Acta Acgrophysica, 2003, 2(3), 509-517

ODDZIAŁYWANIE JONÓW PLATYNY (IV) NA JONY ŻELAZA (II) W GLEBIE LESSOWEJ

Monika Bojanowska, Izabella Jackowska

Katedra Chemii, Akademia Rolnicza, ul. Akademicka 15, 20-033 Lublin
e-mail: bojan@agros.ar.lublin.pl

Streszczenie. Badania opisane w pracy dotyczyły możliwości uruchamiania jonów żelaza w glebie lessowej pod wpływem jonów platyny. Próbki glebowe traktowano roztworami jonów platyny w postaci $PtCl_4$, zawierającymi 20, 40 i 200 mg Pt(IV)·dm^{-3} i inkubowano w dwóch temperaturach 5 i 20°C w czasie 1, 2, 3, 4, 5 i 6 miesięcy. W przesączach oznaczono zawartość jonów Fe(II), używając techniki ASA. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że wprowadzanie do gleby największej ilości jonów Pt(IV), dłuższy czas inkubacji oraz niższa temperatura prowadziły do mniejszej desorpcji jonów żelaza.

Słowa kluczowe: jony żelaza, jony platyny, gleba lessowa

WSTĘP

Wszystkie pierwiastki chemiczne występujące w nadmiernych ilościach mogą stwarzać warunki stresowe dla świata ożywionego. Pierwiastki śladowe, a zwłaszcza niektóre z nich, są szczególnie szkodliwe ze względu na ich specyficzną rolę, jaką spełniają w procesach biochemicznych oraz reakcjach typu synergicznego lub antagonistycznego. Interakcje mogą jednak ulegać zmianie w zależności od ilościowej proporcji i wzajemnego stosunku pierwiastków śladowych [1,9].

Ze względu na to, że w biosferze istnieje stała migracja i wymiana materii, wszelkiego rodzaju zanieczyszczenia i skażenia w zmiennym stopniu, w zależności od ich typu przechodzą do poszczególnych obiektów i środowisk przyrodniczych, a więc do gleby, wody, powietrza i świata istot żywych, łącznie z człowiekiem [7,10].

W literaturze mało jest informacji na temat długoterminowego oddziaływania małych ilości platyny lub jej związków na glebę, gdyż podwyższone zawartości platyny w środowisku zaczęły pojawiać się stosunkowo niedawno [13,16]. Związki

platyny, w szczególności sole rozpuszczalne są wysoce toksyczne, nawet w małych dawkach, a wiele z nich jest silnymi alergenami [12]. W warunkach zwiększonego stężenia platyny w próbkach środowiskowych ocena biodostępności tego metalu staje się bardzo ważna. Platyna w formie metalicznej zachowywałaby się nieaktywnie, natomiast w formie katalitycznej jest całkowicie rozdrobniona [2,3,11,14]. Po pewnym czasie przebywania w środowisku platyna wchodzi więc w reakcje chemiczne. Podjęto badania nad możliwością uruchamiania jonów metali ciężkich w glebie przez jony platyny. Z badań tych wynika, że ilości uruchamianych jonów miedzi i cynku są uzależnione od ilości wprowadzonych jonów platyny oraz czasu trwania doświadczenia [4,5].

Żelazo jest jednym z najbardziej ruchliwych pierwiastków w glebach, a jego mobilność zależy od panujących warunków. Odznacza się ono dużą aktywnością w zmianach stopni utlenienia oraz w tworzeniu uwodnionych jonów i związków kompleksowych z substancją organiczną. W warunkach oksydacyjnych i alkalicznych przeważa proces wytrącania się związków żelaza, a w redukcyjnych i kwaśnych – rozpuszczalność. Wszystkie związki Fe^{2+} są mobilne, ale mało stabilne. Trwałymi formami Fe^{3+} są natomiast tlenki i wodorotlenki oraz fosforany i węglany [9].

Celem eksperymentu było zbadanie możliwości uruchamiania jonów żelaza pod wpływem jonów platyny, wprowadzanych do gleby lessowej w różnym stężeniu, czasie i temperaturze.

MATERIAŁ I METODY

Do badań wybrano materiał glebowy reprezentujący glebę płową wytworzoną z lessu, jedną z częściej występujących gleb uprawnych w środkowowschodniej Polsce (w pracy nazywana glebą lessową). Próbki pobrano z poziomu akumulacyjnego Ap (0-20 cm), wysuszono powietrznie, przesiano przez sito o średnicy oczek 1 mm i uśredniono. Podstawowe właściwości gleby przedstawia tabela 1.

Tabela 1. Podstawowe właściwości fizykochemiczne gleby lessowej
Table 1. Basic physicochemical properties of loess soil

Procent frakcji granulometrycznych Percent of grain fraction (mm)				Próchnica Humus (%)	pH		Pow. wł. Specific surface area ($m^2 \cdot g$)
1,0-0,1	0,1-0,02	0,02-0,002	<0,002		H_2O	KCl	
1	63	27	9	2,13	4,8	4,3	24

Próbkę glebową o masie 0,05 kg traktowano 0,05 dm^3 wodnych roztworów $PtCl_4$ zawierających 20, 40 i 200 mg Pt(IV)·dm^{-3}. Szczelnie zamknięte w zlewkach z polipropylenu próbki inkubowano w temperaturze 5° i 20°C w czasie: 1, 2, 3, 4, 5 i 6 miesięcy.

Każdą próbkę glebową, dla której minął okres inkubacji wymieszano, odwirowano i przesączono. W przesączach oznaczano zawartość jonów żelaza, posługując się techniką atomowej spektrometrii absorpcyjnej. Pomiary wykonywano trzykrotnie z końcowym uśrednieniem wartości. W każdej próbce glebowej przeprowadzono 2 serie pomiarów. Oznaczenia wykonywano w płomieniu C_2H_2-powietrze. Posługiwano się metodą krzywej kalibracyjnej, stosując roztwór wzorcowy dla jonu metalu. Pomiar zawartości jonów żelaza w roztworach wykonywano na atomowym spektrofotometrze absorpcyjnym AAS-1 produkcji Carl Zeiss-Jena, używając lampy z katodą wnękową. Długość linii analitycznej oraz granica wykrywalności wynosiły odpowiednio: 248 nm i 0,3 μg·cm^{-3}

W celu zwiększenia precyzji pomiarów absorpcyjnego spektrometru atomowego, przyjęto zasadę wykonywania oznaczeń w górnej połowie zakresu wskazań urządzenia, a także zastosowano przystawkę cyfrową, wykonaną w firmie „Medson" ze Swarzędza, co spowodowało większą stabilność wskazań spektrometru oraz umożliwiło wprowadzenie danych bezpośrednio do komputera.

Całkowitą zawartość jonów żelaza oznaczono po roztworzeniu próbek glebowych na mokro, mieszaniną spektralnie czystych stężonych kwasów HF, HNO_3 i $HClO_4$ w proporcji objętościowej 4:3:1. Jako układ odniesienia zastosowano wzorzec firmy Merck. Pomiary analityczne wykonano na spektrofotometrze absorpcji atomowej Philips PU-9100X przy zastosowaniu atomizacji płomieniowej i bezpłomieniowej. Zawartość całkowita oznaczanego jonu w glebie wynosiła 7000 mg·kg^{-1}.

Uzyskane wyniki opracowano przy zastosowaniu analizy statystycznej, metodą wieloczynnikowej wariancji z zastosowaniem przedziałów ufności Tukey'a. Czynnikami były: stężenie, czas i temperatura. Zależności pomiędzy badanymi czynnikami oceniono metodą interakcji.

Wyniki badań przedstawia tabela oraz trzy rysunki. Tabela zawiera średnie ilości jonów Fe(II) uruchomione z gleby lessowej pod wpływem roztworów jonów platyny w czasie trwania doświadczenia w dwóch temperaturach. Przeprowadzona analiza wariancji pozwoliła na ustalenie, które z zastosowanych czynników miały wpływ na desorpcję jonów Fe(II) (wartości $\overline{X}$). Rysunki przedstawiają zależność dwóch badanych czynników i ich wpływ na ilość uruchamianych jonów Fe(II).

WYNIKI I DYSKUSJA

Wpływ stężenia

Dziesięciokrotny wzrost stężenia jonów Pt(IV), wprowadzanych do gleby, prowadził do zmniejszenia ilości jonów Fe(II) w przesączach w każdym miesiącu, w temperaturze 5°C. Natomiast po 4, 5 i 6 miesiącach w temperaturze 20°C wystąpiło nieznaczne zwiększenie. Pięciokrotne zwiększenie ilości jonów Pt(IV) spowodowało zwiększenie zawartości Fe^{2+} po 5 miesiącach (temperatura 5°C) i po 6 miesiącach (temperatura 20°C), w pozostałych okresach wystąpił spadek ilości uruchamianych jonów Fe(II). Zwiększenie stężenia jonów Pt(IV) z 20 do 40 mg Pt(IV)·dm^{-3} spowodowało w obu temperaturach podwyższenie ilości jonów żelaza w przesączach po 4 miesiącach oraz po 5 i 6 w wyższej temperaturze (tab. 2).

Tabela. 2. Zawartość Fe(II) (mg·dm^{-3}) w przesączach z gleby lessowej traktowanej wodnymi roztworami jonów Pt(IV)

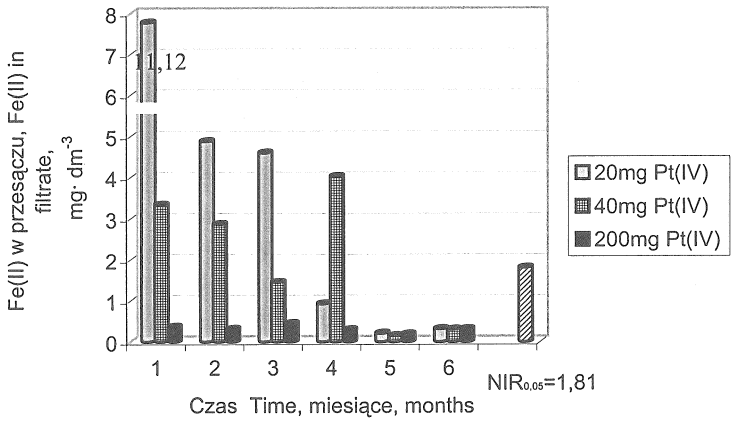
Table 2. Content of Fe(II) ions (mg dm^{-3}) in the filtrates of loess soil treated with water solutions of platinum ions

$\bar{X}$ (stęż.) NIR = 0,02	mg Pt (IV)·dm^{-3}	1 miesiąc 1 month		2 miesiące 2 months		3 miesiące 3 months		4 miesiące 4 months		5 miesięcy 5 months		6 miesięcy 6 months	
		5°C	20°C	5°C	20°C	5°C	20°C	20°C	5°C	20°C	5°C	20°C	5°C
0,023	20	2,171	20,08	4,323	5,099	4,203	5,013	1,570	0,301	0,237	0,190	0,451	0,188
0,021	40	1,979	4,722	1,711	4,042	2,305	0,601	2,391	5,670	0,071	0,238	0,331	0,283
0,128	200	0,233	0,507	0,141	0,491	0,599	0,309	0,207	0,394	0,166	0,213	0,260	0,356
$\bar{X}$ (czas) NIR=0,03		0,102		0,068		0,052		0,051		0,031		0,039	

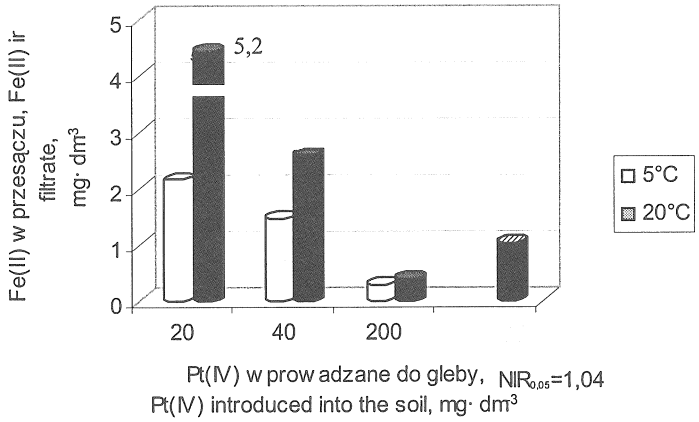
W niższej temperaturze nastąpiło znaczące obniżenie zawartości jonów Fe(II) w przesączach tylko przy dziesięciokrotnym wzroście stężenia jonów platyny, natomiast w 20°C znaczne różnice w ilości desorbowanych jonów żelaza wystąpiły dla wszystkich zastosowanych stężeń roztworów jonów Pt(IV) (rys. 2).

Zwiększenie stężenia jonów platyny spowodowało obniżenie zawartości Fe(II) w przesączach. Jedynie po 4 miesiącach dla 40 mg Pt(IV)·dm^{-3} otrzymano większą ilość jonów Fe(II). Maksymalna desorpcja wystąpiła po 1 miesiącu po

zastosowaniu roztworu o najmniejszym stężeniu Pt(IV) i była trzydziestokrotnie większa niż dla stężenia 200 mg Pt(IV)·dm^{-3} (rys. 1).



Rys. 1. Zależność ilości jonów Fe(II) uruchamianych z gleby lessowej (mg·dm^{-3}) od czasu trwania doświadczenia otrzymane dla zastosowanych stężeń jonów Pt(IV)
Fig. 1. Relation between Fe(II) ions (mg dm^{-3}) activated in the loess soil and the experimental time obtained for all Pt(IV) ions concentrations applied



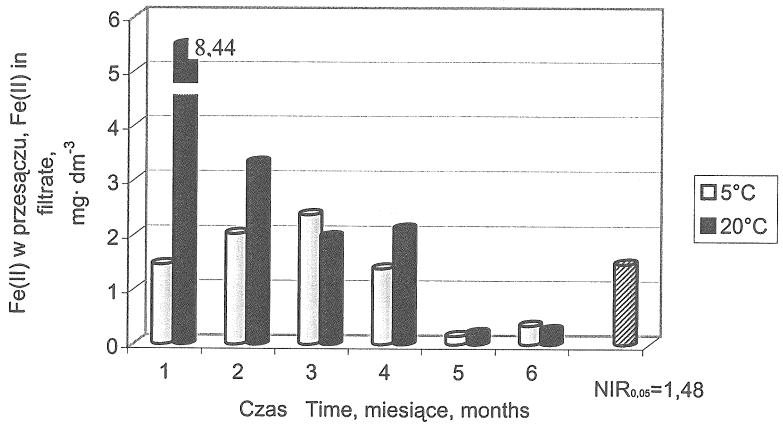
Rys. 2. Zależność ilości jonów Fe(II) uruchamianych z gleby lessowej (mg·dm^{-3}) od zastosowanych stężeń jonów Pt(IV) w dwóch temperaturach
Fig. 2. Relation between Fe(II) ions (mg dm^{-3}) activated in the loess soil and Pt(IV) ions concentrations at two temperatures applied

Przeprowadzona analiza wariancji wykazała, że wszystkie zastosowane stężenia jonów platyny były istotne statystycznie i znacząco wpływały na desorpcję jonów Fe(II) ($\overline{X}$) z gleby lessowej (tab. 2). Wzrastające stężenie roztworów jonów platyny we wszystkich kombinacjach prowadziło do zmniejszenia ilości uruchamianych jonów żelaza, co może mieć związek z wielkością promieni jonów (Pt^{4+}– $0{,}065 \cdot 10^{-9}$ m, Fe^{2+}– $0{,}075 \cdot 10^{-9}$ m, [15]). Po dziesięciokrotnym wzroście stężenia jonów Pt(IV) w glebie lessowej desorpcji uległo 91% mniej jonów żelaza.

Wpływ czasu

Ilość jonów żelaza w przesączach w trakcie trwania doświadczenia ulegała zmianom. Po 6 miesiącach była niższa niż po 1 miesiącu po traktowaniu gleby roztworami zawierającymi jony platyny. Największa ilość, 20,08 $mg \cdot dm^{-3}$, wystąpiła po 1 miesiącu w temperaturze 20°C po zastosowaniu roztworu o stężeniu 20 mg Pt(IV)$\cdot dm^{-3}$, co stanowiło 0,3% całkowitej zawartości jonów Fe(II) w glebie (tab. 2).

Ilości jonów żelaza zmniejszały się w czasie trwania doświadczenia i najmniejsze wystąpiły po 6 miesiącach w tej temperaturze, a po 5 miesiącach w temperaturze 5°C. Najbardziej istotne różnice wystąpiły pomiędzy 1 i 2, a pozostałymi miesiącami w temperaturze 20°C. W tej temperaturze wystąpiła największa desorpcja tych jonów po 1 miesiącu i wynosiła 0,12% całkowitej zawartości jonów żelaza w glebie (rys. 3).



Rys. 3. Zależność ilości jonów Fe(II) uruchamianych z gleby lessowej ($mg \cdot dm^{-3}$) od czasu trwania doświadczenia w dwóch temperaturach

Fig. 3. Relation between Fe(II) ions ($mg\ dm^{-3}$) activated in the loess soil and the experimental time at two temperatures

Największe zmiany zawartości jonów Fe(II) w przesączach otrzymano po zastosowaniu stężenia 20 mg Pt(IV)·dm^{-3}. Po 1 miesiącu ilość uruchamianych z gleby jonów Fe(II) była maksymalna (około 35 razy większa niż po 6 miesiącach). Traktowanie gleby lessowej roztworem zawierającym 200 mg Pt(IV)·dm^{-3} nie przyniosło większych zmian w ilości desorbowanych jonów Fe(II) (rys. 1).

Czas, jako jeden z zastosowanych czynników, miał istotny wpływ na ilość jonów Fe(II). Ilość ($\overline{X}$) tych jonów ulegała zmniejszeniu w czasie trwania doświadczenia (z wyjątkiem 6 miesięcy), a najbardziej znaczące różnice wystąpiły miedzy 1 a 5 miesiącami (tab. 2). Wydłużanie czasu inkubacji próbek prowadziło do uruchamiania coraz mniejszych ilości jonów Fe(II). Można to tłumaczyć małą stabilnością związków Fe(II), gdyż jony te łatwo ulegają utlenieniu do Fe(III). Według Glińskiego i Stępniewskiego [6] w glebach traktowanych wodą po 2-4 tygodniach wystąpiło maksimum ilości żelaza rozpuszczalnego. W takich glebach działają następujące reakcje redoks:

$$Fe(OH)_3 + e + 3H^+ = Fe^{2+} + 3H_2O$$

$$3Fe(OH)_3 + e + H^+ = Fe_3(OH)_8 + H_2O$$

$$Fe_3(OH)_8 + 2e + 8H^+ = 3Fe^{2+} + 8H_2O$$

W przeprowadzonych badaniach pierwsze pomiary były przeprowadzone po 1 miesiącu, więc można przyjąć, że w tym czasie najwięcej jonów żelaza uległo uruchomieniu.

Wpływ temperatury

Wzrost temperatury powodował niejednoznaczne zmiany w zawartości jonów żelaza w przesączach po zastosowaniu roztworów jonów platyny we wszystkich kombinacjach. Traktowanie gleby roztworem jonów Pt(IV) w ilości 20 mg Pt(IV)·dm^{-3} spowodowało, że w wyższej temperaturze ilość uruchamianych jonów Fe(II) była większa niż w temperaturze 5°C po 1, 2, 3 miesiącach. Dla roztworu o stężeniu 40 mg Pt(IV)·dm^{-3} podobna prawidłowość wystąpiła po 1, 2, 4, 5 miesiącach. Po zastosowaniu roztworu zawierającego 200 mg Pt(IV)·dm^{-3} desorpcja jonów żelaza była mniejsza tylko po 3 miesiącach w temperaturze 20°C (tab. 2).

Podwyższenie temperatury spowodowało dwukrotny wzrost ilości uruchamianych jonów Fe(II) z gleby lessowej po zastosowaniu stężenia 20 mg Pt(IV)·dm^{-3}. Istotna różnica, (choć nie tak znaczna) w ilości desorbowanych jonów Fe(II) wystąpiła również po zastosowaniu stężenia 40 mg Pt(IV)·dm^{-3} (rys. 1).

We wszystkich miesiącach w temperaturze 20°C zastosowane roztwory jonów Pt(IV) uruchamiały z gleby większe ilości jonów Fe(II) (z wyjątkiem 3 i 6 miesięcy, gdzie wystąpił spadek). Jednak tylko po 1 i 2 miesiącach wzrost temperatury wpłynął istotnie na zmianę zawartości jonów żelaza (rys. 2).

Temperatura miała istotne znaczenie dla zawartości jonów żelaza otrzymywanych w przesączach z gleby lessowej. W temperaturze 5°C ilość jonów Fe(II) wynosiła 1,3 $mg \cdot dm^{-3}$ i była znacznie niższa niż w temperaturze 20°C (2,73 $mg \cdot dm^{-3}$). Wzrost temperatury powoduje zazwyczaj wzrost szybkości reakcji, niezależnie od tego czy reakcja jest egzo-, czy endotermiczna. Zwiększenie temperatury z 5° do 20°C spowodowało uruchomienie większych ilości jonów żelaza w glebie lessowej. Różnica ilości Fe(II) otrzymana w dwóch temperaturach wynosiła 52%. Podobne wyniki otrzymała w swoich badaniach Jackowska [8].

WNIOSKI

1. Traktowanie gleby lessowej roztworami o różnym stężeniu Pt(IV) miało wpływ na ilość uruchomionych jonów Fe(II). Roztwory o największym stężeniu Pt(IV) uruchamiały najmniejszą ilość jonów Fe(II).
2. Czas oddziaływania jonów Pt(IV) na jony Fe(II) zawarte w glebie lessowej wpływał na wielkość ich desorpcji. Dłuższy czas prowadził do mniejszej desorpcji jonów Fe(II).
3. Desorpcja jonów Fe(II) podczas traktowania gleby lessowej roztworami jonów Pt(IV) w temperaturze 20°C była większa niż w temperaturze 5°C.

PIŚMIENNICTWO

1. **Adriano D.C.:** Trace elements in the terrestrial environment. Springer-Verlag, New York, 553, 1986.
2. **Artelt S., Creutzenberg O., Kock H., Levsen K., Nachtigall D., Heinrich U., Ruhle T., Schlogl R.:** Bioavailability of fine dispersed platinum as emitted from automotive catalytic converters: a model study. Sci. Total Environ., 228, 219-242, 1999.
3. **Artelt S., Kock H., Nachtigall D., Heinrich U.:** Bioavailability of platinum emitted from automobile exhaust. Toxicol. Letters, 96/97, 163-167, 1998.
4. **Bojanowska M., Jackowska I.:** Platinum ions effect on heavy metal ions in the loessial soil. Part II: Zinc ions (in Polish). Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, 18, 187-193, 1999.
5. **Bojanowska M., Jackowska I.:** Effect of platinum ions on the heavy metal ions in loessial soil. Part I: Copper ions (in Polish). Acta Agrophysica, 51,181-187, 2001
6. **Gliński J., Stępniewski W.:** Procesy biologiczne i chemiczne w glebie uzależnione od stanu natlenienia. Probl. Agrofizyki, 44, 20-31,1984.
7. **Gorlach E., Gambuś F.:** Potencjalnie toksyczne pierwiastki śladowe w glebach (nadmiar, szkodliwość i przeciwdziałanie). Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 472, 275-296, 2000.

8. **Jackowska I.:** Mobilizacja Mn i Fe z gleb w funkcji czasu, temperatury i odczynu. Ann. UMCS, sec. E, 50, 175-179, 1995.
9. **Kabata-Pendias A., Pendias H.:** Biogeochemia pierwiastków śladowych. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa, 1999.
10. **Kabata-Pendias A., Pendias H.:** Trace elements in soils and plants. 2nd Editors. CRS Press Inc. Boca Raton Fl., 413, 2001.
11. **Natchigall D., Kock H., Artelt S., Levsen K., Wünsch G., Rühle T., Schlögl R.:** Platinum solubility of a substance designed as a model for emissions of automobile catalytic converters Fres. J. Anal. Chem., 354, 742-746, 1996.
12. **Niezborala M., Garnier R.:** Allergy to complex platinum salts: a historical prospective cohort study. Occup. & Environ. Med., 53, 252-257, 1996.
13. **Palacios M.A., Gomez M.M., Moldovan M., Morrison G., Rauch S., McLeod C., Ma R., Laserna J., Lucena P., Caroli S., Alimonti A., petrucci F., Bocca B., Schramel P., Lustig L., Zischka M., Wass U., Stenborn B., Luna M., Saenz J.C., Santamaria J., Torrens J.M.:** Platinum-group elements: quantification in collected exhaust fumes and studies of catalyst surfaces. Sci. Total Environ., 257, 1-15, 2000.
14. **Rauch S., Morrison G.M.:** Routes for bioacumulation and transformation of platinum in the urban environment. In: Zereini F., Alt F. (ed.).: Anthropogenic platinum-group element emissions. Their impact on man and environment. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 85-93, 1999.
15. **Sienko M.J., Plane R.A.:** Chemia. Podstawy i właściwości. Wyd. Nauk.-Techn., Warszawa, 787, 1980.
16. **Zereini F., Alt F., Rankenberg K., Beyer J. M., Artelt S.:** The distribution of the platinum group elements (PGE) in the environmental compartments of soil, mud, roadside dust, road sweeping and water: Emission of the platinum group elements (PGE) from motor vehicle catalytic converters. UWSF – Z. Umveltchem. Ökotox., 9 (4), 193-200, 1997.

EFFECT OF PLATINUM (IV) IONS ON Fe(II) IONS IN THE LOESS SOIL

Monika Bojanowska, Izabella Jackowska

Departament of Chemistry, University of Agriculture, ul. Akademicka 15, 20-033 Lublin

Abstract. The study presented in this paper described a potential for the starting platinum ions to activate iron ions in the loess soil. Soil samples were treated with solutions of platinum ions in a form of $PtCl_4$ containing 20, 40, and 200 mg Pt(IV) dm^{-3} and incubated at two temperature levels: 5 and 20°C for a period of: 1, 2, 3, 4, 5, and 6 months. The iron ions content was determined in the filtrates using a technique of ASA. On the basis of the results obtained, it was concluded that an introduction of the highest amount of Pt(IV) ions into the soil, a lower temperature level and a longer incubation time caused lower desorption of Fe(II) ions in the loess soil.

Keywords: iron ions, platinum ions, loess soil