



Environmental determination of aluminum in soils

Małgorzata WIDLAK¹, Agata WIDLAK²

¹ Politechnika Świętokrzyska, Katedra Inżynierii i Ochrony Środowiska, Al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, Tel. 41-34-24-807, fax.41-34-24-535, e-mail mwidlak@tu.kielce.pl

² R&D Chemist- EMEA IWP PDC, ICI Paints AkzoNobel, Wexham Road Slough, Berkshire SL2 5DS United Kingdom, T +44 (0)1753 879 744, F +44 (0)1753 539 855, e-mail agata.widlak@akzonobel.com

Abstract

The paper presents a brief description of terms used in chemistry: "trace analysis", "speciation", "speciation analysis" as well as two types of speciation and areas application of speciation. Were presented forms of aluminum present in the soil solution and the mechanisms of soil acidification and the effects of toxic influence on plants root system.

Keywords: aluminum, toxic forms of aluminum, speciation, speciation analysis, the acidity of the soil

Streszczenie

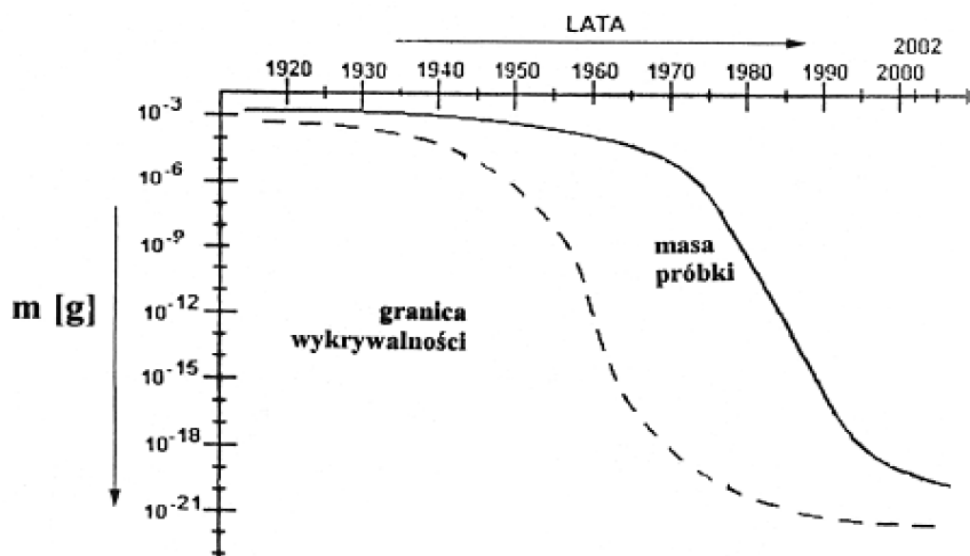
Glin w oznaczeniach środowiskowych gleby

Przedstawiono krótką charakterystykę pojęć używanych w dziedzinie chemii: „analiza śladowa”; „specjacja”; „analiza specjacyjna” jak również dwa rodzaje specjacji i obszary jej zastosowania. Zostały zaprezentowane formy glinu występujące w roztworze glebowym oraz mechanizmy zakwaszania gleby oraz skutki toksycznego oddziaływania na system korzeniowy roślin.

Słowa kluczowe: glin, toksyczne formy glinu, specjacja, analiza specjacyjna, kwasowość gleby

1. Wstęp

W dobie zmieniającego się świata zdominowanego wprowadzaniem nowych technologii istnieje realne zagrożenie środowiska naturalnego spowodowane globalnym zanieczyszczeniem. Konieczność badań dotyczących różnych elementów środowiska tj. hydrosfery, litosfery i biosfery wyznacza kierunki rozwojowe współczesnej chemii analitycznej. Badania dotyczą głównie rozwoju analizy śladowej i analizy specjacyjnej środowiska oraz konieczności prowadzenia monitoringu. Monitoring oznacza systematyczne i terminowe analizowanie zmian ilościowych i jakościowych określanych wielkości. Analiza śladowa to sposób pobierania i przygotowania próbek do oznaczeń laboratoryjnych, gdzie szczególną rolę odgrywa sposób przygotowania, pomiaru i jakości aparatury pomiarowej. Analiza specjacyjna to rozróżnianie i oznaczanie form chemicznych i fizycznych określonego pierwiastka, niekiedy w bardzo małej próbce badanego materiału, często ilości śladowych. Ilości śladowe, zdefiniowane przez IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), to takie składniki badanych próbek, które występują na poziomie stężenia poniżej 100ppm (100µg/g) [1].



Rys. 1.1. Trendy analizy śladowej - zależność granicy wykrywalności od masy próbki w latach 1920 -2002 [2]

Analiza śladowa i analiza specjacyjna stanowią podstawę analityki. Zadania chemii analitycznej zmieniają się wraz z rozwojem cywilizacyjnym i zapotrzebowaniem gospodarczym i społecznym [3]. Określenie formy chemicznej badanej substancji występującej w środowisku, pochodzącej ze źródeł naturalnych i antropogenicznych, decyduje o biodostępności i toksyczności dla organizmów żywych [2].

2. Specjacja a analiza specjacyjna

Zjawisko występowania pierwiastka w różnych formach fizycznych i chemicznych nazywamy specjacją. Rozróżniamy specjację fizyczną i chemiczną (tab. 2.1). Specjacja fizyczna dotyczy rozróżniania pod względem właściwości fizycznych np.: form zaadsorbowanych, koloidalnych i rozpuszczonych, specjacja chemiczna różnicuje reaktywność związku chemicznego i trwałość matrycy, w której występuje.

Analiza specjacyjna to wykrywanie i oznaczanie różnorodnych form danego pierwiastka mogącego występować, jako:

- wolne jony (na różnych stopniach utlenienia)
- jony kompleksowe
- związki organiczne
- związki nieorganiczne

oraz określenie jego form toksycznych. Zagadnienia związane ze specjacją i analizą specjacyjną stanowią podstawowy aspekt badań zarówno podstawowych jak i szczegółowych [4].

Celowość analizy i uzyskanych wyników prowadzi do wyboru typu specjacji. Prowadzona jest ona w obszarze zanieczyszczeń środowiska, analityki zanieczyszczeń żywności i ekotoksykologii. Identyfikacja i oznaczenie w próbce wszystkich związków zawierających dany pierwiastek wymaga specjacji w pełnym zakresie [4].

Tabela 2.1. Charakterystyka specjacji fizycznej i chemicznej [1]

Rodzaj specjacji		Obszar zastosowania	Charakterystyka
Specjacja fizyczna		Procesy chemiczne i biochemiczne zachodzące w określonych elementach środowiska (powietrze, woda, gleba)	Dotyczy oznaczania śladowych ilości metali w postaci rozpuszczonej i zawieszanej; w różnych formach w glebach, wodach i osadach dennych oraz związków organicznych występujących w postaci gazowej i aerozolowej
	Specjacja przesiewowa	Wykrycie i ilościowe oznaczenie jednego toksygeny występującego w cyklu biochemicznym pierwiastka	Np.: oznaczenie metylortęci w próbkach tkanek
	Specjacja grupowa	Określenie grupy związków lub globalnego stężenia jednego pierwiastka na określonym stopniu utlenienia	Np.: oznaczenie stężenia związków chromu (Cr VI)
	Specjacja dystrybucyjna	Analiza próbek biologicznych	Poziom metali śladowych w organizmie ludzkim, poziom metali ciężkich w częściach roślin
Specjacja chemiczna	Specjacja indywidualna	Analityka zanieczyszczeń środowiska, żywności, ekotoksykologia	Oznaczanie wszystkich indywidualów chemicznych zawierających określony pierwiastek poprzez różnorodność metod analitycznych - frakcjonowanie, separacja, chromatografia, techniki łączone

3. Glin w glebie

W warunkach naturalnych glin występuje w postaci licznych, na ogół, trudno rozpuszczalnych minerałów - krzemianów i glinokrzemianów nieszkodliwych dla organizmów żywych. Jednakże różne formy tego samego pierwiastka mogą być niezbędne dla prawidłowego funkcjonowania organizmów żywych, bądź też mogą wykazywać właściwości toksyczne [5,6].

W związku z procesami wietrzenia, którym towarzyszą zjawiska chemiczne i fizyczne, skały i minerały powoli ulegają rozdrobnieniu i rozpuszczeniu. Minerale pierwotne ulegają przemianom wtórnym i uzyskują stabilność w warunkach glebowych. Z całkowitej ilości glinu występującego w środowisku glebowym tylko 0,1% to formy rozpuszczalne lub wymienne [7]. Zawartość glinu w glebach również uzależniona jest od rozdrobnionej frakcji (<0,02 lub <0,002), w miarę wzrostu frakcji najdrobniejszej maleje zawartość krzemu a wzrasta zawartość glinu w przedziale od 1 do ok. 25% [8]. Glin może występować w różnych formach a zależą one w głównej mierze od pH, potencjału Eh i występowania organicznych i nieorganicznych ligandów [6].

W środowisku kwaśnym ulega on stopniowemu uwalnianiu ze struktur związku i w postaci jonów przechodzi do wody i do roztworu glebowego. Stwarza to zagrożenie toksykologiczne dla środowiska roślinnego i zwierzęcego, w konsekwencji zdrowia ludzi [9].

Przemieszczanie glinu w profilu glebowym jest procesem związanym z bielicowaniem gleb polegającym na wypłukiwaniu z górnych części gleby niektórych produktów rozkładu minerałów glebowych, występujących w formie rozpuszczalnych w wodzie połączeń z ruchliwymi frakcjami związków humusowych, przemieszczaniu w dół i wytrącaniu w dolnych częściach profilu glebowego. Takim procesowi ulegają jony glinu pochodzące głównie z tlenków i wodorotlenków glinu, wchodzące w reakcje z kwasami organicznymi tworząc kompleksy

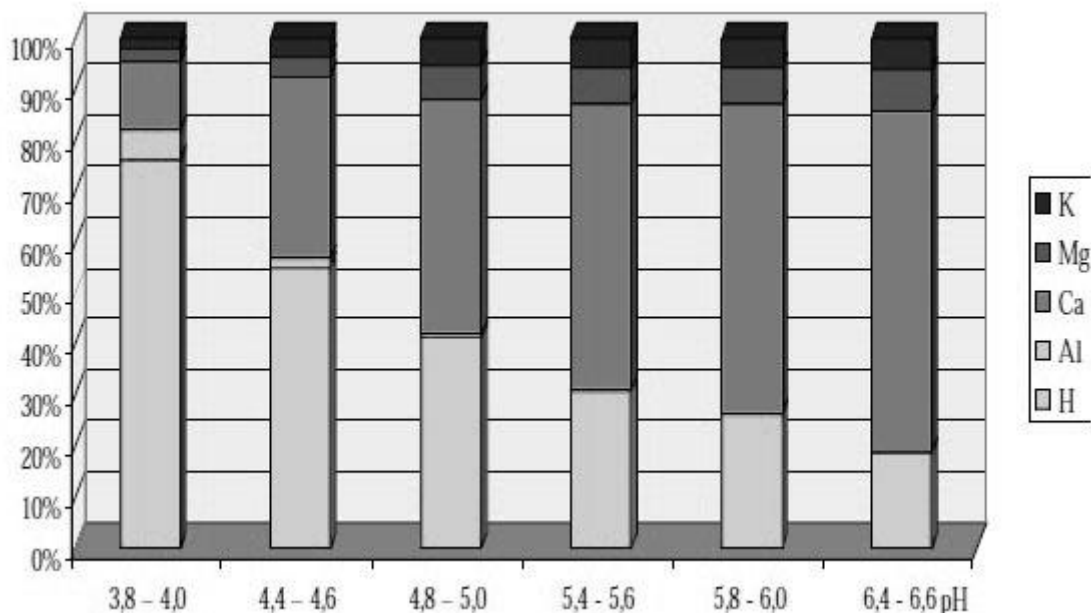
organiczne. Rozkład kompleksów glikoorganicznych następuje w trakcie przemieszczania się przez roztwór glebowy z jednoczesnym powstawaniem nieorganicznych i organicznych związków glinu.

Bielicowanie powoduje pogarszanie właściwości fizycznych gleb, ponieważ wymywane składniki pokarmowe znajdują się poza zasięgiem korzeni roślin, ale przede wszystkim wpływa na wzrost zakwaszenia gleb.

Toksyczny glin w postaci monomerycznych połączeń Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)^{2+}$ uczestniczy w procesach kształtujących podstawowe właściwości środowiska glebowego w glebach kwaśnych o pH poniżej 4,2. Przy wzroście pH do 5,0 mogą występować polimeryczne formy glinu uważane za bardziej toksyczne nawet przy progowym stężeniu glinu całkowitego, przy pH 6,0-8,0 występuje w postaci związków trudno rozpuszczalnych, które nie mają wpływu na cykle biochemiczne [10,11].

Glin tworzy trwałe połączenia z ligandami fluorkowymi, azotanowymi (V), fosforanowymi (V), siarczanowymi (VI) i kwasami organicznymi. Obecność poszczególnych kompleksów zależna jest od pH i stężenia jonów chelatujących. Badania wykazały obniżoną toksyczność kompleksów glinu z jonami fluorkowymi, siarczanowymi i ligandami organicznymi [12,13,14].

Toksyczny wpływ glinu ujawnia się przede wszystkim w korzeniach roślin, współzawodnicząc z pobieraniem takich jonów jak Ca^{2+} , Mg^{2+} oraz powodując utratę K^+ do środowiska zewnętrznego co w konsekwencji prowadzi do zakłócenia metabolizmu. Zwiększenie stężenia jonów wapnia i magnezu w roztworze glebowym, również kationów zasadowych, łagodzi skutki toksyczności Al^{3+} [8,15].



Rys.2.1. Wpływ pH na wysycenie gleb kwaśnych kationami [16]

4. Mechanizmy zakwaszania gleby

Gleba to w ok. 50% faza stała składająca się z minerałów pierwotnych i wtórnych zawierających kationy K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} oraz części organicznej, w ok. 25% faza ciekła i gazowa. Niekorzystne zmiany w środowisku glebowym prowadzące do degradacji gleby to zmniejszenie aktywności chemicznej, fizycznej i biologicznej.

Czynnikiem przyspieszającym proces degradacji jest postępujące zakwaszenie, czyli zmniejszenie zdolności buforowych gleby. Od kwasowości zależy mobilność wielu pierwiastków i ich obieg w przyrodzie a tym samym oddziaływanie na zdrowie człowieka poprzez poszczególne ogniwa łańcucha zależności pokarmowych [7,17]. Do procesów naturalnych powodujących zakwaszenie gleby zaliczamy wietrzenie minerałów glebowych, mineralizację substancji organicznej oraz przepłukiwanie wodą zawierającą CO_2 . Jednym z najgroźniejszych czynników wynikających z działalności człowieka są „kwaśne deszcze” zawierające SO_2 i NO_x , które powodują wprowadzanie do obiegu dużych ilości jonów wodorowych. Obecność jonów wodorowych potęguje

mineralizacja substancji organicznej oraz kolejne reakcje hydrolizy jonu $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Zakwaszenie gleby powodują również nawozy mineralne a w szczególności $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, ponieważ korzenie roślin pobierają wyłącznie jony NH_4^+ , natomiast jony SO_4^{2-} pozostające w glebie zwiększają jej zakwaszenie. Zakwaszenie gleby sprzyja procesowi uruchamiania jonów Al oraz jego migrację w głąb profilu glebowego, do wód powierzchniowych oraz gruntowych. W glebach kwaśnych dominującą formą glinu jest $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ przedstawiany w postaci jonu Al^{3+} , występuje przy wartościach pH poniżej przedziału 5,5- 6,0 [18,19,20], może znajdować się w roztworze glebowym lub być zaabsorbowany na powierzchni kompleksu sorpcyjnego. Z zakwaszeniem związana jest mobilność składników pokarmowych roślin oraz wypłukiwanie kationów zasadowych takich jak Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , których miejsce zajmują Al^{3+} , H^+ . Istotną rolę w procesach mobilności i obiegu glinu w przyrodzie odgrywa substancja organiczna, którą można określić oznaczając węgiel organiczny lub liczbę jodową [21]. W organicznych warstwach gleby i w roztworach glebowych tych warstw, występuje podwyższone stężenie glinu, ponieważ pobierany przez rośliny glin powraca do niej w procesie rozkładu górnej warstwy ściółki, liści i szpilek. Wraz z obniżaniem pH i poziomowi substancji organicznej wzrasta stężenie glinu w mineralnych poziomach gleby [6,18,22].

Tabela 3.1. Schemat uruchamiania glinu w strukturach mineralnych [11]

Wietrzenie skał →	Uwalnianie kationów zasadowych →	Adsorpcja kationów na kationowymiennych glebach i ich wymywanie →	Zastąpienie kationów zasadowych kationami wodorowymi →
Wzrost stężenia $\text{H}^+ > 1,0 \cdot 10^{-4}\text{M}$ →	Związanie jonów wodorowych w minerałach →	Uwalnianie równoważnej ilości Al	

5. Analiza specjacyjna glinu w glebie

Proces glebotwórczy jest nieodłącznym elementem przemian zachodzących w ekosystemie. W trójfazowym układzie gleby rozróżniamy fazę stałą, w której glin występuje w postaci glinokrzemianów, tlenkówi hydroksytlenków, kompleks sorpcyjny zawierający wodorotlenki i hydroksytlenki glinu oraz roztwór glebowy decydujący o procesach glebowych. Glin w roztworze glebowym występuje w różnych formach, monomerycznego hydrokompleksu (uważanego za toksyczny) oraz polimerycznych kompleksów organicznych [6,12].

Możliwość migracji glinu w profilu glebowym spowodowana jest występującymi czynnikami fizykochemicznymi, składem granulometrycznym i mineralogicznym gleby oraz odczynem w profilu glebowym [12]. Obecność glinu w profilu glebowym prowadzi do zmian w systemie korzeniowym (rys.5.1) i częściach nadziemnych roślin [23,24], to również źródło glinu dla organizmu ludzkiego poprzez produkty pochodzenia roślinnego i zwierzęcego [9].

Prowadząc analizę specjacyjną glinu możemy oznaczyć jego formy występowania w ekosystemie glebowym [25].

W badaniach dotyczących specjacji glinu w glebach mogą być stosowane dwa rodzaje postępowania:

- 1) Ekstrakcja jednorazowa polegająca na wprowadzeniu glinu do roztworu ekstrahującego.
- 2) Ekstrakcja sekwencyjna polegająca na kolejnych wprowadzeniach glinu do zmieniającego się ekstrahenta.

Najbardziej znanym wzorcem analitycznym jest pięcioletapowa analiza zaproponowana przez Tessiera należąca do ekstrakcji sekwencyjnej.

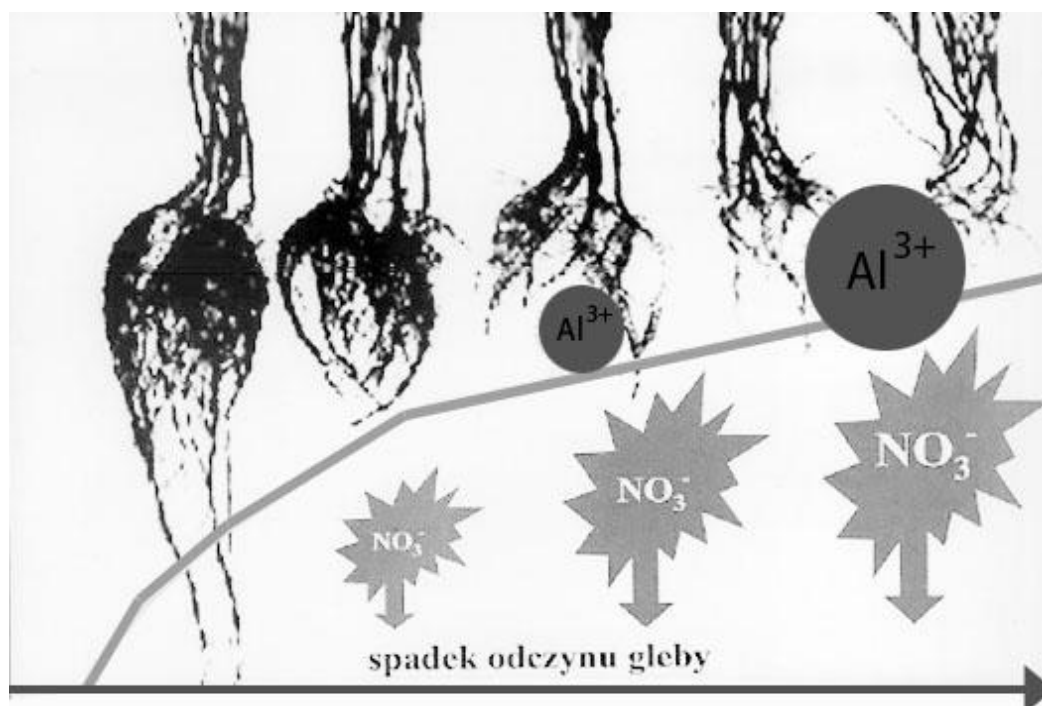
Frakcja I – glin wymienny (zaadsorbowany na powierzchni ciał stałych, który może przejść do roztworu)

Frakcja II – glin wymienny i słabo związany organicznie

Frakcja III – glin silnie związany organicznie

Frakcja IV – amfoteryczne wodorotlenki glinu $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4; \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$

Frakcja V – glin pochodzący z obszarów międzywarstwowych w glinokrzemianach [19].



Rys. 5.1. Biologiczne i środowiskowe skutki zakwaszenia gleb [26]

6. Podsumowanie

Naturalne procesy glebotwórcze potęgowane przez mokrą i suchą depozycję zanieczyszczeń powodują zakwaszenie gleby, zmiana odczynu gleby uruchamia uwalnianie glinu ze struktur mineralnych i przechodzenia w aktywny kompleks $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, uważany za toksyczny.

Każdy rodzaj jonów glinu występujący w glebie może toksycznie oddziaływać na rośliny i organizmy żywe funkcjonujące w ekosystemie, pośrednio na organizm człowieka. Toksyczność zależy od stopnia zakwaszenia, tym samym występowania form glinu uważanych za mniej lub bardziej toksyczne. Glin związany we fluorkach, polimerach fosforanowych i krzemianowych, kompleksach organicznych oraz w postaci $\text{Al}(\text{OH})_3$ nie wykazuje właściwości toksycznych. Migracja glinu w profilu glebowym i jego obecność w warstwie powierzchniowej stwarza ryzyko przedostania się form toksycznych do bioobiegu materii. Ważnym, więc aspektem środowiskowym jest monitoring gospodarowania glebami oraz analiza specjacyjna metali ciężkich.

Literatura

1. Namieśnik J., Trendy w analityce i monitoring środowiskowy, Namieśnik J. Chrzanowski W. Szpinek P. (red.), Nowe horyzonty i wyzwania w analityce i monitoringu środowiskowym, CEEAM, Politechnika Gdańska, 1-32, 2003
2. Siepak J., Kierunki i tendencje rozwoju współczesnej analityki próbek środowiskowych, VI Ogólnopolska Konferencja Naukowa, 55-78, 2003
3. Cygański A., Chemiczne metody analizy ilościowej, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2005
4. Głosińska G., Boszke L., Siepak J., Ewaluacja pojęć specjacja i analiza specjacyjna w literaturze polskiej, Chemia i Inżynieria Ekologiczna, 11, 1109-1119, 2001
5. Gromysz-Kałowska K., Szubartowska E., Glin, Występowanie w przyrodzie oraz wpływ na organizmy roślin, zwierząt i człowieka, UMCS, Lublin, 1999
6. Kotowski M. (red), Charakterystyka występowania różnych form glinu w wybranych elementach środowiska w Polsce, Inspekcja Ochrony Środowiska, Warszawa, 1994

7. Ziola A., Sobczyński T., Chemiczna i geochemiczna charakterystyka różnych form glinu w glebie, *Ekologia i Technika*, 1, 11-14, 2004
8. Porębska G., Zakwaszenie gleb i rola glinu w tym procesie- przegląd literatury, *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 9, 105-123, 1996
9. Ruszczyńska A., Bulska E., Występowanie i oznaczenie glinu w liściach i w ekstrakcie herbaty. Cz. I. *Analityka* 2, 18-21, 2002
10. Szafraniak J., Toksyczne oddziaływanie glinu, *Przegląd Komunalny*, 8, 2005
11. Widłak M., Toksyczność glinu wyzwaniem środowiskowym, *Rocznik Świętokrzyski, Ser. B- Nauki Przyr.* 32, 131-140, 2011
12. Bezak-Mazur E., *Specjacja w Ochronie i Inżynierii Środowiska*, PAN, Kielce, 2004
13. Drabek O., Boruvka L., Mladkova L., Kocarek M., Possible method of aluminium speciation in forest soils. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 97, 8–15, 2003
14. Pokojka U., *Roczniki gleboznawcze, T.XLV 109-117*, 1994
15. Badora A., Kozłowska-Strawska J., Wybrane wskaźniki jakości roślin uprawnych, *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 48, 439-452, 2011
16. Filipek T., Fotyma M., Lipiński W., Stan, przyczyny i skutki zakwaszenia ziem ornych w Polsce. *Nawozy, Nawożenie* 2(27), 7-38, 2006
17. Graczyk A., Konarski J., Radomska K., Długoszek., Sobczyńska J., *Glin nowa trucizna środowiska*, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa, 1992
18. Filipek T., Skowrońska M., Optymalizacja odczynu gleby i gospodarki składnikami pokarmowymi w rolnictwie polskim, *Postępy Nauk Rolniczych* 1, 25-37, 2009
19. Gilewska M., Spychalski W., Formy glinu w gruntach pogórnicych, *Mikrozanieczyszczenia w środowisku człowieka*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, 583-587, 2003
20. Walna B., Spychalski W., Siepak J., Assessment of potentially reactive pools of aluminium in poor forest soils using two methods of fractionation analysis. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99, 1807–1816, 2005
21. Bezak-Mazur E., Dańczuk M., Sorption capacity of conditioned sewage sludge in environmental conditions, *Archives of Waste Management and Environmental Protection*, vol. 15 issue 1 (2013), 87-92, 2013
22. Frankowski M., Ziola A., Siepak J., Źródło i formy występowania glinu w środowisku, *Ochrona Środowiska*, 7-8, 62-66, 2008
23. Filipek T., Występowanie glinu ruchomego w glebie i jego oddziaływanie na rośliny. *Postępy Nauk Przyrodniczych*, 44, 113-114, 1988
24. Gworek B., Glin w środowisku przyrodniczym a jego toksyczność, *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 29, 27-38, 2006
25. Pieprzka R., Formy wodnorozpuszczalne i wymienne glinu w glebach leśnych Parku narodowego Gór Stołowych, *Ochrona Środowiska Zasobów Naturalnych*, 42, 122-129, 2010
26. Grzebisz W., Szczepaniak W., Diatta J.B. *ABC wapnowania gleb uprawnych*, Wyd. Prodruk, 2005

