

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΚΡΗΤΗΣ



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΧΑΝΙΩΝ



ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ & ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΤΟΜΕΑΣ: ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΒΙΟΧΗΜΙΚΩΝ
ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ**



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«Συσώρευση Βαρέων μετάλλων σε καρπούς και φύλλα
νεραντζιάς»**

ΚΑΛΛΙΟΠΗ ΚΡΟΜΜΥΔΑ

ΧΑΝΙΑ 2015

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΛΥΔΑΚΗΣ –ΣΗΜΑΝΤΗΡΗΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

- 1. Δρ.ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΛΥΔΑΚΗΣ- ΣΗΜΑΝΤΗΡΗΣ(Αναπληρωτής καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος)**
- 2. Δρ .ΚΑΛΔΕΡΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ(Καθηγητής Εφαρμογών)**
- 3. Δρ. ΚΩΤΤΗ ΣΠΥΡΙΔΟΥΛΑ ΜΕΛΙΝΑ(Επίκουρη Καθηγήτρια)**

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θέλω να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου κ. Νίκο Λυδάκη για την βοήθειά του, τις παρατηρήσεις του, τις χρήσιμες συμβουλές του και την στήριξή του καθ' όλη την διάρκεια της εκπόνησης της πτυχιακής μου εργασίας. Επίσης, θέλω να ευχαριστήσω την υπεύθυνη του εργαστηρίου «Περιβαλλοντικής Χημείας και Βιοχημικών Διεργασιών», κ. Ελευθερία Κατσίβελα για τις εύστοχες συμβουλές της και της Ερευνήτρια του εργαστηρίου Ραΐση Λουίζα για την βοήθεια της στο πρακτικό κομμάτι της εργασίας μου.

Ακόμη, ευχαριστώ την κ. Δέσποινα Πεντάρη για την παραχώρηση του οργάνου ατομικής απορρόφησης με φλόγα στο εργαστήριο της «Γεωχημείας» Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστώ τους καθηγητές της εξεταστικής επιτροπής κ. Καλδέρη και κ. Κώττη για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της εργασίας μου.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά μου για την πολύτιμη στήριξή της τα τέσσερα χρόνια των σπουδών μου και τους φίλους μου για την ψυχολογική τους υποστήριξη.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Abstract.....	6
Πρόλογος.....	7
<u>1.Θεωρητικό Μέρος</u>	
<u>Κεφάλαιο I- Εσπεριδοειδή</u>	
1.1 Γενικά.....	8
1.2 Βοτανική Ταξινόμηση.....	9
1.3 Οικολογικό Περιβάλλον.....	10
1.4 Πολλαπλασιασμός εσπεριδοειδών και υποκείμενα.....	10
1.5 Νεραντζιά(Citrus Aurantium).....	11
<u>Κεφάλαιο II- Βαρέα Μέταλλα</u>	
2.1 Ρύπανση περιβάλλοντος και βαρέα μέταλλα.....	13
2.2 Ατμοσφαιρική Ρύπανση.....	15
2.3 Νερό(Υδάτινοι Πόροι) και ρύπανση.....	15
2.4 Φυτικοί Οργανισμοί και βαρέα μέταλλα.....	16
2.5 Ρύπανση του εδάφους.....	18
2.6. Βαρέα Μέταλλα	
2.6.1 Το κάδμιο	
2.6.1.1 Ανακάλυψη στοιχείου- Ιδιότητες.....	20
2.6.1.2 Παραγωγή, Πηγές και χρήσεις.....	20
2.6.1.3 Επίδρασεις καδμίου στον ανθρώπινο οργανισμό.....	22
2.6.1.4 Επίδραση καδμίου στα φυτά.....	23
2.6.1.5 Επίδραση καδμίου στο έδαφος.....	24
2.6.2 Ο μόλυβδος	
2.6.2.1 Παραγωγή, Πηγές και χρήσεις.....	25
2.6.2.2 Επίδρασεις καδμίου στον ανθρώπινο οργανισμό.....	26
2.6.2.3 Επίδραση καδμίου στα φυτά.....	27
2.6.2.4 Επίδραση καδμίου στο έδαφος.....	27
2.6.3 Το νικέλιο	
2.6.3.1 Παραγωγή, Πηγές και χρήσεις.....	28
2.6.3.2 Επίδρασεις καδμίου στον ανθρώπινο οργανισμό.....	29
2.6.3.3 Επίδραση καδμίου στα ζώα.....	30
2.6.3.4 Επίδραση καδμίου στο φυτά.....	30
<u>Κεφάλαιο III- Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης</u>	
3.1 Γενικά.....	32
3.1.1 Οργανολογία Ατομικής Απορρόφησης.....	34
3.2 Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης με φλόγα (Flame –ASS).....	39
3.2.1 Φλόγες και τύποι φλογών.....	39

3.2.2 Ατομοποιητές φλόγας (Flame Atomizers).....	41
3.3 Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης με φούρνο γραφίτη.....	42
3.4 Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (ICP).....	43

2.Πειραματικό Μέρος

Κεφάλαιο IV- Δειγματοληψία

4.1 Περιοχές Δειγματοληψίας.....	45
----------------------------------	----

4.2 Δειγματοληψία- Επεξεργασία Δειγμάτων- Ανάλυση.....	46
--	----

<u>Κεφάλαιο V – Αποτελέσματα.....</u>	<u>54</u>
---------------------------------------	-----------

<u>Κεφάλαιο VI – Συμπεράσματα.....</u>	<u>70</u>
--	-----------

<u>Βιβλιογραφία.....</u>	<u>71</u>
--------------------------	-----------

Abstract

The main purpose of this project is to determine the pollution caused by heavy metals in the bitter orange (*Citrus aurantium* L.) fruits and leaves from sites in Chania and Athens. The main sources of pollution coming from agricultural technology, traffic pollution and industrial activities. Nickel, cadmium and lead were analyzed by Flame atomic absorption spectrometry into the fruits (epicarp and mesocarp) and leaves. The results, which were obtained after analysis and calculations, indicated that the sites on Chania and Athens are not polluted by high concentrations heavy metals and bitter orange fruits are safe for alimentary use.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η διατριβή της εργασίας αυτής πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια των προπτυχιακών μου σπουδών στο τμήμα Μηχανικών Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος του Τεχνολογικού Ιδρύματος Κρήτης ,Παράρτημα Χανίων.

Το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας εστιάζεται στην αποτίμηση της απορρόφησης βαρέων μετάλλων στα φύλλα και στους καρπούς των εσπεριδοειδών και πιο συγκεκριμένα στα νεράντζια διαφόρων περιοχών του νομού Χανίων(Παπανδρέου, Τζανακάκη- Νεάρχου, Λενταριανά, Αγυιά, Δεντρόκηπος περιοχή Χαλέπα) και στην Αθήνα (Λεωφόρος Παπάγου, Ζωγράφου). Η επιλογή των περιοχών αυτών έγινε επειδή εντοπίστηκε μεγάλος αριθμός δέντρων σε καθεμιά από αυτές για καλλωπιστικούς κυρίως λόγους.

Η έρευνα πραγματοποιείται στο Εργαστήριο “Περιβαλλοντικής Χημείας και Βιοχημικών Διεργασιών” και οι μετρήσεις των Βαρέων Μετάλλων στο Εργαστήριο “ Γεωχημείας” στο Πολυτεχνείο Κρήτης του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Στο πρώτο μέρος της εργασίας γίνεται αναφορά στα εσπεριδοειδή , στα βαρέα μέταλλα που μελετούνται και ανάλυση του καθενός ,καθώς και στη μέθοδο της Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης.

Το δεύτερο μέρος αντιστοιχεί στο πειραματικό κομμάτι της εργασίας, όπου αναλύονται η διαδικασία της δειγματοληψίας, η ανάλυση των δειγμάτων, όπως επίσης τα συμπεράσματα των αποτελεσμάτων με τα κατάλληλα διαγράμματα.

1.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι- ΕΣΠΕΡΙΔΟΕΙΔΗ

1.1 Γενικά

Τα εσπεριδοειδή κατάγονται από την Νοτιοανατολική Ασία και συγκεκριμένα στο Ν. Βιετνάμ και Ν. Κίνα, εκτιμάται ότι η καλλιέργεια στις παραπάνω περιοχές είχε αρχίσει από το 2.400 π. Χ . Στην Ευρώπη μεταφέρθηκαν από τους Πορτογάλους περίπου τον 16^ο αιώνα μ. Χ.

Τα εσπεριδοειδή είναι καρποί παγκοσμίου ενδιαφέροντος αφού η καλλιέργειά τους απαντάται σε πάνω από 100 χώρες και σε όλες τις Ηπείρους. Τα εσπεριδοειδή καλλιεργούνται σε περιοχές με τροπικό και υποτροπικό κλίμα και οι περιοχές στις οποίες παράγονται τα περισσότερα εσπεριδοειδή βρίσκονται στο γεωγραφικό πλάτος των 20^ο έως 40^ο του Βορείου και του Νοτίου ημισφαιρίου.

Σε όλο τον κόσμο εκτιμάται ότι η συνολική καλλιεργούμενη έκταση με εσπεριδοειδή πλησιάζει τα 20.000.000 στρέμματα . Οι χώρες όπου συναντάται η μεγαλύτερη παραγωγή εσπεριδοειδών είναι η Βραζιλία και οι ΗΠΑ και ακολουθούν η Ιαπωνία , το Μεξικό, η Αργεντινή, η Κούβα , η Ν. Αφρική και χώρες της Μεσογείου (Ισπανία, Ιταλία, Ελλάδα, Κύπρος, Ισραήλ, Μαρόκο). Αναλυτικά, η παγκόσμια παραγωγή των εσπεριδοειδών ξεπερνάει τα 80.000.000 τόνους το χρόνο. Από αυτούς τα 20.000.000 τόνοι παράγονται στην Βραζιλία, ενώ στην Μεσόγειο 16.500.000 τόνοι.

Στην Αμερική ο 70% της συνολικής παραγωγής των εσπεριδοειδών προορίζεται για την παραγωγή χυμών ενώ στη Μεσόγειο το ποσοστό αυτό είναι μόλις 25% ενώ το υπόλοιπο προορίζεται για νωπή κατανάλωση.

Η παραγωγή των εσπεριδοειδών στην Μεσόγειο ποσοστιαία είναι: Ισπανία 33%, Ιταλία 20% , Αίγυπτος 17%, Τουρκία 15%, Μαρόκο και Ελλάδα 7,5%. Η παραγωγή αυτή αντιστοιχεί στο 56% πορτοκαλιών, στο 26% μανταρινιών, στο 4,5% λεμονιών και 3% γκρέιπφρουτ.

Στην Ευρωπαϊκή ένωση η Ισπανία εξάγει τις μεγαλύτερες ποσότητες νωπών εσπεριδοειδών τόσο σε ευρωπαϊκό όσο και σε παγκόσμιο επίπεδο. Σημαντικοί παραγωγοί και εξαγωγείς εσπεριδοειδών είναι η Ελλάδα με την Ιταλία Στις Κάτω Χώρες, όπως η Ολλανδία μεταποιούν τα εσπεριδοειδή κυρίως σε χυμούς και τα επανεξάγουν.

Στην Ελλάδα το εμπόριο των εσπεριδοειδών καλύπτει ένα μεγάλο μέρος του αγροτικού της εμπορίου και έχουν μεγάλη οικονομική σημασία μετά την ελιά. Στη χώρα μας η καλλιέργεια των εσπεριδοειδών εντοπίζεται σε ορισμένες περιοχές όπως Αργολίδος, Άρτας , Λακωνίας, Χανίων, Κορινθίας κ. ά όπου πραγματοποιείται και ο κύριος όγκος της παραγωγής. Η Ελλάδα παράγει το 7,6% της συνολικής παραγωγής της Μεσογείου δηλαδή 1.000.000 τόνους. Μέρος από αυτή την ποσότητα εξάγεται(150-200 χιλιάδες τόνους), ενώ 150-200 χιλιάδες τόνοι επεξεργάζονται για την παραγωγή χυμού.

Η χρήση των εσπεριδοειδών ποικίλει. Το πορτοκάλι, το μανταρίνι, ο βοτρυόκαρπος(γκρέιπφρουτ) και το λεμόνι αποτελούν τον κύριο όγκο των καρπών ανήκουν στην ομάδα των εσπεριδοειδών. Η κατανάλωση των καρπών αυτών γίνεται είτε ως νωποί καρποί είτε ως χυμός ως μία καλή πηγή βιταμίνης C, φολικού οξέος και βιοενεργών συστατικών(ουσίες για την πρόσληψη κυρίως του καρκίνου). Στα

εσπεριδοειδή επίσης ανήκουν και άλλα είδη όχι τόσο σημαντικά όπως Νεραντζιά, Λιμεττιά, Κούμ –κουάτ , Κιτριά και άλλα. Οι καρποί των οποίων χρησιμοποιούνται κυρίως για την παρασκευή χυμών γλυκισμάτων και λικέρ. Επίσης, οι καρποί των εσπεριδοειδών έχουν χαμηλή θερμιδική αξία, και περιέχουν πολύ λίγα έως πολλά οξέα.(π.χ. με σειρά οξύτητας: Μανταρινιά ,Γκρέιφρουτ , Λεμονιά).

Τέλος, τα εσπεριδοειδή αποτελούν την πρώτη ύλη βιομηχανικών-βιοτεχνικών μονάδων χυμοποίησης και ζαχαροπλαστικής . Τα προϊόντα που παράγονται είναι χυμοί, αναψυκτικά, μαρμελάδες, αιθέρια έλαια και γλυκά του κουταλιού. Τα αιθέρια έλαια με την σειρά τους χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη για την παραγωγή απορρυπαντικών και καλλυντικών. Επιπροσθέτως, τα υπολείμματα των βιομηχανιών παραγωγής χυμού χρησιμοποιούνται και ως τροφές. (Πρωτοπαπαδάκης, 2004)



Εικόνα 1.1 Ποικιλίες εσπεριδοειδών

1.2 Βοτανική Ταξινόμηση

Τα εσπεριδοειδή ανήκουν στην υπο-οικογένεια Aurantioideae των Rutaceae και στη φυλή Citreae. Στην οικογένεια Rutaceae περιλαμβάνονται κυρίως αειθαλή φυτά, δένδρα ή θάμνοι με κλαδιά αγκαθωτά, εκτός των τριών μονοτυπικών γενών Poncirus, Aegle και Feronia που ανήκουν στα φυλλοβόλα. Όλα τα μέλη της οικογένειας αυτής δερματώδη , απλά ή σύνθετα φύλλα και χαρακτηριστικό τους γνώρισμα τους ελαιογόνους αδένες , οι οποίοι περιέχουν αιθέρια έλαια, που χρησιμοποιούνται τόσο στην ζαχαροπλαστική όσο και στην αρωματοποιεία. Τα σημαντικότερα γένη της οικογένειας Rutaceae είναι τα: Citrus, Fortunella, Poncirus, Dictamnus ,Casimiroa, Boronia, Barosma και Orixa. Στο γένος Citrus ανήκουν τα είδη: Κιτριά, Λεμονιά, Πορτοκαλιά, Νεραντζιά ,Μανταρινιά, Βοτρυόκαρπος και άλλα.

Τα είδη των καλλιεργούμενων ειδών του γένους Citrus είναι πάρα πολλά και υβριδίζονται πολύ εύκολα, τόσο μεταξύ των ειδών όσο και μεταξύ των γενών, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται ασυνήθιστες μορφές φυτών.(Βασιλάκης-Θέριος,1996)

1.3 Οικολογικό Περιβάλλον

Τα πιο πολλά είδη εσπεριδοειδών μπορούν να αναπτυχθούν σε θερμοκρασίες από 13° C έως 37° C. Έχουν αντοχή στο κρύο και τα περισσότερο ανθεκτικά κατά φθίνουσα σειρά είναι οι μανταρινιές, οι πορτοκαλιές, ακολουθούν τα γκρέιπφρουτ, οι λεμονιές, οι λιμεττιές, οι κιτριές και οι φράπες. Τα πιο ώριμα δένδρα τους αντέχουν το κρύο διότι παρουσιάζουν το φαινόμενο του λήθαργου, ενώ τα πιο μικρά δέντρα δεν χαρακτηρίζονται από μεγάλη ανθεκτικότητα στο κρύο.

Οι λεμονιές, οι κιτριές και οι λιμεττιές καλλιεργούνται και αναπτύσσονται όλο το χρόνο σε κατάλληλες όμως συνθήκες. Οι πορτοκαλιές, οι μανταρινιές και τα γκρέιπφρουτ εισέρχονται στο φαινόμενο του λήθαργου κατά τους ψυχρούς μήνες.

Οι περιοχές στις οποίες μπορούν να καλλιεργηθούν εσπεριδοειδή είναι αυτές με γεωγραφικό πλάτος 35° προς το Βορρά και προς το Νότο, αλλά μπορούν και σε μεγαλύτερο γεωγραφικό πλάτος μεταξύ 38^{ου} και 39^{ου}. Στις περιοχές με το γεωγραφικό πλάτος που προαναφέρθηκε ο περιοριστικός παράγοντας είναι οι ψυχροί μήνες του χειμώνα. Η ιδανική σχετική υγρασία κυμαίνεται στο ποσοστό του 60-65%, ενώ η υψηλότερη υγρασία ευνοεί την εξάπλωση εχθρών και ασθενειών. Επίσης, είναι ευαίσθητα στο χαλάζι και στις έντονες βροχοπτώσεις. Προτιμούν βαθιά αμμοπηλώδη ή πηλοαμμώδη εδάφη, αλλά μπορούν να αναπτυχθούν και σε ασβεστώδη. Δεν είναι κατάλληλα βαθιά αργιλώδη εδάφη για την καλλιέργειά τους, διότι α εσπεριδοειδή θα υποφέρουν από υπερβολική υγρασία και κακό αερισμό των ριζών. Η οξύτητα του εδάφους (pH) θα πρέπει να 5 έως 7,5 με την πιο κατάλληλη τιμή στο 6-6,5 και η μέγιστη περιεκτικότητα του εδάφους σε ανθρακικό ασβέστιο (CaCO₃) να είναι περίπου 13%.

1.4 Πολλαπλασιασμός εσπεριδοειδών και υποκείμενα

Τα εσπεριδοειδή μπορούν να πολλαπλασιαστούν με διάφορους τρόπους όπως με σπόρο, με μοσχεύματα, με καταβολάδες και με εμβολιασμό της επιθυμητής ποικιλίας πάνω στο κατάλληλο υποκείμενο. Η μέθοδος του εμβολιασμού είναι και η πιο συχνή. Τα μέλη της φυλής Citreae εμβολιάζονται πάνω στο επιθυμητό υποκείμενο, αν όμως υπάρχει ασυμφωνία πραγματοποιείται και ενδιάμεσος εμβολιασμός και έτσι μπορεί να υπάρχει συνδυασμός δύο ή και τριών γενοτύπων. Η χρήση των υποκειμένων είναι ευρέως διαδεδομένη, καθώς έτσι αντιμετωπίζονται οι αντίξοες κλιματικές και εδαφικές συνθήκες όπως η υγρασία, η ξηρασία, το ψύχος, τα άλατα και το ανθρακικό ασβέστιο και διάφορες ασθένειες (ιολογικές και μυκητολογικές). Το υποκείμενο (π.χ. νεραντζιά) επηρεάζει την ανάπτυξη του εμβολίου, τον χρόνο εισαγωγής του δένδρου στην καρποφορία, την απόδοση και την ποιότητα του νέου υβριδικού προϊόντος (όπως μέγεθος, χρώμα, περιεκτικότητα σε χυμό). Ένα από τα πιο διαδεδομένα υποκείμενα είναι και η νεραντζιά που θα αναλυθεί στη συνέχεια.

1.5 Νεραντζιά(Citrus Aurantium)

Λέγεται ότι η νεραντζιά κατάγεται από την Ινδία και από την Νοτιοανατολική Κίνα. Είναι δέντρο μεσαίου ύψους 6-9 μέτρων, με πυκνή βλάστηση και αγκάθια, με μεγάλη

ανθεκτικότητα στο κρύο και μεγάλη ανοχή σε βλαπτικές εδαφικές και κλιματικές συνθήκες. Τα φύλλα της είναι λεπτά και οξύληκτα με ευχάριστο άρωμα, όπως και αυτό των ανθέων του. Οι καρποί της έχουν χρώμα πορτοκαλί με χαρακτηριστικό τους η μεγάλη παραμονή τους πάνω στο δένδρο, τραχύ αλλά αρωματώδες εξωκάρπιο. Επίσης, ο καρπός της έχει έντονη οξύτητα και πικράδα. Τα άνθη της νεραντζιάς περιέχουν νερολίνη(αιθέριο έλαιο σε πολλά αρώματα). Η νεραντζιά διαφοροποιείται από την πορτοκαλιά διότι έχει πιο οξύληκτα φύλλα, τραχύ φλοιό καρπού χρώματος έντονου πορτοκαλί και καρπό με κενό στο κέντρο και παράγει διαφορετικά αιθέρια έλαια από το πορτοκάλι.

Οι ομάδες των νεραντζιών ποικίλουν, αυτές είναι:

- Κοινές νεραντζιές, καλούνται και ως Standard, Sevilliana ή Brazilian. Αυτή η ποικιλία καλλιεργείται κατά κύριο λόγο στην Ισπανία, η ομάδα αυτή έχει έντονη ζωηρή βλάστηση, χωρίς αγκάθια και μεγάλη παραγωγικότητα. Ο πολλαπλασιασμός της γίνεται με σπόρο και η συγκομιδή του τους μήνες Ιανουάριο και Φεβρουάριο. Στην χώρα μας χρησιμοποιείται στην ζαχαροπλαστική για την παρασκευή γλυκών του κουταλιού και για μαρμελάδα. Σε χώρες όπως το Μεξικό και το Ιράν χρησιμοποιούν το νεραντζί στην μαγειρική λόγω της γλυκόπικρης γεύσης του.
- Γλυκόπικρες νεραντζιές ονομάζονται και Cajel χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ενός αιθέριου ελαίου που καλείται «πετι-γκρεν» όπου συλλέγεται από τους βλαστούς και τους μικρούς καρπούς.
- Καλλωπιστικές, η πιο γνωστή είναι η Dai- Dai, με χαρακτηριστικό της γνώρισμα τους μεγάλους εύκαμπτους κάλυκες.
- Chinotto ή *C.aurantium* var. *muritifolia*, ο καρπός της ομάδας αυτής χρησιμοποιείται συνήθως σε χυμούς και αναψυκτικά.
- *C.taiwanica* που χρησιμοποιείται μόνο ως υποκείμενο.

Στην χώρα μας, από τα τέλη του 19^{ου} αιώνα καλλιεργούσαν νεραντζιές για καλλωπιστικούς και φαρμακευτικούς λόγους. Με το πέρας των χρόνων, τα δέντρα αυτά εμφάνισαν κορυφοξήρα(ασθένεια) και οι πολλές από αυτές τις καλλιέργειες καταστράφηκαν. Από την δεκαετία του 20' οι Τούρκοι χρησιμοποιούσαν το φλοιό των νεραντζιών για το γλυκό ζουλφαρί, ενώ τους ώριμους καρπούς τους χρησιμοποιούσαν ως φάρμακο. Συγκεκριμένα, έκοβαν τους καρπούς σε φέτες και τις τοποθετούσαν πάνω σε χιονίστρες (συχνό φαινόμενο εκείνης της εποχής). Ίδιο τρόπο χρήσης είχε και για την αμυγδαλίτιδα, όπου επέθεταν τις φέτες πάνω στο λαιμό. Επίσης, έβραζαν τα νεραντζία μαζί με το φλοιό τους ώσπου γίνονταν χυλός και τον έπιναν για την αποφυγή της υπέρτασης.

Έρευνες έχουν δείξει ότι η νεραντζιά έχει ποικίλες χρήσεις. Αντιμετωπίζει δερματικά προβλήματα και φλεγμονές από μύκητες(δερματοφυτία και μύκητες ποδιών κυρίως τους αθλητές). Επίσης, ο εξωτερικός φλοιός της είναι κατάλληλος για απώλεια βάρους, καθώς ρυθμίζει την όρεξη του οργανισμού. Άλλες χρήσεις τόσο του φλοιού όσο και του καρπού είναι σε στομαχικές παθήσεις όπως καούρες, στην ρινική συμφόρηση και στο σύνδρομο χρόνιας κόπωσης(CFS). Τα άνθη και το αιθέριο έλαιο της νεραντζιάς χρησιμοποιούνται για γαστρεντερικές διαταραχές όπως έλκος, δυσκοιλιότητα πρόπτωση ορθού και εντερικά αέρια. Τα δύο μέρη αυτά της νεραντζιάς χρησιμοποιούνται για την μείωση των λιπιδίων στο αίμα ως αποτέλεσμα και την απώλεια βάρους, την μείωση του σακχάρου σε άτομα με διαβήτη, βοηθάει στην σωστή κυκλοφορία του αίματος, χρήση τους σε περιπτώσεις ήπιας αναιμίας και σε ασθένειες που σχετίζονται με τους νεφρούς.

Τέλος, από τα άνθη της νεραντζιάς παρασκευαζόταν το ανθόνερο, συστατικό πολλών γλυκισμάτων και για την παραγωγή καλλυντικών και σαπουνιών. Ακόμη, πριν αρκετά χρόνια πολλοί παραγωγοί κρασιού τοποθετούσαν κορυφές νεραντζιάς στην τρύπα του βαρελιού καθώς έβραζε ο μούστος, και έτσι το κρασί γινόταν μυρωδάτο . Επίσης γίνεται παρασκευή γλυκών του κουταλιού από τον εξωτερικό φλοιό της νεραντζιάς.(Scientific Literature Review for Public, 2013)



Εικόνα 1.2 Διάφορες χρήσεις της νεραντζιάς

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ- ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

2.1 Ρύπανση περιβάλλοντος και βαρέα μέταλλα

Περιβάλλον θεωρείται το σύνολο των φυσικών και ανθρωπογενών παραγόντων που με την μεταξύ τους αλληλεπίδραση επηρεάζουν την ποιότητα ζωής και κατ' επέκταση την οικολογική ισορροπία. Το περιβάλλον με την πάροδο του χρόνου διαμορφώθηκε από τις ανθρώπινες δραστηριότητες, όπου έχουν αναπτύξει μία πολύπλοκη κατάσταση ισορροπιών και αλληλεπιδράσεων (π.χ. ρύπανση περιβάλλοντος). Όμως, η ύπαρξη του ανθρώπου πάνω στον πλανήτη έχει σοβαρές επιπτώσεις στο περιβάλλον, καθώς οι δραστηριότητες του όταν ξεπερνούν ορισμένα όρια διαταράσσουν τις ισορροπίες που διέπουν τα διάφορα οικοσυστήματα.

Έτσι, ρύπανση καλείται η επιβάρυνση του περιβάλλοντος με κάθε παράγοντα (ρύπο) που έχει αρνητικές επιδράσεις στους οργανισμούς, στην υγεία τους και στα οικοσυστήματα. Στην κατηγορία των ρύπων εντάσσονται συγκεκριμένες χημικές ουσίες και διάφορες μορφές ενέργειας όπως ο ήχος, η θερμότητα και οι ακτινοβολίες. Να τονιστεί ότι κριτήριο για την απειλή που συνιστά ένας ρύπος για το περιβάλλον δεν είναι η ποιότητά του, αλλά ο ρυθμός με τον οποίο προστίθενται σε ένα οικοσύστημα. Για το λόγο αυτό, μία αβλαβής ουσία μπορεί να θεωρηθεί απειλητική, αν ο ρυθμός που εισάγεται στο οικοσύστημα είναι μεγαλύτερος από τον ρυθμό απομάκρυνσης της από τους ειδικούς μηχανισμούς αποκατάστασης της ισορροπίας που διαθέτουν τα οικοσυστήματα. Αντίστοιχα, μία τοξική ουσία μπορεί να είναι ανίκανη να προκαλέσει βλαπτικές επιδράσεις στο περιβάλλον, εάν απομακρύνεται ή αδρανοποιείται με μεγαλύτερο ρυθμό από ότι αυτό εισάγεται στο οικοσύστημα. Η ρύπανση διακρίνεται σε ατμοσφαιρική, σε ρύπανση υδάτων και σε ρύπανση του εδάφους (να σημειωθεί ότι οι διάφορες μορφές ρύπανσης αλληλεπιδρούν μεταξύ τους).

Τα βαρέα μέταλλα είναι μία κατηγορία χημικών στοιχείων πολλά από τα οποία είναι τοξικά για τον ανθρώπινο οργανισμό. Τα μέταλλα αυτά σε αντίθεση με τις τοξικές οργανικές ενώσεις δεν αποικοδομούνται με αποτέλεσμα να συσσωρεύονται στο περιβάλλον.

Επομένως, η επιβάρυνση της τροφικής αλυσίδας με βαρέα μέταλλα οφείλεται στη ρύπανση του περιβάλλοντος από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως τα απόβλητα ορισμένων βιομηχανιών, τα ανεπεξέργαστα λύματα που πέφτουν στο νερό, σκουπίδια που πέφτουν στο έδαφος, καύση στερεών απορριμμάτων, καύση καυσίμων κ.ά. Επίσης εισχωρούν στον υδρολογικό κύκλο από την βροχή. Έτσι, μέσω του εδάφους τα βαρέα μέταλλα περνάνε στα φυτά, στα ζώα και μέσω της τροφικής αλυσίδας καταλήγουν στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της τροφής του (με την κυκλοφορία αίματος, εισαγωγή στα κύτταρα), αφού ο άνθρωπος είναι το τελευταίο καταναλωτικό επίπεδο με σοβαρές επιπτώσεις, όπως δηλητηρίαση του οργανισμού, βλάβες στο DNA και αύξηση των διαφόρων τύπων καρκίνου, προσβολή του νευρικού και ενδοκρινολογικού συστήματος και διάφορα ψυχοσύνδρομα. Να σημειωθεί ότι μερικά μέταλλα όπως ο χαλκός, το σελήνιο, ο ψευδάργυρος, το μαγνήσιο και το κοβάλτιο σαν ιχνοστοιχεία είναι ουσιαστικά για την διατήρηση του μεταβολισμού του ανθρώπινου σώματος, για την δράση μερικών βιταμινών και άλλων ζωτικών λειτουργιών. (Φυτιανός Κ, 2009)

Τα πιο τοξικά βαρέα μέταλλα (σε υψηλά κυρίως επίπεδα) θεωρούνται το αρσενικό, το βηρύλλιο, το κάδμιο, το κοβάλτιο, το μαγγάνιο, ο μόλυβδος, το νικέλιο, το

σελήνιο, ο υδράργυρος, ο χαλκός το χρώμιο και ο ψευδάργυρος. Πιο συγκεκριμένα, **το ανόργανο αρσενικό** συγκεντρώνεται στον εγκέφαλο, στους μύες, τον σπλήνα, τους νεφρούς, την καρδιά, τα μαλλιά και τα νύχια. Η δηλητηρίαση από αρσενικό προκαλεί παράλυση του νευρικού συστήματος, κόμα και θάνατο, ενώ χρόνια έκθεση προκαλεί μυϊκή ατονία, απώλεια όρεξης, απώλεια βάρους, τριχόπτωση και καρκινογένεση. Το **βηρύλλιο** προκαλεί ρινίτιδες, φαρυγγίτιδες, βρογχίτιδες, καθώς και δερματίτιδες και χρόνια έλκη δέρματος. Το **κάδμιο** σε τοξικές συγκεντρώσεις και χρόνια έκθεση, είναι δυνατόν να προκαλέσει νεφρικές και ηπατικές βλάβες, υπογονιμότητα στους άνδρες, και καρκινογένεση. Το **κοβάλτιο** προκαλεί ανορεξία και αναιμία (λόγω ανεπάρκειας B12). Το **μαγγάνιο** προσβάλλει το αναπνευστικό, τα νεφρά και το κεντρικό νευρικό σύστημα. Ο **μόλυβδος** προκαλεί βλάβες στο νευρικό σύστημα και κυρίως στον παιδικό πληθυσμό σχετίζεται με προβλήματα πνευματικής καθυστέρησης, ηπατικές και νεφρικές βλάβες, ευνοεί την εμφάνιση καρδιαγγειακών παθήσεων, καρκινογένεση και προσβάλλει το σύστημα παραγωγής ερυθρών αιμοσφαιρίων προκαλώντας σοβαρές καταστάσεις αναιμίας. Το **νικέλιο** επηρεάζει τις ρινικές κοιλότητες, τους πνεύμονες (πνευμονική ίνωση), το δέρμα και οδηγεί σε πονοκεφάλους, ναυτίες και ιλίγγους. Το **σελήνιο** προσβάλλει το ήπαρ και προκαλεί παθήσεις μυών. Ο **υδράργυρος** ανιχνεύεται κατά κύριο λόγο στα αλιεύματα που προέρχονται από ρυπασμένες περιοχές, και συγκεντρώνεται στο ήπαρ και τους νεφρούς προκαλώντας αντιστοίχως βλάβες, προσβάλλει το κεντρικό νευρικό σύστημα και προκαλεί προβλήματα που σχετίζονται με την πνευματική ανάπτυξη των παιδιών, και καρκινογένεση. Ο **χαλκός** είναι ένα μέταλλο το οποίο είναι απαραίτητο στον ανθρώπινο οργανισμό αφού συμμετέχει στην ανάπτυξη του αγγειακού και σκελετικού συστήματος, βοηθά στην απορρόφηση του σιδήρου, βοηθά στη λειτουργία του νευρικού συστήματος, όμως αν υπερβούμε την ημερήσια διαιτητική πρόσληψη σε χαλκό είναι δυνατόν να εμφανιστούν νεφρικές και ηπατικές διαταραχές. Το **εξασθενές χρώμιο** προκαλεί καρκινογένεση, ηπατικές και νεφρικές διαταραχές, δερματίτιδες, και όταν εισέρχεται από την αναπνευστική οδό είναι δυνατόν να προκαλέσει εκτός από καρκίνο των πνευμόνων και χρόνια βρογχίτιδα. Τέλος, σε υψηλές συγκεντρώσεις ο **ψευδάργυρος** προκαλεί πεπτικές διαταραχές, υπερκεράτωση και παραμόρφωση εμβρύου. (Gunnar F. Nordberg, Bruce A. Foulter, Monica Nordberg, 2007)



Σχήμα 2.1: Τρόποι Μεταφοράς Βαρέων Μετάλλων στον άνθρωπο.

2.2 Ατμοσφαιρική ρύπανση

Η ρύπανση της ατμόσφαιρας ξεκίνησε από τότε που ο άνθρωπος των σπηλαίων ανακάλυψε τη φωτιά. Όμως, η έντονη επιβάρυνση της ατμόσφαιρας άρχισε συστηματικά κατά την διάρκεια της Βιομηχανικής Επανάστασης με την καύση ορυκτών καυσίμων όπως γαιανθράκων και πετρελαίου. Ένας ακόμη λόγος αύξησης της ατμοσφαιρικής ρύπανσης είναι η δημιουργία μεγάλων βιομηχανικών μονάδων, η ραγδαία αύξηση του ανθρώπινου πληθυσμού όπου αυτό συνεπάγεται συνεχή εκπομπή αέριων βιομηχανικών ρύπων και μαζική χρήση αυτοκινήτου αντίστοιχα. Η εκπομπή ρύπων δεν οφείλεται μόνο σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες αλλά και σε φυσικές διεργασίες όπως βιολογικές δραστηριότητες, ηφαίστεια, πυρκαγιές, η γήινη τέφρα, η εξάτμιση των επιφανειακών υδάτων. Το σύνολο των παραπάνω δραστηριοτήτων προκαλεί αύξηση των ιχνοστοιχείων και συγκεκριμένα των βαρέων μετάλλων με αποτέλεσμα την ρύπανση ολόκληρης της βιόσφαιρας(νερά, έδαφος, φυτά). Τα ιχνοστοιχεία αυτά διασπείρονται και μεταφέρονται ακόμη και σε μεγάλες αποστάσεις σε μικρό χρονικό διάστημα. Χαρακτηριστικό τους αποτελεί η βιοσυσσώρευση, η οποία επηρεάζει την χημική σύσταση των φυτών και έτσι εισέρχονται στην τροφική αλυσίδα χωρίς να διασπώνται. Στους ζωντανούς οργανισμούς η αύξηση αυτή διαταράσσει το μεταβολισμό και η παραγωγικότητα της φωτοσύνθεσης μειώνεται.

2.3 Νερό(Υδάτινοι Πόροι) και ρύπανση

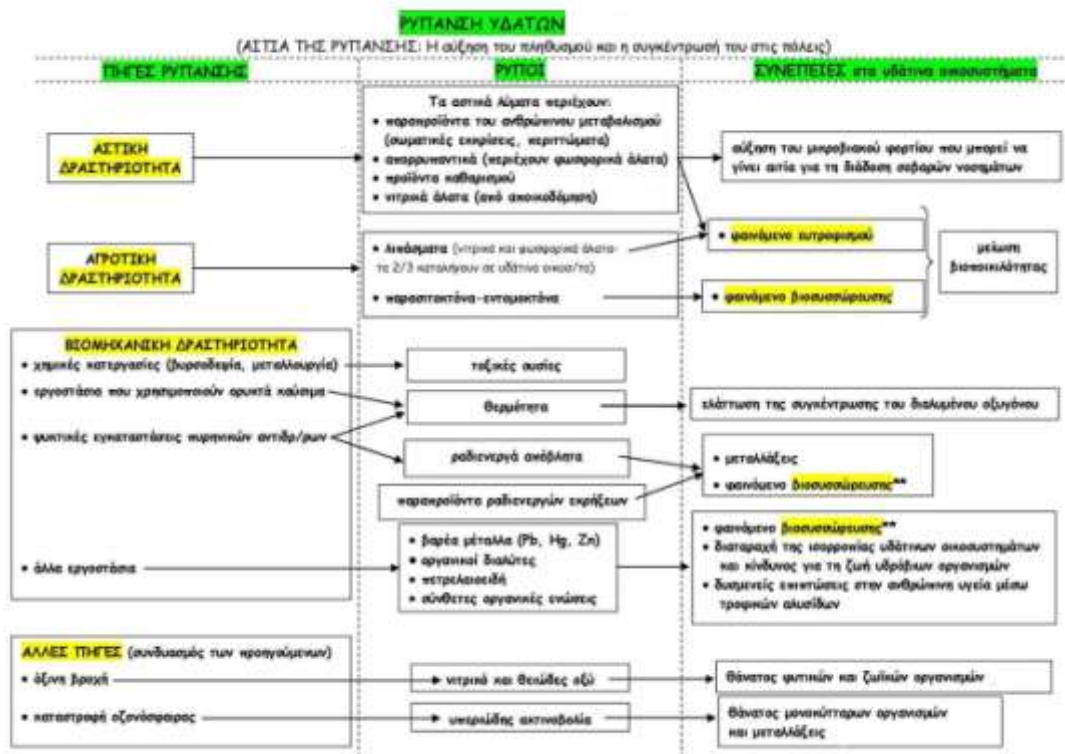
Ο πλανήτης μας καλύπτεται κατά 70% από νερό και μόλις το 3% αντιστοιχεί στο γλυκό νερό. Το συναντάμε στους ωκεανούς, στην ατμόσφαιρα με την μορφή σωματιδίων, στις λίμνες, στα ποτάμια και συνδέεται άμεσα με την ύπαρξη της ζωής. Το νερό έχει έναν ιδιαίτερο ρόλο τόσο στην ανάπτυξη όσο και στην διατήρηση της ζωής στον πλανήτη μας. Είναι απαραίτητο για την υγιή ανάπτυξη των ανθρώπων, των ζώων και των φυτών. Ο ανθρώπινος οργανισμός χρειάζεται περίπου 2 λίτρα νερό καθημερινά για πόση και ημερήσια πρόληψη νερού έχει ανάγκες όπως παρασκευή τροφής και προσωπική καθαριότητα. Είναι προφανές ότι το νερό αυτό δεν θα πρέπει να είναι μολυσμένο από παθογόνους μικροοργανισμούς, από διάφορες ρυπογόνες χημικές ουσίες και να είναι ακίνδυνο για τον ανθρώπινο οργανισμό.

Με τον όρο ρύπανση των υδάτων αποκαλούμε την οποιαδήποτε ανεπιθύμητη αλλαγή στα φυσικά, χημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά του νερού των ωκεανών, των ποταμών, των λιμνών, η οποία μπορεί να καταστεί επικίνδυνη για τον άνθρωπο, τα ζώα και τα φυτά. Η ρύπανση αυτή δημιουργείται με την διασπορά στις θάλασσες, στις λίμνες και στα ποτάμια ουσιών οι οποίες διαλύονται ή κατακάθονται στον πυθμένα. Στους υδάτινους πόρους οι ρύποι αυτοί είναι πάρα πολλοί, διότι στον υδροφόρο ορίζοντα καταλήγουν οι ρύποι από την ατμοσφαιρική ρύπανση και από την ρύπανση του εδάφους μέσω της απορροής και των κατακρημνίσεων. Οι ρύποι αυτοί απελευθερώνονται στο νερό υπό την μορφή θερμότητας ή ραδιενέργειας όπου δημιουργείται το φαινόμενο της θερμικής ρύπανσης των υδάτων και έτσι υψώνεται η θερμοκρασία του νερού. Η ρύπανση αυτή μπορεί να προκληθεί από μικροοργανισμούς των οικιακών αποβλήτων, από οργανικές ουσίες(π.χ. πετρέλαιο) και από τοξικά μέταλλα.

Τα τοξικά βαρέα μέταλλα αντιπροσωπεύουν τους πιο επικίνδυνους ρύπους του περιβάλλοντος και ιδιαίτερα του νερού. Η τοξικότητα τους οφείλεται στην διαλυτότητα, στην βιοδιαθεσιμότητα και στην βιοσυσσώρευση τους στους υδάτινους

πόρους. Στο περιβάλλον των υδάτων έχουν μια ιδιαίτερη ικανότητα να συσσωρεύονται σε συγκεκριμένους οργανισμούς και μέσω της τροφικής αλυσίδας να σχηματίζουν οργανικές ενώσεις οι οποίες έχουν αυξημένη τοξικότητα. Τα βαρέα μέταλλα στο νερό εισέρχονται και από φυσικές και από ανθρωπογενείς πηγές. Οι φυσικές πηγές ρύπανσης είναι ηφαιστειακές εκπομπές, βιολογικές εκπομπές, καύση και πυριτική σκόνη, οι οποίες εισάγονται στα ύδατα με την απορροή. Οι ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης των βαρέων μετάλλων είναι κυρίως βιομηχανικές (π.χ. χυτήρια), χρήση ενώσεων και υλικών που εμπεριέχουν τοξικά μέταλλα, καύση καυσίμων που απελευθερώνουν ποσότητες ενώσεων του μολύβδου (τοξικό μέταλλο) στην ατμόσφαιρα και έπειτα οδηγούνται στα ποτάμια και στις θάλασσες. Άλλες πηγές είναι οι αστικές απορροές (π.χ. χρήση απορρυπαντικών που περιέχουν βαρέα μέταλλα), εκροές υπονόμων, χωματερές, όπου γίνεται καύση των απορριμμάτων τα οποία εμπλουτίζουν την ατμόσφαιρα με σωματίδια που περιέχουν βαρέα μέταλλα και στη συνέχεια καταλήγουν με την βροχή στη θάλασσα και η γεωργική απορροή.

Τέλος, να σημειωθεί ότι τα βαρά μέταλλα είναι δυνατόν να προκαλούν προκαλέσουν θάνατο σε θαλάσσιους οργανισμούς ή αλλαγές στο DNA αλλάζοντας την μορφολογία τους, την συμπεριφορά τους και την ανάπτυξη τους. Το στοιχείο με την μεγαλύτερη επικινδυνότητα στην υδρόσφαιρα είναι ο μολύβδος (Pb), καθώς χρησιμοποιείται στις σωληνώσεις σε μεγάλο βαθμό.



Σχήμα 2.2 Πηγές ρύπανσης των υδάτων – Συνέπειες

2.4 Φυτικοί οργανισμοί και βαρέα μέταλλα

Τα βαρέα μέταλλα παρόλο που σε μεγάλες συγκεντρώσεις είναι καταστρεπτικά για τα φυτά, σε μικρές ποσότητες είναι αναγκαία για την ανάπτυξη τους, καθώς δρουν

τόσο στην γεωργική γη όσο και στα φυτά ως θρεπτικά συστατικά και καλούνται ιχνοστοιχεία. Απαραίτητα για τα φυτά είναι ο χαλκός (Cu), ο ψευδάργυρος (Zn) , το μαγγάνιο (Mn) και το νικέλιο(Ni). Σε καλλιεργούμενα εδάφη που δεν περιέχουν τις κατάλληλες ποσότητες ιχνοστοιχείων που χρειάζονται, εμπλουτίζονται με λιπάσματα που περιέχουν τα παραπάνω στοιχεία. Πολλές φορές όμως η χρήση τους γίνεται χωρίς μέτρο με αποτέλεσμα την επιβάρυνση του εδάφους και την ρύπανση των υδάτων μετά την έκπλυση του εδάφους από τις κατακρημνίσεις.

Η προέλευση των βαρέων μετάλλων στα φυτά προέρχεται κατά κύριο λόγο από το έδαφος. Υπάρχει μία άμεση συσχέτιση φυτού και εδάφους. Πιο συγκεκριμένα, οι παράγοντες που καθορίζουν την ποσότητα των βαρέων μετάλλων που θα απορροφήσουν τα φυτά είναι:

- Η ποσότητα του μετάλλου στο έδαφος
- Η μορφή και το είδος του μετάλλου μέσα στο έδαφος
- Η παρουσία ιόντων στο έδαφος
- Οι συνθήκες θερμοκρασίας και αερισμού που υπάρχουν στο έδαφος
- Το είδος του φυτού , η ικανότητα πρόσληψης μετάλλων και το στάδιο ανάπτυξης του φυτού
- Η κινητικότητα του μεταλλικού ιόντος στο έδαφος προς την ρίζα του φυτικού οργανισμού
- Το pH του εδάφους

Ακόμη, τα φυτά δεν προσροφούν βαρέα μέταλλα από τις ρίζες τους αλλά και από τα φύλλα τους.

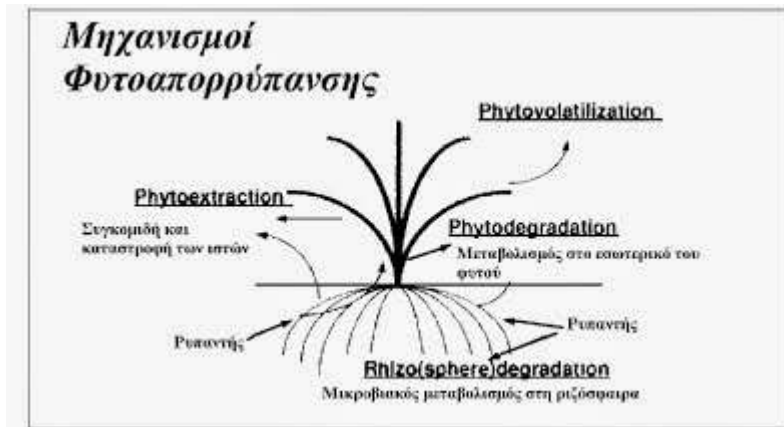
Υπάρχουν διάφοροι μηχανισμοί τοξικότητας βαρέων μετάλλων στους φυτικούς οργανισμούς. Οι κυριότεροι είναι :

- Ο μεταβολές στην σύσταση των κυτταρικών μεμβρανών , με αποτέλεσμα μεταβολή της διαπερατότητας των μεμβρανών των φυτών
- Ανταγωνισμός θέσεων δέσμευσης με διαφορετικούς μεταβολίτες
- Αντικατάσταση θέσεων δέσμευσης των ιχνοστοιχείων που είναι απαραίτητα στους φυτικούς οργανισμούς.

Στα φυτά τα πιο τοξικά βαρέα μέταλλα είναι ο υδράργυρος(Hg), ο χαλκός(Cu), το νικέλιο σε υψηλές συγκεντρώσεις(Ni),ο μόλυβδος(Pb), το κοβάλτιο(Co) και το κάδμιο(Cd). Οι φυτικοί οργανισμοί λόγω της έντονης έκθεσής τους σε διάφορες ποσότητες βαρέων μετάλλων έχουν αναπτύξει αμυντικούς μηχανισμούς. Αυτοί είναι:

- Μειωμένη διαπερατότητα των κυτταρικών μεμβρανών
- Αδρανοποίηση των ιόντων στις ρίζες και στα φύλλα
- Αλλαγές στις μεταβολικές λειτουργίες των ενζύμων που περιέχονται στο μεταβολικό σύστημα
- Απομάκρυνση των ιόντων των μετάλλων από τα φυτά μέσω της διαπνοής ή την αλλαγή του φυλλώματος.

Η ανθεκτικότητα αυτή επιτυγχάνεται για μόνο ένα μέταλλο ,αν και οι φυτικοί οργανισμοί είναι ικανοί να αναπτύξουν αμυντικούς μηχανισμούς για παραπάνω από ένα τοξικό μέταλλο.



Εικόνα 2.3 Μηχανισμοί Φυτοαπορρύπανσης

2.5 Ρύπανση του εδάφους

Έδαφος καλείται το επιφανειακό στρώμα(λιθόσφαιρα) του στερεού φλοιού της Γης , το οποίο έχει άμεση σχέση με την ατμόσφαιρα , την υδρόσφαιρα και την βιόσφαιρα. Το έδαφος συμμετέχει στο κύκλο του νερού και στους βιογαιοχημικούς κύκλους του άνθρακα(C),του αζώτου(N), του φωσφόρου (P) και του θείου(S). Η προέλευση του εδάφους σχετίζεται με την αποσάθρωση των πετρωμάτων του στερεού φλοιού της Γης, οποία προκαλείται από τον άνεμο, τον πάγο και την δράση των οργανισμών στη διάρκεια αρκετών χρόνων. Αποτελείται από ανόργανες και οργανικές ενώσεις , νερό, αέρα και έμβιους οργανισμούς. Έτσι, από το έδαφος εξαρτάται άμεσα η γεωργία, καθώς παρέχει νερό και θρεπτικά συστατικά στους φυτικούς οργανισμούς.

Το έδαφος πλήγεται από την είσοδο ρύπων με αποτέλεσμα την καταστολή των λειτουργιών του και έμμεσα την ρύπανση της υδρόσφαιρας. Το έδαφος δέχεται συνεχώς ανθρωπογενείς επιδράσεις όπως με τις καλλιέργειες, τις βιομηχανικές μονάδες και τα οικοδομικά υλικά. Οι καλλιέργειες με την επίδραση του ανθρώπου εξαφανίζουν τη φυσική βλάστηση και προστίθενται συνεχώς γεωργικά σκευάσματα, τα οποία αυξάνουν τα θρεπτικά υλικά και το pH του εδάφους από τα φυσιολογικά επίπεδα, με αποτέλεσμα να επηρεάζονται οι φυσικές και βιοχημικές ιδιότητες του εδάφους, όπως η διάβρωση του εδάφους, η αλάτωση, η μείωση της βιοποικιλότητας και της οργανικής ύλης, και επομένως το έδαφος υποβαθμίζεται ολοένα και περισσότερο.

Το έδαφος λειτουργεί και ως πηγή ρύπανσης της ατμόσφαιρας. Αναλυτικότερα, όπως προαναφέρθηκε η ατμόσφαιρα σχετίζεται άμεσα με το έδαφος, αφού το έδαφος είναι αποδέκτης μεγάλων αιωρούμενων σωματιδίων, τα οποία κατακάθονται λόγω της βαρύτητάς τους. Ισχύει και το αντίστροφο, δηλαδή το έδαφος ορίζεται ως μία πηγή εκπομπής σωματιδίων στην ατμόσφαιρα (επαναίωση). Έρευνες έχουν δείξει ότι η εδαφική σκόνη συμβάλλει 50% στις παγκόσμιες πηγές πρωτογενών και δευτερογενών σωματιδίων.

Όπως έχει ειπωθεί τα βαρέα μέταλλα σε υψηλές συγκεντρώσεις προκαλούν σοβαρές επιπτώσεις στους ζωντανούς οργανισμούς και στο περιβάλλον. Οι βιοδιαθέσιμες συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στο έδαφος παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον με την γεωργική παραγωγικότητα και την τοξικότητά τους προς τον ανθρώπινο οργανισμό. Να τονιστεί ότι το έδαφος λειτουργεί σαν ένα φίλτρο

ρύπων των επιφανειακών και υπόγειων νερών, παρόλο της μεγάλης συγκέντρωση ρυπαντών πάνω σ' αυτό. Οι πηγές των βαρέων μετάλλων στο έδαφος είναι:

- Η φύση και η χημεία του γλοιού της Γης
- Η αποσάθρωση(φυσική και χημική)
- Η χρήση λιπασμάτων, φυτοφαρμάκων και εντομοκτόνων
- Η ιλύς
- Οι ατμοσφαιρικές αποθέσεις
- Η τέλεια και ατελής καύση ορυκτών και συνθετικών καυσίμων
- Οι βιομηχανικές μονάδες χρωμάτων και επιμετάλλωσης
- Οι χωματερές με μη ελεγχόμενη απόθεση από αστικά και βιομηχανικά απόβλητα
- Οι ηφαιστειακές δραστηριότητες
- Τα πυρηνικά ατυχήματα και η χρήση πυρομαχικών είτε κατά την διάρκεια πολέμου είτε κατά τις στρατιωτικές ασκήσεις.

Ακόμη, τα βαρέα μέταλλα εντοπίζονται υπό διάφορες μορφές στο έδαφος. Αυτές είναι:

- Με την διαλυτή μορφή τους στο νερό στράγγισης και στο έδαφος
- Συγκρότηση από την στερεή φάση του εδάφους κυρίως με ιοντικές καταστάσεις
- Πρόσληψή τους από τα φυτά και αναπτύσσονται σε αυτό
- Καταβύθιση με την μορφή αδιάλυτων ενώσεων
- Παραμονή τους στην αέρια φάση του εδάφους με την μορφή πτητικών ενώσεων.(Μήτσιος Κ, 2004)

Τέλος, η ρύπανση του εδάφους προσδιορίζεται σε συγκεκριμένο μέγεθος του, δηλαδή σε μικρά τεμάχια εδάφους που περνάνε από κόσκινο με άνοιγμα οπών 2mm.



Σχήμα 2.4 Πηγές ρύπανσης του εδάφους

2.6 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

Η γεωργική και αγροτική τεχνολογική ανάπτυξη και κυρίως η χρήση λιπασμάτων, μυκητοκτόνων και παρασιτοκτόνων περιέχουν συγκεντρώσεις μετάλλων όπως χαλκό, νικέλιο, ψευδάργυρο, μόλυβδο, κάδμιο και χρώμιο. Ιδιαίτερα, φρούτα και λαχανικά παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον βιολογικής παρακολούθησης για την μεταφορά των βαρέων μετάλλων μέσα στην τροφική αλυσίδα, μέχρι που τα μέταλλα

σταθεροποιούνται και παραμένουν στο περιβάλλον. Στην παρούσα διπλωματική εργασία τα βαρέα (τοξικά) μέταλλα που θα αναλυθούν ειδικά είναι το κάδμιο(Cd), ο μόλυβδος(Pb) και το νικέλιο(Ni). Να τονιστεί ότι το ¼ του φλοιού της Γης αποτελείται από μέταλλα, εισέρχονται στο κάποιο μικρό ή μεγάλο βιογεωχημικό κύκλο και παραμένουν στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα. . (Gunnar F. Nordberg, Bruce A. Fowler, Monica Nordberg, 2007 & Oliva and Benito,2007)

2.6.1 Το κάδμιο(Cd)

2.6.1.1 Ανακάλυψη στοιχείου – Ιδιότητες

Το Cd ανακαλύφθηκε το 1817 από το Γερμανό χημικό Στρόμεγερ (Friedrich Stromeyer) κατά την ανάλυση δειγμάτων ανθρακικού ψευδαργύρου και οξειδίου του ψευδαργύρου, των οποίων η καθαρότητα, ως φαρμακευτικών προϊόντων, είχε κριθεί προβληματική. Ο Στρόμεγερ, αφού απομόνωσε το Cd υπό μορφή ανθρακικού καδμίου, το μετέτρεψε με πύρωση σε οξείδιο του καδμίου, από το οποίο με αναγωγή με αιθάλη έλαβε μεταλλικό Cd. Το μέταλλο αυτό το ονόμασε κάδμιο από το αρχαίο ελληνικό όνομα «Καδμεία» το οποίο σήμαινε ανθρακικός ψευδάργυρος. Ο ανθρακικός ψευδάργυρος στην αρχαιότητα υπήρχε στη Θήβα όπου βασιλιάς ήταν ο Κάδμος. Αξίζει να σημειωθεί ότι το ίδιο έτος, ο Γερμανός φαρμακοβιομήχανος Χέρμαν (Carl Samuel Hermann, 1765-1846) και ο Γερμανός κρατικός ιατρικός σύμβουλος Ρόλοφ (Johann Christoph Heinrich Roloff, 1783-1825) διαπίστωσαν επίσης την παρουσία του καδμίου σε δείγματα οξειδίου του ψευδαργύρου. Μάλιστα, από την πλευρά του Ρόλοφ προτάθηκε το νέο στοιχείο να ονομαστεί Κλαπρότιο (Klaprothium) προς τιμήν του μεγάλου Γερμανού χημικού Κλάπροτ (Martin Heinrich Klaproth) που είχε πεθάνει ένα χρόνο νωρίτερα. Το γεγονός αυτό περιέπλεξε την ιστορία της ανακάλυψης του Cd. Τελικά, η ανακάλυψη αυτή αποδόθηκε στον Στρόμεγερ, επειδή η ανακοίνωσή της από αυτόν προηγήθηκε χρονικά.

Το κάδμιο είναι ένα χημικό στοιχείο του Περιοδικού Πίνακα που έχει το σύμβολο Cd. Έχει ατομικό αριθμό 48, σχετική ατομική μάζα 112.40 και σημείο τήξεως 320,9^ο C. Είναι ένα σχετικά σπάνιο, ελαφρύ, εύτηκτο και τοξικό, μεταβατικό, ηλεκτροθερμικό μέταλλο. Έχει αργυρόλευκο χρώμα με ελαφριά γαλάζια απόχρωση, είναι όλκιμο, πορώδες μέταλλο και μπορεί εύκολα να κοπεί με λεπίδα. Ανήκει στις δευτερεύουσες ομάδες του Περιοδικού Πίνακα και συγκεκριμένα στην ΙΙΒ , με βάση το ειδικό του βάρος ανήκει στα βαρέα μέταλλα.

2.6.1.2 Παραγωγή, Πηγές και χρήσεις

Το κάδμιο έχει χημική συγγένεια με τον ψευδάργυρο (Zn) , αφού το μεγαλύτερο μέρος του καδμίου προέρχεται από την παραγωγή του ως παραπροϊόν της μεταλλουργίας (εξόρυξη και διύλιση) του ψευδαργύρου. Έτσι, εξαρτάται άμεσα από την παραγωγή ψευδαργύρου. Το κάδμιο είναι δυνατόν να ανακτηθεί και από ανακυκλώσιμες μπαταρίες τύπου Zn- Cd. Η παγκόσμια παραγωγή καδμίου είναι 22.000 τόνοι σύμφωνα με « International Cadmium Association» ,2002

Το κάδμιο είναι παντού διεσπαρμένο στο περιβάλλον. Υψηλές συγκεντρώσεις καδμίου προκύπτουν σε μερικά θειούχα μεταλλεύματα. Σε πολλά εδάφη, πετρώματα και σε ανόργανα λιπάσματα περιέχονται μικρότερες ποσότητες καδμίου. Σε ιζηματογενή πετρώματα όπως οι ανθρακικοί σχιστόλιθοι που έχουν δημιουργηθεί υπό αναγωγικές συνθήκες περιέχουν το περισσότερο κάδμιο. Στα πετρώματα η αναλογία

ψευδαργύρου/ καδμίου είναι 250. Στο φλοιό της Γης η μέση συγκέντρωση καδμίου αντιστοιχεί στα 0,15-0,2 ppm.

Οι κύριες πηγές του καδμίου στο περιβάλλον προέρχονται από τα φωσφορικά λιπάσματα, από την μεταλλουργική δραστηριότητα, από την λυματολάσπη και την ατμοσφαιρική εναπόθεση. Όμως, με την συνεχόμενη και έντονη χρήση φωσφορικών λιπασμάτων στη γεωργία, η πηγή αυτή είναι δυνατόν να συμβάλλει στην ρύπανση των αροτραίων εδαφών (καλλιέργειες αραβόσιτου, κράμβης, ηλιοτρόπιου κ.ά.) με κάδμιο. Λόγω του μεγάλου όγκου του καδμίου που προέρχεται από τα λιπάσματα αυτά προκύπτει ένα σοβαρό πρόβλημα ρύπανσης της τροφικής αλυσίδας από την μακροχρόνια συσσώρευση του στοιχείου αυτού στο έδαφος.

Η ρύπανση των ποταμών, των λιμνών και των χειμάρρων με κάδμιο προκαλείται από τα υγρά απόβλητα και από τις διαδικασίες εξόρυξης μεταλλευμάτων που μπορούν να επηρεάζουν μεγάλες εκτάσεις και να βάζουν σε κίνδυνο κατοίκων των περιοχών αυτών, καθώς και όλους τους βιοτικούς παράγοντες που υπάρχουν στις εκτάσεις αυτές. Οι πρωτογενείς πηγές ρύπανσης στο περιβάλλον είναι:

- Τα χυτήρια
- Η καύση πλαστικών και χρωστικών ουσιών που περιέχουν κάδμιο
- Ορυκτά καύσιμα
- Εργοστάσια χάλυβα
- Μεταλλουργία
- Άλλες πηγές όπως καύση άνθρακα, πετρέλαιο, αστικά οργανικά σκουπίδια, λάδια κινητήρων και ελαστικά οχημάτων.

Η συγκέντρωση του καδμίου στην ατμόσφαιρα είναι κατά προσέγγιση από 1 έως 50 ng m⁻³. Πιο συγκεκριμένα, στο χώρο της Ευρώπης οι τιμές του καδμίου στην ατμόσφαιρα κυμαίνονται στις αγροτικές περιοχές από 1-6 ng m⁻³, στις αστικές περιοχές από 3,6-20 ng m⁻³ και στις βιομηχανικές περιοχές από 16,5-54 ng m⁻³. Φαίνεται ότι η συγκέντρωση του καδμίου στην ατμόσφαιρα δεν συνιστά σοβαρή απειλή, εκτός αν κάποιος κατοικεί κοντά σε κάποιο χυτήριο ψευδαργύρου- μολύβδου. Ιατρικοί σύλλογοι έχουν αναφέρει την ανησυχία τους για την έκθεση του καδμίου σε μεταλλουργεία Pb-Zn, σε εργοστάσια μπαταρίας Ni-Cd ή άλλες βιομηχανικές μονάδες που χρησιμοποιούν ενώσεις καδμίου υπό συνθήκες θέρμανσης. Η επιτροπή των FAO/WHO πρότειναν την αποδεκτή λήψη καδμίου να είναι 70 μg Cd d⁻¹ (WHO 1992).

Το κάδμιο χρησιμοποιείται ευρέως σε διάφορες βιομηχανικές διαδικασίες. Η κύρια χρήση του παλαιότερα ήταν η ηλεκτροχημική επιμετάλλωση άλλων μετάλλων (π.χ. χάλυβας), μια διαδικασία που στόχο έχει την προστασία των μετάλλων από την διάβρωση (αλκαλική, θαλασσινού νερού). Το στοιχειακό επίσης κάδμιο χρησιμοποιείται ως σταθεροποιητής στο PVC (πολυβινυλχλωρίδιο) και ως ηλεκτρόδιο στις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες Ni-Cd. Να τονιστεί ότι κάθε μπαταρία περιέχει 5 gr καδμίου, το οποίο εξατμίζεται και απελευθερώνεται στον ατμοσφαιρικό αέρα. Όπως είναι γνωστό σε πολλές χώρες παγκοσμίως πραγματοποιείται ανακύκλωση τέτοιων μπαταριών και σταδιακά σε πολλές χώρες απαγορεύονται οι μπαταρίες τύπου Ni-Cd με αντικατάστασή τους με άλλες, οι οποίες να μην περιέχουν κάδμιο.

Ως ιόν το κάδμιο χρησιμοποιείται ως χρωστική. Για την βαφή των πλαστικών χρησιμοποιούνται πιο συχνά δύο άλατα το CdS (σουλφίδιο του καδμίου) και το CdSe (σεληνίδιο του καδμίου). Το πρώτο, είναι μια κίτρινη χρωστική ουσία η οποία χρησιμεύει στην ζωγραφική, στην κατασκευή γυαλιού, σε υλικά κατασκευασμένα από καουτσούκ και από χαρτί, στην κλωστοϋφαντουργία και σε πυροτεχνικές βιομηχανίες. Χρησιμοποιείται, επίσης, σε φθορίζουσες οθόνες και σε ανιχνευτές ακτινοβολίας. Τα δύο παραπάνω άλατα έχουν την ιδιότητα να είναι ημιαγωγοί και

χρησιμοποιούν στην μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική(φωτοβολταϊκές συσκευές). Επίσης, το σεληνίδιο του καδμίου χρησιμοποιείται στις τηλεοπτικές οθόνες. Το βολφραμικό κάδμιο ($CdWO_4$) τοποθετείται σε οθόνες παραγωγής ακτίνων-X, ενώ το οξειδίο του καδμίου (CdO) βρίσκει εφαρμογή σε κεραμικά γυαλιά. Το βρωμίδιο του καδμίου ($CdBr_2$) χρησιμεύει στην χαρακτηριστική, στην λιθογραφία και στην φωτογραφία, ενώ το χλωρίδιο του καδμίου ($CdCl_2$) στη φωτογραφία, σε μελάνια εκτυπωτών και στην κατασκευή καθρεπτών.

2.6.1.3Επιδράσεις του καδμίου στον ανθρώπινο οργανισμό

Ο ανθρώπινος οργανισμός εκτίθεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις καδμίου μέσω φυσικών διεργασιών και ανθρώπινων δραστηριοτήτων, όπως στα ορυχεία, στις βιομηχανίες καύσης ορυκτών καυσίμων. Για τον εντοπισμό του καδμίου γίνονται οι απαραίτητες εξετάσεις βιολογικής παρακολούθησης στο αίμα και στα ούρα και μετρίεται. Η κατηγορία των καπνιστών εκτίθεται στο κάδμιο. Τα φύλλα του καπνού απορροφούν από το έδαφος και το νερό άρδευσης. Έπειτα, το κάδμιο απελευθερώνεται στο τσιγάρο καθώς καίγεται. Η ημερήσια πρόσληψη του καδμίου με την τροφή είναι 50μg, με το νερό είναι 2-3 μg και με το κάπνισμα 2-4 μg(τα 20 τσιγάρα). Να τονιστεί ότι, το κάδμιο που προσλαμβάνεται μέσω της τροφής παραμένει μόνο το 5 % στο ανθρώπινο σώμα, αντίθετα μέσω της αναπνοής παραμένει το 40%. Σύμφωνα με μελέτες, η ποσότητα καδμίου στους ιστούς των θηλαστικών είναι 0,06-1300 mg/kg⁻¹.

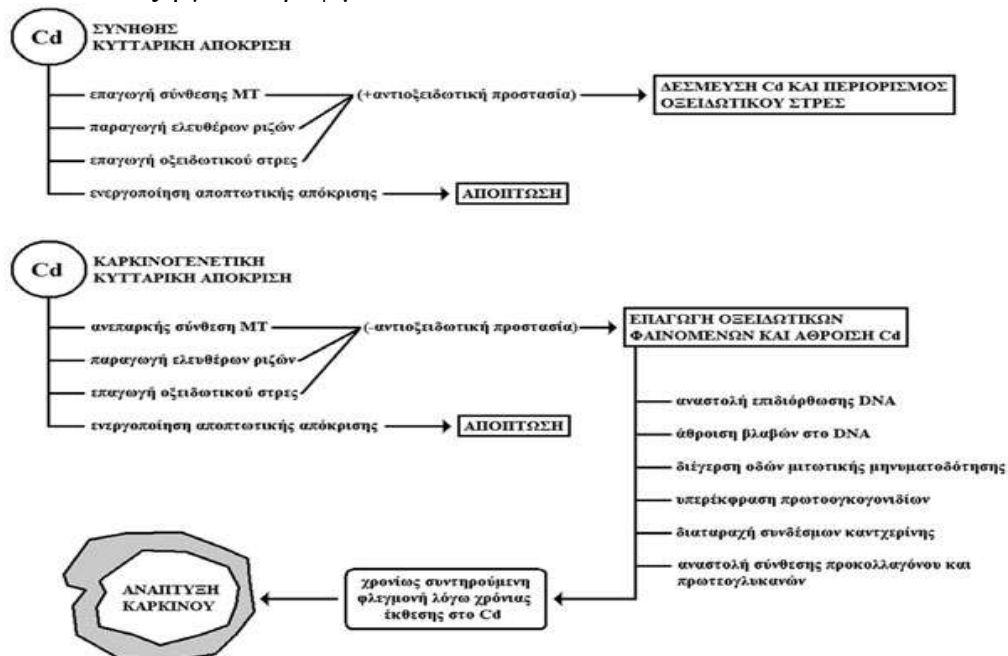
Η τοξική δράση του καδμίου εκδηλώνεται με ποικίλους τρόπους. Ένας τρόπος διατάραξης της σωστής λειτουργίας του ανθρώπινου οργανισμού είναι η δυσλειτουργία ενζύμων που ανήκουν στην ομάδα -SH ,προκαλώντας αλλαγές στις πρωτεΐνες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η αντικατάσταση του ψευδαργύρου(ιχνοστοιχείο απαραίτητο σε βιολογικά συστήματα). Η ασθένεια αυτή ονομάστηκε Itai- Itai. Εμφανίστηκε στην Ιαπωνία το 1947 σε ένα χωριό στις όχθες του ποταμού Jintsu. Η αρρώστια αυτή είχε εκδηλωθεί με σοβαρές παθήσεις στα νεφρά, στα οστά και μείωση της αντίστασης του ανοσοποιητικού συστήματος σε μολυσματικές παθήσεις. Πολλές περιπτώσεις αυτής της πάθησης ήταν θανατηφόρες. Το 1960 αποδείχθη ότι αίτιο της ασθένειας ήταν το κάδμιο, που υπήρχε σε απόβλητα από βιομηχανίες μεταλλουργίας. Τα απόβλητα κατέληγαν στον ποταμό, ο οποίος χρησιμοποιούταν για άρδευση. Έτσι μέσω της τροφής (ρύζι) κατέληγε στους κατοίκους της περιοχής.

Το κάδμιο είναι από τα πιο τοξικά μέταλλα, καθώς 1 gr είναι αρκετό για να καταλήξει σε θάνατο. Ο ανθρώπινος οργανισμός προστατεύεται από την έκθεση του σε κάδμιο με την βοήθεια μιας πρωτεΐνης, πλούσια σε θείο, την μεταλλοθειονίνη. Η πρωτεΐνη αυτή έχει την ιδιότητα να μεταβολίζει το ψευδάργυρο και συμπλοκοποιεί όλο σχεδόν το Cd^{2+} , λόγω των σουλφυδρικών ομάδων και έπειτα αποβάλλεται από τον οργανισμό με την ουρία. Αν όμως η ποσότητα του καδμίου που έχει απορροφήσει ο οργανισμός ξεπερνάει την ικανότητα της μεταλλοθειονίνης, το κάδμιο συσσωρεύεται στο ήπαρ και στα νεφρά. Άλλες τοξικές επιδράσεις περίσσειας καδμίου είναι υπέρταση, εμφύσημα, καρκινογόνες αλλαγές στους νεφρούς και στον προστάτη, σκελετικές παραμορφώσεις λόγω διαταραχής του μεταβολισμού του ασβεστίου, της βιταμίνης D και του κολλαγόνου.

Η είσοδος και η βιοσυσσωρευση του καδμίου στον άνθρωπο επηρεάζεται και από αβιοτικούς και βιοτικούς παράγοντες όπως τύπος του εδάφους, αλατότητα, είδος φυτού, την χημική μορφή του καδμίου, τα ζώα και την αλληλεπίδραση του με άλλα

χημικά στοιχεία. Τέσσερις είναι οι βασικές πηγές καδμίου που έχουν βλαπτικές επιδράσεις στην τροφή. Αυτές είναι:

- Φυτοφάρμακα και φωσφορικά λιπάσματα και ιλύς καθαρισμού λυμάτων
- Βιομηχανική Ρύπανση
- Γεωλογικές πηγές
- Επεξεργασία τροφίμων



Σχήμα 2.5 Σχηματοποίηση της συνήθους και της καρκινογόνου απόκρισης ενός κυττάρου του πνεύμονα στο κάδμιο (Cd) ή στις ενώσεις του (MT=Μεταλλοθειονίνη).

2.6.1.4Επίδραση καδμίου στα φυτά

Η πρόσβαση του καδμίου στους φυτικούς οργανισμούς είναι σχετικά εύκολη με σοβαρούς κινδύνους για την υγεία. Φυτά που προορίζονται για ζωοτροφές προκαλούν μεγάλη ανησυχία, καθώς στα βρώσιμα φυτά το κάδμιο υπολογίζεται από 1 έως 400μg kg⁻¹. Η αύξηση της διαλυτότητας και η διαθεσιμότητα των μετάλλων αλληλεπιδρά με την μείωση του pH του εδάφους που επηρεάζει τη ολική συγκέντρωση του καδμίου στο εδαφικό διάλυμα. Οι αλληλεπιδράσεις των άλλων στοιχείων με το κάδμιο καθίσταται ένας σημαντικός παράγοντας προσρόφησης του από τα φυτά και την μετέπειτα πορεία τους την τροφική αλυσίδα. Πιο σημαντική αλληλεπίδραση είναι αυτή καδμίου – ψευδαργύρου. Σύμφωνα με πρόσφατες έρευνες δεν υπάρχει καμία επίδραση στην αναστολή της συσσώρευσης καδμίου από τα φυτά λόγω αύξησης της συγκέντρωσης του ψευδαργύρου για την ανάπτυξη του φυτού. Παρατηρήθηκε μόνο όταν υπάρχει έλλειψη ψευδαργύρου σε ένα φυτό, προσθέτοντας τεχνητά ποσότητα ψευδαργύρου, μειώνεται η συσσώρευση του καδμίου στα μέρη του φυτού. Κάτω από φυσιολογικές συνθήκες οι φυτικοί οργανισμοί λαμβάνουν ελάχιστες ποσότητες καδμίου από το έδαφος. Η αύξηση της απορρόφησης επιτυγχάνεται από τους παράγοντες του εδάφους, από την λίπανση και τις καιρικές συνθήκες. Το είδος του φυτού επηρεάζει επίσης την απορρόφηση καδμίου. Τα συμπτώματα τοξικότητας στα

φυτά μοιάζουν με την χλώρωση σιδήρου. Ακόμη, τα φυτά μπορούν να εμφανίσουν νέκρωση, μαρασμό, αλλαγή χρώματος του φυλλώματος και μείωση της ανάπτυξης του.

2.6.1.5 Επίδραση καδμίου στο έδαφος

Η συγκέντρωση του καδμίου στο έδαφος επηρεάζεται από την ποσότητα που βρίσκεται στο μητρικό υλικό. Εδάφη από πυριγενή πετρώματα περιέχουν τις μικρότερες ποσότητες καδμίου 0,1-0,3 ppm, τα εδάφη από μεταμορφωμένα πετρώματα περιέχουν 0,10-1 ppm, ενώ τις υψηλότερες συγκεντρώσεις έχουν εδάφη που προέρχονται από ιζηματογενή πετρώματα 00,3-11 ppm.

Το κάδμιο στο έδαφος είναι ακίνητο. Ακόμη, και σε ρυπασμένα εδάφη το κάδμιο δεν κινείται. Σε εδάφη με αλληλεπιδράσεις και άλλων μετάλλων παρατηρήθηκε ότι οι συγκεντρώσεις του καδμίου ήταν σε βάθος 30-40 cm. Επίσης, σε εδάφη που έχουν υποστεί έντονη ρύπανση (π.χ. διυλιστήρια χαλκού) η μετακίνηση του καδμίου άρχισε από τα 50 cm.

Το μέταλλο αυτό σχηματίζει διάφορους τύπους σύνθετων ιόντων και χηλικών συμπλόκων στο έδαφος. Ερευνητές έχουν δοκιμάσει χημικά εκχυλίσματα, τα οποία παρέχουν έναν δείκτη διαθεσιμότητας στα φυτά. Συνήθως, τα χημικά εκχυλίσματα περιέχουν ασθενή οξέα, ουδέτερα άλατα και χηλικές ενώσεις. Για την κινητικότητα που καδμίου στο έδαφος σημαντικοί παράγοντες είναι οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις και ο σχηματισμός συμπλόκων.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν το βαθμό με τον οποίο γίνεται η απορρόφηση καδμίου στην επιφάνεια του εδάφους είναι το pH, την οργανική ύλη, η ιοντική ισχύς και η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων όπως Ca^{2+} και Zn^{2+} .

Οι κύριες πηγές καδμίου στο έδαφος είναι:

- Τα ορυκτά ZnS (σφαλερίτης και βουρτσιτής)
- Σχιστόλιθοι
- Η εκπομπή καπνού από την εξόρυξη ψευδαργύρου
- Τα αιωρούμενα σωματίδια σκόνης που προέρχονται από την τριβή των ελαστικών των οχημάτων
- Προσθήκη φωσφορικών λιπασμάτων
- Χρήση ιλύς από αστικά και βιομηχανικά απόβλητα στη γεωργία.

2.6.2 Ο μόλυβδος(Pb)

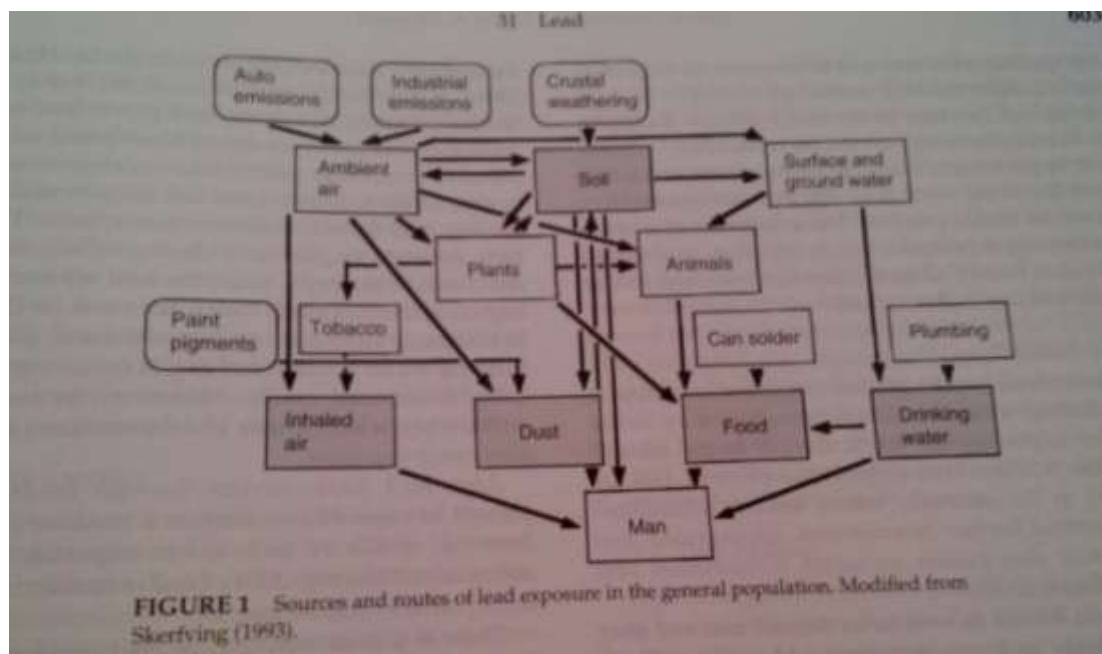
Ο μόλυβδος ανήκει στα μέταλλα και έχει ατομικό αριθμό 82. Παρουσιάζεται σε αρκετά μικρές ποσότητες στο στερεό φλοιό της Γης και η περιεκτικότητά του είναι 13-16 ppm. Έχει μεταλλική λάμψη, είναι μαλακό, ελαστικό, κακός αγωγός του ηλεκτρισμού και έχει μεγάλη ανθεκτικότητα στην διάβρωση. Έχει ατομικό βάρος 207,2, σημείο τήξης 328°C και ανήκει στην IV-A ομάδα του περιοδικού πίνακα. Επίσης, ο μόλυβδος έχει 4 ισότοπα: ^{204}Pb σε ποσοστό 1,48%, ^{206}Pb σε ποσοστό 23,6%, ^{207}Pb σε ποσοστό 22,6% και ^{208}Pb σε ποσοστό 52,3%. Έχει και δύο ραδιενεργά ισότοπα ^{210}Pb με χρόνο ημιζωής 22 χρόνια και ^{212}Pb με χρόνο ημιζωής 10 ώρες. Είναι το πιο άφθονο στην φύση, καθώς χρησιμοποιείται ευρύτατα και έχει σοβαρές επιπτώσεις στον άνθρωπο, τα ζώα και τα φυτά. Είναι από τους πιο διαδεδομένους περιβαλλοντικούς ρύπους. Η συγκέντρωση του αυξάνεται αρκετά σε

περιοχές υποανάπτυκτες, ενώ στις περιοχές της Δύσης της δύο τελευταίες δεκαετίες έχει μειωθεί.

2.6.2.1 Παραγωγή, Πηγές και χρήση

Η παγκόσμια παραγωγή μολύβδου το 2000 ήταν 3.100.000 τόνοι, ενώ το 2003 ήταν 2.898.000 τόνοι. Υπολογίζεται ότι πάνω από τα 2/3 της παγκόσμιας παραγωγής του μολύβδου παράγεται σε τέσσερις μόλις χώρες: την Κίνα, την Αυστραλία, την Αμερική και το Περού. Το σημαντικότερο από τα μεταλλεύματα του μολύβδου είναι ο γαληνίτης PbS. Άλλα σημαντικά μεταλλεύματα είναι: $PbSO_4$, $PbCO_3$ και $Pb_5(PO_4)Cl$.

Γενικά στο μολύβδο βασίζεται η βιομηχανική οικονομία και το καθιστά μέταλλο ζωτικής σημασίας. Η βασική του χρήση είναι στις μεγάλες επαναφορτιζόμενες μπαταρίες (71% της παγκόσμιας χρήσης) κυρίως για τα οχήματα και τις μπαταρίες που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία. Μόλυβδος χρησιμοποιείται επίσης σε χρωστικές, σε ελαστικά προϊόντα, κράματα, σε σφαίρες και πυρομαχικά και σε πρόσθετα βενζίνης. Μικρότερης κλίμακας χρήσης του μολύβδου περιέχουν προστατευτικά από την ακτινοβολία, κεραμικά, βερνίκια, κρύσταλλοι και ως σταθεροποιητές θερμότητας στα PVC πλαστικά. Ακόμη η χρήση του λαμβάνει χώρα στα χυτήρια, στα κράματα, για χημικά προϊόντα και βάρη μολύβδου. Ένα άλλο είδος χρήσης του μολύβδου είναι στην βενζίνη ως πρόσθετο. Κατά την διάρκεια του 20^{ου} αιώνα, μέχρι περίπου το 1970 η βενζίνη περιείχε 1g/ L Pb. Σταδιακά όμως στις ανεπτυγμένες χώρες έχει γίνει μία προσπάθεια μείωσης του, ώστε να ελαττωθεί η ατμοσφαιρική ρύπανση.



Σχήμα 2.6 Πηγές μολύβδου και επιρροή στην τροφική αλυσίδα

Η νομοθεσία για την μείωση του μολύβδου είναι πολύ αυστηρή καθώς το μέταλλο αυτό αποτελεί μία παγκόσμια σοβαρή απειλή.

2.6.2.2Επιδράσεις του μολύβδου στον άνθρωπο

Στον ανθρώπινο οργανισμό ο μολύβδος υπάρχει σε αφθονία. Στους μύες απαντάται σε $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$, ενώ στο ήπαρ και στα νεφρά περίπου $4,8 \text{ mg kg}^{-1}$. Ο άνθρωπος εκτίθεται στον μολύβδο μέσω της τροφής, της ατμόσφαιρας και του νερού. Άτομα που εργάζονται σε χώρους ορυχείων και χυτήρια Pb- Zn προσβάλλεται ο οργανισμός τους με την εισπνοή. Οι ομάδες ανθρώπων που βρίσκονται σε μεγαλύτερο κίνδυνο είναι νεογέννητα και παιδιά κάτω των επτά ετών από ότι στους ενήλικες, καθώς ο μολύβδος παρεμποδίζει την φυσιολογική ανάπτυξη του εγκεφάλου των δύο παραπάνω ομάδων, δηλαδή τα παιδιά μπορούν να απορροφήσουν μέσω της τροφής 50% μολύβδο, ενώ οι ενήλικες μόνο το 10%.(WHO,1995). Ο ρυθμός του μολύβδου που απορροφάται εξαρτάται από την φυσικοχημική του μορφή, καθώς και με το είδος και τα χαρακτηριστικά του εκτεθειμένου ανθρώπου. Ο μολύβδος που εισέρχεται μέσω της εισπνοής στον ανθρώπινο οργανισμό κατακάθεται στο κατώτερο αναπνευστικό σύστημα και απορροφάται πλήρως. Στο γαστρεντερικό σύστημα καταλήγει το 10-15% του συνολικού ποσοστού μολύβδου που απορροφάται από τους ενήλικες. Το ποσοστό αυτό αυξάνεται εάν υπάρχει έλλειψη σιδήρου και ασβεστίου. Λόγω της έντονης κινητικότητας του μολύβδου στον οργανισμό χρειάζονται μήνες ή και χρόνια για να μειωθούν τα επίπεδα του μέσα στο αίμα. Ο μολύβδος που απορροφάται από τον οργανισμό καταλήγει στο αίμα, στους μαλακούς ιστούς(μύες, τένοντες) και ιδιαίτερα στα οστά και στα δόντια. Ο οργανισμός δεν μπορεί να διαχωρίσει το μολύβδο από το ασβέστιο και γι' αυτό το λόγο ο μολύβδος είναι αποθηκευμένος στα οστά και στα δόντια. Η υπερβολική όμως συσσώρευση είναι δυνατόν να προκαλέσει σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία όπως:

- Νευρικές βλάβες
- Παρεμπόδιση σχηματισμού του αίματος
- Νεφρική ανεπάρκεια
- Αναιμία
- Προβλήματα στην ψυχική ανάπτυξη των παιδιών
- Καρκινογένεση και γονιδοτοξικότητα
- Διαταραχές στο αναπαραγωγικό σύστημα.

Οι επιπτώσεις στο νευρικό σύστημα του οργανισμού παραμένουν και δεν αποβάλλονται κι ας έχουν επανέλθει τα επίπεδα μολύβδου του αίματος στο φυσιολογικό. Επίσης, ο μολύβδος επηρεάζει το σχηματισμό της αιμογλοβίνης. Απαραίτητο για την σύνθεσή της είναι το δ- αμινολαιβουλινικό οξύ(ALA), χρησιμοποιείται εν μέρει από άτομα που έχουν δηλητηριαστεί από μολύβδο, ενώ το υπόλοιπο αποβάλλεται με την ουρία. Καθ' όλη τη διάρκεια της ζωής του ανθρώπου, ο μολύβδος συσσωρεύεται στο σώμα και αποβάλλεται αργά, με αποτέλεσμα ακόμη και μικρές δόσεις με την πάροδο του χρόνου να προκαλέσουν δηλητηρίαση. Επίσης, η τοξικότητα του στις μικρές ηλικίες προκαλεί μόνιμες βλάβες. Μελέτες έδειξαν ότι σε παιδιά κάτω των 7 ετών ο μολύβδος προκάλεσε παρεμποδίσεις στη σωστή νευρολογική ανάπτυξη τους και χαμηλές τιμές IQ. Άλλες παρενέργειες από την δηλητηρίαση είναι προβλήματα σε τεστ νοημοσύνης, στην ομιλία, στην επεξεργασία της γλώσσας και διάσπαση προσοχής. Επίσης, επηρεάζει το νευρικό σύστημα των εμβρύων.

2.6.2.3Επίδραση του μολύβδου στα φυτά

Τα φυτά απορροφούν ποσότητες μολύβδου από το μητρικό υλικό που περιέχει μολύβδο και από την ατμοσφαιρική ρύπανση, επομένως οι περιβαλλοντικοί παράγοντες επηρεάζουν σε άμεσα τις συγκεντρώσεις μολύβδου στα φυτά. Ο μολύβδος υπάρχει φυσιολογικά στους φυτικούς οργανισμούς και η βιοδιαθεσιμότητα του είναι περιορισμένη αλλά μπορεί να ενισχυθεί με το χαμηλό pH, την οργανική ύλη, τα οξείδια του σιδήρου, την περιεκτικότητα σε φώσφορο και την οργανική ύλη. Οι διαδικασίες δέσμευσης και ανταλλαγής των εδαφών έχουν ζωτική σημασία καθώς έτσι πραγματοποιείται ο προσδιορισμός της βιοδιαθεσιμότητας του μολύβδου στα φυτά.

Η τοξικότητα του μολύβδου δεν εξαρτάται αποκλειστικά από τη συνολική συγκέντρωση αλλά και από την μορφή του. Υπάρχουν φυτά που αντιστέκονται στην τοξικότητα του και άλλα καθόλου ή λιγότερο. Τα επίπεδα φυτοτοξικότητας του μολύβδου στο έδαφος κυμαίνονται από 100 έως 500 mg kg⁻¹. Οι επιδράσεις της τοξικότητας του μολύβδου στα φυτά είναι η αλλαγή χρώματος των φύλλων (πιο σκούρα), μαρασμός του φυλλώματος και μικρές καφέ ρίζες.

Εκτός από την ανθρώπινη παρέμβαση (γεωργία) στα φυτά, αυτά είναι δυνατόν να απορροφήσουν υψηλές συγκεντρώσεις από παλαιά ορυχεία εξόρυξης μετάλλων. Η τοξικότητα σε αυτήν την περίπτωση παρουσιάζεται λόγω των εκπομπών οξειδίων του θείου (Sox) προκαλώντας μεγαλύτερη διαλυτότητα και βιοδιαθεσιμότητα.

2.6.2.4 Επίδραση του μολύβδου στο έδαφος

Στο έδαφος τα μητρικά πετρώματα αποτελούν φυσική πηγή μολύβδου. Επίσης, τα αργιλικά ιζήματα περιέχουν περισσότερη ποσότητα μολύβδου από την άμμο, τους ψαμμίτες και τους ασβεστόλιθους. Η μέση τιμή του καδμίου στα διάφορα είδη εδαφών είναι 25mg kg⁻¹.

Η ρύπανση του εδάφους από μολύβδο παρουσιάζεται σε περιοχές που υπάρχουν ορυχεία, βιομηχανικές μονάδες και σε δρόμους αστικών περιοχών με υψηλή κυκλοφορία. Άλλες αιτίες κατανομής του μολύβδου στο έδαφος είναι οι διαδικασίες εδαφογένεσης, κλιματικοί και τοπογραφικοί παράγοντες, καθώς και οι μικροβιακές δραστηριότητες. Ο μολύβδος παρατηρείται στην επιφάνεια του εδάφους και κατά βάθος μειώνεται. Αυτό συμβαίνει, επειδή ο μολύβδος έχει συγγένεια με την οργανική ύλη και της δύσκολης κινητικότητας του στο έδαφος. Δεν κατανέμεται ομοιόμορφα στην επιφάνεια του εδάφους, συνδέεται ισχυρά με υδροξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου και πιθανόν να είναι συγκεντρωμένος σε ανθρακικά και φωσφορικά σωματίδια. Η κινητικότητα του μολύβδου αυξάνεται με την οξύτητα (χαμηλό pH) και μπορεί να αυξηθεί η διαλυτότητα του με το σχηματισμό μολύβδου και οργανικών συμπλόκων. Ακόμη, το μέταλλο αυτό έχει την ικανότητα να ρυπάνει τα υπόγεια ύδατα καθώς απορροφάται από το εδαφικό διάλυμα και από το ανώτερο στρώμα του μετακινείται προς τα κατώτερα στρώματα.

Η ολική συγκέντρωση του μολύβδου στο έδαφος μειώνει την βιοδιαθεσιμότητα του. Για την σωστή απορρόφηση από τα φυτά χρησιμοποιούνται εκχυλιστικά μέσα όπως HCl, HNO₃, CaCl₂ και οργανικά οξέα. Η βελτίωση της βιοδιαθεσιμότητας του στα φυτά ότι εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως το είδος του εκχυλίσματος, οι ιδιότητες του εδάφους και κυρίως το pH και το είδος του φυτού. Επιπλέον, η συσσώρευση του μολύβδου στην επιφάνεια του εδάφους έχει μεγάλη οικολογική σημασία, διότι ο μολύβδος επηρεάζει τις βιολογικές διεργασίες στα εδάφη. Υψηλές συγκεντρώσεις μολύβδου στο έδαφος μπορούν να περιορίσουν την ενζυμική δράση

των μικροοργανισμών που ζουν σ' αυτό, με αποτέλεσμα στο επιφανειακό στρώμα του εδάφους να αποθηκεύεται οργανική ύλη, η οποία δεν αποικοδομείται.

2.6.3 Το νικέλιο(Ni)

Το νικέλιο έχει ατομικό βάρος 58,71, ατομικό αριθμό 28 , σημείο τήξης 1453° C και ανήκει στην VIII του περιοδικού πίνακα. Είναι ένα σκληρό, εύπλαστο και σιδηρομαγνητικό μέταλλο, με έντονη λάμψη και ανθεκτικότητα στην διάβρωση. Επίσης, δεν διαλύεται στο νερό αλλά διαλύεται σε διαλύματα όπως αραιό νιτρικό οξύ (HNO₃), στο υδροχλωρικό και θειικό οξύ(HCl,H₂SO₄) διαλύεται ελάχιστα, ενώ στο υδροξείδιο του αμμωνίου(NH₄OH) είναι αδιάλυτο. Στο νικέλιο ανήκουν και πέντε σταθερά ισότοπα: το ⁵⁸Ni σε ποσοστό 68,27%, το ⁶⁰Ni σε ποσοστό 26,10%, το ⁶¹Ni σε ποσοστό 1,13%, το ⁶²Ni σε ποσοστό 3,59% και το ⁶⁴Ni σε ποσοστό μόλις 0,91%. Είναι φυσικό στοιχείο και παρουσιάζεται σε πετρώματα που περιέχουν σουλφίδια και οξείδια.

Η περιεκτικότητα του νικελίου στο φλοιό της Γης απαντάται σε μεγάλο ποσοστό. Το μεγαλύτερο μέρος του ποσοστού νικελίου περιλαμβάνεται σε πυριγενή πετρώματα. Αμμώδη εδάφη περιέχουν ελάχιστες ποσότητες νικελίου, ενώ σε εδάφη με μεταμορφωμένα πετρώματα ο μέσος όρος νικελίου αντιστοιχεί στα 2000ppm, με αποτέλεσμα φυσικά τέτοια εδάφη να έχουν ελάχιστη βλάστηση. Λόγω αυξημένης φυτοτοξικότητας και κατάλληλη θρεπτική κατάσταση για τη σωστή ανάπτυξη των φυτών.(Areej and Karim,2012)

2.6.3.1 Παραγωγή, πηγές και χρήσεις

Η παγκόσμια παραγωγή του νικελίου το 1997 εκτιμάται 1.000.000 τόνους, το 2000 στους 1.140.000 τόνους, ενώ το 2003 στους 1.200.000 τόνους. Η αύξηση της παραγωγής του δικαιολογείται από την ευρεία χρήση του σε βιομηχανικές μονάδες. Το μεγαλύτερο ποσοστό του νικελίου προορίζεται για την παραγωγή κραμάτων σε αεροσκάφη και ελάσματα βιομηχανιών, λόγω της ανθεκτικότητά τους στην υψηλή θερμοκρασία.

Αναλυτικότερα, το νικέλιο χρησιμοποιείται σε κράματα που είναι ανθεκτικά στην διάβρωση, χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί ο ανοξείδωτος χάλυβας που περιέχει από 8 έως και 30% νικέλιο. Το νικέλιο βρίσκεται σε πολλά αγαθά και προϊόντα:

- Αυτοκίνητα
- Μπαταρίες
- Κοσμήματα
- Νομίσματα
- Χειρουργικά εμφυτεύματα
- Συσκευές κουζίνας και νεροχύτες.

Επίσης, χρησιμοποιείται σε κράματα που χρησιμοποιούνται σε διάφορες ηλεκτρικές συσκευές και σε φούρνους και κλιβάνους, ακόμα και σε πυρηνικούς αντιδραστήρες λόγω της αντοχής του στη διάβρωση και την θέρμανση.

Οι πηγές του νικελίου στο περιβάλλον είναι η μεταλλουργική δραστηριότητα και τα βιομηχανικά απόβλητα. Ειδικότερα, με την εξόρυξη και την τήξη των μεταλλευμάτων που περιέχουν νικέλιο βοηθούν και στην ανακύκλωσή του στο περιβάλλον. Στα βιομηχανικά λύματα , η ιλύς καθαρισμού των λυμάτων είναι πιθανόν να περιέχει μέχρι και 0,5% νικέλιο. Τα βιολογικά αυτά λύματα όταν εισέρχονται στην επιφάνεια του εδάφους, συμβάλλουν στον εμπλουτισμού του με νικέλιο. Τα μέταλλα που

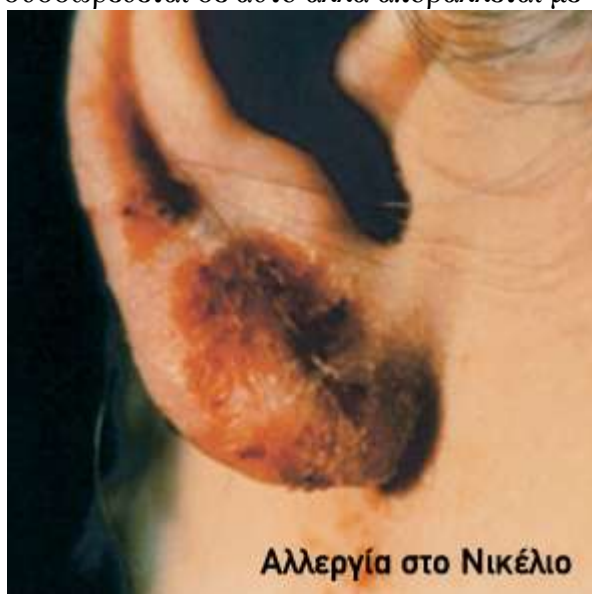
βρίσκονται στην ιλύς(Ni, Zn, Cu) είναι δυνατόν να προκαλέσουν τοξικότητες στους φυτικούς οργανισμούς που αναπτύσσονται σε τέτοια εδάφη.

2.6.3.2 Επίδραση του νικελίου στον άνθρωπο

Το νικέλιο επιδρά στον ανθρώπινο οργανισμό ανάλογα με τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των ενώσεων νικελίου που είναι εκτεθειμένος, τη συγκέντρωσή του, τη διάρκεια και το είδος της έκθεσης, καθώς και χαρακτηριστικά του εκτεθειμένου ανθρώπου(ευαισθησία και φυσική κατάσταση). Στους ανθρώπινους ιστούς έχει βρεθεί ποσότητα ίση $88 \mu\text{g kg}^{-1}$. Οι τιμές του νικελίου στους ενήλικες υπολογίζεται στα $25\text{-}35 \mu\text{g d}^{-1}$. Χαμηλότερη πρόσληψη νικελίου από αυτή μπορεί να προκαλέσει δυσλειτουργίες στον μεταβολισμό του λίπους, αλλά σπάνια γίνεται αυτό καθώς η διατροφή του ανθρώπου περιέχει κατάλληλες ποσότητες νικελίου.

Ένζυμα που βοηθούν μεταβολικές διεργασίες περιέχουν νικέλιο. Μερικές από αυτές είναι: παραγωγή και κατανάλωση μοριακού υδρογόνου, υδρόλυση της ουρίας, αντίστροφη οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα και μεθανογένεση. Μελέτες έχουν δείξει ότι η τοξικότητα του νικελίου έχει επιδράσεις γονιοδιοτοξικές, νευρολογικές, αναπαραγωγικές και καρκινογόνες.

Ο ανθρώπινος οργανισμός μπορεί να εκτεθεί πού εύκολα στο νικέλιο όπως στο χώρο εργασίας, μέσω επαφής του με κοσμήματα, μαγειρικά σκεύη από ανοξείδωτο χάλυβα. Έτσι, είναι πιθανόν να προκληθεί δερματίτιδα, φαγούρα στα δάκτυλα, στους καρπούς και στους βραχίονες. Η δερματίτιδα είναι η πιο συχνή επίπτωση για τον ανθρώπινο οργανισμό μετά από μεγάλη χρονική περίοδο έκθεσής του στο νικέλιο. Ακόμη, ο άνθρωπος εκτίθεται στο νικέλιο μέσω της εισπνοής και προκαλεί διαταραχές στο αναπνευστικό σύστημα όπως άσθμα και διάφορες αναπνευστικές λοιμώξεις. Ο καρκίνος του πνεύμονα και της ρινικής κοιλότητας είναι οι πιο συχνές μορφές καρκίνου που συναντάται σε ανθρώπους που εργάζονται σε διυλιστήρια νικελίου, μέχρι και το 55% του εισπνεύσιμου νικελίου διατηρείται στους πνεύμονες, γι' αυτό και το νικέλιο πρέπει να χρησιμοποιείται με μεγάλη προσοχή και προφύλαξη από τις βιομηχανικές μονάδες. Όταν το νικέλιο απορροφάται από το αίμα, δεν συσσωρεύεται σε αυτό αλλά αποβάλλεται με τα ούρα.



Αλλεργία στο Νικέλιο

Εικόνα 2.1 Αλλεργία από κόσμημα λόγω νικελίου

2.6.3.3 Επίδραση του νικελίου στα ζώα

Κυρίως στα θηλαστικά το νικέλιο υπάρχει στους ιστούς τους σε ποσότητα 8 έως 300 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Στα ζώα τις τελευταίες δεκαετίες γινόταν χορήγηση υδατοδιαλυτών ενώσεων νικελίου όπως NiCl_2 με αποτέλεσμα την αυξημένη τοξικότητα όπως ανοσολογική αναστολή των κυττάρων του σπλήνα, υπεργλυκαιμία, υποθερμία νεφρική και ηπατική τοξικότητα, βλάβες αρτηριοσκληρυνσης και αλλεργίες. Τέλος, το νικέλιο έχει καρκινογόνο δράση τόσο στην αναπαραγωγή όσο και στις τερατογενέσεις.

2.6.3.4 Επίδραση του νικελίου στα φυτά

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω το νικέλιο είναι τοξικό τόσο για τον άνθρωπο όσο και για τα ζώα, παρόλο που χρειάζεται για πολλές βιολογικές διεργασίες. Στα φυτά, αντίθετα η περιεκτικότητά του είναι ελεγχόμενη από τις ιδιότητες του εδάφους και την προέλευσή του. Το νικέλιο απορροφάται από τα φυτά πολύ εύκολα και ιδιαίτερα όταν είναι ιόν Ni^{2+} . Το νικέλιο προκαλεί βλάβες στα φυτά σε ποσότητες μεγαλύτερες των 50 ppm, τότε τα φυτά υποφέρουν και εκδηλώνουν συμπτώματα φυτοτοξικότητας. Εξαιρέση αποτελούν κάποια ενδημικά είδη που ονομάζονται και φυτοσυσσωρευτές νικελίου τα οποία περιέχουν νικέλιο σε τάξη μεγέθους πολλές χιλιάδες ppm.

Τα συμπτώματα τοξικότητας του νικελίου στα φυτά είναι η χλώρωση, το κιτρίνισμα και η νέκρωση των φύλλων, λόγω της αλληλεπίδρασης του νικελίου και του σιδήρου, καθώς χαμηλά επίπεδα σιδήρου στο φύλλωμα σημαίνει και τοξικές συγκεντρώσεις νικελίου στην διαδικασία της ανάπτυξης.

Η συνολική ποσότητα του νικελίου στο έδαφος δεν δείχνει την βιοδιαθεσιμότητα και την κινητικότητα του στα φυτά, γι' αυτό και χρησιμοποιούνται εκχυλιστικά μέσα που σχετίζονται με το βιοδιαθέσιμο νικέλιο στους φυτικούς οργανισμούς και το εκχυλισμένο νικέλιο στο έδαφος. Εκχυλιστικά μέσα θεωρούνται: ήπια οξέα, ουδέτερα άλατα και χηλικές ενώσεις.



Εικόνα 2.2 Επιβάρυνση πατάτας από μεγάλες ποσότητες νικελίου

2.5.3.5 Επίδραση νικελίου στο έδαφος

Η περιεκτικότητα του νικελίου στο έδαφος φτάνει κατά μέσο όρο τα 20 ppm. Τα εδάφη που παράγονται από ψαμμίτες, ασβεστόλιθους ή όξινα πυριγενή πετρώματα περιέχουν λιγότερο από 50 ppm νικέλιο, ενώ εδάφη που προέρχονται από αργίλικα ιζήματα ή βασικά πυριγενή πετρώματα περιέχουν 5 έως και 500 ppm Ni. Όπως και με

τα δύο προηγούμενα μέταλλα, η παρουσία του Νί εξαρτάται από την συγκέντρωση του στο μητρικό υλικό. Η επιφανειακή συγκέντρωση του νικελίου στο έδαφος εξαρτάται από διεργασίες ρύπανσης και εδαφογένεσης. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις νικελίου προκύπτουν σε εδάφη πάνω από βασικά και ηφαιστειακά πετρώματα, όπου το νικέλιο ανέρχεται από 770-7370 mg kg⁻¹ και συνδέεται άμεσα με τα οξείδια σιδήρου και μαγγανίου.

Το νικέλιο στο έδαφος δεν παρουσιάζει ιδιαίτερη κινητικότητα. Στην επιφάνεια του εδάφους παρουσιάζεται σε δεσμευτικές οργανικές μορφές. Η ένωση του νικελίου με οργανικές ουσίες ή υποστρώματα επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την κινητικότητά του. Επίσης, το νικέλιο έχει αντιστρόφως ανάλογη σχέση με το pH του εδάφους. Δηλαδή όσο αυξάνεται το pH του εδάφους τόσο μειώνεται η συγκέντρωση του νικελίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ- ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

3.1 Γενικά

Οι οπτικές τεχνικές χημικής ανάλυσης μπορούν να διακριθούν σε αυτές που βασίζονται στις φασματοσκοπικές ιδιότητες των ουσιών και στις υπόλοιπες, (δηλαδή στην αλληλεπίδραση της ύλης με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία), όπως π.χ. η πολωσιμετρία, και η διαθλασιμετρία. Η λέξη φασματοσκοπία χρησιμοποιείται σήμερα ευρέως και είναι συνδυασμένη με τον διαχωρισμό, την ανίχνευση και την καταγραφή ενεργειακών μεταβολών που συνοδεύουν τους πυρήνες, τα ιόντα, τα άτομα ή τα μόρια των ουσιών. Οι μεταβολές αυτές αφορούν την εκπομπή, την απορρόφηση ή τη διάχυση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ή των σωματιδίων. Η καταγραφή αυτών των μεταβολών δίνει τα φάσματα και η Φασματομετρία είναι ο κλάδος των φυσικών επιστημών που ασχολείται με την αποτίμηση των φασμάτων. Οι φασματοσκοπικές τεχνικές ταξινομούνται σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με το μήκος κύματος, αν βασίζονται στην απορρόφηση ή την εκπομπή μίας συγκεκριμένης ακτινοβολίας, την ενεργειακή κατάσταση του δείγματος (π.χ. φλογοφασματομετρία, φασματομετρία εκπομπής με πλάσμα κλπ.). Μια μεγάλη κατηγορία μεθόδων είναι και η ατομική φασματοσκοπία η οποία μπορεί να διακριθεί στην ατομική φασματοσκοπία εκπομπής και στην ατομική φασματοσκοπία απορρόφησης. Η κάθε μια από αυτές διακρίνεται σε επιμέρους τεχνικές. Όπως όλοι οι επιστημονικοί κλάδοι, έτσι και η ατομική φασματοσκοπία έχει την ιστορία της.

Ορισμένοι ισχυρίζονται ότι η φασματοσκοπία ξεκίνησε αμέσως μόλις τελείωσε ο κατακλυσμός και ο Νόε αντίκρισε το ουράνιο τόξο, στην πραγματικότητα χρώματα και ουράνιο τόξο προϋπήρχε του Νόε. Η απαρχή των οπτικών τεχνικών χημικής ανάλυσης μπορεί να αναζητηθεί στις πρώτες παρατηρήσεις των πρωτόγονων ανθρώπων, οι οποίοι παρατηρούσαν τον έγχρωμο κόσμο μας και σύγκριναν τόσο τα χρώματα μεταξύ τους όσο και τις αποχρώσεις του ίδιου του χρώματος. Η σύγκριση αυτή οδήγησε τις πρώτες οργανωμένες κοινωνίες στην υιοθέτηση τεχνικών ελέγχου ποιότητας που βασίζοντουσαν, μεταξύ των άλλων, και στη σύγκριση του χρώματος παρόμοιων προϊόντων (π.χ. οίνος, λάδι, κλπ.). Από τις πρώτες όμως ποιοτικού χαρακτήρα παρατηρήσεις μέχρι την εύρεση ποσοτικών σχέσεων και την εισαγωγή νέων εννοιών πέρασαν χιλιάδες χρόνια, έγιναν πολλές παρατηρήσεις και κυρίως αξιολογήθηκε το σύνολο των δεδομένων που οδήγησαν στην υιοθέτηση συγκεκριμένων θεωριών αλλά και τεχνικών. Σε ότι αφορά στην ατομική φασματοσκοπία είναι παραδεκτό ότι τα πρώτα φασματοσκοπικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν από τον Newton (1666) ο οποίος αναπαρήγαγε το ουράνιο τόξο στο εργαστήριό του. Ο Merville παρατήρησε το κίτρινο χρώμα που εκπέμπει η φλόγα αλκοόλης η οποία περιέχει γλωριούχο νάτριο (1752) και ο Volta εφαρμόζει τη χρήση των σπινθήρων στη χημική ανάλυση (1776). Ο Wollaston, επαναλαμβάνοντας (1802)

τα πειράματα του Newton και παρατήρησε επιπλέον μερικές σκοτεινές γραμμές στο ηλιακό φάσμα. Οι γραμμές αυτές μελετήθηκαν λεπτομερώς από τον Fraunhofer, ο οποίος και μέτρησε τα μήκη κύματός τους (1823) δίνοντας έτσι μια ποσοτική διάσταση στην μελάτη. Ο Talbot (1826) ανακοίνωσε τις παρατηρήσεις του που αφορούσαν στο χρωματισμό των φλογών από μία σειρά αλάτων (ποιοτική πυροχημική ανάλυση). Μεγάλη ώθηση στην πυροχημική ανάλυση, πρόδρομο της ατομικής φασματοσκοπίας, έδωσε ο λύχνος προανάμιξης του Bunsen. Οι βάσεις όμως στην ατομική φασματοσκοπία μπαίνουν ουσιαστικά από τον Kirchhoff (1859) όταν έδειξε ότι χρώματα στις φασματικές γραμμές οφείλονται στα άτομα των χημικών στοιχείων και όχι σε μόρια. Το 1928 ο Lunegardh επιδεικνύει το πρώτο φασματόμετρο ατομικής εκπομπής με φλόγα ακετυλενίου - αέρα και εφαρμόζει το σύστημα στη γεωργική ανάλυση. Μέχρι τότε ο προσδιορισμός του νατρίου και του καλίου ήταν μια περιπέτεια και αυτό καταδεικνύεται και από τους τιμοκαταλόγους των χημικών αναλύσεων της εποχής, όπου ο προσδιορισμός αυτών των στοιχείων ήταν από τους ακριβότερους. Παράλληλα με τη φλογοφωτομετρία προσδιορίζεται και το ασβέστιο, αλλά όχι το μαγνήσιο. Η προσπάθεια των ερευνητών στρέφεται στην ανεύρεση φλογών υψηλών θερμοκρασιών, κι έτσι δοκιμάζεται η εφαρμογή ακόμη και φλόγας ενεργού υδρογόνου με ενεργό οξυγόνο (φθάνει περίπου στη θερμοκρασία των 5.000 °C), χρησιμοποιώντας συστήματα επικίνδυνα. Η εφαρμογή της ατομικής απορρόφησης άργησε γιατί απαιτούσε συστήματα με υψηλή διαχωριστική ικανότητα των φασματικών γραμμών για να προκύψουν ποσοτικές μετρήσεις. Τη δυσκολία αυτή την υπερπήδησε ο Walsh (1953) χρησιμοποιώντας ως φωτεινή πηγή όχι τις μέχρι τότε πηγές συνεχούς φάσματος αλλά τη γνωστή από τη δεκαετία του 1910 λυχνία κοίλης καθόδου η οποία δίνει γραμμικό φάσμα. Η συγκεκριμένη λυχνία είχε προταθεί από τον Pashen για τη μελέτη των ατομικών φασμάτων. Σχεδόν ταυτόχρονα με τον Walsh, ο Alkemade σε ανεξάρτητη εργασία που δημοσιεύεται το 1955 προτείνει την ατομική φασματομετρία ατομικής απορρόφησης. Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης έλυσε μια σειρά αναλυτικών προβλημάτων και βρήκε εφαρμογή σε όλα τα επιστημονικά πεδία τα οποία απαιτούσαν γνώση της συγκέντρωσης των ιχνοστοιχείων. Μετά από μια περίοδο που δοκιμάστηκε η αξιοπιστία της και ταυτόχρονα θωρακίστηκε με τη συμβολή πολλών ερευνητών (L' νον, Slavin, Weltz, κλπ.) η Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης κατέστη, με τις διάφορες τροποποιήσεις της, η κατεξοχήν τεχνική (ουσιαστικά αποτελεί ένα σύνολο τεχνικών) που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των ιχνοστοιχείων. Η επανεκπομπή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, η οποία προσροφήθηκε από τα άτομα ενός στοιχείου, ονομάζεται ατομικός φθορισμός. Ο Alkemade (1962) ισχυρίζεται ότι ο ατομικός φθορισμός έχει πιθανότητες εφαρμογής στη χημική ανάλυση και ένα χρόνο αργότερα εφαρμόζεται από τον Winefolder. Ο Greenfield (1964), όπως αναφέρεται παρακάτω, συνδέει το όνομά του με το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης (ICP). Από το 1973 και μετά η τεχνική του ICP γνωρίζει ραγδαία εξέλιξη και οι εφαρμογές της προσελκύουν τα μμεγαλύτερα εργαστήρια στον κόσμο. Ο συνδυασμός ICP-MS (Mass Spectroscopy) δίνει τη δυνατότητα στους αναλυτικούς να προσδιορίζουν τα περισσότερα των στοιχείων σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Ταυτόχρονα,, αναπτύσσονται νέες τεχνικές και στη φασματομετρία

ατομικής απορρόφησης οι οποίες εστιάζονται κυρίως στον έλεγχο της γεωμετρίας του νέφους των ατόμων, στην ποσότητα του δείγματος, στη δυνατότητα απλοποίησης της προεργασίας, στην ελαχιστοποίηση των παρεμποδίσεων (χημικές, φασματικές) στη βελτιστοποίηση της αξιοπιστίας του φούρνου γραφίτη κλπ. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί, ότι παράλληλα με τις βασικές μεθοδολογίες που αναπτύχθηκαν, εφαρμόζονται και νέες τεχνικές που συνδέονται με αυτές και βελτιώνουν τις αρχικές ιδέες.

Στο χώρο της Χημείας, για την ταυτοποίηση στοιχείων που περιέχονται σε δείγματα διαφόρων ουσιών και για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεών τους, υπάρχουν τρεις τύποι φασματομετρικών τεχνικών. Αυτές είναι:

- Οπτική Φασματομετρία
- Φασματομετρία Μαζών
- Φασματομετρία Ακτίνων Χ

Στην τεχνική της οπτικής φασματομετρίας, τα στοιχεία που περιέχονται σε ένα δείγμα μετατρέπονται είτε σε άτομα στην αέρια κατάσταση είτε σε στοιχειακά ιόντα. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται ατομοποίηση. Στην φασματομετρία μάζας πραγματοποιείται και εδώ ατομοποίηση των δειγμάτων, αλλά τα άτομα στην αέρια κατάσταση μετατρέπονται σε θετικά ιόντα και ο διαχωρισμός τους γίνεται με βάση το λόγο μάζας-προς-φορτίο που τους αντιστοιχεί. Στην φασματομετρία Ακτίνων Χ δεν πραγματοποιείται ατομοποίηση, αντίθετα οι μετρήσεις εκτελούνται απευθείας του φάσματος φθορισμού, απορρόφησης ή εκπομπής του δείγματος. Αυτό συμβαίνει επειδή τα φάσματα των ακτίνων Χ είναι ανεξάρτητα από το είδος του χημικού δεσμού που υπάρχει μέσα στο δείγμα.

Οι εφαρμογές της φασματοσκοπίας στην επίλυση προβλημάτων είναι πολλές. Όλες έχουν ένα κοινό χαρακτηριστικό, την αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τις κβαντωμένες ενεργειακές καταστάσεις της ύλης. Ο κλάδος της φασματοσκοπίας που πραγματεύεται την αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τις κβαντωμένες ενεργειακές καταστάσεις των ατόμων αποτελεί την ατομική φασματοσκοπία η οποία διακρίνεται στην ατομική εκπομπή, την ατομική απορρόφηση και τον ατομικό φθορισμό. (Skoog, Holler, Nieman, 2005 & Harris, C. Daniels, 2009)

3.1.1 Οργανολογία Ατομικής Απορρόφησης

Τα όργανα φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης αποτελούνται από μία πηγή ακτινοβολίας, ένα χώρο τοποθέτησης του δείγματος, έναν επιλογέα μήκους κύματος, ένα ανιχνευτή και έναν επεξεργαστή σήματος με μονάδα ανάγνωσης. Το τμήμα τοποθέτησης του δείγματος αντιστοιχεί στην κυψελίδα του ατομοποιητή, όπου εκεί υπάρχει το ατομοποιημένο αέριο δείγμα.

Πηγές Ακτινοβολίας

Οι αναλυτικές μέθοδοι που βασίζονται στην ατομική απορρόφηση είναι δυνατόν να είναι πολύ εκλεκτικές, επειδή οι γραμμές ατομικής απορρόφησης είναι πολύ στενές (0,002-0,005 nm) και διότι οι ενέργειες των ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων είναι

χαρακτηριστικές για κάθε στοιχείο. Οι στενές αυτές ζώνες γραμμών δημιουργούν ένα πρόβλημα. Για να υπάρξει γραμμική σχέση μεταξύ αναλυτικού σήματος και συγκέντρωσης είναι αναγκαίο οι γραμμές της ακτινοβολίας της πηγής να είναι στενές σε σχέση με το εύρος μιας κορυφής απορρόφησης. Ακόμη ,όμως και οι υψηλής ποιότητας μονοχρωμάτορες έχουν πραγματικά εύρη ζωνών πολύ μεγαλύτερα από τα εύρη των γραμμών ατομικής απορρόφησης. Άρα, όταν για την μέτρηση της ατομικής απορρόφησης χρησιμοποιούνται κοινά φασματοφωτόμετρα, τα οποία διαθέτουν συνεχείς πηγές ακτινοβολίας, η αδύνατον η παραλαβή γραμμικών καμπυλών αναφοράς. Να σημειωθεί, ότι οι κλίσεις των καμπυλών βαθμονόμησης, που μετριούνται με τέτοια όργανα είναι μικρές, επειδή μόνο μικρό κλάσμα της ακτινοβολίας που εξέρχεται από τον μονοχρωμάτορα, απορροφείται από το δείγμα ,έχοντας έτσι μικρές ευαισθησίες.

Το παραπάνω πρόβλημα μπορεί να λυθεί με την χρήση πηγών που εκπέμπουν γραμμές στενότερες από τις κορυφές απορρόφησης.

Λυχνίες κοίλης καθόδου

Η πιο συνηθισμένη πηγή ακτινοβολίας για μετρήσεις στην ατομική απορρόφηση είναι η λυχνία κοίλης καθόδου(Hollow Cathode Lamp.HCL). Αποτελείται από μια άνοδο βολφραμίου και μια κυλινδρική κάθοδο, οι οποίες σφραγίζονται σε υάλινο σωλήνα, που περιέχει νέον ή αργό σε πίεση 1 έως 5 torr. Η κάθοδος δημιουργείται από μέταλλο του οποίου το φάσμα επιθυμούμε ή επιστρώνεται με ένα στρώμα αυτού του μετάλλου. Όταν η εφαρμοζόμενη στα ηλεκτρόδια τάση φθάσει τα 300 V συμβαίνει ιοντισμός του εσωτερικού αερίου και δημιουργείται ρεύμα 5 έως 15 mA από τα ιόντα και ηλεκτρόνια που μετακινούνται μεταξύ των ηλεκτροδίων. Αν το δυναμικό αυξηθεί αρκετά, τα κατιόντα του αερίου αποκτούν αρκετή κινητική ενέργεια, ώστε να εκτοπίσουν μερικά μεταλλικά άτομα από την επιφάνεια και να παράγουν ένα ατομικό νέφος με μια διαδικασία γνωστή ως sputtering (ψεκασμός, εκτίναξη). Ένα κλάσμα των απομακρυνόμενων από την κάθοδο ατόμων του μετάλλου βρίσκονται σε διεγερμένες καταστάσεις και εκπέμπουν τη χαρακτηριστική ακτινοβολία τους κατά την αποδιέγερση στη βασική κατάσταση. Τελικά, τα μεταλλικά άτομα διαχέονται και ξανά τοποθετούνται επάνω στην επιφάνεια της καθόδου ή στα υάλινα τοιχώματα του σωλήνα. Το σχήμα της καθόδου(κυλινδρικό) βοηθάει τη συγκέντρωση της ακτινοβολίας σε μια περιορισμένη περιοχή του μεταλλικού κοιλώματος και εξασφαλίζει την εναπόθεση των ατόμων πάνω στην επιφάνεια της και όχι στα υάλινα τοιχώματα.

Η απόδοση των λυχνιών αυτών εξαρτάται τόσο από την γεωμετρία όσο και από το δυναμικό λειτουργίας τους. Υψηλές τιμές δυναμικού και ρεύματος καταλήγουν σε μεγαλύτερες εντάσεις της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας. Το πλεονέκτημα αυτό αντισταθμίζεται μερικώς από μία αύξηση της διεύρυνσης Doppler των εκπεμπόμενων γραμμών. Μεγαλύτερα ρεύματα παράγουν αυξημένο αριθμό μη διεγερμένων ατόμων στο ατομικό νέφος. Τα μη διεγερμένα αυτά άτομα μπορούν να απορροφήσουν την ακτινοβολία που εκπέμπουν τα διεγερμένα. Το φαινόμενο αυτό καλείται αυτοαπορρόφηση και οδηγεί σε μειωμένες εντάσεις, ιδιαίτερα στο κέντρο της ζώνης εκπομπής. Στην αγορά διατίθεται μεγάλη ποικιλία λυχνιών κοίλης καθόδου. Μερικοί

τύποι τους περιέχουν μίγματα διαφόρων μετάλλων και χρησιμοποιούνται συνήθως για τον προσδιορισμό περισσότερων από ένα στοιχείων.

Λυχνίες Εκκένωσης χωρίς ηλεκτρόδια

Άλλο ένα ακόμη είδος λυχνιών είναι οι λυχνίες εκκένωσης χωρίς ηλεκτρόδια(EDLs) είναι χρήσιμες πηγές φασμάτων ατομικών γραμμών και παρέχουν εντάσεις ακτινοβολίας μεγαλύτερες από αυτές των λυχνιών κοίλης καθόδου κατά δύο τάξεις μεγέθους. Αποτελείται από ένα σφραγισμένο υάλινο σωλήνα, που περιέχει ένα αδρανές αέριο(π.χ. αργό) σε πίεση μερικών torr και μικρή ποσότητα του μετάλλου του οποίου το φάσμα μας ενδιαφέρει. Δεν περιέχει ηλεκτρόδια, όμως ενεργοποιείται με ισχυρά πεδία ραδιοσυχνότητας ή με ακτινοβολία μικροκυμάτων. Έτσι, γίνεται ο ιοντισμός του αργού και παραγωγή ιόντων, τα οποία επιταχύνονται μέχρις ότου αποκτήσουν ενέργεια ικανή να διεγείρει τα άτομα του μετάλλου. Στο εμπόριο διατίθενται λυχνίες εκκένωσης χωρίς ηλεκτρόδια για πάνω από 15 στοιχεία. Η απόδοσή τους δεν είναι αξιόπιστη, όσο των λυχνιών κοίλης καθόδου.

Διαμόρφωση Πηγής

Σε ένα όργανο απορρόφησης είναι αναγκαία η απαλλαγή από παρεμποδίζεις που οφείλονται στην ένταση εκπομπής ακτινοβολίας της φλόγας. Το μεγαλύτερο μέρος αυτής της ακτινοβολίας πηγαίνει προς τον μονοχρωμάτορα και απομακρύνεται. Επίσης, στη φλόγα υπάρχει ακτινοβολία, η οποία συμπίπτει με την επιλεγμένη περιοχή μηκών κύματος του μονοχρωμάτορα, λόγω διέγερσης και εκπομπής των ατόμων του αναλυτή. Για να μην υπάρχουν αυτές οι επιδράσεις της εκπομπής της φλόγας είναι απαραίτητο να πραγματοποιηθεί διαμόρφωση του σήματος εξόδου της πηγής, ώστε η έντασή της να μεταβάλλεται χρονικά και με σταθερή συχνότητα. Έτσι, ο ανιχνευτής δέχεται δύο κατηγορίες οπτικών σημάτων, ένα συνεχές από την φλόγα και ένα εναλλασσόμενο από την πηγή. Τα σήματα αυτά μετατρέπονται σε ηλεκτρικά με αντίστοιχα χαρακτηριστικά. Με ένα ειδικό φίλτρο(τύπου RC) απομακρύνεται το αδιαμόρφωτο σήμα DC και επιτρέπεται η διέλευση AC του διαμορφωμένου σήματος και έπειτα ανιχνεύεται.

Ο πιο ικανοποιητικός τρόπος διαμόρφωσης της εκπομπής της πηγής είναι η παρεμβολή ενός κυκλικού μεταλλικού δίσκου ή τεμαχιστή (chopper) στην πορεία της δέσμης μεταξύ της πηγής και της φλόγας. Για να επιτραπεί η ολική διέλευση του φωτός, από το δίσκο αυτό αποκόπτονται δύο αντικριστά τεταρτημόρια. Καθώς, λοιπόν περιστρέφεται ο δίσκος με σταθερή κυκλική ταχύτητα, η δέσμη τεμαχίζεται στην επιθυμητή συχνότητα. Εναλλακτικά, η ηλεκτρική τροφοδοσία της πηγής μπορεί να σχεδιαστεί έτσι, ώστε να διακόπτεται και να αποκαθίσταται η λειτουργία της στην επιθυμητή σταθερή συχνότητα.

Φασματοφωτόμετρα

Τα φασματοφωτόμετρα χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Αυτά είναι: 1. Όργανα απλής

Δέσμης και 2. Όργανα διπλής δέσμης. Σε γενικές γραμμές το όργανο πρέπει να είναι σε θέση να παρέχει αρκετά στενά εύρη ζωνών, ώστε να απομονώνει την επιλεγμένη γραμμή, που χρησιμοποιείται για την μέτρηση, από τις άλλες γραμμές που μπορεί να παρεμποδίζουν ή ακόμα να μειώνουν την ευαισθησία του προσδιορισμού. Για μερικά

αλκαλιμέταλλα , που το φάσμα τους αποτελείται μόνο από μερικές αραιές γραμμές συντονισμού στην ορατή περιοχή , ένα φίλτρο υάλου είναι αρκετό για το σκοπό αυτό. Στο εμπόριο προσφέρεται ένα όργανο το οποίο διαθέτει φίλτρα συμβολής που αλλάζουν εύκολα. Για κάθε στοιχείο ξεχωριστά χρησιμοποιείται διαφορετική πηγή φωτός και διαφορετικό φίλτρο. Οι διάφοροι κατασκευαστές υποστηρίζουν ότι το όργανο αυτό μπορεί να δώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα για 22 μέταλλα. Τα περισσότερα όργανα έχουν ενσωματωμένους μονοχρωμάτορες για το υπεριώδες και το ορατό.

Πιο αναλυτικά, ένα τυπικό όργανο μονής δέσμης αποτελείται από μία ή και περισσότερες λυχνίες κοίλης καθόδου, έναν τεμαχιστή ή παλμικό τροφοδοτικό, έναν ατομοποιητή, και έναν μονοχρωμάτορα φράγματος με μεταλλάκτη φωτοπολλαπλασιαστή. Το ρεύμα μηδενίζεται με ένα πέτασμα που παρεμβάλλεται εμπρός στο μεταλλάκτη. Η ρύθμιση της διαπερατότητας T γίνεται με διαβίβαση του τυφλού δείγματος στη φλόγα ή με την πυράκτωσή του μέσα σε άφλογο ατομοποιητή. Έπειτα, μετριέται η διαπερατότητα με το δείγμα προς ανάλυση στη θέση του τυφλού.

Σε ένα τυπικό όργανο διπλής δέσμης , η δέσμη από την λυχνία κοίλης καθόδου διαμοιράζεται με έναν κατοπτρικό τεμαχιστή, οπότε το ένα μισό της περνάει από τη φλόγα, ενώ το άλλο μισό την παρακάμπει. Οι δύο αυτές δέσμες μετά συνδέονται με ημιεπαργυρωμένο κάτοπτρο και διέρχονται μέσω ενός μονοχρωμάτορα φράγματος συνήθως τύπου Czerney –Turner. Στη θέση του μεταλλάκτη υπάρχει ένας φωτοπολλαπλασιαστής . Το σήμα εξόδου από τον μεταλλάκτη κατευθύνεται προς έναν ενισχυτή συγχρονισμένο με τον τεμαχιστή. Ο λόγος του σήματος αναφοράς προς το λόγο του σήματος ενισχύεται και οδηγείται στο σύστημα ανάγνωσης , το οποίο μπορεί να είναι ένα ψηφιακό όργανο ή ένας ποτενσιομετρικός καταγραφέας.

Παρεμποδίσεις στη φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης

Αρχικά, παρεμπόδιση είναι κάθε επίδραση που μεταβάλλει το σήμα, ενώ η συγκέντρωση του αναλύτη παραμένει η ίδια. Οι παρεμποδίσεις μπορούν να διορθωθούν με την απομάκρυνση της πηγής της κάθε παρεμπόδισης ή με τη χρήση προτύπων που εμφανίζουν την ίδια παρεμπόδιση. Υπάρχουν δύο τύποι παρεμποδίσεων :οι φασματικές και οι χημικές παρεμποδίσεις.

Η πρώτη κατηγορία παρεμποδίσεων προκύπτει όταν υπάρχει επικάλυψη του σήματος του αναλύτη είτε από τα σήματα άλλων στοιχείων ή μορίων του δείγματος είτε από σήματα που προέρχονται από την φλόγα ή το φούρνο. Λόγω του πολύ μικρού εύρους γραμμών που εκπέμπονται από τις λυχνίες κοίλης καθόδου οι παρεμποδίσεις ,που οφείλονται σε επικαλυπτόμενες γραμμές είναι σπάνιες. Φασματικές παρεμποδίσεις οφείλονται επίσης στην παρουσία προϊόντων καύσης ,που έχουν πλατιές ζώνες απορρόφησης ή σωματιδιακών προϊόντων, που σκεδάζουν ακτινοβολία. Οι δύο παραπάνω αιτίες μειώνουν την ισχύ της δέσμης που διαπερνά τη φλόγα και οδηγούν σε θετικά αναλυτικά σφάλματα. Όταν υπάρχουν σαν πηγές προϊόντων μόνο το μίγμα καυσίμου-οξειδωτικού , οι διορθώσεις γίνονται εύκολα με μέτρηση της απορρόφησης ,όταν στη φλόγα τοποθετείται το τυφλό δείγμα.(ισχύει και για φασματοφωτόμετρα μονής και διπλής δέσμης). Άλλη μία παρεμπόδιση που εμφανίζεται είναι όταν η πηγή απορρόφησης οφείλεται στην μήτρα του δείγματος. Με αποτέλεσμα την μείωση της ισχύς της διερχόμενης δέσμης από τα συστατικά της

μήτρας, ενώ η ισχύ της εισερχόμενης δέσμης δεν μειώνεται. Έχοντας ένα θετικό σφάλμα τόσο στην απορρόφηση όσο και στην συγκέντρωση. Φασματικές παρεμποδίσεις οφειλόμενες στην σκέδαση από προϊόντα ατομοποίησης υπάρχουν, όταν διαβιβάζονται στην φλόγα πυκνά διαλύματα με συστατικό τους στοιχεία όπως Ti, Zr και W (στοιχεία που σχηματίζουν δύστηκτα οξειδία). Κατά την ατομοποίηση είναι δυνατόν να σχηματιστούν σωματίδια οξειδίων μετάλλων με διάμετρο μεγαλύτερη από το μήκος κύματος του φωτός, προκαλώντας σκέδαση της εισερχόμενης δέσμης. Άλλες παρεμποδίσεις που προκαλούνται από σκέδαση αποτελούν πρόβλημα σε δείγματα, που περιέχουν οργανικά συστατικά. Έτσι, όταν πραγματοποιείται ατελής καύση της οργανικής μήτρας του δείγματος, σχηματίζονται ανθρακούχα σωματίδια που είναι δυνατόν να προκαλέσουν σκέδαση του φωτός.

Στην φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα σπάνια εμφανίζονται φασματικές παρεμποδίσεις από τα προϊόντα της μήτρας του δείγματος προς ανάλυση. Στην περίπτωση που εμφανιστούν με την μεταβολή αναλυτικών παραμέτρων (π.χ. θερμοκρασία ή λόγος καυσίμου-οξειδωτικού) μπορούν να περιοριστούν. Να σημειωθεί, ότι εάν η πηγή της παρεμπόδισης είναι γνωστή, μπορεί να προστεθεί περίσσεια της παρεμποδίζουσας ουσίας και στο δείγμα και στα πρότυπα. Εάν η περίσσεια είναι μεγάλη σε συνάρτηση με την παρεμποδίζουσα ουσία, αυτή η φασματική παρεμπόδιση είναι μηδαμινή. Η ουσία που προστίθεται ονομάζεται ρυθμιστής ακτινοβολίας.

Μερικές από τις μεθόδους διόρθωσης φασματικών παρεμποδίσεων είναι : η Μέθοδος διόρθωσης δύο γραμμών, η Μέθοδος διόρθωσης με συνεχή πηγή, η Διόρθωση υποβάθρου με βάση το φαινόμενο Zeeman και η Διόρθωση υποβάθρου με βάση την αυτοαναστροφή της πηγής.

Οι χημικές παρεμποδίσεις είναι πιο συχνό φαινόμενο από τις φασματικές. Η επίδρασή τους ελαχιστοποιείται με κατάλληλη επιλογή των συνθηκών λειτουργίας. Προέρχονται από κάθε συστατικό του δείγματος του μειώνει το ποσοστό ατομοποίησης του αναλύτη. Μία από τις πιο συχνές λύσεις των χημικών παρεμποδίσεων είναι τα αντιδραστήρια αποδέσμευσης, τα οποία είναι χημικές ουσίες που προστίθενται στο δείγμα για να μειώσουν το είδος αυτών των παρεμποδίσεων. Μία πλούσια φλόγα ανάγει ορισμένες οξειδωμένες μορφές του δείγματος του αναλύτη που εμποδίζουν την ατομοποίηση. Μεγαλύτερες όμως θερμοκρασίες φλόγας αναιρούν πολλά είδη χημικών παρεμποδίσεων.

Στην κατηγορία των χημικών παρεμποδίσεων ανήκουν και οι παρεμποδίσεις ιοντισμού εμποδίζουν την ανάλυση αλκαλίων σε χαμηλές θερμοκρασίες και την ανάλυση άλλων στοιχείων σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η λύση στις παρεμποδίσεις αυτές είναι ένας καταστολέας ιοντισμού, ο οποίος μειώνει το ποσοστό του ιοντισμού του αναλύτη. Η καταστολή του ιοντισμού είναι επιθυμητή σε φλόγες με χαμηλές θερμοκρασίες, όπου θα είναι δυνατόν να γίνει παρακολούθηση ουδέτερων ατόμων. Τέλος, άλλη μία λύση είναι και η μέθοδος γνωστής προσθήκης, η οποία αντισταθμίζει πολλούς τύπους παρεμποδίσεων με την προσθήκη γνωστών ποσοτήτων αναλύτη στην πολύπλοκη μήτρα του αγνώστου.

3.2 Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης με φλόγα(Flame –ASS)

Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης(atomic absorption spectrometry) είναι η πιο διαδεδομένη τεχνική προσδιορισμού συγκέντρωσης στοιχείων σε διάλυμα ή η περιεκτικότητας τους σε ένα στερεό δείγμα. Η ατομική απορρόφηση χρησιμοποιείται σε τρεις παραλλαγές : 1. Ατομική απορρόφηση με φλόγα(Flame ASS),υγρό δείγμα, 2. Ατομική Απορρόφηση με φούρνο γραφίτη(GFAAS, ETAAS),υγρό ή στερεό δείγμα, 3. Ατομική Απορρόφηση με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα ,υγρό δείγμα. Άλλες τεχνικές ατομοποίησης δείγματος στην ανάλυση πιο ειδικευμένες είναι η ατομοποίηση με εκκένωση φλόγας, ατομοποίηση με σχηματισμό υβριδίων και ατομοποίηση ψυχρού ατμού.

Στην τεχνική ατομοποίησης με φλόγα, το διάλυμα του δείγματος προς ανάλυση εκνεφώνεται σε μία φιάλη οξειδωτικού αερίου, όπου αναμιγνύεται με το καύσιμο(αέριο) και έπειτα μεταφέρεται στη φλόγα και πραγματοποιείται η ατομοποίηση . Με τη βοήθεια της παρακάτω εικόνας φαίνονται οι διαδικασίες που εκτελούνται(σχήμα 3.1).

Αρχικά, το υγρό δείγμα αναρροφάται σε φλόγα θερμοκρασίας 2000-3000K ,έπειτα το υγρό εξαερώνεται και το στερεό υπόλειμμα ατομοποιείται στη φλόγα. Μερικά από τα άτομα που δημιουργήθηκαν, ιοντίζονται και σχηματίζουν κατιόντα και ηλεκτρόνια. Σίγουρα, όμως παράγονται και άλλα άτομα ή μόρια στη φλόγα, εφόσον υπάρχει αλληλεπίδραση της φλόγας με το οξειδωτικό αέριο και με άλλα σωματίδια μέσα στο δείγμα. Επίσης, στο σχήμα 3.1 παρουσιάζονται ατομικά, ιοντικά και μοριακά φάσματα εκπομπής, τα οποία διεγείρονται από τη θερμότητα της φλόγας. Λόγω των μεταβολών καταστάσεων που πραγματοποιούνται κατά την ατομοποίηση , το στάδιο αυτό της ατομοποίησης είναι το πιο κρίσιμο στη φασματομετρία φλόγας ,αφού καθορίζει την επαναληψιμότητα της μεθόδου.

3.2.1Φλόγες και τύποι φλογών

Ο πιο συνήθης συνδυασμός καυσίμου- οξειδωτικού στη φασματοσκοπία αυτή είναι το ακετυλένιο με τον αέρα. Ο συνδυασμός αυτός παράγει φλόγα θερμοκρασίας 2400-2700 K. Σε αυτές τις θερμοκρασίες ατομοποιούνται τα δείγματα που διασπώνται σχετικά πιο εύκολα. Για ατομοποίηση στοιχείων με μεγάλο σημείο ζέσεως (θερμοανθεκτικά δείγματα) απαιτείται πιο θερμή φλόγα και ως οξειδωτικό χρησιμοποιείται υποξείδιο του αζώτου (N_2O) ή οξειδωτικό οξυγόνο. Με καύσιμο το ακετυλένιο συνήθως παράγουν θερμοκρασίες 1700-3100K. Στον παρακάτω πίνακα αναγράφονται οι ταχύτητες καύσης που έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς οι φλόγες είναι σταθερές σε ορισμένες περιοχές ταχυτήτων των ροών των αερίων. Γενικά, όταν αυξάνεται η ταχύτητα ροής , η φλόγα υψώνεται μέχρι να φτάσει σε ένα σημείο πάνω στον καυστήρα , η ταχύτητα ροής και η ταχύτητα καύσης είναι ισοδύναμες. Το σημείο αυτό καλείται περιοχή σταθερότητας της φλόγας.

Η δομή της φλόγας έχει ιδιαίτερη σημασία. Αναλυτικότερα, η δομή αυτή χωρίζεται σε τρεις σημαντικές περιοχές. Αυτές είναι: 1. Ζώνη πρωταρχικής καύσης, 2. Διαζωνική Περιοχή, 3. Δευτερεύουσα Ζώνη καύσης. Το μέγεθός τους και η εμφάνισή τους ποικίλουν και εξαρτώνται από τη σχέση καυσίμου-οξειδωτικού και το είδος τους. Η ζώνη πρωταρχικής καύσης σε φλόγα με καύσιμο συνήθως ακετυλένιο αναγνωρίζεται από την κυανή φωταύγεια, που πηγή της είναι φασματικές ζώνες C_2 , CH και άλλων ριζών.

Στην ζώνη αυτή δεν υπάρχει συνήθως θερμική ισορροπία και γι' αυτό δεν χρησιμοποιείται στην φασματοσκοπία ατομική απορρόφησης με φλόγα. Η διαζωνική περιοχή της φλόγας είναι αρκετά στενή αλλά το ύψος της μπορεί να φτάσει πολλά εκατοστά αν υπάρχουν πλούσιες πηγές καυσίμου, στις οποίες χρησιμοποιείται ακετυλένιο-οξυγόνο ή ακετυλένιο-υποξείδιο του αζώτου ανάλογα το δείγμα που είναι προς ανάλυση. Η ζώνη αυτή είναι γεμάτη ελεύθερα άτομα και βέβαια είναι η πιο χρησιμοποιούμενη περιοχή της φλόγας στη φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης. Στην δευτερεύουσα ζώνη καύσης τα προϊόντα του εσωτερικού πυρήνα μετατρέπονται σε μοριακά σταθερά οξείδια και έπειτα διασκορπίζονται στον ατμοσφαιρικό αέρα του περιβάλλοντος χώρου. Το προφίλ μιας φλόγας παρέχει πολλές πληροφορίες χρήσιμες για τις διαδικασίες που συμβαίνουν στις περιοχές της. Ιδιαίτερα, είναι ένα διάγραμμα ισοϋψών καμπυλών, που μας δείχνει τις περιοχές της φλόγας και η εξεταζόμενη μεταβλητή έχει την ίδια τιμή. Ως μεταβλητές είναι κυρίως η θερμοκρασία, η χημική σύσταση, η απορρόφηση, η ένταση της ακτινοβολίας και η ακτινοβολία φθορισμού.



Σχήμα 3.1 Μεταβολές κατάστασης κατά την διάρκεια της ατομοποίησης του δείγματος.

3.2.2 Ατομοποιητές Φλόγας(Flame Atomizers)

Οι ατομοποιητές φλόγας χρησιμοποιούνται στην φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης, ατομικής εκπομπής και ατομικού φθορισμού. Αρχικά, το αερόλυμα που σχηματίζεται από την ροή του οξειδωτικού, αναμιγνύεται με το καύσιμο και διέρχεται από ένα πλήθος διαφραγμάτων ελέγχου ροής. Τα διαφράγματα αυτά αφήνουν να περάσουν μόνο οι πολύ μικρές σταγόνες διαλύματος του δείγματος που αναλύεται, με αποτέλεσμα το μεγαλύτερο μέρος του δείγματος να συλλέγεται στο κάτω μέρος του θαλάμου ανάμιξης και από εκεί ρέει στο δοχείο των αποβλήτων. Το σχηματισμένο αερόλυμα, το καύσιμο και το οξειδωτικό αναφλέγονται σε έναν καυστήρα σχισμής, που παρέχει φλόγα 5-10 cm μήκος. Οι καυστήρες νηματικής ή στρωτής ροής (laminar flow) παρέχουν φλόγες σχετικά ήρεμες και μεγάλου μήκους. Οι ιδιότητες αυτές τείνουν να ενισχύσουν την ευαισθησία και την αναπαραγωγιμότητα των μετρήσεων. Ο θάλαμος ανάμιξης ενός τέτοιου καυστήρα περιέχει ένα εκρηκτικό διάλυμα, που μπορεί να αναφλεγεί με οπισθοδρόμηση φλόγας(όταν η ταχύτητα ροής είναι μικρότερη από την ταχύτητα καύσης και η φλόγα επιστρέφει στον καυστήρα), εάν οι ταχύτητες ροής των αερίων είναι σημαντικά μικρές. Για τον παραπάνω λόγο, οι περισσότεροι καυστήρες νηματικής ροής είναι εφοδιασμένοι με αεραγωγούς ανακούφισης από την πίεση.

Άλλη μία σημαντική μεταβλητή είναι οι ρυθμιστές καυσίμου- οξειδωτικού. Η μεταβλητή αυτή απαιτεί πολύ προσεκτικό έλεγχο στην φασματοσκοπία φλόγας και πιο συγκεκριμένα η ταχύτητα ροής και του οξειδωτικού και του καυσίμου. Σημαντικό είναι η δυνατότητα ρύθμισης ροής και των δύο αερίων, διότι έτσι μπορούν να βρεθούν πειραματικά οι βέλτιστες συνθήκες ατομοποίησης. Συνήθως, το καύσιμο και το οξειδωτικό αναμιγνύονται σε μία στοιχειομετρική αναλογία. Για τον προσδιορισμό των μετάλλων που σχηματίζουν σταθερά οξείδια, η φλόγα η οποία περιέχει περίσσεια καυσίμου μπορεί να αποδειχθεί προτιμότερη. Οι ταχύτητες ροής ελέγχονται με ρυθμιστές πιέσεων διπλού διαφράγματος και έπειτα με βαλβίδες βελόνας, που είναι εγκατεστημένες στο κύριο σώμα του οργάνου. Για την μέτρηση της ταχύτητας της ροής χρησιμοποιείται το ροόμετρο. Αποτελείται από έναν διαφανή και βαθμολογημένο σωλήνα, στο ένα άκρο του στενεύει και τοποθετείται κατακόρυφα με το στενότερο μέρος προς τα κάτω. Στο εσωτερικό μέρος του τοποθετείται ένας κωνικός ή σφαιρικός πλωτήρας, ο οποίος ανυψώνεται από η ροή του αερίου, η κατακόρυφη του θέση καθορίζεται από την ροή των αερίων.

Εφόσον έγινε αναφορά των ατομοποιητών φλόγας για την χρήση τους, παρακάτω θα γίνει μία επισκόπηση των χαρακτηριστικών απόδοσης τους. Από άποψη συμπεριφοράς ως προς την αναπαραγωγιμότητα, η ατομοποίηση με φλόγα φαίνεται να είναι ανώτερη από όλες τις μεθόδους που έχουν αναπτυχθεί έως τώρα για εισαγωγή υγρών δειγμάτων στην φασματομετρία ατομικής απορρόφησης και

ατομικού φθορισμού. Όμως, από άποψη απόδοσης δειγματοληψίας και ευαισθησίας, άλλοι μέθοδοι ατομοποίησης υπερέχουν σημαντικά για δυο κύριους λόγους:

1. Ένα μεγάλο τμήμα του δείγματος οδηγείται στην αποχέτευση
2. Ο χρόνος παραμονής κάθε ατόμου στο σημείο που συναντά η οπτική διαδρομή τη φλόγα είναι πάρα πολύ μικρός της τάξεως $\approx 10^{-4}$ s.

3.3 Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης με φούρνο γραφίτη(Ηλεκτροθερμική Ατομοποίηση)

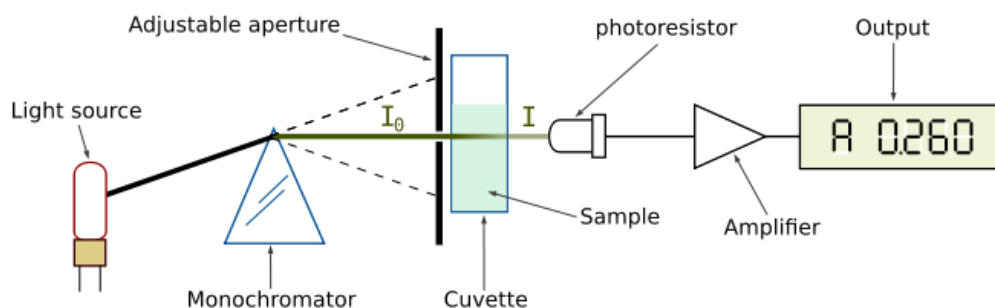
Η ηλεκτροθερμική ατομοποίηση είναι πιο ευαίσθητη μέθοδος από τη φλόγα και απαιτείται λιγότερο δείγμα από τις φλόγες. Στο φούρνο υπάρχει μία οπή, όπου εκεί είναι το σημείο εισαγωγής δείγματος όγκου 1-100 μL . Το φως προερχόμενο από την λυχνία κοίλης καθόδου διαπερνά τα παράθυρα, που βρίσκονται στην άκρη του σωλήνα γραφίτη. Για την αποφυγή της οξειδωσης του γραφίτη αέριο Αργό διέρχεται συνεχώς πάνω από τον φούρνο. Σε έναν φούρνο γραφίτη το ατομοποιημένο δείγμα παραμένει αρκετά δευτερόλεπτα στο οπτικό παράθυρο, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ευαισθησία της μεθόδου. Όταν γίνεται η εισαγωγή του δείγματος, η μικρή αυτή ποσότητα πρέπει να έρχεται σε επαφή με τον πυθμένα του φούρνου και να μένει σε όσο το δυνατόν σε μικρότερη επιφάνεια. Αντίθετα, εάν η εισαγωγή του δείγματος γίνει από μία υψηλότερη θέση, τινάζεται και διασκορπίζεται, με αποτέλεσμα την κακή αναπαραγωγικότητα. Στον φούρνο γραφίτη για να βρεθούν οι κατάλληλες συνθήκες ανάλυσης για κάθε τύπο δείγματος χρειάζεται και η ανάλογη εμπειρία. Για τη σωστή ατομοποίηση ο φούρνος θερμαίνεται σε 3 ή περισσότερα στάδια. Μετά την εισαγωγή του δείγματος ακολουθεί ξήρανση σε διαφορετική θερμοκρασία ανάλογα με τον τύπο δείγματος και έπειτα απανθράκωση, δηλαδή καταστροφή της οργανικής ύλης. Αμέσως μετά το δείγμα ατομοποιείται, όταν η απορρόφηση φθάσει στην μέγιστη τιμή μειώνεται. Η ολοκλήρωση της διαδικασίας ως προς το χρόνο είναι το αναλυτικό σήμα. Μετά το τέλος της διαδικασίας, ο φούρνος θερμαίνεται στους 2500°C για 3 second για τον καθαρισμό του από υπολείμματα που ίσως υπάρχουν. Κατά την διάρκεια όλης ης διαδικασίας ο φούρνος ξεπλένεται είτε με αργό(Ar) ή άζωτο(N_2) για την απομάκρυνση πτητικών ουσιών.

Για την μεγαλύτερη ευαισθησία και αποτελεσματικότητα της μεθόδου χρησιμοποιούνται τροποποιητές μήτρας. Μήτρα καλείται οτιδήποτε υπάρχει στο δείγμα πέραν του αναλύτη. Συνήθως, η μήτρα κατά την διάρκεια της απανθράκωσης εξατμίζεται και αποσυντίθεται. Οι τροποποιητές μήτρας είναι ουσίες που προστίθενται στο δείγμα για να ελαχιστοποιηθεί η απώλεια του αναλύτη κατά την απανθράκωση, έτσι η μήτρα γίνεται περισσότερο πτητική ή ο αναλύτης λιγότερο πτητικός.

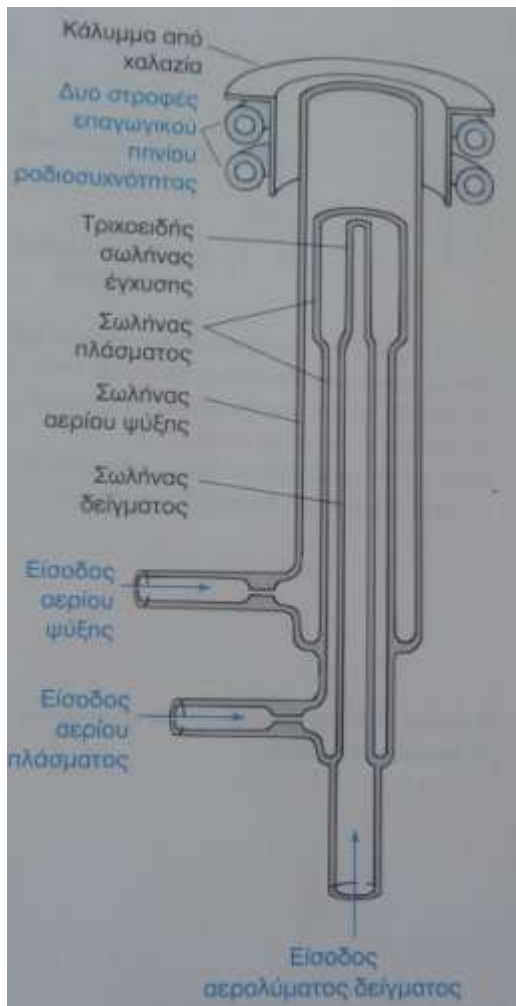
3.4 Επαγωγικά Συζευγμένο πλάσμα (ICP)

Το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα είναι δύο φορές πιο θερμό από την φλόγα. Η υψηλή θερμοκρασία, η σταθερότητα και η αδρανής ατμόσφαιρα του αργού Ar στο πλάσμα εξαλείφει πολλές από τις παρεμποδίσεις που αντιμετωπίζονται με την φλόγα. Η ατομική φασματοσκοπία εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος έχει αντικαταστήσει την ατομική απορρόφηση με φλόγα, διότι το πρώτο μπορεί και αναλύει ταυτόχρονα πολλούς αναλυτές. Το πλάσμα έχει μεγαλύτερο κόστος από την φλόγα και φυσικά διαφορετικό τρόπο χρήσης. Στην παρακάτω εικόνα 3.2 παρουσιάζεται ένας καυστήρας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος. Στην διατομή αυτή παρατηρούνται δύο στροφές επαγωγικού πηνίου ραδιοσυχνότητας (27 ή 41 MHz) στην περίμετρο του πάνω ανοίγματος της συσκευής από χαλαζία. Αρχικά, στο πλάσμα εισάγεται υψηλής καθαρότητας αέριο αργό Ar και μία σπίθα από το πηνίο ιοντίζει το αργό και τα ελεύθερα ηλεκτρόνια επιταχύνονται με τη βοήθεια των ραδιοσυχνοτήτων. Έπειτα, πραγματοποιείται σύγκρουση των ηλεκτρονίων και των ατόμων και μεταφορά της ενέργειάς τους σε όλο το αέριο. Η θερμοκρασία όμως διατηρείται στους 6000-10000 K.

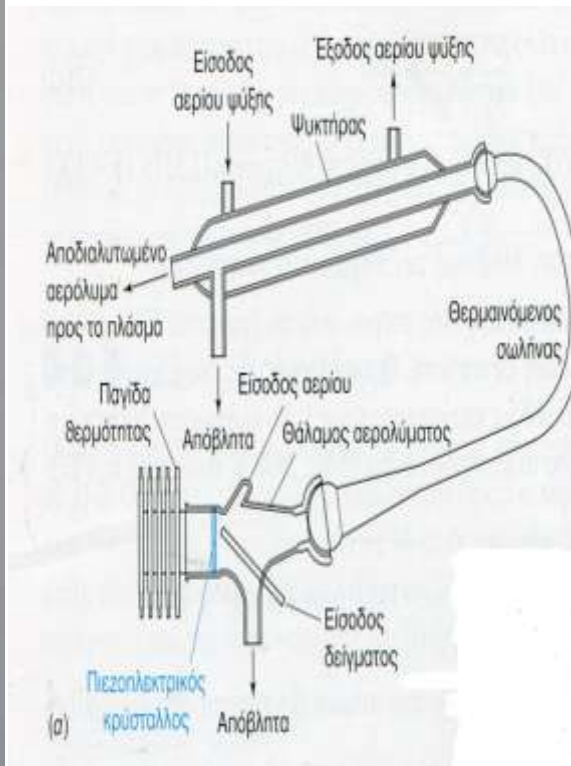
Η απαραίτητη συγκέντρωση του αναλύτη για την παραγωγή σήματος μειώνεται κατά μία τάξη μεγέθους με τη χρήση ενός υπερηχητικού εκνεφωτή που φαίνεται στην εικόνα 3.3 και έπειτα το διάλυμα κατευθύνεται σε έναν πιεζοηλεκτρικό κρύσταλλο. Ο κρύσταλλος αυτός πάλλεται και παράγει ένα λεπτόκοκκο αερόλυμα, μεταφέροντας με ροή αργό μέσω του θερμαινόμενου σωλήνα της εικόνας, έπειτα ο διαλύτης εξατμίζεται. Το ρεύμα αερίου διέρχεται από μία ζώνη, όπου ψύχεται με αποτέλεσμα ο διαλύτης να συμπυκνωθεί και να απομακρυνθεί. Το δείγμα που αναλύεται φθάνει στο πλάσμα με τη μορφή αερολύματος ξηρών στερεών σωματιδίων. Με την παραπάνω διαδικασία στο πλάσμα φθάνει περισσότερο δείγμα σε σχέση με έναν άλλο ατομοποιητή. Η ευαισθησία του πλάσματος αυξάνεται από 3 έως 10 φορές με παρακολούθηση της εκπομπής κατά μήκος και όχι εγκάρσια. Τέλος, πολλές φορές η ευαισθησία του πλάσματος αυξάνεται με την «συνεργασία» Φασματομετρίας μάζας, όπου γίνεται ανίχνευση ιόντων.



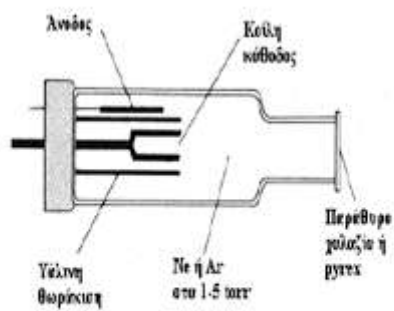
Εικόνα 3.2 Φασματοφωτόμετρο ορατού



ΕικόνΑ 3.3 Καυστήρας επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος



ΕικόνΑ 3.4 Υπερηχητικός εκνεφωτής



ΕικόνΑ 3.5 Λυχνία κοίλης καθόδου

2.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV- ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

4.1 Περιοχές Δειγματοληψίας

Η δειγματοληψία των δειγμάτων των καρπών και φύλλων νεραντζιάς πραγματοποιήθηκε στην πόλη των Χανίων και συγκεκριμένα στις οδούς Παπανδρέου, Τζανακάκη-Νεάρχου, Λενταριανά, Περιβόλι(Χαλέπα), Αγιά(προάστιο Χανίων) και στην Αθήνα, περιοχή Ζωγράφου. Από κάθε περιοχή παρελήφθησαν 12 καρποί νεραντζιάς και 30 φύλλα από 3 διαφορετικά δέντρα της κάθε περιοχής. Επίσης, στο περιβόλι έγιναν άλλες δύο δειγματοληψίες, η μία μετά από 1 εβδομάδα και η άλλη μετά από 2 εβδομάδες από την πρώτη δειγματοληψία. Στα δείγμα των δύο τελευταίων δειγματοληψιών έγινε ψεκάσμος με ένα μίγμα των βαρέων μετάλλων που μας ενδιαφέρει(Ni, Pb, Cd), η σύσταση του θα αναφερθεί στη συνέχεια. Συνολικά, τα δείγματα της νεραντζιάς που αντιπροσωπεύουν το νομό Χανίων και την περιοχή Ζωγράφου, στην Αθήνα είναι 57. Στον παρακάτω χάρτη φαίνονται οι περιοχές της περιοχής των Χανίων ,όπου πραγματοποιήθηκαν οι δειγματοληψίες.



Εικόνα 4.1 Περιοχές δειγματοληψίας στην περιοχή των Χανίων

Οι οδοί Τζανακάκη- Νεάρχου και Παπανδρέου είναι παράλληλοι, λόγω μικρής κλίμακας του χάρτη δεν μπορούν να επισημανθούν με μεγάλη ακρίβεια. Να τονιστεί ότι και οι δύο ανήκουν στον κεντρικό τομέα της πόλης των Χανίων. Τα Λενταριανά και η Χαλέπα, όπου ανήκει ο δενδρόκηπος είναι πιο αραιοκατοικημένες περιοχές, ενώ στην περιοχή της Αγιάς παρόλο που είναι προάστιο επικρατεί έντονη

κυκλοφορία βυτιοφόρων, υπάρχουν μικρές βιομηχανικές μονάδες και αρκετά συνεργεία αυτοκινήτων.

Οι δειγματοληψίες άρχισαν στο τέλος του πρώτου δεκαημέρου του Φεβρουαρίου, λόγω της βέλτιστης ωρίμανσης των καρπών νεραντζιάς. Επιπροσθέτως, πριν τις δειγματοληψίες έγινε καταγραφή των βροχοπτώσεων, διότι όπως έχει διαπιστωθεί με την βροχή τα βαρέα μέταλλα που υπάρχουν στον εξωτερικό φλοιό του καρπού και στα φύλλα αποβάλλουν ένα μέρος από αυτά. Η καταγραφή των βροχοπτώσεων έχει ως εξής:

- Ιανουάριος: Το 1^ο δεκαήμερο έντονες βροχοπτώσεις και από 23 έως τέλος του μήνα.
- Φεβρουάριος: 1 έως και 4 ασθενής βροχόπτωση με σκόνη και από 5 έως και την ημέρα της δειγματοληψίας(8/2) είχε ηλιοφάνεια, τόσο στην περιοχή των Χανίων όσο και στην Αθήνα.

Η σκόνη καταγράφηκε διότι τα αιωρούμενα σωματίδια είναι πιθανόν να μεταφέρουν βαρέα μέταλλα.

4.2 Δειγματοληψία- Επεξεργασία δειγμάτων- Ανάλυση

Αρχικά, να σημειωθεί ότι ο ψεκασμός των 10 δειγμάτων στον δενδρόκηπο έγινε μετά το πέρας της πρώτης δειγματοληψίας, ώστε να μην επηρεαστούν και τα «καθαρά» δείγματα από τον ψεκασμό. Το μίγμα που παρασκευάστηκε για τον ψεκασμό περιείχε 100 ppm Cd, 150 ppm Ni και 200 ppm Pb διαλυμένα σε 2 Litre νερού. Το κάδμιο δεν υπάρχει μόνο του σαν αντιδραστήριο αλλά υπό την μορφή $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, κάνοντας τους κατάλληλους υπολογισμούς βρέθηκε ότι η ποσότητα $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ που απαιτείται να ζυγιστεί είναι 0,054 g τα οποία αντιστοιχούν στα 100 ppm Cd σε 2 λίτρα διαλύματος. Ομοίως για το μόλυβδο, βρίσκεται υπό την μορφή $Pb(NO_3)_2$, υπολογίστηκε ότι η ποσότητα $Pb(NO_3)_2$ που αντιστοιχεί σε 200 ppm Pb είναι 0,064 gr. Τέλος, και το νικέλιο δεν υπάρχει μόνο του σαν αντιδραστήριο αλλά υπό την μορφή $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ και μετρήθηκε ότι στα 150 ppm Ni αντιστοιχούν 0,14 gr $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

Ο πρώτος ψεκασμός έγινε σε 10 καρπούς νεραντζιάς και όχι σε φύλλα, όπου πραγματοποιήθηκε συλλογή των 5 από αυτά μετά από μία εβδομάδα και έπειτα στα υπόλοιπα 5 πραγματοποιήθηκε δεύτερος ψεκασμός και συλλέχθηκαν μετά μία εβδομάδα μαζί και με φύλλα για να παρατηρηθεί η επιρροή του ψεκασμού και σε αυτά. Να σημειωθεί ότι μετά τον πρώτο ψεκασμό καταγράφηκαν έντονες βροχοπτώσεις διάρκειας 4 ημερών.

Όταν ολοκληρώθηκε η συλλογή όλων των δειγμάτων ξεκίνησε η επεξεργασία τους. Η επεξεργασία των δειγμάτων είχε ως εξής:

- Διαχωρισμός των επιμέρους τμημάτων του καρπού
- Ξήρανση
- Ομογενοποίηση – Συλλογή
- Υγρή Χώνευση

Αρχικά, έγινε διαχωρισμός του εξωτερικού φλοιού(peel) από τον εσωτερικό φλοιό (inner peel) και του νωπού φρούτου. Τα δύο πρώτα διαχωρίστηκαν με νυστέρι και κόπηκαν σε μικρά κομματάκια για την εύκολη ξήρανση τους, ενώ το νωπό φρούτο πολτοποιήθηκε με την χρήση ενός ομογενοποιητή. Όλα τα δείγματα τοποθετούνταν σε φούρνο ξήρανσης στους 55° C μίας ολόκληρη νύχτα(overnight). Τα φύλλα μετά το τέλος της ξήρανσης τους επεξεργάζονταν, δηλαδή θρυμματίζονταν με τη βοήθεια ενός πορσελάνινου γουδιού ,όπως και τα υπόλοιπα δείγματα(εσωτερικός & εξωτερικός φλοιός, πολτός), μέχρις ότου να γίνουν σκόνη και κατάλληλα για την διαδικασία της υγρής χώνευσης. Να επισημανθεί ότι τα μισά δείγματα από κάθε περιοχή πλένονταν με απιονισμένο νερό, ώστε να παρατηρηθεί πως επιδράει η «τεχνητή» πλύση στα δείγματα. Η συλλογή τους γινόταν σε μικρά πλαστικά δοχεία.



Εικόνα 4.2 Πορσελάνινο γουδί για την ομογενοποίηση .



Εικόνα 4.3 Νυστέρι κατάλληλο για τον διαχωρισμό των επιμέρους τμημάτων του καρπού.



Εικόνα 4.4 Αναλυτικός ζυγός



Εικόνα 4.5 Φούρνος ξήρασης

Κατά την υγρή χώνευση απαιτήθηκαν:

- 16 οβίδες από καθαρό τεφλόν
- 4 θερμαντικές πλάκες
- φίλτρα Whatman
- ογκομετρικοί κύλινδροι των 25 ml
- χωνάκια
- Pasteur
- HCl(37%) & HNO₃(65%)
- Δισαπιονισμένο νερό
- Falcons

Αρχικά, ζυγίζοντας 0,5-0,8 g του δείγματος με την χρήση του αναλυτικού ζυγού και τοποθετούνταν στην οβίδα. Έπειτα, προσθέτονταν 8 ml HNO₃ και 2 ml HCl. Οι οβίδες έκλειναν στεγανά και τοποθετούνταν στις θερμαντικές πλάκες στους 80° C για μία νύχτα(overnight), την επόμενη ημέρα απενεργοποιούνταν οι θερμαντικές πλάκες και αφήνονταν οι οβίδες να κρυώσουν. Στη συνέχεια, ξεκινούσε η διαδικασία συλλογής του κάθε δείγματος, ανοίγοντάς το προσεκτικά ώστε να μην χαθεί καμία σταγόνα. Με την βοήθεια των Pasteur γινόταν η συλλογή του εκχυλιζόμενου δείγματος χωρίς να χαθούν σταγόνες, τοποθετούνταν σε ογκομετρικούς κυλίνδρους των 25 ml με συμπλήρωση μέχρι την χαραγή με δισαπιονισμένο νερό, ακολουθούσε η διήθησή τους με τα κατάλληλα φίλτρα Whatman , αποθηκεύονταν σε falcons και έπειτα στο ψυγείο (4° C, συντήρηση).



Εικόνα 4.6 Οβίδες



Εικόνα 4.7 Φίτρα Whatman



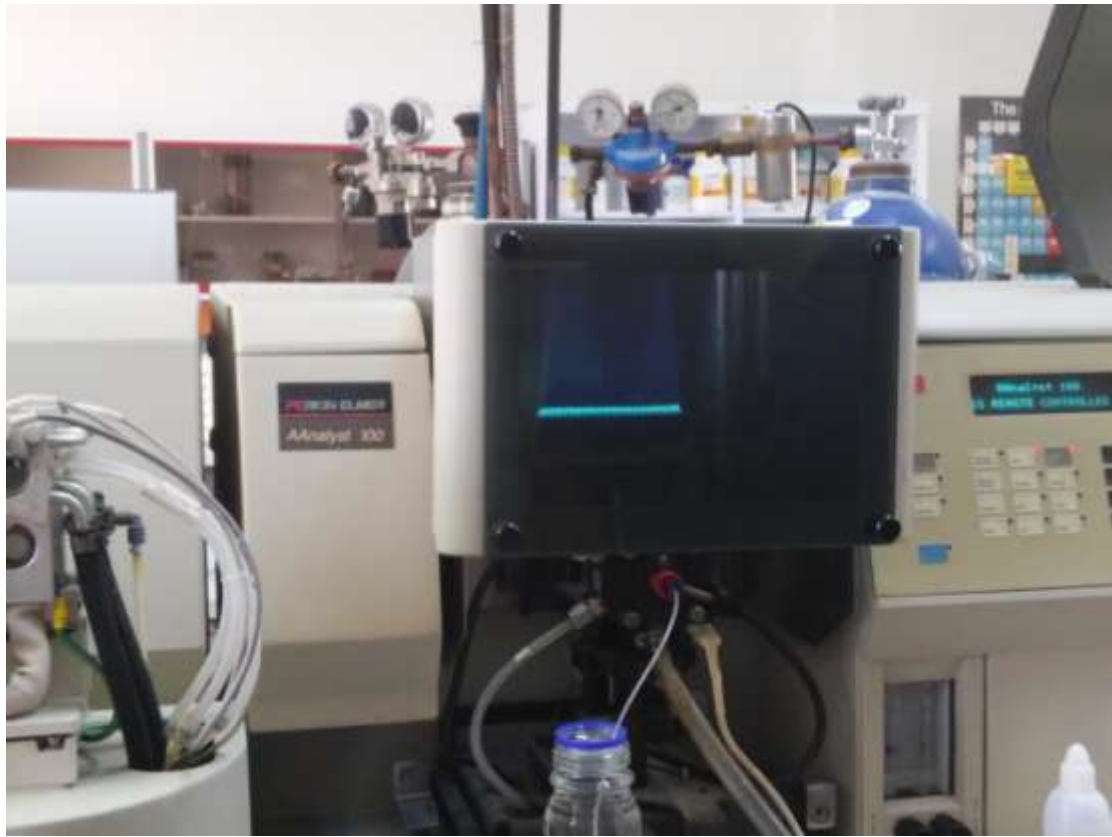
Εικόνα 4.8 Συλλογή δειγμάτων σε falcons.

Να σημειωθεί ότι σε κάθε διαδικασία χώνευσης τοποθετούνταν και ένα τυφλό δείγμα, δηλαδή αυτό περιείχε μόνο τα 2 οξέα και όχι δείγμα(control) και για κάθε επόμενη χώνευση οι οβίδες τοποθετούνταν για μία νύχτα(overnight)με νιτρικό οξύ 3M σε θερμαντικές πλάκες για τον απόλυτο καθαρισμός τους από τυχόν υπολείμματα μετάλλων από προηγούμενες χωνεύσεις, οι ογκομετρικοί κύλινδροι και τα χωνάκια πλένονταν στο πλυντήριο και έπειτα τοποθετούνταν σε διάλειμμα HCl και ξεπλένονταν με απιονισμένο.

Όταν ολοκληρώθηκαν όλες οι διαδικασίες χώνευσης και των 57 δειγμάτων ακολούθησε η ανάλυσή τους. Η ανάλυση των δειγμάτων έγινε με την μέθοδο «Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης με φλόγα» στο Εργαστήριο Γεωχημείας του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Αρχικά, πριν την ανάλυση των δειγμάτων παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα για την εξαγωγή της καμπύλης βαθμονόμησης. Η βαθμονόμηση του οργάνου κρίνεται απαραίτητη. Με τη μέθοδο της Ατομικής απορρόφησης με φλόγα κάθε ένα από τα βαρέα μέταλλα μετριέται ξεχωριστά. Παρασκευάστηκαν 3 πρότυπα διαλύματα μολύβδου(Pb) με συγκεντρώσεις 0.5, 1, 2 ppm, 3 πρότυπα διαλύματα καδμίου (Cd) συγκέντρωσης 0.5, 1, 2 ppm, καθώς και πρότυπα διαλύματα νικελίου συγκέντρωσης 5, 10 και 20 ppm. Για την εκκίνηση του οργάνου ενεργοποιήθηκε η ροή καυσίμου οξειδωτικού και έπειτα το απαραίτητο λογισμικό που προϋπάρχει στον υπολογιστή του εργαστηρίου. Με τις κατάλληλες διεργασίες στο λογισμικό του οργάνου πραγματοποιήθηκε η βαθμονόμηση του και η αποθήκευση της μεθόδου, ώστε για επόμενη χρήση να υπάρχει πρότυπη καμπύλη. Κατά την εκκίνηση ροής οξειδωτικού –καυσίμου ενεργοποιείται η φλόγα(Εικόνα 4.8) και επιλέγεται η μέθοδος που έχει αποθηκευτεί από πριν για την μέτρηση του αντίστοιχου μετάλλου. Επίσης, πρέπει να γίνει η κατάλληλη επιλογή λυχνίας κοίλη καθόδου διαφορετική για τα τρία μέταλλα που μελετώνται και μετά η ευθυγράμμισή της. Πιο αναλυτικά, Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για την εισαγωγή του δείγματος στην φλόγα είναι ο ψεκασμός (nebulization). Αυτό προϋποθέτει ότι δείγμα στο οποίο θέλουμε να προσδιορίσουμε ένα ή περισσότερα στοιχεία είναι υγρό διάλυμα. Στην περίπτωση που το δείγμα είναι στερεό απαιτείται διαλυτοποίηση. Μετά την εισαγωγή του δείγματος επιλέγεται το κατάλληλο μέγεθος σταγονιδίων, αναμειγνύονται με τα αέρια τα φλόγας και εισαγωγή στον καυστήρα και τη φλόγα. Στην συνέχεια μια φυσικοχημική ακολουθία μέσα στον χώρο της φλόγας οδηγεί στην παραγωγή ατόμων του προσδιοριζόμενου στοιχείου και καταγράφονται τα αποτελέσματα σε ppm(mg/L) από το λογισμικό της ατομικής απορρόφησης.

Να τονιστεί ότι η θερμοκρασία της φλόγας είναι σημαντικός παράγοντας που διέπει τη διαδικασία της ατομοποίησης και εξαρτάται από το είδος και την αναλογία καυσίμου και οξειδωτικού. Οι χαμηλής θερμοκρασίας φλόγες υπόκεινται σε περισσότερες παρεμποδίσεις εξαιτίας της ανεπαρκούς ενέργειας για πλήρη ατομοποίηση. Επίσης, σε κάθε μετρούμενο δείγμα καλό είναι να γίνεται έλεγχος στο σωληνάκι που εισάγει το δείγμα στο όργανο για τυχόν παρεμποδίσεις(μικρά σωματίδια και σκόνη).



Εικόνα 4.9 Ενεργοποίηση φλόγας





Εικόνα 4.10 Εξαγωγή καμπύλης βαθμονόμησης



Εικόνα 4.11 Επιλογή κατάλληλης λυχνίας κοίλης καθόδου

ΚΕΦΑΛΑΙΟ V -ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στον παρακάτω πίνακα δίνονται οι μετρήσεις μάζας, όγκου των δειγμάτων και συγκεντρώσεις των βαρέα μέταλλα σε αυτά.

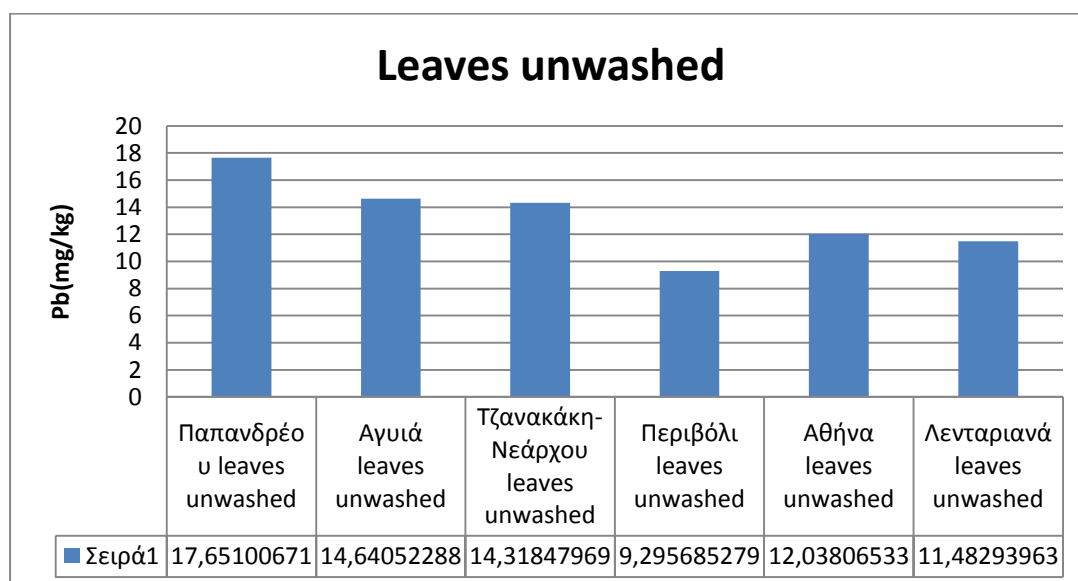
No samples	Name samples	Ξηρή Μάζα(kg)	Όγκος αραιώσης(L)	Cd (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Ni (mg/kg)
1	Τυφλό	0	0,025	0	0	0
2	Παπανδρέου leaves unwashed	0,000745	0,025	0,33557047	17,65100671	7,718120805
3	Αγυιά leaves unwashed	0,000765	0,025	0,326797386	14,64052288	7,320261438
4	Τζανακάκη-Νεάρχου leaves unwashed	0,000763	0,025	0	14,31847969	6,487549148
5	Περιβόλι leaves unwashed	0,000788	0,025	0	9,295685279	5,10786802
6	Αθήνα leaves unwashed	0,000796	0,02535	0	12,03806533	7,324748744
7	Λενταριανά leaves unwashed	0,000762	0,025	0	11,48293963	6,135170604
8	Λενταριανά leaves washed	0,000759	0,02525	0	9,880434783	5,289525692
9	Αγυιά leaves washed	0,000774	0,025	0,322997416	13,69509044	7,009043928
10	Περιβόλι leaves washed	0,000787	0,025	0	9,212198221	4,447268107
11	Τζανακάκη-Νεάρχου leaves washed	0,000737	0,025	0	10,10854817	5,698778833
12	Αθήνα leaves washed	0,000797	0,025	0	7,21455458	3,82685069
13	Παπανδρέου leaves washed	0,00077	0,0252	0	13,05818182	6,250909091
14	Τζανακάκη-Νεάρχου inner peel washed	0,000796	0,025	0	1,853015075	0,502512563
15	Τζανακάκη-Νεάρχου peel washed	0,000792	0,025	0	3,061868687	0,91540404
16	Τζανακάκη-Νεάρχου pulp washed	0,000773	0,025	0	1,196636481	0,258732212
17	Τυφλό	0	0,025	0	0	0
18	Τυφλό δοκιμής	0	0,0264	0	0	0
19	Περιβόλι leaves (δοκιμής)	0,000522	0,025	6,704980843	14,27203065	11,68582375
20	Περιβόλι leaves (δοκιμής)(2)	0,000663	0,02515	8,724736048	14,03544495	13,04917044
21	Περιβόλι pulp 2ος ψεκασμός	0,0008	0,025	0	1,375	0,5625
22	Παπανδρέου peel unwashed	0,000776	0,02505	0	3,066688144	1,840012887
23	Παπανδρέου peel washed	0,00079	0,02535	0	3,240949367	1,636518987
24	Περιβόλι pulp unwashed	0,000762	0,02535	0	0,698622047	0
25	Περιβόλι inner peel 2ος ψεκασμός	0,0008	0,025	4,6875	8,75	7,375
26	Τζανακάκη-Νεάρχου peel unwashed	0,0008	0,025	0	4,5	1,34375
27	Αγυιά peel unwashed	0,000745	0,025	0	4,731543624	1,510067114
28	Αθήνα peel washed	0,000784	0,025	0	3,922193878	1,945153061
29	Λενταριανά peel washed	0,0008	0,025	0	4,46875	1,46875
30	Αγυιά peel washed	0,000772	0,025	0	2,882124352	1,489637306
31	Περιβόλι washed peel	0,000793	0,025	0	3,310214376	1,828499369
32	Περιβόλι peel 2ου ψεκασμού	0,000785	0,025	23,88535032	28,59872611	23,37579618
33	Περιβόλι inner peel 1ος ψεκασμός	0,000776	0,025	0	2,094072165	1,675257732
34	Περιβόλι unwashed peel	0,000771	0,025	0	2,399481193	1,750972763
35	Περιβόλι peel 1ου ψεκασμού	0,000797	0,025	2,823086575	5,426599749	4,861982434
36	Λενταριανά peel unwashed	0,0008	0,0251	0	1,286375	1,31775
37	Αθήνα peel unwashed	0,000791	0,02505	0	2,185145386	1,488432364
38	Περιβόλι pulp washed	0,000734	0,025	0	0	0
39	Περιβόλι pulp 1ου ψεκασμού	0,000799	0,025	0	0	0,250312891
40	Αθήνα pulp washed	0,00078	0,025	0	0	1,314102564
41	Αθήνα pulp unwashed	0,000742	0,025	0	0	0,808625337
42	Τζανακάκη-Νεάρχου inner peel unwashed	0,00076	0,025	0	0	1,447368421
43	Παπανδρέου inner peel washed	0,000751	0,025	0	0	1,631158455
44	Παπανδρέου inner peel unwashed	0,000756	0,025	0	0	2,314814815
45	Παπανδρέου pulp washed	0,000787	0,025	0	0	0,222363405
46	Παπανδρέου pulp unwashed	0,000766	0,025	0	0	0
47	Αθήνα inner peel unwashed	0,000776	0,0251	0	0	1,455541237
48	Αθήνα inner peel washed	0,000784	0,025	0	0	0,382653061
49	Αγυιά inner peel washed	0,000777	0,025	0	0	0

50	Αγυιά inner peel unwashed	0,000766	0,02515	0	0	0,229830287
51	Λενταριανά inner peel unwashed	0,000761	0,0254	0	0	0
52	Λενταριανά inner peel washed	0,000786	0,025	0	0	0,572519084
53	Περιβόλι inner peel washed	0,00076	0,025	0	0	0,953947368
54	Περιβόλι inner peel unwashed	0,000785	0,025	0	0	0,350318471
55	Τυφλό	0	0,02515	0	0	0
56	Αγυιά pulp washed	0,000775	0,025	0	0	1
57	Τυφλό	0	0,025	0	0	0
58	Τζανακάκη-Νεάρχου unwashed pulp	0,000765	0,025	0	0	0,098039216
59	Λενταριανά pulp washed	0,000764	0,025	0	0	0
60	Αγυιά pulp unwashed	0,000787	0,025	0	0	0,127064803
61	Λενταριανά pulp unwashed	0,000755	0,0254	0	0	0

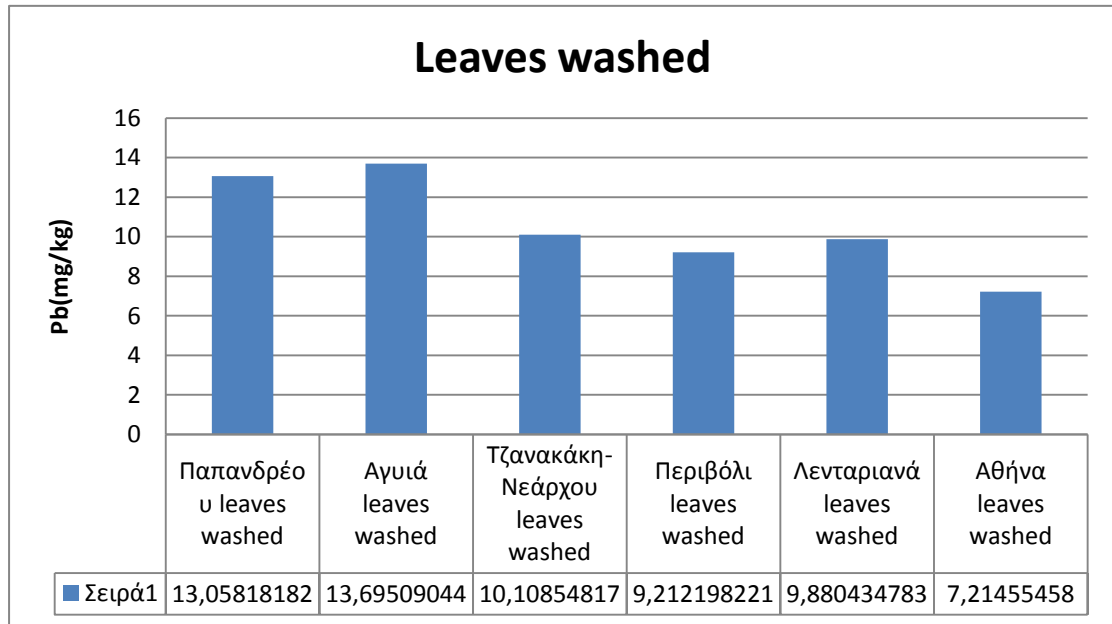
5.1 Πίνακας Αποτελεσμάτων Πειραματικής Διαδικασίας

Στο όργανο φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης με φλόγα οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων μετρήθηκαν σε ppm(mg/L). Ο κατάλληλος υπολογισμός για την αναγωγή του ξηρού δείγματος που αναλύθηκε χρειάστηκε να γίνουν κάποιες τροποποιήσεις, ώστε να οι μονάδες να αντιστοιχούν σε mg/kg. Δηλαδή, πραγματοποιείται πολλαπλασιασμός των ppm που μετρήθηκαν με τον όγκο της αραίωσης που υπολογίστηκε κατά την διάρκεια της χώνευσης και το αποτέλεσμα διαιρείται με την ξηρή μάζα που ζυγίστηκε πριν το κάθε δείγμα τοποθετηθεί στις οβίδες χώνευσης. $(\text{mg/kg} = \text{ppm} * \text{Ναράιωσης(L)} / \text{Ξηρή μάζα(kg)})$. Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα σε κάθε μέρος του καρπού ξεχωριστά και των φύλλων της.

Pb:

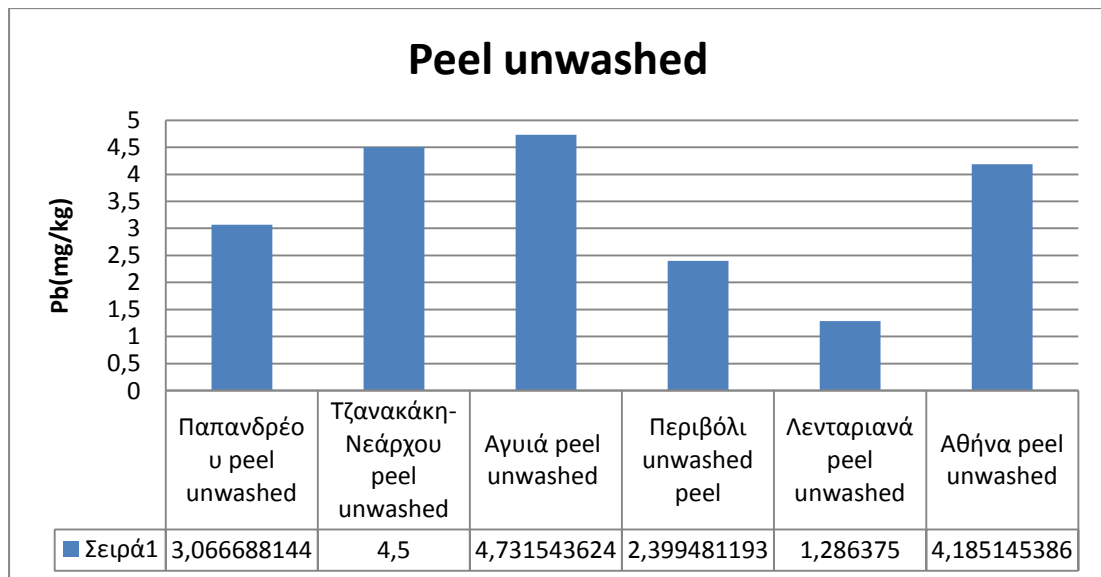


Διάγραμμα 1:Lead – Leaves unwashed

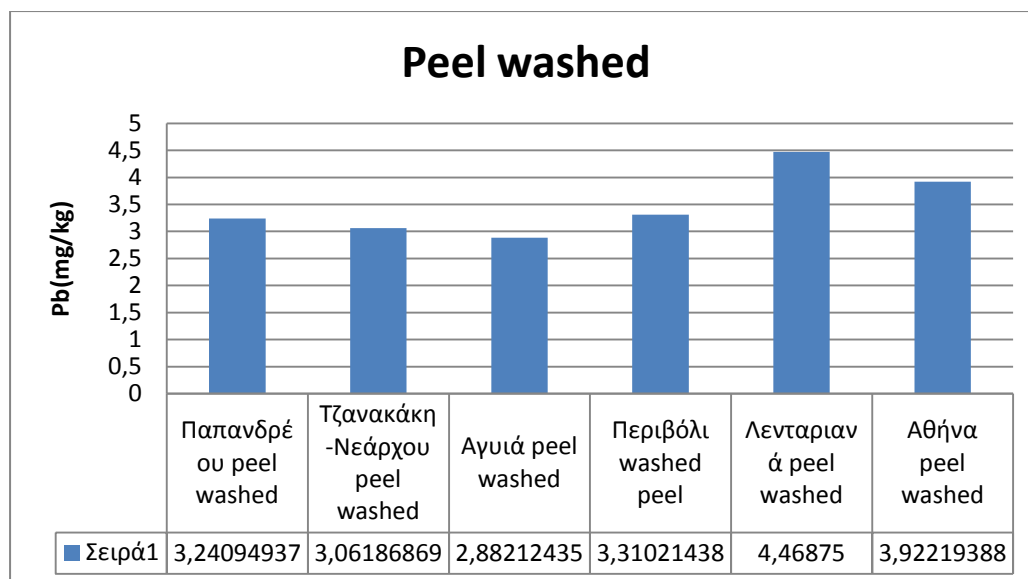


Διάγραμμα 2:Lead – Leaves washed

Στα διαγράμματα 1 και 2 παρατηρείται ότι τα φύλλα που έχουν πλυθεί με απιονισμένο νερό έχουν μία μικρή απόκλιση στην συγκέντρωση του μολύβδου.



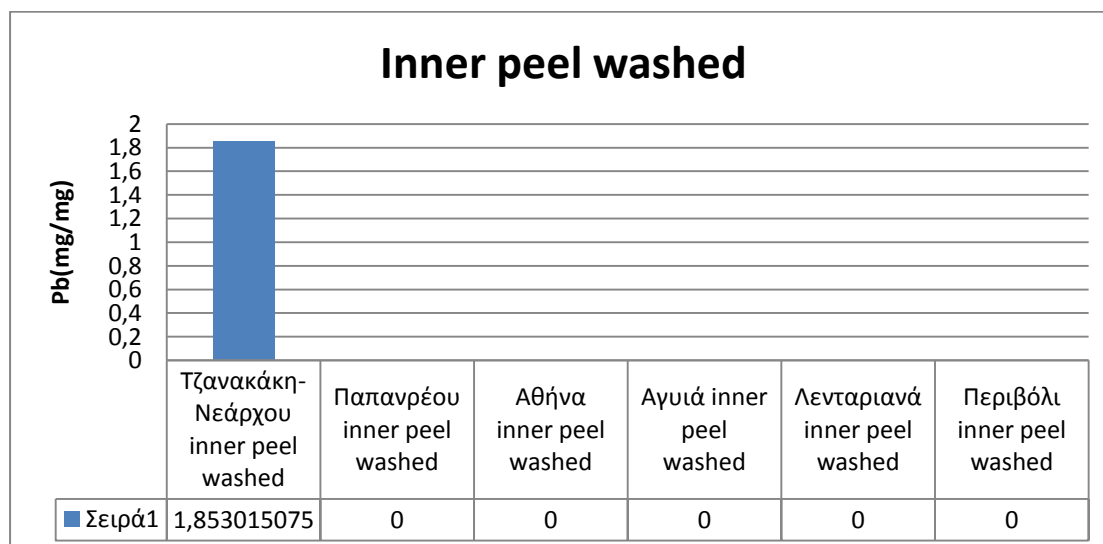
Διάγραμμα 3 :Lead – peel unwashed



Διάγραμμα 4 :Lead – peel washed

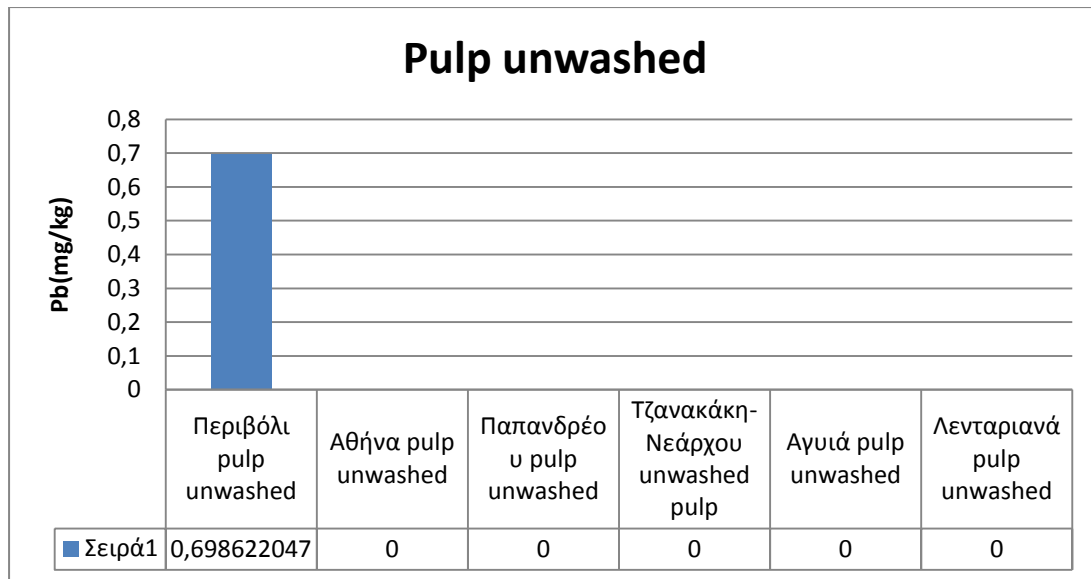
Στα διαγράμματα 3 και 4 διαπιστώθηκε ότι ο φλοιός των δειγμάτων νεραντζιάς δεν περιείχε υψηλά ποσοστά μολύβδου και τα δείγματα washed και unwashed δεν παρουσιάζουν σημαντική διαφορά.

Δεν διαπιστώθηκε στα δείγματα inner peel unwashed μολύβδος σε κανένα δείγμα, εκτός από εκείνα στα οποία έγινε ψεκασμός και στα washed.

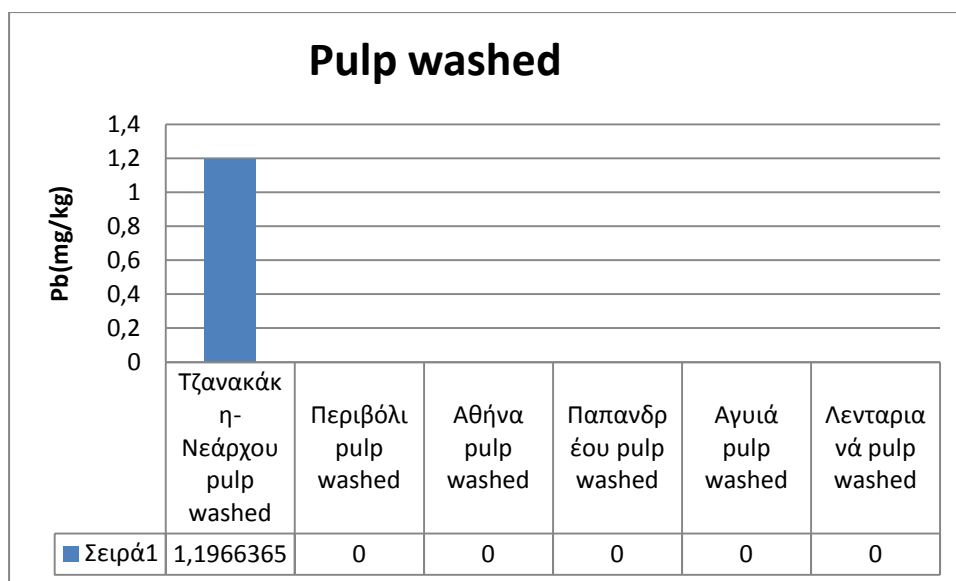


Διάγραμμα 5 :Lead –inner peel washed

Στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάστηκε μολύβδος μόνο επί την οδό Τζανακάκη-Νεάρχου, πιθανότητα λόγω συσσώρευσης μολύβδου που ξεκινάει πριν αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα πίσω.



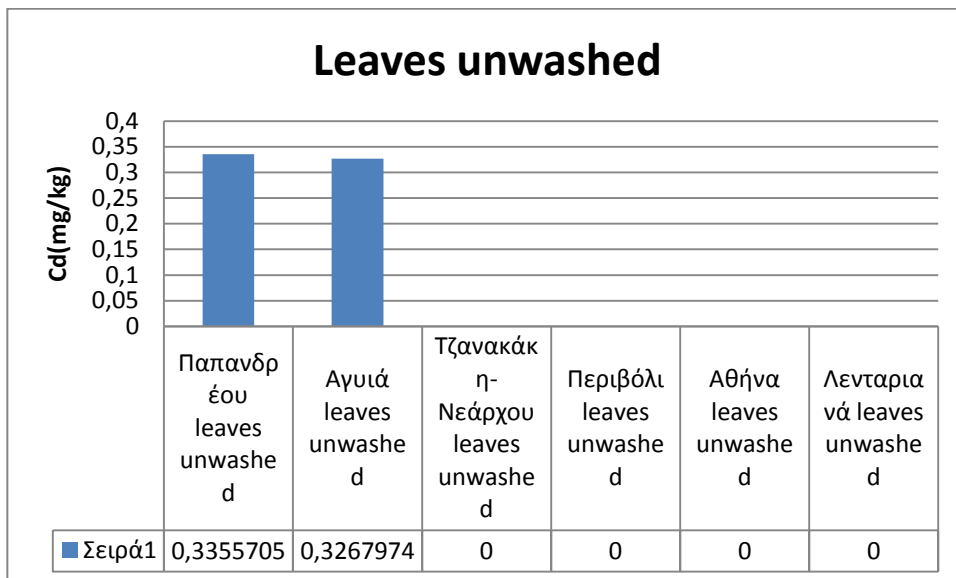
Διάγραμμα 6 :Lead –pulp unwashed



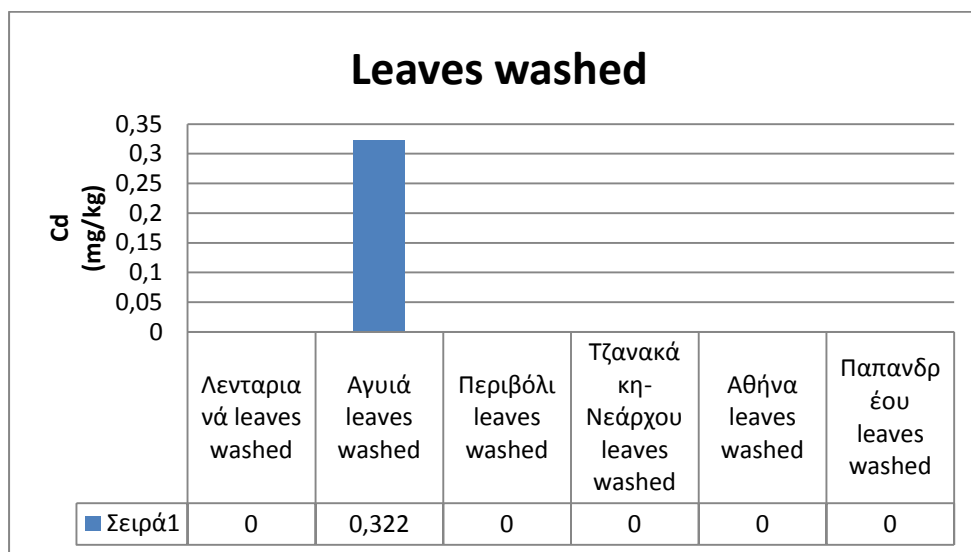
Διάγραμμα 7 :Lead –pulp washed

Στα διαγράμματα 6 & 7 διαπιστώθηκε μία μικρή συγκέντρωση μολύβδου. Στο περιβόλι πιθανόν από κάποιο λίπασμα παλαιότερα που περιείχε μολύβδο, ενώ στην οδό Τζανακάκη-Νεάρχου πιθανότατα λόγω έντονης κυκλοφορίας οχημάτων.

Cd



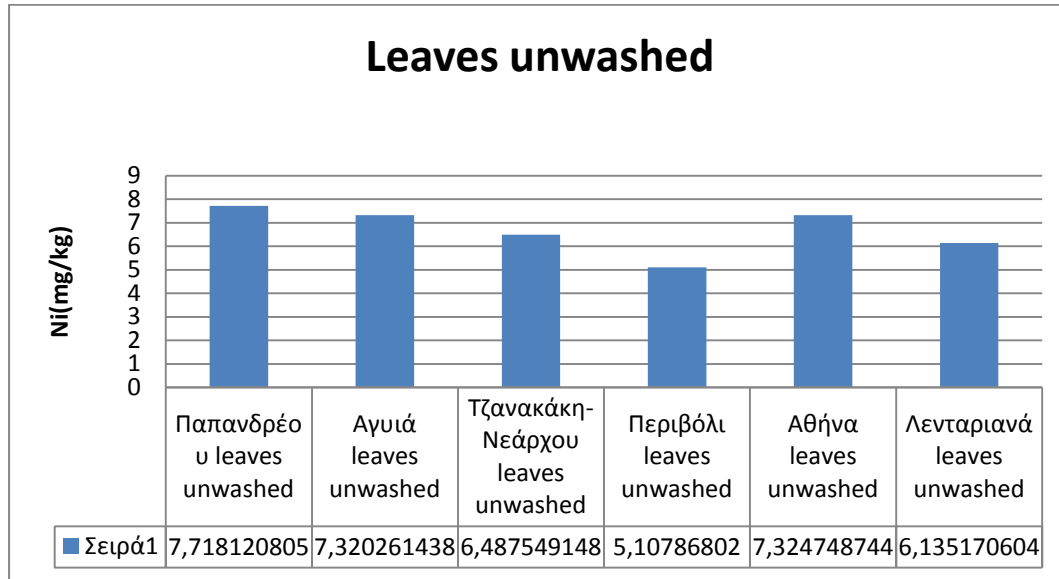
Διάγραμμα 8 :Cadmium –leaves unwashed



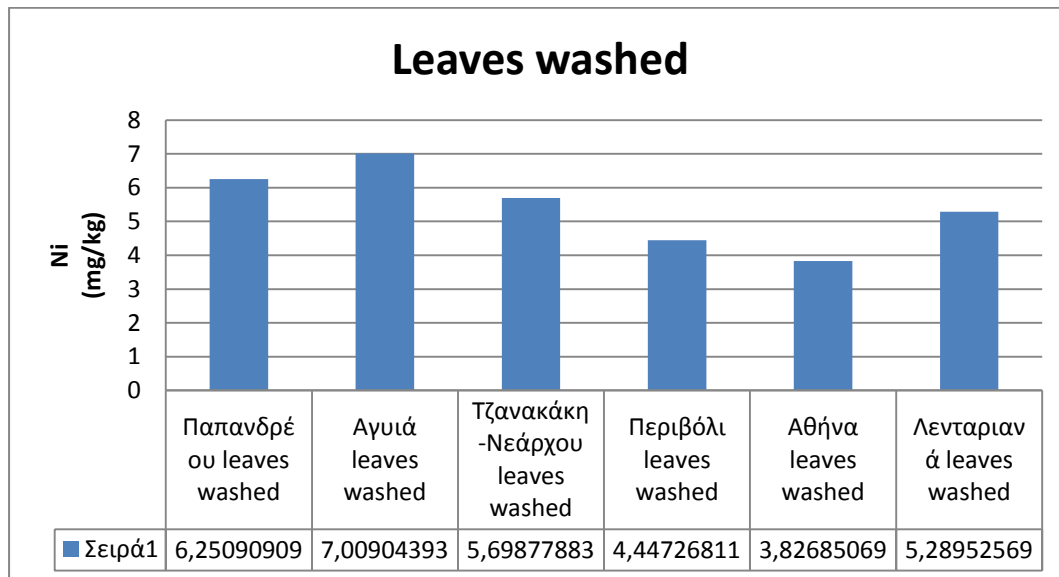
Διάγραμμα 9 :Cadmium –leaves washed

Στα δύο παραπάνω διαγράμματα παρατηρήθηκαν ελάχιστες ποσότητες καδμίου στην περιοχή της Αγιάς πιθανότατα λόγω κυκλοφορίας βυτιοφόρων και στην Παπανδρέου λόγω έντονης κυκλοφοριακής συμφόρησης.

Ni

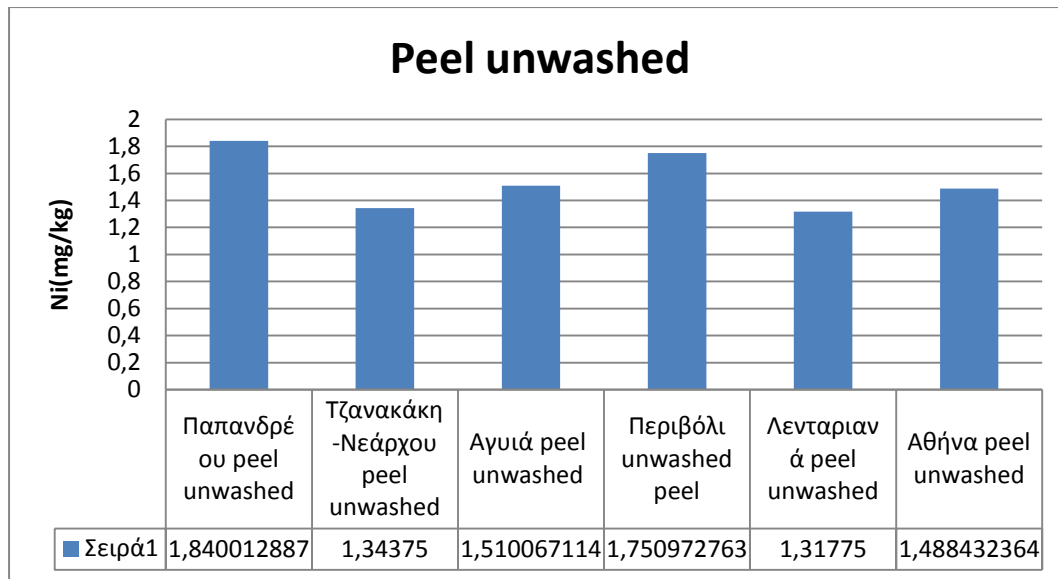


Διάγραμμα 10 :Nickel –leaves unwashed

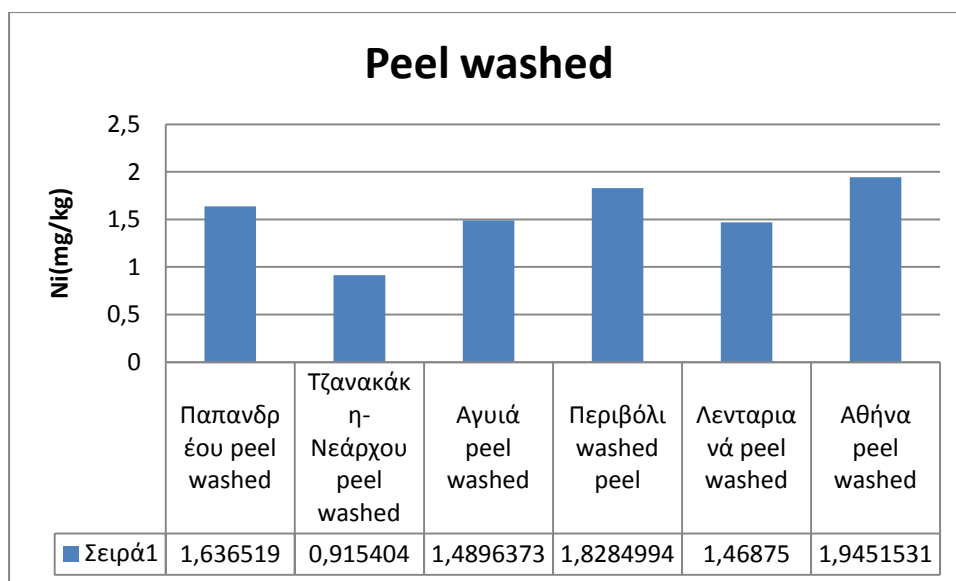


Διάγραμμα 11:Nickel –leaves washed

Στα διαγράμματα 10 και 11 δεν παρουσιάζονται μεγάλες διαφορές από τα washed και unwashed. Το νικέλιο είναι σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από το κάδμιο και το μόλυβδο, διότι το νικέλιο στους φυτικούς οργανισμούς απαντάται ως ιχνοστοιχείο.

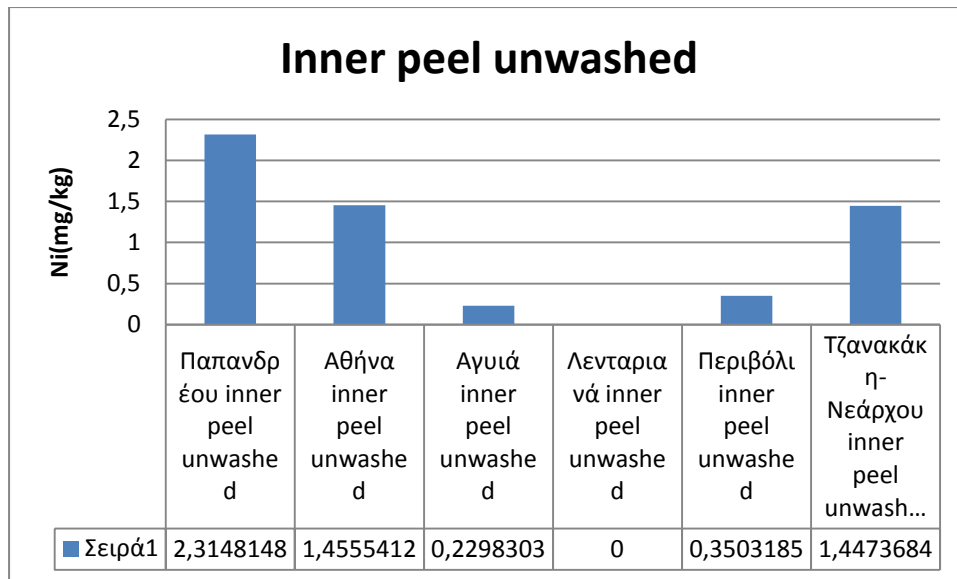


Διάγραμμα 12: Nickel –peel unwashed

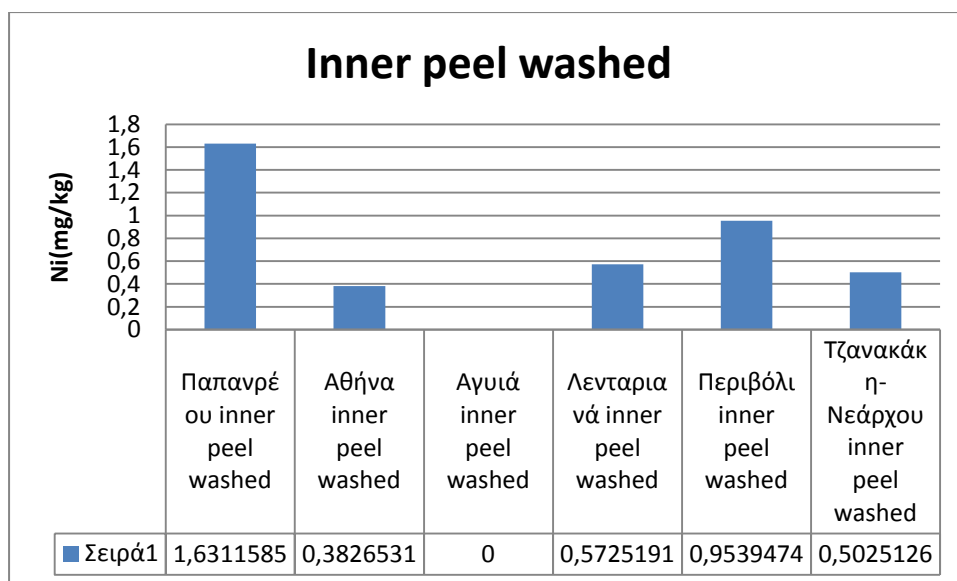


Διάγραμμα 13: Nickel –peel washed

Στα διαγράμματα 12 και 13 παρατηρούνται επίσης μικρές διαφορές στα washed και unwashed δείγματα.

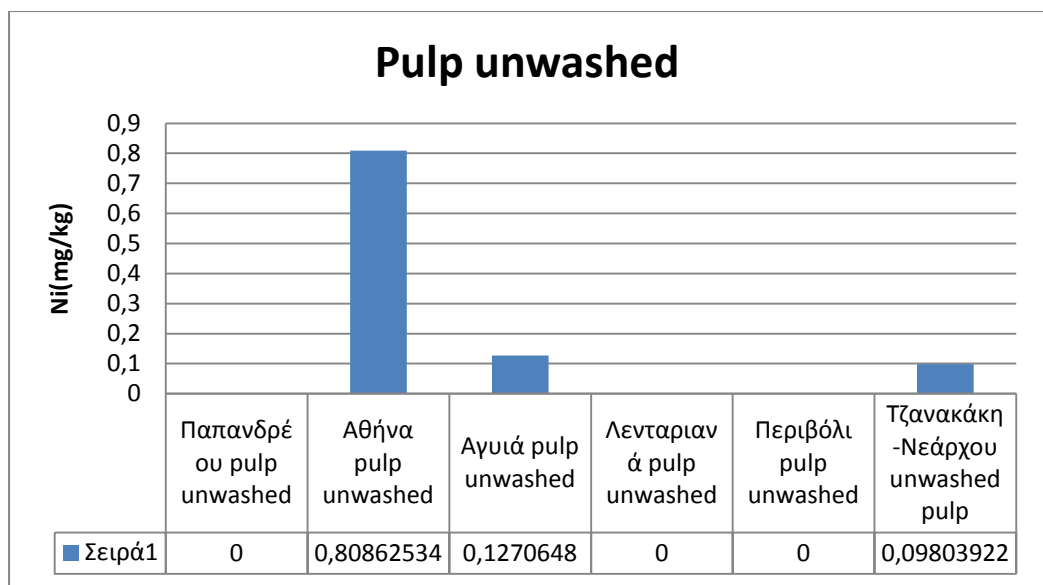


Διάγραμμα 14: Nickel –Inner peel unwashed

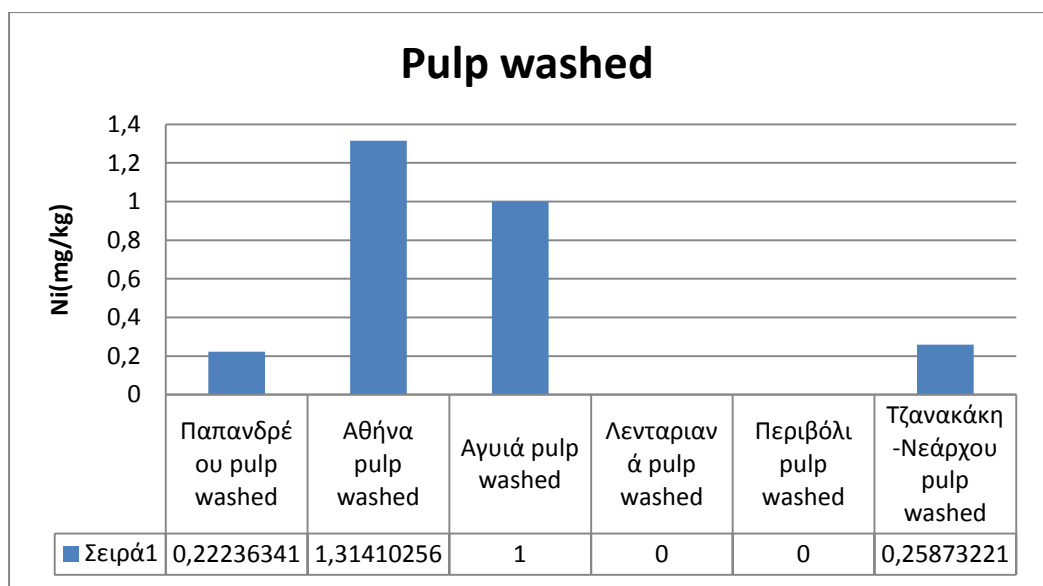


Διάγραμμα 15: Nickel –Inner peel washed

Στα διαγράμματα 14 και 15 ανιχνεύτηκε σημαντική διαφορά στα δείγματα στην Περιοχή της Αθήνας και στην οδό Τζανακάκη- Νεάρχου, είναι δυνατόν ίσως από κάποιο πειραματικό σφάλμα κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.



Διάγραμμα 16:Nickel –pulp unwashed



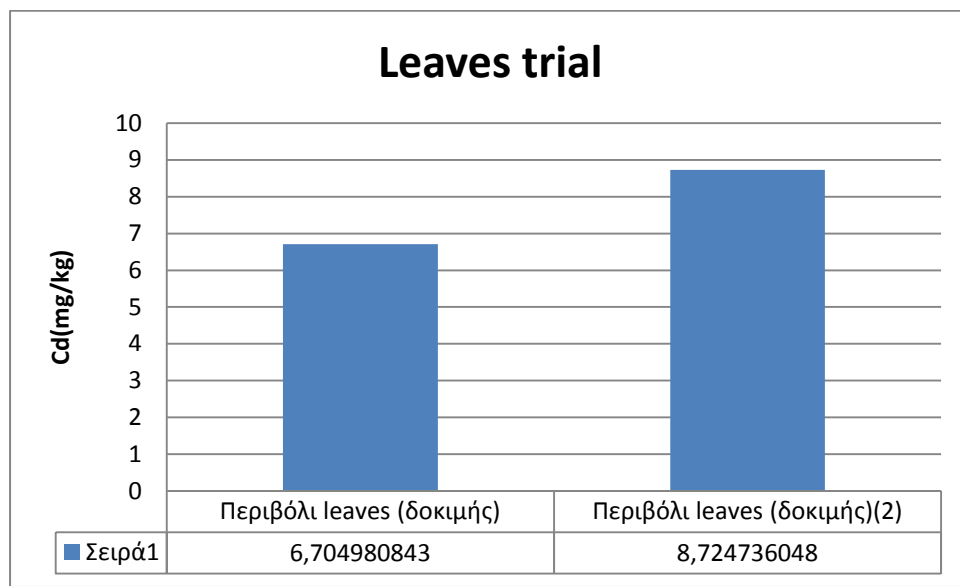
Διάγραμμα 17:Nickel –pulp unwashed

Στα δύο παραπάνω διαγράμματα του πολτού των δειγμάτων παρατηρείται στην Αθήνα κυρίως μία ιδιαίτερη αύξηση του νικελίου που είναι δυνατόν να πηγάζει από την μακροχρόνια ρύπανση του εδάφους που αναπτύσσεται.

Δείγματα ψεκασμού

- Για leaves δοκιμής(Συλλογή μετά και από τον δεύτερο ψεκασμό στους καρπούς)

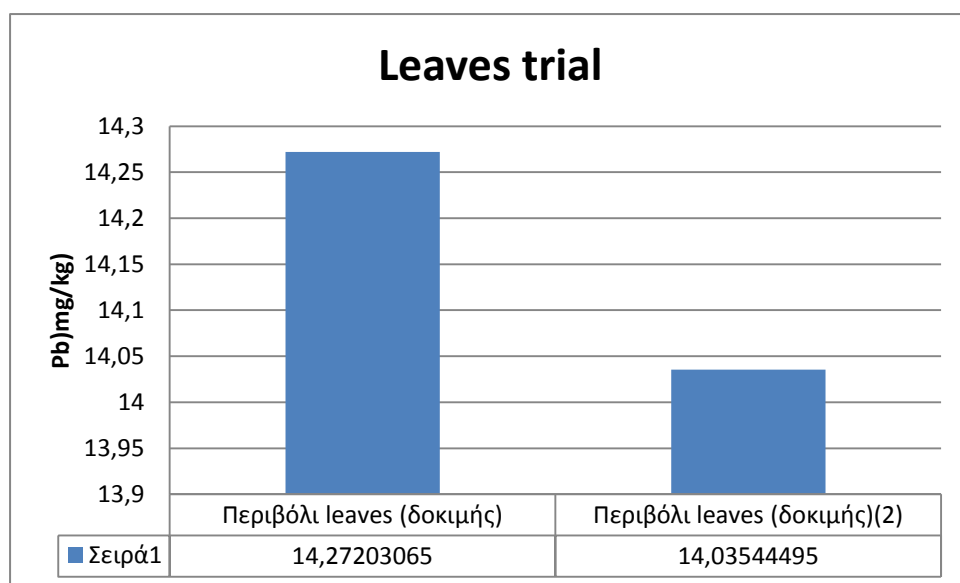
Cd



Διάγραμμα 18:Cadmium – Leaves trial

Είναι φανερό στο παραπάνω διάγραμμα ότι μετά το ψεκασμό έγινε προσρόφηση του καδμίου.

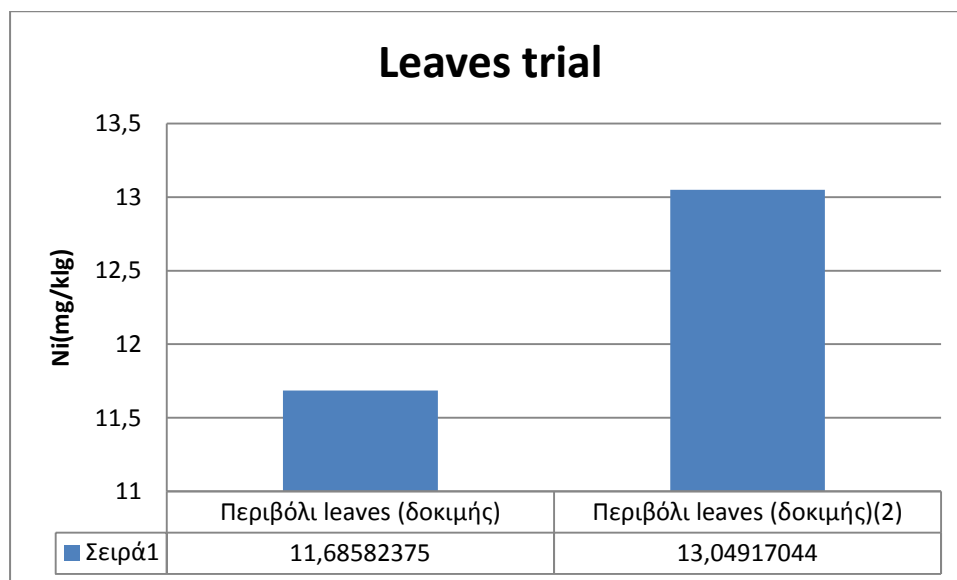
Pb



Διάγραμμα 19:Lead – Leaves trial

Στο παραπάνω διάγραμμα επίσης έχουν τα φύλλα απορροφήσει μόλυβδο.

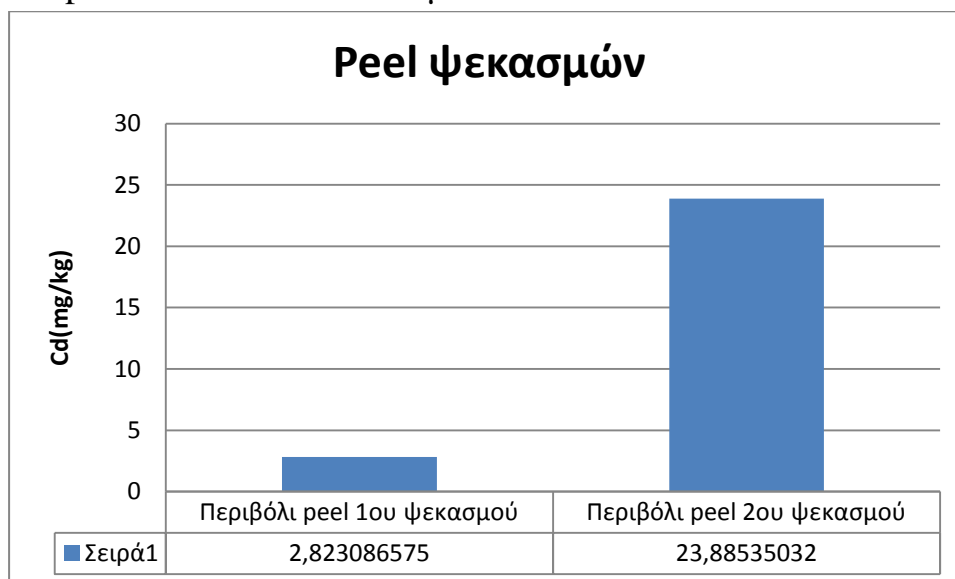
Ni



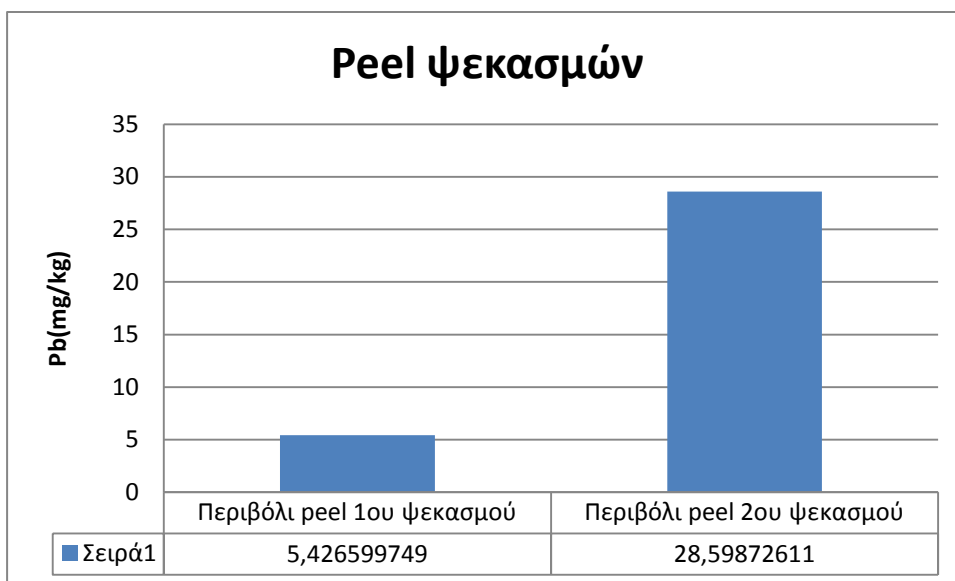
Διάγραμμα 20:Nickel – Leaves trial

Ομοίως και για το διάγραμμα αυτό ,τα φύλλα έχουν αποθηκεύσει νικέλιο στους ιστούς τους.

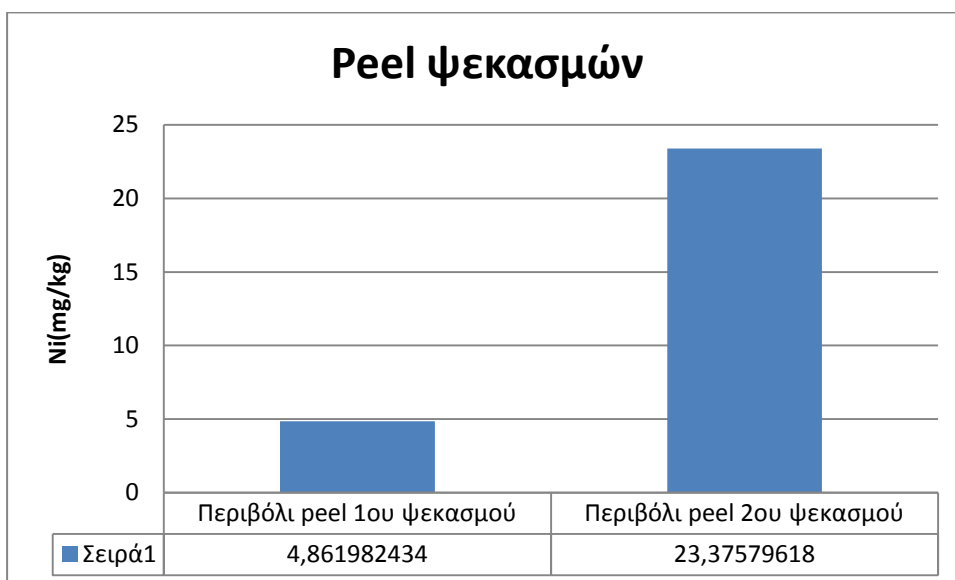
- Για peel 1ου και 2ου Ψεκασμού



Διάγραμμα 21:Cadmium – Peel



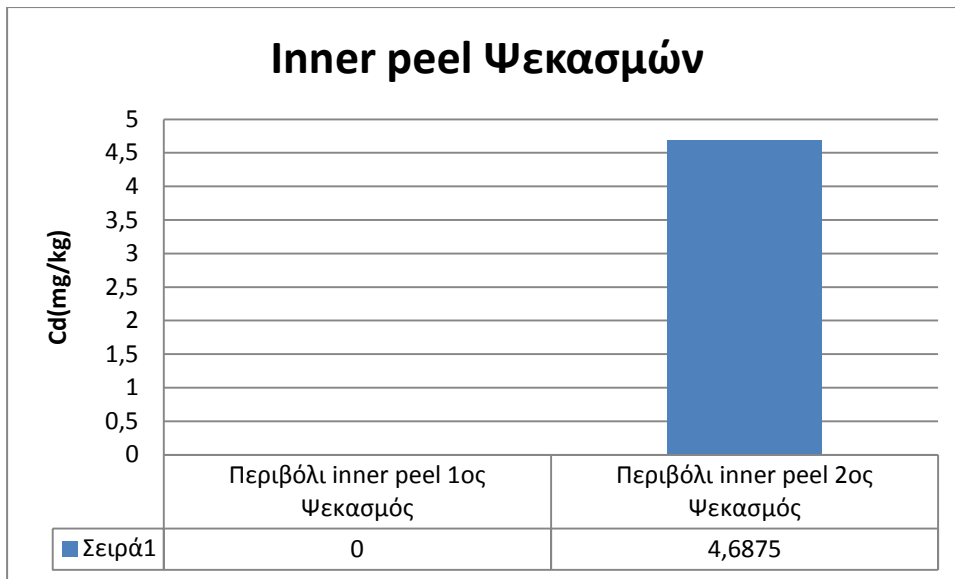
Διάγραμμα 22:Lead – Peel



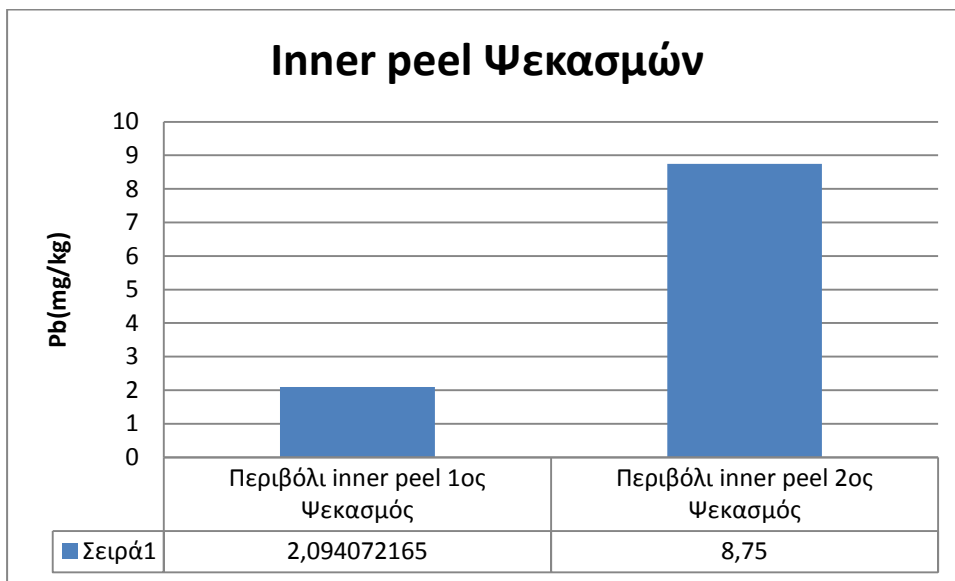
Διάγραμμα 23:Nickel – Peel

Από τα 3 παραπάνω διαγράμματα προκύπτει ότι έχει γίνει απορρόφηση και των 3 βαρέων μετάλλων. Στον πρώτο ψεκασμό δεν έχουν απορροφηθεί μεγάλες ποσότητες από αυτά λόγω καιρικών συνθηκών(βροχοπτώσεις).

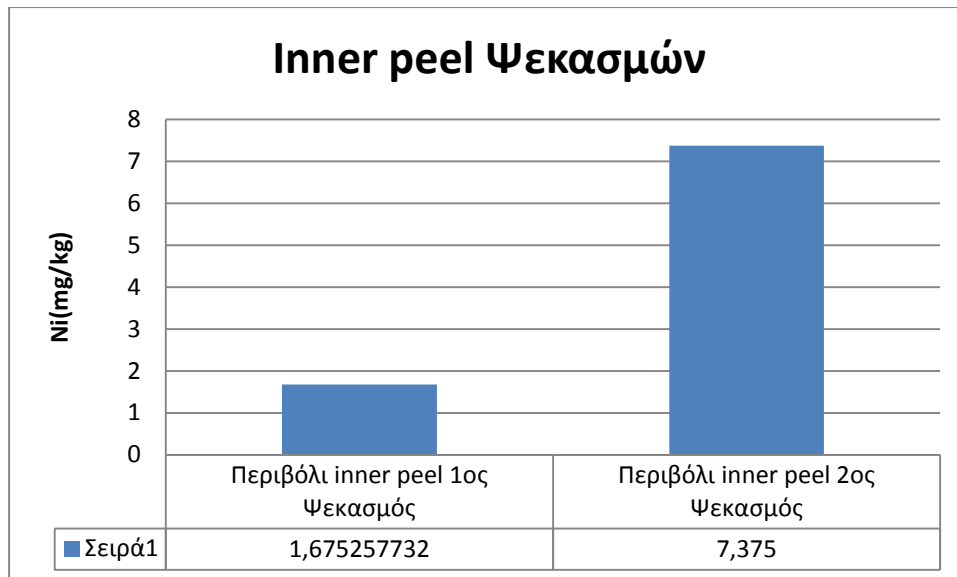
- Inner peel 1^{ου} και 2^{ου} Ψεκασμού



Διάγραμμα 24:Cadmium – Inner Peel



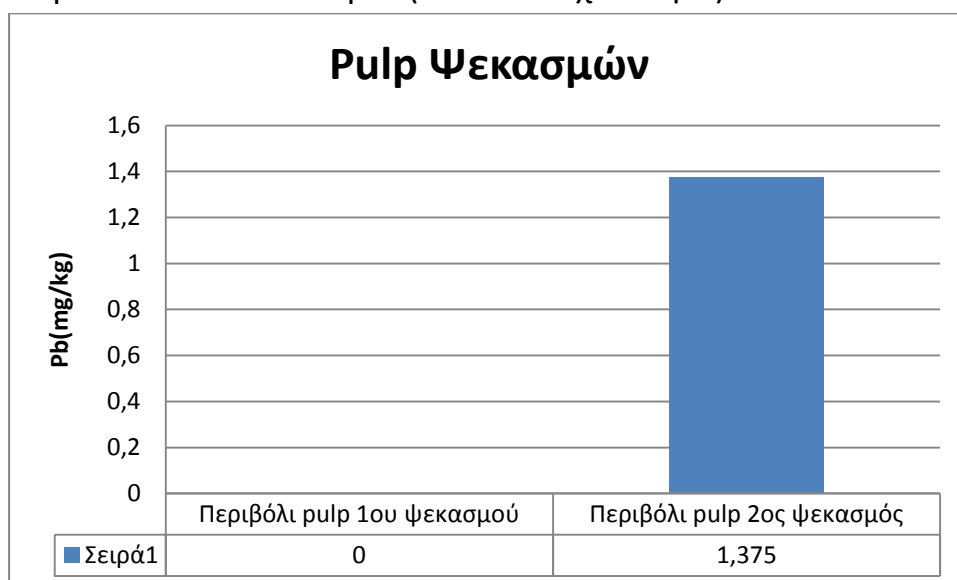
Διάγραμμα 25:Lead– Inner Peel



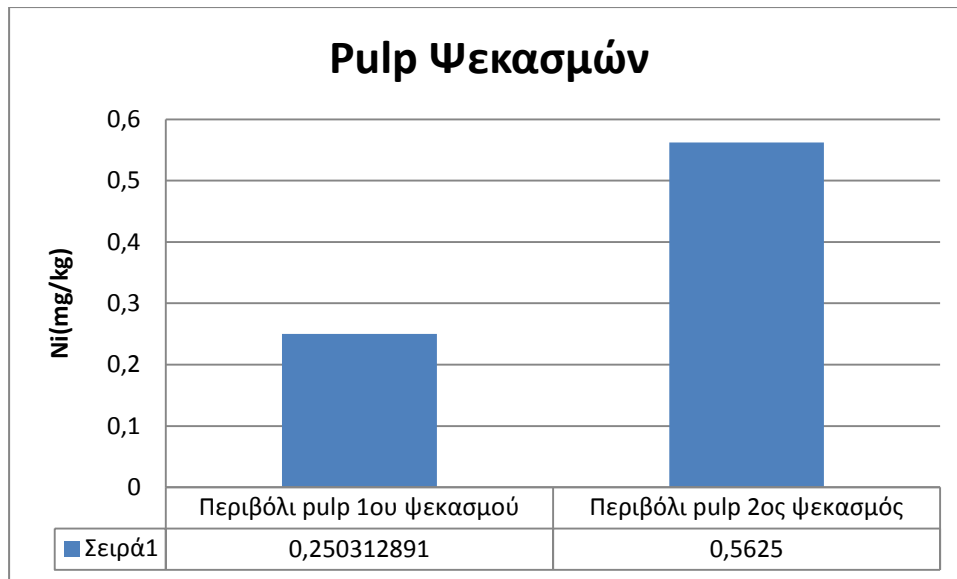
Διάγραμμα 26:Nickel–Inner Peel

Ακόμη και στο εσωκάρπιο παρατηρείται απορρόφηση των βαρέων μετάλλων. Για τον πρώτο ψεκασμό, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων είναι χαμηλές λόγω βροχοπτώσεων.

- Pulp 1^{ου} και 2^{ου} Ψεκασμού (Cd δεν ανιχνεύτηκε)



Διάγραμμα 27:Lead– Pulp



Διάγραμμα 28:Nickel– Ρυθμ

Στο πολτό των δειγμάτων ψεκασμού δεν ανιχνεύθηκαν ποσότητες καδμίου, ενώ βρέθηκε μόλυβδος και νικέλιο σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Αυτό δείχνει ότι τα 3 αυτά βαρέα μέταλλα δεν εισχωρούν στο νωπό μέρος του φρούτου αλλά κατακάθονται κυρίως στην επιφάνεια και λίγα χιλιοστά προς το εσωκάρπιο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ VI- ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα συμπεράσματα που μπορούν να ληφθούν μετά την ανάλυση των αποτελεσμάτων των 61 δειγμάτων από καρπούς και φύλλα νεραντζιάς είναι ότι στα δείγματα αυτά δεν συσσωρεύτηκαν υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων ακόμη και σε περιοχές με έντονη ατμοσφαιρική ρύπανση από τις εξατμίσεις οχημάτων και από μικρές βιομηχανικές μονάδες. Η διαδικασία πλύσης των μισών δειγμάτων από κάθε περιοχή παρατηρείται ότι δεν ανιχνεύθηκαν μεγάλες διαφορές μεταξύ των πλυμένων με απιονισμένο νερό και των «βρώμικων». Η μικρή επίδραση που είχε ήταν μόνο στα φύλλα και στον εξωτερικό φλοιό το οποίο σημαίνει συγκέντρωση καδμίου, μολύβδου, νικελίου μόνο στο επιφανειακό μέρος των καρπών και των φύλλων. Ο ψεκασμός που πραγματοποιήθηκε έδειξε ότι γίνεται προσρόφιση των βαρέων μετάλλων κυρίως επιφανειακά, χωρίς να εισχωρεί σε μεγάλο βαθμό στο νωπό φρούτο. Εάν, δεν υπήρχαν έντονες βροχοπτώσεις στο χρονικό διάστημα που πραγματοποιήθηκε ο ψεκασμός πιθανόν οι συγκεντρώσεις των τριών βαρέων μετάλλων να ήταν πολύ πιο υψηλές. Από τη στιγμή που τα δείγματα των διάφορων περιοχών δειγματοληψίας δεν υπερβαίνουν το ανώτατο όριο μολύβδου 0,10mg/kg και το ανώτατο όριο καδμίου 0,05 mg/kg του νωπού φρούτου είναι κατάλληλα για κατανάλωση προς παραγωγή χυμών και γλυκισμάτων. Τέλος, δεν υπάρχουν ανώτατα επιτρεπτά όρια για το νικέλιο, καθώς στα φρούτα λειτουργεί ως ιχνοστοιχείο και απλό θρεπτικό συστατικό που δύσκολα προκαλεί βλάβες σε φυτικούς οργανισμούς από μόνο του, συνήθως καθίσταται βλαβερό στα φυτά όταν αναμειγνύεται με χαλκό.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII- ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Βασιλάκης Μ.- Θέριος Ι., 1996, «Μαθήματα Ειδικής Δενδροκομίας , Εσπεριδοειδή», Εκδόσεις Γαρταγάνης
- Μήτσιος Ι., 2004, «Γονιμότητα εδαφών»(θρεπτικά στοιχεία φυτών και βαρέα μέταλλα)
- Πρωτοπαπαδάκης Ε, 2004, « Τα εσπεριδοειδή»
- Φυτιανός Κ., Σαμαρά Κ., 2009, «Χημεία Περιβάλλοντος», University Studio Press, Θεσσαλονίκη
- Σαράντης Κανελλάκης, 2003, « Η επίδραση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του εδάφους στη ρύπανση από βαρέα μέταλλα
- Ashraf Muhammed Aqeel Mohd, Jamil Maah, Ismail Yosoff, Karamat Mahmood and Abdul Wajid, 2011, « Study of biosorptive potential in the peel of Citrus reticulata, Punica granatum, Daucus carota and Momordica charantia», Malaysia
- Areej A. Jarullan, Karim, H. Hassan, Mahasia F. Alias,2012, «Removal of Nickel from Aqueous Solution Using Activated charcoal Derived from leaves of Bitter Orange Tree(Citrus aurantium)», Iraq
- Colker M. Carlon, Douglas S. Kalman, Georgean C.Torina, Theresa Perlis and Chris Street, 1999, Effects of Citrus aurantium Extract, Caffeine, and St. John's Wort on Body Fat Loss, Lipid Levels, and Mood States in Overweight Healthy Adults, New York
- Gasser U., B klier, A.V. Kuhn, B. Steinhoff, 2009, «Current Findings on the heavy metal Content in Herbal Drugs», Germany
- Gunnar F. Nordberg, Bruce A. Foulter, Monica Nordberg, Lars T. Friberg,2007, «Handbook on the toxicology of metal, third edition»
- Harris C. Daniels, 2009, «Ποσοτική Ανάλυση», Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης
- Kabata ,A. and PendiA h., 2001, «Trace elements in soils and plants», New York
- Oliva Rossini Sabina, Valdes Benito, Dolores Mingorance Maria,2007 «Evaluation of some pollutant levels in bitter orange trees: Implication for human health», Sevilla, Spain
- Oliva Rossini Sabina, Valdes Benito, 2003, «Metal concentration in Seville (Spain) and Palermo(Italy)», Spain
- Scientific Literature Review for Public Content ,2013, «Safety Assesment of Citrus-Derived Ingredients as used in Cosmetics», Washington
- Skoog, Holler ,Nieman, 2005, «Principles of Instrumental Analysis,», Fifth Edition/ «Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης», Εκδόσεις Κωσταράκης
- Sobuloka O. P., Adeniran O.M, Odedairo A.A., Kajihansa, 2009 «Heavy metal levels of some fruits and leafy vegetables from slected markets in Lagos», Nigeria