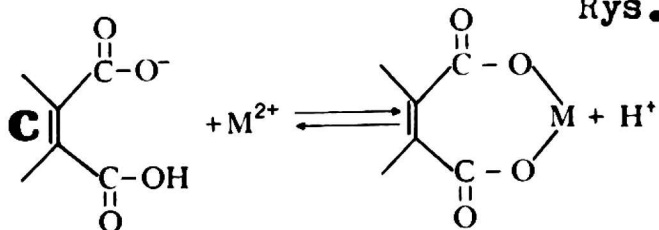
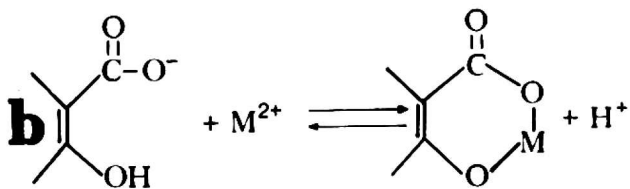
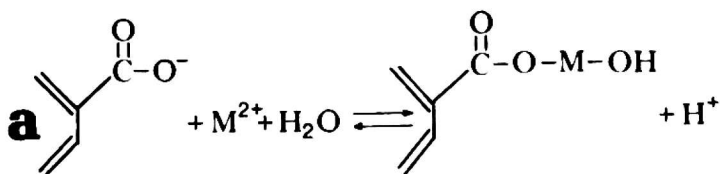


ODDZIAŁYWANIE SUBSTANCJI HUMUSOWYCH  
Z METALAMI CIĘŻKIMI

Jerzy Pacha

Katedra Mikrobiologii UŚl, Katowice

Jedną z najbardziej charakterystycznych cech substancji humusowych jest stosunkowo duża zawartość w nich grup funkcjonalnych zawierających tlen /CO<sub>2</sub>H, grupa fenolowa i alkoholowa OH, ketonowa i chinoidowa C=O/. Grupy czynne tych związków reagują m.in. z jonami metali /rys. 1/, ich tlenkami i wodorotlenkami oraz minerałami, tworząc rozpuszczalne i nierozpuszczalne w wodzie połączenia metaloorganiczne o różnej stabilności biologicznej i chemicznej oraz charakterystyce [5, 7, 10, 12].

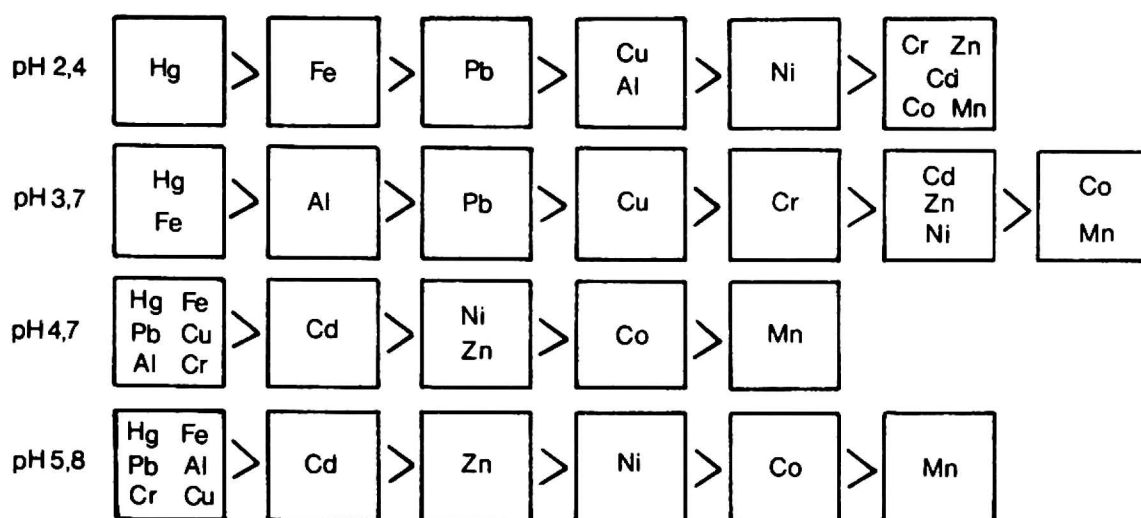


Rys. 1. Oddziaływanie metali z grupami czynnymi substancji humusowych:  
a/ jedną grupą -COOH, b/ jedną grupą -COOH i jedną -OH, c/ 2 grupami -COOH [12]

Wiązanie metali ciężkich przez substancje humusowe ma istotny udział w utrzymywaniu stanu równowagi w glebie dzięki obniżeniu toksycznego działania metali na mikroorganizmy [2]. Dzięki wiązaniu przez kwasy humusowe i fulwowe oraz huminy stężenie toksy -

cznych dla mikroorganizmów pierwiastków zmniejsza się a metale związane przez koloidy glebowe są dla mikroorganizmów trudniej dostępne, a tym samym mniej szkodliwe [1].

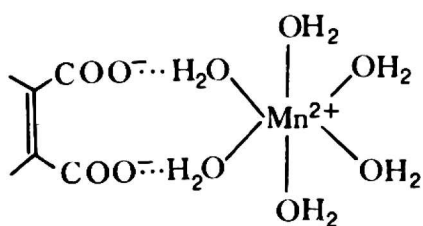
Kwasy humusowe są frakcją humusu, która rozpuszcza się w rozcieńczonych zasadach, lecz wytrąca po zakwaszeniu roztworu [13, 21]. W środowisku wodnym jak również w glebach ulega on zazwyczaj koagulacji w pH niższym od 6,5 [8, 16]. Kerndorf i Schnitzer [8] badając sorpcję 11 metali ciężkich przez kwas humusowy w środowisku kwaśnym stwierdzili, że współczynnik adsorpcji wzrastał wraz ze wzrostem pH, obniżeniem stężenia metalu oraz wzrostem stężenia kwasu humusowego w roztworze.



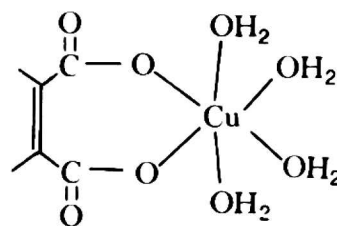
kys. 2. Sorpcja metali przez kwas humusowy w zależności od pH [8]

Jak widać z rysunku 2, rtęć i żelazo były najłatwiej usuwane z roztworu bez względu na pH, kobalt zaś i mangan sorbowane były najslabiej, przy czym zauważono współzawodnictwo o aktywne miejsca kwasu humusowego, tj. grupy  $\text{CO}_2\text{H}$  i  $\text{OH}$ , między poszczególnymi metalami. Próby skorelowania powinowactwa tych metali z powierzchnią kwasów humusowych z ich ciężarami cząsteczkowymi, liczbami atomowymi, wartościowościami oraz promieniami jonów w stanie krystalicznym i uwodnionym nie dały pozytywnych rezultatów. Chowdury i Bose oraz Rashid [3, 11] sugerowali, że silne sorbowanie metali, np. miedzi i ołowiu, związane jest z ich zdolnością do tworzenia trwałych połączeń, prawdopodobnie chelatów. Gamble i współpracownicy [4] stwierdzili za pomocą spektrometrii magnetycznego rezonansu jądrowego, że mangan, który jest słabo wiązany przez kwas humusowy, łączy się z ujemnie naładowanymi grupami kwasu fulwowego pośrednio, tj. poprzez cząsteczki wody koordynacyjnej, natomiast

sorbowane silnie żelazo przeciwnie, tworzy połączenia bezpośrednio z grupami funkcyjnymi kwasu fulwowego po częściowym usunięciu wody koordynacyjnej. Podobnie Gamble i współpr. [6] wywnioskowali z pomiarów dokonanych za pomocą rezonansu paramagnetycznego, że mangan nie tworzy chelatów z substancjami humusowymi, lecz łączy się z nimi w pełni uwodnionej formie /jako  $Mn/H_2O/6^{2+}$ / tylko za pomocą słabego wiązania elektrostatycznego. Także McBride [9] za pomocą tej samej metody wykazał, że miedź i mangan nie tworzą z kwasami humusowymi silnych wiązań kowalencyjnych, lecz raczej proste wiązania elektrostatyczne. Na tej podstawie można więc przyjąć, że metale wiążące się z grupami funkcyjnymi związków humusowych pośrednio, tj. poprzez cząsteczki wody koordynacyjnej /rys.3/ tworzą mniej trwałe połączenia niż metale wiążące się z tymi grupami bezpośrednio, tj. po częściowym usunięciu wody /rys. 4/.



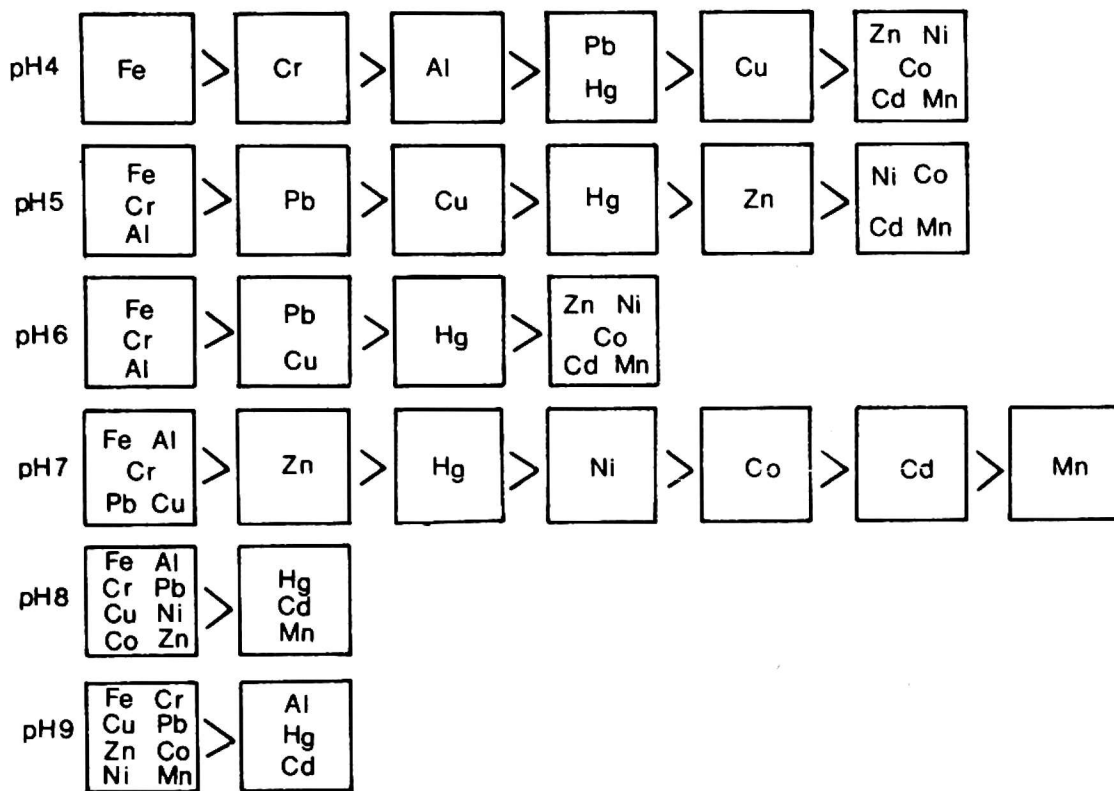
Rys. 3. Wiązanie się metali z grupami czynnych substancji humusowych poprzez cząsteczki wody koordynacyjnej [12]



Rys. 4. Wiązanie się metali z grupami czynnych substancji humusowych po częściowym usunięciu wody koordynacyjnej [12]

Kwasy fulwowe - druga frakcja związków humusowych - są rozpuszczalne zarówno w zasadach, jak i w kwasach [13]. Podobnie jak kwasy humusowe tworzą one połączenia metaloorganiczne [5], z których część jest jednak nierozpuszczalna w wodzie. Schnitzer i Kerndorff [15] przebadali również metale ciężkie badane pod względem ich zdolności do tworzenia kompleksów z kwasami humusowymi co do zdolności tworzenia kompleksów z kwasami fulwowymi i ich rozpuszczalności w wodzie. Stwierdzili oni, że kolejność w jakiej badane metale tworzyły połączenia z kwasami fulwowymi nierozpuszczalne w wodzie determinowana była przez pH roztworu /rys. 5/.

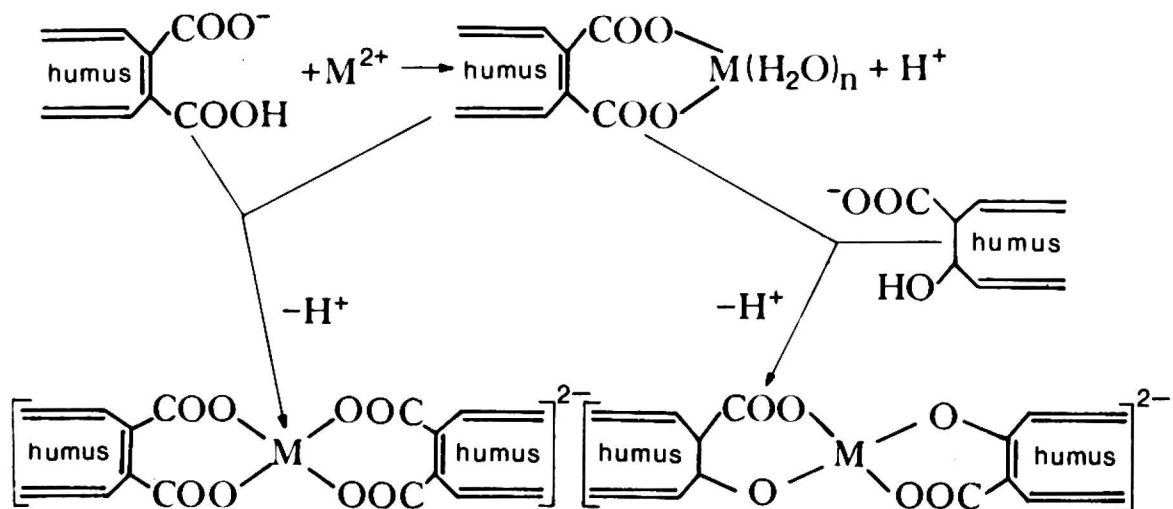
Jak widać kompleksy nierozpuszczalne w wodzie tworzyły przede wszystkim metale trójwartościowe, jednak próby skorelowania zdolności badanych metali do tworzenia nierozpuszczalnych kompleksów z kwasami fulwowymi z ciężarami atomowymi tych pierwiastków, liczbami atomowymi lub też promieniami nie dały zadowalających wyni-



Rys. 5. Zdolność metali do precypitacji kwasu fulwowego w zależności od pH [15]

ków. Dała się tylko zauważyć pewna zależność między stałymi hydrolyzy pierwszego stopnia i średnicami jonów w stanie uwodnionym a zdolnością do precypitacji kwasów fulwowych.

To czy kompleks metal-kwas fulwowy był rozpuszczalny w wodzie zależało również od stężenia obu składników reakcji. W przypadku, gdy stosunek stężenia kwasu fulwowego do metalu był większy od 2, to tworzące się kompleksy były rozpuszczalne w wodzie. W pH 5-7, czyli przy kwasowości charakterystycznej dla większości gleb,  $\text{Fe}^{3+}$ ,



Rys. 6. Udział metali w tworzeniu większych jednostek strukturalnych kwasu humusowego [18]

$\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  wykazują tendencję do tworzenia kompleksów nierozpuszczalnych w wodzie, co może prowadzić do nagromadzenia się tych metali w glebach.

Stwierdzono poza tym, że kwasy humusowe i fulwowe ekstrahowane z gleby obszarów narażonych na działanie emisji przemysłowych wykazują pewne charakterystyczne cechy analityczne, różniące je od właściwości kwasów humusowych i fulwowych otrzymanych z gleb obszarów nie narażonych [14]. W pierwszym przypadku widma w podczerwieni charakteryzowało osłabienie intensywności pasma  $1720\text{ cm}^{-1}$  z jednoczesnym wzmocnieniem w paśmie  $1650\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$  wskazującym na przekształcenie grup  $\text{CO}_2\text{H}$  w grupy  $\text{COO}^-$ , z którymi to grupami metale wchodziły w reakcje oraz wzrostem absorpcji amidu II w zakresie  $1530\text{--}1520\text{ cm}^{-1}$ . Widma w podczerwieni kwasów fulwowych z gleb pochodzących z obszarów narażonych na emisję, oprócz zmian zaobserwowanych dla kwasów humusowych, wykazywały w porównaniu z kwasami fulwowymi z gleb obszarów nie narażonych zwiększoną absorpcję przy  $1060\text{--}1040\text{ cm}^{-1}$  /wiązanie  $\text{Si-O}$ /. Wzrostowi intensywności absorpcji przy  $1650$  oraz  $1530\text{--}1520\text{ cm}^{-1}$  towarzyszył zarówno w kwasach humusowych jak i fulwowych wzrost zawartości azotu całkowitego. Widać z tego, że pasma te powstają przynajmniej w części z  $\text{C=O}$  oraz deformacji  $\text{NH}$  drugorzędowych, niecyklicznych amin. Jest również możliwe, że część pasma przy  $1060\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$  jest wynikiem rozciągnięcia wiązań  $\text{S=O}$  grup  $\text{SO}_3\text{H}$ . Zauważono wzrost zawartości siarki zarówno w kwasach humusowych, jak i fulwowych pochodzących z miejsc narażonych, poza tym zawierały one mniej tlenu oraz były bardziej termostabilne.

Metale wywierają także istotny wpływ na budowę makromolekularną związków humusowych. Dodatkowe mostki tworzone przez metale, obok tworzenia się wiązań  $\pi$  i wiązań wodorowych oraz tworzenia agregatów przez wolne rodniki, są główną przyczyną łączenia się podjednostek związków humusowych w większe jednostki /rys. 6/, a tym samym wzrostu ich masy cząsteczkowej [17-20].

#### LITERATURA

1. Babich H., Stotzky G.: CRC Crit. Rev. Microbiol., 8/2, 90-145, 1980.
2. Burns R.G.: Microbial adhesion to soil surfaces: consequences for growth and enzyme activities./w:/ Microbial Adhesion to

- Surfaces; Ed. R. C. W. Berkeley, J. M. Lynch, J. Melling, P.R. Rutter, B. Vincent; Ellis Horwood, Chichester, 249-262, 1980.
3. Chowdury A.N., Bose B.B.: Role of "humus matter" in the formation of geochemical anomalies. Proc. 3rd Int. Geochem. Explor. Symp., Toronto, 410-413, 1970.
  4. Gamble D.S., Langford C.H., Tong P.K.: Can. J. Chem., 54, 1939-1245, 1967.
  5. Gamble D.S., Schnitzer M.: Ann. Arb. Sci. Publ. Inc., 265-302, 1973.
  6. Gamble D.S., Schnitzer M., Skinner D.S.: Can. J. Soil Sci., 57, 47-53, 1977.
  7. Gamble D.S., Underdown A.W., Langford C.H.: Anal. Chem., 52, 1901-1908, 1980.
  8. Kerndorf H., Schnitzer M.: Geochim. Cosmochim. Acta, 44, 1701-1708, 1980.
  9. McBride M.B.: Soil Sci., 126/4, 200-209, 1978.
  10. Piccolo A., Stevenson F.J.: Geoderma, 27, 195-208, 1982.
  11. Rashid M.A.: Chem. Geol., 13, 115-123, 1974.
  12. Schnitzer M.: Recent advances in humic acid research. Proc. Int. Peat Symp., Bemidji, Minnesota, October 21-23, 17-44, 1981.
  13. Schnitzer M.: Effect of low pH on the chemical structure and reactions of humic substances. /w:/ Effects of Acid Precipitation of Terrestrial Ecosystems, Ed. T. C. Hutchinson, M. Havas, Plenum Publ. Corp., New York, 203-222, 1980.
  14. Schnitzer M., Kerndorff H.: J. Environ. Sci. Health, B15/4, 431-456, 1980.
  15. Schnitzer M., Kerndorff H.: Water Air Soil Pollut., 15, 90-108, 1981.
  16. Senesi N., Chen Y., Schnitzer M.: Aggregation-dispersion phenomena in humic substances. /w:/ Soil Organic Matter. Studies, Vol II, Int. Atomic Energy, Wien, 143-155, 1977.
  17. Stevenson F.J., Fitch A.: Reaction with organic matter. /w:/ Copper in Soils and Plants. Ed. J.F. Loneragan, A.D. Robson, R.D. Graham, Academic Press, Australia, 69-95, 1981.

18. Tyler G.: Heavy metals in soil biology and biochemistry. /w:/ Soil Biochemistry, Ed. E. A. Paul, J. N. Ladd; Marcel Dekker, Inc., New York, 371-414, 1981.
19. Wershaw R.L., Pinckney D.J., Booker S.E.: J. Res. U. S. Geol. Survey, 5/5, 565-569, 1977.
20. Ziechmann W.: Z. Pflanzenernaehr. Bodenkd., 140, 151-157, 1977.
21. Ziechmann W.: TELMA, 11, 159-176, 1981.

### Ежи Паха

#### Реагирование гумусных веществ с тяжелыми металлами

#### Резюме

Гумусные вещества широко распространены на поверхности земли и выступают как в материковой так и морской среде. Одним из наиболее характерных признаков гуминовых и фульвовых кислот является их способность сорбирования и реагирования со многими металлами, окисями, гидроокисями и минералами, а также образование соединений с дифференцированной химической и биологической стабильностью. Сорбирование ионов металлов гуминовой кислотой зависит от величины рН и концентрации металла и гуминовой кислоты. Ртуть и железо всегда можно легко устранить из раствора гуминовой кислотой, тогда как кобальт и марганец сорбируются слабо. Комплексы фульвовых кислот с металлами могут быть, в зависимости от величины рН, растворимыми или нерастворимыми в воде. Кроме того, если отношение концентрации фульвовой кислоты к концентрации металла выше 2, то образующиеся компоненты растворимы в воде, тогда как при более низком отношении образуются нерастворимые комплексы, которые таким образом могут накапливаться в почве. Возможно, что  $Fe^{3+}$ , Al и Ca образуют стабильные комплексы благодаря связям с активными группами гуминовой или фульвовой кислоты после частичного удаления структурной воды, тогда

как Ni, Co, Cd и Mn образуют менее стабильные соединения, образующиеся в результате возникновения связей за счет частичек воды.

Инфракрасные спектры гуминовых и фульвовых кислот, выделенные из почв подвергнувшиеся действию промышленных эмиссий, показывают ослабление интенсивности полосы  $1720 \text{ см}^{-1}$ , с одновременным усилением в полосе  $1650-1630 \text{ см}^{-1}$  и ростом абсорбции амида II в пределах  $1530-1520 \text{ см}^{-1}$ , тогда как в спектрах фульвовых кислот наблюдается сверх того повышенная абсорбция при  $1060-1040 \text{ см}^{-1}$ .

Jerzy Pacha

## REACTION OF HUMIC SUBSTANCES WITH HEAVY METALS

### S u m m a r y

Humic substances are widely distributed over the earth's surface occurring in terrestrial as well as in aquatic environment. One of the most striking characteristics of humic and fulvic acids is their ability to sorb and interact with metal ions, oxides, hydroxides and minerals to form associations with widely differing chemical and biological stabilities. The order of sorption of metal ions on the humic acid depends on the pH and the metal and humic acid concentrations. Hg and Fe are always readily removed from solution by humic acid while Co and Mn are sorbed least readily. Complexes of fulvic acids with metals can be either water-soluble or water-insoluble, depending on the environmental conditions. The order in which metal ions tended to form water-insoluble fulvic acid-metal complexes depends on the pH. Fulvic acid/metal weight ratios of  $> 2$  favoured the formation of water soluble fulvic acid-metal complexes, at lower ratios, water insoluble complexes, which could accumulate in soils are formed. It appears that  $\text{Fe}^{3+}$ , Al and Cu form stable inner sphere complexes, i.e. ligand functional groups enter into coordination positions and displace strongly coordinated  $\text{H}_2\text{O}$  molecules from around the metal ion, while Ni, Co, Cd and Mn form outer sphere complexes in which the ion is bound electrostatically to humic and fulvic acids without displacement of water of coordination from the ion.



In the IR spectra of humic and fulvic acids, isolated from polluted soils, there is a weakening in the intensity of the  $1720\text{ cm}^{-1}$  band with a concurrent increase in the intensity of the  $1650\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$  band and increase in absorption of the amide II band at  $1530\text{-}1520\text{ cm}^{-1}$ . Spectra of polluted fulvic acids also show increased absorption near  $1060\text{-}1040\text{ cm}^{-1}$ .