

Vlasta ŠTEFANIDESOVÁ*, Taňa TREFILOVÁ**

FORMY VÝSKYTU RTUTI V KONTAMINOVANÝCH PŮDÁCH A ŘÍČNÍM SEDIMENTU

THE FORMS OF MERCURY IN CONTAMINATED SOILS AND IN A RIVER SEDIMENT

Abstract

Půdy a říční sediment s vysokými obsahy rtuti byly vyluhovány simultánní extrakcí řadou extrakčních činidel (dusičnanem draselným, hydrogenfluoridem draselným, difosforečnanem sodným, chelatonem a kyselinou dusičnou). Obsahy jednotlivých forem rtuti, vyměnitelné, adsorbované, organické, karbonátové a sulfidické byly menší než 0,05 µg/g. Obsahy zbytkové rtuti byly u půd 84,40 % a 98,00 % u říčního sedimentu 99,70 %. Simultánní extrakční metoda byla dále použita u vzorků půd a sedimentu obohacených přídatkem dusičnanu rtuťnatého (80 µg/g). Obsah vyměnitelné formy rtuti půdy P₁ byl menší než 0,05 µg/g, půdy P₂ - 0,059 µg/g a u sedimentu 0,16 µg/g. Nejvyšší obsahy rtuti byly vyextrahovány v karbonátové a organické formě rtuti). Obsahy zbytkové rtuti vázané v maticích byly u půd 16,86 % a 4,80 %, u sedimentu 51,90 %. Simultánní extrakční metoda je vhodnou metodou k rozlišení jednotlivých forem rtuti v kontaminovaných půdách a říčním sedimentu.

Abstract

Samples of soils and of a single river sediment with high content of mercury were leached by the simultaneous extraction method by means of a number extraction agents, such as potassium nitrate, potassium hydrogenfluoride, sodium diphosphate, EDTA, nitrate acid. The contents various forms of mercury – the exchangeable, the adsorbed, the organic, the carbonate and the sulphide one – were lower than 0.05 µg/g. The contents of residual mercury were for the two specimens of soils 84.40 per cent resp. 98.00 per cent and for the specimen of river sediment 99.70 per cent. Furthermore, the simultaneous extraction method was applied for soil samples and for a single sample of river sediment - both being enriched by addition of mercury nitrate (80 µg/g). The content of the exchangeable form of mercury in soil sample P₁ was lower than 0.05 µg/g in sample P₂ - 0.059 µg/g and its content in sediment 0.16 µg/g. The highest contents of mercury were extracted in the carbonate and organic forms of mercury (7.16 – 69.60 µg/g). The contents of residual mercury bound in matrix were for the soil samples 16.86 per cent resp. 4.80 per cent and for the sample of river sediment 51.90 per cent. The simultaneous extraction method is a suitable approach to distinction of particular forms of mercury in contaminated soils or river sediment.

Key words: speciation analysis, contaminated soils, determination of mercury, AMA 254.

Úvod

Určení celkové koncentrace stopového prvku neposkytuje žádné informace o jeho biodostupnosti nebo o jeho interakcích se sedimenty a půdami. V současné době je zcela jasné, že určení speciace je nezbytné ke studiu toxicity kovů pro organismy a k pochopení transportu stopových kovů v životním prostředí. Výraz „speciační analýza“ definuje Florence [1] jako stanovení koncentrací jednotlivých chemických forem prvku, jejichž součet tvoří celkovou koncentraci prvku ve vzorku. V některých případech se používá funkční definice (podíl prvku využitelný rostlinami, podíl prvku obsaženého v potravine apod.) [2].

Extrakce půd, sedimentů a popílků různými extrakčními činidly a následné stanovení příslušných prvků vhodnými instrumentálními metodami (AAS, ICP-AES, ICP-MS) umožňuje určit rozpustný podíl

* RNDr. Ph.D., Vysokoškolský ústav chemie materiálů, Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, tř. 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava - Poruba, e-mail: vlasta.stefanidesova@vsb.cz

** Ing., Vysokoškolský ústav chemie materiálů, Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, tř. 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava - Poruba, e-mail: tana.trefilova@vsb.cz

prvku v půdě a podíly vázané na různé složky půdy nebo sedimentu. Postupy extrakcí byly mnohokrát různě modifikovány a byla získána cenná data o distribuci mnoha prvků ve vzorcích životního prostředí.

Žádný laboratorní experiment však nemůže dostatečně přesně simulovat podmínky v přírodě (kyselé deště, různorodý odpad na skládkách, sorpční vlastnosti jednotlivých půd a minerálů, aerobní nebo anaerobní rozklad organické hmoty, rozdílná schopnost rostlin stopové prvky přijímat), proto je třeba při určování pracovního postupu a při výběru extrakčních činidel vědět, pro jaký účel se dané experimenty provádí. Výsledky ukazují, že půdy a sedimenty mají zcela odlišné složení a nemají podobnou distribuci jednotlivých forem. Speciálně tedy musí být provedena individuálně pro každý materiál, aby bylo možno předpokládat jeho vliv na biologickou vyluhovatelnost [3], [4].

Cílem předkládané práce je ověřit možnost použití simultánní [5] extrakce k oddělení jednotlivých forem rtuti v kontaminovaných půdách a říčním sedimentu. Výsledky simultánní extrakce pak konfrontovat s dříve publikovanými výsledky sekvenční [6] extrakce.

Metody speciální analýzy

Sekvenční extrakce

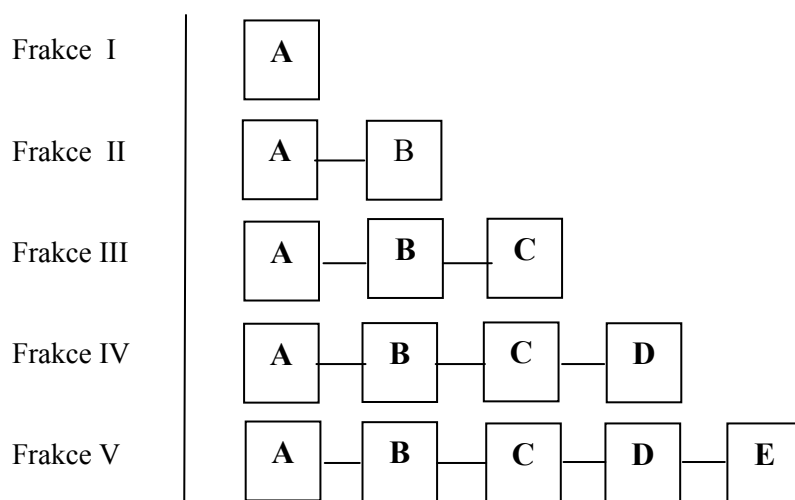
Poměrně často používaným postupem, který nám umožní rozdělení jednotlivých forem těžkých kovů je *sekvenční* extrakce podle Tessiera [3]. Postupná extrakce analyzovaného vzorku různými extrakčními činidly umožní rozlišit pět základních frakcí:

- *Iontově vyměnitelná* frakce charakterizuje podíl stopových prvků adsorbovaných na povrchu anorganických solí, vyměnitelných z povrchu půdních koloidů změnou koncentrace univalentního iontu,
- frakce *vázaná na uhličitany* charakterizuje podíl stopových prvků vázaných v karbonátech, k uvolnění dochází změnou acidobazických podmínek prostředí,
- frakce *vázaná na oxidy Mn a Fe* charakterizuje podíl prvků vázaných na oxidy Fe a Mn, které jsou termodynamicky nestabilní a uvolňují stopové prvky do roztoku změnou oxidačně-redukčního potenciálu,
- frakce *vázaná na organické látky a sulfidy* charakterizuje podíl prvků vázaných v organické hmotě a v sulfidech, prvky se uvolňují důsledkem degradace organických látek a rozkladem sulfidů změnou fyzikálně-chemických vlastností,
- *zbytková frakce*, podíl vázaný v silikátové matici na primární a sekundární minerály, v přírodě se prvky z této frakce do vodného prostředí neuvolňují.

Nevýhodou tohoto extrakčního postupu je značná časová náročnost. Výsledky série sekvenčních extrakcí jsou k dispozici až téměř po jednom týdnu.

Simultánní extrakce

Zajímavým provedením speciální analýzy je *simultánní* analýza, kterou publikoval Seema Gupta [5]. Jednotlivé frakce jsou extrahovány současně vhodnou kombinací extrakčních činidel, jak uvádí schéma simultánní extrakce na obr. 1.



Obr. 1: Schéma simultánní speciální analýzy

Vysvětlivky:

A - 1 g vzorku + 50 cm³ 1,0 mol.dm⁻³ KNO₃

A + B - 1 g vzorku + 50 cm³ 1,0 mol.dm⁻³ KNO₃ + 80 cm³ 0,5 mol.dm⁻³ KHF₂

A + B + C - 1 g vzorku + 50 cm³ 1,0 mol.dm⁻³ KNO₃ + 80 cm³ 0,5 mol.dm⁻³ KHF₂ +
80 cm³ 0,1 mol.dm⁻³ Na₄P₂O₇. 10 H₂O

A + B + C + D - 1 g vzorku + 50 cm³ 1,0 mol.dm⁻³ KNO₃ + 80 cm³ 0,5 mol.dm⁻³ KHF₂ +
80 cm³ 0,1 mol.dm⁻³ Na₄P₂O₇. 10 H₂O + 80 cm³ 0,1 mol.dm⁻³ EDTA 3

A + B + C + D + E - 1 g vzorku + 50 cm³ 1,0 mol.dm⁻³ KNO₃ + 80 cm³ 0,5 mol.dm⁻³
KHF₂ + 80 cm³ 0,1 mol.dm⁻³ Na₄P₂O₇ 10 H₂O + 80 cm³
0,1 mol.dm⁻³ EDTA 3 + 50 ml 1,0 mol.dm⁻³ HNO₃

Výsledky *sekvenční* speciální analýzy [7] jsou často konfrontovány s upraveným postupem simultánní extrakce. Pro vyšší koncentrace analytu jsou výsledky obou metod srovnatelné a pro menší počet vzorků je simultánní extrakce proveditelná v jednom dni. U nízkých až stopových koncentrací se vyskytují vyšší diference mezi oběma metodami, které jsou způsobeny většími chybami jednotlivých stanovení.

Paralelní extrakce

Méně často je používána *paralelní* extrakce těžkých kovů, jak ve své práci uvádí Calvet [8]. U tohoto postupu jsou sledovány rozdíly vyloučených koncentrací získané extrakčními činidly podobných vlastností a porovnávány výsledky následných extrakcí.

- *Vyměnitelná forma* se např. extrahuje chloridem vápenatým, hořečnatým, barnatým nebo dusičnanem draselným.
- *Karbonátová forma* je extrahována kyselinou octovou, octanem amonným nebo octanem hořečnatým.
- *Oxidická forma* je extrahována kyselinou šťavelovou, chelatonem, hydroxylaminem nebo močovinou.
- *Organická forma* je extrahována difosforečnanem draselným nebo sodným, peroxidem vodíku, octanem amonným s kyselinou dusičnou, peroxidem vodíku s hydroxidem amonným.
- K extrakci *zbytkové formy* (celkový obsah) se používá kyselina fluorovodíková, kyselina dusičná, kyselina dusičná s kyselinou chloristou, kyselina dusičná s kyselinou fluorovodíkovou a chloristou nebo kyselina fluorovodíková s kyselinou chloristou.

Další z metod upravené *sekvenční* extrakce uvádí Sakamoto et al. [9]. Organicky vázaná rtuť byla z původního vzorku extrahována chloroformem. Ze zbytku po první extrakci byl vyextrahován oxid rtuťnatý pomocí kyseliny sírové a k extrakci sulfidu rtuťnatého byl použit roztok chloridu sodného v kyselině dusičné (1 mol.dm⁻³) v přítomnosti chloridu měďného.

K detailnější speciaci sloučenin rtuti se velmi často používá spojení plynové nebo kapalinové chromatografie s následným stanovením atomovou absorpční spektrometrií [10], [11].

Experimentální část

K ověření *sekvenční* a *simultánní* speciální analýzy [5], [7] byly vybrány dva vzorky půd ze silně znečištěné oblasti ostravského regionu s vysokým obsahem rtuti a jeden vzorek říčního sedimentu z oblasti kolem řeky Bečvy v městě Přerov.

Popis vzorků a původní složení půd a sedimentu

Vzorek půdy P₁ - hlína s obsahem malých kamínků a úlomků cihel, intenzivní dehtovitý zápach (původní obsah rtuti 4,800 µg/g).

Vzorek půdy P₂ - hlína s obsahem malých kamínků a úlomků cihel, intenzivní dehtovitý zápach (původní obsah rtuti 4,956 µg/g).

Vzorek sedimentu S₁ - bahno s vysokým obsahem vody a s příměsí malých kamínků a kousků trav (původní obsah rtuti 143,000 µg/g).

Kvalitativní i kvantitativní složení původních vzorků půd P₁, P₂ a sedimentu S₁ (velikost částic < 0,2 mm) bylo zjištěno metodou rentgenové fluorescence spektrometrem SPECTRO X-LAB, firmy SPECTRO AI (SRN) ve Vysokoškolském ústavu chemie materiálů Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava. U vzorku sedimentu byla zjištěna vlhkost. Výsledky jsou převzaty z práce [11] a uvedeny v tabulce I.

Tabulka I: Složení vzorků půdy P₁, P₂ a sedimentu S₁ a ztráta žiháním

Vzorek P ₁		Vzorek P ₂		Vzorek S ₁	
Prvky	Koncentrace c (µg/g)	Prvky	Koncentrace c (µg/g)	Prvky	Koncentrace c (µg/g)
Hg	4,80	Hg	4,96	Hg	143,00
Y	25,50	Y	23,60	Nb	6,00
Ni	42,10	As	24,70	Y	14,50
Ce	46,70	Ni	35,90	Cu	15,80
As	49,30	Ce	46,60	Pb	17,90
Rb	72,80	Cu	62,40	La	18,50
Cr	80,60	Rb	65,10	Nd	22,30
V	80,60	Cr	72,80	Ni	25,10
Cl	180,80	V	76,90	Ce	45,80
Zr	201,00	Pb	100,90	Rb	52,80
Sr	211,00	Zr	166,60	Zn	55,60
Cu	223,60	Sr	197,00	Sr	74,30
Pb	224,60	Zn	233,10	Ba	326,60
Zn	934,80	Cl	279,20	Zr	336,80
				Vlhkost	26,00 %
Ztráta žiháním	16,74 %	Ztráta žiháním	17,68 %	Ztráta žiháním	3,28 %

Koncentrace některých dalších majoritních prvků (v hmotnostních procentech) ve sledovaných půdách a říčním sedimentu, které nejsou uvedeny v tabulce 1 byly následující: koncentrace Si se pohybovaly v rozmezí 26 – 38 %, koncentrace Fe, Al, Ca v rozmezí 3 – 5 %, S, K v rozmezí 0,7 – 1,5 % a koncentrace P a Mg byly menší než 0,5 %.

Simultánní speciální analýza vzorků byla provedena podle výše uvedeného schématu. K 1,00 g vzorku půdy nebo sedimentu (< 0,2 mm) bylo přidáno 50 cm³ KNO₃ o koncentraci c = 1,0 mol.dm⁻³ a extrahováno na rotační třepačce po dobu 16 hodin. Po odfiltrování tuhého podílu byla získána frakce I. Další frakce (II) byla připravena vyloužením 1,00 g vzorku půdy nebo sedimentu přidáním 50 cm³ KNO₃ (c = 1,0 mol.dm⁻³) a 80 cm³ KHF₂ (c = 0,5 mol.dm⁻³). Další postup jako u předcházející frakce. III frakce byla získána vyloužením 1,00 g vzorku půdy nebo sedimentu přidáním 50 cm³ KNO₃ (c = 1,0 mol.dm⁻³), 80 ml KHF₂ (c = 0,5 mol.dm⁻³) a 80 cm³ Na₄P₂O₇·10 H₂O (c = 0,1 mol.dm⁻³). Další postup jako u předcházející frakce. IV. frakci získáme vyloužením 1,00 g vzorku půdy nebo sedimentu přidáním 50 cm³ KNO₃ (c = 1,0 mol.dm⁻³), 80 cm³ KHF₂ (c = 0,5 mol.dm⁻³), 80 cm³ Na₄P₂O₇·10 H₂O (c = 0,1 mol.dm⁻³) a 80 cm³ EDTA 3 (c = 0,1 mol.dm⁻³). Další postup jako u předcházející frakce. Poslední V. frakce byla připravena vyloužením 1,00 g vzorku půdy nebo sedimentu přidáním 50 cm³ KNO₃ o koncentraci c = 1,0 mol.dm⁻³, 80 cm³ KHF₂ (c = 0,5 mol.dm⁻³), 80 cm³ Na₄P₂O₇·10 H₂O (c = 0,1 mol.dm⁻³), 80 cm³ EDTA 3 (c = 0,1 mol.dm⁻³) a 50 cm³ HNO₃ (c = 1,0 mol.dm⁻³). Další postup jako u předcházející frakce. Koncentrace

rtuti v jednotlivých vyluzích získáme z rozdílu naměřených hodnot koncentrací rtuti dvou po sobě následujících frakcí (přepočteno na 1 g vzorku).

Simultánní speciální analýza obohacených vzorků byla provedena se vzorkem půdy (1g), který byl obohacen 80,0 µg rtuti přidavkem 0,8 cm³ standardního roztoku dusičnanu rtuťnatého o koncentraci $c = 1000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Koncentrace rtuti vyloužené příslušným extrakčním činidlem byly změřeny na atomovém absorpčním spektrofotometru AMA 254. Všechny uvedené výsledky jsou průměrnou hodnotou ze dvou paralelních stanovení a jsou uvedeny v tabulce II a III. Obsahy rtuti v sedimentu jsou přepočteny na suchý vzorek. Výsledky sekvenční extrakce aplikované již dříve na stejných vzorcích jsou převzaty z předcházející práce [6] a jsou uvedeny v tabulce IV a V.

Tabulka II: Obsahy rtuti v jednotlivých frakcích simultánní speciální extrakce půd P₁, P₂ a sedimentu S₁

Frakce /Extrakční činidlo	P ₁	P ₂	S ₁
	Obsah rtuti (µg/g)		
Frakce I (1,0 mol.dm ⁻³ KNO ₃)	< 0,050	< 0,050	< 0,050
Frakce II (1,0 mol.dm ⁻³ KNO ₃) (0,5 mol.dm ⁻³ KHF ₂)	< 0,050	< 0,050	< 0,050
Frakce III (1,0 mol.dm ⁻³ KNO ₃) (0,5 mol.dm ⁻³ KHF ₂) (0,1 mol.dm ⁻³ Na ₄ P ₂ O ₇ ·10 H ₂ O)	< 0,050	< 0,050	< 0,050
Frakce IV (1,0 mol.dm ⁻³ KNO ₃) (0,5 mol.dm ⁻³ KHF ₂) (0,1 mol.dm ⁻³ Na ₄ P ₂ O ₇ ·10 H ₂ O) (0,1 mol.dm ⁻³ EDTA 3)	< 0,050	< 0,050	< 0,050
Frakce V (1,0 mol.dm ⁻³ KNO ₃) (0,5 mol.dm ⁻³ KHF ₂) (0,1 mol.dm ⁻³ Na ₄ P ₂ O ₇ ·10 H ₂ O) (0,1 mol.dm ⁻³ EDTA 3) (1,0 mol.dm ⁻³ HNO ₃)	0,625	< 0,050	< 0,050
Původní obsah rtuti	4,800	4,956	143,000
Přidaný obsah rtuti	0,000	0,000	0,000
Celkový obsah rtuti	4,800	4,956	143,000
Koncentrace rtuti změřená ve vyluzích	0,625	0,050	0,050
Obsah rtuti ve zbytkové tuhé fázi	4,052	4,858	142,710
Výtěžnost	97,44 %	99,03 %	99,83 %

Tabulka III: Obsahy rtuti v jednotlivých frakcích simultánní speciální extrakce obohacených půd P₁, P₂ a sedimentu S₁

Frakce /Extrakční činidlo	P ₁	P ₂	S ₁
	Obsah rtuti (μg/g)		
Frakce I (1,0 mol.dm ⁻³ KNO ₃)	< 0,050	0,059	0,169
Frakce II (1,0 mol.dm ⁻³ KNO ₃) (0,5 mol.dm ⁻³ KHF ₂)	1,410	3,231	3,996
Frakce III (1,0 mol.dm ⁻³ KNO ₃) (0,5 mol.dm ⁻³ KHF ₂) (0,1 mol.dm ⁻³ Na ₄ P ₂ O ₇ .10 H ₂ O)	17,050	7,161	21,761
Frakce IV (1,0 mol.dm ⁻³ KNO ₃) (0,5 mol.dm ⁻³ KHF ₂) (0,1 mol.dm ⁻³ Na ₄ P ₂ O ₇ .10 H ₂ O) (0,1 mol.dm ⁻³ EDTA 3)	51,201	69,600	46,002
Frakce V (1,0 mol.dm ⁻³ KNO ₃) (0,5 mol.dm ⁻³ KHF ₂) (0,1 mol.dm ⁻³ Na ₄ P ₂ O ₇ .10 H ₂ O) (0,1 mol.dm ⁻³ EDTA 3) (1,0 mol.dm ⁻³ HNO ₃)	< 0,050	< 0,050	< 0,050
Původní obsah rtuti	4,800	4,956	143,000
Přidaný obsah rtuti	80,000	80,000	10,000
Celkový obsah rtuti	84,800	84,956	153,000
Koncentrace rtuti změřená ve výluzích	69,710	80,040	71,930
Obsah rtuti ve zbytkové tuhé fázi	14,300	4,100	79,500
Výtěžnost	99,07 %	99,04 %	98,95 %

Tabulka IV: Koncentrace rtuti v jednotlivých frakcích sekvenční extrakce vzorků P₁, P₂ a S₁

Frakce /Extrakční činidlo	P ₁	P ₂	S ₁
	Obsah rtuti (µg/g)		
Frakce I (1,0 mol.dm ⁻³ KNO ₃)	< 0,050	< 0,050	< 0,050
Frakce II (0,5 mol.dm ⁻³ KHF ₂)	< 0,050	< 0,050	< 0,050
Frakce III (0,1 mol.dm ⁻³ Na ₄ P ₂ O ₇ .10 H ₂ O)	0,185	< 0,050	0,126
Frakce IV (0,1 mol.dm ⁻³ EDTA3)	0,664	0,340	0,064
Frakce V (1,0 mol.dm ⁻³ HNO ₃)	< 0,050	< 0,050	0,158
Původní obsah rtuti	4,800	4,956	143,000
Přidaný obsah rtuti	0,000	0,000	0,000
Celkový obsah rtuti	4,800	4,956	143,000
Koncentrace rtuti změřená ve výluzích	0,899	0,390	0,398
Obsah rtuti ve zbytkové tuhé fázi	3,833	4,914	142,476
Výtěžnost	98,58 %	107,00 %	99,90 %

Tabulka V: Koncentrace rtuti v jednotlivých frakcích sekvenční extrakce obohacených vzorků P₁, P₂ a S₁

Frakce /Extrakční činidlo	P ₁	P ₂	S ₁
	Obsah rtuti (µg/g)		
Frakce I (1,0 mol.dm ⁻³ KNO ₃)	< 0,050	0,059	0,169
Frakce II (0,5 mol.dm ⁻³ KHF ₂)	< 0,050	< 0,050	0,127
Frakce III (0,1 mol.dm ⁻³ Na ₄ P ₂ O ₇ .10 H ₂ O)	0,768	0,364	0,507
Frakce IV (0,1 mol.dm ⁻³ EDTA3)	54,460	55,386	40,680
Frakce V (1,0 mol.dm ⁻³ HNO ₃)	--	--	0,079
Původní obsah rtuti ve vzorku	4,800	4,956	143,000
Přidaný obsah rtuti	80,000	80,000	10,000
Celkový obsah rtuti	84,800	84,956	153,000
Koncentrace rtuti změřená ve výluzích	55,278	55,859	41,562
Obsah rtuti ve zbytkové tuhé fázi	28,1782	27,8442	110,214
Výtěžnost	98,40 %	98,52 %	99,20 %

Výsledky a diskuse

Simultánní speciační analýza

Extrakcí vzorků půd a sedimentu kombinací extrakčních činidel - KNO_3 , KHF_2 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, EDTA 3, HNO_3 , jsme dospěli k těmto závěrům. Obsahy jednotlivých forem rtuti, (tab. II.) vyměnitelné, adsorpční, organické, karbonátové a sulfidické byly menší než $0,05 \mu\text{g/g}$. Pouze v případě sulfidické formy rtuti u půdy P_1 došlo k mírnému zvýšení vylouženého obsahu rtuti. Obsahy zbytkové rtuti v tuhé fázi byly u půd 84,40 %, 98,00 % a sedimentu 99,70 %. Celkové obsahy vyloužené rtuti byly u půd 13,02 %, 1,00 % a sedimentu 0,03 %. Vzhledem k nízkým koncentracím vyloužené vyměnitelné formy rtuti nepředpokládáme, že by ze sledovaných materiálů došlo k uvolnění rtuti do životního prostředí. Srovnání výsledků sekvenční a simultánní extrakce uvádí obr. 2.

Tato metoda byla dále aplikována na vzorky půd a sedimentu obohacené přidávkem dusičnanu rtuťnatého. Obsahy vyloužené rtuti v jednotlivých formách byly vyšší, než u neobohacených vzorků půd a sedimentu (tab. III). Obsah vyměnitelné formy rtuti půdy P_1 byl menší než $0,05 \mu\text{g/g}$, půdy P_2 - $0,059 \mu\text{g/g}$, sedimentu $0,16 \mu\text{g/g}$. Nejvyšší obsahy rtuti byly vyextrahovány v karbonátové a organické formě rtuti. Celkové obsahy vyloužené rtuti byly u půd 82,20 %, 94,20 % a sediment 47,00 % rtuti. Obsahy zbytkové rtuti vázané v maticích půd 16,86 %, 4,80 % a sedimentu 51,90 % rtuti. Srovnání s výsledky sekvenční analýzy uvádí obr. č.3. Pokud by sledované materiály byly znečištěny vyššími obsahy rtuti, můžeme předpokládat kontaminaci podzemních vod a složek životního prostředí.

Simultánní speciační analýza je vhodnou metodou ke stanovení jednotlivých forem rtuti. Její hlavní a nezanedbatelnou výhodou je získání výsledků v průběhu jednoho dne a nevyžaduje finančně náročnou laboratorní techniku. Nesmí být opomenuto, že vyluhovatelnost rtuti u této metody je ovlivněna vyšším objemem použitých činidel. Dochází k velkému zředění sledovaného analytu, čímž se můžeme dostat pod mez detekce.

Sekvenční speciační analýza [6]

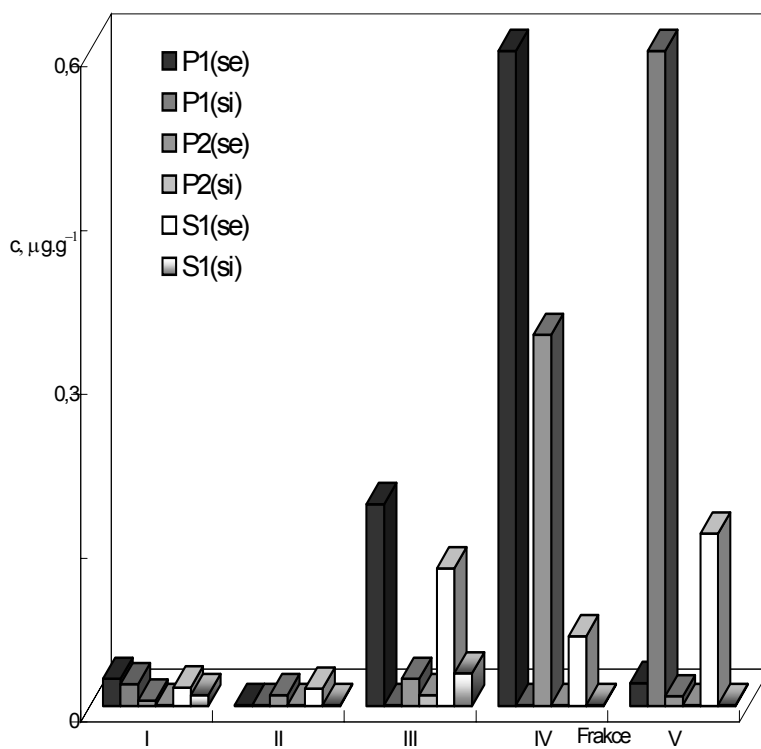
K postupné extrakci vzorků půd a sedimentu metodou sekvenční speciační analýzy bylo použito těchto extrakčních činidel KNO_3 , KHF_2 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, EDTA 3, HNO_3 .

Z provedených experimentů vyplývá, že bylo dosaženo dostatečné reprodukovatelnosti, vyloužená množství jednotlivých forem rtuti jsou srovnatelná (tab.IV.). Obsahy vyměnitelné a karbonátové formy rtuti, které se nejvíce projevuje v životním prostředí byly menší než $0,05 \mu\text{g/g}$. Nejvyšší obsahy byly vyextrahovány v oxidické a organické formě rtuti. ($0,064 - 0,664 \mu\text{g/g}$).

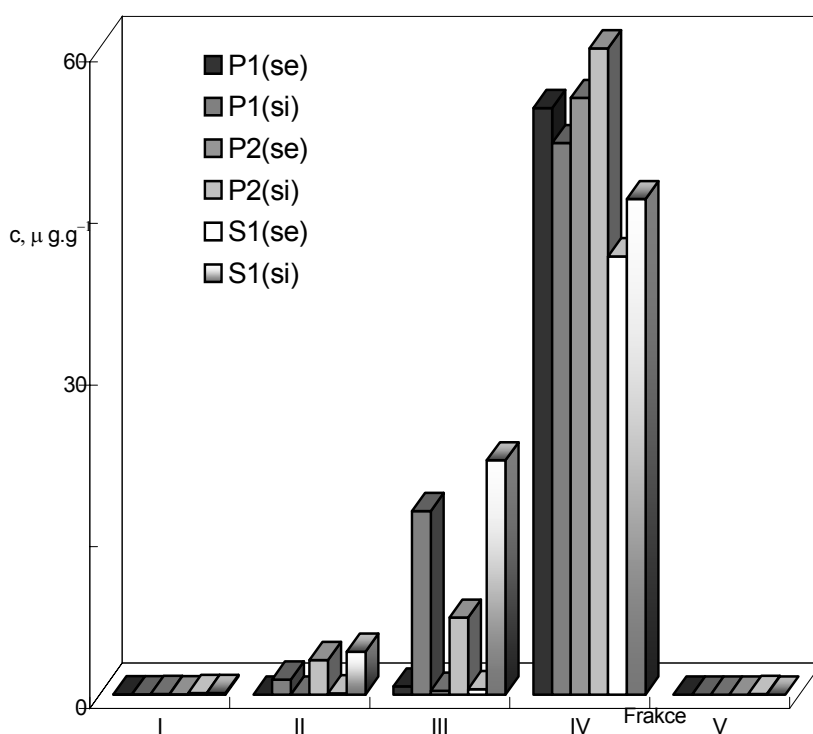
Přestože byla k vyluhování rtuti z kontaminovaných půd a říčního sedimentu použita různá extrakční činidla, největší podíl rtuti však stále zůstává pevně vázán v matici půd a sedimentu a neohrožuje složky životního prostředí. Obsahy rtuti vyloužené z půd 18,70 %, 7,90 % a ze sedimentu 0,30 % rtuti. Obsah rtuti pevně vázané v matici půd 79,80 %, 99,70 % a sedimentu 99,60 % rtuti.

Za použití stejného extrakčního postupu a vyluhovacích činidel byla následně provedena analýza se vzorky obohacenými přidávkem dusičnanu rtuťnatého (tab.V.). Obsah vyměnitelné formy rtuti u půdy P_1 byl menší než $0,05 \mu\text{g/g}$, půdy P_2 $0,059 \mu\text{g/g}$ a u sedimentu $0,169 \mu\text{g/g}$. Z naměřených hodnot tedy vyplývá, že obsah vyloužené rtuti z půd je vysoký 65,00 % a 65,67 %. V matici je vázáno u půdy 33,20 %, a 33,14 % rtuti. V případě sedimentu se vyloužilo 27,00 % rtuti. Převážná část rtuti (72,22 %) je dále vázána v matici sedimentu. Pokud by sledované materiály byly znečištěny vyššími obsahy rtuti, můžeme předpokládat kontaminaci podzemních vod a složek životního prostředí. Nesmíme opomenout také nebezpečí vstupu do potravního řetězce a následnou kumulaci kovu v živých organismech.

Sekvenční speciační analýza je vhodnou metodou ke stanovení jednotlivých forem rtuti. Tato metoda je však časově poměrně náročná, výsledky získáváme přibližně asi po týdnu měření a filtrovatelnost frakcí IV a V je zdoluhavá, téměř neproveditelná. Metoda má však nižší spotřebu vyluhovacích činidel a nevyžaduje finančně náročnou laboratorní techniku.



Obr. 2: Obsahy rtuti v jednotlivých frakcích sekvenční (SE) a simultánní (SI) extrakce původních vzorků P₁, P₂ a S₁



Obr. 3: Obsahy rtuti v jednotlivých frakcích sekvenční (SE) a simultánní (SI) extrakce obohacených vzorků P₁, P₂ a S₁

Zhodnocení a závěr

Úkolem této práce bylo ověřit vyluhovatelnost jednotlivých fyzikálně chemických forem rtuti z kontaminovaných půd a říčního sedimentu a ze stejných vzorků obohacených přídatkem dusičnanu rtuťnatého. K určení jednotlivých forem rtuti bylo použito simultánní speciální analýzy (tab. II a III). Výsledky simultánní speciální analýzy byly porovnány s dříve publikovanými výsledky sekvenční speciální analýzy (tab. IV a V). Vzhledem k velmi nízkým koncentracím rtuti vyloužené z původních vzorků (stopová množství) můžeme konstatovat, že během simultánní i sekvenční extrakce dochází ke srovnatelnému a reprodukovatelnému rozdělení rtuti do jednotlivých frakcí.

Výraznější shody výsledků obou metod bylo dosaženo u vzorků obohacených dusičnanem rtuťnatým, kdy dochází k extrakci vyšších koncentrací jednotlivých forem rtuti.

Výtěžnost jednotlivých postupů je dostatečně vysoká.

Literatura

- [1] Florence, T.M.: *Talanta*. 29, 1982, 354 s.
- [2] Bernhard, M., Brinckman, F.E., Sadler, P.J.: The Importance of Chemical „Speciation“ in Environmental Process., *Springer, Berlin 1986*.
- [3] Tessier, A., Cambell, P.G.C., Bisson, M.: *Anal. Chem.* 51, 1979, 844 s.
- [4] Ravishankar, B.R., Auclair, J.-C., Tyagi, R.D.: *Water Pollution Research Journal of Canada* 29, 1994, 457 s.
- [5] Seema Gupta, Indu Mehrotra, Om vir Sing: Simultaneous extraction scheme: a method to characterise metal form in sewage sludge. *Environmental Technology* 11, 1990, 229 s.
- [6] Štefanidesová, V., Trefilová, T.: Speciální analýza rtuti v kontaminovaných půdách a říčním sedimentu. *Chem. Listy*, v tisku 2002.
- [7] Stover, R.C., Sommers, L.E., Silviera, D.J.: *J. Water Pollut. Control Fed.* 48, 1976, 2165 s.
- [8] Calvet, R., Bourgeois, S., Msaky, J.J.: Some experiments on extraction of heavy metals present in soil. *J. Environ. Anal. Chem.* 39, 1990, 31 s.
- [9] Sakamoto, H., Tomiyasu, T., Zonehara, N.: *Anal. Sci.* 8, 1992, 35 s.
- [10] Halko, R., Hutta, M.: *Chem. Listy* 94, 2000, 292 s.
- [11] Wilken, R.D.: *Fresenius'J. Anal. Chem.* 342, 1992, 795 s.

Summary

For determination of particular forms of mercury in contaminated soil and in river sediment two samples of contaminated soil from Ostrava region of (hereafter P₁ and P₂) and a single sample of river sediment (S₁) from the river Bečva in surroundings of Přerov were selected. The original contents in soil samples were P₁ – 4.8000 µg/g, resp. P₂ – 4.956 µg/g and in the river sediment S₁ – 143.000 µg/g. In order to determine particular forms of mercury the method of extraction simultaneously specifying them by means of potassium nitrate, potassium hydrogenfluoride, sodium diphosphate, EDTA and nitrate acid was applied.

By means of extraction of soil samples of a similar composition a comparable partitioning of mercury into the individual fractions was achieved. The contents of the particular forms of mercury - the exchangeable, the adsorbed, the organic, the carbonate and the sulphide form of mercury - were lower than 0.05 µg/g. The contents of the residual mercury were for the soil P₁ – 84.40 per cent and for the soil P₂ – 98.00 per cent. The total content of leached mercury was for the soil P₁ – 13.50 per cent and for the soil P₂ – 1.00 per cent. From the river sediment S₁, 0.03 per cent of mercury were leached during the extraction, 99.70 per cent of mercury remained bound in its solid matrix.

The simultaneous extraction method was applied also for the samples of soil and a of river sediment which had been enriched with 80 µg/g addition of mercury nitrate The extraction of both the sample type -

of soil and river sediment - provided a comparable partitioning into individual fractions. The content of exchangeable form of mercury from soil sample P₁ was lower than 0.05 µg/g and from soil sample P₂ - 0.059µg/g, from the river sediment it was 0.16 µg/g. The highest contents of mercury were extracted in carbonate and organic forms of mercury. The total content of leached mercury 82.18 resp. 94.20 per cent for soil samples and 47.00 per cent for river sediment. Contents of mercury bound in matrix were for the soil P₁ – 16.86 per cent, for the soil P₂ – 4.80 per cent and for river sediment S₁ – 51.90 per cent. If the examined materials were contaminated with a higher quantity of mercury, contamination of ground waters and of components of life environment could be expected. The results of simultaneous extraction were compared with published former results of the sequential extraction. In conclusion it can be said that either method can be applied for determination of forms of mercury in both the natural contaminated samples of soils and river sediment and the samples enriched with mercury nitrate. According to the above-mentioned results both the simultaneous and sequential extraction provided a comparable and reproducible partitioning of mercury into the individual fractions. Also the effectiveness of the individual methods is sufficiently high.

Recenzent: Prof. Ing. Zdeněk Klika, CSc., VŠB-TU Ostrava

