

METODY SPECJACJI METALI W ROZTWORZE WODNYM/GLEBOWYM

H. Smal

Instytut Gleboznawstwa i Kształtowania Środowiska Przyrodniczego, Akademia Rolnicza
ul. Leszczyńskiego 7, 20-069 Lublin
e-mail: hsmal@consus.ar.lublin.pl

Streszczenie: W pracy przedstawiono krótką charakterystykę niektórych metod eksperymentalnych oraz numerycznych specjacji metali w roztworach wodnych/glebowych na podstawie literatury. Przedstawiono ponadto ważniejsze uwagi i komentarze autorów o nich jak również przykłady badań porównujących różne metody między sobą.

Słowa kluczowe: specjacja metali, roztwór glebowy, metody specjacji.

WSTĘP

Roztwór glebowy jest ośrodkiem, w którym zachodzi większość reakcji chemicznych w glebie. Stanowi on źródło wody i składników pokarmowych dla roślin. Jest ruchliwą fazą uczestniczącą w krążeniu pierwiastków w ekosystemach, stąd pełni ważną rolę w kształtowaniu profilu glebowego oraz w przemieszczaniu zanieczyszczeń w środowisku [11,35].

Interpretacja wielu zjawisk i procesów glebowych z wykorzystaniem składu roztworu glebowego jest pełniejsza i skuteczniejsza gdy oparta jest nie tylko o całkowite zawartości składników, ale również o stężenia wolnych (zhydratowanych) jonów lub ich aktywności. Pierwiastki bowiem mogą występować w roztworze glebowym w wielu formach (*species*). Są to: obdarzone ładunkiem wolne jony i jony kompleksowe, kompleksy obojętne, kompleksy organiczne [5,18,35]. Poszczególne formy wykazują różną ruchliwość, dostępność dla roślin i toksyczność.

Specjacja metali w roztworze glebowym jest ważna w badaniach odżywiania się roślin. Większość badaczy jest zgodna, że pobieranie pierwiastków przez rośliny jest bardziej zależne od aktywności danego pierwiastka w roztworze glebowym niż jego całkowitego stężenia [1,4,8,16,23]. Kompleksy wielu metali (Al, Pb, Cd), np. ze związkami humusowymi nie są przyswajalne/toksyczne dla roślin [7,8,35]. Specjacja metali jest również bardzo ważna w badaniach procesów ich uruchamiania i transportu w glebie a także w ocenie równowagi fazy mineralnej oraz wymiany kationów [3].

Literatura krajowa na temat form metali w roztworach glebowych jest niezwykle uboga i dopiero w ostatnich latach ukazały się publikacje z tego zakresu [17,25,28,29,30].

W pracy przedstawiono ogólne (literaturowe) informacje na temat niektórych metod analitycznych i numerycznych stosowanych w specjacji metali w roztworach wodnych/glebowych.

SPECJACJA METALI W ROZTWORACH WODNYCH/GLEBOWYCH

Określenie stężenia różnych form pierwiastków w roztworze można uzyskać na drodze bezpośredniego pomiaru lub obliczeń z wykorzystaniem programów komputerowych wykonujących specjację jonów w roztworach wodnych [35].

Metody analityczne

Istnieje wiele eksperymentalnych metod oznaczania form metali w roztworach wodnych. Obejmują one metody: potencjometryczne, równowagi w układzie metal-czynnik chelatujący, jonowymienne, chromatograficzne, ultrafiltracji, dializy Donnana, elektroforezy, voltamperometrii [2,12,13,15,35].

Metodę potencjometryczną stosuje się do oddzielenia form aktywnych metali w roztworze od pozostałych. Elektrody jonoselektywne umożliwiają pomiar aktywności wolnych jonów bezpośrednio w roztworach glebowych, stąd metoda ta jest dosyć prosta, szybka i wygodna. Jednakże nie jest ona pozbawiona pewnych ograniczeń. Główny problem wynika stąd, że wiele elektrod nie ma wystarczającej dokładności do oznaczenia aktywności jonów, których stężenie w normalnych warunkach w roztworze glebowym jest bardzo niskie, tj. $<10^7 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ [2,15]. Dotyczy to zwłaszcza jonów Cd^{2+} , Cu^{2+} i Pb^{2+} . Ponadto dla wielu jonowych form pierwiastków brakuje odpowiednich elektrod. Obecność jonów przeszkadzających stwarza również poważne problemy w uzyskaniu wiarygodnych wyników. Mimo to, metodę potencjometryczną z powodzeniem stosowało wielu badaczy [9,14,23,26].

Wolne (uwodnione) jony metali można wyizolować z roztworu wodnego metodą dializy i ultrafiltracji. Przechodzą one przez filtr z porami o najmniejszej średnicy.

Porównanie oznaczania aktywności jonów Cu^{2+} metodą elektrody jonoselektywnej i dializy Donnana przeprowadzone przez Minnich'a i McBride'a [22] wykazało lepszą precyzję pomiaru elektrodą niż metodą dializy. Aktywność jonów Cu^{2+} wg metody potencjometrycznej była o rząd wielkości wyższa niż metodą dializy.

Oddzielenie aktywnych form pierwiastków od pozostałych można także uzyskać metodą równowagi w układzie metal-czynnik chelatujący, którą po raz pierwszy zastosował Norvell i Lindsay w 1982 r. (za Amacherem [2]) do oznaczenia aktywności Ca^{2+} i Fe^{3+} używając EDTA. Według Amachera [2] metody chelatowania mają dobrą czułość, ale są bardzo pracochłonne i nie mogą być stosowane rutynowo.

W specjacji metali w roztworach wodnych/glebowych dosyć często stosuje się metodę voltamperometrii inwersyjnej z anodowym roztwarzaniem - DPASV (Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry). Pozwala ona na rozdzielenie elektroaktywnych form metali (uwodnione jony, labilne kompleksy) od elektronieaktywnych (kompleksy organiczne i mieszaniny koloidów) [34]. Jest to technika o bardzo wysokiej czułości, ale dosyć skomplikowana i wymagająca odpowiedniej aparatury. Przykładowo, w Polsce metodę tę zastosowali Szpakowska i Karlik [33,34] do oznaczenia form Zn, Cd, Pb i Cu w wodach powierzchniowych i gruntowych na terenach rolniczych. Użyli jej również Sauvé i in. [27] w badaniach wpływu pH i materii organicznej na rozpuszczalność i specjację Pb w roztworze glebowym.

Spośród wielu pierwiastków obecnych w roztworze glebowym glin jest metalem, którego specjację badało najwięcej autorów [6,13,17,19,20,25] co wynika z pewnością z dużej ilości form tego pierwiastka w roztworach wodnych jak również ich różnej dostępności/toksyczności w środowisku. Metody oznaczania form glinu można podzielić na dwie grupy [13]. W jednej z nich wykorzystuje się kolorymetryczne reakcje do oznaczenia wolnego Al^{3+} , w drugiej natomiast stosuje się chelatowanie, żywice kationo-wymienne do usunięcia wolnego lub labilnego glinu z roztworu, pozostawiając formy związane, głównie w kompleksach organicznych.

W specjacji Al najczęściej stosowana jest metoda opracowana przez Driscolla [12], w której oddziela się formy organiczne od nieorganicznych a także aktywne przy użyciu żywicy kationo-wymiennej oraz 8-hydroksychinoliny.

Inną, dosyć skomplikowaną procedurę specjacji Al w roztworze opracowali ostatnio francuscy badacze – Boudot i in. [6]. Łączy ona różne metody analityczne i pozwala na oznaczenie ilości wolnych jonów, Al^{3+} , kompleksów Al-F, Al-Si, Al-OH, Al-SO₄, Al-org.

Göttlein [13] podkreśla, że w stosowanych metodach oznaczania form Al selektywne usuwanie jednej lub więcej form z roztworu narusza jego równowagę chemiczną. Metodami zachowującymi stan równowagi jest metoda NMR, ale niestety jest ona bardzo droga i skomplikowana. W związku z tym autor proponuje opracowaną przez siebie metodę elektroforezy kapilarnej, która nie narusza równowagi chemicznej roztworu.

Metody numeryczne - programy komputerowe

W ostatnich dekadach w nauce, rozpowszechniły się metody numeryczne rozwiązywania problemu specjacji jonów, oparte na termodynamice chemicznej. Przewidywanie komputerowe form jonów w roztworze może być zadawalające w dobrze zdefiniowanych roztworach, ze znaną całkowitą zawartością metali i ligandów [14,32,35].

Właściwe przeprowadzenie szacunków wymaga zatem kompletnej charakterystyki składu chemicznego roztworu glebowego, tzn. całkowitego stężenia składników występujących jako kationy i aniony (możliwe obecnie dzięki dobrym, precyzyjnym metodom analitycznym, nie wymagającym dużych ilości roztworu - ICP, chromatografia) i wyboru odpowiedniego modelu.

Programy komputerowe wykonujące specjację jonów w roztworach wodnych zasadniczo składają się ze schematów zajmujących się bilansem materii (ładunku), z numerycznych algorytmów służących do jednoczesnego rozwiązywania wielu równań opisujących rozdział jonów w stanie równowagi w roztworze wodnym oraz z termodynamicznej bazy danych [32,35].

Istnieje wiele programów komputerowych do specjacji jonów. Różnią się one budową i przeznaczeniem. Nordstrom i Ball [24] podają, że pierwsza publikacja na temat specjacji jonów w naturalnych wodach ukazała się w 1962 r., a w końcu lat 60. opublikowano pierwsze prace, w których komputery były użyte do modelowania reakcji chemicznych. Po tym zastosowanie komputerów w specjacji jonów rozszerzało się bardzo szybko i stało się powszechne, a liczba programów komputerowych rosła w ogromnym tempie. W przeglądzie modeli do roku 1984 Nordstrom i Ball [24] wymieniają 58 różnych programów, a wśród nich GEOCHEM, MINTEQ, WATEQF WATSPEC i inne. Od tamtego czasu liczba ta

wzrosła, ale nie tak znacznie, ponieważ w ostatnich latach kładzie się większy nacisk na doskonalenie już istniejących modeli niż na rozwój nowych [35].

W związku z taką dużą liczbą modeli, powstaje pytanie: czy istnieje „najlepszy program”? Nordstrom i in. [24] uważają że nie, ponieważ mimo wielu różnych algorytmów i technicznych rozwiązań, zasadniczych różnic między nimi nie ma. Każdy badacz powinien więc wybrać program wg potrzeb zgodnie z celami badań. Ponadto powinien również dokonać krytycznej analizy stałych równowagi termodynamicznej w danym modelu i ewentualnie wprowadzić zmiany w bazie danych [35].

Według Wolta [35] najszerzej rozpowszechnionym programem chemicznej równowagi jonów w roztworach stosowanym przez gleboznawców w badaniach chemii roztworu glebowego jest GEOCHEM (nowsza wersja to SOILCHEM) a także MINEQL+.

Wydaje się, że MINEQL+ zyskuje coraz więcej użytkowników ponieważ jest ciągle udoskonalany zarówno merytorycznie jak i technicznie (np. jest dostępny w wersji WINDOWS).

W Polsce specjację numeryczną jonów w roztworach glebowych zapoczątkowano dopiero w ostatnich latach [29]. Badania z tego zakresu wykonała Smal [28] wykorzystując program SOILCHEM [32] w analizie właściwości chemicznych roztworów glebowych gleb lekkich leśnych i uprawnych i ich zmian pod wpływem zakwaszenia. Autorka stwierdziła, że uzyskane wg tego modelu szacunki procentowego udziału form metali w roztworach glebowych (szczególnie wolnych jonów i kompleksów metalo-organicznych) wykazały porównywalność z danymi eksperymentalnymi wielu autorów.

Metody numeryczne a eksperymentalne

Danych porównawczych na temat oznaczania form metali w roztworach wykonanych różnymi metodami mamy niewiele. Weryfikacja modeli numerycznych wykonujących specjację jonów jest ograniczona z powodu trudności bezpośredniego pomiaru wielu form pierwiastków w roztworze.

Z dostępnej literatury wynika, że na ogół uzyskuje się dosyć dobrą zgodność między aktywnością wolnych jonów metali oznaczoną metodami eksperymentalnymi, zwłaszcza potencjometrycznymi a obliczoną metodami numerycznymi. Brakuje jednak danych porównawczych dotyczących innych form, tzn. jonów kompleksowych, a zwłaszcza kompleksów z kwasami humusowymi.

Lutwick i in. [21] porównywali metodę potencjometryczną, kolorymetryczną i matematycznych obliczeń określania aktywności jonów Ca^{2+} w roztworach glebowych gleb o zróżnicowanej sile jonowej. Autorzy uzyskali bardzo dobrą zgodność między metodą potencjometryczną i numeryczną. Błąd względny między nimi wynosił <5% dla 76% badanych ekstraktów i <10% dla 85% badanych ekstraktów. Natomiast zgodność między metodą kolorymetryczną i komputerową, była niższa (błąd <20% wykazano tylko dla 39% badanych próbek).

We wcześniejszych badaniach Sposito i in. [31] stwierdzili, że stężenia wolnego Cd^{2+} w roztworach glebowych gleb kwaśnych oszacowane przez GEOCHEM i zmierzone elektrodą jonoselektywną kadmową wykazały bardzo dobrą porównywalność. Podobnie ścisłą zależność stężenia wolnych jonów Cd^{2+} w roztworach glebowych gleb alkalicznych, obliczonego teoretycznie i zmierzonego elektrodą jonoselektywną, otrzymali Hirsch i Banin [14]. Dobrą zgodność między aktywnością Cd^{2+} oznaczoną potencjometrycznie a obliczeniami wg GEOCHEM dla roztworów o stężeniach $\text{Cd} > 10^{-6,5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ wykazał również Candelaria i in. [9]. W przypadku porównania metody chelatowania i obliczeń wg GEOCHEM takiej zgodności nie uzyskano.

Holm i in. [15] z kolei, badając specjację kadmu i cynku, wykazali dobrą porównywalność między metodą żywicy kationo-wymiennej i metodą teoretyczną. Podobnie Dang i in. [10] badając stężenia wolnych jonów Zn^{2+} w 14 Vertisolach (Australia) uzyskali wysoką korelację między metodą żywicy jonowymiennej i numeryczną (GEOCHEM).

Podkreślić należy, że badania porównawcze metod eksperymentalnych i numerycznych prowadzone są nie tylko w celu weryfikacji modeli komputerowych specjacji jonów, ale również w celu doskonalenia metod analitycznych. Na przykład, w ostatnich latach, Boudot i in. [6] opracowując wspomnianą już procedurę specjacji glinu, weryfikowali wyniki otrzymane metodami analitycznymi z wynikami wg programu MINEQL+.

UWAGI KOŃCOWE

Mimo ogromnego postępu i liczby prac badawczych na temat specjacji metali w roztworach wodnych/glebowych dotychczas nie opracowano metod, które precyzyjnie określałyby ich formy [35]. Dotyczy to zarówno metod analitycznych jak i numerycznych.

Z uwagi na to, że zmierzenie analityczne wszystkich form jonów, które mogą być ważne w chemii roztworu glebowego, jest niemożliwe, a ponadto ich bezpośredni pomiar jest często obarczony dużym błędem, szczególnie w przypadku ich bardzo niskiego stężenia, znaczenia nabierają metody numeryczne. Umożliwiają one uwzględnienie form jonów trudnych lub niemożliwych do oznaczenia eksperymentalnego.

Przypuszczać można, że dalszy rozwój badań metodycznych z zakresu specjacji metali w roztworach będzie łączył metody analityczne i numeryczne w celu ich wzajemnego uzupełniania, doskonalenia i weryfikacji. Przykładem tego są prace Boudota i jego współpracowników [6,7].

PIŚMIENNICTWO

1. **Adams F., Lund Z. F.:** Effect of chemical activity of soil solution aluminium on cotton root penetration of acid subsoils. *Soil Sci.*, 101 (3), 193-198, 1966.
2. **Amacher M.C.:** Determination of ionic activities in soil solutions and suspensions: principal limitations. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48, 519-524, 1984.
3. **Berggren D.:** Speciation and mobilization of aluminium and cadmium in podzols and cambisol of S. Sweden. *Water, Air, and Soil Pollut.*, 62, 125-156, 1992.
4. **Bingham F. T., Strong J. E., Sposito G.:** Influence of chloride salinity on cadmium uptake by swiss chard. *Soil Sci.*, 3, 160-165, 1983
5. **Bohn H. L., McNeal B. L., O'Connor G. A.:** Soil chemistry. Second edition. John Wiley & Sons, Inc., 1985.
6. **Boudot J. P., Merlet D., Rouiller J., Maitat O.:** Validation of an operational procedure for aluminium speciation in soil solutions and surface waters. *Sci. Total Environ.*, 158, 237-252, 1994.
7. **Boudot J. P., Maitat O., Merlet D., Rouiller J.:** Occurrence of non-monomeric species of aluminium in undersaturated soil and surface waters: consequences for the determination of mineral saturation indices. *J. Hydrol.*, 177, 47-63, 1996.
8. **Cabrera D., Young S. D., Rowell D. I.:** The toxicity of cadmium to barley plants as affected by complex formation with humic acid. *Plant and Soil*, 105, 195-204, 1988.
9. **Candelaria L. M., Chang A. C., Amrhein C.:** Measuring cadmium ion activities in sludge amended soils. *Soil Sci.*, 159, 162-175, 1995.
10. **Dang Y. P., Tiller K. G., Dalal R. C., Edwards D. G.:** Zinc speciation in soil solutions of Vertisols. *Aust. J. Soil Res.*, 34, 369-383, 1996.

11. **Dethier D. P., Jones S. B., Feist T. P., Ricker J. E.:** Relations among sulfate, aluminium, iron, dissolved organic carbon, and pH in upland forest soils of 10. Northwestern Massachusetts. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52, 506-512, 1988.
12. **Driscoll C. T.:** A procedure for the fractionation of aqueous aluminium in dilute acidic waters. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 16, 267-283, 1984.
13. **Göttlein A.:** Determination of free Al^{3+} in soil solutions by capillary electrophoresis. *European J. Soil Sci.*, 49, 107-112, 1998.
14. **Hirsh D., Banin A.:** Cadmium speciation in soil solutions. *J. Environ. Qual.*, 19, 366-372, 1990.
15. **Holm P. E., Christensen T. H., Tjell J. C., McGrath S. P.:** Heavy metals in the environment. Speciation of cadmium and zinc with application to soil solutions. *J. Environ. Qual.*, 24, 183-190, 1995.
16. **Khasawneh F. E.:** Solution ion activity and plant growth. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 35, 426-436, 1971.
17. **Kotowski M., Kotowska U.:** Uwalnianie i migracja glinu, cynku, miedzi i ołowiu w glebach bielicoziemnych pod wpływem zakwaszenia. *Acta Agrophysica, Monografia* 31, 1-78, 2000.
18. **Lindsay W. L.:** *Chemical equilibria in soils.* John Wiley & Sons, Inc., 1979.
19. **Lundström U.S.:** The role of organic acids in the soil solution chemistry of a podzolized soil. *J. Soil Sci.*, 44, 121-133, 1993.
20. **Luster J., Pena-Rodriguez M., Heim A., Blaser P.:** Aluminium speciation in acid forest soil solutions: comparison of different methods. 16th World Congress of Soil Science. Montpellier France, 20-26 August., Summaries, Vol. I, s.119, 1998.
21. **Lutwick G. W., Webster G. R., Kratochvil B.:** A comparison of three methods for determining calcium ion activity in soil solutions. *Can. J. Soil Sci.*, 68, 433-441, 1988.
22. **Minnich M. M., McBride M. B.:** Copper activity in soil solution: I. Measurement by ion-selective electrode and Donnan Dialysis. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51, 568-572, 1987.
23. **Minnich M. M., McBride M. B., Chaney R. L.:** Copper activity in soil solution: II. Relation to copper accumulation in young snapbeans. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51, 573-578, 1987.
24. **Nordstrom D. K., Ball J. W.:** Chemical models, computer programs and metal complexation in natural waters. [w] Kramer C. J. M., J. C. Duinker (ed.) *Complexation of trace metals in natural waters.* Martinus Nijhoff/Dr W. Junk Publishers, The Hague/Boston/Lancaster, 149-164, 1984.
25. **Prusinkiewicz Z., Pokojska U., Frank U., Kwiatkowska A.:** The effect of simulated acid rain on the chemical composition of soil solutions. *Ekol. Pol.*, 40 (3), 401-415, 1992.
26. **Sanders J. R.:** The effect of pH upon the copper and cupric ion concentrations in soil solutions. *J. Soil Sci.*, 33, 679-689, 1982.

27. **Sauvé S., McBride M., Hendershot W.:** Soil solution speciation of lead(II): effects of organic matter and pH. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 62, 618-621, 1998.
28. **Smal H.:** Właściwości chemiczne roztworów glebowych gleb lekkich i ich zmiany pod wpływem zakwaszenia. *Rozprawa habilitacyjna*. Wyd. AR Lublin, 230, 1-108, 1999.
29. **Smal H., Misztal M.:** Soil solution chemistry in the profiles of forest and arable light textured soils, S.E. Poland. *Applied Geochem.*, 11, 81-85, 1996.
30. **Smal H., Misztal M., Bril J.:** Soil solution chemistry in the profiles of forest and arable soils developed from loess. *Polish J. Soil Sci.*, 1., 47-56, 2000.
31. **Sposito G., Bingham F. T., Yadav S. S., Inouye C. A.:** Trace metal complexation by fulvic acid extracted from sewage sludge: II. Development of chemical models. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46, 51-56, 1982.
32. **Sposito G., Coves J.:** SOILCHEM a computer program for the calculation of chemical speciation in soils. University of California Riverside and Berkeley. The Kearny Foundation of Soil Sciences, 1991.
33. **Szpakowska B.:** Występowanie i rola substancji organicznych rozpuszczonych w wodach powierzchniowych i gruntowych krajobrazu rolniczego. *Rozprawa habilitacyjna*. Wyd. Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, 1-110, 1999.
34. **Szpakowska B., Karlik B.:** Chemical forms of heavy metals in agricultural landscape water. *Pol. J. Environ. Studies*, 5 (6), 67-73, 1996.
35. **Wolt J. D.:** *Soil Solution Chemistry. Applications to environmental science and agriculture*. John Wiley & Sons, Inc, 1994.

METHODS OF METALS SPECIATION IN WATER/SOIL SOLUTION

H. Smal

Institute of Soil Science and Environment Management, Agricultural University

Leszczyńskiego 7, 20-069 Lublin

e-mail: hsmal@consus.ar.lublin.pl

Summary: A short characteristic, based on literature, of chosen analytical and numerical methods is presented in the paper. Moreover, some comments on them as well as examples of research comparing of various methods are shown.

Keywords: metals speciation, soil solution, speciation methods.