

Anna Sieczka, Eugeniusz Koda

Identyfikacja parametrów sorpcji związków azotu w środowisku gruntowo-wodnym metodą eksperymentu kolumnowego

Migracja zanieczyszczeń jest definiowana jako transport substancji zanieczyszczającej wraz z przemianami biotycznymi i abiotycznymi, jakim może ona podlegać w czasie transportu. Jest to najczęściej kombinacja procesów fizycznych, które są odpowiedzialne za przemieszczanie się masy zarówno w strefie aeracji, jak i saturacji oraz procesów fizykochemicznych i biologicznych związanych z przemianami masy [1]. Podczas analizy procesu migracji rozpatruje się przemieszczanie zanieczyszczeń w porach ośrodka gruntowo-wodnego, z uwzględnieniem zjawisk wzajemnego oddziaływania na granicy faz ośrodka gruntowego i roztworu w procesach adwekcji, dyspersji, dyfuzji, sorpcji oraz biodegradacji [2, 3]. Udział tych procesów w migracji zanieczyszczeń zależy głównie od rodzaju i właściwości fizycznych i chemicznych danego zanieczyszczenia oraz właściwości ośrodka, w którym odbywa się jego transport [1, 4, 5].

Poszczególne procesy składające się na transport zanieczyszczeń w środowisku gruntowo-wodnym można scharakteryzować następująco [6–10]:

– adwekcja: transport zanieczyszczeń wraz z filtrującą wodą podziemną, ze średnią jej prędkością,

– dyfuzja: przepływ strumienia zanieczyszczeń ze strefy o większym stężeniu do strefy o mniejszym stężeniu, niezależnie od kierunku przepływu wody; na skutek tego procesu następuje wyrównywanie stężeń zanieczyszczeń w wyniku ruchu cząstek substancji wywołanego gradientem stężenia,

– dyspersja: rozproszenie substancji rozpuszczonej w wodzie na skutek zróżnicowanych prędkości poszczególnych strug wody w kanalikach porowych; jest to zespół efektów wynikających ze zjawisk fizycznych i fizykochemicznych prowadzących do zmiany stężenia zanieczyszczenia w czasie i przestrzeni; na dyspersję składa się dyfuzja molekularna oraz dyspersja mechaniczna [11],

– biodegradacja: procesy, które w wyniku reakcji biochemicznych prowadzą do zmniejszenia stężenia substancji zanieczyszczających w czasie; jest ona podstawowym procesem samooczyszczania wód podziemnych,

– sorpcja: zatrzymywanie na powierzchni (adsorpcja) lub wewnątrz (absorpcja) minerałów lub cząstek koloidalnych cząstek substancji rozpuszczonych w wodzie, uwalnianie uprzednio zaadsorbowanych cząstek (desorpcja) lub wymiana jednej substancji związanej z fazą stałą na inną (wymiana jonowa).

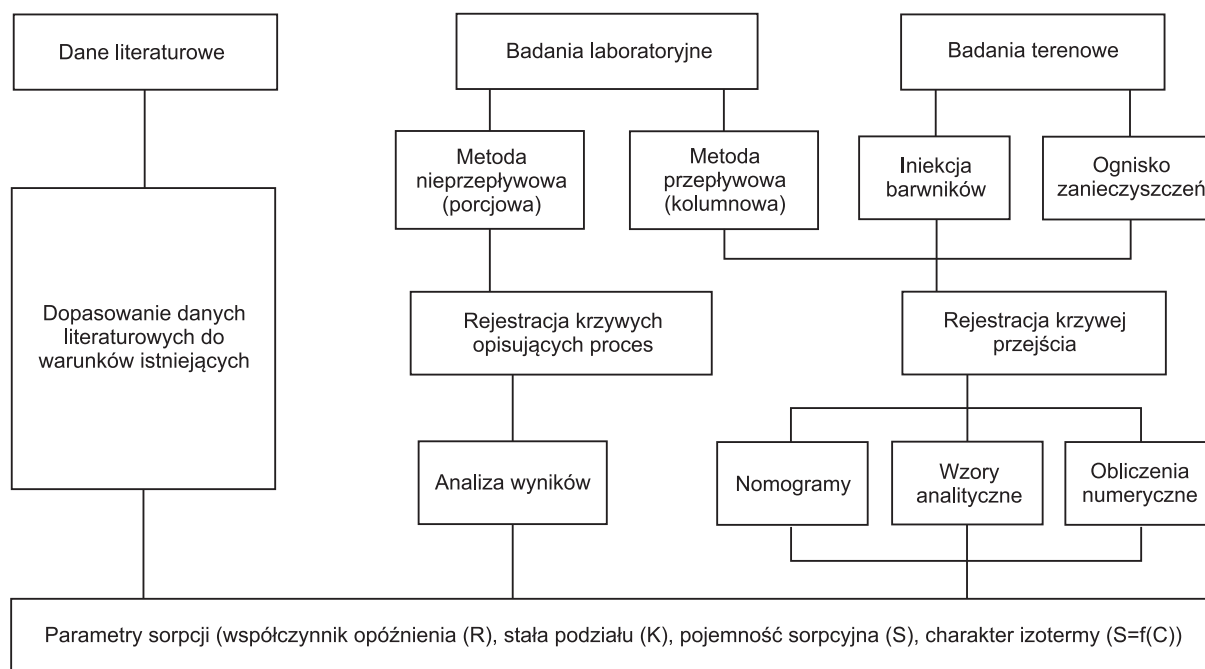
Na intensywność sorpcji wpływają właściwości gruntu, między innymi zawartość frakcji organicznej, frakcji ilowej i jej zdolność do wymiany jonowej, właściwości zanieczyszczeń (rozpuszczalność w wodzie, prężność par, skład, stężenie, polarność) oraz czynniki środowiskowe (temperatura, pH, wilgotność gruntu). Do określenia opóźnienia migracji zanieczyszczeń na skutek sorpcji wykorzystuje się wartość współczynnika opóźnienia (R) [10], który może przyjmować wartości podane w tabeli 1. Wartość tego współczynnika zależy przede wszystkim od stałej podziału, która w postaci izotermy sorpcji opisuje, w jakiej proporcji w stanie równowagi z ośrodkiem gruntowym następuje podział substancji między roztworem i fazą stałą [9].

Tabela 1. Klasy intensywności sorpcji [12]
Table 1. Classes of sorption intensity [12]

Współczynnik opóźnienia (R)	Intensywność sorpcji
1÷2	mała
2÷10	średnia
10÷100	duża
100÷1000	bardzo duża
>1000	nieograniczona

Zanieczyszczenia migrujące w środowisku gruntowo-wodnym można ogólnie podzielić na konserwatywne i reaktywne. Transport tych pierwszych jest wynikiem procesów adwekcji i dyspersji, natomiast migracja zanieczyszczeń reaktywnych jest dodatkowo regulowana przez procesy fizykochemiczne i biochemiczne oraz sorpcję [13]. Przy rozwiązywaniu problemów związanych z oceną zagrożenia i ochroną wód podziemnych niezwykle ważne jest rozpoznanie zdolności sorpcyjnych ośrodka gruntowego. Wśród metod wyznaczania parametrów sorpcji zanieczyszczeń w środowisku gruntowo-wodnym (rys. 1) dużym zainteresowaniem cieszą się badania kolumnowe [9, 10, 14–20].

Problematyka dotycząca procesów transportu i przemian zanieczyszczeń w środowisku gruntowo-wodnym stanowi przedmiot licznych badań na całym świecie [21–26]. Coraz częściej, szczególnie na terenach rolniczych, stwierdza się przypadki niekorzystnych zmian jakości wody, z czym wiąże się potrzeba odpowiednio przemyślanych działań monitoringowych [27–29]. Należy podkreślić, że działalność rolnicza istotnie zmienia właściwości gleb, wód gruntowych i powierzchniowych [30]. Dodatkowo, biorąc pod uwagę problem wymywania azotanów z profilu glebowego i związaną z tym faktem możliwość zanieczyszczenia



Rys. 1. Metody wyznaczania parametrów sorpcji zanieczyszczeń w środowisku gruntowo-wodnym [3]

Fig. 1. Methods for determining sorption parameters of contaminants in soil-water environment [3]

środowiska związkami pochodzenia nawozowego, uzasadnione jest podejmowanie działań w celu identyfikacji procesów migracji oraz parametrów transportu związków azotu na potrzeby prognozowania przemieszczania się tych zanieczyszczeń i zasięgu ich oddziaływania w środowisku gruntowo-wodnym.

Materiały i metody

Badania sorpcji zanieczyszczeń (w postaci azotu amonowego oraz azotanów) w gruncie prowadzono w przepływowym układzie kolumnowym z użyciem aparatu Trautwein (rys. 2) w warunkach pełnego nasycenia, zachowując stałą wartość gradientu ($i=10$ w przypadku gruntu spoistego oraz $i=3$ w przypadku gruntu niespoistego), zgodnie z zaleceniami ASTM D5084-00 [31].



Rys. 2. Stanowisko pomiarowe do badania parametrów migracji zanieczyszczeń (1 – komora badawcza, 2 – akumulator przeponowy, 3 – panel sterowniczy)

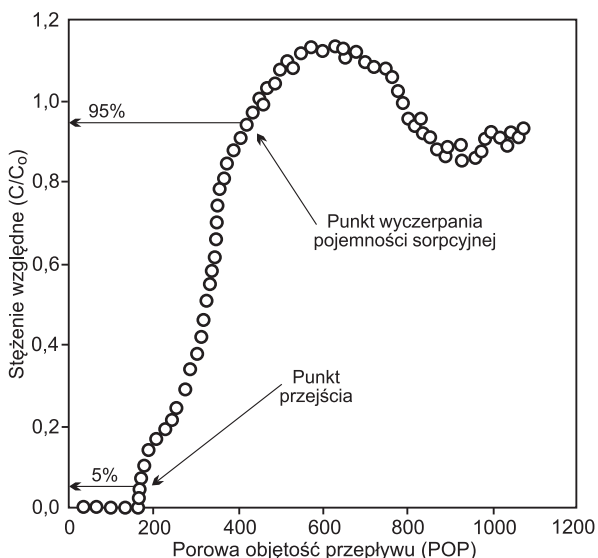
Fig. 2. Measuring station for migration parameters testing (1 – test chamber, 2 – bladder accumulator, 3 – control panel)

Aby podczas badań zachować warunki rzeczywiste, w komorze badawczej przyjęto wartość ciśnienia równą 40 kPa. Przed badaniem każda z próbek gruntu została nasączona wodą destylowaną do momentu ustabilizowania się przepływu, tj. gdy objętości wody dopływającej i wypływającej z próbki stały się równe. Po ustabilizowaniu się przepływu rozpoczęto iniekcję (w kierunku z dołu ku górze) roztworu chlorków ($100 \text{ mgCl}^-/\text{dm}^3$), a następnie roztworu saletry amonowej ($100 \text{ mgNO}_3^-/\text{dm}^3$ i $52 \text{ mgNH}_4^+/\text{dm}^3$), które w eksperymencie spełniały odpowiednio rolę znacznika konserwatywnego (nieulegającego sorpcji) oraz znacznika reaktywnego. Materiał badawczy stanowił grunt naturalny (tab. 2), pobrany z dwóch pól uprawnych zlokalizowanych w centralnej Polsce (Imielin, woj. mazowieckie). Analizę uziarnienia próbek gruntu wykonano metodą sitową oraz metodą areometryczną według normy PN-B-04481:1988. Grunty sklasyfikowano zgodnie z normą PN-B-02481:1998 jako pył piaszczysty i piasek średni.

Tabela 2. Charakterystyka próbek gruntów
Table 2. Soil samples characteristics

Frakcja	Zawartość frakcji, %	
	pył piaszczysty	piasek średni
Ilasta	10	0
Pylasta	47	
Piaszczysta	43	100

Rejestracja krzywych przejścia, obrazujących zmiany stężenia danego zanieczyszczenia w czasie, polegała na oznaczaniu wartości stężenia odpowiednich wskaźników w filtracie w określonych przedziałach czasu. Stężenie jonów chlorkowych określano metodą Mohra (PN-ISO 9297:1994), jonów amonowych metodą bezpośredniej nessleryzacji (PN-C-04576-4:1994), natomiast azotanów metodą redukcji kadmu (HACH, metoda 8171) z wykorzystaniem spektrometru UV-VIS DR 6000 (Hach



Rys. 3. Charakterystyczne punkty krzywej przejścia [34]
Fig. 3. Characteristic points of the breakthrough curve [34]

Lange, Düsseldorf, Niemcy). Na podstawie charakterystycznych punktów krzywej przejścia (rys. 3) – punktu przejścia, w którym stężenie znacznika w filtracji osiąga w przybliżeniu 5% wartości stężenia roztworu wejściowego oraz punktu wyczerpania pojemności sorpcyjnej, w którym stężenie znacznika w filtracji osiąga 95% stężenia roztworu wejściowego, określono zdolności sorpcyjne badanych gruntów z następujących zależności [32–35]:

$$C_B = \frac{\int_0^{V_B} (C_0 - C) dV}{\rho HA} = \frac{n_B}{m} = \frac{C_0 V_B}{m} \quad (1)$$

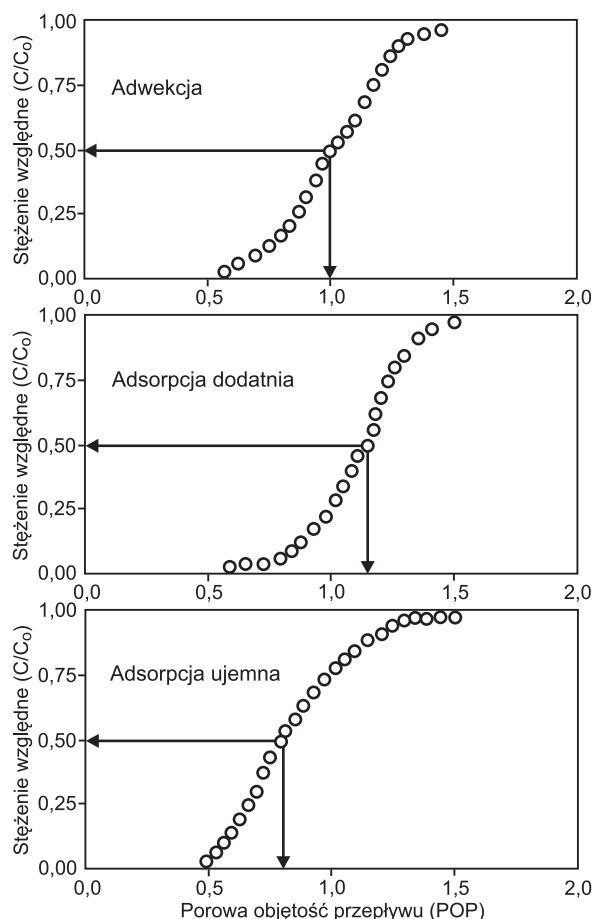
$$C_E = \frac{\int_0^{V_E} (C_0 - C) dV}{\rho HA} = \frac{n_E}{m} = \frac{C_0 V_E}{m} \quad (2)$$

w których:

- C_B – pojemność sorpcyjna w punkcie przejścia, mg/kg
- C_E – pojemność sorpcyjna w punkcie wyczerpania zdolności sorpcyjnej, mg/kg
- V_B – objętość roztworu, jaka przefiltrowała przez próbkę do punktu przejścia, dm^3
- V_E – objętość roztworu, jaka przefiltrowała przez próbkę do punktu wyczerpania pojemności sorpcyjnej, dm^3
- C_0 – stężenie znacznika w roztworze wejściowym, mg/dm^3
- C – stężenie znacznika w roztworze wyjściowym, mg/dm^3
- ρ – gęstość objętościowa gruntu w kolumnie, kg/cm^3
- H – wysokość próbki gruntu, cm
- A – pole przekroju próbki gruntu, cm^2
- n_B – całkowita ilość jonów wymyta do momentu przejścia, mg
- n_E – całkowita ilość jonów wymyta do momentu wyczerpania pojemności sorpcyjnej, mg
- m – masa próbki gruntu, kg

Interpretacji poddano również kształt uzyskanych krzywych przejścia, który dostarcza informacji na temat mechanizmów odpowiedzialnych za transport zanieczyszczeń w przestrzeni porowej ośrodka gruntowego. Podstawą do określenia udziału wybranego procesu w transporcie danego zanieczyszczenia było przyporządkowanie stężeniu względnemu $C/C_0=0,5$ wartości porowej objętości przepływu $POP=V/V_0$, wiedząc że [36,37] (rys. 4):

- gdy $C/C_0=0,5$ i $POP=1$ zachodzi adwekcja,
- gdy $C/C_0=0,5$ i $POP>1$ zachodzi adsorpcja dodatnia,
- gdy $C/C_0=0,5$ i $POP<1$ zachodzi adsorpcja ujemna.



Rys. 4. Interpretacja krzywych przejścia w odniesieniu do porowej objętości przepływu i stężenia względnego [37]
Fig. 4. Interpretation of breakthrough curves with respect to the pore volume of flow and relative concentration [37]

Dyskusja wyników

Porównując krzywe przejścia w przypadku wskaźnika konserwatywnego oraz wskaźnika reaktywnego w funkcji czasu (rys. 5), możliwe było określenie wartości współczynnika opóźnienia (R) migracji jonów amonowych i azotanowych (tab. 3), w wyniku ich przepływu przez badane grunty, ze wzoru [38]:

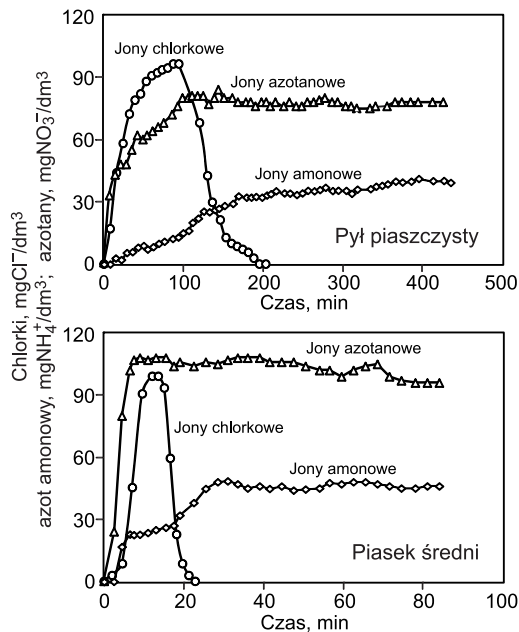
$$R = t_r/t_0 \quad (3)$$

w którym:

- t_r – czas osiągnięcia maksymalnego stężenia znacznika reaktywnego, min
- t_0 – czas osiągnięcia maksymalnego stężenia znacznika konserwatywnego, min

Tabela 3. Wartości współczynnika opóźnienia (R) migracji jonów amonowych i azotanowych w badanych gruntach
Table 3. Values of retardation factor (R) of ammonium ions and nitrates migration through the tested soils

Grunt	t_r , min	t_0 , min	R
jony amonowe			
Pył piaszczysty	394	94	4,19
Piasek średni	28	12	2,33
jony azotanowe			
Pył piaszczysty	106	94	1,13
Piasek średni	7	12	0,58



Rys. 5. Krzywe przejścia znacznika konserwatywnego (Cl^-) i znaczników reaktywnych (NH_4^+ i NO_3^-) przez próbki gruntu

Fig. 5. Breakthrough curves of conservative (Cl^-) and reactive (NH_4^+ and NO_3^-) tracers for soil samples

Zgodnie z klasyfikacją sorpcji zawartą w pracy [12], otrzymane wartości współczynnika opóźnienia (R) wskazują na średnie zdolności jonów amonowych do sorpcji na badanych próbkach gruntów. Ze względu na ujemny ładunek występujący na powierzchni cząstek gruntu, istnieje tendencja do zatrzymywania dodatnio naładowanych jonów amonowych na ich powierzchni. Jony azotanowe, mające ładunek ujemny, nie są zatrzymywane przez cząstki gruntu, lecz mogą ulegać wymywaniu do głębszych warstw profilu glebowego i wód gruntowych, powodując ich zanieczyszczenie [8, 39–42]. Brak możliwości sorbowania jonów azotanowych przez grunty naturalne potwierdziły uzyskane wartości współczynnika opóźnienia migracji tych jonów (tab. 3). Na wymywanie jonów azotanowych do środowiska gruntowo-wodnego znacząco wpływa rodzaj materiału budującego podłoże gruntu. Grunty piaszczyste, ze względu na występowanie w ich strukturze większych i dobrze połączonych przestrzeni porowych, skuteczniej umożliwiają wymywanie zanieczyszczeń do wód gruntowych niż utwory gliniaste [43].

Analiza obliczonych wartości pojemności sorpcyjnej pozwoliła na stwierdzenie, że grunty spoiste (pył piaszczysty) miały kilkukrotnie większe zdolności sorbowania zanieczyszczeń pochodzenia nawozowego, w porównaniu z gruntami niespoistymi (piasek średni) (tab. 4).

Tabela 4. Pojemność sorpcyjna badanych gruntów w odniesieniu do jonów amonowych i azotanowych
Table 4. Sorption capacity of tested soils in relation to ammonium ions and nitrates

Parametr, jednostka	Pył piaszczysty		Piasek średni	
	NH_4^+	NO_3^-	NH_4^+	NO_3^-
C_o , mg/dm ³	52	108	52	108
V_B , dm ³	0,193	0,060	0,075	0,025
V_E , dm ³	3,799	1,091	0,696	0,164
m , kg	0,872	0,872	0,658	0,658
C_B , mg/kg	11,51	7,43	5,92	4,10
C_E , mg/kg	226,57	135,12	55,00	26,92

Na podstawie relacji pomiędzy stężeniem względnym i porową objętością przepływu (tab. 5) stwierdzono, że podczas przepływu jonów chlorkowych przez pył piaszczysty i piasek średni dominowały procesy przenoszenia adwekcyjno-dyfuzyjnego ($\text{POP} \approx 1$). Wykazano, że migracja jonów amonowych była dodatkowo uzależniona od udziału procesu sorpcji, przy czym pył piaszczysty, w porównaniu z piaskiem średnim, miał wielokrotnie większą zdolność sorbowania tych związków, o czym świadczyły wartości porowej objętości przepływu – $\text{POP} = 7,9$ (pył piaszczysty) i $\text{POP} = 1,5$ (piasek średni). Na podstawie krzywej przejścia jonów azotanowych stwierdzono, że grunty spoiste w niewielkim stopniu sorbowały jony ujemne ($\text{POP} = 1,4$), natomiast grunty niespoiste nie wykazywały zdolności do sorbowania tych jonów, które podczas migracji mogą wykazywać tendencję do zachowywania się jak znacznik idealny ($\text{POP} \approx 1$ przy $C/C_o = 0,5$).

Tabela 5. Wartości porowej objętości przepływu (POP) podczas eksperymentu kolumnowego przy stężeniu względnym badanych jonów $C/C_o = 0,5$

Table 5. Values of pore volume of flow (PVF) during the column experiment at the relative concentration of ions tested $C/C_o = 0,5$

Porowa objętość przepływu (POP)		
Cl^-	NH_4^+	NO_3^-
pył piaszczysty		
$\approx 1,0$	7,9	1,4
piasek średni		
$\approx 1,0$	1,5	$\approx 1,0$

Wnioski

Na podstawie badań sorpcji zanieczyszczeń (saletra amonowa) przeprowadzonych metodą eksperymentu kolumnowego w aparacie Trautwein stwierdzono, że:

- ♦ interpretacja kształtu krzywej przejścia umożliwia orientacyjną identyfikację procesu odpowiedzialnego za transport, w tym sorpcji zanieczyszczeń związkami azotu w środowisku gruntowo-wodnym,

- ♦ uzyskane wartości współczynnika opóźnienia (R) w przypadku pyłu piaszczystego oraz piasku średniego świadczyły o średniej intensywności sorpcji jonów amonowych w tych gruntach oraz o znikomej, praktycznie niewystępującej, sorpcji jonów azotanowych,

- ♦ prędkość przepływu zanieczyszczeń pochodzenia nawozowego (jony amonowe) w środowisku gruntowo-wodnym jest 2÷4-krotnie mniejsza od przepływu wody podziemnej w przypadku występowania w podłożu piasku średniego i pyłu piaszczystego,

- ♦ w porównaniu z piaskiem średnim, pył piaszczysty charakteryzuje się wielokrotnie większymi zdolnościami sorpcji zanieczyszczeń pochodzenia nawozowego,

- ♦ badania laboratoryjne, w szczególności kolumnowe, mogą być z powodzeniem wykorzystywane do wyznaczenia parametrów sorpcji zanieczyszczeń związkami azotu w środowisku gruntowo-wodnym na potrzeby modelowania hydrogeologicznego.

Praca została współfinansowana ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka – projekt rozwojowy pn. „BIOPRODUKTY, innowacyjne technologie wytwarzania prozdrowotnych produktów piekarskich i makaronu o obniżonej kaloryczności” (POIG.01.03.01-14-041/12).

LITERATURA

1. G. MALINA: Likwidacja zagrożenia środowiska gruntowo-wodnego na terenach zanieczyszczonych. Seria Monografie 132, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2007.
2. H. RUBIN, N. NARKIS, J. CARBERRY: Soil and Aquifer Pollution. Non-aqueous Phase Liquids – Contamination and Reclamation. Springer-Verlag, Berlin 1998.
3. J. DOWGIAŁŁO, A. S. KLECZKOWSKI, T. MACIOSZCZYK, A. RÓŻKOWSKI: Słownik hydrogeologiczny. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa 2002.
4. N. J. JARVIS: A review of non-equilibrium water flow and solute transport in soil macropores: Principles, controlling factors and consequences for water quality. *European Journal of Soil Science* 2007, Vol. 58, pp. 523–54.
5. E. KODA: Influence of vertical barrier surrounding old sanitary landfill on eliminating transport of pollutants on the basis of numerical modeling and monitoring results. *Polish Journal of Environmental Studies* 2012, Vol. 21, No. 4, pp. 929–935.
6. N. Z. SUN: Mathematical modeling of groundwater pollution. Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1995.
7. C. W. FETTER: Contaminant hydrogeology. Prentice Hall Inc., Upper Saddle River 1999.
8. S. R. BUSS, M. O. RIVETT, P. MORGAN, C. D. BEMENT: Attenuation of Nitrate in the Subsurface Environment. Environment Agency, Almondsbury 2005.
9. J. J. MAŁECKI [red.]: Wyznaczanie parametrów migracji zanieczyszczeń w ośrodku porowatym dla potrzeb badań hydrogeologicznych i ochrony środowiska. Poradnik metodyczny. Uniwersytet Warszawski, Warszawa 2006.
10. M. OKOŃSKA: Identyfikacja parametrów migracji zanieczyszczeń w porowatym ośrodku hydrogeologicznym metodą modelowania eksperymentu kolumnowego. *Geologos* 2006, nr 9, ss. 1–97.
11. C. W. FETTER: Applied Hydrogeology. Prentice Hall, Upper Saddle River 2001.
12. E. OSMEĎA-ERNST, S. WITCZAK: Parametry migracji wybranych zanieczyszczeń w wodach podziemnych. W: A. S. KLECZKOWSKI [red.]: Ochrona wód podziemnych w Polsce. Stan i kierunki badań. Ochrona i Kształtowanie Środowiska Przyrodniczego. Wydawnictwo SGGW, Zeszyt nr 56, Warszawa 1991, ss. 201–216.
13. S. DĄBROWSKI, J. KAPUŚCIŃSKI, K. NOWICKI, J. PRZYBYŁEK, A. SZCZEPAŃSKI: Metodyka modelowania matematycznego w badaniach i obliczeniach hydrogeologicznych – poradnik metodyczny. Ministerstwo Środowiska, Warszawa 2011.
14. A. NUNEZ-DELGADO, E. LOPEZ-PERIAGO, F. DIAZ-FIERROS-VIQUEIRA: Breakthrough of inorganic ions present in cattle slurry: Soil column trials. *Water Research* 1997, Vol. 31, No. 11, pp. 2892–2898.
15. E. LOPEZ-PERIAGO, A. NUNEZ-DELGADO, F. DIAZ-FIERROS: Groundwater contamination due to cattle slurry: modeling infiltration on the basis of soil column experiments. *Water Research* 2000, Vol. 34, No. 3, pp. 1017–1029.
16. M. S. ÇELİK, B. ÖZDEMİR, M. TURAN, I. KOYUNCU, G. ATESOK, H. Z. SARIKAYA: Removal of ammonia by natural clay minerals using fixed and fluidised bed column reactors. *Water Science and Technology: Water Supply* 2001, Vol. 1, No. 1, pp. 81–88.
17. M. MARCINIAK, P. MAŁOSZEWSKI, M. OKOŃSKA: Wpływ efektu skali eksperymentu kolumnowego na identyfikację parametrów migracji znaczników metodą rozwiązań analitycznych i modelowania numerycznego. *Geologos* 2006, nr 10, ss. 167–187.
18. M. KACZMAREK, K. KAZIMIERSKA-DROBNY, M. MARCINIAK, M. OKOŃSKA: Identyfikacja parametrów hydrogeologicznych na podstawie modelowania krzywej przejścia w środowisku Matlab. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego* 2008, nr 431, ss. 75–84.
19. D. WYCHOWANIAK, Ł. ZAWADZKI, M. LECH: Application of column tests and electrical resistivity methods for leachate transport monitoring. *Annals of Warsaw University of Life Sciences – SGGW. Land Reclamation* 2015, No. 47(3), pp. 237–247.
20. J. FRONCZYK, A. SIECZKA, M. LECH, M. RADZIEMSKA, Z. LECHOWICZ: Transport of nitrogen compounds through subsoils in agricultural areas: Column tests. *Polish Journal of Environmental Studies* 2016, Vol. 25, No. 4, pp. 1505–514.
21. P. ANASTASIADIS: Groundwater pollution from agricultural activities: An integrated approach. *Rocznik Ochrona Środowiska* 2004, t. 6, ss. 19–30.
22. C. ROSIK-DULEWSKA, U. KARWACZYŃSKA, T. CIE-SIELCZUK: Migracja WWA z nieuszczelnionego składowiska odpadów do wód podziemnych. *Rocznik Ochrona Środowiska* 2007, t. 9, ss. 335–343.
23. A. L. COLLINS, D. F. MCGONIGLE: Monitoring and modelling diffuse pollution from agriculture for policy support: UK and European experience. *Environmental Science & Policy* 2008, Vol. 11, No. 2, pp. 97–101.
24. W. GORCZEWSKA-LANGNER: Wpływ niejednorodności pola prędkości na dyspersję hydrodynamiczną w nienasyconym ośrodku gruntowym: Badania eksperymentalne i modelowanie numeryczne. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego* 2010, nr 442, ss. 43–48.
25. E. KODA: Stateczność rekultywowanych składowisk odpadów i migracja zanieczyszczeń przy wykorzystaniu metody obserwacyjnej. Wydawnictwo SGGW, Warszawa 2011.
26. C. LINDIM, J. van GILS, I. T. COUSINS: A large-scale model for simulating the fate & transport of organic contaminants in river basins. *Chemosphere* 2016, Vol. 144, pp. 803–810.
27. E. KODA, P. OSIŃSKI, A. SIECZKA, D. WYCHOWANIAK: Areal distribution of ammonium nitrogen contamination of soil-water environment in the vicinity of old municipal landfill site with vertical barrier. *Water* 2015, Vol. 7, No. 6, pp. 2656–2672.
28. L. M. de OLIVEIRA, P. MAILLARD, E. J. de ANDRADE PINTO: Modeling the effect of land use/land cover on nitrogen, phosphorous and dissolved oxygen loads in the Velhas River using the concept of exclusive contribution area. *Environmental Monitoring and Assessment* 2016, Vol. 188, No. 6, pp. 1–19.
29. J. FRONCZYK, M. LECH, M. RADZIEMSKA, A. SIECZKA, Z. LECHOWICZ: Monitoring of groundwater chemical composition in areas of crop production. IICBE & IA-E INT’L Conference Proceedings ‘5th International Conference on Biological, Chemical and Environmental Sciences’, London 2016, pp. 36–41.
30. M. RAUBA: Zawartość związków azotu i fosforu w wodach gruntowych zlewni użytkowanej rolniczo na przykładzie zlewni rzeki Śliny. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 2009, nr 40, ss. 505–512.
31. D5084–00: Standard test methods for measurement of hydraulic conductivity of saturated porous materials using a flexible wall permeameter. American Society for Testing and Materials 2001.
32. L. K. WANG, Y. HUNG, N. K. SHAMMAS [Eds.]: Physicochemical Treatment Process: Vol. 3. Handbook of Environmental Engineering. Humana Press, Totowa (NJ) 2005.
33. N. V. MEDVIDOVIĆ, J. PERIĆ, M. TRGO: Column performance in lead removal from aqueous solutions by fixed bed of natural zeolite – clinoptilolite. *Separation and Purification Technology* 2006, Vol. 49, pp. 237–244.
34. M. TRGO, J. PERIĆ, N. VUKOJEVIĆ-MEDVIDOVIĆ, I. NUIĆ: Competitive removal of lead(II) and zinc(II) from a binary aqueous solution on a fixed bed of natural zeolite. Zeolites and Related Materials: Trends, Targets and Challenges. Proc. of ‘4th International FEZA Conference’, Paris 2008, pp. 509–512.
35. S. KANANPANAH, M. AYAZI, H. ABOLGHASEMI: Breakthrough curve studies of PUROLITE A-400 in an adsorption column. *Petroleum & Coal* 2009, Vol. 51, No. 3, pp. 189–192.

36. R. J. WAGNET: Salt and water movement in the soil profile. In: I. SHAINBERG, J. SHALHEVET [Eds.]: *Soil Salinity Under Irrigation*, Chapter 4: Movement and Accumulation of Salts in Soils, Springer-Verlag, Heidelberg 1984.
37. M. K. SHUKLA: *Soil Physics: An Introduction*. CRC Press, Taylor Francis Group, London 2014.
38. A. MACIOSZCZYK [red.]: *Podstawy hydrogeologii stosowanej*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2006.
39. T. MAZUR: Ekologiczne skutki stosowania nawozów. *Więś Jutra* 1998, nr 5, s. 32.
40. F. T. WAKIDA, D. N. LERNER: Non-agricultural sources of groundwater nitrate: A review and case study. *Water Research* 2005, Vol. 39, pp. 3–16.
41. J. MIZERA, B. SZYMANIEC, M. FOLWACZNY: Usuwanie azotanów z wody podziemnej na przykładzie ujęcia „Wierchowisko” eksploatowanego przez Wodociągi Częstochowskie (Groundwater nitrate removal in the example of Wierchowisko water intake exploited by ‘Wodociągi Częstochowskie’ waterworks). *Ochrona Środowiska* 2013, vol. 35, nr 3, ss. 35–38.
42. P. WALLER, M. YITAYEW: *Irrigation and drainage engineering*. Verlag: Springer International Publishing, Cham 2016.
43. A. DELLE SITE: Factor affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 2001, Vol. 30, No. 1, pp. 187–439.

Siczka, A., Koda, E. Identification of Nitrogen Compounds Sorption Parameters in the Soil-Water Environment of a Column Experiment. *Ochrona Środowiska* 2016, Vol. 38, No. 3, pp. 29–34.

Abstract: Identification of contaminant sorption parameters in a soil-water environment is crucial to assessment of their migration velocity to groundwater. In the studies, flow-through column tests were applied in order to determine sorption parameters of ammonium and nitrates in loam and sandy soils. The column testing was conducted in a Trautwein apparatus at a constant head with the use of two tracer solutions: conservative (chlorides) and reactive (ammonium nitrate). In particular,

the retardation factor (parameter R) and dynamic sorption capacity were determined. On the basis of breakthrough curves, illustrating correlation between contaminant concentration and time, velocity of a solution undergoing sorption in soil (NH_4^+ and NO_3^-) and velocity of groundwater or conservative tracers (Cl^-) were compared and retardation factors calculated. In addition, values of dynamic sorption capacity of the tested soils (loam and medium sand) at the breakthrough ($C=0.05C_0$) and exhaustion ($C=0.95C_0$) points were determined.

Keywords: Column tests, breakthrough curve, retardation factor, groundwater, contaminants migration, ammonium, nitrates.