



Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών
Χημική και Βιομοριακή Ανάλυση

ΤΙΤΛΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ:

Μέθοδοι προσδιορισμού βαρέων μετάλλων σε εδάφη

ΝΙΚΗΤΟΠΟΥΛΟΥ ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ

ΠΑΤΡΑ 2023

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία αποτελεί πνευματική ιδιοκτησία της φοιτήτριας Νικητοπούλου Αναστασίας που την εκπόνησε. Στο πλαίσιο της πολιτικής ανοικτής πρόσβασης η Νικητοπούλου Αναστασία εκχωρεί στο ΕΑΠ, μη αποκλειστική άδεια χρήσης του δικαιώματος αναπαραγωγής, προσαρμογής, δημόσιου δανεισμού, παρουσίασης στο κοινό και ψηφιακής διάχυσής τους διεθνώς, σε ηλεκτρονική μορφή και σε οποιοδήποτε μέσο, για διδακτικούς και ερευνητικούς σκοπούς, άνευ ανταλλάγματος και για όλο το χρόνο διάρκειας των δικαιωμάτων πνευματικής ιδιοκτησίας. Η ανοικτή πρόσβαση στο πλήρες κείμενο για μελέτη και ανάγνωση δεν σημαίνει καθ'οιονδήποτε τρόπο παραχώρηση δικαιωμάτων διανοητικής ιδιοκτησίας της συγγραφέας/δημιουργού Νικητοπούλου Αναστασίας ούτε επιτρέπει την αναπαραγωγή, αναδημοσίευση, αντιγραφή, αποθήκευση, πώληση, εμπορική χρήση, μετάδοση, διανομή, έκδοση, εκτέλεση, «μεταφόρτωση» (downloading), «ανάρτηση» (uploading), μετάφραση, τροποποίηση με οποιονδήποτε τρόπο, τμηματικά ή περιληπτικά της εργασίας, χωρίς τηρητή προηγούμενη έγγραφη συναίνεση της Νικητοπούλου Αναστασίας. Η συγγραφέας/δημιουργός Νικητοπούλου Αναστασία διατηρεί το σύνολο των ηθικών και περιουσιακών του δικαιωμάτων.

ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΚΡΙΣΗΣ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με το πέρας αυτής της εργασίας θα ήταν παράλειψη να μην ευχαριστήσω όλους εκείνους που με βοήθησαν και με καθοδήγησαν τόσο στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας όσο και στα πλαίσια όλων των σπουδών μου. Θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την αμέριστη συμπαράστασή τους καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους του καθηγητές και το διδακτικό και ερευνητικό προσωπικό του Ελληνικού Ανοικτού Πανεπιστημίου για την καθοδήγηση και την αγάπη που έλαβα όλα αυτά τα χρόνια.

Τέλος θα ήθελα ιδιαιτέρως να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Καθηγητή κ. Καμπόλη Αναστάσιο για την καθοδήγηση του και τις γνώσεις που μου πρόσφερε. Ήταν ιδιαίτερη τιμή για εμένα που αποτέλεσα μέλος της ομάδας ενός εξαιρετου επιστήμονα και ανθρώπου.

Μετά τιμής

Νικητοπούλου Αναστασία

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μέθοδοι προσδιορισμού βαρέων μετάλλων σε εδάφη

Η συγκεκριμένη εργασία έχει ως σκοπό τη διερεύνηση και περιγραφή όλων των κυριότερων αναλυτικών μεθόδων προσδιορισμού βαρέων μετάλλων σε εδάφη. Πιο συγκεκριμένα, περιγράφηκαν διάφορες άμεσες και έμμεσες μέθοδοι προσδιορισμού καθώς και οι βασικές αρχές λειτουργίας τους. Δοθήκαν συγκεκριμένα παραδείγματα μεθόδων προσδιορισμού βαρέων μετάλλων ενώ περιγράφηκαν με λεπτομέρεια έτοιμες μέθοδοι προσδιορισμού όπως αυτές παρουσιάζονται στη διεθνή βιβλιογραφία. Στη συγκεκριμένη εργασία περιλαμβάνονται επίσης οδηγίες για τη δειγματοληψία πεδίου και για την αποθήκευση δειγμάτων και την αποφυγή επιμόλυνσης. Επίσης περιγράφεται πλήρως όλες οι μέθοδοι προκατεργασίας δειγμάτων τόσο για τον προσδιορισμό της ολικής περιεκτικότητας όσο και για τον προσδιορισμό ανταλλάξιμων μορφών. Τέλος δόθηκε και έμφαση στα κριτήρια επίδοσης των μεθόδων και στις χρησιμοποιούμενες τεχνικές ποσοτικοποίησης.

Λέξεις κλειδιά: Βαρέα μέταλλα, Φασματομετρία, εδάφη, Μέθοδοι προσδιορισμού, Ιχνοστοιχεία, Τοξικότητα.

ABSTRACT

Methods for the determination of heavy metals in soils

The aim of this work is to investigate and describe all the main analytical methods for the determination of heavy metals in soils. More specifically, various direct and indirect determination methods were described as well as their basic operating principles. Specific examples of heavy metal determination methods were given and examples of real analysis as presented in the international literature were described in detail. This work also includes guidelines for field sampling and for sample storage and contamination prevention. Furthermore, sample pretreatment methods for both the determination of total content and the determination of exchangeable forms were provided. Finally, emphasis was placed on the performance criteria of the methods and the quantification techniques used.

Keywords: Heavy metals; Spectrometry; Soils; Determination methods; Trace elements; Toxicity.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	1
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	2
ABSTRACT.....	3
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	4
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	7
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	8
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	10
1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΓΕΝΙΚΗ ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	11
1.1 Εισαγωγή.....	11
1.2 Πηγές προέλευσης και εκπομπής μετάλλων στο έδαφος.....	11
1.3 Επίδραση μετάλλων στη γεωργία	12
1.4 Συγκεντρώσεις μετάλλων στα εδάφη και νομοθεσία.....	15
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΕΔΑΦΗ.....	19
2.1 Δειγματοληψία και προετοιμασία των δειγμάτων στο εργαστήριο	19
2.2 Διαλυτοποίηση μετάλλων	21
2.2.1 Διαλυτοποίηση δειγμάτων για προσδιορισμό ολικής περιεκτικότητας.	21
2.2.2 Διαλυτοποίηση δειγμάτων για προσδιορισμό ανταλλάξιμης μορφής μεταλλικών στοιχείων.....	22
2.2.3 Διαδικασία διαδοχικής εκχύλισης εδαφικών δειγμάτων.....	23
3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΕΔΑΦΗ.....	25
3.1. Άμεσες μέθοδοι προσδιορισμού μετάλλων.....	25

3.1.1	Διάταξη νετρονικής ενεργοποίησης.....	25
3.1.2	X-Ray τεχνικές.....	26
3.1.3	Φασματοσκοπία πλάσματος επαγόμενου από λέιζερ	28
3.2	Μη άμεσες μέθοδοι προσδιορισμού μετάλλων.....	28
3.2.1	Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με ηλεκτροθερμαινόμενο φούρνο γραφίτη.....	28
3.2.2	Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα	34
3.2.3	Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με την τεχνική ψυχρού ατμού - Cold Vapor Atomic Absorption (CVAAS)	35
3.2.4	Τεχνική σχηματισμού υδριδίων, Hydride Generation (HGAAS).....	36
3.2.5	Επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα – φασματομετρία μαζών	36
3.2.6	Φασματομετρία εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα	39
4.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΕΠΙΣΗΜΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΕΔΑΦΗ.....	41
4.1.	Εισαγωγή.....	41
4.2	Σύγκριση πρότυπων μεθόδων	42
5.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΕΠΙΔΟΣΗΣ ΜΕΘΟΔΩΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΕΔΑΦΗ.....	45
5.1.	Εισαγωγή.....	45
5.2	Παράμετροι ελέγχου και κριτήρια επίδοσης της μεθόδου.....	46
5.3	Μέθοδος εξωτερικών προτύπων	48
5.4	Μέθοδος καμπύλης προσαρμοσμένη στη μήτρα του δείγματος.....	48
5.5	Μέθοδος γνωστών προσθηκών	49
5.6	Μέθοδος εσωτερικού προτύπου.....	50
6.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	52
6.1.	Σύγκριση χρησιμοποιούμενων τεχνικών προσδιορισμού βαρέων μετάλλων σε εδάφη	52

ΕΠΙΛΟΓΟΣ.....	55
ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ	56
ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΟΥΣ.....	57
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	58

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1: Εμφάνιση φύλλων αμπέλου από τοξικότητα μαγγανίου.....	13
Εικόνα 3.1: Φάσμα διάταξης νετρονικής ενεργοποίησης.....	26

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1: Συνεργιστική και ανταγωνιστική δράση μετάλλων στο έδαφος.....	15
Σχήμα 2.1: Δειγματοληψία εδάφους τύπου W.	19
Σχήμα 3.1 Φάσμα ακτίνων X.	27
Σχήμα 3.2: : Σχηματική απεικόνιση ατομικής απορρόφησης με ηλεκτροθερμαινόμενο φούρνο γραφίτη.....	29
Σχήμα 3.3: Κορυφές απορρόφησης (AA) και υποβάθρου (BG) μολύβδου, καδμίου, αρσενικού και νικελίου με την τεχνική της ατομικής απορρόφησης με ηλεκτροθερμαινόμενο φούρνο γραφίτη. Χρησιμοποιήθηκε διόρθωση υποβάθρου Zeeman.....	31
Σχήμα 3.4: Οπτικό σύστημα SIMAAS.....	33
Σχήμα 3.5: Οπτικό σύστημα HR-CS AAS.....	34
Σχήμα 3.6: Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα.....	35
Σχήμα 3.7: Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με την τεχνική ψυχρού ατμού.....	35
Σχήμα 3.8: Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με υδρίδια..	36
Σχήμα 3.9: Κύρια τμήματα ICP-MS.....	37
Σχήμα 3.10: Παρεμπόδιση νιτρικού οξέος (μπλε γραμμή) στο φάσμα ασβεστίου (κόκκινη γραμμή).....	40
Σχήμα 4.1: Επίδραση της περιεκτικότητας ανθρακικού ασβεστίου στην ανάκτηση νικελίου και μολύβδου σε πιστοποιημένα υλικά αναφοράς με χρήση της μεθόδου ISO 11466.....	44
Σχήμα 5.1: Τεχνικές ποσοτικοποίησης: α) Καμπύλη εξωτερικών προτύπων ● και καμπύλη προσαρμοσμένη στη μήτρα ○ και β) καμπύλη γνωστών προσθηκών.....	50
Σχήμα 6.1 Συγκριτική απεικόνιση διαφόρων τεχνικών φασματομετρίας δυναμικής περιοχής προσδιορισμού διαφόρων μετάλλων σε εδάφη..	53
Σχήμα 6.2: Συγκριτική απεικόνιση διαφόρων τεχνικών φασματομετρίας προσδιορισμού διαφόρων μετάλλων σε εδάφη ως προς το κόστος λειτουργίας.....	53

Σχήμα 6.3: Συγκριτική απεικόνιση διαφόρων τεχνικών φασματομετρίας προσδιορισμού διαφόρων μετάλλων σε εδάφη ως προς τα όρια ανίχνευσης..	54
--	-----------

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1: Εύρος περιεκτικότητας μεταλλικών στοιχείων σε χρησιμοποιούμενα λιπάσματα	12
Πίνακας 1.2: Περιεκτικότητα μετάλλων σε εδάφη από διαφορετικές περιοχές διαφορετικών χωρών	16
Πίνακας 1.3: Οριακές τιμές συγκεντρώσεων στο έδαφος σύμφωνα με την οδηγία 86/278 της ΕΕ... ..	18
Πίνακας 2.1: Ενδεικτικό πρόγραμμα διαλυτοποίησης μετάλλων με φούρνο μικροκυμάτων	22
Πίνακας 2.2: Στάδια διαδοχικής εκχύλισης για προσδιορισμό μετάλλων με διαφορετικές ιδιότητες.....	24
Πίνακας 3.1: Θερμοκρασιακό πρόγραμμα προσδιορισμού αρσενικού σε εδάφη με την τεχνική ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη.....	30
Πίνακας 3.2: Χρησιμοποιούμενοι τροποποιητές για διάφορα μεταλλικά στοιχεία και σε διάφορα δείγματα.....	32
Πίνακας 3.3: Προτεινόμενα εσωτερικά πρότυπα στον προσδιορισμό μετάλλων σε εδάφη με ICP-MS.	39

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΓΕΝΙΚΗ ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια το έδαφος επηρεάζεται έντονα από διάφορες παρεμβάσεις, οι οποίες έχουν ως σκοπό την βελτίωση των ιδιοτήτων του και την αύξηση της παραγωγής. Οι παρεμβάσεις είναι ικανές να εμπλουτίσουν τα εδάφη με θρεπτικά συστατικά αλλά και με επιμολυντές ρύπους. Οι ρύποι είναι τοξικές ουσίες που εισέρχονται στο περιβάλλον τόσο από ανθρωπογενείς όσο και από φυσικές πηγές. Ορισμένες διεργασίες, όπως οι μεγάλες βιομηχανίες, η καύση λιγνίτη και η καύση απορριμμάτων, έχουν ως αποτέλεσμα την εμφάνιση σοβαρών επιμολυντών στην αλυσίδα της ζωής (νερό, αέρας και έδαφος) και τη μεταφορά τους στα φυτά, τα ζώα και τον άνθρωπο. (Bhunia, 2017). Τέτοιες ενώσεις είναι τα διάφορα βαρέα μέταλλα, ορισμένα μεταλλοειδή και άλλες ενώσεις όπως φυτοφάρμακα, πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες κ.ά. (Chin, 2010).

Εννοιολογικά, τα βαρέα μέταλλα είναι μέταλλα με υψηλό ατομικό βάρος και μεγαλύτερη πυκνότητα από 5 g/cm^3 . Το κάδμιο (Cd), ο μόλυβδος (Pb), ο χαλκός (Cu) και ο ψευδάργυρος (Zn), το νικέλιο (Ni) είναι από τα μέταλλα που προκαλούν ιδιαίτερη ανησυχία ενώ από τα μεταλλοειδή το αρσενικό είναι εκείνο που έχει συνδυαστεί με σοβαρά προβλήματα υγείας στον άνθρωπο και σοβαρές περιβαλλοντικές επιβαρύνσεις (Zhangetal. 2019). Τα βαρέα μέταλλα προέρχονται από πολλές πηγές, όπως η βιομηχανία, η εξόρυξη και η γεωργία. Όσον αφορά τις πηγές στη γεωργία, αυτές μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε λίπανση, φυτοφάρμακα, χρήσης κοπριάς από ζώα για εδαφοβελτιωτικά και λύματα [Lietal., 2014]. Σήμερα, ο κίνδυνος ρύπανσης του περιβάλλοντος από βαρέα μέταλλα αυξάνεται ραγδαία και δημιουργεί λόγω συνεχούς βιοσυσώρευσής τους που οδηγεί στην πρόσληψη τους από τα φυτά (Tóthetal. 2016). Η αρνητική τους επίδραση για ορισμένα μέταλλα ξεκινάει από πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (μόλυβδος, κάδμιο), ενώ οι τοξικές δόσεις είναι σε μεγαλύτερα επίπεδα, ενώ σε χαμηλά επίπεδα θεωρούνται απαραίτητα θρεπτικά συστατικά (μαγγάνιο, χαλκός, σίδηρος και ψευδάργυρος).

1.2 Πηγές προέλευσης και εκπομπής μετάλλων στο έδαφος.

Οι δύο κύριες πηγές επιμόλυνσης με μέταλλα στα εδάφη είναι οι διάφορες φυσικές διαδικασίες και ο άνθρωπος. Οι φυσικές πηγές είναι κυρίως ιζηματογενή πετρώματα,

ηφαιστειακές εκρήξεις, ο σχηματισμός και η διάβρωση των βράχων, πηγές με ιαματικά λουτρά, ενώ οι ανθρωπογενείς πηγές περιλαμβάνουν τη βιομηχανία, τη γεωργία, την εξόρυξη και οικιακά λύματα (Roozbahani et al., 2015). Ωστόσο, η ακριβής προέλευση δεν μπορεί πλήρως αν αποσαφηνιστεί και απαιτεί σύγχρονες χημειομετρικές μεθόδους (Sutkowska et al., 2020).

Οι βιομηχανίες, η γεωργία, τα ορυχεία και τα αστικά λύματα θεωρούνται ανθρωπογενείς πηγές των βαρέων μετάλλων. Πολλή σημαντική είναι η αγροτική εκμετάλλευση για τη συσσώρευση βαρέων μετάλλων και μεταλλοειδών στο έδαφος. Πιο συγκεκριμένα, η χρήση λιπασμάτων, φυτοφαρμάκων, αλλά και οι σύγχρονες μέθοδοι εκμετάλλευσης της αστικής ύλης ως εδαφοβελτιωτικό έχουν ενισχύσει την παρουσία μεταλλικών στοιχείων, κυρίως μόλυβδου, χρωμίου, νικελίου, αρσενικού και άλλων μετάλλων στο έδαφος και μέσω της τροφικής αλυσίδας στα φυτά, στα ζώα και στον άνθρωπο. Ενδεικτικά, στον πίνακα 1.1 παρουσιάζονται ενδεικτικά το εύρος συγκεντρώσεων σε λιπάσματα παγκοσμίως.

Πίνακας 1.1: Εύρος περιεκτικότητας μεταλλικών στοιχείων σε χρησιμοποιούμενα λιπάσματα (Alloway, 2013).

Μεταλλικό στοιχείο	Εύρος περιεκτικότητας σε λιπάσματα (mg/kg)
Κάδμιο	0.1-170
Μόλυβδος	1.0-300
Χαλκός	7.0-225
Ψευδάργυρος	50-1450

Το κάδμιο και ο μόλυβδος απαντώνται πιο σπάνια καθώς είναι γνωστή η τοξικότητά τους και συνήθως απαγορεύεται η παρουσία τους. Συνήθως απαντώνται σε φωσφορούχα λιπάσματα (Chen et al., 2020). Αντίθετα, χαλκός, ψευδάργυρος, αλλά και άλλο μέταλλα και μεταλλοειδή όπως μαγγάνιο και βόριο χρησιμοποιούνται σε καθαρή μορφή ή σαν πρόσθετα για την θρέψη των φυτών, καθώς είναι απαραίτητα θρεπτικά συστατικά. Μάλιστα, ο χαλκός μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε πολύ υψηλές περιεκτικότητες καθώς αποτελεί βασικό μυκητοκτόνο. Η υπερβολική χρήση λιπασμάτων για μεγάλο χρονικό διάστημα έχει ως αποτέλεσμα τη συσσώρευση μετάλλων στα γεωργικά εδάφη μειώνοντας τη γονιμότητα του εδάφους και κατά συνέπεια την ανάπτυξη και την παραγωγικότητα των φυτών. Με βάση την ικανότητα

συσσώρευσής τους ο χαλκός, ο ψευδάργυρος, το κάδμιο και ο μόλυβδος έχουν τη μεγαλύτερη τοξικότητα ειδικά αν πρόκειται για όξινα εδάφη (Aietal. 2020).

1.3 Επίδραση μετάλλων στη γεωργία.

Στη τοξικότητα των βαρέων μετάλλων και γενικά των μεταλλικών στοιχείων και των μεταλλοειδών σημαντικό παράγοντα παίζει το pH του εδάφους. Γενικά, η τοξικότητα αυξάνεται όταν το pH είναι χαμηλό και βρίσκεται στην περιοχή μεταξύ 5.5-6.0. Το γεγονός αυτό συμβαίνει καθώς σε αυτές τις τιμές επηρεάζεται έντονα η κινητικότητα τους και η διαλυτότητά τους. Σημαντικός επίσης παράγοντας είναι και η περιεκτικότητα σε ολικό και ενεργό ανθρακικό ασβέστιο. Γενικά, η περιεκτικότητα σε ολικό ανθρακικό ασβέστιο θα πρέπει να υπερβαίνει το 10%, ενώ το ενεργό ανθρακικό ασβέστιο να είναι μικρότερο από 5%, ώστε να μειώνεται ο κίνδυνος εμφάνισης τοξικότητας. Πιο συγκεκριμένα, σε μέσα ασβεστούχα εδάφη (περιεκτικότητα μεγαλύτερη από 15%) δημιουργούνται έντονα φαινόμενα μείωσης της διαθεσιμότητας σε φωσφόρο, σίδηρο, μαγγάνιο, μόλυβδο, κάδμιο, ψευδάργυρο και βόριο, λόγω του αυξημένου εδαφικού pH. Σε αντίθετη περίπτωση, δηλαδή σε χαμηλής σύστασης ασβεστούχα εδάφη, υπάρχει άμεσος κίνδυνος αύξησης της τοξικότητας των μετάλλων. Στην εικόνα 1.1 εμφανίζεται πραγματική εικόνα από τοξικότητα μαγγανίου σε φυτά αμπέλου.



Εικόνα 1.1: Εμφάνιση φύλλων αμπέλου από τοξικότητα μαγγανίου.

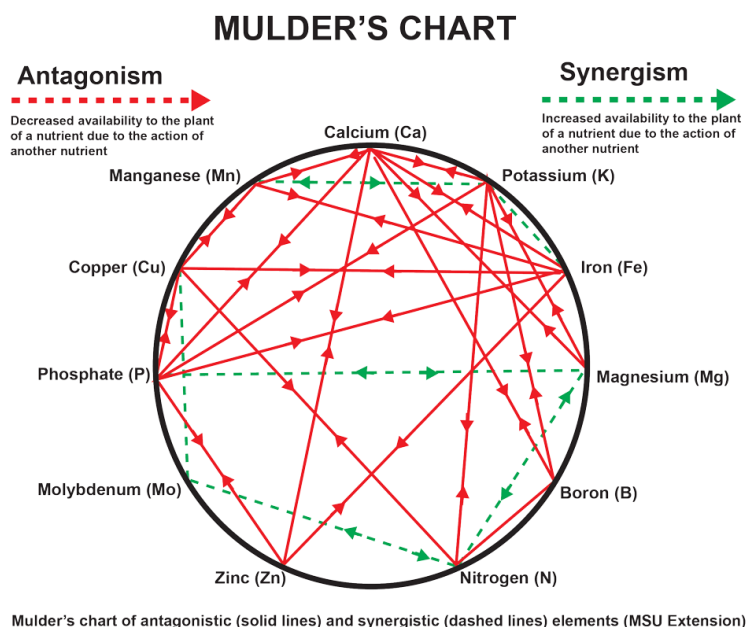
Στην εργασία των Sutkowskaetal., πραγματοποιήθηκε μια εκτεταμένη μελέτη της περιεκτικότητας βαρέων μετάλλων σε εδάφη κοντά σε βιομηχανική περιοχή στη Νότια Πολωνία. Στην εργασία τους χρησιμοποίησαν διαφορετικούς δείκτες ρύπανσης για να προσδιορίσουν τη συσσώρευση που έχει προκληθεί από τα βαρέα μέταλλα των αποβλήτων βιομηχανιών στα διάφορα στρώματα του εδάφους. Τα αποτελέσματά τους απέδειξαν ότι σε επιφανειακά έως μικρού βάθους εδάφη ο μόλυβδος είχε τη μεγαλύτερη συγκέντρωση, ακολουθούμενος από το κάδμιο και το μόλυβδο. Αντίθετα, όσο το βάθος μεγάλωνε η σειρά κατάταξης αντιστρέφονταν (Sutkowskaetal. 2020).

Από τα πλέον επικίνδυνα βαρέα μέταλλα είναι το κάδμιο το οποίο είναι ιδιαίτερα τοξικό και έχει μεγάλη ικανότητα συσσώρευσης. Το κάδμιο γίνεται ιδιαίτερα επικίνδυνο, όταν πρόκειται για ιδιαίτερα όξινα εδάφη ($\text{pH} < 6.0$) και όταν περιοχή βρίσκονται αγροκτηνοτροφικές μονάδες ή βαριές βιομηχανίες. Σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε από την ομάδα Zengetal (2015), οι οποίοι μελέτησαν την περιεκτικότητα καδμίου σε τρεις διαφορετικές αγροτικές περιοχές της επαρχίας Χουνάν στην Κίνα, βρέθηκε ότι η μέση περιεκτικότητα καδμίου στα εδάφη ισούταν με 1.4 mg/kg . Επιπλέον, η ερευνητική ομάδα Chrastnýetal (2015) μελέτησαν την κατανομή των ισοτόπων καδμίου σε διάφορα βάθη αγροτοδοσικών εκτάσεων και απέδειξαν ότι τα ισότοπα μεγαλύτερου ατομικού αριθμού συσσωρεύονταν σε μικρά βάθη ενώ τα ισότοπα μικρότερου βάρους στα μεγαλύτερα βάθη. Βασικός ρόλος του καδμίου είναι η αναστολή της ανάπτυξης των μικροοργανισμών στο έδαφος με αποτέλεσμα τα εδάφη σε βάθος χρόνου να καθίστανται άγονα και προβληματικά (Liaoetal., 2005). Η συγκεκριμένη δράση του καδμίου γίνεται ακόμα χειρότερη σε αλατούχα εδάφη, καθώς η αλατότητα προκάλεσε μείωση της μικροβιακής αναπνοής (Raiesi&Sadeghi, 2019).

Ο μόλυβδος είναι επίσης υψηλής τοξικότητας και η μακροχρόνια έκθεση δημιουργεί σοβαρά προβλήματα στην καλλιέργεια. Η τοξική του δράση είναι παρεμφερής με του καδμίου καθώς οδηγεί σε μείωση της μικροβιακής αναπνοής με αποτέλεσμα και πάλι να μειώνεται η διαθεσιμότητα σε οργανική ουσία με αποτέλεσμα τη μείωση της γονιμότητας. Επιπλέον, ο μόλυβδος και το κάδμιο είναι ιδιαίτερα τοξικοί ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις για τους γαιοσκώληκες, οι οποίοι αποτελούν σπουδαία είδη για τη γονιμότητα εδαφών (Dotaniyaetal. 2020). Η συγκέντρωση του εξαρτάται και πάλι με το εδαφικό pH, ενώ έχει αποδειχτεί ότι η

συσσώρευση του στα φυτά εξαρτάται από την κατιονταλλακτική ικανότητα του εδάφους, ενώ επηρεάζεται και από την παρουσία χουμικών οξέων (Vegaetal., 2010).

Ο χαλκός, ο σίδηρος, το μαγγάνιο και ο ψευδάργυρος αποτελούν σημαντικά μικροθρεπτικά συστατικά για τα φυτά. Επιπρόσθετα, αποτελούν τα πιο γνωστά συστατικά στο έδαφος και μάλιστα σε υψηλές περιεκτικότητες. Επομένως, σε αντίθεση με το μόλυβδο και το κάδμιο, στα συγκεκριμένα θρεπτικά συστατικά θα πρέπει να βρεθεί η κατάλληλη ισορροπία μεταξύ θρέψης και τοξικότητας. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με τις μετρήσεις των συγκεντρώσεων υποβάθρου, ενώ σε περιοχές με αγροτικές καλλιέργειες ένας άλλος τρόπος ελέγχου της τοξικότητας είναι η φυλλοδιαγνωστική ανάλυση, η οποία είναι ικανή να δείξει τα επίπεδα μεταφοράς των συγκεκριμένων μετάλλων από το έδαφος στα φυτά. Η τοξικότητα των συγκεκριμένων μετάλλων είναι πολύ έντονη σε μικροοργανισμούς και στα φυτά. Ειδικά στα φυτά εμφανίζονται έντονα κόκκινα καμένα φύλλα (Εικόνα 1.1) (Vlcek&Pohanka, 2018). Ο χαλκός, για παράδειγμα, είναι ένας ευρέως χρησιμοποιούμενο μυκητοκτόνο που χρησιμοποιείται στις καλλιέργειες και επιβαρύνει σημαντικά το έδαφος. Ομοίως, ο σίδηρος, ο ψευδάργυρος και το μαγγάνιο προστίθενται σε ετήσια βάση από τους γεωπόνους ως λίπασμα, ενώ είναι και από τα πλέον γνωστά διαφυλλικά σκευάσματα. Επομένως, η συγκέντρωσή τους στα εδάφη αυξάνεται σημαντικά με την πάροδο των ετών. Συνήθως, η τοξικότητά τους σχετίζεται με το μπλοκάρισμα άλλων θρεπτικών συστατικών καθώς δρουν ανταγωνιστικά. Στο σχήμα 1.1 παρουσιάζεται το διάγραμμα MULDER, το οποίο δείχνει την συνεργιστική και ανταγωνιστική δράση των μετάλλων στο έδαφος.



Σχήμα 1.1: Συνεργιστική και ανταγωνιστική δράση μετάλλων στο έδαφος

1.4 Συγκεντρώσεις μετάλλων στα εδάφη και νομοθεσία.

Στον πίνακα 1.2 παρέχονται οι συγκεντρώσεις μετάλλων σε εδάφη από διάφορες εργασίες.

Πίνακας 1.2: Περιεκτικότητα μετάλλων σε εδάφη από διαφορετικές περιοχές διαφορετικών χωρών

Περιοχή	Περιεκτικότητα μετάλλων (mg/kg)							
	Cu	Pb	Zn	Ni	Mn	Cd	Cr	As
Ισπανία (Almeria) Rodríguez Martín et al. (2013)	25.7	25.6	65.7	26.9		0.4	29.6	
Ισπανία (Alicante) Micó et al. (2006)	22.5	22..8	52.8	20.9	295	0.34	26.5	
Ισπανία (Murcia) Acosta et al. (2011)	11.0	48.9	18.4	13.5	152	0.22	17.6	
Ισπανία (Ebro basin) Rodríguez Martín et al. (2006)	17.3	17.4	57.5	20.5		0.42	20.3	
Ισπανία(Castellón) Peris et al. (2008)	36.6	55.8	78.5	19.3	385	0.33	33.3	
Ιταλία (Piemonte) Facchinelli et al. (2001)	58.3	16.1	62.7	83.2			46.2	
Ισπανία (Duero basin) Nanos and Rodríguez Martín (2012)	11.0	14.1	42.4	15.1		0.16	20.5	
Κροατία (Zagreb) Romic and Romic (2003)	20.8	25.9	77.9	49.5	613	0.66		

Κίνα (Shunyi) Lu et al. (2012)	22.4	20.4	69.8			0.14		7.85
Κίνα (Dehui) Sun et al. (2013)	18.9	35.4	58.9	20.8			49.7	
Κίνα (Huizhou) Cai et al. (2012)	16.7	44.7	57.2	14.9		0.10	27.6	10.2
Κίνα (Jiangsu) Huang et al. (2007)	33.9	35.7	97.1	38.5		0.30	77.2	10.2
Ελλάδα (Θήβα) Antibachi et al. (2012)	32.0	24	67.0	1591	1010		277	
Ελλάδα (Αργολίδα) Kelepertzis (2014)	74.7	19.7	74.7	147	1020	0.54	83.1	6.95

Από τον πίνακα 1.2 παρατηρούμε ότι γενικά οι περιεκτικότητες στα διάφορα εδαφικά δείγματα από τις διάφορες περιοχές είναι παρόμοιες με εξαίρεση το μαγγάνιο, το χρώμιο και το νικέλιο. Ο χαλκός γενικά κυμαίνεται από 11 έως 75 mg/kg, ο μόλυβδος από 14 έως 56 mg/kg, ο ψευδάργυρος από 18 έως 98 mg/kg 98 και το κάδμιο από 0.1 έως 0.8 mg/kg. Σημαντική διαφοροποίηση υπάρχει μόνο στο μαγγάνιο, το νικέλιο και το χρώμιο όπου οι περιοχές της Θήβας και της Αργολίδας στην Ελλάδα έχουν στατιστικά σημαντικά υψηλότερες περιεκτικότητες οι οποίες έχουν αποδοθεί στο έδαφος των συγκεκριμένων περιοχών που είναι εμπλουτισμένα με αυτά τα μέταλλα (Antibachietal., 2012). Μάλιστα, σε μια άλλη εργασία που αφορούσε γεωργικά προϊόντα από την περιοχή της Θήβας (καρότα και πατάτες) βρέθηκε ότι τα συγκεκριμένα μέταλλα περνάνε και στα γεωργικά προϊόντα (Kirkilliset al., 2012).

Σύμφωνα με την οδηγία 86/278 της ΕΕ, έχουν οριστεί ορισμένες οριακές τιμές βαρέων μετάλλων σε εδάφη (Πίνακας 1.3).

Πίνακας 1.3: Οριακές τιμές συγκεντρώσεων στο έδαφος σύμφωνα με την οδηγία 86/278 της ΕΕ.

Μέταλλο	Οριακές τιμές σε mg/kg
Cd	1-3
Cu	50-140
Ni	30-75
Pb	50-300
Zn	150-300
Hg	1-1.5

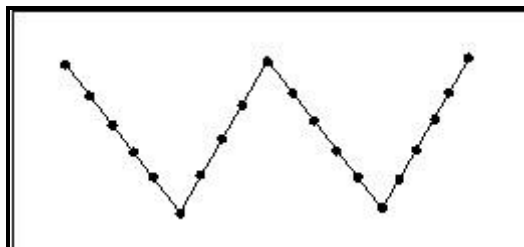
Με βάση τον πίνακα 1.3 φαίνεται πως τα επίπεδα νικελίου στα εδάφη της Αργολίδας και της Θήβας είναι σε υψηλότερα επίπεδα από τις οριακές τιμές της οδηγίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΕΔΑΦΗ

2.1 Δειγματοληψία και προετοιμασία των δειγμάτων στο εργαστήριο

Η δειγματοληψία του εδάφους αποτελεί κρίσιμη παράμετρο η οποία παίζει καθοριστικό ρόλο την αβεβαιότητα των μετρήσεων. Το έδαφος είναι γενικά ανομοιογενές δείγμα και για το λόγο αυτό πριν καθοριστεί ο αριθμός δειγμάτων και το βάθος δειγματοληψίας θα πρέπει να οριστεί ο σκοπός δειγματοληψίας. Πρακτικά, υπάρχουν δύο κύριοι μέθοδοι δειγματοληψίας ανάλογα με το σκοπό ανάλυσης (Byrnes, 2023):

- I. **η τυχαία δειγματοληψία:** η συγκεκριμένη μέθοδος χρησιμοποιείται όταν δεν υπάρχει κάποιο ιστορικό στην περιοχή και απαιτείται απλά ο προσδιορισμός των μετάλλων τους εδάφους για γνώση είτε των επιπέδων θρέψης είτε των συγκεντρώσεων υποβάθρου των μεταλλικών στοιχείων. Σε αυτή την περίπτωση λαμβάνονται συνήθως δείγματα σύμφωνα με το σχήμα 2.1 (δειγματοληψία W) σε δύο ή τρία διαφορετικά βάθη (συνήθως 0-30 cm, 30-60 cm και 60-90 cm).



Σχήμα 2.1: Δειγματοληψία εδάφους τύπου W.

- II. **η στοχευμένη δειγματοληψία:** η συγκεκριμένη μέθοδος πραγματοποιείται όταν υπάρχει υποψία ρύπανσης στο έδαφος από συγκεκριμένο φορέα ή επιχείρηση (π.χ μια βιομηχανία). Σε αυτή την περίπτωση λαμβάνονται πολλά δείγματα κοντά στην πιθανή πηγή ρύπανσης τόσο σε βάθος όσο και σε μήκος ενώ αυτά μειώνονται όσο απομακρυνόμαστε από την πηγή. Αν ο φορέας είναι ρυπαντής αναμένεται κοντά στην πηγή να έχουμε αύξηση ρυπογόνων ουσιών ενώ όσο απομακρυνόμαστε η περιεκτικότητα να μειώνεται τόσο σε μήκος όσο και σε βάθος.

Γενικά, για τη δειγματοληψία εδάφους πρέπει να τηρηθούν οι παρακάτω κανόνες:

- Χρήση ειδικού δειγματολήπτη τύπου καρότου.

- Λήψη περίπου ενός δείγματος ανά ένα με δύο στρέμματα.
- Λήψη δείγματος από 0-30 και 30-90 εκατοστά ανάλογα το σκοπό προσδιορισμού των μετάλλων.
- Λήψη υποδειγμάτων σε περίπτωση ορατής διαφοροποίησης του εδάφους (π.χ αμμώδες με αργιλώδες, ασβεστούχο με μη ασβεστούχο) ή κλίσης του εδάφους.
- Πρέπει να αποφεύγεται η λήψη δειγμάτων κοντά σε οδούς, μαντριά και φράχτες.
- Ο χρόνος δειγματοληψίας επηρεάζει την περιεκτικότητα μεταλλικών στοιχείων λόγω π.χ βροχοπτώσεων ή υψηλών θερμοκρασιών ή λιπάνσεων.
- Για την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων θα πρέπει να ελέγχεται και το νερό της περιοχής αν πρόκειται για εδάφη γεωργικής χρήσης.
- Χρήση σωστών δοχείων φύλαξης και μαρκάρισμα με ανεξίτηλο μαρκαδόρο ή με χρήση ειδικής ετικέτας.
- Άμεση μεταφορά στο εργαστήριο.

Κατά την άφιξη στο εργαστήριο, τα δείγματα εδάφους απλώνονται για να στεγνώσουν ή χρησιμοποιούνται φούρνοι με ήπιες συνθήκες θέρμανση (όχι πάνω από 60 °C). Στη συνέχεια τα δείγματα σπάζονται καθώς μπορεί να περιέχουν έντονα συσσωματώματα ειδικά αν πρόκειται για αργιλώδη εδάφη. Στη συνέχεια το αποξηραμένο δείγμα διέρχεται μέσα από κόσκινο αλουμινίου ή νάιλον, συνήθως πλέγματος 2 mm. Με αυτή τη διαδικασία απομακρύνονται πέτρες και άλλα υλικά διαμέτρου >2 mm. Το κλάσμα <2 mm («λεπτή γη») επανατοποθετείται και αποθηκεύεται μέχρι να χρειαστεί. Τα επιμέρους δείγματα μπορούν να αλεσθούν ή να αλεσθούν σε μικρότερο μέγεθος σωματιδίων (π.χ. <150 μm) για να διασφαλιστεί ένα πιο ομοιογενές τμήμα δοκιμής για άμεσες μεθόδους ανάλυσης ή να εκτεθεί μεγαλύτερη επιφάνεια για χώνευση με οξύ.

Υπάρχει μία ελάχιστη μάζα εδάφους, ανάλογα με την ομοιογένεια και το μέγεθος των κόκκων, ώστε το δείγμα που θα αναλυθεί να είναι αντιπροσωπευτικό για ολόκληρο το δείγμα. Ο Jackson(1956) είχε συστήσει πως με βάση το μέγεθος των σωματιδίων απαιτείται μάζα περίπου 5 g για δείγματα που έχουν περάσει από κόσκινο 2 mm ή περίπου 0,7 g για δείγματα που έχουν περάσει από κόσκινο 1 mm. Στις σύγχρονες όμως τεχνικές, όπου τα όρια ανίχνευσης είναι ιδιαίτερα χαμηλά μπορούν να χρησιμοποιηθούν και μάζες μικρότερες από 1 γραμμάριο.

2.2 Διαλυτοποίηση μετάλλων.

Η διαδικασία της διαλυτοποίησης των εδαφών περιλαμβάνει τη χρήση ήπιων ή ισχυρών οξέων ανάλογα το σκοπό προσδιορισμού. Υπάρχουν δύο μορφές των μετάλλων που ενδιαφέρουν τον αναλυτή. Η πρώτη μορφή είναι η ολική περιεκτικότητα των μετάλλων που απαιτεί ισχυρές συνθήκες οξείδωσης και η δεύτερη είναι η ανταλλάξιμη μορφή, η οποία συνήθως χρησιμοποιείται όταν μας ενδιαφέρει η θρέψη ή η κατιοανταλλακτική ικανότητα εδάφους και φυτών. Συνήθως η ανταλλάξιμη μορφή είναι το 10% της ολικής περιεκτικότητας.

2.2.1 Διαλυτοποίηση δειγμάτων για προσδιορισμό ολικής περιεκτικότητας.

Η συνήθης μέθοδος διαλυτοποίησης είναι η υγρή χώνευση με ισχυρά οξέα είτε με χρήση λουτρού υπερήχων, είτε με θέρμανση, είτε με χώνευση σε φούρνο μικροκυμάτων (Εικόνα 2.1). Η χώνευση σε φούρνο μικροκυμάτων παρουσιάζει τα εξής πλεονεκτήματα: α) προσδίδει την ενέργεια απ' ευθείας στο δείγμα, β) ελέγχεται καλύτερα η πίεση και η θερμοκρασία, γ) είναι γρήγορη, δ) απαιτούνται μικροί όγκοι αντιδραστηρίων, ε) προστατεύονται πτητικά στοιχεία, στ) παρέχονται χαμηλότερες τιμές τυφλών δειγμάτων και ζ) επιτυγχάνονται υψηλότερες θερμοκρασίες.

Η διαδικασία της υγρής χώνευσης περιλαμβάνει τα εξής στάδια (Pasiasetal., 2010):

- 1) αρχικά ζυγίζεται μάζα δείγματος εδάφους περίπου 0.5-1.0g και τοποθετούνται σε ειδικά δοχεία χώνευσης από Teflon,
- 2) προστίθενται ποσότητα μείγματος υδροφθορίου και βασιλικού ύδατος (μείγμα νιτρικούς και υδροχλωρικού οξέος) και τοποθετούνται στο φούρνο μικροκυμάτων. Ο λόγος χρήσης των συγκεκριμένων οξέων είναι το γεγονός ότι τα εδάφη περιέχουν υψηλές περιεκτικότητες πυριτικών αλάτων τα οποία διαλυτοποιούνται μόνο με υδροφθόριο. Κατά τη διάρκεια της ανάλυσης δεν πρέπει να χρησιμοποιηθεί πουθενά υαλικό σκεύος λόγω διάβρωσής του από το υδροφθόριο,
- 3) Εφαρμόζεται ειδικό πρόγραμμα στον φούρνο μικροκυμάτων (ενδεικτικά πίνακας 2.1),
- 4) Τα δείγματα μετά το πέρας του προγράμματος αφήνονται να κρυώσουν και

5) αραιώνονται σε τελικό όγκο 20 ml.

Πίνακας 2.1:Ενδεικτικό πρόγραμμα διαλυτοποίησης μετάλλων με φούρνο μικροκυμάτων (Pasiasetal., 2010)

ΣΤΑΔΙΟ	ΙΣΧΥΣ		ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΟΔΟΥ	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (⁰ C)	ΧΡΟΝΟΣ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ
	Μέγιστη	% Ισχύος			
1	1600	100	2 min	165	0 min
2	1600	100	3 min	175	5 min

2.2.2 Διαλυτοποίηση δειγμάτων για προσδιορισμό ανταλλάξιμης μορφής μεταλλικών στοιχείων.

Η ανταλλάξιμη μορφή μεταλλικών στοιχείων δίνει πιο χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με τη θρέψη αλλά και την επιβάρυνση των εδαφών από μεταλλικά στοιχεία. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι το γεγονός ότι το έδαφος δεν περιέχει ισχυρά οξέα ώστε να είναι δυνατή η πλήρης διαλυτοποίηση των μετάλλων στο πεδίο. Επομένως, με την ανταλλάξιμη μορφή των μεταλλικών στοιχείων προσομοιώνονται καλύτερα οι πραγματικές συνθήκες που επικρατούν στο πεδίο δειγματοληψίας και παρέχονται πιο αξιόπιστες πληροφορίες σχετικά με την ανταλλαξιμότητα μετάλλων και αμέταλλων μεταξύ εδάφους και φυτών.

Η προκατεργασία για τη συγκεκριμένη μέθοδο περιλαμβάνει τα εξής στάδια (<https://www.fao.org/3/cc0048en/cc0048en.pdf>):

- 1) αρχικά ζυγίζεται μάζα δείγματος εδάφους περίπου 5 g και τοποθετούνται σε ποτήρια ζέσεως,
- 2) προστίθενται ποσότητα εκχυλιστικού διαλύματος DTPA(Diethylenetriaminepentaaceticacid) ίση με 20 mL. Το συγκεκριμένο εκχυλιστικό διάλυμα παρασκευάζεται ως εξής: διαλύεται ποσότητα 1.967 gDTPA, 14.919 gTEA (Triethanolamine) και 1.470 gCaCl₂ (Calciumchloridedihydrate) σε 900

mLαπιονισμένο νερό. Στη συνέχεια πραγματοποιείται ρύθμιση του pH στην τιμή 7.3 ± 0.2 με οξικό οξύ ή υδροχλωρικό οξύ. Το διάλυμα αραιώνεται σε τελικό όγκο 1000 mL με απιονισμένο νερό και έχει χρόνο ζωής έως και 3 μήνες.

- 3) Το δείγμα αραιώνεται σε τελικό όγκο 50 mL.
- 4) Ακολουθεί ανάδευση συνεχής σε μαγνητικό αναδευτήρα για περίπου δύο ώρες
- 5) Αφήνεται σε ηρεμία για περίπου μισή ώρα και φυγοκεντρείται.
- 6) Λαμβάνεται το υπερκείμενο διάλυμα και προσδιορίζεται η περιεκτικότητα σε μέταλλα.

2.2.3 Διαδικασία διαδοχικής εκχύλισης εδαφικών δειγμάτων

Η συγκεκριμένη διαδικασία ακολουθείται ώστε να προσδιορίσει και να αξιολογήσει το κλάσμα της συνολικής περιεκτικότητας σε μέταλλα που σχετίζονται με συγκεκριμένες ορυκτές φάσεις του εδάφους. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται διάφορα εκχυλιστικά μέσα που έχουν ως σκοπό την εκχύλιση συγκεκριμένων βαρέων μετάλλων από ορυκτές φάσεις. Κάθε εκχυλιστικό στοχεύει σε διαφορετικό μεταλλικό στοιχείο το οποίο βρίσκεται σε διαφορετική ορυκτή φάση και καθένα από τα οποία θα έχει διαφορετική διαλυτότητα, κινητικότητα και πιθανές περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Ένας τρόπος για να βελτιωθεί η επιλεκτικότητα της εκχύλισης του εδάφους είναι η εφαρμογή όχι ενός, αλλά μιας σειράς αντιδραστηρίων, προκειμένου να αυξηθεί η εκχυλιστική δύναμη. Τα μέταλλα που απελευθερώνονται πρώτα είναι εκείνα που συνδέονται πιο ασθενώς με το έδαφος και έτσι έχουν τη μεγαλύτερη δυνατότητα κινητικότητας (π.χ βόριο). Η διαδοχική χημική εκχύλιση μπορεί να υποδιαιρέσει την περιεκτικότητα σε μέταλλα του εδάφους σε κλάσματα, που συνδέονται ονομαστικά με διαφορετικές ορυκτές φάσεις και οι οποίες είναι πιθανό να ανταποκρίνονται με διαφορετικούς τρόπους σε αλλαγές στις περιβαλλοντικές συνθήκες, όπως το pH ή το δυναμικό οξειδοαναγωγής. Μια μεγάλη ποικιλία διαδοχικών διαδικασιών εκχύλισης έχει προταθεί στην εργασία των Tessier et al. (1979). Σε αυτές τις τεχνικές υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ των αποτελεσμάτων που λαμβάνονται από τα διαφορετικά εργαστήρια καθώς η περιεκτικότητα των μετάλλων εξαρτάται από τα αντιδραστήρια και το χρόνο εκχύλισης. Οι δυσκολίες στη σύγκριση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από διαφορετικά πρωτόκολλα οδήγησαν στην ανάπτυξη, υπό την αιγίδα του Κοινοτικού Γραφείου Αναφοράς της Επιτροπής των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων (BCR), μιας

εναρμονισμένης εκχύλισης τριών σταδίων η οποία αργότερα τροποποιήθηκε για να βελτιώσει τη διάλυση του οξειδίου του σιδήρου (Ureetal. ,1993). Για τον ακριβή και ορθό προσδιορισμό των διαφόρων μορφών μετάλλων προτάθηκε και σχεδιάστηκε ένα πιστοποιημένο υλικό αναφοράς που ζητούσε τη διαδοχική εκχύλιση πέντε σταδίων όπως φαίνεται στον πίνακα 2.2.

Πίνακας 2.2: Στάδια διαδοχικής εκχύλισης για προσδιορισμό μετάλλων με διαφορετικές ιδιότητες (Rauret et al., 1999).

Στάδιο	Εκχυλιστικό μέσο	Μέταλλα στόχοι
1	0.11M οξικό οξύ	Διαλυτά και ανταλλάξιμα κατιόντα και ανθρακικά
2	0.5 M υδροχλωρικό οξύ	Οξειδία σιδήρου και μαγνησίου
3	Υπεροξείδιο του υδρογόνου	Θειούχες ενώσεις και οργανική ουσία
4	Βασιλικό ύδωρ	Λοιπές μη διαλυτές ενώσεις

Η διαδοχική εκχύλιση έχει βοηθήσει σημαντικά για τη μελέτη της συμπεριφοράς των βαρέων μετάλλων στα εδάφη. Ο αναλυτής όμως θα πρέπει πάντα να γνωρίζει τους εγγενείς περιορισμούς της προσέγγισης, συμπεριλαμβανομένης της πιθανής ανακατανομής των αναλυτών, της μη επιλεκτικότητας των αντιδραστηρίων και της ατελούς εκχύλισης.

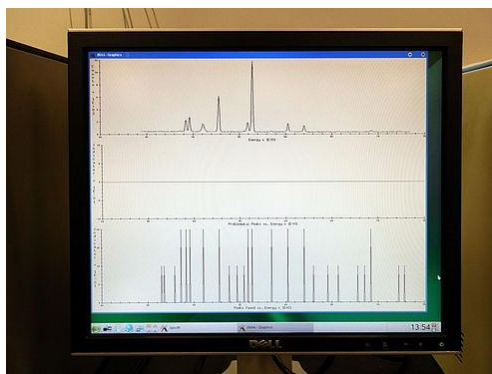
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΕΔΑΦΗ

3.1 Άμεσες μέθοδοι προσδιορισμού μετάλλων.

Οι άμεσες μέθοδοι προσδιορισμού είναι σπουδαίας σημασίας καθώς μειώνουν το χρόνο ανάλυσης εφόσον δεν απαιτείται προκατεργασία του δείγματος ενώ μπορούν να εφαρμοστούν απευθείας στο πεδίο. Παρακάτω θα περιγράψουν οι σημαντικότερες από αυτές που χρησιμοποιούνται στον προσδιορισμό βαρέων μετάλλων σε εδάφη.

3.1.1 Διάταξη νετρονικής ενεργοποίησης.

Στη διάταξη νετρονικής ενεργοποίησης (Instrumental Neutron Activation Analysis, INAA) το δείγμα τοποθετείται σε έναν αντιδραστήρα μέσω ενός συστήματος τηλεχειρισμού και ακτινοβολείται με μια γνωστή ροή θερμικών νετρονίων. Σταθερά ισότοπα μπορούν να συλλάβουν αυτά τα νετρόνια και να μετατραπούν σε ραδιονουκλίδια. Το δείγμα στη συνέχεια αφαιρείται και τα προϊόντα ενεργοποίησης ποσοτικοποιούνται, συνήθως με γ-φασματομετρία. Το INAA ήταν η πρώτη τεχνική ικανή να πραγματοποιήσει μη καταστροφική ανάλυση πολλαπλών στοιχείων σε μικρά (50–100 mg) στερεά δείγματα με όρια ανίχνευσης < 1 mg/kg. Μειονεκτήματα είναι οι απαιτήσεις για εξειδικευμένες εγκαταστάσεις ακτινοβολήσης και υψηλά εκπαιδευμένο προσωπικό, οι οποίες περιορίζουν τη διαθεσιμότητα της τεχνικής σε εθνικές εγκαταστάσεις. Οι πρόσφατες εφαρμογές περιλαμβάνουν μελέτη της συσσώρευσης Cr, Fe, Mn και Zn σε αρόσιμα εδάφη τροποποιημένα με χημικό λίπασμα και ζωική κοπριά, έρευνα εδαφών που επηρεάζονται από την εκμετάλλευση θειούχων και μέτρηση 16 ιχνοστοιχείων για την αξιολόγηση ανθρωπογενών επιρροή στα γεωργικά εδάφη στην Αργεντινή. Ωστόσο, η έλλειψη εγκαταστάσεων, οι ανησυχίες για την πυρηνική ακτινοβολία και οι βελτιώσεις σε άλλες αναλυτικές τεχνικές σημαίνουν ότι η χρήση του INAA γίνεται λιγότερο συχνή και αποδεκτή (Dotaniya et al., 2020, Ogiyama et al., 2006).



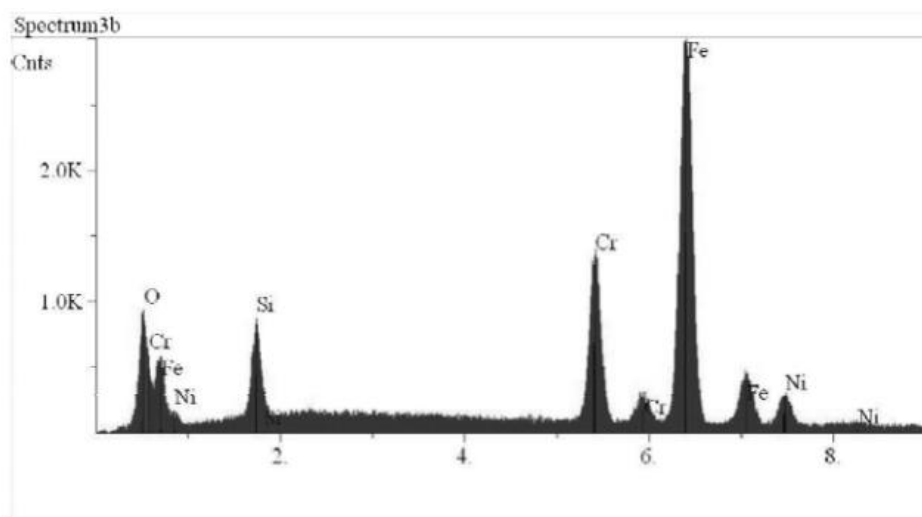
Εικόνα 3.1: Φάσμα διάταξης νετρονικής ενεργοποίησης (<https://tinyurl.com/2sjw4fff>)

3.1.2 X-Rayτεχνικές.

Η φασματομετρία φθορισμού ακτίνων X (XRF) είναι μια πολύ σημαντική τεχνική που χρησιμοποιείται για τον ταυτόχρονο προσδιορισμό πολλαπλών στοιχείων. Είναι μία τεχνική η οποία δεν επηρεάζεται εύκολα από το είδος του δείγματος ενώ διαθέτει όρια ανίχνευσης επιπέδων mg/kg και είναι μη καταστροφική τεχνική και έχει τη δυνατότητα να προσδιορίζει στοιχεία με ατομικό αριθμό πάνω από 8. Στη τεχνική XRF, τα δείγματα ακτινοβολούνται με πρωτογενείς ακτίνες X, συνήθως από πηγή ακτίνων X ή πηγή ραδιενέργειας και γίνεται παραγωγή εσωτερικών ηλεκτρονίων τα οποία απελευθερώνουν ενέργεια παρέχονταςτο φάσμα φθορισμού. Χρησιμοποιούνται δύο τύποι οργάνων: φθορισμός ακτίνων X με διασπορά μήκους κύματος και φθορισμός ακτίνων X με διασπορά ενέργειας. Στην πρώτη περίπτωση η ακτινοβολία που εκπέμπεται από το δείγμα διαθλάται σε διαφορετικές κατευθύνσεις και ένας ανιχνευτής (Si(Li)) μετακινείται για να ανιχνεύσει τις ακτίνες X με διαφορετικά μήκη κύματος (εναλλακτικά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν αρκετοί ανιχνευτές σε σταθερές γωνίες). Στη δεύτερη περίπτωση, χρησιμοποιείται ένας μόνο ανιχνευτής σε συνδυασμό με έναν πολυκαναλικό αναλυτή. Τα όργανα με διασπορά ενέργειας είναι φθηνότερα από τα αντίστοιχα διασποράς ακτινοβολίας, αλλά δεν προσφέρουν καλύτερη ακρίβεια. Η προετοιμασία των δειγμάτων για ανάλυση XRF περιλαμβάνει την άλεση σε λεπτούς κόκκους και στη συνέχεια είτε υποβάλλονται σε σύντηξη, είτε συμπιέζονται σε σφαιρίδια σκόνης. Τα φαινόμενα μήτρας εμφανίζονται στο XRF και πρέπει να εφαρμοστούν μαθηματικές διορθώσεις εάν πρόκειται να ληφθούν ακριβή αποτελέσματα (Shibata et al., 2009, Nakayama et al., 2007, Rousseau, 2006).

Τα βασικά πλεονεκτήματα που προσφέρει η φθορισμομετρία με ακτίνες X είναι τα παρακάτω:

- ✓ Άμεσος προσδιορισμός μετάλλων σε υγρά και στερεά δείγματα
- ✓ Χρήση σε πολλές μήτρες
- ✓ Ελάχιστος χρόνος ανάλυσης λόγω μικρής προετοιμασίας δειγμάτων
- ✓ Μη καταστροφική μέθοδος προσδιορισμού μετάλλων
- ✓ Απλά ευανάγνωστα φάσματα ακτίνων X (Σχήμα 3.1)
- ✓ Προσδιορίζει ποιοτικά και ποσοτικά τους αναλυτές
- ✓ Δεν εμφανίζονται πτώσεις σήματος με το χρόνο ανάλυσης.



Σχήμα 3.1: Φάσμα ακτίνων X (<https://tinyurl.com/5faxad2f>)

Τα στάδια της ανάλυσης βαρέων μετάλλων σε εδάφη με την τεχνική της XRF είναι τα εξής (<https://tinyurl.com/5faxad2f>):

1. Εκπομπή της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας από το δείγμα μέσω του βομβαρδισμού του με υψηλής ενέργειας φωτόνια, ηλεκτρόνια, πρωτόνια, κ.α.
2. Επιλογή μια χαρακτηριστικής γραμμής εκπομπής
3. Ανίχνευση και επεξεργασία της χαρακτηριστικής γραμμής ώστε να προκύψει η σχετική ένταση
4. Μετατροπή της έντασης σε στοιχειακή συγκέντρωση.

Η εξέλιξη της τεχνικής XRF περιλαμβάνει την ολική ανάκλαση-XRF στην οποία η προσπίπτουσα δέσμη ακτίνων X κατευθύνεται στην επιφάνεια του δείγματος σε τέτοια γωνία ώστε να ανακλάται, μειώνοντας έτσι τα προβλήματα παρεμβολής που προκαλούνται από τη διείσδυση στον κύριο όγκο του δείγματος (Wobrauschek, 2007) και την εμφάνιση ισχυρών τεχνικών βασισμένων που αναθεωρήθηκαν πρόσφατα από τους Lombi και Susini (2009) – κατάλληλες για άμεση μέτρηση βαρέων μετάλλων στα εδάφη.

3.1.3 Φασματοσκοπία πλάσματος επαγόμενου από λέιζερ.

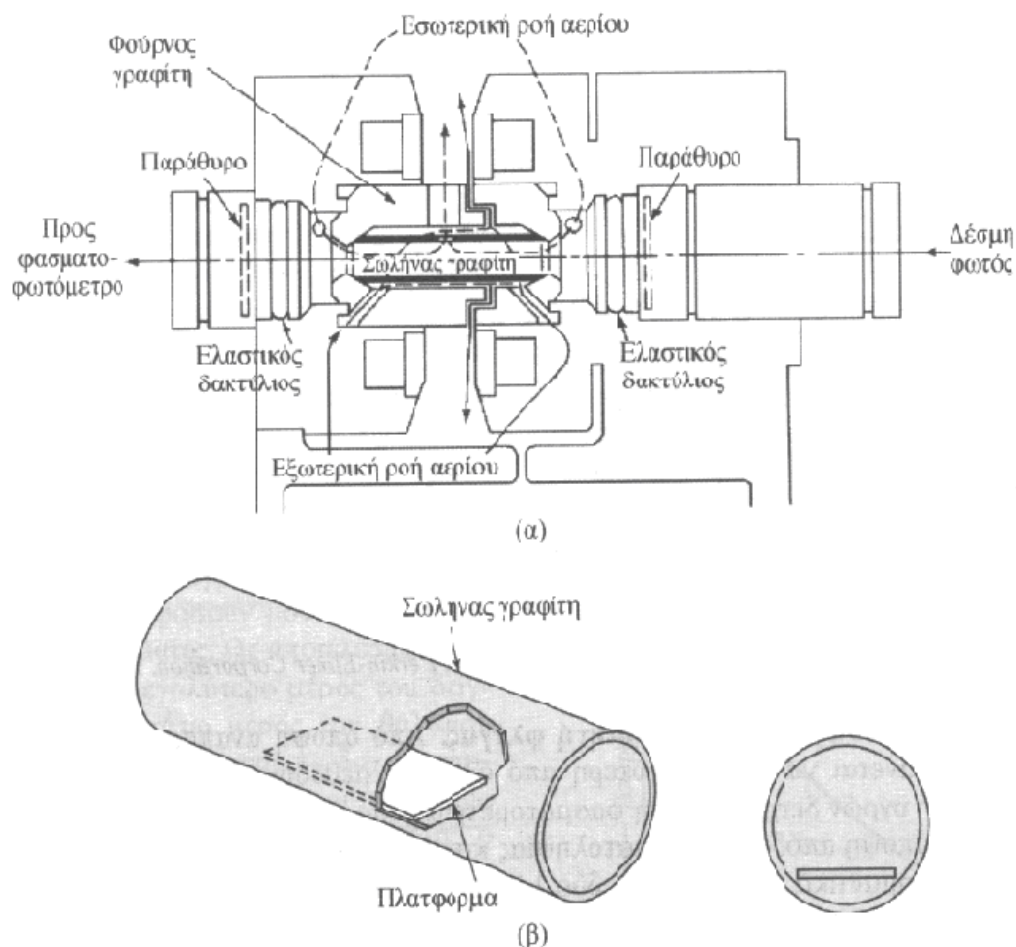
Αυτή είναι μια τεχνική που βασίζεται στη φασματομετρία ατομικής εκπομπής επαγόμενης από λέιζερ και εφαρμόζεται σε μια μεγάλη ποικιλία τύπων δειγμάτων, συμπεριλαμβανομένων των στερεών όπως οι σκόνες και τα εδάφη, με ελάχιστη προετοιμασία δείγματος. Ένα υψηλής ισχύος, παλμικό λέιζερ (συνήθως ένα Nd:YAG είτε στα 1.064 nm είτε με διπλή συχνότητα στα 532 nm) χρησιμοποιείται για την αφαίρεση της επιφάνειας του δείγματος. Αυτό σχηματίζει ένα μικροπλάσμα υψηλής θερμοκρασίας στο οποίο τα συστατικά ψεκάζονται, ιονίζονται, διεγείρονται και στη συνέχεια εκπέμπουν φως χαρακτηριστικών μηκών κύματος. Αυτό το φως μετριέται μετά από μια σύντομη καθυστέρηση (περίπου 500 ns) κατά την οποία η έντονη εκπομπή ευρείας ζώνης από το πλάσμα αποσυντίθεται. Οι συγκρίσεις μεταξύ της συγκεκριμένης μεθόδου και των άλλων μεθόδων προσδιορισμού βαρέων μετάλλων δείχνει ότι πρόκειται για μία μέθοδος πολλά υποσχόμενη αλλά απαιτείται περαιτέρω βελτιστοποίηση και καλύτερη κατανόηση της συμπεριφοράς των αναλυτών στο πλάσμα, μαζί με βελτιώσεις στην ακρίβεια και τα όρια ανίχνευσης απαιτούνται. Ένα ιδιαίτερο πλεονέκτημα της συγκεκριμένης τεχνικής, όπως και με την XRF, είναι η δυνατότητα ανάπτυξης φορητών οργάνων και μέτρησης στο πεδίο (Senesi et al., 2009, Lee et al., 2004).

3.2 Μη άμεσες μέθοδοι προσδιορισμού μετάλλων.

Στην κατηγορία αυτών των μεθόδων ανήκουν οι τεχνικές οι οποίες απαιτούν προκατεργασία του δείγματος πριν την ανάλυση. Στις επόμενες ενότητες θα παρουσιαστούν οι πλέον σημαντικές από αυτές.

3.2.1 Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με ηλεκτροθερμαινόμενο φούρνο γραφίτη.

Ο φούρνος θερμαινόμενου γραφίτη είναι γνωστός και ως ηλεκτροθερμικός ατομοποιητής. Στη συγκεκριμένη τεχνική το διαλυτοποιημένο δείγμα εισάγεται σε ποσότητα περίπου 20 μL σε μια κυψελίδα από γραφίτη με τη βοήθεια πιπέτας ή αυτόματου δειγματολήπτη και θερμαίνεται ηλεκτρικά με χρήση αντίστασης (Σχήμα 3.2).



Σχήμα 3.2: Σχηματική απεικόνιση ατομικής απορρόφησης με ηλεκτροθερμαινόμενο φούρνο γραφίτη (Πασιάς, 2012).

Μετά την εισαγωγή του δείγματος στο χώρο του γραφίτη ακολουθούν τα εξής στάδια (Weltz, 1984, Lajunen, 1992):

- 1) Ξήρανση και απομάκρυνση του διαλύτη. Ο διαλύτης στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι απιονισμένο νερό και τα μείγματα εκχυλιστικών (οξέα). Η θερμοκρασία σε αυτό το στάδιο είναι περίπου 110 με 130°C και ο χρόνος παραμονής στο στάδιο περίπου 30 sec ώστε να είναι εφικτή η ήπια απομάκρυνση του διαλύτη χωρίς εκτίναξη σταγονιδίων.

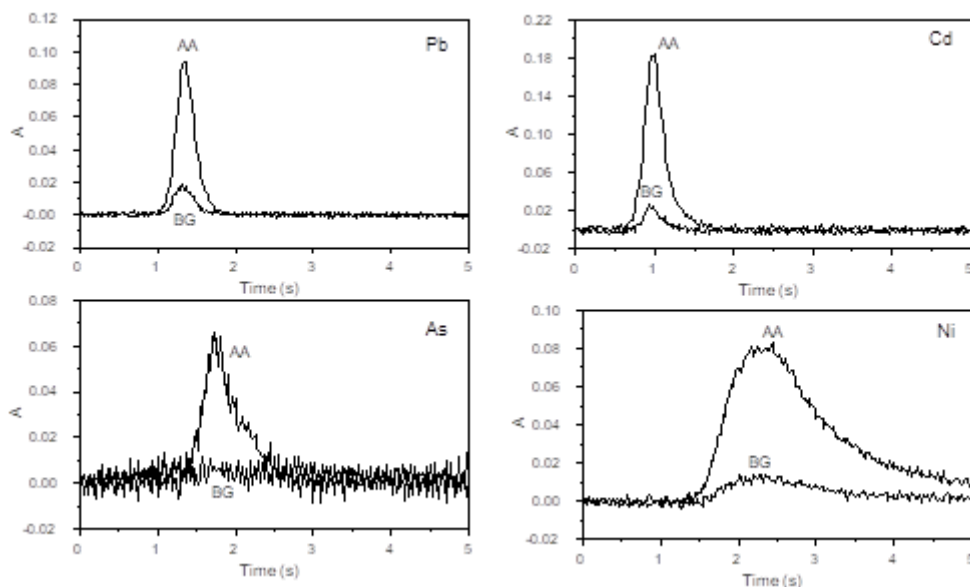
- 2) Πυρόλυση του δείγματος σε θερμοκρασίες από 500 έως 1500 βαθμούς Κελσίου ανάλογα το προσδιοριζόμενο στοιχείο. Αυτό το στάδιο είναι πολύ σημαντικής σημασίας, καθώς εδώ απομακρύνονται παρεμποδιστές, οι οποίοι συνυπάρχουν με τα μέταλλα. Συνήθως οι συγκεκριμένοι παρεμποδιστές είναι οργανικές ουσίες γνωστές ως μητρικό υλικό. Ο χρόνος του συγκεκριμένου σταδίου είναι περίπου 30 sec, έτσι ώστε να υπάρξει επιτυχής απομάκρυνση των οργανικών ουσιών.
- 3) Ατομοποίηση των προσδιοριζόμενων στοιχείων. Το συγκεκριμένο στάδιο είναι το στάδιο όπου στο χώρο του γραφίτη παράγεται ο ατομικός ατμός από το προσδιοριζόμενο στοιχείο και αποτελεί το στάδιο της μέτρησης. Οι θερμοκρασίες στο χώρο του γραφίτη ανέρχονται από 1100 έως 2500 βαθμούς Κελσίου ανάλογα με το προσδιοριζόμενο στοιχείο. Το στάδιο πρέπει να γίνει όσο γίνεται πιο γρήγορα (έως 5 sec) ώστε να μην απομακρυνθεί ο ατομικός ατμός από το χώρος μέτρησης. Επίσης, στο στάδιο αυτό σταματάει η ροή αργού που διατρέχει το θερμαινόμενο γραφίτη σε όλα τα προηγούμενα στάδια, ώστε να μην παρασυσρθούν τα αέρια άτομα του προσδιοριζόμενου στοιχείου.
- 4) Καθαρισμός της κυψελίδας με αύξηση της θερμοκρασίας έως 2600 βαθμούς Κελσίου προς αποφυγή εμφάνισης επιμολύνσεων στην επόμενη μέτρηση.

Στον πίνακα 3.1 παρουσιάζεται ένα ενδεικτικό θερμοκρασιακό πρόγραμμα φούρνου γραφίτη για τον προσδιορισμό αρσενικού σε εδάφη.

Πίνακας 3.1: Θερμοκρασιακό πρόγραμμα προσδιορισμού αρσενικού σε εδάφη με την τεχνική ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη (Πασιάς, 2012).

Στάδιο	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος ανόδου (s)	Χρόνος Παραμονής (s)	Ροή αργού (mL min ⁻¹)	Καταγραφή σήματος
Ξήρανση 1	110	1	15	250	
Ξήρανση 2	130	15	25	250	
Πυρόλυση	1100	30	20	250	
Ατομοποίηση	2000	0	5	0	NAI
Καθαρισμός	2450	1	3	250	

Στο χώρο του φούρνου γραφίτη κατά το στάδιο της ατομοποίησης λαμβάνουν χώρα διάφορα φαινόμενα λόγω παραγωγής διαφορετικών ενώσεων και εξάτμισης διαφόρων συστατικών οι οποίες είναι ικανές να προκαλέσουν μια σειρά από παρεμποδίσεις, οι οποίες καλούνται φασματικές παρεμποδίσεις. Οι παρεμποδίσεις αυτές παρέχουν ένα σήμα το οποίο καλείται σήμα υποβάθρου και το οποίο θα πρέπει να διορθωθεί ώστε να μη ληφθεί υπόψη κατά τη διάρκεια της μέτρησης του δείγματος. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τη διόρθωση σήματος υποβάθρου είναι οι εξής: α) η μέθοδος των δύο φασματικών γραμμών, β) η μέθοδος της λυχνίας συνεχούς φάσματος, γ) η μέθοδος που χρησιμοποιεί το φαινόμενο Zeeman (Σχήμα 3.3) και δ) η μέθοδος Smith-Hieftje.



Σχήμα 3.3: Κορυφές απορρόφησης (AA) και υποβάθρου (BG) μολύβδου, καδμίου, αρσενικού και νικελίου με την τεχνική της ατομικής απορρόφησης με ηλεκτρθερμαινόμενο φούρνο γραφίτη. Χρησιμοποιήθηκε διόρθωση υποβάθρου Zeeman (Πασιάς, 2012).

Η ατομική απορρόφηση με φούρνο γραφίτη απαιτεί τη χρήση ειδικών ουσιών οι οποίοι καλούνται χημικοί τροποποιητές και οι οποίοι έχουν ως σκοπό τη βελτίωση ορισμένων ιδιοτήτων του προσδιοριζόμενου συστατικού. Συνήθως οι τροποποιητές μεταβάλλουν τις θερμικές ιδιότητες της μήτρας ή του προσδιοριζόμενου συστατικού, δημιουργούν ενώσεις ή κράματα με τα προσδιοριζόμενα συστατικά μεταβάλλοντας τις χημικές τους ιδιότητες, δημιουργούν καρβίδια με το γραφίτη και θωρακίζουν την επιφάνεια του, δημιουργούν οξείδια με τη μήτρα και προστατεύουν τα προσδιοριζόμενα συστατικά (Tsalevetal., 2000).

Ως χημικοί τροποποιητές στον προσδιορισμό των μετάλλων σε δείγματα εδαφών χρησιμοποιούνται άλατα των μετάλλων Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, Mn, Zr, Mo, Rh, Pd, Ir, Ptκ.ά (Πίνακας 3.2). Σε ορισμένες περιπτώσεις ενδείκνυται η χρήση οργανικών ενώσεων ως τροποποιητές, όπως ασκορβικού και κιτρικού οξέος. Συνήθως αυτές οι ενώσεις δημιουργούν οξείδια με τη μήτρα προστατεύοντας συστατικά όπως το αρσενικό και το βόριο. Η τελική επιλογή του χημικού τροποποιητήδιέπεται από τα εξής κριτήρια:

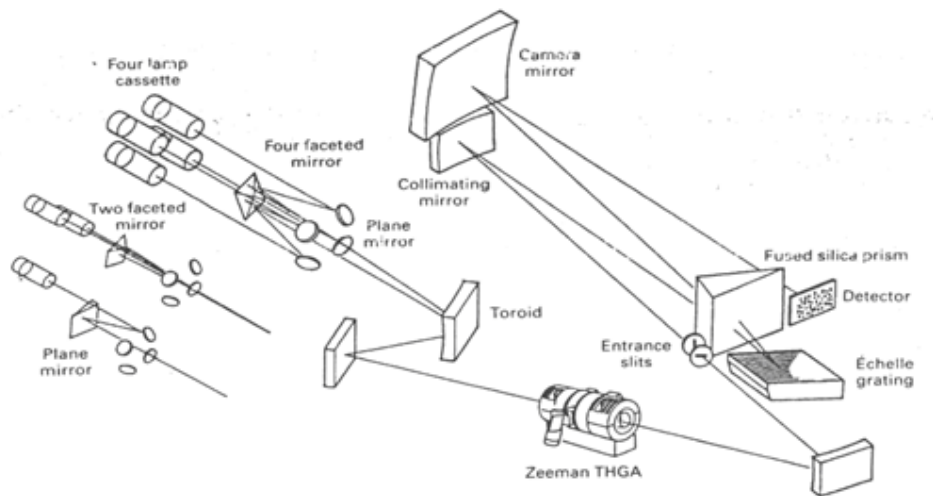
- ✓ Να είναι καθαρό αναλυτικό αντιδραστήριο και να μην απορροφά στο ίδιο μήκος κύματος με τον αναλύτη.
- ✓ Να μην υπάρχει στα δείγματα
- ✓ Να είναι οικονομικός ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε περίσσεια
- ✓ Να μην είναι στοιχείο που προσδιορίζεται σε συνθήκες ρουτίνας (π.χ νικέλιο και χρώμιο).
- ✓ Να έχει μεγάλο χρόνο ζωής και να μην είναι τοξικός.

Πίνακας 3.2: Χρησιμοποιούμενοι τροποποιητές για διάφορα μεταλλικά στοιχεία και σε διάφορα δείγματα (Πασιάς, 2012).

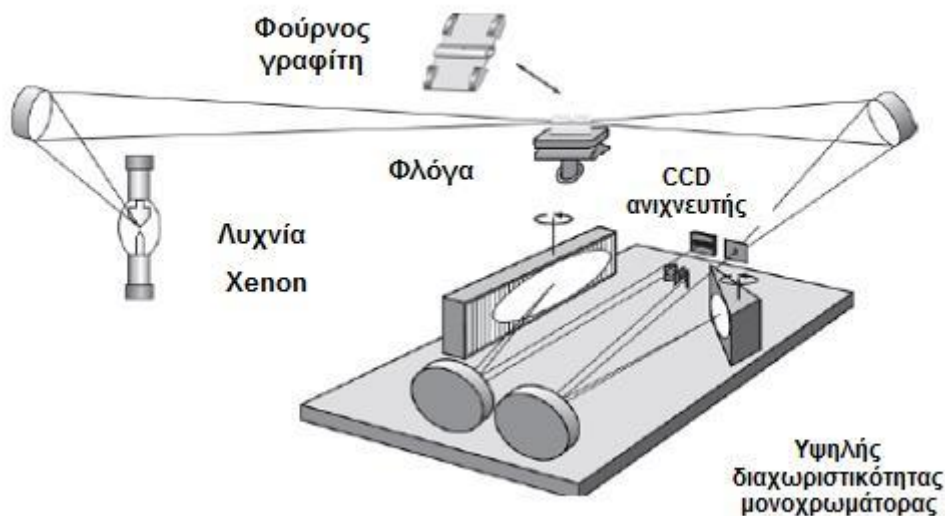
Αναλύτης	Μήτρα	Τροποποιητής
Cd	Βιολογικά δείγματα, εδάφη και ιζήματα	W-Rh, Pd
Pb	Τέφρα, γαιάνθρακες, λασπώδη, εναπόθεση και απόβλητα	Ru, Ir, Rh, W-Ru, W-Rh, W-Ir, Pd
As	Περιβαλλοντικά δείγματα και εδάφη	Ru, Ir, Rh, Pd
Pb, Cd, Ni, Cr	Φυτά και εδάφη	Ir
Pb, Cd, Ni, Cr	Λαχανικά	Pd-Mg
Pb	Βιολογικά δείγματα	W-Rh

Se, Cd, Pb	Νερό	W-Rh
Pb, Cd, As, Ni	Ατμοσφαιρικά σωματίδια	Pd-Mg
As, Cd, Cr, Cu, Pb	Μέλι	Pd-Mg
As, Bi, Pb, Sb, Se και Co, Cr, Cu, Fe, Mn	Γάλα	W-Rh
As	Εκπλύματα χωματερών	Zr-Ir

Τα πλεονεκτήματα της τεχνικής της ατομικής απορρόφησης με ηλεκτροθερμαινόμενο φούρνο γραφίτη είναι το χαμηλό κόστος λειτουργίας και τα πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης που μπορούν να επιτευχθούν. Αντίθετα το σοβαρότερο μειονέκτημα της είναι ότι δεν είναι πολυστοιχειακή ανάλυση, δηλαδή είναι ικανή να προσδιορίζει ένα μέταλλο τη φορά, αυξάνοντας σημαντικά το συνολικό χρόνο ανάλυσης. Η εξέλιξη της συγκεκριμένης τεχνικής ως προς τον πολυστοιχειακό χαρακτήρα της περιλάμβανε τη χρήση της πολυστοιχειακής φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης (SIMultaneousAtomicAbsorptionSpectrometry ή SIMAAS) που περιλαμβάνει έναν εγκάρσια θερμαινόμενο φούρνο γραφίτη με πλατφόρμα και ένα πολυχρωματόρα τύπου Echelle (TetrahedralEchellePolychromator) με διόρθωση υποβάθρου Zeeman με δυνατότητα ταυτόχρονου προσδιορισμού τεσσάρων στοιχείων (Σχήμα 3.4). Πρόσφατα, αναπτύχθηκε η τεχνική HR-CS AAS (High Resolution-ContinuumSourceAtomicAbsorptionSpectrometry), η οποία αποτελεί πολυστοιχειακή τεχνική ατομικής απορρόφησης και η πρωτοτυπία της στηρίζεται στη χρήση συνεχούς πηγής ακτινοβολίας για τον προσδιορισμό των διαφόρων στοιχείων (Σχήμα 3.5) (Πασιάς, 2012).



Σχήμα 3.4: Οπτικό σύστημα SIMAAS (Πασιάς, 2012)

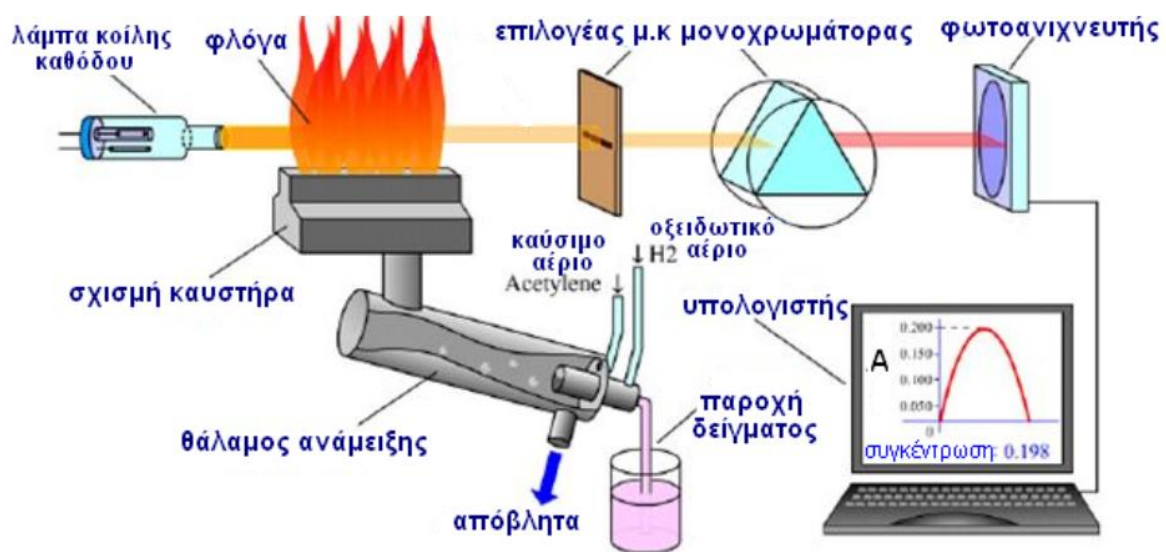


Σχήμα 3.5: Οπτικό σύστημα HR-CSAAS (Πασιάς, 2012).

Σε ότι αφορά τον προσδιορισμό μετάλλων σε εδάφη αποδεικνύεται πως ο βέλτιστος χημικός τροποποιητής είναι το μείγμα παλλαδίου μαγνησίου για τον προσδιορισμό μόλυβδου, καδμίου, αρσενικού, σεληνίου, ψευδαργύρου, μαγγανίου, ενώ για το σίδηρο βέλτιστος χημικός τροποποιητής αποτελεί το μαγνήσιο λόγω δημιουργίας οργανομεταλλικών ενώσεων.

3.2.2 Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα.

Στην ίδια βασική αρχή με τη φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη βασίζεται και η τεχνική της φλόγας. Η τεχνική της φλόγας είναι πρόγονος της ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη και η βασική αλλαγή είναι ότι η θέρμανση στην τεχνική της φλόγας γίνεται σε ένα στάδιο με χρήση φλόγας που παράγεται από καύσιμο υλικό (συνήθως μείγμα αέρα και ακετυλένιο) (Σχήμα 3.6). Η τεχνική της φλόγας είναι χαμηλού κόστους και χρησιμοποιείται στα εδάφη για τον προσδιορισμό συνήθως χαλκού, σιδήρου, ψευδαργύρου, μαγγανίου, καλίου, νατρίου και ασβεστίου, ενώ δεν χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό μόλυβδου και καδμίου καθώς τα όρια ανίχνευσης της τεχνικής είναι υψηλότερα από τα επίπεδα των συγκεκριμένων μετάλλων. Σαν τεχνική πάσχει και αυτή από φασματικές παρεμποδίσεις με συνήθη μέθοδο αντιμετώπισης τη χρήση λυχνίας δευτερίου. Κατά τον προσδιορισμό μετάλλων όπως το ασβέστιο συνήθως χρησιμοποιείται ρυθμιστής ιονισμού που είναι το λανθάνιο.

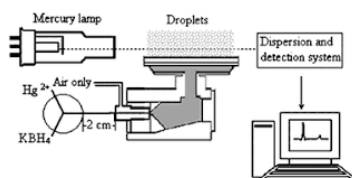


Σχήμα 3.6: Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (<https://tinyurl.com/mvet4ad7>)

3.2.3 Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με την τεχνική ψυχρού ατμού - Cold Vapor Atomic Absorption (CVAAS).

Η συγκεκριμένη τεχνική χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του υδραργύρου, ο οποίος είναι ιδιαίτερα πτητικός και δεν μπορεί να προσδιοριστεί με τη συνήθη τεχνική της ατομικής απορρόφησης. Η τεχνική αυτή στηρίζεται στις ίδιες αρχές με την ατομική απορρόφηση μόνο που δεν υπάρχει θέρμανση. Τα πλεονεκτήματα της συγκεκριμένης τεχνικής είναι η καλύτερη

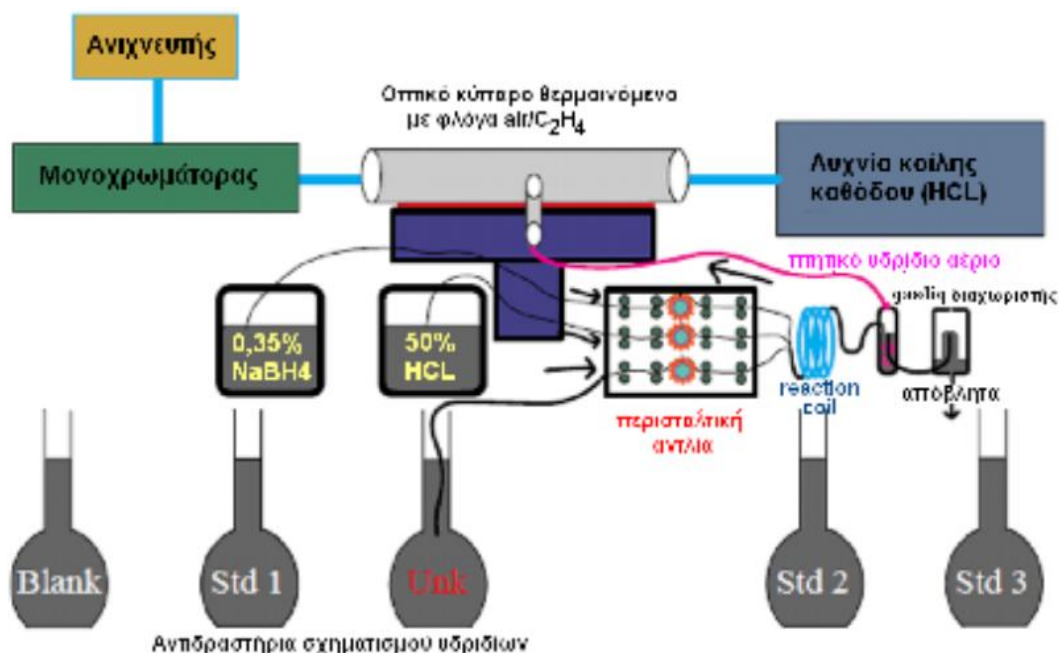
ευαισθησία προσδιορισμού του υδραργύρου και η μείωση των παρεμποδίσεων μήτρας. Το σημαντικότερο μειονέκτημα είναι ότι είναι περιορισμένη η χρήση του και για το λόγο αυτό συνήθως ενσωματώνεται στη συσκευή της ατομικής απορρόφησης σαν μέρος του γενικότερου εξοπλισμού.



Σχήμα 3.7: Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με την τεχνική ψυχρού ατμού.

3.2.4 Τεχνική σχηματισμού υδριδίων, Hydride Generation (HGAAS).

Μια ακόμα επιμέρους τεχνική η οποία σχετίζεται με τη φασματομετρία ατομικής απορρόφησης είναι η τεχνική που βασίζεται στην εισαγωγή πτητικών αεροσωπατιδίων στο φούρνο γραφίτη ή στη φλόγα. Έχει επίσης περιορισμένη εφαρμογή και χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό As, Sb, Se, Te, Bi, Pb, Ge, Sn που έχουν χαμηλή ευαισθησία και υψηλά όρια ανίχνευσης στην ατομική απορρόφηση με φούρνο γραφίτη. Η μετατροπή σε υδρίδια πραγματοποιείται μέσα σε ειδικό αντιδραστήρα (Σχήμα 3.8) όπου αρχικά το υγρό δείγμα οξινίζεται με αραιό οξύ για να καταστραφεί η οργανική ύλη και μετά κατεργάζεται με υδροβορίουχο νάτριο (NaBH_4) που δίνει πτητικό υδρίδιο. Το υδρίδιο στη συνέχεια διαβιβάζεται με τη βοήθεια ρεύματος Ar ή N_2 και του παραγόμενου υδρογόνου, σε ειδικό σωλήνα χαλαζία-κυψελίδα που θερμαίνεται με φλόγα ή γραφίτη. Η κυψελίδα είναι τοποθετημένη στην πορεία της ακτινοβολίας της καθοδικής λυχνίας και το καταγράφεται η απορρόφηση (<https://tinyurl.com/mvet4ad7>).



Σχήμα 3.8: Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με υδρίδια(<https://tinyurl.com/mvet4ad7>).

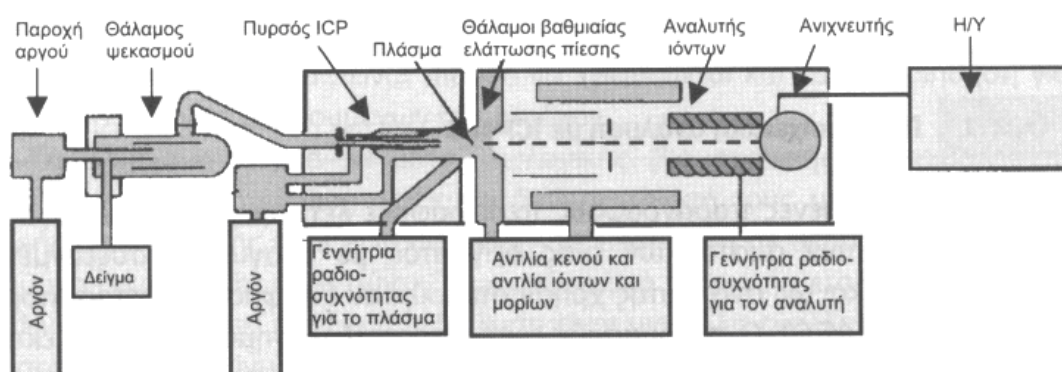
3.2.5 Επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα – φασματομετρία μαζών.

Η φασματομετρία ατομικών μαζών σε συνδυασμό με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα αργού (InductivelyCoupledPlasmaMassSpectrometryή ICP-MS) είναι μια ιδιαίτερα χρήσιμη πολυστοιχειακή τεχνική η οποία επιτρέπει τον ταυτόχρονο προσδιορισμό σχεδόν όλων των

Τα στάδια της ανάλυσης εδαφών περιλαμβάνουν και εδώ τις διαδικασίες διαλυτοποίησης που περιγράφηκαν σε προηγούμενη ενότητα. Σε ότι αφορά την ανάλυση των χωνεμένων δειγμάτων τα στάδια είναι τα εξής (Στρατής και συνεργάτες, 2004, Hill, 1999):

- 1) Αρχικά το υγρό δείγμα ατομοποιείται όπως και στην ατομική απορρόφηση και σχηματίζεται ένα κλάσμα αερίων και φορισμένων ιόντων.
- 2) Στη συνέχεια τα ιόντα διαχωρίζονται μέσα σε μαγνητικό πεδίο κάνοντας ομαλή κυκλική κίνηση με βάση τη μάζα και το φορτίο τους (λόγος μάζας προς φορτίο). Η λογική της τεχνικής είναι ότι με βάση το λόγο της μάζας προς το φορτίο τα ιόντα κάνουν κυκλική κίνηση διαφορετικής ακτίνας
- 3) Το τελικό στάδιο είναι η ποσοτικοποίηση των ιόντων που σχηματίστηκαν με χρήση προτύπων διαλυμάτων

Στο σχήμα 3.9 απεικονίζεται ένα σύστημα ICP-MS με τα κύρια τμήματά του.



Σχήμα 3.9: Κύρια τμήματα ICP-MS (Πασιάς, 2007).

Συνοπτικά, τα κύρια μέρη του ICP-MS είναι η πηγή παροχής αργού και η γεννήτρια ραδιοσυχνοτήτων για τη δημιουργία και διατήρηση του πλάσματος, το σύστημα εισαγωγής του δείγματος χωνεμένου εδάφους, το σύστημα όπου πραγματοποιείται η ατομοποίηση, ο αναλυτής μαζών όπου γίνεται ο διαχωρισμός με βάση το λόγο μάζας φορτίου και ο ανιχνευτής για την ποσοτικοποίηση.

Για τον προσδιορισμό των μετάλλων σε εδαφικά δείγματα θα πρέπει πρώτα να αντιμετωπιστούν οι κυριότερες παρεμποδίσεις που συναντιούνται στο ICP-MS και ονομάζονται ισοβαρικές. Οι ισοβαρικές παρεμποδίσεις δημιουργούνται όταν δύο φορτισμένα ιόντα έχουν την ίδια μάζα. Αυτό μπορεί να συμβεί είτε γιατί ισότοπα διαφορετικών στοιχείων έχουν την ίδια μάζα ή γιατί ενώσεις του αργού που δημιουργούνται έχουν επίσης την ίδια μάζα με τα φορτισμένα ιόντα. Τέτοια παραδείγματα είναι η σοβαρή παρεμπόδιση του 40Ar^+ στον προσδιορισμό στα εδάφη του ασβεστίου 40Ca^+ , με αποτέλεσμα ο προσδιορισμός ασβεστίου να γίνεται με χαμηλότερη ευαισθησία και με τον προσδιορισμό του 44Ca^+ . Παρόμοιο φαινόμενο γίνεται και με την παρεμπόδιση του σιδήρου (58Fe^+) από το νικέλιο (58Ni^+), δύο μέταλλα που προσδιορίζονται στα εδάφη τόσο για θρέψη όσο και για τοξικότητα. Για να αντιμετωπιστεί η παρεμπόδιση ο σίδηρος προσδιορίζεται με το ισότοπο 56.

Ένα άλλο σημαντικό πρόβλημα στον προσδιορισμό μετάλλων με ICP-MS είναι η ολίσθηση του σήματος και η παρεμπόδιση της μήτρας. Η ολίσθηση του σήματος συμβαίνει σχεδόν σε όλες τις τεχνικές που χρησιμοποιούν ανιχνευτή μαζών και αντιμετωπίζεται με τη χρήση εσωτερικού προτύπου (Πίνακας 3.3). Οι επιδράσεις των συστατικών της μήτρας είναι σημαντικές και σχετίζονται με διάφορες αντιδράσεις που μπορούν να προκύψουν στις θερμοκρασίες χρήσης της τεχνικής ICP-MS και ειδικά όταν τα συστατικά παρεμποδίζονται και βρίσκονται σε μεγάλη περίσσεια συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 0,5-1mg/L. Συνήθως η επίδραση της μήτρας έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του παρεχόμενου σήματος αν και υπάρχουν και περιπτώσεις όπου παρατηρείται αύξηση του σήματος. Η επίδραση της μήτρας στα εδάφη είναι πολύ σημαντική λόγω παρουσίας έντονης οργανικής ουσίας, αλλά και περιεκτικότητας πυριτικών και αργιλίου σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις.

Οι επιδράσεις των συστατικών της μήτρας μπορούν γενικά να ελαχιστοποιηθούν με χρήση αραιότερων διαλυμάτων, με αλλαγή της πορείας εισαγωγής του δείγματος ή με απομάκρυνση των ουσιών, που προκαλούν το πρόβλημα. Επίσης οι παρεμποδίσεις αυτές μπορούν να

εξουδετερωθούν με τη χρήση κατάλληλου εσωτερικού προτύπου το οποίο θα πρέπει να είναι ένα στοιχείο με μάζα και δυναμικό ιοντισμού περίπου ίδια με εκείνα του αναλυτή (Πασιάς, 2007).

Πίνακας 3.3: Προτεινόμενα εσωτερικά πρότυπα στον προσδιορισμό μετάλλων σε εδάφη με ICP-MS.

ΣΤΟΙΧΕΙΑ	ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΟ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ ΠΡΟΤΥΠΟ
Al, V, ⁵² Cr, ⁵³ Cr, Mn, Co, ⁶⁰ Ni, ⁶² Ni, ⁶³ Cu, ⁶⁵ Cu,	⁴⁵ Sc
⁷⁵ As, ⁸² Se	⁷² Ge
¹¹¹ Cd, ¹¹⁴ Cd, Ba	¹¹⁵ In
²⁰⁸ Pb	²³² Th

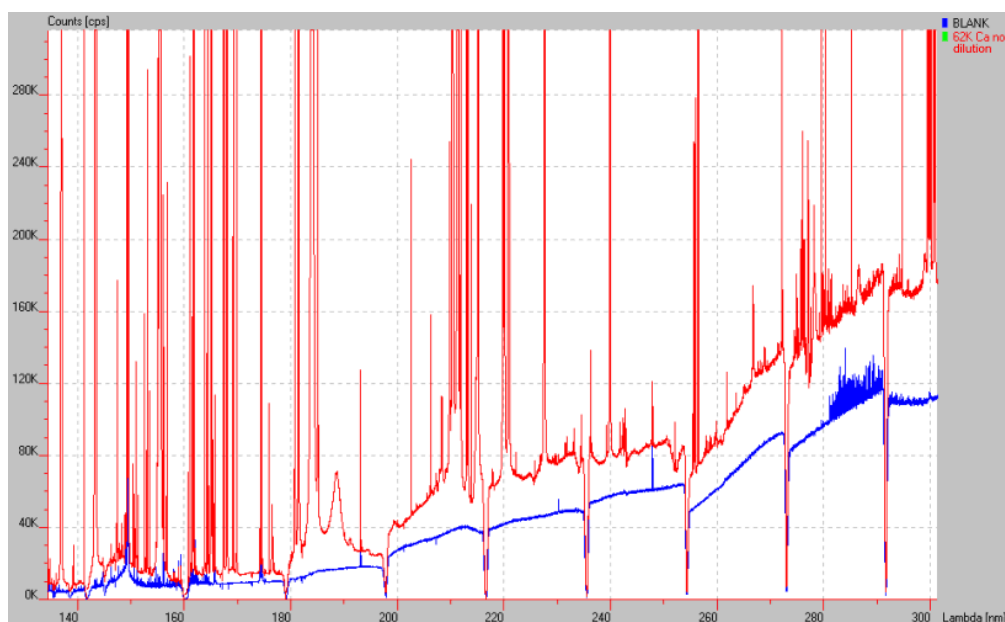
3.2.6 Φασματομετρία εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα.

Η τεχνική της φασματομετρίας ατομικής εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα στηρίζεται στην ίδια αρχή και περιλαμβάνει τα ίδια στάδια ανάλυσης με το ICP-MS. Η μόνη διαφορά είναι ότι εδώ ο ανιχνευτής δεν προσδιορίζει το λόγο μάζας προς φορτίο αλλά το μήκος κύματος του στοιχείου που θα προσδιοριστεί.

Βασικά πλεονεκτήματα του ICP-AES έναντι των τεχνικών της ατομικής απορρόφησης είναι η ευρεία γραμμική περιοχή (πολλές τάξεις μεγέθους), η οποία περιορίζει τη χρονοβόρα αραίωση των δειγμάτων σε διαφορετικές γραμμικές περιοχές και ο πολυστοιχειακός χαρακτήρας της ανάλυσης. Αυτό σημαίνει ότι είναι εφικτό να μετρηθούν ταυτόχρονα τα βασικά συστατικά του εδάφους (ασβέστιο, μαγνήσιο, κάλιο και νάτριο) μαζί με τα ιχνοστοιχεία (χαλκός, μόλυβδος, κάδμιο, χρώμιο κ.ά. Η τεχνική ICP-AES έχει γίνει ίσως η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη φασματοσκοπική τεχνική για τη μέτρηση βαρέων μετάλλων σε εδάφη, φυτά και συναφή δείγματα. Παραδείγματα πρόσφατων εφαρμογών περιλαμβάνουν τη μέτρηση των Ba, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V και Ti σε αστικά επιφανειακά εδάφη (Oliva&Espinosa 2007). As, Cd, Cu, Fe, Ni, Pb και Zn σε εδάφη που βρίσκονται στην άκρη του δρόμου (Ezer, 2009). των As, Cd, Cu, Pb και Zn σε εδάφη που επηρεάζονται από την εξόρυξη μη σιδηρούχων μετάλλων (Liao, 2008) και των Al, Ba, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti, V και Zn σε πυρήνες τύρφης (Hutchinson,&Armitage,2009). Η τεχνική έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για την παροχή πληροφοριών σχετικά με τη φυτοεξυγίανση εδάφους ρυπασμένου με βαρέα μέταλλα χρησιμοποιώντας, για παράδειγμα, το φυτό βέτιβερ

(*Chrysopogon zizanioides*) (Antiochia et al., 2007) και για τη μελέτη της εισροής βαρέων μετάλλων στο έδαφος από την εφαρμογή λιπασμάτων (Molina et al., 2009).

Το βασικότερο μειονέκτημα της τεχνικής ICP-AES είναι ότι τα επιτεύξιμα όρια ανίχνευσης είναι υψηλά (συνήθως mg/kg) και αυτό περιορίζει πολύ τη χρήση του για τον προσδιορισμό καδμίου, μόλυβδου, αρσενικού και άλλων μετάλλων και μεταλλοειδών που βρίσκονται σε συγκεντρώσεις μg/kg. Επίσης στην τεχνική ICP-AES υπάρχουν πολύ σοβαρές φασματικές παρεμποδίσσεις οι οποίες επιλύονται μόνο με τη χρήση περίπλοκων εξισώσεων που συνήθως τις μεταφέρει στο λογισμικό ο κατασκευαστής των οργάνων (Σχήμα 3.10).



Σχήμα 3.10: Παρεμπόδιση νιτρικού οξέος (μπλε γραμμή) στο φάσμα ασβεστίου (κόκκινη γραμμή)

(<https://tinyurl.com/yere2tmt>)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΕΠΙΣΗΜΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΕΔΑΦΗ

4.1 Εισαγωγή

Η σπουδαιότητα του προσδιορισμού των βαρέων μετάλλων σε εδάφη και οι πολλές τεχνικές που έχουν αναπτυχθεί σε συνδυασμό με τα διαφορετικά κριτήρια επίδοσής του οδήγησαν διάφορους κρατικούς ή ιδιωτικούς φορείς στη θέσπιση επίσημων μεθόδων προσδιορισμού τους σε εδάφη. Με τον όρο επίσημη μέθοδο εννοείται ένα πλήρες πρωτόκολλο ανάλυσης εδαφικών δειγμάτων για τον προσδιορισμό των βαρέων μετάλλων. Η επίσημη μέθοδος περιλαμβάνει αντιδραστήρια, εκχυλιστικά μέσα, τρόπο δειγματοληψίας και υπόδειγμα δειγματοληψίας, κόσκινα φιλτραρίσματος, μάζα ζύγισης, τεχνική ανάλυσης, τρόπο έκφρασης αποτελεσμάτων και κριτήρια επίδοσης της μεθόδου.

Στις ΗΠΑ θεσπίστηκε και καθιερώθηκε η επίσημη μέθοδος EPA Method 6010C και η αναθεωρημένη έκδοσή της EPA Method 6010D, οι οποίες χρησιμοποιούν την τεχνική της φασματομετρίας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος με ανιχνευτή εκπομπής. Παράλληλα, έχουν αναπτύξει και θεσπίσει την EPA μέθοδο 6020A η οποία διέπεται από το ίδιο πρωτόκολλο προκατεργασίας, αλλά διαφοροποιείται η τεχνική προσδιορισμού επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος αργού συζευγμένο με φασματομετρία μάζας. Η μέθοδος EPA 3051A περιγράφει τη διαδικασία υγρής χώνευσης με τη βοήθεια μικροκυμάτων για την προετοιμασία στερεών δειγμάτων για ανάλυση, ενώ η EPA 3050B με θέρμανση. Άλλες μέθοδοι οι οποίοι έχουν αναπτυχθεί από τον οργανισμό ISO (International Organization for Standardization) είναι Οι μέθοδοι ISO 14869-1 και 11466 οι οποίοι περιγράφουν διαφορετικές εναλλακτικές διαδικασίες προετοιμασίας δειγμάτων. Στην Κίνα έχουν θεσπιστεί και εφαρμόζονται ως πρότυπες μέθοδοι η HJ 781 και HJ 804 για την ανάλυση με ICP-OES πολλαπλών μετάλλων σε στερεά απόβλητα και δείγματα εδάφους που έχουν εκχυλιστεί από διαιθυλενοτριαμινοπενταοξικό οξύ (DTPA).

4.2 Σύγκριση πρότυπων μεθόδων.

Οι εργαστηριακές δοκιμές ικανότητας έχουν αποδείξει σοβαρές αποκλίσεις μεταξύ των εργαστηρίων ακόμα και όταν χρησιμοποιούνται πρότυπες μέθοδοι. Για παράδειγμα, όταν χρησιμοποιείται υδροφθόριο για τη χώνευση έχει βρεθεί μεγάλη απόκλιση στις ανακτήσεις

που κυμαίνεται από 45% έως και 170% ανάλογα το είδος του εδάφους και το είδος του μετάλλου. Η μέθοδος EPA 3050B θεωρείται ως μια συμβατική μέθοδος καθώς η διαδικασία τη χώνευσης πραγματοποιείται σε ανοικτά δοχεία και χρησιμοποιεί σε νιτρικό οξύ και υδροχλωρικό οξύ χρησιμοποιώντας μια απλή θερμική πηγή. Αυτή η μέθοδος έχει ένα μειονέκτημα καθώς οι ατμοί που παράγονται από τη χώνευση διαχέονται στον αέρα και είναι επικίνδυνη για τον άνθρωπο μέσω της αναπνοής αλλά και για το περιβάλλον. Επίσης, δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για πτητικά μέταλλα, όπως ο υδράργυρος, με αυτόν τον τρόπο ότι ο κίνδυνος ατμοσφαιρικής ρύπανσης και η σπατάλη στοιχείων είναι πιο πτητικές, όπως ο υδράργυρος (ÁvandenAkker&Delft, 1991).

Η μέθοδος ISO 11466, χρησιμοποιεί βασιλικό ύδωρ για την χώνευση των δειγμάτων. Επομένως, είναι μέθοδος προσδιορισμού ολικών μετάλλων και χρησιμοποιείται σε εδάφη και ιζήματα. Στη συγκεκριμένη μέθοδο λόγω μη χρήσης υδροφθορίου δεν έχουμε καλές ανακτήσεις σε μέταλλα που είναι δεσμευμένα στο πυριτικό κλάσμα (Niskavaaraetal., 1997). Ημέθοδος είναι προβληματική όταν τα εδάφη είναι πλούσια σε ολικό ανθρακικό ασβέστιο, καθώς το υδροχλωρικό οξύ αντιδρά με τα ανθρακικά προς παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα και με αυτόν τον τρόπο μειώνεται η δραστηρότητά του και η εκχυλιστική του δύναμη (ISO, 1995).

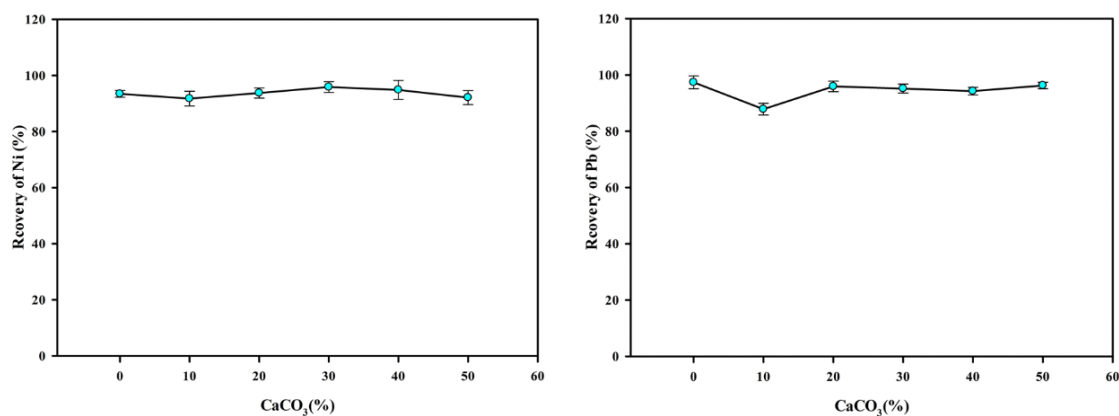
Συμπερασματικά, φαίνεται πως δεν υπάρχει συμφωνία μεταξύ των διαφόρων οργανισμών για να εξαχθεί μία μέθοδος η οποία να είναι εφαρμόσιμη για όλα τα εδάφη και όλα τα μέταλλα, τόσο για τον ολικό προσδιορισμό των μετάλλων όσο και για τις ανταλλάξιμες μορφές. Επομένως, το σημαντικότερο για την επιλογή της τελικής μεθόδου είναι η γνώση των στοιχείων που μας ενδιαφέρουν για τον προσδιορισμό, το είδους του εδαφικού δείγματος (ασβεστούχο ή μη ασβεστούχο) και τα κριτήρια επίδοσης που πρέπει να επιτευχθούν.

Στην εργασία των Shahbazi&Beheshti (2019) πραγματοποιήθηκε και μελετήθηκε η σύγκριση των τριών τυπικών μεθόδων ISO 14869-1, ISO 11466 και EPA 3050B προκειμένου να προσδιοριστεί η συγκέντρωση δέκα βαρέων μετάλλων (αρσενικό, κάδμιο, κοβάλτιο, χρώμιο, χαλκός, μαγγάνιο, νικέλιο, μόλυβδος, βανάδιο και ψευδάργυρος) με τη χρήση δύο πιστοποιημένων υλικών αναφοράς σε δεκαπέντε διαφορετικά δείγματα εδάφους, η μέτρηση της επίδρασης των ιδιοτήτων του εδάφους, ιδιαίτερα του ανθρακικού ασβεστίου, στο

ποσοστό ανάκτησης των βαρέων μετάλλων έτσι ώστε να προταθεί η βέλτιστη μέθοδος ανάλογα με το στοιχείο και το είδος του εδάφους.

Τα συμπεράσματά τους ήταν τα εξής:

1. Για τη διαδικασία της χώνευσης, ο χρόνος εκχύλισης και η συνολική κατανάλωση αντιδραστηρίου έχουν σημαντική σημασία. Στο ISO 14869-1, η ποσότητα του οξέος που χρησιμοποιείται είναι περίπου 25 ml, λαμβάνοντας υπόψη τα επαναλαμβανόμενα βήματα, και απαιτούνται περίπου 6 ώρες για να ολοκληρωθεί η πέψη. Στη μέθοδο EPA 3050B, τα δείγματα εκχυλίστηκαν για 180-200 λεπτά συμπεριλαμβανομένης της εξάτμισης και της ψύξης. Ανάλογα με την επανάληψη του σταδίου προσθήκης HNO_3 , ο όγκος του αντιδραστηρίου ήταν μεταξύ 35 και 50ml. Στη μέθοδο ISO 11466, απαιτούνται περίπου 19 ώρες για να ολοκληρωθεί η διαδικασία πέψης με χρόνο εκκίνησης 16 ωρών και ο όγκος του αντιδραστηρίου που χρησιμοποιείται είναι 28 ml.
2. Ανάλογα με τα στοιχεία που θα προσδιοριστούν, η μέθοδος χώνευσης θα πρέπει να επιλέγεται σύμφωνα με τα αποτελέσματα ανάκτησης στο υλικό αναφοράς και τα αποτελέσματα των φυσικών δειγμάτων.
3. Η χαμηλή απόδοση της χώνευσης για ορισμένα στοιχεία πιθανότατα προκαλείται από τη δέσμευση των μετάλλων με πυριτικές αργίλους στο έδαφος, οι οποίοι εκχυλίζονται χαμηλότερα από τα οξέα που χρησιμοποιούνται σε αυτές τις δύο μεθόδους.
4. Από τη μελέτη προέκυψε ότι η μέθοδος ISO 11466 με βασιλικό ύδωρ ήταν η πιο κατάλληλη μέθοδος λαμβάνοντας υπόψη όλους τους παράγοντες όπως η αποτελεσματικότητα εκχύλισης, η ποσότητα του χρησιμοποιούμενου οξέος και ο απαιτούμενος εξοπλισμός σε δείγματα αναφοράς και ασβεστούχα εδάφη, εάν η πέψη όλων των στοιχείων δεν είναι απαιτείται. Η συγκεκριμένη μέθοδος είναι μια κατάλληλη μέθοδος για ανάλυση ρουτίνας με χρήση απλών δοχείων χώνευσης από PTFE και δεν χρησιμοποιεί επικίνδυνα και εκρηκτικά αντιδραστήρια όπως το HClO_4 και το HF.
5. Το μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι σε εδάφη με υψηλή περιεκτικότητα σε ανθρακικό ασβέστιο δημιουργείται έντονος αφρισμός χωρίς όμως να μειώνεται η ανάκτηση όπως έδειξε η μέτρηση των πιστοποιημένων υλικών αναφοράς (Σχήμα 4.1).



Σχήμα 4.1: Επίδραση της περιεκτικότητας ανθρακικού ασβεστίου στην ανάκτηση νικελίου και μόλυβδου σε πιστοποιημένα υλικά αναφοράς με χρήση της μεθόδου ISO 11466 (Shahbazi&Beheshti, 2019).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΕΠΙΔΟΣΗΣ ΜΕΘΟΔΩΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΕΔΑΦΗ

5.1 Εισαγωγή

Οι μέθοδοι προσδιορισμού βαρέων μετάλλων διέπονται από διάφερα κριτήρια επίδοσης της μεθόδου τα οποία είναι απαραίτητα για την εξέταση της αξιοπιστίας της μεθόδου δοκιμής και ελέγχεται η πιστότητα, η ακρίβεια, καθώς και η αβεβαιότητας αυτής. Η εκτίμηση των μεγεθών αυτών βέβαια αποτελεί επίσης και συστατικό στοιχείο της διαδικασίας επαλήθευσης της δοκιμής. Η διαδικασία της επικύρωσης εφαρμόζεται όταν το εργαστήριο χρησιμοποιεί μεθόδους που είτε έχουν αναπτυχθεί από αυτό, είτε προέρχονται από τροποποίηση διεθνών μεθόδων. Οι παράγοντες που επηρεάζουν τα αποτελέσματα μιας δοκιμής και την αβεβαιότητά τους διακρίνονται σε:

Α. Τεχνικούς παράγοντες: όπως η δειγματοληψία, η ομοιογένεια, η μέθοδος δοκιμής και ο εξοπλισμός.

Η επίδραση των ανωτέρω παραγόντων ελαττώνεται και ελέγχεται μέσω:

- του καθορισμού με ακρίβεια του εξοπλισμού που χρησιμοποιείται.
- της διαθεσιμότητας προτύπων μεθόδων προσδιορισμού και
- της διαθεσιμότητας διαδικασιών επαλήθευσης ή επικύρωσης και διακρίβωσης, καθώς και της εξασφάλισης της ιχνηλασιμότητας των μετρήσεων.

Β: Ανθρώπινους παράγοντες, οι οποίοι ελέγχονται μέσω της:

- εκπαίδευσης.
- επιμόρφωσης / πρακτικής εμπειρίας.
- παρακολούθησης της επίδοσης.
- συμμετοχής σε εργαστηριακές δοκιμές ικανότητας.

Γ. Περιβαλλοντικούς παράγοντες: που αφορούν τη διατήρηση ελεγχόμενων συνθηκών για την αποθήκευση των δειγμάτων ή για τη διεξαγωγή των δοκιμών, όπου αυτό απαιτείται.

Η επικύρωση των μεθόδων μπορεί κατά περίπτωση να υλοποιηθεί με:

- Συμμετοχή σε εργαστηριακές συγκρίσεις.

- Χρησιμοποίηση διακρίβωσης.
- Καλά αξιολογημένο προσωπικό με επαγγελματική κρίση.
- Προσομοίωση και σχεδίαση.
- Άλλες προσεγγίσεις, όπως επανάληψη της δοκιμής με τις ίδιες ή μεταβαλλόμενες συνθήκες ή χρήση υλικών αναφοράς.

Στις επόμενες ενότητες θα περιγραφούν τα σημαντικότερα κριτήρια επίδοσης μιας μεθόδου.

5.2 Παράμετροι ελέγχου και κριτήρια επίδοσης της μεθόδου.

Η αξιολόγηση της αναλυτικής μεθόδου επιτυγχάνεται ακολουθώντας τα κριτήρια που επιβάλλει η επικύρωσή της. Η επικύρωση της αναλυτικής μεθόδου προσδιορισμού μετάλλων σε εδάφη είναι ιδιαίτερα κρίσιμη για τον ακριβή προσδιορισμό των μεταλλικών στοιχείων. Η πρώτη παράμετρος που θα πρέπει να ελεγχθεί είναι η ορθότητα. Η ορθότητα σχετίζεται με την εγγύτητα της προσδιορισθείσας τιμής με την πραγματική και ορθή τιμή. Η ορθότητα ελέγχεται με διάφορους τρόπους. Ο πρώτος τρόπος είναι ο εμβολιασμός των αγνώστων εδαφικών δειγμάτων με γνωστή συγκέντρωση αναλυτή και ως μέτρο της ορθότητας ορίζεται η επί τοις εκατό ανάκτηση η οποία παρέχεται από την εξίσωση 4.1.

$$\% R = [(C_{\text{εμβ}} - C_{\text{αγν}})/\Delta C] \cdot 100(4.1)$$

όπου $C_{\text{εμβ}}$ συγκέντρωση του εμβολιασμένου δείγματος

$C_{\text{αγν}}$ η συγκέντρωση του αγνώστου δείγματος

ΔC η γνωστή μεταβολή μετά την προσθήκη γνωστής συγκέντρωσης αναλύτη

Ο δεύτερος τρόπος υπολογισμού της ορθότητας είναι η ανάλυση ενός πιστοποιημένου υλικού αναφοράς. Το πιστοποιημένο υλικό αναφοράς είναι δείγμα εδάφους το οποίο παρέχεται από φορείς που είναι διαπιστευμένοι και περιέχει βαρέα μέταλλα σε γνωστές συγκεντρώσεις με δηλωμένη αβεβαιότητα μέτρησης. Ο αναλυτής θα πρέπει μαζί με τη σειρά αγνώστων δειγμάτων εδάφους που θα αναλύσει θα πρέπει να προσδιορίσει και τις ουσίες στο πιστοποιημένο υλικό αναφοράς και να κρίνει κατά πόσο η πειραματική τιμή προσεγγίζει την πιστοποιημένη τιμή. Ο τρίτος τρόπος προσδιορισμού της ορθότητας της μεθόδου που αφορά κυρίως εργαστήρια διαπιστευμένα κατά ISO 17025:2017 είναι η συμμετοχή του εργαστηρίου σε εργαστηριακές δοκιμές ικανότητας. Οι εργαστηριακές δοκιμές ικανότητας είναι σχήματα

που διοργανώνονται από φορείς διαπιστευμένους κατά ISO 17043 και η λογική του σχήματος είναι η εξής: Δείγμα γνωστής συγκέντρωσης για το φορέα αποστέλλεται στα εργαστήρια εδαφικών δοκιμών και αυτά με τη σειρά τους πρέπει να προσδιορίσουν τη συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων. Ο φορέας που διοργανώνει το σχήμα συλλέγει τα αποτελέσματα, τα αξιολογεί και αποστέλλει στα εργαστήρια ένα βαθμό, γνωστό ως z-score, ο οποίος δείχνει την εγγύτητα της προσδιορισθείσας από το εργαστήριο τιμής με την αληθή τιμή.

Η δεύτερη κρίσιμη παράμετρος αξιολόγησης της επίδοσης της μεθόδου εκφράζεται μέσα από τον προσδιορισμό της διασποράς τιμών γύρω από μια μέση τιμή. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται με πειράματα επαναληψιμότητας (πολλαπλή μέτρηση δειγμάτων σε διάφορα επίπεδα συγκεντρώσεων) και αναπαραγωγιμότητας (πολλαπλή μέτρηση δειγμάτων σε διάφορα επίπεδα συγκεντρώσεων είτε σε διαφορετικές ημέρες είτε από άλλο αναλυτή είτε με τη χρήση διαφορετικού οργάνου) και υπολογισμό της επί τοις εκατό σχετικής τυπικής απόκλισης (%RelativeStandardDeviation ή %RSD). Πρακτικά, η πιστότητα παρέχει την τυχαιότητα των σφαλμάτων που μπορεί να γίνουν κατά την ανάλυση.

Σημαντική παράμετρος που επίσης πρέπει να ελέγχεται είναι η γραμμικότητα. Η γραμμικότητα αφορά τη μέθοδο ποσοτικοποίησης των βαρέων μετάλλων στα εδάφη. Η γραμμικότητα αφορά την κατασκευή καμπύλης αναφοράς όπου πρότυπα διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης παρέχουν αντίστοιχα σήματα και τα οποία παρέχουν την καμπύλη αναφοράς η εξίσωση της οποίας θα χρησιμοποιηθεί για την ποσοτικοποίηση των αγνώστων εδαφικών δειγμάτων. Μέτρο της γραμμικότητας αποτελεί το τετράγωνο του συντελεστή συσχέτισης, ο οποίος ιδανικά θα πρέπει να ισούται με μονάδα ή να προσεγγίζει την μονάδα.

Για την αξιολόγηση της καταλληλότητας της μεθόδου προσδιορισμού βαρέων μετάλλων σε τρόφιμα θα πρέπει να προσδιοριστούν και οι τιμές ορίου ανίχνευσης και ορίου ποσοτικοποίησής. Τα συγκεκριμένα όρια είναι η ελάχιστη συγκέντρωση που ανιχνεύεται από το όργανο και η ελάχιστη συγκέντρωση που προσδιορίζεται με τη μέθοδο. Τα συγκεκριμένα όρια είναι πολύ σημαντικά, καθώς καθορίζουν αν οι μέθοδοι είναι κατάλληλες για το σκοπό ανάπτυξης. Για παράδειγμα αν μια μέθοδος ανιχνεύει συγκεντρώσεις μόλυβδου στα εδάφη πάνω από 10 mg/kg και η συγκέντρωση υποβάθρου των εδαφών είναι 2 mg/kg τότε δεν είναι κατάλληλη και θα πρέπει να διαφοροποιηθεί ή να αλλαχτεί. Για τον υπολογισμό του ορίου

ανίχνευσης (Limit of detection ή LOD) του οργάνου ή της μεθόδου μετρούνται 10 λευκά δείγματα αντιδραστηρίων ή μήτρας μηδενικής συγκέντρωσης αναλύτη. Στη συνέχεια, υπολογίζεται το LOD του οργάνου από τη σχέση (4.2):

$$LOD = \frac{3,3 \times SD}{b} \quad (4.2)$$

όπου SD, η τυπική απόκλιση των 10 λευκών δειγμάτων αντιδραστηρίων ή μήτρας και b, η κλίση της καμπύλης υδατικών διαλυμάτων.

Για τον υπολογισμό του ορίου ανίχνευσης της μεθόδου, η κλίση b προέρχεται από την καμπύλη προσαρμοσμένη στη μήτρα (αν αυτή επηρεάζει τον αναλυτή) και το αποτέλεσμα που προκύπτει πολλαπλασιάζεται με τον όγκο αραιώσης και διαιρείται με τη μάζα του λευκού δείγματος. Αντίστοιχα προκύπτουν και τα όρια ποσοτικοποίησης (Limit of Quantification ή LOQ) του οργάνου και της μεθόδου με μόνη διαφορά ότι ο συντελεστής στην εξίσωση 4.2 ισούται με 10.

Η εκλεκτικότητα της μεθόδου σχετίζεται με την ικανότητα μιας μεθόδου να προσδιορίζει εκλεκτικά διάφορες μορφές μετάλλων (π.χ εξασθενές χρώμιο) και αφορά το ποσοστό της μη επιθυμητής μορφής του αναλυτή που είναι δυνατό να προσδιοριστεί.

Όλες αυτές οι παράμετροι πρέπει να συνεκτιμηθούν έτσι ώστε να κριθεί αν η μέθοδος είναι κατάλληλη για το σκοπό που αναπτύχθηκε, όπως θα φανεί από τη συνέχεια της συγκεκριμένης μελέτης (Davidson, 2013, Πασιάς, 2012).

5.3 Μέθοδος εξωτερικών προτύπων

Η συγκεκριμένη μέθοδος είναι η πλέον χρησιμοποιούμενη και βασίζεται στην ποσοτικοποίηση με χρήση προτύπων διαλυμάτων βαρέων μετάλλων διαλυμένα σε νερό ή οξύ. Οι συγκεντρώσεις των προτύπων διαλυμάτων πρέπει να είναι τέτοιες ώστε να περιλαμβάνουν το εύρος περιοχής συγκεντρώσεων των δειγμάτων καθώς και το όριο ποσοτικοποίησης της μεθόδου σε περιπτώσεις δειγμάτων με πολύ χαμηλές περιεκτικότητες. Στη συνέχεια κατασκευάζεται καμπύλη αναφοράς όπου στον x-άξονα τοποθετούνται οι συγκεντρώσεις και στον y-άξονα τα λαμβανόμενα σήματα. Από τα ζεύγη τιμών υπολογίζεται η εξίσωση καμπύλης αναφοράς με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων και γίνεται ο υπολογισμός των άγνωστων συγκεντρώσεων στα δείγματα. Η συγκεκριμένη μέθοδος απαιτεί

η τεχνική να μην επηρεάζεται από φαινόμενα παρεμποδίσεων από τη μήτρα καθώς και από φαινόμενα πτώσης σήματος (Davidson, 2013, Πασιάς, 2012).

5.4 Μέθοδος καμπύλης προσαρμοσμένη στη μήτρα του δείγματος.

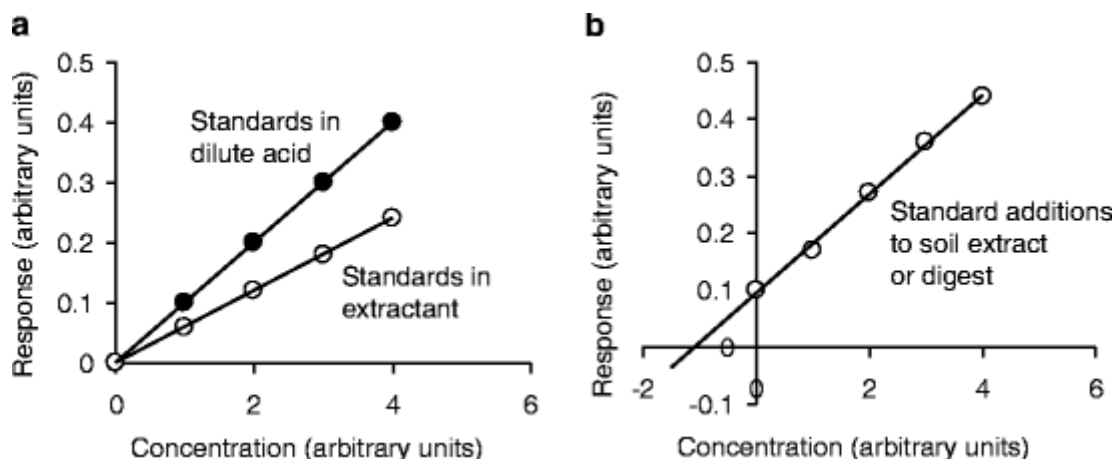
Η συγκεκριμένη τεχνική ποσοτικοποίησης εφαρμόζεται σε τεχνικές και μεθόδους όπου υπάρχει παρεμπόδιση της μήτρας του δείγματος με αποτέλεσμα να έχουμε μείωση του λαμβανόμενου σήματος. Σε αυτές τις περιπτώσεις στο τελικό στάδιο της ανάλυσης μετά την προκατεργασία τα πρότυπα διαλύματα προστίθενται σε μητρικό υλικό και λαμβάνονται τα αντίστοιχα σήματα. Ελέγχεται και πάλι η γραμμικότητα από το συντελεστή συσχέτισης και λαμβάνεται πάλι καμπύλη αναφοράς με την αντίστοιχη εξίσωση ελαχίστων τετραγώνων. Αν το μητρικό υλικό περιέχει τον αναλυτή το λαμβανόμενο σήμα πρέπει να αφαιρείται από το αντίστοιχο που παρέχει το μητρικό υλικό. Είναι μια πιο πολύπλοκη τεχνική ποσοτικοποίησης και απαιτείται προσεκτικός έλεγχος ώστε να μη δοθούν λάθος αποτελέσματα. Πάντως, με τη συγκεκριμένη τεχνική είναι δυνατόν να αντιμετωπιστούν μία σειρά παρεμποδίσεων που αφορούν το μητρικό υλικό, αλλά απαιτείται γνώση της περιεκτικότητας των αγνώστων δειγμάτων, υπερκάθαρα αντιδραστήρια και αυξάνεται σημαντικά ο χρόνος ανάλυσης. Αποτελεί εύκολη τεχνική ποσοτικοποίησης, αλλά αυξάνει το χρόνο ανάλυσης (Davidson, 2013, Πασιάς, 2012).

5.5 Μέθοδος γνωστών προσθηκών.

Είναι παρόμοιας λογικής τεχνική ποσοτικοποίησης με την αντίστοιχη της προσαρμοσμένης στη μήτρα. Η διαφορά τους είναι ότι στη μέθοδο γνωστών προσθηκών η παρασκευή των προτύπων διαλυμάτων γίνεται στο αρχικό στάδιο, κατά τη ζύγιση δηλαδή του δείγματος εδάφους, και όχι στο τελικό στάδιο όπως στην περίπτωση της καμπύλης αναφοράς προσαρμοσμένης στη μήτρα. Με αυτό τον τρόπο πετυχαίνουμε να προλαμβάνουμε πιθανές παρεμποδίσεις ή απώλειες που μπορούν να συμβούν σε όλα τα στάδια της ανάλυσης. Για παράδειγμα το κάδμιο είναι πτητικό αναλυτής και μπορεί μέρος του να εξατμιστεί κατά τη διάρκεια της υγρής χώνευσης. Επίσης, το αρσενικό σχηματίζει οξείδια τα οποία επίσης μετατρέπονται σε πτητικές ενώσεις και εξατμίζονται. Με τη συγκεκριμένη μέθοδο προβλέπονται αυτές οι απώλειες καθώς το πρότυπο διάλυμα ακολουθεί την ίδια αναλυτική πορεία με το άγνωστο δείγμα.

Ως τεχνική λοιπόν έχει το πλεονέκτημα της ορθότερης απεικόνισης του πραγματικού μητρικού υλικού, αλλά είναι πολύ χρονοβόρα και συνήθως αποφεύγεται.

Στο σχήμα 5.1 παρουσιάζονται οι διάφορες τεχνικές ποσοτικοποίησης που σχετίζονται με την προσαρμογή στη μήτρα.



Σχήμα 5.1: Τεχνικές ποσοτικοποίησης: α) Καμπύλη εξωτερικών προτύπων και καμπύλη προσαρμοσμένη στη μήτρα ○ και β) καμπύλη γνωστών προσθηκών (Davidson, 2013).

5.6 Μέθοδος εσωτερικού προτύπου.

Η χρήση της μεθόδου του εσωτερικού προτύπου χρησιμοποιείται στις πολυστοιχειακές τεχνικές καθώς απαιτεί τον ταυτόχρονο προσδιορισμό πολλαπλών στοιχείων. Επομένως, είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη στην τεχνική ICP-MS και ICP-AES. Μόνο πρόσφατα έχει βρει εφαρμογές και στην τεχνική της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης με την εισαγωγή των δύο τεχνικών πολυστοιχειακής ανάλυσης (SIMAAS και HR-CSAAS).

Οι βασικές αρχές του εσωτερικού προτύπου στις χημικές αναλύσεις βασίζονται στην προσθήκη γνωστής ποσότητας ενός ή περισσότερων στοιχείων ως εσωτερικό πρότυπο σε όλα τα λευκά, στα διαλύματα βαθμονόμησης και στα προς ανάλυση δείγματα. Το στοιχείο που χρησιμοποιείται ως εσωτερικό πρότυπο θα πρέπει να μην περιέχεται στα δείγματα και να εμφανίζει παρόμοιες κινητικές, θερμοδυναμικές και θερμοχημικές ιδιότητες με τον αναλύτη.

Η συγκεκριμένη τεχνική ποσοτικοποίησης εφαρμόζεται ευρέως στις περιπτώσεις όπου παρατηρείται έντονη πτώση σήματος από μέτρηση σε μέτρηση, όπως στην περίπτωση της

τεχνικής με φασματομετρία μαζών (ICP-MS). Η ποσοτικοποίηση πραγματοποιείται με μέτρηση του λόγου σήματος αναλυτή προς εσωτερικό πρότυπο ύστερα από την προσθήκη της ίδιας ποσότητας εσωτερικού προτύπου σε όλα τα διαφορετικά πρότυπα και δείγματα. Η σταθερή συγκέντρωση του εσωτερικού προτύπου επιλέγεται κατά τέτοιον τρόπο ώστε να δίνει απορρόφηση ίση με την απορρόφηση που παρέχει το κεντροειδές πρότυπο της καμπύλης αναφοράς του αναλυτή. Η επιλογή της κατάλληλης συγκέντρωσης εσωτερικού προτύπου παίζει σπουδαίο ρόλο στην σωστή εφαρμογή της συγκεκριμένης τεχνικής ποσοτικοποίησης γιατί σε διαφορετική περίπτωση μπορεί να οδηγήσει σε εσφαλμένα αποτελέσματα (Mermet&Ivaldi, 1993).

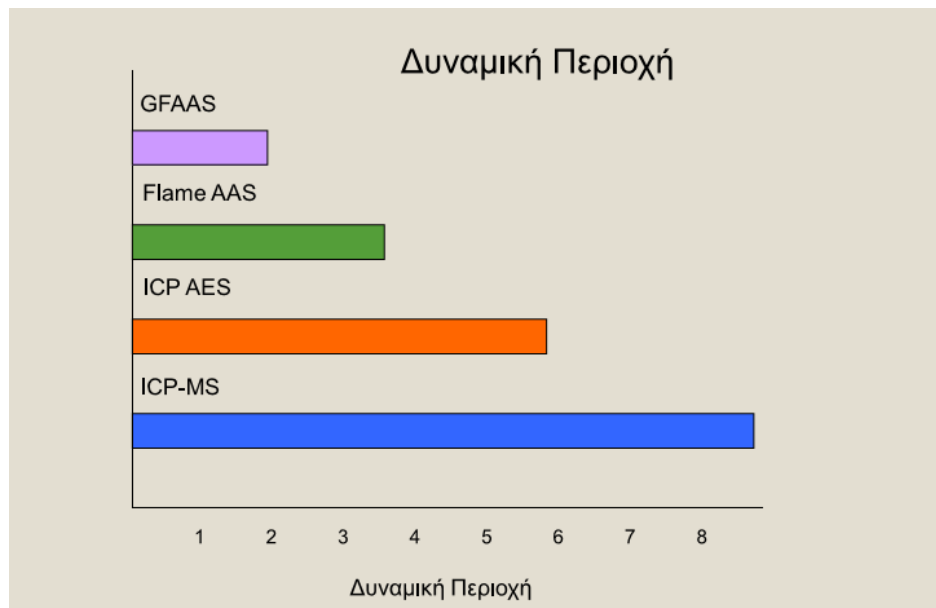
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

6.1 Σύγκριση χρησιμοποιούμενων τεχνικών προσδιορισμού βαρέων μετάλλων σε εδάφη.

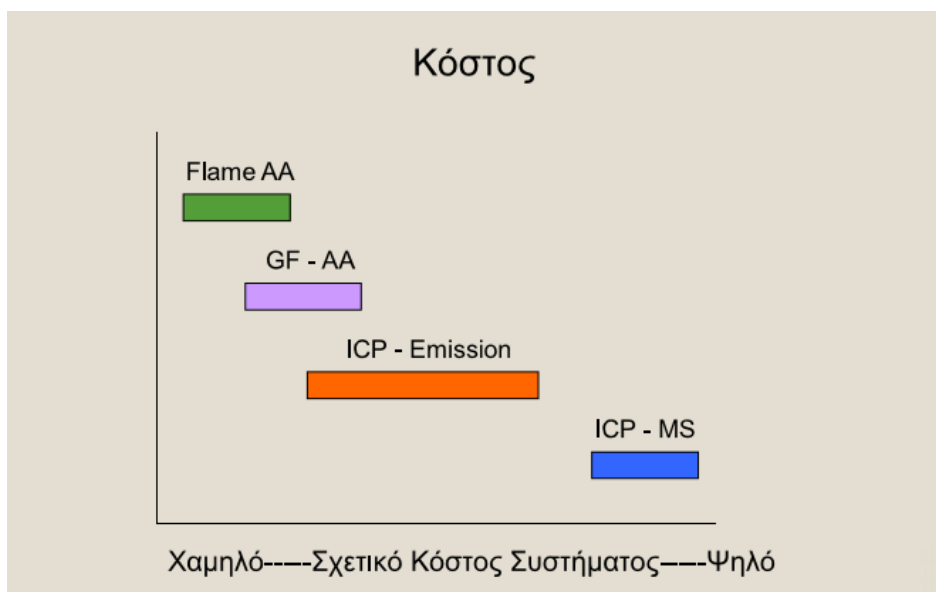
Με βάση τις τεχνικές που προγράφηκαν στην προηγούμενη τεχνική προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα συγκρίσεων ως προς την εφαρμογή τους σε πραγματικά δείγματα εδαφών:

- ✓ Αν και χρησιμοποιούνται ποικίλες μέθοδοι και τεχνικές, ο προσδιορισμός των βαρέων μετάλλων στα εδάφη εξακολουθεί να πραγματοποιείται κυρίως με φασματομετρία, με διαφορετικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται, ανάλογα με τις δυνατότητές τους και τα όρια ανίχνευσής τους.
- ✓ Οι πολυστοιχειακές τεχνικές είναι από τις πλέον σημαντικές και εφαρμόσιμες λόγω της σημαντικής μείωσης του χρόνου ανάλυσης. Τέτοιες τεχνικές είναι η ICP-AES η ICP-MS και η HR-CS-AAS.
- ✓ Χατομική απορρόφηση με φούρνο γραφίτη και η τεχνική ICP-MS παρέχουν τα καλύτερα όρια ανίχνευσης και είναι κατάλληλες για τον προσδιορισμό βαρέων μετάλλων.
- ✓ Η τεχνική ICP-AES και η FAAS είναι τεχνικές με υψηλά όρια ανίχνευσης και δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν πάντα για τον προσδιορισμό μετάλλων όπως το κάδμιο που απαντώνται σε χαμηλές συγκεντρώσεις στα εδάφη.
- ✓ Οι τεχνικές που παλαιότερα χρησιμοποιούνταν αποκλειστικά από ερευνητικέ εργαστήρια όπως η INAA βρίσκουν πλέον εφαρμογή και σε μικρότερα εργαστήρια.
- ✓ Οι τεχνικές ICP-MS και ICP-AES έχουν μεγάλη γραμμική περιοχή και μειώνουν σημαντικά το χρόνο ανάλυσης καθώς αποφεύγονται οι χρονοβόρες αραιώσεις.
- ✓ Οι περισσότερες φασματομετρικές μέθοδοι έχουν μειονέκτημα ότι αντιμετωπίζουν σοβαρές φασματικές παρεμποδίσεις οι οποίες επιλύονται είτε με πολύπλοκες μαθηματικές εξισώσεις διόρθωσης ή με τεχνικές ποσοτικοποίησης προσαρμοσμένες στη μήτρα.
- ✓ Η τεχνική ICP-MS είναι από τις πλέον ακριβείς τεχνικές καθώς έχει μεγάλο κόστος αγοράς και λειτουργίας.
- ✓ Η τεχνική XRF είναι πολύ χρησιμοποιούμενη τεχνική καθώς είναι οικονομική και μη καταστροφική μέθοδος αλλά πάσχει καθώς δεν έχει χαμηλά όρια ανίχνευσης.

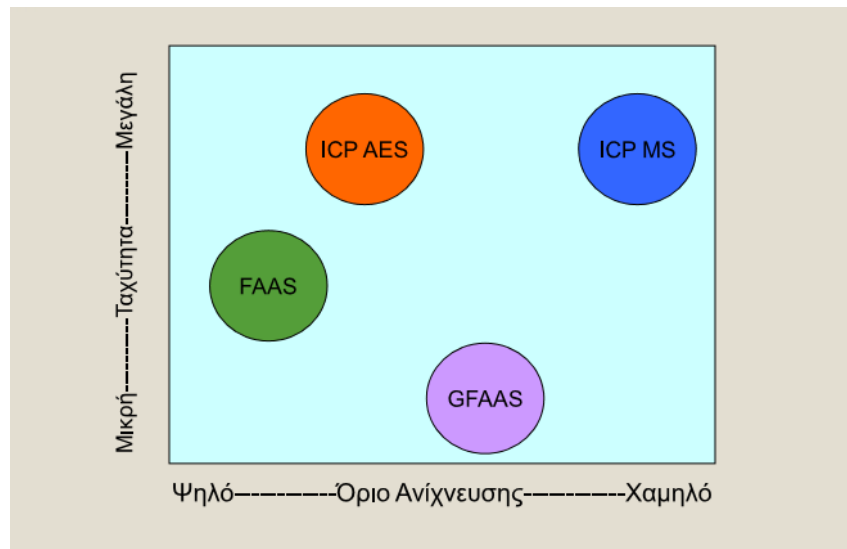
- ✓ Η τεχνική ICP-MS εμφανίζει σοβαρές ισοβαρικές παρεμποδίσεις οι οποίες επιλύονται με χρήση διαφορετικών ισοτόπων.
- ✓ Η τεχνική ICP-MS έχει το μειονέκτημα της εμφάνισης πτώσης σήματος κατά τη διάρκεια της ανάλυσης η οποία αντιμετωπίζεται με χρήση εσωτερικού προτύπου.



Σχήμα 6.1: Συγκριτική απεικόνιση διαφόρων τεχνικών φασματομετρίας δυναμικής περιοχής προσδιορισμού διαφόρων μετάλλων σε εδάφη (<https://tinyurl.com/5n8w8c4b>).



Σχήμα 6.2: Συγκριτική απεικόνιση διαφόρων τεχνικών φασματομετρίας προσδιορισμού διαφόρων μετάλλων σε εδάφη ως προς το κόστος λειτουργίας (<https://tinyurl.com/5n8w8c4b>).



Σχήμα 6.3: Συγκριτική απεικόνιση διαφόρων τεχνικών φασματομετρίας προσδιορισμού διαφόρων μετάλλων σε εδάφη ως προς τα όρια ανίχνευσης (<https://tinyurl.com/5n8w8c4b>).

ΕΠΙΛΟΓΟΣ

Υπεύθυνη Δήλωση Συγγραφέα:

Δηλώνω ρητά ότι, σύμφωνα με το άρθρο 8 του Ν.1599/1986, η παρούσα εργασία αποτελεί αποκλειστικά προϊόν προσωπικής μου εργασίας, δεν προσβάλλει κάθε μορφής δικαιώματα διανοητικής ιδιοκτησίας, προσωπικότητας και προσωπικών δεδομένων τρίτων, δεν περιέχει έργα/εισφορές τρίτων για τα οποία απαιτείται άδεια των δημιουργών/δικαιούχων και δεν είναι προϊόν μερικής ή ολικής αντιγραφής, οι πηγές δε που χρησιμοποιήθηκαν περιορίζονται στις βιβλιογραφικές αναφορές και μόνον και πληρούν τους κανόνες της επιστημονικής παράθεσης.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Ξενόγλωσσος όρος	Ελληνικός Όρος
SIMultaneous Atomic Absorption Spectrometry	Πολυστοιχειακή φασματομετρία ατομικής απορρόφησης.
High Resolution-Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry	Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης - υψηλής διακρισιμότητας με πηγή συνεχούς ακτινοβολίας.
Cold Vapor Atomic Absorption (CVAAS)	Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης ψυχρού ατμού.
Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry	Φασματομετρία ατομικών μαζών σε συνδυασμό με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα αργού .
Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy	Φασματομετρία ατομικής εκπομπής σε συνδυασμό με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα αργού.
%Relative Standard Deviation	%Σχετική τυπική απόκλιση.
Instrumental Neutron Activation Analysis,	Διάταξη νετρονικής ενεργοποίησης.
X-ray fluorescence	X-ray φθορισμομετρία.

Ακρωνύμια και ανάπτυξή τους

SIMAAS	SIMultaneous Atomic Absorption Spectrometry
HR-CS AAS	High Resolution-Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry
CVAAS	Cold Vapor Atomic Absorption
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
ICP-AES	Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy
%RSD	%Relative Standard Deviation
INAA	Instrumental Neutron Activation Analysis,
XRF	X-ray fluorescence

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία

- Acosta, J.A., Faz, A., Martínez-Martínez, S., Arocena, J.M., 2011. Enrichment of metals in soils subjected to different land uses in a typical Mediterranean environment (Murcia city, southeast Spain). *Applied Geochemistry*, 26, 405–414.
- Ai, P., Jin, K., Alengebawy, A., Elsayed, M., Meng, L., Chen, M., Ran, Y. (2020). Effect of application of different biogas fertilizer on eggplant production: Analysis of fertilizer value and risk assessment. *Environmental Technology and Innovation*, 19, 101019.
- Alloway, B.J. (2013). Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils. In *Heavy Metals in Soils. Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*; Alloway, B.J., Ed.; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 11–50.
- Antibachi, D., Kelepertzis, E., & Kelepertis, A., (2012). Heavy metals in agricultural soils of the Mouriki-Thiva area and environmental impact implications. *Soil and Sediment Contamination*, 21, 434–450.
- Antiochia, R., Campanella, L., Ghezzi, P., & Movassaghi, K. (2007). The use of vetiver for remediation of heavy metal soil contamination. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 388, 947–956.
- Ávan den Akker, A.H., & Delft, W. (1991) Comparison of microwave and conventional extraction techniques for the determination of metals in soil, sediment and sludge samples by atomic spectrometry. *Analyst*, 116, 347–351.
- Bhunia, P. (2017). Environmental Toxicants and Hazardous Contaminants: Recent Advances in Technologies for Sustainable Development. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*, 21, 02017001.
- Byrnes, M.E. (2023.) *Field Sampling Methods for Remedial Investigations*. 3rd edition CRC Press, ISBN 9781032033013.

- Cai, L., Xu, Z., Ren, M., Guo, Q., Hu, X., Hu, G., Wan, H., & Peng, P., (2012). Source identification of eight hazardous heavy metals in agricultural soils of Huizhou, Guangdong Province, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 78, 2–8.
- Chen, X.X., Liu, Y.M., Zhao, Q.Y., Cao, W.Q., Chen, X.P., Zou, C.Q. (2020). Health risk assessment associated with heavy metal accumulation in wheat after long-term phosphorus fertilizer application. *Environmental Pollution*, 262, 114348.
- Chin, N.P. (2010). Environmental toxins: Physical, social, and emotional. *Breastfeeding Medicine* 2010, 5, 223–224.
- Chrastný, V., Cadková, E., Vanek, A., Teper, L., Cabala, J., & Komárek, M. (2015). Cadmium isotope fractionation within the soil profile complicates source identification in relation to Pb-Zn mining and smelting processes. *Chemical Geology*, 405, 1–9.
- Davidson, C.M. (2013). Methods for the Determination of Heavy Metals and Metalloids in Soils. In: Alloway, B. (eds) *Heavy Metals in Soils*. *Environmental Pollution*, vol 22. Springer, Dordrecht.
- Dotaniya, M.L., Dotaniya, C.K., Solanki, P., Meena, V.D., Dotaniya, R.K. (2020). Lead Contamination and Its Dynamics in Soil–Plant System. In *Lead in Plants and the Environment*; Gupta, D.K., Chatterjee, S., Walther, C., Eds.; Springer: Cham, Switzerland, 83–98.
- Ezer, M. (2009). Heavy metal content of roadside soils in Kahramanmaras, Turkey. *Fresenius Environmental Bulletin*, 18, 704–708.
- Facchinelli, A., Sacchi, E., & Mallen, L., (2001). Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. *Environmental Pollution*. 114, 313–324.
- Hill S.J., (1999). *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its applications*, 1999, Sheffield Academic Press, England.
- Huang, S.S., Liao, Q.L., Hua, M., Wu, X.M., Bi, K.S., Yan, C.Y., Chen, B., & Zhang, X.Y., (2007). Survey of heavy metal pollution and assessment of agricultural soil in Yangzhong district, Jiangsu province, China. *Chemosphere*, 67, 2148–2155.

- Hutchinson, S. M., & Armitage, R. P. (2009). A peat profile record of recent environmental events in the South Pennines (UK). *Water, Air, and Soil Pollution*, 199, 247–259.
- Iso D (1995) Soil quality—extraction of trace elements soluble in aqua regia. International standard. Zagreb Croatia Croatian Standards Institute, Zagreb.
- Jackson, M. L. (1958). *Soil chemical analysis*. New Jersey: Prentice-Hall.
- Kelepertzis E. (2014). Accumulation of heavy metals in agricultural soils of Mediterranean: Insights from Argolida basin, Peloponnese, Greece. *Geoderma*, 221–222, 82–90.
- Kirkillis, C.G., Pasiadis, I.N., Miniadis-Meimaroglou, S., Thomaidis, N.S. & Zabetakis I. (2012). Quantification of trace elements in carrots, onions and potatoes cultivated in Asopos region, Central Greece, *Analytical Letters*, 45, 551–562.
- Lajunen, L.J.H (1992). *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*, Cambridge.
- Lee, W. B., Wu, J. Y., Lee, Y. I., & Sneddon, J. (2004). Recent applications of laser-induced breakdown spectrometry: A review of material approaches. *Applied Spectroscopy Reviews*, 39, 27–97.
- Li, Z., Ma, Z., van der Kuijp, T.J., Yuan, Z., & Huang, L. (2014). A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment. *Science of the Total Environment*, 468–469, 843–853.
- Liao, G. L. (2008). Assessment of soil heavy metal pollution in different mining zones of a nonferrous metal mine. *Archives of Environmental Protection*, 34, 93–100.
- Liao, M., Luo, Y.K., Zhao, X.M., Huang & C.Y. (2005). Toxicity of cadmium to soil microbial biomass and its activity: Effect of incubation time on Cd ecological dose in a paddy soil. *Journal of Zhejiang University science B*, 6, 324–330.
- Lombi, E., & Susini, J. (2009). Synchrotron-based techniques for plant and soil science: Opportunities, challenges and future perspectives. *Plant and Soil*, 320, 1–35.
- Lu, A., Wang, J., Qin, X., Wang, K., Han, P., & Zhang, S., (2012). Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and origin of heavy metals in the

- agricultural soils in Shunyi, Beijing, China. *Science of the Total Environment* 425, 66–74.
- Mermet, J.M., &Ivaldi, J.C. (1993). Real-time standardization for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using custom segmented-array charge coupled detector, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 8, 795 – 801.
- Micó, C., Recatalá, L., Peris, M., Sánchez, J., (2006). Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis. *Chemosphere*, 65, 863–872.
- Molina, M., Aburto, F., Calderon, R., Cazanga, M., &Escudey, M. (2009). Trace element composition of selected fertilizers used in Chile: Phosphorus fertilizers as a source of long-term soil contamination. *Soil and Sediment Contamination*, 18, 497–511.
- Nakayama, K., Shibata, Y., & Nakamura, T. (2007). Glass beads/x-ray fluorescence analyses of 42 components in felsic rocks. *X-ray Spectrometry*, 36, 130–140.
- Nanos, N., & Rodríguez Martín, J.A., (2012). Multiscale analysis of heavymetal contents in soils: spatial variability in the Duero river basin (Spain). *Geoderma*, 189–190, 554–562.
- Niskavaara, H., Reimann, C., Chekushin, V., &Kashulina, G. (1997). Seasonal variability of total and easily leachable element contents in topsoils (0–5 cm) from eight catchments in the European Arctic (Finland, Norway and Russia). *Environmental Pollution*, 96, 261–274.
- Nunes, K. P., Munita, C. S., Vasconcellos, M. B. A., Oliveira, P. M. S., Croci, C. A., &Faleiros, F. M. (2009). Characterisation of soil samples according to their metal content. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 281, 359–363.
- Ogiyama, S., Sakamoto, K., Suzuki, H., Ushio, S., Anzai, T., &Inubushi, K. (2006). Measurement of trace metals in arable soils with animal manure application using INAA and the concentrated acid digestion method. *Soil Science and Plant Nutrition*, 52, 114–121.

- Oliva, S. R., & Espinosa, A. J. F. (2007). Monitoring of heavy metals in topsoils, atmospheric particles and plant leaves to identify possible contamination sources. *Microchemical Journal*, 86, 131–139.
- Pasias, IN., Farmaki, E.G., Thomaidis, N.S. & Piperaki, E.A. (2010). Elemental Content and Total Antioxidant Activity of *Salvia Fruticosa*. *Food Analytical Methods*, 3, 105-204.
- Peris, M., Recatalá, L., Micó, C., Sánchez, R., & Sánchez, J., (2008). Increasing the knowledge of heavy metal contents and sources in agricultural soils of the European Mediterranean region. *Water, Air, & Soil Pollution*, 192, 25–37.
- Raiesi, F., & Sadeghi, E. (2019). Interactive effect of salinity and cadmium toxicity on soil microbial properties and enzyme activities. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 168, 221–229.
- Rauret, G., Lopez-Sanchez, J. F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., & Quevauviller, P. (1999). Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Journal of Environmental Monitoring*, 1, 57–61.
- Rodríguez Martín, J.A., López Arias, M., Grau Corbí, J.M., (2006). Heavy metals contents in agricultural topsoils in the Ebro basin (Spain). Application of the multivariate geostatistical methods to study spatial variations. *Environmental Pollution*, 144, 1001–1012.
- Rodríguez Martín, J.A., Ramos-Miras, J.J., Boluda, R., & Gil, C., (2013). Spatial relations of heavy metals in arable and greenhouse soils of a Mediterranean environment region (Spain). *Geoderma*, 200–201, 180–188.
- Romic, M., & Romic, D., (2003). Heavy metals distribution in agricultural topsoils in urban area. *Environmental Geology*, 43, 795–805.
- Roosbahani, M.M., Sobhanardakani, S., Karimi, H., & Sorooshnia, R. (2015). Natural and Anthropogenic Source of Heavy Metals Pollution in the Soil Samples of an Industrial Complex; a Case Study. *Iranian Journal of Toxicology*, 9, 1336–1341.

- Rousseau, R. M. (2006). Corrections for matrix effects in X-ray fluorescence analysis – A tutorial. *Spectrochimica Acta B*, 61, 759–777.
- Senesi, G. S., Dell’Aglia, M., Gaudioso, R., De Giacomo, A., Zaccone, C., De Pascale, O., Miano, T. M., & Capitelli, M. (2009). Heavy metal concentrations in soils as determined by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) with special emphasis on chromium. *Environmental Research*, 109, 413–420.
- Shahbazi, K., & Beheshti, M. (2019). Comparison of three methods for measuring heavy metals in calcareous soils of Iran. *SN Applied Sciences*. 1, 1541.
- Shibata, Y., Suyama, J., Kitano, M., & Nakamura, T. (2009). X-ray fluorescence analysis of Cr, As, Se, Cd, Hg and Pb in soil using pressed powder pellet and loose powder methods. *X-ray Spectrometry*, 38, 410–416.
- Sun, C., Liu, J., Wang, Y., Sun, L., & Yu, H., (2013). Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and sources of heavy metals in agricultural soil in Dehui, North east China. *Chemosphere*, 92, 517–523.
- Sutkowska, K., Teper, L., Czech, T., Hulok, T., Olszak, M., & Zogala, J. (2020). Quality of Peri-Urban Soil Developed from Ore-Bearing Carbonates: Heavy Metal Levels and Source Apportionment Assessed Using Pollution Indices. *Minerals*, 10, 1140.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C., & Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51, 844–851.
- Tóth, G., Hermann, T., Da Silva, M.R., & Montanarella, L. (2016). Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety. *Environment International*, 88, 299–309.
- Tsalev D.L., Slaveykova V.I., Lampugani L., D’Ulivo A., & Geogieva R., (2000). Permanent modification in electrothermal atomic absorption spectrometry — advances, anticipations and reality. *Spectrochimica Acta Part B*, 55, 473-490.
- Ure, A. M., Quevauviller, P., Muntau, H., & Griepink, B. (1993). Speciation of heavy metals in soils and sediments: And account of the improvement and harmonisation of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission of

- the European communities. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 51, 135–151.
- USEPA (1996) Acid digestion of sludges, solids and soils, USEPA 3050B, In SW-846 Pt 1. Office of Solid and Hazardous Wastes, USEPA, Cincinnati.
- Vega, F.A., Andrade, M.L., & Covelo, E.F. (2010). Influence of soil properties on the sorption and retention of cadmium, copper and lead, separately and together, by 20 soil horizons: Comparison of linear regression and tree regression analyses. Journal of Hazardous Materials, 174, 522–533.
- Vlcek, V., & Pohanka, M. (2018) Adsorption of copper in soil and its dependence on physical and chemical properties. Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis, 66, 219–224.
- Weltz B. (1984). Atomic Absorption Spectroscopy, 2nd ed, England, trans. by C. Skegg Verlag Chemie, Weinheim.
- Wilschefski, S.C., & Baxter MR. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Introduction to Analytical Aspects (2019). Clinical Biochemist Reviews, 40, 115-133.
- Wobrauschek, P. (2007). Total reflection x-ray fluorescence analysis – A review. X-ray Spectrometry, 36, 289–300
- Zeng, F., Wei, W., Li, M., Huang, R., Yang, F. & Duan, Y. (2015). Heavy metal contamination in rice-producing soils of Hunan province, China and potential health risks. International Journal of Environmental Research and Public Health, 12, 15584–15593.
- Zhang, X., Yan, L., Liu, J., Zhang, Z., & Tan, C. (2019). Removal of different kinds of heavy metals by novel PPG-nZVI beads and their application in simulated stormwater infiltration facility. Applied Sciences, 9, 4213.

Ελληνική Βιβλιογραφία

Οδηγία 86/278/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 12ης Ιουνίου 1986 σχετικά με την προστασία του περιβάλλοντος και ιδίως του εδάφους κατά τη χρησιμοποίηση της ιλύος καθαρισμού λυμάτων στη γεωργία. Επίσημη Εφημερίδα αριθ. L 181 της 04/07/1986 σ. 0006 - 0012

Πασιάς Ι. Προσδιορισμός της συγκέντρωσης στοιχείων και εξέταση της αντιοξειδωτικής δράσης του φυτού *Salviafruticosa* από την περιοχή της Κρήτης, Μεταπτυχιακή εργασία ειδίκευσης, Αθήνα 2007.

Πασιάς, Ι. Διερεύνηση της χρήσης μόνιμων χημικών τροποποιητών και εσωτερικού προτύπου για τη βελτίωση της πολυστοιχειακής φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη. Διδακτορική διατριβή, Αθήνα 2012.

Στρατής Ι., Ζαχαριάδης Γ., Σαμανίδου Β., Θεοδορίδης Γ., Ειδικές μέθοδοι διαχωρισμού και χημικής ανάλυσης, Εκδόσεις ΖΗΤΗ, Θεσσαλονίκη 2004.

Ιστοσελίδες

<https://www.fao.org/3/cc0048en/cc0048en.pdf> (τελευταία επίσκεψη 15/04/2023)

<https://tinyurl.com/mvet4ad7> (eclass.emt.ihu.gr, τελευταία επίσκεψη 02/05/2023)

<https://tinyurl.com/5faxad2f> (eclass.upatras.gr, τελευταία επίσκεψη 02/05/2023)

<https://tinyurl.com/2sjw4fff> (www.tudelft.nl, τελευταία επίσκεψη 07/05/2023).

<https://tinyurl.com/yere2tmt> (www.inorganicventures.com, τελευταία επίσκεψη 05/05/2023).

<https://tinyurl.com/5n8w8c4b> (e-classuoa, τελευταία επίσκεψη 10/6/2023).