

DYNAMIKA ZLÚČENÍM CHRÓMU (Cr^{III}, Cr^{VI}) V RÔZNYCH PÔDNYCH PREDSTAVITEĽOCH

DYNAMICS OF CHROMIUM COMPOUNDS (Cr^{III}, Cr^{VI}) IN VARIOUS SOIL TYPES

LADISLAV LAHUČKÝ, DANIEL BAJČAN, JUDITA BYSTRICKÁ, MONIKA HALÁSOVÁ

Slovenská poľnohospodárska univerzita v Nitre
Slovak University of Agriculture in Nitra

LAHUČKÝ, L. – BAJČAN, D. – BYSTRICKÁ, J. – HALÁSOVÁ, M.: Dynamics of chromium compounds (Cr^{III}, Cr^{VI}) in various soil types. *Agriculture (Poľnohospodárstvo)*, vol. 54, 2008, N. 1, pp. 28–35.

In the tested soil samples the total Cr contents as well as the contents of mobile forms and potentially mobile forms of Cr were determined. The total Cr content was determined in soil samples from 0.00–0.10 m, 0.20–0.30 m and 0.35–0.45 m horizons after their draining, regulation and decomposition by HF + HClO₄ mixture using atomic absorption spectrometry (AAS) method. The mobile and potentially mobile Cr forms in eluates 2M HNO₃; 0.05M EDTA and 0.01M CaCl₂ from the same soil samples were determined by AAS method. Achieved data were compared to the allowed limit values. The total Cr content in soils didn't exceed the limit value A₁ 130 mg.kg⁻¹. The contents of potentially mobile forms of Cr in 2M HNO₃ extract also didn't exceed the limit value A₁ 13 mg.kg⁻¹.

The knock – down PVC columns in model kinetic conditions were used for studying Cr (Cr^{III}, Cr^{VI}) sorption rate. The Cr contents in drained 0.05 m high soil columns were determined in extraction solutions 2M HNO₃, 0.05M EDTA and 0.01M CaCl₂ after taking to pieces by AAS method with the instrument PYE Unicam SP9. From the view point of ballast by chromium in cation or anion form, the soil reactions (pH) of individual soil types are very different. Dystric Cambisols and Dystric Regosols with a low pH value, relatively low content of humus matters and low HK:FK rate seem to be the most dangerous. Considering the different elution ability of Cr^{III} and Cr^{VI} forms from the whole content in the tested soils in 2M HNO₃ extract it should be desirable to consider the proposal of different limit reference A₁ value for Cr^{III} and Cr^{VI}.

Key words: soil, chromium, sorption, desorption of Cr^{III} and Cr^{VI}

Záťaž určitých území Slovenska ťažkými kovmi podmieňujú okrem prírodných anomálií antropogénne vstupy ťažkých kovov. Pre bezpečné využívanie poľnohospodárskych pôd týchto regiónov je potrebné určiť mieru účinkov záťaže rizikovými prvkami. K problémovým oblastiam severozápadnej časti Slovenska patrí územie Oravy. Okrem vplyvu sliezskej a poľskej metalurgie uplatňujú sa v tomto regióne od roku 1952 ako významný zdroj polymetalického prachu Oravské ferozliatinárske závody a.s. Istebné.

Emisná situácia hodnotená vzhľadom k tuhým časticiam sa od začiatku prevádzky závodu priebežne menila v závislosti od objemu výroby a technickej úrovne odprašovacieho zariadenia. Významná zmena nastala v roku 1985 po technickom vylepšení odprašovacieho systému. Hodnoty mokrého a suchého spadú dosahovali pred montážou odlučovacieho systému hodnoty v rozpätí 39–1794 t.km⁻² pôd v závislosti od vzdialenosti exhalačného zdroja. Pôdny vklad chrómu sedimentovanými časticami predstavoval pre naj-

Ing. Ladislav Lahučký, PhD., RNDr. Daniel Bajčan, PhD., Ing. Judita Bystrická, PhD., Ing. Monika Halášová, PhD., Faculty of Biotechnology and Food Science of the SUA, Department of chemistry, 949 76 Nitra, Trieda A. Hlinku 2. E-mail: ladislav.lahucky@uniag.sk

vyššie hodnoty spađu 21,9 kg Cr.ha⁻¹. Po roku 1985 identifikovali mieru a rozsah kontaminácie poľnohospodárskych pôd a rastlinnej produkcie pracovníci Výskumného ústavu pôdnej úrodnosti v Bratislave [6].

Predpokladá sa, že ťažké kovy v pôde vstupujú do väzieb hlavne so zložkami anorganického pôvodu s významnými sorpčnými vlastnosťami (oxidy, hydratované oxidy, uhličitany, fosforečnany, sulfidy, kremičitany) alebo organominerálnymi zlúčeninami hlavne na báze humínových kyselín a fulvokyselín, ale aj ďalšími organickými látkami [1, 2, 4]. Mobilitu a imobilitu kovov v pôde ovplyvňujú hlavne tieto vlastnosti: iónová výmena a adsorpcia na humusové látky a ílové minerály, zrážanie a rozpúšťanie, oxidačno-redukčné procesy, tvorba organokovových komplexov a pôdna reakcia pH [3, 9, 10]. Nízke hodnoty pH, ako aj nízky obsah ílu a humusových látok zvyšujú mobilitu a bioprístupnosť väčšiny ťažkých kovov a naopak [8, 12].

Cieľom príspevku je v modelových podmienkach získať poznatky o sorpcii chrómu testovanými pôdnymi typmi a formulovať závislosť medzi mierou sorpcie Cr^{III} a Cr^{VI} a parametrami vybraných pôdných typov.

MATERIÁL A METÓDA

Vzorky testovaných pôd ČAm^c – Dolný Štál (čiernice karbonátové), HMm – Malanta (hnedozem), ČMm^c – Trnovec nad Váhom (černozem karbonátová), RMa – Veľké Leváre (regozem), LMg – Tomášovce (luzizem pseudoglejová), KMm – Chvojnice (kambizeme) PGI – Čičarovce (pseudoglej luzizemný), FMm^c – Imeľ (fluvizeme karbonátové) sme odobrali z troch vrstiev 0,00–0,10 m, 0,20–0,30 m, 0,35–0,45 m a spracovali v súlade s metodikou vypracovanou pre Čiastkový monitoring pôd Slovenska [12]. Pre celkovú východiskovú charakteristiku použitých pôd boli určené niektoré parametre pôdných vlastností a stanovený celkový obsah chrómu a jeho obsah vo výluhu 2M HNO₃, 0,05M EDTA a 0,01M CaCl₂. Fyzikálno-chemické charakteristiky testovaných pôd sú v tabuľke 1. Podľa zrnitosti charakterizujeme pôdy nasledovne: ľahké (PGI a RMa), stredne ťažké (KMm, ČMm^c, HMm, ČAm^c), ťažké (FMm^c, LMg).

Totálny obsah chrómu po mineralizácii zmesou kyselín HF + HClO₄ a jeho frakcie v 2M HNO₃ (potenciálne mobilná frakcia), 0,05M EDTA (mobilná frakcia) a 0,01M CaCl₂ (výmenná frak-

T a b u ľ k a 1

Fyzikálno-chemická charakteristika testovaných pôd
Physical-chemical characteristics of tested soils

Parameter ⁽¹⁾	Pôdny typ ⁽²⁾							
	ČAm ^c	FMm ^c	ČMm ^c	PGI	HMm	RMa	LMg	KMm
H [mmol.kg ⁻¹]	3,52	16,32	3,52	16,32	17,32	5,00	30,26	72,56
S [mmol.kg ⁻¹]	497,95	357,44	497,95	357,44	179,90	259,13	121,86	77,60
T (CEC) [mmol.kg ⁻¹]	501,47	373,76	501,47	373,76	197,25	264,13	152,08	150,16
V [%]	99,30	95,63	99,30	95,63	91,20	98,11	80,10	51,68
pH(H ₂ O)	8,21	8,00	7,78	6,96	6,53	5,92	5,79	5,09
pH(KCl)	7,60	7,34	7,27	5,68	5,29	5,00	4,75	3,82
C _{ox} [%]	2,06	1,87	1,43	1,87	1,72	1,43	1,93	6,77
Humus [%]	4,48	3,23	2,46	3,22	2,97	2,47	3,32	11,70
HK/FK	0,16	0,29	0,35	0,30	0,08	0,23	0,11	0,10

Použité pôdy (used soils): ČMm^c – černozem modálna karbonátová – Calcero-haplic Chernozem, FMm^c – fluvizem modálna karbonátová – Calcic fluvisols, RMa – regozem kultizemná – Dystric Regosols, LMg – luzizem pseudoglejová – Stagnic Glossisols, PGI – pseudoglej luzizemný – Luvic Stagnosols, KMm – kambizem modálna – Dystric Cambisols
pH/H₂O – aktívna pôdna reakcia – active soil reaction, pH/KCl – výmenná pôdna reakcia – exchangeable soil reaction, C_{ox} – oxidovateľný uhlík – oxidizable carbon, humus – obsah humusu – content of humus, HK/FK – pomer humínových kyselín a fulvokyselín – ratio of humin acid and fulvic acid

(¹) Parameter, (²) soil type

cia) sme stanovili v pôdnych vzorkách z vrstiev 0,00–0,10 m, 0,20–0,30 m a 0,35–0,45 m po vysušení a homogenizácii metódou atómovej absorpčnej spektrometrie (AAS) na prístroji Pye Unicam SP9. Miera sorpcie chrómu sa posudzovala v modelových kinetických podmienkach simulovaním premyvneho režimu pôd.

Na sledovanie miery sorpcie chrómu (Cr^{III} , Cr^{VI}) sme použili delené kolóny z PVC, ktoré sme naplnili 0,5 kg pôdy rôznych pôdnych

predstaviteľov preosiatych cez sito s otvormi 0,025 m. V trikrát opakovaných pokusoch sme stanovili maximálnu vodnú kapacitu pôd. Potom sme aplikovali roztok chrómu vo forme rozpustných solí $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a K_2CrO_4 , ktorý v objeme o 50 cm^3 väčšom ako bola maximálna vodná kapacita obsahoval dvojnásobné množstvo limitnej hodnoty A (podľa Vestníka MP SR z januára 1994), t. j. 130 mg chrómu na kilogram pôdy jednotlivých pôdnych predstaviteľov.

T a b u ľ k a 2

Priemerný obsah chrómu v použitých pôdach
Average chromium content in the used soils

Pôda ⁽¹⁾	Vrstvy ⁽²⁾ [m]	Obsah chrómu ⁽³⁾						
		Celkový ⁽⁴⁾ [mg.kg ⁻¹]	vo výluhoch ⁽⁵⁾ [mg.kg ⁻¹]			vo výluhoch ⁽⁵⁾ [%]		
			2M HNO ₃	0,05M EDTA	0,01M CaCl ₂	2M HNO ₃	0,05M EDTA	0,01M CaCl ₂
ČMm ^c	0–0,1	36,300	1,500	0,330	n.d.	4,132	0,909	n.d.
	0,2–0,3	34,700	1,700	0,470	0,090	4,899	1,354	0,259
	0,35–0,45	35,400	1,400	0,250	0,020	3,955	0,819	0,056
FMm ^c	0–0,1	63,700	3,660	0,650	n.d.	5,338	0,863	,016
	0,2–0,3	65,500	3,720	0,530	0,020	5,344	0,718	0,031
	0,35–0,45	66,400	4,040	0,650	0,010	6,626	0,587	n.d.
ČAm ^c	0–0,1	30,500	3,400	0,650	n.d.	11,803	2,131	n.d.
	0,2–0,3	31,300	3,500	0,530	0,010	12,173	1,693	0,032
	0,35–0,45	41,100	4,400	0,660	0,020	9,830	1,606	0,049
RMa	0–0,1	19,300	0,590	0,540	n.d.	3,057	2,798	n.d.
	0,2–0,3	18,900	0,740	0,700	n.d.	3,757	3,704	n.d.
	0,35–0,45	21,300	0,800	0,460	n.d.	3,756	2,160	n.d.
LMg	0–0,1	64,500	2,810	0,230	0,120	4,357	0,357	0,186
	0,2–0,3	63,400	3,090	0,330	0,040	4,874	0,521	0,694
	0,35–0,45	60,300	2,930	0,380	0,140	4,859	0,630	0,232
PGI	0–0,1	38,700	1,420	0,440	n.d.	3,669	1,137	n.d.
	0,2–0,3	41,400	1,570	0,180	n.d.	3,792	0,435	n.d.
	0,35–0,45	45,800	1,100	0,310	n.d.	2,402	0,677	n.d.
KMm	0–0,1	57,800	2,940	0,240	0,030	5,087	0,415	0,052
	0,2–0,3	70,800	2,460	0,090	0,070	3,475	0,127	0,099
	0,35–0,45	74,000	2,990	0,018	0,014	4,041	0,027	0,027
HMm	0–0,1	41,600	1,640	0,160	0,040	3,942	0,288	0,096
	0,2–0,3	40,900	1,440	0,200	0,010	3,521	0,489	0,024
	0,35–0,45	54,200	1,580	0,480	0,080	2,915	0,886	0,148

n.d – non detected (detekčný limit je 0,01 mg.kg⁻¹ vzorky) – (detection limit is 0,01 mg.kg⁻¹ of sample)

(¹) Soil, (²) layers, (³) chromium content, (⁴) total, (⁵) in extracts

Po rozobratí kolón sa vo vysušených 0,05 m vysokých vrstvách pôd z kolón (a, b, c) stanovili množstvá chrómu v eluovacích roztokoch 2M HNO₃, 0,05M EDTA a 0,01M CaCl₂ pri dvojhodinovej kinetickej extrakcii za studena metódou AAS.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Viacerí autori [1, 4] pokladajú chróm za prvok s malou migračnou schopnosťou v pôdnom

profile. Tento fakt sa však nedá podľa našich výsledkov (tab. 2, 3, 4, 5) zovšeobecňovať.

Z celkového množstva aplikovaného chrómu (260 mg.kg⁻¹, t.j. 130 mg na 0,5 kg testovanej pôdy), či už v aniónovej alebo kationovej forme, sa v prvých 0,15 m výšky stĺpca pôdy sorbovalo od 0,68 do 98,7 % z aplikovaného množstva.

V kationovej forme sa chróm v testovaných pôdach sorboval veľmi nerovnomerne. Kým v FMm^c sa sorbovalo len 0,12 až 7,75 % z celkového množstva, v KMm to bolo 52,1 až 98,7 %.

T a b u ľ k a 3

Zvýšenie celkového obsahu chrómu vo vrstvách pôdy v kolónach
Enhanced chromium content in layers of soil in column

Pôda ⁽¹⁾	Vrstvy ⁽²⁾ [m]	Celkový obsah Cr po záťaži Cr ^{III} ⁽³⁾			Celkový obsah Cr po záťaži Cr ^{VI} ⁽⁴⁾		
		[mg.kg ⁻¹]					
		a	b	c	a	b	c
ČMm ^c	0-0,1	4,9	0,1	n.d.	11,9	13,6	17,7
	0,2-0,3	12,5	n.d.	n.d.	11,0	11,2	9,3
	0,35-0,45	12,7	n.d.	n.d.	10,9	13,7	12,9
FMm ^c	0-0,1	9,2	0,2	0,1	12,0	13,4	16,0
	0,2-0,3	0,5	0,1	0,1	13,6	9,8	16,3
	0,35-0,45	1,9	0,5	0,4	18,1	18,1	16,2
ČAm ^c	0-0,1	3,5	8,3	12,2	10,6	12,0	9,3
	0,2-0,3	3,6	5,4	3,2	10,3	11,5	11,9
	0,35-0,45	3,4	14,5	9,6	10,2	9,7	11,0
RMa	0-0,1	78,8	37,0	5,8	19,0	20,0	22,0
	0,2-0,3	53,1	23,7	11,0	25,0	30,0	27,0
	0,35-0,45	98,6	25,0	3,0	20,7	22,7	15,5
LMg	0-0,1	30,8	7,1	0,8	13,8	12,0	6,0
	0,2-0,3	34,5	14,4	0,1	15,8	12,3	7,9
	0,35-0,45	15,6	0,2	0,3	17,0	16,3	10,8
PGI	0-0,1	6,0	3,0	3,0	19,5	18,7	17,3
	0,2-0,3	16,5	0,1	n.d.	18,6	15,4	12,9
	0,35-0,45	10,0	0,3	n.d.	24,0	16,0	10,0
KMm	0-0,1	54,6	13,0	0,1	18,2	17,9	11,0
	0,2-0,3	75,0	46,0	8,8	20,9	18,8	17,3
	0,35-0,45	98,6	4,3	0,3	15,5	12,6	12,1
HMm	0-0,1	50,0	0,1	0,3	14,1	16,9	16,3
	0,2-0,3	38,0	0,3	0,2	18,4	7,5	4,7
	0,35-0,45	25,0	0,1	0,1	31,0	33,0	17,8

a, b, c – vrstvy pôdy v kolóne (výška každej 0,05 m) – layers of soil in column (height of each 0,05 m)
a – vrchná – upper
b – stredná – central
c – spodná – below

(¹) Soil, (²) layers, (³) total chromium content by application Cr^{III}, (⁴) total chromium content by Cr^{VI} application

Najväčšie množstvo z aplikovaného chrómu v kationovej forme sa absorbovalo v kambizemi odobratej z vrstvy 0,2–0,3 m, ktorú sme podľa zrnitosti zaradili medzi stredne ťažké pôdy, s nízkou hodnotou pH (H₂O), vysokým obsahom humusových látok a nízkym pomerom HK/FK. Platí to najmä v pôde nachádzajúcej sa v prvej vrstve používaných kolón, čo potvrdzuje tvrdenie viacerých autorov o nízkej mobilite chrómu v pôdnom profile.

Z aplikovaných 130 mg chrómu v aniónovej forme sa testovanými pôdami odobratých z jednotlivých vrstiev 0,15 m kolóny sorbovalo od 23,8 do 63,2 %. Najväčšie množstvo chrómu aplikovaného v aniónovej forme sa absorbovalo v RMa odobratej z vrstvy 0,2–0,3 m, ktorú sme podľa zrnitosti zaradili medzi ľahké pôdy s pomerne nízkou hodnotou pH(H₂O), nízkym obsahom humusových látok a nízkym pomerom HK/FK, s rovnomerným obsahom vo všetkých troch

T a b u ľ k a 4

Zvýšenie obsahu chrómu v použitých výluhoch po záťaži Cr^{III}
Enhanced chromium content in observed extracts by Cr^{III} application

Pôda (¹)	Vrstvy (²) [m]	Obsah chrómu vo výluhoch [mg.kg ⁻¹] (³)								
		2M HNO ₃			0,05M EDTA			0,01M CaCl ₂		
		a	b	c	a	b	c	a	b	c
ČAm ^c	0–0,1	0,48	0,23	0,71	0,03	0,06	0,05	0,08	0,09	0,08
	0,2–0,3	0,21	0,30	0,18	0,13	0,12	0,13	0,10	0,05	0,02
	0,35–0,45	0,33	1,30	0,89	0,21	0,37	0,33	0,12	0,26	0,03
FMm ^c	0–0,1	36,13	0,79	0,34	0,42	0,08	0,08	0,08	0,12	0,19
	0,2–0,3	1,47	0,29	0,21	0,09	0,12	0,15	0,18	0,25	0,05
	0,35–0,45	4,53	1,08	0,89	0,23	0,36	0,34	0,36	0,16	0,42
ČMm ^c	0–0,1	16,00	0,37	0,13	0,34	0,16	0,16	n.d.	n.d.	n.d.
	0,2–0,3	75,25	0,22	0,14	0,87	0,47	0,41	0,01	n.d.	n.d.
	0,35–0,45	16,10	0,44	0,39	1,46	0,33	0,31	0,23	0,05	0,09
PGI	0–0,1	9,330	0,160	0,16	0,15	n.d.	n.d.	0,12	0,05	0,01
	0,2–0,3	65,30	0,610	0,18	1,07	0,02	0,02	0,05	0,26	0,02
	0,35–0,45	106,5	0,11	0,21	1,08	0,03	0,05	0,23	0,24	0,04
HMm	0–0,1	72,07	0,07	0,41	14,04	0,27	0,23	0,62	n.d.	n.d.
	0,2–0,3	45,65	0,34	0,24	8,69	0,15	0,16	0,33	n.d.	n.d.
	0,35–0,45	412,7	0,23	0,21	32,61	0,17	0,20	0,39	n.d.	n.d.
RMa	0–0,1	413,0	197,7	30,17	13,99	5,31	1,12	6,62	0,42	0,10
	0,2–0,3	399,2	177,7	8,83	13,96	6,30	0,98	6,94	0,81	0,02
	0,35–0,45	333,8	22,0	10,00	16,78	3,79	1,16	5,35	0,20	0,05
LMg	0–0,1	164,67	35,80	4,15	8,57	1,34	0,21	1,80	0,32	0,07
	0,2–0,3	176,25	71,98	0,76	9,28	2,79	0,23	0,65	0,20	0,11
	0,35–0,45	106,50	1,49	2,35	8,37	3,79	0,40	0,27	0,20	0,05
KMm	0–0,1	489,9	119,4	1,35	32,21	4,99	0,30	1,62	0,20	n.d.
	0,2–0,3	620,2	379,0	73,22	32,26	12,20	2,70	1,47	0,63	0,21
	0,35–0,45	891,8	38,79	3,08	1,12	0,13	1,66	0,34	0,34	0,33

a, b, c – vrstvy pôdy v kolóne (výška každej 0,05 m) – layers of soil in column (height of each 0,05 m)
a – vrchná – upper
b – stredná – central
c – spodná – below

(¹) Soil type, (²) layers, (³) chromium content in extracts

vrstvách kolóny. Absorbované množstvo je však podstatne nižšie ako pri chróme aplikovanom v kationovej forme.

Extrahovateľnosť zvýšeného obsahu chrómu opäť vykazovala značné rozdiely v závislosti od typu testovanej pôdy a formy chrómu. Extrahovateľnosť v 2M HNO₃ predstavovala 21–66 % z celkového obsahu. V eluáte 2M HNO₃ po aplikácii chrómu v kationovej forme sa najvyšší podiel chrómu extrahoval z RMa (vrstva 0,20–

0,30 m) a najnižší z ČAm^c (vrstva 0,00–0,10 m). V ČAm^c (vrstva 0,00–0,10 m) sa po aplikácii Cr^{III} výrazne zvyšoval celkový obsah chrómu v jednotlivých častiach kolóny. Jeho extrahovateľnosť v 2M HNO₃ dosahovala iba 0,6 % z celkového obsahu, v 0,05M EDTA to bolo 0,05 % a v 0,01M CaCl₂ 0,04–0,09 % z celkového obsahu. V RMa, LMg, KMm (vrstva 0,00–0,10 m) po aplikácii Cr^{III} sa celkový obsah v testovanej pôde v závislosti od časti kolóny naopak zvyšoval,

T a b u ľ k a 5

Zvýšenie obsahu chrómu v použitých výluhoch po záťaži Cr^{VI}
Enhanced chromium content in observed extracts by Cr^{VI} application

Pôda (¹)	Vrstvy (²) [m]	Obsah chrómu vo výluhoch [mg.kg ⁻¹] (³)								
		2M HNO ₃			0,05M EDTA			0,01M CaCl ₂		
		a	b	c	a	b	c	a	b	c
ČAm ^c	0–0,1	36,69	40,93	31,68	27,43	27,79	23,16	33,53	32,66	20,96
	0,2–0,3	34,33	38,73	39,96	22,48	24,73	24,30	29,43	27,36	26,74
	0,35–0,45	34,32	33,34	37,29	18,14	19,22	25,90	26,22	19,18	21,60
FMm ^c	0–0,1	40,98	44,80	53,33	20,31	20,98	25,50	23,70	20,82	24,62
	0,2–0,3	52,62	37,65	35,02	31,11	15,03	16,36	34,40	15,05	18,72
	0,35–0,45	60,39	60,62	53,85	35,66	27,67	17,34	33,71	24,64	15,90
ČMm ^c	0–0,1	42,41	49,30	61,32	36,35	45,56	48,61	50,78	54,84	48,98
	0,2–0,3	41,67	35,46	34,31	34,74	28,29	18,49	43,16	37,82	23,52
	0,35–0,45	38,97	46,51	47,06	39,29	41,94	31,14	38,82	42,11	39,36
PGI	0–0,1	81,41	78,41	72,81	23,69	20,29	19,88	19,29	13,24	12,83
	0,2–0,3	77,17	73,04	60,84	55,56	53,77	33,79	42,40	39,33	26,43
	0,35–0,45	86,89	60,38	39,85	33,76	13,38	5,85	26,22	12,82	3,36
HMm	0–0,1	54,68	65,91	63,59	22,90	24,29	20,84	15,65	19,25	18,01
	0,2–0,3	69,05	28,58	17,91	33,75	9,25	0,84	32,36	3,13	0,22
	0,35–0,45	63,51	68,59	34,04	35,10	38,92	17,32	30,95	37,10	12,13
RMa	0–0,1	67,72	69,92	76,52	36,94	41,33	34,53	33,10	28,91	30,51
	0,2–0,3	80,32	97,14	88,12	53,96	67,47	74,43	52,37	55,85	54,85
	0,35–0,45	73,70	78,71	54,83	67,43	65,65	43,70	51,91	43,10	35,91
LMg	0–0,1	68,29	59,06	32,58	11,66	7,92	1,85	8,49	0,50	0,24
	0,2–0,3	100,26	79,20	50,57	51,05	36,99	18,77	38,02	22,89	10,99
	0,35–0,45	108,47	104,55	71,41	66,22	37,05	33,95	37,07	26,28	17,57
KMm	0–0,1	75,54	73,21	68,01	19,61	18,39	14,54	2,74	2,39	1,12
	0,2–0,3	95,24	106,18	73,76	29,10	31,56	22,51	12,21	14,68	4,94
	0,35–0,45	101,67	83,75	80,05	20,15	26,25	24,20	13,15	14,97	11,79

a, b, c – vrstvy pôdy v kolóne (výška každej 0,05 m) – layers of soil in column (height of each 0,05 m)

a – vrchná – upper

b – stredná – central

c – spodná – below

(¹) Soil type, (²) layers, (³) chromium content in extracts

pričom extrahovateľnosť chrómu v 2M HNO₃ nie je zanedbateľná. Extrahovateľnosť zvýšeného obsahu chrómu aplikovaného v kationovej forme v 0,05M EDTA a 0,01M CaCl₂ je nízka a v mnohých prípadoch dosahuje iba množstvá pod hranicou detekcie (10⁻² mg.kg⁻¹ Cr). Napriek tomu extrahovateľnosť zvýšeného obsahu chrómu aplikovaného v aniónovej forme v 0,05M EDTA a 0,01M CaCl₂, na rozdiel od aplikovaného v kationovej forme, nie je zanedbateľná. V 0,05M EDTA sa z celkového zvýšeného obsahu chrómu vyluhovalo v RMa a LMg odobratých z vrstvy 0,35–0,45 m v jednotlivých častiach kolóny od 34 do 40 %. V 0,01M CaCl₂ to bolo 28,8 až 43 % z celkového zvýšeného obsahu chrómu v ČMm^e odobratej z vrstvy 0,00–0,10 m.

Ako uvádza Tomáš a kol. [11] totálny obsah chrómu je najvyšší v ťažkých pôdach s pH 6,5 až 7,2 a obsahom humusu 3 až 5 %, pričom jeho extrahovateľnosť v 2M HNO₃, 0,05M EDTA, 0,01M CaCl₂ a 1M NH₄NO₃ nezávisí od zrnitosti, pH a obsahu humusu.

Podľa našich poznatkov obsah mobilizovateľného chrómu v testovaných pôdnych typoch v závislosti od pH(H₂O), resp. pH(KCl) musíme diferencovať podľa toho, v akej forme bol chróm aplikovaný. Kým extrahovateľnosť Cr v 2M HNO₃ po aplikácii Cr^{III} sa výrazne znižovala so zvyšovaním pH(H₂O) hlavne v prvej vrstve kolóny, po aplikácii Cr^{VI} rozdiel v množstve uvoľneného Cr v eluáte 2M HNO₃ sa v závislosti od zmeny pH(H₂O) výrazne nemenil. Vplyv obsahu humusu na uvoľniteľnosť mobilizovateľných foriem chrómu sa po aplikácii Cr^{VI} výraznejšie neprejavil. Po aplikácii Cr^{III} sa vyluhovateľnosť značne menila, avšak z týchto rozdielov nemožno vyvodit' žiadny zovšeobecňujúci záver.

Celková kationová sorpčná kapacita (T) na extrahovateľnosť chrómu v 2M HNO₃ po aplikácii Cr^{VI} nevlýva. Extrahovateľnosť po aplikácii Cr^{III} je v jednotlivých pôdnych typoch rozdielna, nesúvisí to však priamo alebo nepriamo so zmenou T. Výsledky však korešponujú s poznatkami Chrenekovej a kol. [5], Lahučekého [7], Tomáša a kol. [11, 12, 13] o relatívne nízkej extrahovateľnosti chrómu z rôznych pôd a tým jeho malú mieru rizika pre ekosystémy. Výnimkou sú pôdy s nízkou hodnotou pH, nízkym obsahom humusových látok a nízkym pomerom HK/FK.

ZÁVER

Testom dynamiky zlúčenín chrómu sme sa v simulovaných prírodných podmienkach snažili získať poznatky o sorpcii a miere fixácie aplikovanej aniónovej a kationovej formy chrómu ôsmimi pôdnymi predstaviteľmi. Zatiaľ čo v kationovej forme aplikovaný chróm v testovaných pôdach sa sorboval nerovnomerne, chróm aplikovaný v aniónovej forme sa sorboval podstatne rovnomernejšie. Absorbované množstvo Cr^{VI} je však podstatne nižšie ako pri aplikovanom chróme v kationovej forme. Extrahovateľnosť zvýšeného obsahu chrómu vykazovala značné rozdiely v závislosti od typu testovanej pôdy a formy aplikovaného chrómu ako aj použitého extrakčného činidla a tým aj rôznu mieru rizika pre rastlinnú produkciu. Z hľadiska záťaže chrómom v kationovej aj aniónovej forme je pôdna reakcia jednotlivých pôdnych typov veľmi rozdielna. Ako najrizikovejšie sa javia kambizeme a regozeme s nízkou hodnotou pH, pomerne nízkym obsahom humusových látok a nízkym pomerom HK/FK. Vzhľadom na rozdielnu extrahovateľnosť aniónovej a kationovej formy chrómu v 2M HNO₃ z celkového obsahu chrómu v testovaných pôdach odporúčame diferencovať v legislatívnom predpise referenčnú hodnotu A1 (pre vyluh 2M HNO₃) odlišne pre Cr^{III} a Cr^{VI}.

Do redakcie došlo 24. októbra 2007

LITERATÚRA

1. ADRIANO, D. C. (1986): Trace elements in the terrestrial environment. New York : Springer Verlag, 1986, 516 p. ISBN 0-387-96158-5.
2. ALLOWAY, B.J. (1990): Heavy metals in soils. London : Blackie Academic & Profesional, 1990, 368 p. ISBN 0-751-40198-6.
3. BABČAN, J. – ŠVEC, J. (1997): Problems of heavy metals mobility in soils – abstracts. In: Poľnohospodárstvo (Agriculture), vol. 43, 1997, N. 3, pp. 170-184.
4. BLUME, H. P. (1990): Manual of soil protection. Landsberg : Ecomed, 1992, 749 p.
5. CHRENEKOVÁ, E. – HOLOBRADÝ, K. – TOMÁŠ, J. (1992): Increased inputs of chromium compounds into soils and plants. In: Pedol. a Melior., vol. 28, 1992, N. 2, pp. 105–112.
6. KULICH, J. (1994): The risk elements in agroecological conditions of Horná Nitra. 1. ed. Nitra : VŠP, 1994, 106 pp. ISBN 80-7137-145-9.

7. LAHUČKÝ, L. (1998): The risk of transfer of various chromium forms to plants. In: *Poľnohospodárstvo (Agriculture)*, vol. 44, 1998, N. 3, pp. 188–201.
8. LAHUČKÝ, L. – VOLLMANNOVÁ, A. – HALÁSOVÁ, M. (2000): Vertical Cr³⁺ migration in some of soil types. In: *Poľnohospodárstvo (Agriculture)*, vol. 46, 2000, N. 8, pp. 565–576.
9. MESTEK, O. – VOLKA, K. (1993): Interaction of heavy metals with soils fragments. In: *Chem. Listy*, vol. 87, 1993, N. 6, pp. 795–806.
10. SAUERBECK, D. (1989): Die transfer von Schwermetallen in die pflanzen. Frankfurt : Dechema Arbeitsgruppe, 1989, pp. 281–316.
11. TOMÁŠ, J. – TÓTH, T. – LAZOR, P. (2000): The state of soil hygiene in lowland regions of Slovakia from the viewpoint of heavy metal contents in different extractants. In: *Acta fytotechn. zootechn.*, vol. 3, 2000, N. 1, pp. 16–20.
12. TOMÁŠ, J. – TÓTH, J. – LAZOR, P. – TÓTH, T. – VOLLMANNOVÁ, A. (2001): Heavy metals content and distribution in soil in relation to soil hygiene. In: *Poľnohospodárstvo (Agriculture)*, vol. 47, 2001, N. 1, pp. 11–26.
13. TOMÁŠ, J. – VOLLMANNOVÁ, A. – TÓTH, T. – MUSILOVÁ, J. (2003): Liming of extremely acid soil in relation to soil hygiene. In: *Chem. Listy*, vol. 97, 2003, N. 8, pp. 595–596.

SÚHRN

V pôdnych vzorkách sme stanovili celkové obsahy, obsahy mobilných a potenciálne mobilných foriem chrómu. Celkový obsah Cr v pôdnych vzorkách odobratých z troch vrstiev 0,00-0,10 m, 0,20-0,30 m a 0,35-0,45 m bol stanovený po vysušení, drvení a rozklade zmesou HF + HClO₄ metódou AAS. Obsah mobilných a potenciálne mobilných foriem Cr vo výluhoch 2M HNO₃; 0,05M EDTA a 0,01M CaCl₂ v tých istých pôdnych vzorkách bol rovnako stanovený metódou AAS. Získané výsledky boli porovnané s platnými limitnými hodnotami pre obsah Cr v pôde. Celkový obsah Cr v testovaných pôdach neprekročil limitnú hodnotu A 130 mg.kg⁻¹. Obsah potenciálne mobilných foriem Cr vo výluhu 2M HNO₃ taktiež neprekročil limitnú hodnotu A₁ 13 mg.kg⁻¹. Mieru sorpcie Cr (Cr^{III}, Cr^{VI}) sme sledovali v modelových kinetických podmienkach v rozoberateľných kolónach z PVC. Obsahy Cr v 0,05 m vysokých vrstvách pôdy po rozobratí kolón boli stanovené vo výluhoch 2M HNO₃, 0,05M EDTA and 0,01M CaCl₂ metódou AAS na prístroji PYE Unicam SP9. Z hľadiska záťažce chrómom v kationovej a aniónovej forme je vplyv pôdnej reakcie jednotlivých pôdnych typov veľmi rozdielny. Ako najrizikovejšie sa javia kambizeme a regozeme s nízkou hodnotou pH, pomerne nízkym obsahom humusových látok a nízkym pomerom HK/FK. Vzhľadom na rozdielnu eluovateľnosť foriem Cr^{III} a Cr^{VI} v 2M HNO₃ z celkového obsahu v testovaných pôdach, bolo by vhodné uvažovať o návrhu limitnej hodnoty odlišne pre Cr^{III} a Cr^{VI}.

Kľúčové slová: pôda, chróm, sorpcia a desorpcia Cr^{III} a Cr^{VI}