

Mikroelemek és talajkolloidok kölcsönhatásának vizsgálata radioindikációs módszerrel

IV. Különböző vas(III)-komplexek kölcsönhatása talajjal

HARGITAINÉ TÓTH ÁGNES és KÓNYA JÓZSEF

Bessenyei György Tanárképző Főiskola, Kémia Tanszék, Nyíregyháza és
Kossuth Lajos Tudományegyetem Izotópkalkalmazási Tanszék, Debrecen

A különböző fémkomplexek azért fontosak talajkémiai szempontból, mert a komplex kötésben lévő fém oldékonysága és mozgékonyasága megnövekszik. Ennek a következő előnyös és hátrányos következményei lehetnek:

1. A talajba juttatott mikroelemek fémkelátjai felvehető formában a növények rendelkezésére állnak, így a hiánybetegségek elkerülhetőek.
2. A kelátképzők gyakran a mikroelemek kivonására használt extrahálószereknek is komponensei, így ha mérjük a kivonás után kapott oldatok mikroelem-koncentrációját, következtethetünk a talajok felvehető /a növény által hasznosítható/ mikroelem-tartalmára.
3. A fémkelátok jelenléte befolyásolja az ásványok mállását, az oldódási és kicsapódási folyamatokat, valamint az ioncsere reakciókat.
4. A kelátképző ágensek nemcsak az esszenciális mikroelemeknek, hanem a toxikus nehézfémeknek és a radioaktív szennyeződéseknek is megnövelik a koncentrációját a talajoldatban.

A vas a Földön az elemek előfordulásának sorrendjében tömegszázalékban kifejezve a negyedik helyet foglalja el. A litoszféra vastartalma 5,1 %, és a talajok átlagos vastartalma is jelentős /3,8 %/ /LINDSAY, 1979/. Mégis, gyakorta látható a növényeken a vashiány, az ún. klorózis. A vashiány a 7 feletti pH-jú, kalciumkarbonát-tartalmú, illetve alkalikus talajokon jelentkezik. Ezen vas(III)-komplexek talajba juttatásával is lehet segíteni. Problémát jelent azonban az, hogy a vas hamarosan eltűnik az oldatból, és a szilárd fázisba kerül, így a komplex hatását veszíti.

A talaj és a komplex kötésű ionok közötti reakciók a talaj tulajdonságaitól is nagymértékben függenek, ezért ebben a munkában különböző vas(III)-komplexek és néhány talajtípus, kalcium-bentonit és tiszta humuszvegyület közötti kölcsönhatást tanulmányozzuk radioindikációs módszerrel.

A vizsgált komplexképzőket a következőképpen csoportosíthatjuk:

1. poliamino-polikarbonsavak: EDTA /etilén-diamin-tetraecetsav/, DTPA /dietilén-triamin-pentaecetsav/, CDTA /ciklohexán-diamin-tetraecetsav/, EDDHA /etilén-diamin-di-o-hidroxi-fenilecetsav/;
2. polihidroxi-polikarbonsavak: Bioplex /a répacukor salétromsavas oxidációjának terméke /KÓNYA és HARGITAINÉ, 1982/, fő alkotója a nyálkasav/, borkősav;
3. nátrium-polifoszfátok /nátrium-di- és -trifoszfát/.

Kísérleti rész

A kísérletekhez kalcium-formájúvá átalakított homoktalajt /Jármi/, agyagos réti talajt /Jászladány/ és mészlepedékes csernozjom talajt /Nagyhörcsök/, valamint kalcium-bentonitot, nátrium-bentonitot és humuszvegyületet /Roth cégtől vásárolt/ használtunk. Az eredeti talajok jellemző adatait és a homoionos Ca-talajok kationcserélő kapacitását az 1. táblázatban közöljük. A kalcium-bentonit, a nátrium-bentonit és a humuszvegyület kationcserélő kapacitása 98,4; 96,2 ill. 312 me/100 g volt.

1. táblázat
A vizsgált talajok néhány jellemzője

/1/ Talaj típusa és származási helye	/2/ pH /KCl/ K _A	/3/ Humusz %	CaCO ₃ %	/4/ Kationcserélő kapacitás, me/100 g	
a/ Agyagos réti talaj /Jászladány/	6,99	71	2,6	2,2	52,0
b/ Csernozjom talaj /Nagyhörcsök/	7,31	57	2,8	12,3	41,2
c/ Homoktalaj /Jármi/	4,23	27	0,7	-	5,8

Különböző fémionok megkötődésének tanulmányozása a pH függvényében nátrium-bentoniton

0,05 g nátrium-bentonitot félóránig 20 cm³ desztillált vízzel előkevertünk, majd Fe(ClO₄)₃, CaCl₂, Mn(ClO₄)₂, CdCl₂ és CuSO₄ oldatokkal reagáltattunk úgy, hogy a rendszer pH-ját 0,1 mol · dm⁻³ sósavoldattal különböző értékre állítottuk be. A kiindulási fémionkoncentráció 1,6 · 10⁻³ mol · dm⁻³ volt. 2 órás rázatás után a fázisokat centrifugálással elválasztottuk, és mértük az oldat pH-ját, valamint AAS módszerrel meghatároztuk az oldatban maradt fémionok mennyiségét. Az eredmények az 1. ábrán láthatók.

A radioaktív oldatok időbeli állandóságának ellenőrzése

20 cm³, a 3. kísérletben közölt kezdeti koncentrációjú és összetételű radioaktív vas(III)-komplex-oldatot /szilárd fázis nélkül/ bizonyos időközökben Sartorius-membrán kolloidszűrőn átszűrtünk, és mértük a szűrőlap, valamint az oldat aktivitását. Ha a komplex már az egyszerű vizes oldatban is elbomlik, akkor a vas csapadék formájában kiválik, így a szűrőlapon lévő anyag jelentékeny aktivitást mutat, az oldat aktivitása viszont csökken. Ezt a kísérletet minden komplexképzőnél elvégeztük, kivéve a borkősavat.

A különböző vas(III)-komplexek megkötődésének tanulmányozása agyagos réti talajon

28 napig tartó kísérletsorozatban az agyagos réti talajt az 1. pontban leírt desztillált vizes előkevertetés után reagáltattuk a már közölt módon /KÓNYA és HARGITAINÉ-TÓTH, 1982; HARGITAINÉ-TÓTH és KÓNYA, 1989a,b/ előállított vas(III)-komplexekkel. A radioaktív vas(III)-Bioplexnél és a borkősavból készült vas(III)-tartarátnál a szilárd- és a folyékonyfázis

aránya 1:400, a kezdeti koncentráció $4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; a vas-difoszfát és vas-trifoszfát komplexnél a fázisok aránya 1:400; a kezdeti koncentráció pedig $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ volt. Az $^{59}\text{Fe(III)EDTA}$, az $^{59}\text{Fe(III)DTPA}$, az $^{59}\text{Fe(III)CDTA}$ és az $^{59}\text{Fe(III)EDDHA}$ esetében pedig a fázisok aránya 1:200, a kiindulási koncentráció $4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ volt. A reakcióidő eltelte után a fázisokat Sartorius membrán kolloidszűrőn elválasztottuk, és mértük azok aktivitását, majd meghatároztuk a szilárd fázisba került radioaktív vas mennyiségét jellemző megoszlási hányadost /HARGITAINÉ-TÓTH és KÓNYA, 1989a, b/:

$$x = \frac{a(s)}{a(s) + a(o)} \quad /1/$$

ahol $a(s)$ a szilárd-, $a(o)$ pedig az oldatfázis aktivitása. Az eredmények a 2. ábrán találhatók.

A Fe(III)EDTA megkötődésének tanulmányozása

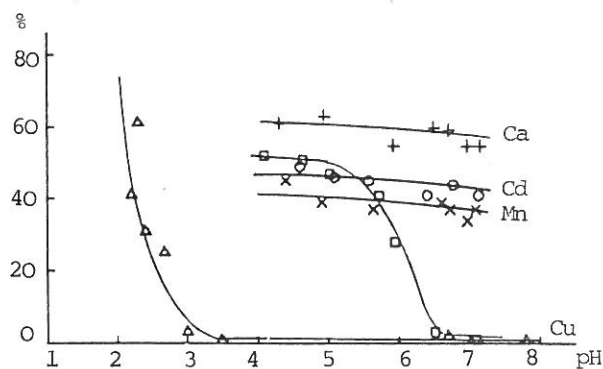
A 28 napig tartó kísérletsorozatban $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kezdeti koncentrációjú Fe(III)EDTA oldatot reagáltattunk a mészlepedékes csernozjom, az agyagos réti és a homoktalajokkal, valamint a kalcium-bentonittal és a humuszvegyülettel a 3. kísérletben leírt módon. A szilárd- és folyékonyfázis aránya 1:100 volt. Az eredményeket a 3. ábrán közöljük.

A Fe(III)EDDHA megkötődésének tanulmányozása

A kísérleteket a 3., illetve 4. ponthoz hasonlóan végeztük el a különböző talajokkal, a kalcium-bentonittal és a humuszvegyülettel. A szilárd- és folyékonyfázis aránya 1:200, az $^{59}\text{Fe(III)EDDHA}$ kezdeti koncentrációja pedig $4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ volt. Az eredményeket a 4. ábrán összesítettük.

A kísérleti eredmények

Az 1. ábra az $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kezdeti koncentrációjú $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ és a nátrium-bentonit közötti kölcsönhatás következtében oldatban maradt vas százalékban kifejezett mennyiségét mutatja a pH függvényében. E szerint a vas már 3 körüli pH-nál eltűnt az oldatból.



1. ábra

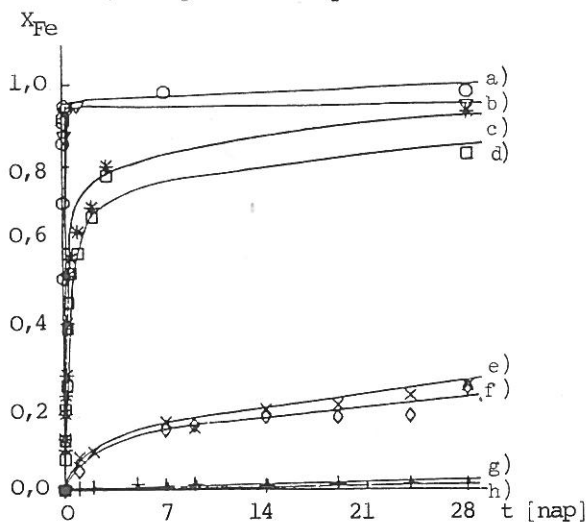
Az oldatban maradt fémionok mennyisége a pH függvényében.

$$c_k = 1,6 \cdot 10^{-3}, \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Ebben - feltételezés szerint - két folyamat is lejátszódik. Az egyik a vasionok és annak különböző hidrolizált formái, hidroxo-komplexei, valamint a nátrium-bentonit közötti határfelületi reakció, a másik pedig a vas kicsapódása vas(III)-hidroxid formájában az oldatfázisban, mivel a $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oldhatósági szorzata kicsi $/L = 10^{-36} - 10^{-39}/$ /LINDSAY, 1979; NORWELL és LINDSAY, 1982/. Másrészt, a vasnál minden egységnyi pH-növekedéskor a Fe^{3+} -ionok koncentrációja ezred részére csökken, így érthető a vashiány jelentkezése a pH = 7 feletti talajoknál. A kalciumnál, kadmiumnál és mangánnál viszont a vizsgált pH-tartományban a kétértékű kationok határfelületi reakciója az uralkodó folyamat, míg a réznél 5 feletti pH-án először a részlegesen hidrolizált rézionok jelennek meg, amelyek kedvezményezetten szorbeálódnak, majd pH = 7 felett a réz-hidroxid kicsapódása lesz a döntő reakció, így a rézionok mennyisége is lecsökken az oldatban /HARMSSEN, 1977; TAKAHASHI és IMAI, 1983/.

Az oldatok időbeli állandóságának ellenőrzése céljából végrehajtott 2. számú kísérlet a következő eredményt szolgáltatotta: a négy hétig tartó megfigyelés során a kicsapódott vas mennyisége a Bioplexnél és a polifoszfátoknál kevesebb volt mint 3 %, a poliamino-polikarbonsav típusú kelátképzőknél pedig kisebb volt mint 0,7 %. Tehát, a vas(III)-komplekek elbomlásához feltétlenül szükséges a talajok, vagy kalcium-bentonit, illetve humuszvegyület jelenléte, mert az egyszerű vizes oldatban a komplexek szétesése nem következett be.

A 2. ábrán a szilárd fázisba került vas részarányára utaló megoszlási hányados van feltüntetve az idő függvényében az agyagos réti talajon. Látható, hogy /különböző kezdeti koncentráció és szilárd fázis:folyadékfázis arány mellett is/ a megkötődést elsősorban a vas(III)-komplex stabilitási állandója befolyásolja. Az ábrán feltüntetett stabilitási állandó értékek SILLÉN és MARTELLTÓL /1971/ származnak. Kivételt képez az $^{59}\text{Fe}(\text{III})$ -Bioplex, melynek K_S -értéke radioindikációs módszerrel lett meghatározva /KÓNYA és HARGITAINÉ-TÓTH, 1982/. A polihidroxipolikarbonsavak vaskomplexei tehát

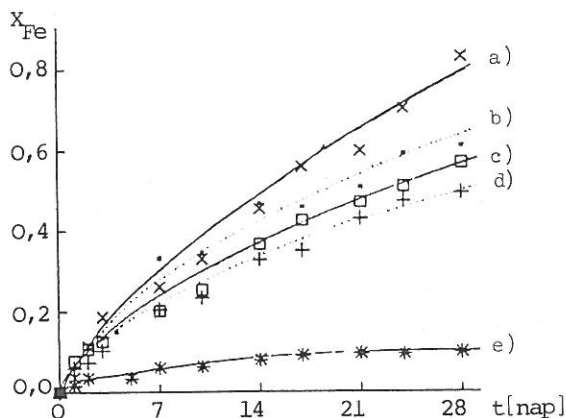


2. ábra

A különböző komplexképzők hatása a vas megoszlási hányadosára az agyagos réti talaj esetében. lg K_S értékek: a/ Bioplex: 3,0; b/ Borkósav: 6,5; c/ Difoszfát: 6,97; d/ Trifoszfát: 7,17; e/ EDTA: 25,0; f/ DTPA: 28,0; g/ CDTA: 30,0; h/ EDDHA: 33,9

igen hamar hatásukat veszítik, a vas(III)-polifoszfátok is néhány napon belül elbomlanak, míg a nagy stabilitási állandójú poliamino-polikarbonsavak több héten keresztül nagyobb mennyiségben jelen vannak a talajoldatban.

A 3. ábrán az $^{59}\text{Fe(III)EDTA}$ és a különböző szorbensek közötti kölcsönhatásra jellemző megoszlási hányados időbeli változása van feltüntetve. A FeEDTA és a talajok, illetve a kalcium-bentonit kölcsönhatása összetett fo-

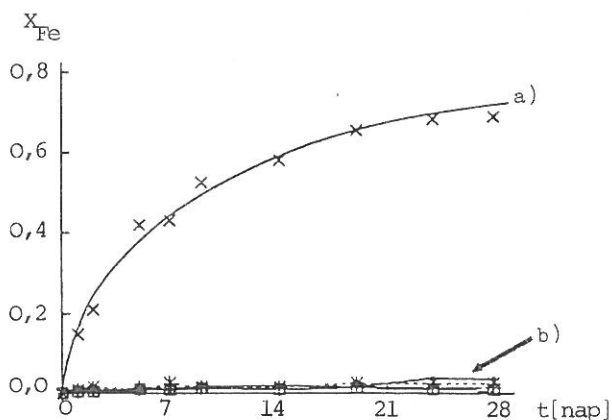


3. ábra

A Fe(III)EDTA és különböző szorbensek közötti kölcsönhatásra jellemző megoszlási hányados. a/ Humusz /pH = $5,12 \pm 0,18$ /; b/ Csernozjom talaj /pH = $8,16 \pm 0,08$ /; c/ Ca-bentonit /pH = $7,84 \pm 0,12$ /; d/ Agyagos réti talaj /pH = $7,9 \pm 0,09$ /; e/ Homoktalaj /pH = $6,64 \pm 0,19$ /

lyamat. A nagyobb sebességű adszorpciós folyamatban a FeEDTA szorbeálódik a határfelületen, a vele párhuzamos lassú folyamatban pedig a vaskelát elbomlik, és a vasat kalcium helyettesíti a kelátmolekulában. Ezzel egyidejűleg a vas Fe(OH)_3 formájában kicsapódik /HARGITAINÉ-TÓTH és KÓNYA, 1989; NORWELL és LINDSAY, 1982; WALLACE és LUNT, 1956; HILL-COTTINGHAM és LOYD-JONES, 1957; DYANAND és SINHA, 1980/. A 3. ábrából /amelyen a mért pH-értékek átlagai is fel vannak tüntetve/ kitűnik, hogy a megkötődést elsősorban a pH és a kalciumkarbonát-tartalom befolyásolja, természetesen a határfelület nagyságának is szerepe van /pl. az agyagos réti talaj és a kalcium-bentonit vonatkozásában/. A gyengén savas humuszvegyületnél viszont más jellegű reakciók játszanak szerepet. Ekkor feltehetően a FeEDTA elbomlik, és a vas a humuszszal képez kelátot.

A 4. ábra az $^{59}\text{FeEDDHA}$ és a különböző talajok, valamint a humuszvegyület, illetve az $^{59}\text{FeEDDHA}$ és a kalcium-bentonit között kialakult kölcsönhatásra jellemző megoszlási hányadost mutatja. Az adatok szerint a FeEDDHA a talajokkal és a kalcium-bentonittal határfelületi reakcióban nem vesz részt jelentős mértékben, ugyanakkor el sem bomlik számottevően. A nagy stabilitási állandójú /lgK_s = 33,9/ kelát tehát pH = 9-10-ig jól használható a magas kalciumkarbonát-tartalmú talajok vashiányának pótlására. A kismértékű szorpciós képesség feltehetően a FeEDDHA erősen anionos jellegének tulajdonítható, vagy annak, hogy a két fenolos aromás gyűrű miatt a vaskelát nehezen tudja megközelíteni a szorpcióra alkalmas helyeket, így térbeli gátlás lép fel /WALLACE és LUNT, 1956; HILL-COTTINGHAM és LOYD-JONES, 1957/. Ezzel szemben a humuszvegyülettel való kölcsönhatás során jelentős mennyiségű vas



4. ábra

A Fe(III)EDDHA és különböző szorbensek közötti kölcsönhatásra jellemző megoszlási hányados. a/ Humusz; b/ Ca-bentonit és talajok

tűnt el az oldatból. Ez valószínűleg a vaskelát két fenolcsoportot tartalmazó aromás gyűrűje és a humuszvegyület hasonló típusú alkotórészei között fellépő van der Waals erők hatására vezethető vissza.

Következtetések

A vashiány pótlására a nagy stabilitású poliamino-polikarbonsav típusú komplexképzők alkalmasabbak, mint a kis stabilitású polihidroxipolikarbonsavak, különösen olyan esetekben, amikor a vaskomplex kölcsönhatása a talajjal gyenge. Azok a kelátok használhatók elsősorban előnyösen, amelyek magas pH-án sem bomlanak el számottevően, ugyanakkor velük nitrogént is lehet a talajba juttatni /pl. FeEDDHA/.

A kis stabilitású vas(III)-komplexek használata is indokolt, ha olcsón előállíthatók /pl. Bioplex/, vagy melléktermékként nagy mennyiségben rendelkezésre állnak, mint pl. a must alkoholos erjedésekor keletkező seprő, ami borkő /a borkősav savanyú káliumsója/ tartalma miatt a talajba juttatva alkalmas a vashiány időleges csökkentésére, ugyanis komplexképző hajlamánál fogva képes az oldhatatlan vas(III)-oxidokat, -hidroxidokat kis stabilitású vaskelát formájában oldatba vinni. A vas(III)-polifoszfátok /mint folyékony műtrágya-komponensek/ felhasználása viszont azzal az előnnyel járt, hogy a vas talajba juttatása a foszforral és más makroelemekkel egyidejűleg történik.

Összefoglalás

A vas(III)-komplexek és különböző talajok közötti kölcsönhatást tanulmányoztuk négyhetes kísérletsorozatban radioindikációs módszerrel.

Megállapítottuk, hogy a vas oldatban maradását elsősorban a komplex stabilitási állandója befolyásolja, másodsorban a talaj pH-ja, de nagy szerepe van a talaj ásványi- és szervesanyag-összetételének is.

Irodalom

- DYANAND, S. and SINHA, M. K., 1980. Kinetics of FeEDTA reactions in calcareous soils. *Soil Sci.* 127. 202-210.
- HARGITAINÉ-TÓTH Á. és KÓNYA J., 1989. Mikroelemek és talajkolloidok kölcsönhatásának vizsgálata radioindikációs módszerrel. III. Vas(III)-difoszfát-komplex kölcsönhatása kalcium-bentonittal és Ca-talajjal. *Agrokémia és Talajtan.* 38. 404-418.
- HARGITAINÉ-TÓTH Á. és KÓNYA J., 1989. Mikroelemek és talajkolloidok kölcsönhatásának vizsgálata radioindikációs módszerrel. III. Az $^{59}\text{Fe(III)EDTA}$ és CaCO_3 -tartalmú talajok kölcsönhatásának kinetikai irányú értékelése. *Agrokémia és Talajtan.* 38. 419-428.
- HARMSSEN, K., 1977. Behaviour of heavy metals in soils. Agricultural Publishing and Documentation. Wageningen.
- HILL-COTTINGHAM, D. G. and LOYD-JONES, C. P., 1957. Behaviour of iron chelates in calcareous soils. I. Laboratory experiments with FeEDTA and FeHEEDTA. *Plant and Soil.* VIII. 263-273.
- HILL-COTTINGHAM, D. G. and LOYD-JONES, C. P., 1958. Behaviour of iron chelates in calcareous soils. II. Laboratory experiments with some further chelating agents. *Plant and Soil.* IX. 189-200.
- KÓNYA J. és HARGITAINÉ-TÓTH Á., 1982. Mikroelemek és talajkolloidok kölcsönhatásának vizsgálata radioindikációs módszerrel. I. Vas(III)-komplex szorpciós folyamatainak tanulmányozása kalcium-bentoniton. *Agrokémia és Talajtan.* 31. 357-370.
- LINDSAY, W. L., 1979. Chemical equilibria in soils. J. Wiley and Sons. New York-Chichester-Brisbane-Toronto.
- NORWELL, W. A. and LINDSAY, W. L., 1982. Estimation of the concentration of Fe^{3+} and the $(\text{Fe}^{3+})(\text{OH}^-)^3$ ion product from equilibria of EDTA in soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46. 710-715.
- SILLEN, L. G. and MARTELL, A. E., 1971. Stability constants of metal-ion complexes. Spec. Publ. No. 25. Suppl. No. 1. The Chemical Society, London.
- TAKAHASHI, Y. and IMAI, H., 1983. Adsorption of heavy metal cations in montmorillonite. *Soil Sci. Plant Nutr.* 29. 111-122.
- WALLACE, A. and LUNT, O. R., 1956. Reactions of some iron, zinc and manganese chelates in various soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 20. 479-482.

Érkezett: 1991. február 18.

**Investigation on Interactions Between Microelements
and Soil Colloids by Isotope Labelling**
IV. Interactions Between Various Iron(III)-Complexes and Soils

Á. TÓTH HARGITAI and J. KÓNYA

G. Bessenyei Teachers' Training College, Nyíregyháza and Isotope Laboratory,
L. Kossuth University, Debrecen /HUNGARY/

Summary

In a four-week series of experiments, isotope labelling was used to investigate interactions between various iron(III) complexes and certain soil types /sandy soil, clayey meadow soil and calcareous chernozem soil/ and between the iron complexes and calcium bentonite, sodium bentonite and pure humus compound. Characteristic data for the original soils and the cation exchange capacity of homionic Ca soils are presented in Table 1. The cation exchange capacities of calcium bentonite, sodium bentonite and the humus compound were 98.4, 96.2 and 312 meq/100 g, respectively.

It was found that the extent to which the iron remained in solution was influenced primarily by the stability constant of the complex and secondly by the soil pH, though a considerable role was also played by the mineral and organic matter composition of the soil.

Highly stable polyamino-polycarbonic acid complexing agents are more suitable for the compensation of iron deficiencies than low stability polyhydroxy-polycarbonic acids, especially in cases where the interaction between the iron complex and the soil is weak. The most satisfactory chelates are those which do not decompose to any great extent even at high pH, but which also serve as a source of nitrogen /e.g. FeEDDHA/.

The use of low stability iron(III) complexes is also justified if they can be produced cheaply or if they are available in large quantities in the form of by-products. The application of iron(III) polyphosphates /as liquid fertilizer components/ has the advantage that the iron is introduced into the soil simultaneously with phosphorus and other macroelements.

Table 1. Certain characteristics of the soils examined. /1/ Soil type and site of origin. a/ Clayey meadow soil /Jászladány/; b/ Calcareous chernozem soil /Nagyhörcsök/; c/ Sandy soil /Jármi/. /2/ Upper limit of plasticity according to Arany. /3/ Humus, %. /4/ Cation exchange capacity, meq/100 g.

Fig. 1. Quantity of metal ions remaining in solution as a function of pH. $c_K = 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Fig. 2. Effect of various complexing agents on the distribution quotient of iron in the case of clayey meadow soil. $\lg K_S$ values: a/ Bioplex: 3.0; b/ Tartaric acid: 6.5; c/ Diphosphate: 6.97; d/ Triphosphate: 7.17; e/ EDTA: 25.0; f/ DIPA: 28.0; g/ CDTA: 30.0; h/ EDDHA: 33.9.

Fig. 3. Distribution quotient characteristic of the interaction between Fe(III)EDTA and various sorbents. a/ Humus /pH = 5.12 ± 0.18 /; b/ Chernozem soil /pH = 8.16 ± 0.08 /; c/ Ca bentonite /pH = 7.84 ± 0.12 /; d/ Clayey meadow soil /pH = 7.9 ± 0.09 /; e/ Sandy soil /pH = 6.64 ± 0.19 /.

Fig. 4. Distribution quotient characteristic of the interaction between Fe(III)EDDHA and various sorbents. a/ Humus; b/ Ca bentonite and soils.