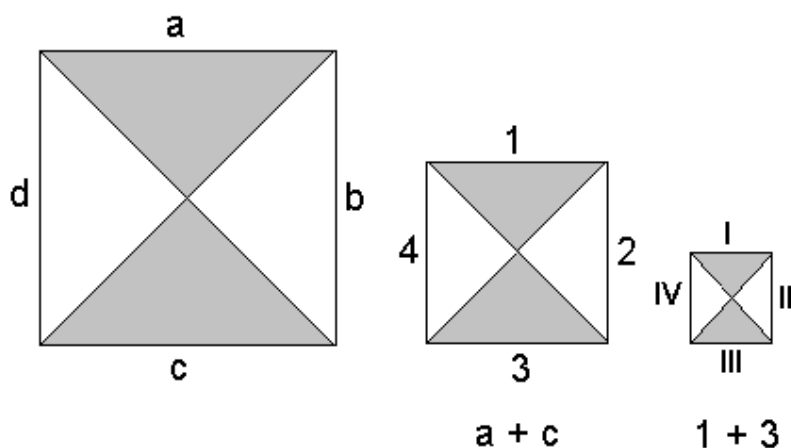
Krmiva se vždy upravují podle požadavku na jejich zkoušení. Úprava vzorku se volí podle jeho druhu, konzistence, struktury, vlhkosti a obsahu tuku. Úprava vzorku se musí vždy provádět za takových podmínek, aby nedocházelo k nevratným změnám v látkovém složení upravovaného vzorku (oddělování šťávy, vysychání vzorku, kontaminaci, rozprášení, atd.). Laboratorní vzorek se buď přímo nebo po předběžné úpravě, upravuje dělením za účelem získání potřebného počtu a hmotnosti laboratorního vzorku. Vzorek se dělí jen tehdy, je-li dosaženo potřebného stupně zamíchání a velikost částic vyhovuje pro tuto úpravu. Dělením se musí získat díly, u nichž nesmí být porušena průměrnost vzorku. Provádí se mechanicky nebo ručně. Vzorek, který jakýmkoliv způsobem upravujeme pro stanovení průměrného složení určitého materiálu, musí být reprezentativní (1), tj. musí mít kvalitativní a kvantitativní složení odpovídající průměrnému složení materiálu, ze kterého byl vzorek odebrán. Způsob úpravy a další postupy stanovuje vždy vyhláška. (2)

Účelem této práce je ověření vlivu mechanického děliče vzorku na obsah sledovaných znaků a navrhnutí způsobu přípravy různých vzorků krmiv.

Způsoby přípravy dělení vzorku

Ruční dělení se provádí zpravidla kvartací, kdy se vždy protilehlé výseče, získané z tvaru zploštělého kužele homogenizovaného laboratorního vzorku, spojí a zbývající dvě výseče se vylučují (obr. 1). Takto se postupuje opakovaně až do získání potřebné hmotnosti

laboratorního vzorku. Ke kvartaci se používá šablon nebo i rukou po stlačení kuželovité vrstvy do kruhové vrstvy; tato se křížově dělí a dále se postupuje jako při použití šablon.



Obrázek č. 1: Postup zmenšování vzorku čtvercovým dělením (kvartací).

Průměrný (konečný) vzorek potřebné hmotnosti vznikne smísením I + III. dílu

Mechanické dělení se provádí různými druhy mechanických děličů, které musí splňovat tyto funkční požadavky

- poskytnout nejméně jednu reprezentativní část z celkové hmotnosti děleného laboratorního vzorku,
 - zajistit poměrné dělení i pro ne zcela homogenní vzorky,
 - pracovní rychlost pohyblivých částí děličů musí být rovnoměrná a nesmí přesáhnout 1 m/s a průměr cest, musí být nejméně 2,5krát větší než je maximální velikost částic děleného vzorku,
 - dělicí poměr musí být konstantní v požadovaných mezích,
 - poskytnout minimální hmotnost jedné části pro přípravu analytického vzorku.
- Mechanické děliče naopak nesmí měnit svou funkci vlivem děleného materiálu vzorku a ovlivňovat sledované znaky vzorku.

Experimentální část

Přístroje, zařízení a zkušební postupy

Vzorky byly mleté na mlýnku Minirazant (Komunální služby, Hranice na Mor., ČR), dělení vzorku byla prováděna na mechanickém děliči (Rotary sample divider laborette 27, Fritsch, Idar-Oberstein, SRN).

Všechna měření vitaminů byla provedena na kapalinovém chromatografu, který se skládá z vysokotlaké pumpy W515 (Waters, Milford, USA), autosampleru W717 Plus Autosampler (Waters, Milford, USA), spektrofotometrického detektoru W486 (Waters, Milford, USA) a datastanice PC Compaq oficiálními metodami podle (vitamin A, E - příloha č. 10 vyhlášky MZe č. 124/2001 Sb. postup 4.3, vitamin D - SOP č. 17 Příručky jakosti Plzeň, měď - příloha č. 9 vyhlášky MZe č. 124/2001 Sb. postup 8.1).

Měření mědi bylo provedeno na atomovém absorpčním spektrometru GBC 906 AA (GBC Scientific Equipment Pty Ltd, Victoria, Australie).

Výběr vzorků a pracovní postup

Vliv způsobu přípravy vzorku premixů doplňkových látek, minerálních krmiv a finálních krmných směsí na obsah vybraných sledovaných znaků byl ověřován na výše uvedeném mechanickém děliči vzorků. Jako sledované kritické znaky byly zvoleny známé: vitamin A, vitamin E, vitamin D (pouze u premixu doplňkových látek a minerálního krmiva) a měď. Vitamin A byl zvolen z důvodu distribuce tohoto vitaminu v krmivech (forma mikrogranulí), vitamin D z důvodu velmi nízkého obsahu v krmivech, měď z důvodu nestejnorodé velikosti částic síranu měďnatého, který se používá jako aditivum při výrobě premixů doplňkových látek. Vitamin E je znak, s jehož zamíchatelností do krmiv není problém, rovněž metoda stanovení vitaminu E je přesná a shodná. K testování byly použity tyto vzorky: Premix Aminovitan P1 PLUS 0,2% premix pro předvýkrm prasat (výrobce Biofaktory spol. s r.o.); minerální krmivo Sauengold Trag, doplňkové krmivo minerálně-vitaminová směs pro prasnice (výrobce Sano-moderní výživa zvířat s. r. o., Domažlice); sypká krmná směs pro nosnice N1 Kompletní krmná směs pro užitkové nosnice (Agrona a. s., Cheb); granulovaná krmná směs BR 2-G, kompletní krmná směs pro výkrm kuřat (Doagra a.s., Domažlice);

Krocan, kompletní krmná směs pro chovné krocany (Proagro a.s. Klatovy) a KR2/Bor, kompletní krmná směs pro krůťata (Agroservis Tachov a.s.).

Jako standardní způsob přípravy vzorku byl zvolen způsob, kdy byl celý vzorek semletý na částice menší než 0,5 mm a tento vzorek byl ručně zhomogenizován. Poté bylo vyděleno 8 laboratorních vzorků kvartací (**způsob A**). Další dva alternativní způsoby přípravy byly následující: původní vzorek je celý rozdělen na mechanickém děliči a každá frakce se semele, homogenizuje a bere se jako laboratorní vzorek (**způsob B**); původní vzorek se celý semele na částice menší než 0,5 mm a takto upravený vzorek je rozdělen na mechanickém děliči a každá frakce se bere jako laboratorní vzorek (**způsob C**). Počet laboratorních vzorků u způsobu B a C byl vždy 8.

Výsledky a diskuse

Výsledky a statistické zpracování pro všechna měření jsou uvedeny v tabulce I až IV. Způsob A byl zvolen jako standardní, na který byly porovnávány ostatní způsoby přípravy vzorku. Statistickým zpracováním testem ANOVA a testem o shodě středních hodnot jsme došli k následujícím závěrům.

Způsob přípravy B poskytuje v porovnání se způsobem A srovnatelný nebo menší rozptyl výsledků, průměrné hodnoty jsou srovnatelné, statisticky se neliší. Tento závěr platí téměř pro všechny vzorky a znaky s výjimkou obsahu mědi u granulované krmné směsi BR2-G, kdy byl rozdíl rozptylu i průměru statisticky významný, obsahu vitaminu E u premixu Aminovitan P1 Plus, kdy byl rozdíl rozptylu i průměru statisticky významný a obsahu vitaminu D u premixu Aminovitan P1 Plus, kdy byl rozdíl rozptylu i průměru statisticky významný.

Způsob přípravy C poskytuje v porovnání se způsobem A srovnatelný nebo menší rozptyl výsledků, průměrné hodnoty jsou srovnatelné, statisticky se neliší. Tento závěr platí téměř pro všechny vzorky a znaky s výjimkou obsahu vitaminu E u premixu Aminovitan P1 Plus, kdy byl rozdíl rozptylu i průměru statisticky významný, obsahu vitaminu A u minerálního krmiva Sauengold Trag, kdy byl rozdíl rozptylu i průměru statisticky významný, obsahu vitaminu D premixu Aminovitan P1 Plus, kdy byl rozdíl rozptylu statisticky

významný a obsahu vitamínu D u minerálního krmiva Sauengold Trag, kdy byl rozdíl průměru statisticky významný.

Statisticky významné rozdíly rozptylu výsledků u vitaminů A, E a D jsou výrazně pod přípustnou opakovatelností metody a tyto rozdíly přisuzujeme právě chybě analytické metody.

K potvrzení závěrů ohledně způsobu přípravy B u stanovení obsahu mědi byly analyzovány ještě dvě obdobné granulované krmné směsi (tabulka V). Výsledky stanovení obsahu mědi v těchto vzorcích nepotvrdily původní závěry což vede k tvrzení, že distribuce mědi při dělení vzorku na mechanickém děliči je zcela náhodná. Vzhledem k získaným výsledkům je pak při přípravě vzorků pro stanovení obsahu mědi na mechanickém děliči nutné nejprve celý vzorek semlít a poté teprve dělit. V tomto případě je však třeba při požadavku na stanovení vitaminů A, E a D tento vzorek bezprostředně zanalyzovat.

K vlastnímu mechanickému děliči je nutno říci, že byl dodán s násypkou o průměru 10 mm, což je při dělení granulovaných krmných směsí nedostačující velikost vzhledem k požadavku na průměr cest, který musí být nejméně 2,5krát větší než je velikost částic. Výrobce nabízí násypky s průměrem až do 25 mm. Pro dělení granulovaných krmných směsí je vhodné dělič touto násypkou dovybavit.

Otázkou zůstává jak přistupovat k získaným osmi dílčím vzorkům, neboť ve vyhlášce neexistuje požadavek na přípravu osmi dílčích vzorků. (2)

Tabulka I. Výsledky a statistické zpracování – vitamin A

Krmivo	Statistické parametry	Vitamin A		
		A	B	C
Aminovitan P1 Plus	Průměr (m.j./kg)	4 136 723	4 143 863	4 079 851
	SD (m.j./kg)	57 328	81 065	105 090
	RSD (%)	1.4	2.0	2.6
Sauengold Trag	Průměr (m.j./kg)	633 278	635 411	659 239
	SD (m.j./kg)	19 838	14 654	17 329
	RSD (%)	3.1	2.3	2.6
KS N1	Průměr (m.j./kg)	11 871	10 997	11 487
	SD (m.j./kg)	1 916	702	1 118
	RSD (%)	16.1	6.4	9.7
KS BR2-G	Průměr (m.j./kg)	13 212	12 458	13 143
	SD (m.j./kg)	1 153	1 165	981
	RSD (%)	8.7	9.3	7.5

Tabulka II. Výsledky a statistické zpracování – vitamin E

Krmivo	Statistické parametry	Vitamin E		
		A	B	C
Aminovitan P1 Plus	Průměr (mg/kg)	9 044	8 813	8 798
	SD (mg/kg)	74	130	143
	RSD (%)	0.8	1.5	1.6
Sauengold Trag	Průměr (mg/kg)	3 467	3 420	3 481
	SD (mg/kg)	65	39	102
	RSD (%)	1.9	1.1	2.9
KS N1	Průměr (mg/kg)	18.9	18.6	18.6
	SD (mg/kg)	0.6	0.5	0.5
	RSD (%)	3.4	2.8	2.8
KS BR2-G	Průměr (mg/kg)	58.8	59.4	60.0
	SD (mg/kg)	1.5	1.7	2.4
	RSD (%)	2.5	2.8	4.1

Tabulka III. Výsledky a statistické zpracování – vitamin D

Krmivo	Statistické parametry	Vitamin D		
		A	B	C
Aminovitan P1 Plus	Průměr (m.j./kg)	486 440	469 867	489 371
	SD (m.j./kg)	12 473	7 487	5 240
	RSD (%)	2.6	1.6	1.1
Sauengold Trag	Průměr (m.j./kg)	73 412	75 776	77 307
	SD (m.j./kg)	3 996	3 406	1 750
	RSD (%)	5.4	4.5	2.3
KS N1	Průměr (m.j./kg)	-	-	-
	SD (m.j./kg)	-	-	-
	RSD (%)	-	-	-
KS BR2-G	Průměr (m.j./kg)	-	-	-
	SD (m.j./kg)	-	-	-
	RSD (%)	-	-	-

Tabulka IV. Výsledky a statistické zpracování – měď

Krmivo	Statistické parametry	Měď		
		A	B	C
Aminovitan P1 Plus	Průměr (mg/kg)	9 700	9 790	9 654
	SD (mg/kg)	132	171	193
	RSD (%)	1.4	1.7	2.0
Sauengold Trag	Průměr (mg/kg)	774	817	795
	SD (mg/kg)	47	56	12
	RSD (%)	6.0	6.8	1.5
KS N1	Průměr (mg/kg)	12.6	11.9	11.4
	SD (mg/kg)	1.4	2.0	1.5
	RSD (%)	11.0	17.2	13.4
KS BR2-G	Průměr (mg/kg)	16.0	22.7	17.6
	SD (mg/kg)	1.5	4.1	1.3
	RSD (%)	9.4	18.2	7.3

Tabulka V. Výsledky a statistické zpracování – měď

Krmivo	Statistické parametry	Měď		
		A	B	C
Krocan	Průměr (mg/kg)	16.0	15.1	13.3
	SD (mg/kg)	3.1	2.5	1.2
	RSD (%)	19.1	16.5	9.4
KR2/Bor	Průměr (mg/kg)	18.8	17.8	18.1
	SD (mg/kg)	1.3	1.9	2.0
	RSD (%)	7.1	10.8	11.2

Literatura

- 1) Kratochvil B. and Taylor J.K.: Anal.Chem., 53(8), 924A-938A (1981).
- 2) Vyhláška č. 222/1996 Sb. Ministerstva zemědělství, kterou se stanoví metody odběru vzorků, metody laboratorního zkoušení krmiv, doplňkových látek a premixů a způsob uchovávání vzorků podléhajících zkáze, ve znění pozdějších předpisů.