

VPLYV SORPCIE NA RIZIKO PRIENIKU KADMIA DO PODZEMNEJ VODY

Viera Kováčová

Mobilita iónov ťažkých kovov a ich prienik do podzemnej vody je ovplyvňovaný najmä ich sorpciou na pôdny sorpčný komplex. V predkladanom príspevku sú uvedené výsledky sorpčných experimentov na vzorkách hlinitej pôdy z lokality Lehnice a piesočnato-hlinitej pôdy z lokality Štvrtok na Ostrove pre rôzne hĺbky pôdneho profilu a v širokom rozsahu počiatočných koncentrácií kadmia ($0,1 - 1000 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1} \text{ Cd}^{2+}$). Cieľom bolo stanovenie adsorbovaného množstva kadmia S , určenie adsorpčných parametrov pre daný typ pôdy a porovnanie výsledkov s výsledkami dostupnými v literatúre. Štatistickým spracovaním výsledkov sorpčných experimentov bolo zistené, že priebeh sorpcie kadmia pre dané pôdy dobre popisuje Freundlichova izoterma, ktorej parametre sú pre hlinitú pôdu pre stanovované hĺbky L1, L2: $K_{L1} = 43,32 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$, $n = 1,291$; $K_{L2} = 24,32 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$, $n = 1,45$ a pre piesočnato-hlinitú pôdu pre hĺbky SL1 a SL2: $K_{SL1} = 15,67 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$, $n = 1,06$; $K_{SL2} = 8,56 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$, $n = 1,16$. Adsorpcia iónov ťažkých kovov klesá s hĺbkou v pôdnom profile.

KEJÚOVÉ SLOVÁ: sorpcia, ťažké kovy, kadmium, pôdny profil, podzemná voda

EFFECT OF SORPTION ON CADMIUM PENETRATION RISK TO GROUNDWATER. Mobility of heavy metal ions and penetration to groundwater is retarded mainly their sorption on soil sorption complex. The sorption in the loamy soil from locality Lehnice (two different soil depth L1 and L2) and in the sandy-loamy soil from locality Štvrtok na Ostrove (two different soil depth SL1 and SL2) has been studied in laboratory conditions. The results are introduced in this contribution. Batch adsorption experiments were performed with a very wide range of heavy metal concentrations ($0,1-1000 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1} \text{ Cd}^{2+}$) at a constant soil/solution ratio. Distribution coefficients K were calculated as ratio between equilibrium metal concentration in soil and equilibrium metal concentration in solution. The experimentally determined parameters of Freundlich isotherm K , n of loamy soil for soil depths L1, L2 were: $K_{L1} = 43,32 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$, $n = 1,291$; $K_{L2} = 24,32 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$, $n = 1,45$ and for sandy-loamy soil for soil depths SL1, SL2 were: $K_{SL1} = 15,67 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$, $n = 1,06$; $K_{SL2} = 8,56 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$, $n = 1,16$. Adsorption of heavy metal ions decreased with the soil profile depth.

KEY WORDS: sorption, heavy metals, cadmium, soil profile, groundwater

Úvod

Kontaminácia pôd je integrálnou súčasťou životného prostredia, je súčasne aj zdrojom pre znečistenie ostatných zložiek životného prostredia a potravinového reťazca. Kontaminácia rastlín cudzorodými látkami je jedným z hlavných činiteľov, ktoré sa podieľajú na zdravotnom stave obyvateľstva. Z hľadiska záťažce patria k najproblematickejšim z anorganických kontaminantov ťažké kovy (kadmium, olovo, ortuť). Hlavnými zdrojmi ťažkých kovov sú: priemyselné a poľnohospodárske chemikálie, mestské a priemyselné aerosóly ako dôsledok spaľovania rôznych palív, kovové rudy pri ich spracovávaní, ako i ďalšie priemyselné procesy, odpady

z baníctva (Richter et al., 1993, Urminská a kol., 2015, Yong et al. 1992).

K ťažkým kovom patria biologicky nezastupiteľné mikroelementy (napr. Zn, Cu) ako i početné neesenciálne chemické prvky (Cd, Pb, Cr, Mn atď.). V pôdach sa nachádzajú v rôznych koncentráciách, oxidačných stupňoch i väzbách. Ich riziká spočívajú v ekotoxicite i v kumulácii v abiotických a biotických zložkách prostredia. Tieto faktory spôsobujú znižovanie kvality pôdy, ktorá nastáva vtedy ak pôda už nie je schopná ďalej tlmiť negatívne vplyvy týchto látok. Akumulácia ťažkých kovov v pôdach je závislá na pôdnom type, ktorý je prevládajúci v danom regióne, priemyselnej výrobe, systéme poľnohospodárskej výroby. Ťažké

kovy sa v pôdach môžu vyskytovať v rôznych formách: a – v rozpustenej forme (v pôdnom roztoku); b – vo výmennej forme (v organických a anorganických zlúčeninách); c – ako štrukturálne súčasti kryštalických mriežok a pôdnych minerálov; d – ako nerozpustné zlúčeniny s ďalšími pôdnymi zložkami (Buchter et al., 1996, Hanes, 1997, Salomons et al., Pokrovsky et al., 2012).

Vo vzťahu k rizikovým ťažkým kovom v pôdach vystupuje do popredia predovšetkým problematika ich biopristupnosti a škodlivosti pre rastliny, nakoľko toxické môžu byť aj esenciálne mikroelementy, ak prekročia určitú koncentráciu. Je všeobecne známe, že biopristupnosť ťažkých kovov ovplyvňuje celý rad variabilných pôdnych vlastností, najmä pôdna reakcia, obsah a kvalita organickej hmoty, výživa rastlín, CEC atď. (Tóth, 2002).

Podľa Yonga et al. (1992) sú procesy prechodu ťažkých kovov (vrátane Cd) z pôdneho roztoku do pevných fáz pôdy nasledovné: mechanická, fyzikálna, fyzikálnochemická, chemická a biologická sorpcia. Fyzikálnochemická sorpcia ťažkých kovov je ovplyvnená najmä hustotou záporných nábojov na povrchu pôdnych koloidov, pretože spočíva vo výmene iónov medzi pôdnym koloidným komplexom a pôdnym roztokom (väčšina ťažkých kovov sa v pôdnom roztoku nachádza vo forme katiónov) v ekvivalentných pomeroch. Jedná sa o výmennú sorpciu, ktorá má v prírode veľký význam. Závisí hlavne od mineralogického a chemického zloženia pôdnych koloidov, ale aj od koncentrácie pôdneho roztoku a jeho objemu. V prírodných podmienkach je skladba katiónov koloidného komplexu v dynamickej rovnováhe so skladbou pôdneho roztoku. Pri zmene koncentrácie katiónov v pôdnom roztoku (odber rastlinami, vylúhovanie) sa mení katiónové zloženie pôdneho koloidného komplexu.

Mobilita kadmia v pôdach je ovplyvňovaná radom faktorov, z ktorých najvýznamnejšie sú pôdna reakcia, obsah organickej hmoty, zrnitostné zloženie pôd, ale tiež pôdna genéza, pôdna štruktúra, spôsob poľnohospodárskeho využívania, doba kontaktu kadmia s pôdou a makropórové prúdenie. Mobilita iónov ťažkých kovov a ich prienik do podzemnej vody je ovplyvňovaný najmä ich sorpciou na pôdny sorpčný komplex. Správanie sa kadmia v pôdach je ovplyvnené aj fyzikálnochemickými formami výskytu v pôdach, ako výsledok interakcie s pôdnymi zložkami a pôdnym roztokom. Znalosti o chemických formách a ich väzbách na pôdne častice alebo koloidy sú dôležité kvôli stanoveniu ich chemickej reaktivity, pohyblivosti a biologickej prístupnosti. Hodnota celkového obsahu kadmia v pôde, zahŕňajúca údaje o jeho mobilnej a imobilnej frakcii, je slabým ukazovateľom biopristupnosti. Práce venované mobilite kadmia v pôdnom prostredí väčšinou berú do úvahy iba rozpustnosť kadmia za daných podmienok a prenos v rozpustenej forme. V reálnych podmienkach a zvlášť v podmienkach, keď dochádza k silnej sorpcii kadmia, rastie význam prenosu kadmia sorbovaného na

jemné častice pôd < 0,01 mm (Dlapa a kol., 2005, Lichner, 1998).

Kadmium patrí medzi toxické kovy s preukázanými karcinogénnymi a teratogénnymi účinkami. Pôsobí inhibične na rast organizmov a činnosť enzýmov. Má veľkú afinitu k väzbe s aminoskupinami a thiolovými skupinami (ktoré sú reaktívnymi skupinami enzýmov). Kombinuje sa s látkami tvoriacimi bunkovú membránu a ovplyvňuje tak jej permeabilitu. Toxicita kadmia súvisí s obsadením orbitálov a s elektronegativitou. Kovy môžeme zoradiť podľa elektronegativity: $[Hg(1,9)=Cu(1,9)>Pb(1,8)=Co(1,8)>Cd(1,7)>Zn(1,6)>Mn(1,5)]$.

Rozpustnosť kadmia vo vodách je v závislosti na hodnote pH a koncentrácii celkového CO_2 limitovaná rozpustnosťou uhličitanu kademnatého $CdCO_3(s)$ a hydroxidu kademnatého $Cd(OH)_2(s)$. Rozpustené kadmium sa vo vodách vyskytuje ako jednoduchý ión Cd^{2+} , vo forme anorganických iónových asociátov $[CdOH]^+$, $[Cd(OH)_2(aq)]^0$, $[Cd(OH)_3]^-$, $[CdCO_3(aq)]^0$, $[Cd(CO_3)_2]^{2-}$, $[CdSO_4]^0$ a vo forme organických komplexov s rôznymi organickými ligandami. Najviac kadmia je viazané v komplexoch s humínovými látkami.

Toxicita kadmia teda nezávisí len na jeho celkovej koncentrácii vo vode, ale predovšetkým na koncentrácii voľného jednoduchého iónu. Komplexné formy sú menej toxické v závislosti na hodnotách konštant stability. Čím je komplex stabilnejší, tým pôsobí kov menej toxicky. V prípade kadmia v povrchových vodách bolo zistené, že ako jednoduchý ión Cd^{2+} je prítomné asi 29 až 44 % hmotnostných celkového kadmia, asi 10 až 24 % hmotnostných pripadá na organické komplexy a zvyšok na rôzne anorganické iónové asociáty (Pitter, 1990).

Riziko prieniku ťažkých kovov cez pôdny profil do podzemných vôd je možné stanoviť matematickou simuláciou prenosu vody a chemikálií. Na kvantifikáciu ich migrácie je potrebné poznať okrem hydrofyzikálnych charakteristík aj disperzno-difúzne a adsorpčné parametre (Amacher et al., 1988, Buchter et al., 1996, Cline et al., 1984, Holm et al., 1996, Krishnamurti et al., 1999, Levi-Minzi et al., 1976). Parametre získané z literatúry sú často rozporné, prípadne nie sú k dispozícii vôbec (Anderson et al., 1988, Basta et al., 1992a, 1992b, Erikson, 1989, 1990, Holm, 1996, Christensen, 1984a, 1984b, Christensen et al., 1996, Pokrovsky et al., 2012, O'Connor et al., 1984). Preto úlohou bolo získanie týchto parametrov pre vybrané typy pôd a porovnanie výsledkov s výsledkami dostupnými v literatúre.

Materiál a metódy

Teoretická časť

Ak pôdu považujeme za homogénne pórovité prostredie, v ktorom sa rozpustené látky pohybujú miešateľným prúdením, jednorozmerný prenos opisuje konvekčno-disperzná rovnica v tvare:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\rho}{\Theta} \frac{\partial S}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

kde

- c – koncentrácia rozpustenej látky [ML⁻³],
 S – adsorbované množstvo látky pripadajúce na jednotku hmotnosti adsorbenta [MM⁻¹],
 D – súčiniteľ hydrodynamickej disperzie [L²T⁻¹],
 ρ – objemová hmotnosť pôdy [ML⁻³],
 Θ – objemová vlhkosť pôdy [L³L⁻³],
 v – pórová rýchlosť vody [LT⁻¹],
 t – čas [T],
 x – vzdialenosť v smere osi x [L],

pričom závislosť adsorbovaného množstva látky na koncentrácii $S = f(c)$ popisujú adsorpčné izotermy. Adsorpcia iónov, ktorá je definovaná ako adhézia mono-, di- a polyvrstvových obalov na povrchu tuhej fázy je jedným z hlavných procesov migrácie a charakterizuje pohyb iónov v pôde. Jej kvantifikácia má dôležitú úlohu pri zisťovaní tzv. koncentračných profilov, t.j. zisťovaní závislosti $c = f(x,t)$. Pri určovaní kvality a kvantity adsorpcie je potrebné uvažovať podmienky, pri ktorých proces prebieha a kvalitu sorbujúceho sa iónu. Adsorpčné reakcie v rovnovážnych podmienkach sú charakterizované aktívnymi rovnovahami medzi i-tým druhom iónu sorbovaného na povrchu tuhej fázy a medzi iónmi toho istého druhu, ktoré zostali v kvapalnej fáze systému.

Adsorpčný člen $\partial S/\partial t$, použitý v rovnici (1) v diferenciálnej forme môžeme najjednoduchšie získať z Henryho, Langmuirevej, alebo Freundlichovej izotermy po ich časovej derivácii a dosadením jednotlivých derivovaných výrazov za $(\partial S/\partial t)$. Hodnotu distribučného koeficientu K_d môžeme vypočítať z bilancie iónov podľa rovnice:

$$c_o V = c_r V + m c_m \quad (2)$$

kde

- c_o, c_r – počiatočná, resp. konečná hmotnosť. Koncentrácia iónov v roztoku [ML⁻³],
 c_m – obsah iónov na povrchu adsorbenta [MM⁻¹],
 V – objem roztoku [L³],
 m – hmotnosť pórovitého telesa [M],

$$K_d = \frac{c_m}{c_r} = \frac{V}{m} \left(\frac{c_o}{c_r} - 1 \right) \quad (3)$$

kde

- K_d – distribučný koeficient [L³M⁻¹]

Na opis sorpcie ťažkých kovov možno použiť Freundlichovu izotermu [4] v tvare:

$$S = K_F c^n \quad (4)$$

kde

- K_F – distribučný koeficient Freundlichovej izotermy [L³M⁻¹],
 n – empirická konštanta [-],

alebo v linearizovanej forme:

$$\log S = \log K_F + n \log c \quad (5)$$

Adsorpčné experimenty

Na adsorpčné experimenty boli použité vzorky hlinitej pôdy z lokality Lehnice (L1 – hĺbka 0 – 10 cm, L2 – hĺbka 60 – 90 cm) a piesočnato-hlinitkej pôdy z lokality Štvrtok na Ostrove (SL1 – hĺbka 0 – 10 cm, SL2 – hĺbka 60 – 90 cm), ktorých fyzikálno-chemické vlastnosti sú uvedené v tab. 1. Sorpcia kadmia bola stanovená použitím "batch equilibration technique". Pomer pôda-roztok bol 1:5 (10 g pôdnej vzorky a 50 ml nasycovacieho roztoku). Pôdna suspenzia bola trepaná na laboratórnej trepačke po dobu 24 hodín. Tento čas sa ukázal ako postačujúci na dosiahnutie rovnovážnej adsorpcie v predchádzajúcich štúdiách. Kadmium bolo použité vo forme chloridu kademnatého CdCl₂ a bolo pridávané v širokom rozsahu počiatočných koncentrácií (0,1 – 1000 mg·l⁻¹ Cd²⁺). Týmto spôsobom bol pre každý z uvedených typov pôd získaný súbor adsorpčných údajov vhodných na stanovenie adsorpčných parametrov. Po skončení trepania bola suspenzia prefiltrovaná, zmeraná teplota a pH a stanovené množstvo kadmia. Diferenciu počiatočného množstva iónov a množstva iónov po trepaní považujeme za adsorbované množstvo kademnatého iónu. Tieto údaje boli vstupnými údajmi pri vyhodnocovaní pomocou linearizovanej Freundlichovej adsorpčnej izotermy. Kvantitatívne stanovenie iónov kadmia bolo uskutočnené iónovoselektívnou elektródou typu Crytur 48-17, citlivou v rozsahu koncentrácií 10⁻¹ – 10⁻⁶ mol·l⁻¹ Cd²⁺.

Výsledky a diskusia

Mobilita kadmia v pôdach je ovplyvňovaná radom faktorov, z ktorých najvýznamnejšie sú pôdna reakcia, obsah organickej hmoty, zrnitostné zloženie pôd, ale tiež pôdna genéza, pôdna štruktúra, spôsob poľnohospodárskeho využívania, doba kontaktu kadmia s pôdou a makropórové prúdenie. Mobilita iónov ťažkých kovov a ich prienik do podzemnej vody je ovplyvňovaný najmä ich sorpciou na pôdny sorpčný komplex. Správanie sa kadmia v pôdach je ovplyvnené aj fyzikálno-chemickými formami výskytu v pôdach, ako výsledok interakcie s pôdnymi zložkami a pôdnym roztokom. Znalosti o chemických formách a ich väzbách na pôdne častice alebo koloidy sú dôležité kvôli stanoveniu ich chemickej reaktivity, pohyblivosti a biologickej prístupnosti.

Parametre získané z literatúry sú často rozporné. O'Connor et al.(1984) uskutočnili experimenty pre 3 rôzne vápenaté pôdy s nízkym obsahom organického

uhlíka, pričom kadmium pridávali v počiatkových koncentráciách od $0,01 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ do $1000 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Získané parametre Freundlichovej izotermu boli: $K = 303, 1949, 878 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$; $1/n = 0,95; 1,04; 0,98$.

Anderson a Christensen (1988) zisťovali distribučné koeficienty pre Cd, Co, Ni, Zn ako funkciu pôdnych charakteristík, pričom pH označili ako faktor najviac ovplyvňujúci distribúciu kadmia. Hodnoty distribučných koeficientov boli v rozsahu od $10 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$ po viac ako $1000 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Christensen et al.(1996) merali distribučné koeficienty Cd a Ni pri nízkych počiatkových koncentráciách pre piesočnatú vodonosnú vrstvu. Sledovali koreláciu medzi nameranými hodnotami K_d a charakteristikami vzoriek

(zrnitostné zloženie, obsah organického uhlíka, povrchová plocha a pH). Sorpciu Cd opísali lineárnou sorpčnou izotermou. Experimentálne určené hodnoty K_d pre 18 vzoriek boli v rozsahu $2 - 1770 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$.

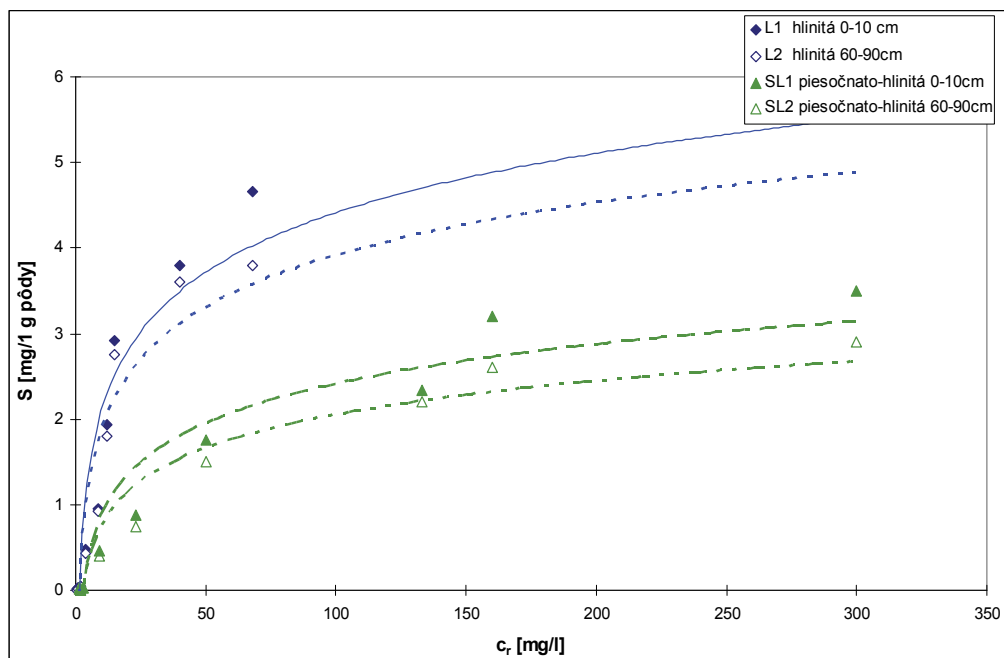
Preto je potrebné stanoviť sorpčné parametre pre konkrétne pôdne prostredie, ktoré ich významnou mierou ovplyvňuje a odhadnúť tak mieru možnosti akumulácie v pôde a biote, prípadne mieru rizika prieniku do podzemnej vody, hlavne v lokalitách s vysokou hladinou podzemnej vody.

Na základe laboratórnych meraní sorpcie kadmia pre vybrané typy pôd bol získaný rozsiahly súbor adsorpčných údajov, vhodných na výpočet adsorpčných parametrov. Výsledky sú uvedené v tab. 2 a na obr. 1 – 3.

Tabuľka 1. Fyzikálne a chemické vlastnosti pôdy
Table 1. Physical and chemical attributes of soil

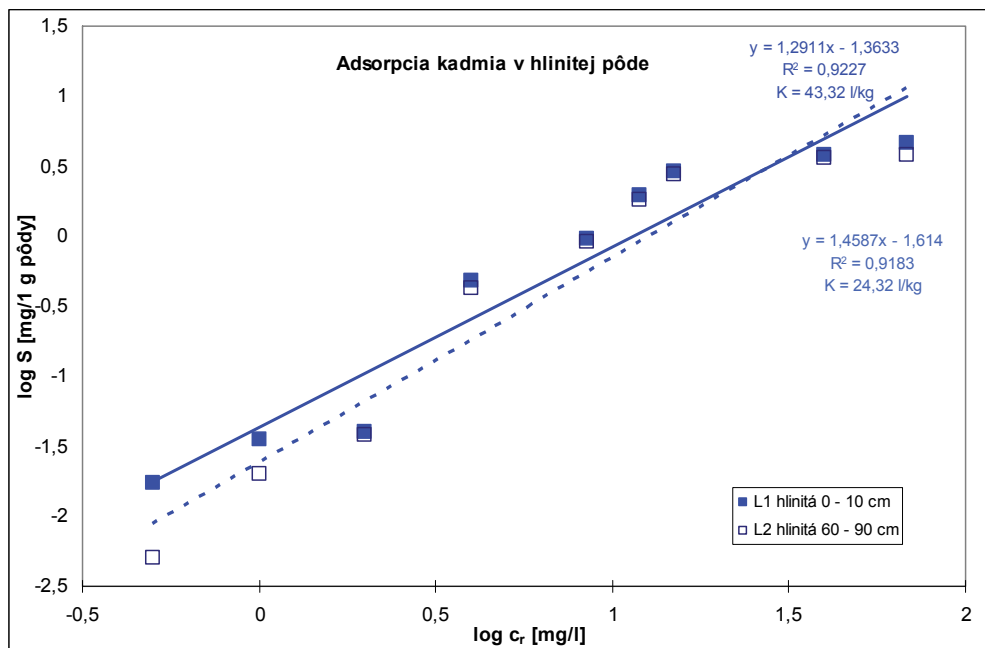
pôda	ρ_s	ρ_d	P	pH_{KCl}	CaCO_3	humus	výmenná kapacita T	obsah fyz. ílu	obsah I. zrnit. kateg.
	($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	(%)		(%)	(%)	($\text{mval}/100\text{g}$)	(%)	(%)
L1	2,66	1,16	56,2	5,0	17,0	5,0	18,4	16	40
L2	2,81	1,79	36,3	5,92	15,6	0,5	12,7	11	33
SL1	2,72	1,53	43,6	5,86	2,9	1,8	23,7	9	23
SL2	2,76	1,39	49,7	5,07	1,8	0,4	16,8	8	17

kde: ρ_s – merná hmotnosť, ρ_d – objemová hmotnosť, P – celková pórovitosť, pH_{KCl} – výmenná pôdna reakcia, CaCO_3 – obsah karbonátov, humus, T – výmenná kapacita, zrnitostné zloženie
where: ρ_s – particle density, ρ_d – bulk density, P – total porosity, pH_{KCl} – potential soil reaction, CaCO_3 – content of carbonates, humus, T – exchange capacity, grain composition

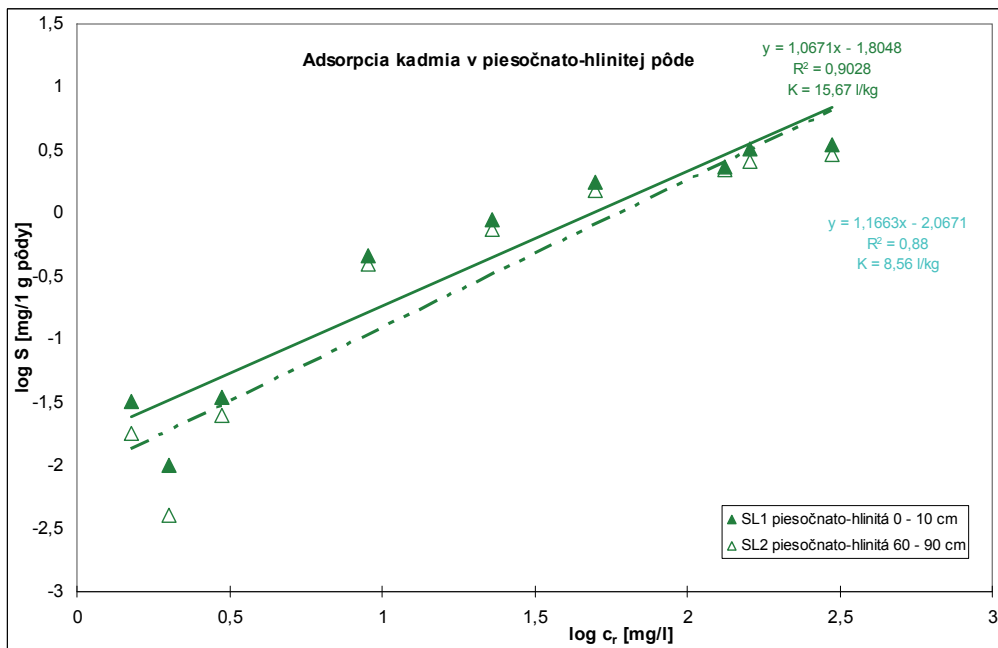


Obr. 1. Adsorpčné izotermu kadmia, popisujúce závislosť adsorbovaného množstva S na rovnovážnej koncentrácii kadmia v roztoku c_r pre hlinitú a piesočnato-hlinitú pôdu – experimentálne údaje.

Fig. 1. Adsorption isotherms of cadmium, described by dependence of amount of adsorbed cadmium S on equilibrium concentration of cadmium in solution c_r for loamy and sandy-loamy soils – experimental data.



Obr. 2. Závislosť adsorbovaného množstva kadmia S od rovnovážnej koncentrácie kadmia v roztoku c_r pre hlinitú pôdu (hĺbka L1, L2) – určenie adsorpčných parametrov K_d , n .
 Fig. 2. Dependence of adsorbed cadmium amount S on equilibrium concentration of cadmium in solution c_r for loamy soil (soil depth L1, L2) – estimation of adsorption parameters K_d , n .



Obr. 3. Závislosť adsorbovaného množstva kadmia S od rovnovážnej koncentrácie kadmia v roztoku c_r pre piesočnato-hlinitú pôdu (hĺbka SL1, SL2) – určenie adsorpčných parametrov K_d , n .
 Fig. 3. Dependence of adsorbed cadmium amount S on equilibrium concentration of cadmium in solution c_r for sandy-loamy soil (soil depth SL1, SL2) – estimation of adsorption parameters K_d , n .

Tabuľka 2. Adsorpčné parametre pre hlinitú a piesočnato-hlinitú pôdu
Table 2. Adsorption parameters for loamy and sandy-loamy soils

pôda	hĺbka (cm)	K_d ($m^3 \cdot kg^{-1}$)	n (-)
L1 hlinitá	0 – 10	$43,32 \cdot 10^{-3}$	1,29
L2 hlinitá	60 – 90	$24,32 \cdot 10^{-3}$	1,45
SL1 piesočnato-hlinitá	0 – 10	$15,67 \cdot 10^{-3}$	1,06
SL1 piesočnato-hlinitá	60 – 90	$8,56 \cdot 10^{-3}$	1,16

Záver

Mobilita iónov ťažkých kovov a ich prienik do podzemnej vody je ovplyvňovaný najmä ich sorpciou na pôdny sorpčný komplex. Správanie sa kadmia v pôdach je ovplyvnené aj fyzikálno-chemickými formami výskytu v pôdach, ako výsledok interakcie s pôdnymi zložkami a pôdnym roztokom.

Z meraní vyplýva, že špecifická sorpcia kadmia je vyššia pri nízkych koncentráciách kadmia v roztoku (do $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$), kedy dochádza k obsadeniu vysoko špecifických sorpčných miest a so zvyšujúcou koncentráciou sa nezvyšuje priamo úmerne. Sorpcia kadmia je vyššia v hlinitej pôde ako v piesočnato-hlinitnej z dôvodu väčšieho sorpčného povrchu a schopnosti prítomných humínových látok, viazať ióny kovu jednak iónovými väzbami a taktiež vytvárať s nimi vnútorné komplexné zlúčeniny - cheláty.

Ďalej z meraní vyplýva, že závislosť sorbovaného množstva kadmia v pôde S od rovnovážnej koncentrácie kadmia v roztoku c_r pre dané pôdy dobre popisuje Freundlichova izoterma, ktorej parametre sú pre hlinitú pôdu pre stanovované hĺbky L1, L2: $K_{L1} = 43,32 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$, $n = 1,291$; $K_{L2} = 24,32 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$, $n = 1,45$ a pre piesočnato-hlinitú pôdu pre hĺbky SL1 a SL2: $K_{SL1} = 15,67 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$, $n = 1,06$; $K_{SL2} = 8,56 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$, $n = 1,16$. Adsorpcia iónov ťažkých kovov klesá s hĺbkou v pôdnom profile.

PodĎakovanie

Príspevok bol vypracovaný v rámci riešenia projektu ITMS 26240120004 Centra excelentnosti integrovanej protipovodňovej ochrany územia, na základe podpory operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja a projektu APVV-14-0735.

Literatúra

- Amacher, M.C., Selim, H.M., Iskandar, I.K. (1988): Kinetics of chromium and cadmium retention in soils; a nonlinear multireaction model. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1988, 52, 398 – 408.
- Anderson, P.R., Christensen, T.H. (1988): Distribution coefficients of Cd, Co, Ni and Zn in soils. *J. of Soil Science*, 1988, 39, 15 – 22.
- Basta, N.T., Tabatabai, M.A. (1992a): Metal Adsorption by Soils. Effect of cropping systems on adsorption of

metals by soils: I. Single-metal adsorption, *Soil Sci.*, Vol. 158, no.2, 108 – 114.

- Basta, N.T., Tabatabai, M.A. (1992b): Metal Adsorption by Soils. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: II. Effect of pH. *Soil Sci.*, Vol. 158, no.3, 195 – 204.
- Buchter, B., Hinz, C., Gfeller, M., Fluhler, H. (1996): Cadmium transport in an unsaturated stony subsoil monolith. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1996, 60, 716 – 721.
- Cline, G.R., O'Connor, G.A. (1984): Cadmium sorption and mobility in sludge-amended soil. *Soil Sci.*, 1984, 138, 248 – 254.
- Dlapa, P., Čipáková, A., Lichner, E., Piš, V. (2005): Faktory kontrolujúce mobilitu kadmia v karbonátových pôdach aluviálnych niv. *Acta Hydrologica Slovaca*, 1, 2005, 43 – 50.
- Eriksson, J.E. (1989): The influence of pH, soil type and time on adsorption and uptake by plants of Cd added to the soil. *Water, Air and Soil Pollution*, 48, 317 – 335.
- Eriksson, J. E. (1990): Factors Influencing Adsorption and Plant Uptake of Cadmium from Agricultural Soils. Swedish University of Agricultural Sciences. Depart. Of Soil Sciences, Uppsala, 1990, 8 – 29.
- Hanes, J. (1997): Pôdna chémia. AF SPU Nitra, 1997, 100 s.
- Holm, P.E., Andersen, B.B.H., Christensen, T.H. (1996): Cadmium solubility in aerobic soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1996, 60, 775 – 780.
- Christensen, T.H. (1984a): Cadmium soil sorption at low concentrations: I. Effects of time, cadmium load, pH and calcium. *Water, Air and Soil Pollution*, 21, 105 – 114.
- Christensen, T.H. (1984b): Cadmium soil sorption at low concentrations: II. Reversibility, effect of changes in slolute composition and effect of soil aging. *Water, Air and Soil Pollution*, 21, 115 – 124.
- Christensen, T.H., Lehmann, N., Jackson, T., Holm, P.E. (1996): Cadmium and nickel distribution coefficients for sandy aquifer materials. *J. of Contaminant Hydrology*, 1996, 24, 75 – 84.
- Krishnamurti, G.S.R., Huang, P.M., Kozak, L.M. (1999): Sorption and desorption kinetics of cadmium from soils. *Soil Sci.*, Vol. 164, No.12, 888 – 898.
- Levi-Minzi, R., Soldatini, G.F., Riffaldi, R. (1976): Cadmium adsorption by soils. *J. of Soil Science*, 1976, 27, 10 – 15.
- Lichner, E. (1998): Vplyv preferovaného prúdenia na prenos kadmia v hlinitej pôde. *J. Hydrol. Hydromech.*, 1998, 46, 3, 207 – 217.
- O'Connor, G.A., O'Connor, C., Cline, G.R. (1984): Sorption of cadmium by calcareous soils: Influence of solution composition. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48, 1984, 1244 – 1247.

- Pitter, P. (1990): Hydrochemie. SNTL Praha, 1990, 565 s.
- Pokrovsky, O.S., Probst, A., Leviel, E., Liao, B. (2012): Interactions between cadmium and lead with acidic soil: Experimental evidence of similar adsorption patterns for a wide range of metal concentrations and the implications of metal migration. *J. of Hazardous Materials*, Vol. 199-200, 2012, 358 – 366.
- Richter, B.C., Kreitler, CH.W. (1993): Geochemical techniques for identifying sources of ground-water salinization. EPA, USA, 1993, 225 p.
- Salomons, W., Stigliani, W.M. (1995): Biogeodynamics of pollutants in soils and sediments. Springer, Berlin, 1995, p. 352.
- Soon, Y.K. (1981): Solubility and sorption of cadmium in soils amended with sewage sludge. *J. of Soil Sci.*, 1981, 32, 85 – 95.
- Tóth, T., Lazor, P., Halášová, M., Vollmanová, A., Lahučký, L. (2002): Monitoring ťažkých kovov na vybraných pôdach Slovenska. Zborník Prvé pôdoznalecké dni, Vys. Tatry, 2002, 256 – 262.
- Urmínská, J., Václav, B., Ondříšek, P. (2015): Evaluation of exchange reaction in soil and sediments of a region affected by anthropogenic activity in relation to the time and to the selected potentially toxic elements. *Acta Horticulturae et Regioecturae*, 2, 2015, 30 – 34.
- Yong, R.N., Mohamed, A.M.O., Warkentin, B.P. (1992): Principles of contaminant transport in soils. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1992, 327p.

EFFECT OF SORPTION ON CADMIUM PENETRATION RISK TO GROUNDWATER

Heavy metals are known to be widespread soil pollutants which are continuously emitted into the environment by various human activities. Due to strong sorption to solid matter they are accumulated in soils and sediments. A toxic levels are eventually reached with respect to plants and soil organisms, this gradual accumulation already constitutes a serious environmental problem by itself. The mobility of contaminants is often determined by the pH, redox conditions and the presence of complexing agents such as dissolved organic matter and inorganic anions. These parameters control the balance between the retention and mobility of the heavy metals.

The one-dimensional water movement and solute transport in partially saturated porous media is described by convection-dispersion equation. In the transport equation the molecular diffusion, mechanical dispersion, adsorption and source and decay processes are included. For solution this equation the hydrophysical, dispersion, diffusion and adsorption parameters are need to estimate.

The purpose of this research project was to measure distribution coefficients of cadmium for very wide concentrations for loamy and sandy-loamy soils. The use of distribution coefficients to quantify heavy metal sorption as determined by laboratory batch experiments assumes that equilibrium distribution is obtained in the batch experiments, sorption is the governing process and the sorption is described by Langmuir or Freundlich isotherm is for the solute concentration range of interest

and thus can be represented by the distribution coefficient.

The results of sorption experiments in the loamy soil from locality Lehnice (two different soil depth L1 and L2) and in the sandy-loamy soil from locality Štvrtok na Ostrove (two different soil depth SL1 and SL2) has been studied in laboratory conditions. Distribution coefficients K_d of cadmium were measured in laboratory batch experiments for very wide range for each soil. Cadmium was added as $CdCl_2$ at initial solution concentrations of 0,1-1000 $mg \cdot l^{-1}$. Each sorption experiment involved 10 g of soil and 50 ml of solution equilibrating in a 100-ml polyethylene bottle for 24 hours. Preliminary studies showed the sorption reactions to be complete in 24 h. The amount of metal adsorbed was calculated as the difference between the amount added and the final solution concentration. Distribution coefficients K_d were calculated as ratio between equilibrium metal concentration in soil and equilibrium metal concentration in solution. The experimentally determined K_d , n - values for Cd are listed in Table 2. The experimentally determined parameters of Freundlich isotherm K , n of loamy soil for soil depths L1, L2 were: $K_{L1} = 43,32 l \cdot kg^{-1}$, $n = 1,291$; $K_{L2} = 24,32 l \cdot kg^{-1}$, $n = 1,45$ and for sandy-loamy soil for soil depths SL1, SL2 were: $K_{SL1} = 15,67 l \cdot kg^{-1}$, $n = 1,06$; $K_{SL2} = 8,56 l \cdot kg^{-1}$, $n = 1,16$.

These data represent a starting material for solving problems of cadmium penetration in soils to groundwater.

Viera Kováčová, Ing.
Ústav hydrológie SAV
Dúbravská cesta 9
841 04 Bratislava
Tel.: +4212 32 293 510
E-mail: kovacova@uh.savba.sk