

Metalen sekuentzien bidezko espeziazioa: metodoa eta emaitzak

A. Barona & B. Etxeberria

Ingeniaritza Kimikoaren eta Ingurugiroaren Saila. Ingeniarien Eskola. Alda Urkijo z/g
48013 BILBO

Abstract

Speciation can be defined as the distribution of metals in different chemical forms or in different association forms or fractions. According to the extraction or separation method and the type of sample, a simple classification can be made. Speciation or fractionation based on sequential chemical extractions can be used for different purposes by applying a large number of possible operation procedures. In this work a suitable procedure has been selected and adapted based on the ones proposed in the relevant literature and it has afterwards been applied to 16 soil samples in order to determine the fractionation of Pb, Zn and Cu.

Laburpena

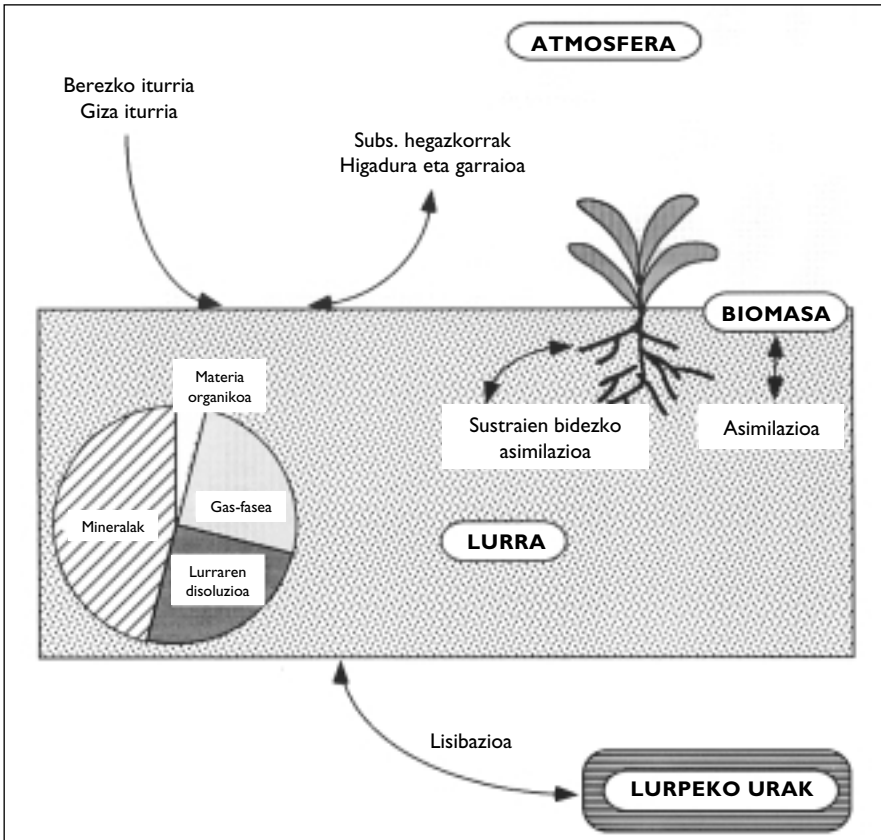
Espeziazioa, metalak bai espezie kimikoetan edo bai elkarketa-motatan (frakzioetan) nola banatzen diren finkatzean datza. Erauzketarako edo bereizketarako metodoaren arabera eta laginaren arabera, espeziatio-mota desberdinak daude. Elkarren segidako erauzketen bidezko espeziatioak edo banaketak erabilera ugari ditu. Lan honetan, elkarren segidako erauzketetan oinarritzen den espeziatio-metodo bat aukeratu da bibliografian argitaraturiko metodoen artean eta bera moldatu ondoren, 16 lur-lagineri aplikatu zaie Pb, Zn eta Cu-aren banaketa frakzioetan ateratzeko.

SARRERA

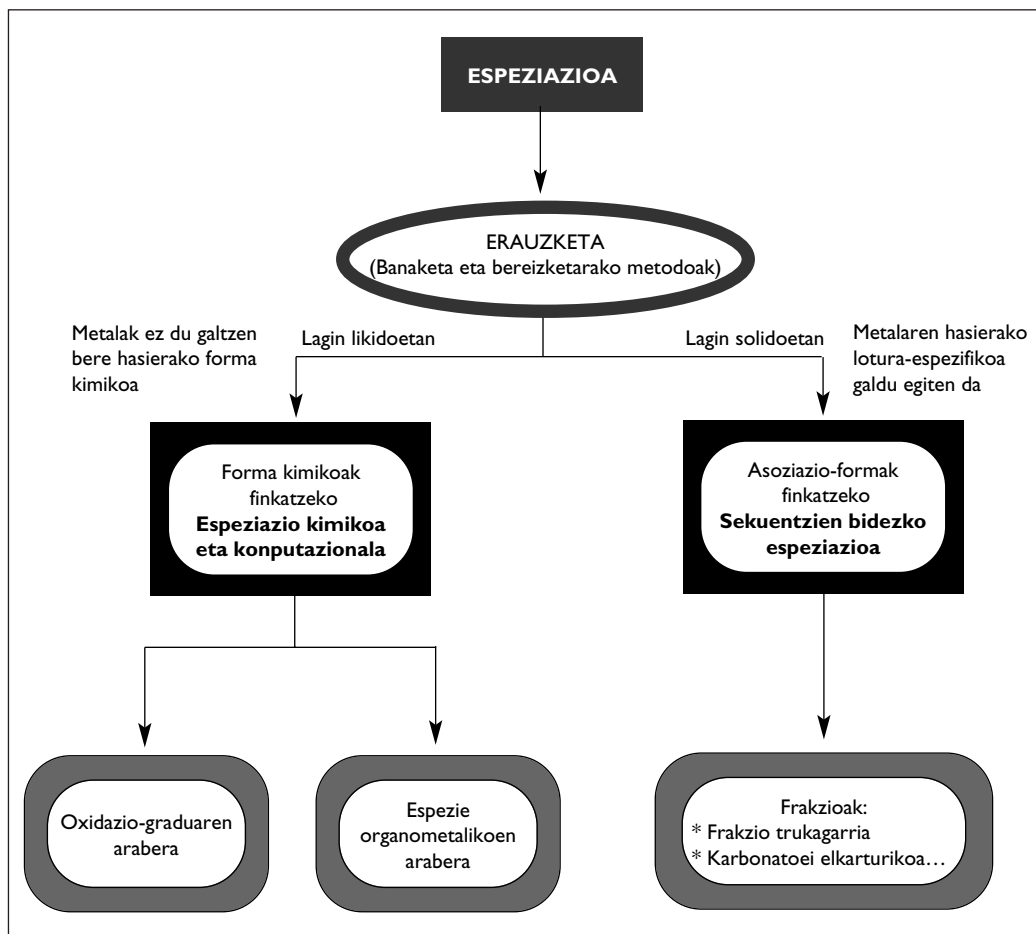
Lurra hiru fase desberdin dituen sistema heterogeneoa da eta metal astunak luraren fase solidoan (mineralei eta materia organikoei elkartuta) edo fase likidoan aurki daitezke. Gas-egoeran, berriz, metal astunen kantitateak arbuigarriak izaten dira, zenbait lur-motatan Hg-aren edukia izan ezik.

1. irudian metal astunek lur-sisteman sartzeko edo bertatik irteerako erabiltzen dituzten bideak erakusten dira. Elementu metalikoen jatorria berezkoa (ama-harriaren kon-

posizioa, itsasoaren eragina, sumendien leherketen eragina...) edo artifiziaia (ikatzaren errektuntza, ongarrien erabilera, industriaren iharduerak ...) izan daiteke. Nolanahi ere, lurrean dauden metalak mugitu egingo dira inguruaren baldintzen arabera. Lisibazioa gertatzen bada, lurpeko uretara pasatuko dira. Bestetik, landareek eta biomasak normalean asimilatu egin ditzakete edo higiduraren bidez leku batetik beste batera ere garraia daitezke. Sarrera eta irteera orekaturik ez daudenean, metalen metatze arriskutsua gerta liteke (lurpeko uren poluzioa kontuan hartu gabe).



1. irudia. Metal astunen iturriak eta galera-bideak sistema naturaletan.



2. irudia. Espeziatioaren sailkapena.

Gizakiaren eraginaren ondorioz lurrera hel-tzen diren metalak nola aurkituko diren fin-katzea oso erabakitzailea da, osteko eragin kaltegarria aztertu ahal izateko. Adibidez, Cu(III)-a funtsezko elementua da ugaztunen-tzat, glukosaren metabolismoan parte har-tzen baitu, baina Cu (VI)-a toxikoa da. Bes-talde, oso ezaguna da eztainuaren eta merku-rioren zenbait konposatu organiko animali espezie batzuentzat oso toxikoak direna.

Metalek ingurune naturaletan duten toxi-kotasuna, bioerabilgarritasuna, garraioa eta

metatze-lekua jakiteko, euren eduki totala baino argibide zehatzagoa behar da, hau da, metalen banaketaren edo “espeziatioaren” berri izatea oso garrantzitsua da.

ESPEZIAZIOAREN SAILKAPENA

Espeziatio hitzaren bidez, metal-espezie kimikoen banaketa edo asoziazio-espezien banaketa uler daiteke (2. irudia). Metal-espezieak bereizteko erauzketa edo bana-

keta-teknika desberdinak erabiltzen dira, bakoitzak bere abantailak eta desabantailak dituelarik. Forma kimikoak bereizteko (espeziazio kimikoa egiteko) erauzketa edo banaketa egin ondoren (elektroforesia, kromatografia... erabiliz), metalaren kantitatea determinatzen da, baina normalean, kantitate hauek oso txikiak izaten direnez, behar den beste hautakor eta sentikor diren instrumentazio-teknikak urri dira (Beaublen et al, 1994). Aldi berean, informatikazko programa konplexuak garatu dira orekan dagoen disoluzioan estekatzailer organiko eta ezorganikoen artean banatzen diren metalen kantitateak determinatzeko (Lepp, 1981; Park, 1990). Honi "espeziazio konputazionala" deritza eta gaur egun hiru metal eta 93 konplexu-espezierekin batera lan egiteko ahalmena duen zenbait programa erabiltzen da. Espeziazio-mota honek, konplexua izateaz gain, hurrengo mugak ditu:

- * Ingurune naturaletan determinaturiko termodinamikazko datuen urritasuna.
- * Prozesu kimikoei eta biologikoei dagozkien zinetikazko datuen urritasuna.
- * Ingurune naturaletan agertzen diren estekatzailer guztiak identifikatzeko zailtasuna.
- * Sistema naturalen konplexutasuna.

Bestetik, lurretan eta sedimentuetan aurki daitezkeen asoziazio-espezie metaliko desberdinak, frakzio edo zati desberdinetan identifika eta kuantifika daitezke (Ure, 1990). Zatiak erabilitako erauzleen arabera sailkatzen direnean, hau da, elkarren segidako erauzketa-pausoak erabiltzen direnean, "sekuentzien bidezko espeziazioa" dugu.

Espeziazioaren bidez lortutako datuek zenbait erabilera dute; hala nola:

- Elementuen efektu kaltegarri edo toxiko posibleak aztertze eta kuantifikatzeko.

- Giza jatorria duten metalak egoteak etorkizunean izango duen eragina aurreikusteko (mugikortasuna, egonkortasuna...).
- Hondakinak tratatzeko eta garbitzeko teknika egokiak diseinatzeko....

Sekuentzien bidezko espeziazioak metalen edukia zenbait zatitan banatzen du. Bibliografian oso sarritan aipatzen den frakzioen sailkapenatariko bat, Tessier et al.-ek (1979) proposaturikoa da, nahiz eta hasieran sedimentuen laginen kasurako definitua izan zen. Sailkapen honen arabera, sedimentuetan (eta lurretan) aurki daitezkeen metalen edukia hurrengo zatietan banatuko da:

- Frakzio trukagarria.
- Karbonatoei elkarturiko frakzioa.
- Fe eta Mn oxidoei elkarturiko frakzioa.
- Materia organikoari (eta sulfuroei) elkarturiko frakzioa.
- Hondakina (mineral primarioen eta sekundarioen kristal-egituran dauden metalak).

Nahiz eta sailkapen orokor hau frakzio edo zati bakoitza isolatzeko eta neurtzeko oso erabilgarria izan, literaturan erabili diren erauzleak eta prozedurak asko izan dira (Calvet et al., 1990).

Baina, sekuentzien bidezko espeziazioak ere baditu mugak eta arazoak. Lehenik eta behin, proposaturiko prozedurak eta lanerako baldintzak (erauzle-mota, erauzketa-denbora, tenperatura ...) hain ugariak eta desberdinak direnez, argitaratutako artikuluen emaitzak konparatzea oso zaila da. Kheboian eta Bauer-ek (1987) espeziazio-mota honen desabantailak aztertu zituzten. Alde batetik, erauzleak metal-espezieak disolbatzeko ez direla guztiz hautakorrik azpimarratu zuten eta bestetik, erauzle

kimikoen bidez disolbaturiko metalek solidoaren partikuletan berriro adsorbatzeko edo banatzeko aukera dutela aipatu zuten.

Azaldu denez, arazoak ugari izan arren, sekuentzien bidezko espeziazioa metalek ingurune naturaletan duten jokabidea hobeto ulertzeko tresneria baino ez dela aipatu behar da (Verloo eta Eeckhout, 1989).

Sekuentzien bidezko espeziazioa oso erabilia izan da bibliografian, lur-landare sistemak aztertzeko, poluzio-efektua analizatzeko, ongari gisa erabilitako zenbait substantziaren egokitasuna aztertzeko, etab. (Bell et al., 1991; Elliot et al., 1990; Kuo et al, 1983; Levy, 1992; Shuman, 1985; Shu eta Liu, 1994).

LAGINKETA

Laginketa egiteko poluzio-maila desberdina duten leku bi aukeratu dira: lehenengoa (1 lekua) nekazaritzaren eragina duena eta bigarrena (2 lekua) industria desberdinez inguraturiko lekua. Leku bakoitzean denetara 8 lagin hartu dira (errrepide nagusitik 0, 10, 25 eta 50 m-ra eta 0-5 eta 5-10 cm-ko sakonera bitan). Ondorioz, guztira 16 lagin analizatu

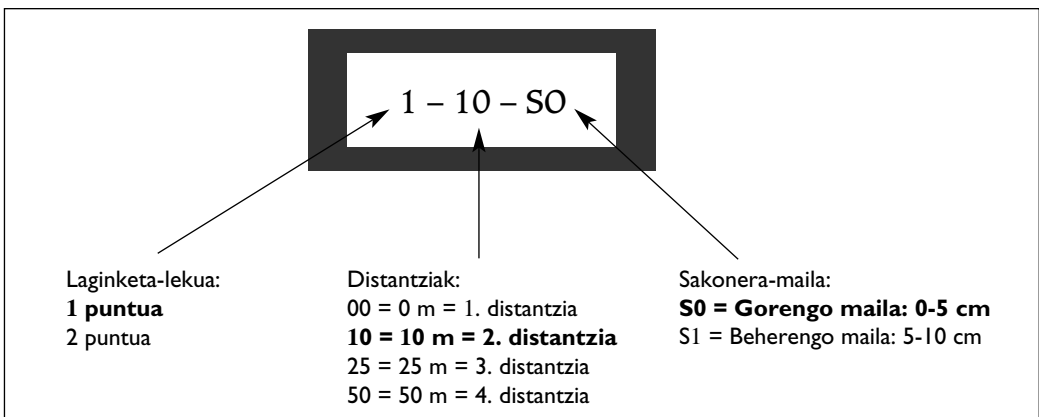
dira. Laginak identifikatzeko, 3. irudian erakusten den nomenklatura erabili da.

ALDERDI ESPERIMENTALA

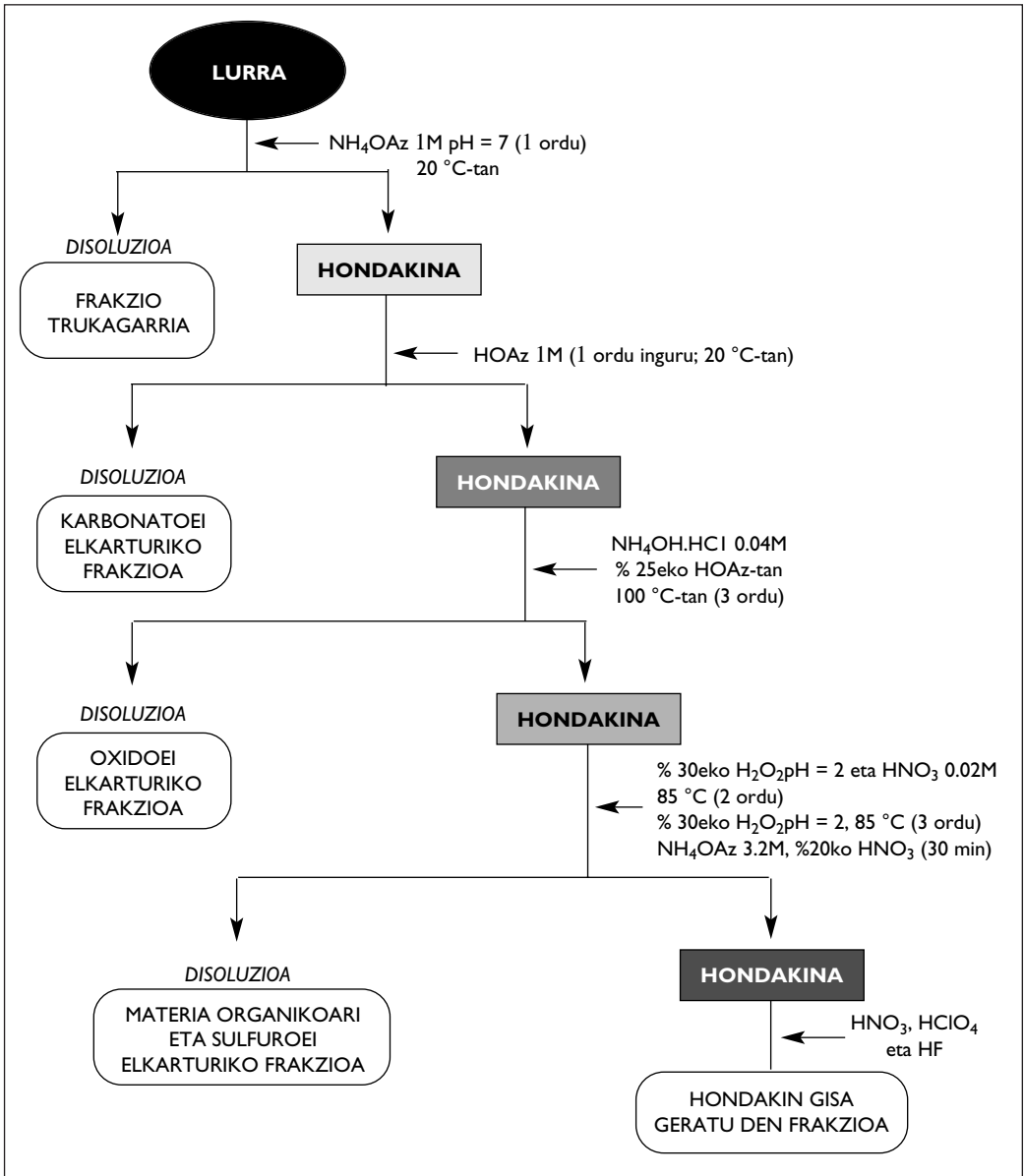
Hartutako laginetan zenbait ezaugarri orokor determinatu dira, hala nola karbonatoen edukia Bernard-en kaltzimetroaren bidez eta materia organikoaren edukia eta pH-a Blakemore et al.-ek (1977) erabilitako metodoaren arabera.

Lurrean dauden metal astunen banaketa eta basoko landareetan dauden metal horien kantitateak erlazionatzea oso interesgarria da absortzio-mekanismoak ulertzeko. Erlazio hauek aztertzeko hasierako ikerketa egin dugu. Espeziazio-metodoaren hautaketa egin behar izan dugu aukera guztien artean, eta horretarako, Tessier et al.-ek (1979) proposaturiko zatien banaketa oinarritzat hartuz eta egile hauek eta Kitano eta Fujiyoshi-k (1980) proposaturiko lan-eskemei jarraituz, gure laginetarako espeziazio-prozedura egokia moldatu dugu.

Lan honetan eta bibliografian, zatiak identifikatzeko “elkarturik” hitza erabiltzen den arren, “erabilitako X erauzlean disolba-



3. irudia. Laginen nomenklatura.



4. irudia. Hautaturiko espeziatorako prozedura.

turik” berba egokiagoa izango litzateke, lehen aipaturiko arazoak direla eta erazle horretan disolbaturikoa baino ez baita neurtuko.

Elkarren segidako erazleak, zati bakoitza identifikatzeko eta koantifikatzeko, hurrengo eran aukeratu dira:

- * Frakzio trukagarria: Zati honetan lurrean trukatzeko eran (lotura ez-espezifikoen bidez) dauden ioiak determinatuko dira. Calvet et al.-ek (1990) pauso honetan erabilitako erauzlearen katioiaren eta anioiaren izaera garrantzitsua zela azpimarratu zuten. Kasu honetan, amonio azetatoa aukeratu da beraren ahalmen konplexutzailea dela eta.
- * Karbonatoei elkarturiko frakzioa: Gehienetan erabiltzen diren erauzleak sodio azetato edo/eta azido azetikoa dira disoluzioaren pH-a 4.5-6.5 tartean dagoela. pH-a mantentzea garrantzitsua da; McLaren eta Crawford-ek (1973) pH baxuetan Fe-Mn oxidoak partzialki disolbatu egiten direla ikusi baitzuten. Azido azetikoa aukeratu da lan honetan.
- * Fe eta Mn oxidoei elkarturiko frakzioa: Zati honetako edukiak determinatzeko hidroxilamina eta oxalatoa dira erauzlerik erabilienak (Tipping et al., 1985). Gure kasuan, horietako lehenengoa aukeratu dugu (hidroxilamina klorhidratoa, hain zuzen ere).
- * Materia organikoari (eta sulfuroei) elkarturiko frakzioa: Pauso honetan hidrogeno peroxidoa erabiltzen bada, konposatu organosulfuratuak ere disolbatzen direla hartu behar da kontuan (Kersten eta Förstner, 1988). Tratamenduaren bukaeran amonio azetatoa erabiltzen da hondakin oxidatuan berradsortzioa gerta ez dadin (Tessier et al, 1979).
- * Hondakina: Giza jatorria duten metalak frakzio honetan ere meta daitezkeela azpimarratu zuten Tuin eta Tells-ek (1990). Ikertzaile hauen arabera, metalak lurrera heltzen direnean, lehenbizi frakziorik disolbagarrietan metatuko dira, baina ostean, metalak kristal-egituren barrura pasa daitezke difusioz. Frakzio honetan metalen edukia neurtzeko, azidoen

nahastea erabili da (HNO_3 , HClO_4 eta HF).

4. irudian, lanerako aukeraturiko espezializazio-prozedura zehatza erakusten da. Pauso bakoitzean, zati likidoa eta solidoa ondo banatzeko, lagina zentrifugatu egin behar izan da. Ondoren hondakin solidoa ur bidis-tilatuz garbitu da birritan, eta horrela lortutako ur-disoluzioak zati likidoari gaineratu zaizkio, nahiz eta egile batzuek bota egiten dituzten (Xian, 1987). Kasu guztietan neurketak AAS teknikaren bidez egin dira patroiosagaianizkoitzak erabiliz.

Kantitate totalak, frakzioen edukien batuketaz determinatu dira.

EMAITZAK

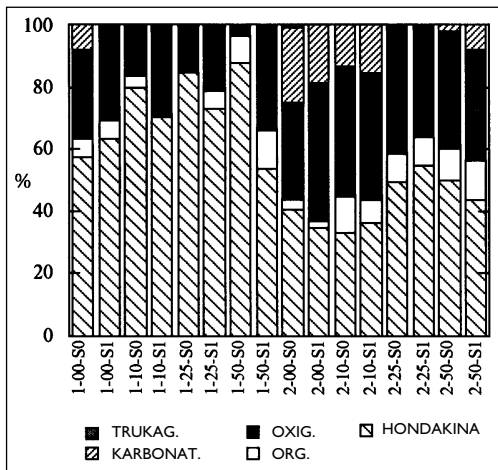
1. taulan, lur-laginen zenbait ezaugarri orokor eta Pb, Zn eta Cu metalen kantitate totalak erakusten dira. Karbonatoen edukiak aztertuz, errepidetik hurbilen dauden 2 lekuko laginek kantitate handi samarrak dituzte eta materia organikoari dagokionez, gorengo sakonera-mailetan edukia beherengo sakonera-mailetan baino handiagoa da, espero daitekeen bezala. pH-aren baliorik gehienak 6.88 eta 8.23 tartean daude. Beraz, lagin gehienak alkalinoak edo zertxobait alkalinoak direla ondoriozta daiteke (Blakemore et al.-en (1979) sailkapenaren arabera).

Laginen ezaugarri orokorrez gain, 1. taulan Pb, Zn eta Cu-aren eduki totalak ere erakusten dira. Taula horretan oinarrituz, 2. lekuko metalen metaketa, 1. lekukoa baino handiagoa dela ondoriozta daiteke, bigarren laginketa-lekuan poluzio-maila handiagoa delarik.

Beruna, airearen bidez garraiatzen da eta normalean emisio-iturritik hurbil ezartzen

Laginak	pH	Karbonatoak (% CO ₂)	Materia organikoa (% C)	Pb totala (µg/g)	Zn totala (µg/g)	Cu totala (µg/g)
1-00-S0	7.96	5.6	2.38	84	242	32
1-00-S1	8.02	2.2	0.67	43	147	29
1-10-S0	4.72	0.9	0.83	75	72	51
1-10-S1	4.42	0.9	1.68	33	67	55
1-25-S0	6.88	1.1	0.70	69	75	54
1-25-S1	7.29	1.1	0.67	55	95	25
1-50-S0	7.38	1.1	2.44	48	117	21
1-50-S1	7.38	1.1	2.55	59	103	17
2-00-S0	7.50	16	3.44	720	800	423
2-00-S1	7.85	15.3	2.37	660	630	206
2-10-S0	7.92	5.8	1.89	114	159	79
2-10-S1	8.23	7.2	1.60	86	103	77
2-25-S0	7.23	1.2	4.17	173	231	97
2-25-S1	7.58	1.4	2.36	74	110	50
2-50-S0	7.52	1.4	2.91	155	209	78
2-50-S1	7.81	1.8	2.45	127	152	53

I. taula. Laginen zenbait ezaugarri orokor eta metalen eduki totalak.

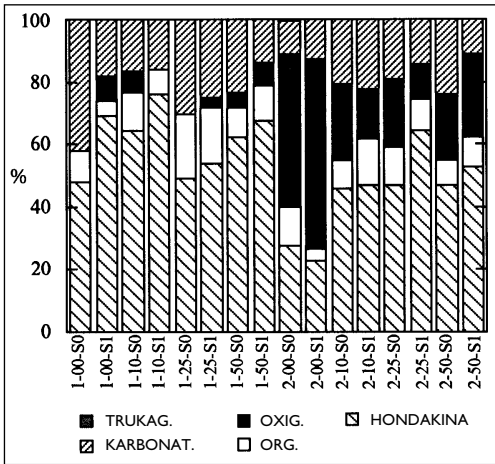


5. irudia. Pb-aren espeziazioa ezarritako frakzioetan.

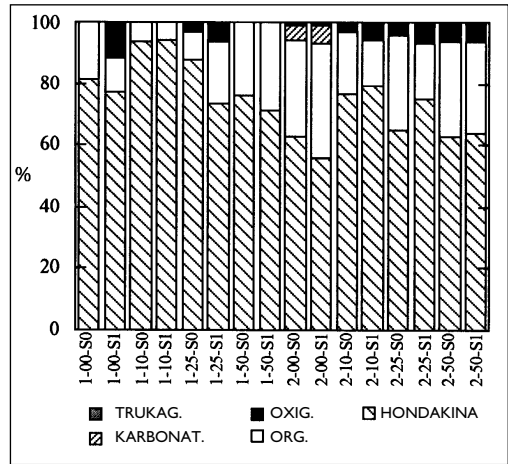
da ("near fall-out" izeneko fenomeno gertatzen delarik), nahiz eta partikula oso txiki-kien kasuan, distantzia handiagoetara desplazatu daitezkeen. Berunezko konposatuak oso disolbagarriak ez direnez, lurtean ezarri ondoren ez dira oso mugikorrak izaten, batez ere 6.7-8.8 pH bitartean (Fuller, 1977). Baina ingurugiroan izango duen

efektua hobeto aztertzeko, lurraren osagaiekin duen lotura izan beharko da kontuan. Horretarako, sekuentzien bidezko espeziazioa aplikatu ondoren, 5. irudian erakusten diren emaitzak (portzentaiaz adierazita) lortu dira. Lagin guztietan, frakzioirik handiena hondakina eta oxidoei elkarturikoa dela ikus daiteke. 2. lekuko lagin guztietan, oxidoei elkarturiko frakzioa 1. lekukoa baino handiagoa da eta karbonatoei elkarturiko frakzioa ere 1. lekuan baino nabariagoa da. Landareek errazen asimila ditzaketan frakzioak lehenengo biak direla kontsideratuz (trukagarria eta karbonatoei elkarturikoa) (Gibson eta Farmer, 1986), 2. lekuan poluzio-efektuak handiagoak dira. Ez dago sakoneraren araberako desberdintasun aipagarriarik.

Oso aztertua izan den zinkaren adsorptzioa, buztinaren mineraletan, oxidoetan eta materia organikoan gertatzen da batez ere. 6. irudian, elementu honen espeziazioaren emaitzak erakusten dira. Lagin guztietan karbonatoei elkarturiko frakzioa nabarmena dela ikusten da. Bestetik, 2. lekuko lagin



6. irudia. Zn-aren espeziazioa ezarritako frakzioetan.



7. irudia. Cu-aren espeziazioa ezarritako frakzioetan.

guztietan, hirugarren frakzioa beste laginetan baino handiagoa dela ondoriozta daiteke. Norrish-ek (1975), frakzio hau ere landareentzat bioerabilgarria dela aipatu zuen eta ondorioz, 2-00-S0 eta 2-00-S1 laginak dira eduki erabilgarririk handienak dituztenak.

7. irudian, frakzio bakoitzean dagoen kobrearen portzentaia irudikatu dira. Argi dago edukirik handienak, kasu guztietan, hondakinari dagozkiona. Honen zergatia,

Cu-ak zenbait buztin-mineraletan adsorbatzeko duen jokaera oinarrituz azal daiteke (Halen eta lag, 1991). Oro har, materia organikoari elkarturiko frakzioa ere garrantzitsua dela aipa daiteke, Cu-ak kelato organikoak emateko duen jokaera frogatzen delarik (Hodgson et al., 1966; Harrison et al., 1981). Lagin bitan bakarrik (2-00-S0 eta 2-00-S1 laginetan) bereiz daiteke karbonatoei elkarturiko frakzioa.

BIBLIOGRAFIA

- Beaublen S., Nriagu, J., Blowes D. & Lawson, G.; *Environm. Sci. Technol.*, 28, 730, (1994).
- Bell, P. F., James, B. R. & Chaney, R.L.; *J. Environ. Qual.*, 20, 481, (1991).
- Blakemore, L.C., Searle, P.L. & Daly B.K., A.- Methods for Chemical Analysis of Soil, New Zealand Soil Bureau, Scientific Report 10A, (1977)
- Calvet, R., Bourgeois, S. & Msaky, J.J., *Intern. J. Environm. Anal. Chem.*, 39, 31, (1990).
- Elliot, H.A., Dempsey, B.A. & Maille, P.J., *J. Environ. Qual.*, 19, 330, (1990).
- Fuller, W.H., Movement of the selected Metals, Asbestos and Cyanide in Soil, Application to soil Waste Disposal Problem, EPA 600/2-77-020. Solid and Hazardous Waste Research Division, US EPA, (1977).
- Gibson, M.J. & Farmer, J.G., *Environ. Poll.* (seires B) 11, 117, (1986)

- Halen, H.Q., Van Bladel, R. & Cloos, P., Pedologie, XL-1, 47, (1991).
- Harrison, R.M., Laxen, D.P.H. & Wilson, S.J., Environ. Sci. Technol., 15, 1378, (1981).
- Hodgson, J.F., Geering, H.R. & Norwell, W.A., Soil Sci. Soc. Am. Proc., 29-I eta 30-II, 665 eta 723, (1966).
- Kersten, M. & Förstner, U.; "Trace metal analysis on polluted sediments. Trace elements speciation-analytical methods and problems", Batley, E., 230, (1988).
- Kheboian, C. & Bauer, C. F., Anal. Chem., 59, 1417, (1987).
- Kitano, Y. & Fujiyoshi, R.; Geochemical Journal, 14, 289, (1980).
- Kuo, S., Heilman, P.E. & Baker, A.S. Soil Science, 135 (2), 101, (1983).
- Lepp, N.W.; "Effect of Heavy Metal Pollution on Plants", Applied Science Publishers, 13, (1981).
- Levy, D.B., Barbarick, K.A., Siemer, E.G. & Sommers, L.E., J. Environ. Qual., 21, 185, (1992).
- McLaren, R.G. & Crawford, E.; J. Soil Sci., 24, 172, (1973).
- Norrish, K., The geochemistry and mineralogy of trace elements en Trace Elements in Soil-Plant-Animal Systems, Academic Press, 76, (1975).
- Park, J.S. ; "The Development of Analytical methods to Elucidate the Chemical Forms of Copper, Zinc, Cadmium and Lead in Soil Contaminated by Sewage Sludge and other Effluents", Doktorego tesia (Inglaterra), (1990).
- Shu, G.Y. & Liu, J.C., Environm. Prog., 13(2), 89, (1994).
- Shuman, L.M., Soil Science, 140(1), 11, (1985).
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. & Bisson, M., Anal. Chem., 51(7), 844, (1979).
- Tipping, E., Hetherrington, N.B., Hilton, J., Thompson, D.W., Bowles, E. & Hamilton-Taylor, J., Anal. Chem., 57, 1944, (1985).
- Tuin, B.J. & Tells, M., Environ. Techn., 11, 935, (1990).
- Ure, A.M., Fresenius J. Anal. Chem., 337, 577, (1990).
- Verloo, M. & Eeckhout, M., Intern. J. Environ. Anal. Chem., 39, 179, (1990).
- Xian, X., J. Environ. Sci and Helath, A22(6), 527, (1987).