

## MOBILITY OF CADMIUM IN VARIOUS SOIL TYPES / SUBTYPES MOBILITA KADMIU V RÔZNYCH PÔDNYCH TYPOCH / SUBTYPOCH

LAHUČKÝ<sup>1\*</sup>, L., A. VOLLMANNOVÁ, J. KULICH, J. TOMÁŠ

### SÚHRN

V príspevku sa hodnotil hygienický stav pôd vo vzťahu k plošnému prehľadu kontaminácie poľnohospodárskych pôd ťažkými kovmi. Celkový obsah Cd a obsahy v extraktoch 2M HNO<sub>3</sub>, 0,05M EDTA a 0,01M CaCl<sub>2</sub> boli stanovené v pôdnych vzorkách odobratých z troch rôznych horizontov. Získané údaje boli porovnané s prípustnými limitnými hodnotami. Na sledovanie sorpcie Cd v modelových kinetických podmienkach boli použité PVC kolóny. Obsah Cd bol stanovený v extrakčných roztokoch (2M HNO<sub>3</sub>, 0,05M EDTA, 0,01M CaCl<sub>2</sub>) metódou atómovej absorpčnej spektrofotometrie. Cd sa v zlúčeninách vo väčšine testovaných pôd nachádza v ľahkovoľiteľných formách. Tento fakt predstavuje zvýšené riziko pre ekosystémy.

**KLÍČOVÉ SLOVÁ:** celkový obsah Cd, mobilné formy Cd v pôdach, sorpcia a migrácia Cd v pôdach

### ABSTRACT

In the paper the soil hygiene status was evaluated considering the Cd content in selected soil types according to the areal survey of agricultural soil contamination by heavy metals. The total Cd content and its content in eluates 2M HNO<sub>3</sub>, 0,05M EDTA and 0,01M CaCl<sub>2</sub> were determined from soil samples taken from three depth levels. Achieved data were compared to allowed limit values. The knock – down columns in model kinetic conditions were used for observation of Cd sorption. The Cd content were determined in extraction solutions 2M HNO<sub>3</sub>, 0,05M EDTA and 0,01M CaCl<sub>2</sub> by atomic absorption spectrophotometry method. The Cd compounds in majority of tested soils are bounded in light released forms. This fact presents enhanced risk for ecosystems.

**KEY WORDS:** total and mobile Cd forms in soils, Cd sorption and migration in soils

## MOBILITY OF CADMIUM IN VARIOUS SOIL TYPES / SUBTYPES

### DETAILED ABSTRACT

In this paper the soil hygienic status was evaluated considering the cadmium content in selected soil types (tab.1) according to the regional survey of agricultural soils contamination by heavy metals. The total cadmium content and its content in eluates of 2M HNO<sub>3</sub>, 0,05M EDTA and 0,01M CaCl<sub>2</sub> were determined in soil samples taken from three depth levels. Achieved data were compared to allowed limit values.

The total cadmium content and its fractions were determined in soil samples from 0,00 – 0,01 m, 0,20 – 0,30 m and 0,35 – 0,45 m horizons after their draining, processing and decomposition with HF + HClO<sub>4</sub> mixture by the atomic absorption spectrophotometry method (AAS) with instrument Pye Unicam SP9. The cadmium content in soils after its extraction with 2M HNO<sub>3</sub> (available forms), 0,05M EDTA (potentially mobile forms) and 0,01M CaCl<sub>2</sub> (exchangeable forms) was determined in soil samples from 0,00 – 0,01 m, 0,20 – 0,30 m and 0,35 – 0,45 m horizons were determined by the AAS method.

The knock - down columns in model kinetic conditions were used for observation of Cd sorption. The columns were filled up with 0,5 kg of soil and then solution of Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O with double content of limit value A (1,6 mg Cd · kg<sup>-1</sup> of soil) was applied. The Cd contents in drained 0,05 m high soil columns were determined in extraction solutions ( 2M HNO<sub>3</sub>, 0,05M EDTA, 0,01M CaCl<sub>2</sub> ) by AAS method.

The total cadmium contents in soils were in range of 0,53 - 1,35 mg.kg<sup>-1</sup> (tab. 2). The determined contents of cadmium were higher (75 % of results) than the maximal allowed concentration (0,8 mg.kg<sup>-1</sup>). The mobile forms, determined in 2M HNO<sub>3</sub> extract were in range of 0,06 - 0,79 mg.kg<sup>-1</sup> (16,7 - 53,7 % of the total Cd content). The determined contents of cadmium were higher (41 % of results) than the maximal allowed concentration A<sub>1</sub> ( 0,3 mg.kg<sup>-1</sup>). The mobile forms, determined in 0,05M EDTA extract were in range of 0,08 - 0,38 mg.kg<sup>-1</sup> (12,07 - 28,3 % of the total Cd content). The mobile forms, determined in 0,01M CaCl<sub>2</sub> extract fluctuated within the range of 0,00 - 0,21 mg.kg<sup>-1</sup> (0,00 - 15,45 % of the total Cd content).

The soil behavior in relation to cadmium was variable but relatively similar (tab.3). The different properties were shown by Calcero-haplic Chernozem, Calcic Fluvisol, Regosol, Luvic Stagnosol and Stagnic Glossisol, where cadmium migration to the lower column layers were determined. The cadmium contents in extract of 2M HNO<sub>3</sub> were in range of 0,00 - 4,98 mg.kg<sup>-1</sup> (0,00 - 51,6 % of added amount). The cadmium contents in extract of 0,05M EDTA were in range of 0,00 - 4,42 mg.kg<sup>-1</sup> (0,00 - 46 % of added amount). The cadmium contents in extract of 0,01M CaCl<sub>2</sub> were in range of 0,00 - 1,70 mg.kg<sup>-1</sup> (0,00 - 17,7 % of added amount).

The experimental results indicate that there exists cadmium risk for ecosystems. The Cd compounds in majority of tested soils are bounded in light released forms. This fact points to enhanced risk for ecosystems with a possibility contamination of food chain contamination.

## ÚVOD

Kadmium sa dostáva do pôdy atmosferickou depozíciou, aplikáciou kalov z čistiarní odpadových vôd, kompostov a priemyselných hnojív [2, 3, 5]. Fosforečné hnojivá so zvýšeným obsahom kadmia veľkou mierou prispeli k zvýšeniu obsahu kadmia v pôdach [4, 6]. I keď sa situácia v posledných rokoch zlepšila v dôsledku dovozu afrických fosfátov s nízkym obsahom kadmia a znížením dávok priemyselných hnojív, problém pretrváva, pretože kumulácia kadmia v pôde často prekračuje limitné hodnoty podľa Vestníka MP SR z januára 1994 [7].

Kadmium ako kation sa dobre sorbuje hlavne v orničnom horizonte pôdy. Mobilita sa zvyšuje s klesajúcou hodnotou pH, hnojením fyziologicky kyslými hnojivami a pri nízkom obsahu organickej hmoty v pôde. Pohyblivosť sa zvyšuje aj tvorbou málo stabilných komplexov kadmia s anorganickými a organickými ligandami, ktorých stabilita závisí hlavne od hodnoty pH. Významná je konkurencia iónov, napr. kadmium môže zastúpiť zinok v niektorých enzymatických systémoch, ktoré sa takto inaktivujú [1, 3].

Rastliny prijímajú kadmium tak koreňmi z pôdy, ako aj listami z atmosferickej depozície, čím sa dostáva

do potravného reťazca, kde ohrozuje zdravie človeka, ktorý je na vrchole potravinovej pyramídy. Vzhľadom k novým poznatkom o negatívnych účinkoch kadmia na živé organizmy (karcinogenita, sterilita a i.) a jeho stálemu prísunu potravou, fajčením a z iných zdrojov, je kadmium v pozornosti svetových organizácií WHO a FAO [8].

## MATERIÁL A METÓDY

V príspevku sa hodnotí obsah kadmia vo vybraných pôdnych typoch resp. subtypoch, posudzovaný platnými hygienickými limitmi [4] a reakcia pôd na záťaž kadmium v modelových podmienkach. V pôdnych vzorkách odobratých z troch horizontov 0,00 - 0,10 m, 0,20 - 0,30 m, 0,35 - 0,45 m v ôsmich regiónoch nížin SR (tab. 1) sa po ich vysušení a spracovaní zaužívaným spôsobom stanovil obsah kadmia po rozklade zmesou kyselín HF a HClO<sub>4</sub> (celkový obsah) a jeho frakcie vo výluhu 2M HNO<sub>3</sub> (pre rastliny prístupné formy), 0,05M EDTA (potenciálne mobilné formy) a 0,01M CaCl<sub>2</sub> (výmenné formy) metódou atómovej absorpčnej spektrofotometrie (AAS) na prístroji Pye Unicam SP9. Výsledky získané z troch opakovaní sa štatisticky vyhodnotili analýzou variancie.

Tabuľka 1: Fyzikálno-chemické vlastnosti sledovaných pôd  
Table 1: Physico - chemical characteristics of analysed soils

Factor	ČMm <sup>c</sup>	FMm <sup>c</sup>	ČAm <sup>c</sup>	RMa	LMg	PGI	KMm	HMm
pH/H <sub>2</sub> O	7,78	8,00	8,21	5,92	7,78	5,79	5,09	6,53
pH/KCl	7,27	7,34	7,60	5,00	6,88	4,75	3,82	5,29
C <sub>ox</sub> (%)	1,43	1,87	2,60	1,43	1,87	1,93	6,67	1,72
Humus (%)	2,46	3,23	4,48	2,47	3,22	3,32	11,70	2,97
HK/FK	1,68	0,98	1,57	0,87	0,66	0,66	0,67	0,79
Carbonates (%)	0,33	1,63	3,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
P-Egner (mg.kg <sup>-1</sup> )	228,00	10,00	12,5	26,30	33,80	22,50	4,40	34,00
K-Schachtschabel (mg.kg <sup>-1</sup> )	412,00	179,00	91,5	90,80	107,00	256,00	148,00	366,00

ČMm<sup>c</sup> – Calcero-haplic Chernozem; FMm<sup>c</sup> – Calcic fluvisols; ČAm<sup>c</sup> – Mollic Fluvisols; RMa – Dystric Regosols; LMg – Stagnic Glossisols; PGI – Luvic Stagnosols; KMm – Dystric Cambisols; HMm – Haplic Luvisols

Na sledovanie miery sorpcie kadmia v modelových kinetických podmienkach sa použili delené (rozoberateľné) kolóny z PVC, ktoré sa naplnili vzorkou 0,5 kg pôdy, potom sa pôda navlhčila vodou na maximálnu vodnú kapacitu a aplikoval roztok Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, ktorý obsahoval dvojnásobok limitnej hodnoty A, t.j. 1,6 mg.kg<sup>-1</sup> Cd. Po rozobratí

kolón sa vo vysušených stĺpcoch pôd vysokých 0,05 m (a, b, c) stanovili množstvá kadmia vo vyluhovacích roztokoch 2M HNO<sub>3</sub>, 0,05M EDTA a 0,01M CaCl<sub>2</sub> metódou AAS. Výsledky získané z troch opakovaní sa štatisticky vyhodnotili analýzou variancie.

**VÝSLEDKY A DISKUSIA**

Celkový obsah kadmia v pôdach (tab. 2) bol v rozpätí 0,53 - 1,35 mg.kg<sup>-1</sup> (75 % vzoriek prekročilo limitnú hodnotu A, t.j. 0,8 mg.kg<sup>-1</sup>). Obsah mobilných foriem kadmia vo výluhu 2M HNO<sub>3</sub> bol v rozpätí 0,06 - 0,79 mg.kg<sup>-1</sup> a predstavoval 16,7 - 53,7 % celkového obsahu (41 %

vzoriek prekročilo limitnú hodnotu A<sub>1</sub>, t.j. 0,3 mg.kg<sup>-1</sup>). Obsah kadmia vo výluhu 0,05M EDTA bol v rozpätí 0,08 - 0,38 mg.kg<sup>-1</sup> a predstavoval 12,7 - 28,3 % celkového obsahu. Obsah kadmia vo výluhu 0,01M CaCl<sub>2</sub> bol v rozpätí 0,00 - 0,21 mg.kg<sup>-1</sup> a predstavoval 0,00 - 15,45 % celkového obsahu. Získané výsledky poukazujú na zvýšené riziko kadmia v pôdach pre ekosystémy.

Tabuľka 2: Priemerný obsah kadmia v použitých pôdach (mg.kg<sup>-1</sup>)  
Table 2: Cadmium content average in the used soils (mg.kg<sup>-1</sup>)

Soil	Horizon [m]	total content (HF + HClO <sub>4</sub> )	mobile forms 2M HNO <sub>3</sub>	potentially mobile forms 0,05M EDTA	available forms 0,01M CaCl <sub>2</sub>
ČMm <sup>c</sup>	0,00-0,10	0,90	0,32	0,18	0,02
	0,20-0,30	0,81	0,25	0,17	0,02
	0,35-0,45	0,85	0,24	0,12	0,01
FMm <sup>c</sup>	0,00-0,10	1,32	0,65	0,30	0,02
	0,20-0,30	1,35	0,65	0,30	0,02
	0,35-0,45	0,94	0,48	0,12	0,00
ČAm <sup>c</sup>	0,00-0,10	1,33	0,78	0,27	0,00
	0,20-0,30	1,31	0,79	0,21	0,00
	0,35-0,45	1,34	0,80	0,19	0,01
RMa	0,00-0,10	0,56	0,10	0,08	0,01
	0,20-0,30	0,56	0,11	0,08	0,02
	0,35-0,45	0,53	0,06	0,03	0,01
LMg	0,00-0,10	0,94	0,19	0,12	0,01
	0,20-0,30	0,81	0,21	0,11	0,01
	0,35-0,45	0,92	0,18	0,12	0,01
PGL	0,00-0,10	0,77	0,22	0,14	0,00
	0,20-0,30	0,90	0,16	0,11	0,00
	0,35-0,45	0,63	0,10	0,08	0,02
KMm	0,00-0,10	1,34	0,50	0,38	0,21
	0,20-0,30	1,17	0,40	0,26	0,10
	0,35-0,45	1,30	0,30	0,16	0,05
HMm	0,00-0,10	0,93	0,20	0,13	0,02
	0,20-0,30	0,68	0,19	0,12	0,03
	0,35-0,45	0,85	0,18	0,08	0,01

Reakcia jednotlivých pôd voči záťaži kadmium je variabilná, ale do určitej miery podobná (tab. 3). Rozdielne vlastnosti vykazujú ČMm<sup>c</sup>, FMm, LMg, RMa, PGL, u ktorých sa zistila migrácia Cd do nižších vrstiev kolón v rozpätí 0,10 - 4,06 % pridaného množstva kadmia. Obsah kadmia vo výluhu 2M HNO<sub>3</sub> bol v rozpätí 0,00 - 4,98 mg.kg<sup>-1</sup> a

predstavoval 0,00 - 51,88 % pridaného množstva Cd, vo výluhu 0,05M EDTA v rozpätí 0,00 - 4,42 mg.kg<sup>-1</sup> a predstavovali 0,00 - 46,04 % pridaného množstva Cd, vo výluhu 0,01M CaCl<sub>2</sub> v rozpätí 0,00 - 1,70 mg.kg<sup>-1</sup> a predstavoval 0,00 - 17,7 % pridaného množstva Cd. Získané výsledky poukazujú na zvýšené riziko kadmia v pôdach pre ekosystémy.

Tabuľka 3: Podiel kadmia v analyzovanom extrakte (% of added amount)

Table 3: Cadmium portion in analyzed extract (% of added amount)

Soil	Horizon	2M HNO <sub>3</sub>			0,05M EDTA			0,01M CaCl <sub>2</sub>		
	[m]	a	b	c	a	b	c	a	b	c
ČMm <sup>c</sup>	0,00-0,10	19.27	3.02	1.35	16.35	2.40	1.04	4.58	0.42	0.31
	0,20-0,30	19.17	4.06	2.29	15.31	3.23	1.77	5.52	0.73	0.31
	0,35-0,45	20.73	1.88	0.73	16.67	1.35	0.63	2.71	0.10	0.00
FMm <sup>c</sup>	0,00-0,10	24.48	0.00	0.10	29.06	0.52	0.52	0.52	0.10	0.00
	0,20-0,30	25.10	0.10	0.10	26.35	0.42	0.42	0.52	0.21	0.10
	0,35-0,45	25.00	0.10	0.10	26.98	0.31	0.31	0.52	0.10	0.21
ČAm <sup>c</sup>	0,00-0,10	26.98	0.00	0.00	21.15	0.31	0.21	0.00	0.00	0.00
	0,20-0,30	27.19	0.00	0.00	23.75	0.00	0.00	2.50	0.10	0.10
	0,35-0,45	14.58	0.00	0.00	15.63	0.10	0.00	0.21	0.10	0.00
RMa	0,00-0,10	41.77	0.31	0.21	39.38	0.52	0.73	0.63	0.21	0.00
	0,20-0,30	25.21	0.10	0.52	28.33	0.52	0.42	0.31	0.00	0.00
	0,35-0,45	32.71	0.42	0.21	26.04	0.63	0.21	0.63	0.00	0.00
LMg	0,00-0,10	51.88	0.31	0.31	46.04	0.21	0.21	2.60	0.00	0.00
	0,20-0,30	37.08	0.10	0.10	35.52	0.31	0.21	9.17	0.21	0.00
	0,35-0,45	35.21	0.00	0.00	29.17	0.10	0.10	9.79	0.00	0.00
PGL	0,00-0,10	25.10	0.21	0.00	24.38	0.31	0.31	0.63	0.21	0.31
	0,20-0,30	19.69	0.00	0.21	18.75	0.10	0.10	0.31	0.21	0.31
	0,35-0,45	29.69	0.21	0.10	27.60	0.42	0.10	0.31	0.21	0.21
KMm	0,00-0,10	38.96	0.00	0.00	38.44	0.00	0.00	17.71	0.00	0.00
	0,20-0,30	35.83	0.00	0.00	31.98	0.00	0.00	14.48	0.00	0.00
	0,35-0,45	28.85	3.54	3.13	29.06	3.54	3.13	13.75	1.67	1.46

a, b, c – layers of soil in column (height of every one 0,05 m); a – upper, b – central, c – below

## ZÁVER

Celkový obsah kadmia v testovaných pôdach bol v rozpätí 0,53 - 1,35 mg.kg<sup>-1</sup>, pričom 75 % vzoriek prekročilo limitnú hodnotu A, t.j. 0,8 mg.kg<sup>-1</sup>. Podobné správanie vo vzťahu k eluovateľnosti kadmia vykazujú pôdy s obsahom karbonátov (ČMm<sup>c</sup>, FMm<sup>c</sup>, ČAm<sup>c</sup>) aj pôdy s kyslou, resp. neutrálnou pôdnou reakciou (RMa, PGL, KMm, HMm, LMg). Namerané obsahy kadmia v 2M HNO<sub>3</sub> boli v rozpätí 0,06 - 0,79 mg.kg<sup>-1</sup> a predstavovali 16,7 - 58,7 % celkového obsahu, pričom 41 % vzoriek prekročilo limitnú hodnotu A<sub>1</sub> (0,3 mg.kg<sup>-1</sup>). Táto skutočnosť potvrdzuje rizikovosť pôdneho kadmia vo vzťahu k ekosystému.

Vo vzťahu k záťaži kadmikom odlišne sa správajú ČMm<sup>c</sup>, FMm, RMa, LMg, PGL, u ktorých sme zistili migráciu kadmia do nižších vrstiev kolón vo všetkých sledovaných výluhoch. Do výluhu 2M HNO<sub>3</sub> prešlo 0,00 - 51,88 %, do výluhu 0,05M EDTA 0,00 - 46,04 %, do výluhu 0,01M CaCl<sub>2</sub> 0,00 - 17,71 % pridaného množstva kadmia.

Zlúčeniny kadmia sú vo väčšine testovaných pôd viazané v ľahkoeluovateľných formách, čo predstavuje zvýšené riziko pre jednotlivé zložky ekosystému s možnosťou prieniku do potravného reťazca.

## LITERATÚRA

- [1] Alloway, B. J. (1990): Heavy Metals in Soils. Blackie Academic & Profesional, London: 342 p.
- [2] Antalová, S. (1991): Kadmium v systéme pôda-rastlina. Kandidátska dizertačná práca. Bratislava : VÚPÚ: 120 s
- [3] Cibulka, J a kol. (1991). Pohyb olova, kadmia a rtuti v zemědělské výrobě a biosféře. Academia Praha: 484 s
- [4] Hegedusová, A., Hegedus, O. (2000). Vhodnosť extrakčných činidiel pre sledovanie bioprístupnosti Cd z pôdy do zeleniny. In: Cudzorodé látky v životnom prostredí. VES SPU v Nitre: 70-73
- [5] Tomáš, J., Tóth, T., Lazor, P. (2000): Kontaminácia pôd ťažkými kovmi vo vzbranom poľnohospodárskom podniku. In: Cudzorodé látky v životnom prostredí. VES SPU v Nitre: 213-219
- [6] Tomková, D., Hegner, P. (1988): Rozbor otázky vstupu kadmia s priemyslovými hnojivami do pôdy v ČSFSR. In: Průmyslová hnojiva a životní prostředí II. ČSVTS Ústí nad Labem: 32-48
- [7] Rozhodnutie Ministerstva pôdohospodárstva SR č. 531/1994-540 (1994): Vestník MP SR, ročník 26, čiastka 1, január: 3-10
- [8] WHO-UNEP (1992). Chemical pollution. Geneva: 106 s.

<sup>1</sup> Ladislav Lahučký, [kobida@afnet.uniag.sk](mailto:kobida@afnet.uniag.sk), \* to whom correspondence should be addressed  
Dept. of Chemistry, Faculty of Agronomy, The Slovak Agricultural University in Nitra,  
A. Hlinku 2, 949 76 Nitra, Slovakia,  
tel.: + 421 37 65 08 370