



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
Δ.Π.Μ.Σ.: «ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ»

Μεταπτυχιακή Διατριβή

*‘Η μέθοδος των διαδοχικών εκχυλίσεων για τη μέτρηση
βιοδιαθεσιμότητας βαρέων μετάλλων’*

Μανουσάκη Κλειώ

Εξεταστική επιτροπή:

Καλογεράκης Νικόλαος, Καθηγητής (Επιβλέπων)

Μαντζαβίνος Διονύσιος, Καθηγητής

Ξεκουκουλωτάκης Νικόλαος, Επίκουρος Καθηγητής

Χανιά 2012

*Στον σύζυγό μου Μάρκο
και στα παιδιά μου Βαγγέλη και Σήλια*

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του Δ.Π.Μ.Σ. «Έλεγχος ποιότητας και διαχείριση περιβάλλοντος» του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, με στόχο την ανάπτυξη της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων, την εκτίμηση της βιοδιαθεσιμότητας των βαρέων μετάλλων και την μελέτη των παραγόντων που την επηρεάζουν, την σύγκριση μεταξύ των μεθόδων αλλά και την σύγκριση αυτών με άλλες μεθόδους απλών εκχυλίσεων.

Στο σημείο αυτό, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον Καθηγητή κ. Νικόλαο Καλογεράκη, επιβλέποντα της μεταπτυχιακής μου εργασίας, για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα, την άψογη συνεργασία, καθώς και για την συνεχή καθοδήγησή του κατά την συγγραφή της παρούσας εργασίας. Επίσης, ευχαριστώ θερμά τους κ. Διονύσιο Μαντζαβίνο, Καθηγητή και κ. Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη, Επίκουρο Καθηγητή για την ευγενική τους διάθεση να αξιολογήσουν την παρούσα εργασία, όπως επίσης και για τη γενικότερη καθοδήγησή τους ως μέλη της εξεταστικής επιτροπής.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον σύζυγό μου, τα παιδάκια μου και την καλή μου φίλη κα. Δήμητρα Ζαχαράκη, για την συμπαράστασή τους καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της μεταπτυχιακής μου εργασίας.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1:	Εισαγωγή	1
1.1	Γενικά	1
1.2	Διαδοχικές εκχυλίσεις και βιοδιαθέσιμο κλάσμα	2
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2:	Δειγματοληψία ιζημάτων και εδαφών	5
2.1	Εισαγωγή	5
2.2	Σχέδιο δειγματοληψίας	7
2.2.1	Δειγματοληψία ιζημάτων	7
2.2.2	Αποθήκευση και προετοιμασία ιζηματογενών δειγμάτων	9
2.2.3	Δειγματοληψία εδαφών	10
2.2.4	Αποθήκευση και προετοιμασία εδαφικών δειγμάτων	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3:	Παράγοντες που επηρεάζουν την βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων στα εδάφη	14
3.1	Γενικά	14
3.2	Είδος και συγκεντρώσεις μετάλλων στο έδαφος	17
3.3	Εδαφικοί παράγοντες	18
3.4	Παράγοντες που συσχετίζονται με το φυτό	21
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4:	Σχεδιασμός και ταξινόμηση των δοκιμών εκχύλισης	23
4.1	Φυσικοί παράγοντες που επηρεάζουν την εκχύλιση	23
4.2	Χημικοί παράγοντες που επηρεάζουν την εκχύλιση	24
4.3	Παράμετροι των δοκιμών εκχύλισης	25
4.4	Ταξινόμηση των δοκιμών εκχύλισης	29
4.4.1	Δοκιμές εκχύλισης ενός σταδίου	32
4.4.2	Δυναμικές δοκιμές	33
4.4.3	Ειδικές δοκιμές	33
4.4.3.1	Απλές δοκιμές εκχύλισης	34
4.4.3.2	Δοκιμές εκχυλισιμότητας PBET (<i>Physiologically-Based Extraction Test</i>)	37
4.4.3.3	Δοκιμές διαδοχικών εκχυλίσεων (<i>Sequential Extraction Procedures, SEP</i>)	37

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5:	Ανάπτυξη των μεθόδων διαδοχικών εκχυλίσεων και σύγκριση μεταξύ τους	45
5.1	Εισαγωγή στις μεθόδους διαδοχικών εκχυλίσεων	45
5.1.1	Μεθοδολογία	48
5.1.2	Σκοπός και προδιαγραφές της μεθόδου	49
5.1.3	Κύριες παράμετροι για τον προσδιορισμό σχεδίου διαδοχικών εκχυλίσεων	50
5.1.4	Ερμηνεία δεδομένων που προκύπτουν από διαδοχικές εκχυλίσεις	53
5.1.5	Παραδείγματα εφαρμογών των δύο μεθόδων διαδοχικών εκχυλίσεων Tessier et al. (1979) και BCR	56
5.2	Σύγκριση μεταξύ των μεθόδων εκχύλισης	60
5.2.1	Σύγκριση της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων με μεθόδους απλής εκχύλισης	60
5.2.2	Σύγκριση μεταξύ των μεθόδων των διαδοχικών εκχυλίσεων	64
5.3	Σύγχρονες εφαρμογές της μεθόδου	67
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6:	Προηγμένες τεχνικές	73
6.1	Εκχύλιση μέσω υπερήχων ή μικροκυμάτων	73
6.2	Δυναμική εκχύλιση	75
6.3	Χημειομετρία	76
6.4	Διαδοχικές εκχυλίσεις σε συνδυασμό με ανάλυση σταθερού ισοτόπου	77
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7:	Συμπεράσματα	80
Βιβλιογραφία		82

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

1.1 Γενικά

Η ρύπανση των ιζημάτων, του εδάφους, της χλωρίδας και πανίδας με βαρέα μέταλλα (HMs) αποτελεί σημαντικό πρόβλημα και ειδικότερα σε αρκετές βιομηχανικές χώρες, λόγω της τοξικότητας, της ανθεκτικότητας και της ικανότητας βιοσυσσώρευσης των ρυπαντών αυτών. Τα μέταλλα και τα μεταλλοειδή που είναι συσσωρευμένα σε ιζήματα, ιλύες και εδάφη μπορεί να προκαλέσουν περιβαλλοντικά προβλήματα, λόγω της πιθανότητας μεταφοράς των μετάλλων σε υδατικούς αποδέκτες και στη συνέχεια ακόμη και στην τροφική αλυσίδα (Arain et al., 2008).

Τα τελευταία χρόνια ο προσδιορισμός της επικινδυνότητας των αποβλήτων θεωρείται εξαιρετικά σημαντικός και καθορίζει τις τεχνικές επεξεργασίας και τους τρόπους διάθεσής τους. Η ανάπτυξη και χρήση πρότυπων τεχνικών εκχύλισης συγκεντρώνει το ενδιαφέρον των επιστημόνων επειδή συμβάλλουν στην κατανόηση της μακροπρόθεσμης συμπεριφοράς και της επικινδυνότητας των αποβλήτων, στον προσδιορισμό των παραμέτρων που τις επηρεάζουν, όπως επίσης και στην αντιμετώπιση των περιβαλλοντικών κινδύνων που προκύπτουν (Van der Sloot et al., 1997, Arain et al., 2008).

Μέχρι σήμερα, έχουν αναπτυχθεί διάφορες μεθοδολογίες εκχύλισης οι οποίες λόγω της διαφορετικής στρατηγικής που ακολουθούν και της διαφορετικής νομοθεσίας που υπάρχει σε κάθε χώρα προκαλούν σύγχυση τόσο στους ερευνητικούς, όσο και στους υπόλοιπους ενδιαφερόμενους φορείς ως προς τον καθορισμό της επικινδυνότητας ενός συγκεκριμένου αποβλήτου. Η λειτουργικά καθορισμένη φύση των περισσότερων από τις υπάρχουσες δοκιμές εκχύλισης, εμποδίζει τη σύγκριση των αναλυτικών δεδομένων, ελαχιστοποιεί τις πιθανότητες ερμηνείας των αποτελεσμάτων και δημιουργεί προβλήματα όταν απαιτείται η τυποποίηση όλων αυτών των δοκιμών σε ευρωπαϊκό επίπεδο.

Επομένως, είναι αναγκαία η ανάπτυξη μιας γενικά κοινά αποδεκτής μεθοδολογικής προσέγγισης σε διεθνές επίπεδο χρησιμοποιώντας πρότυπες μεθόδους, έτσι ώστε να καθιερωθεί κοινή στρατηγική όσον αφορά στον προσδιορισμό της επικινδυνότητας των αποβλήτων και στη σύγκριση διαφόρων τύπων αποβλήτων τα οποία έχουν αποθεθεί σε περιοχές με παρόμοιες ή διαφορετικές κλιματολογικές συνθήκες (Van der Sloot et al., 1997).

1.2 Διαδοχικές εκχυλίσεις και βιοδιαθέσιμο κλάσμα

Η μακροχρόνια απόθεση των μετάλλων στο έδαφος μπορεί να οδηγήσει σε συσσώρευση, μεταφορά και σε εμφάνιση τοξικότητας σε φυτά και ζώα που προκαλούνται λόγω της κινητικότητας και της βιοδιαθεσιμότητας του μεγαλύτερου κλάσματος των μετάλλων (Adriano, 2004). Το έδαφος έχει την ικανότητα να συγκρατεί μικροθρεπτικά στοιχεία και ιχνοστοιχεία μέχρι μια συγκεκριμένη ποσότητα, πέραν της οποίας υπάρχει ο κίνδυνος ρύπανσης του εδάφους (Adriano, 1986). Η συνολική περιεκτικότητα των μετάλλων σε ρυπασμένα δείγματα είναι ένας φτωχός δείκτης βιοδιαθεσιμότητας, κινητικότητας ή τοξικότητας. Οι ιδιότητες αυτές κυρίως εξαρτώνται από τις διάφορες χημικές μορφές των δεσμών μεταξύ των ιχνοστοιχείων και των στερεών φάσεων του δείγματος: α) διαλυμένα στο εδαφικό διάλυμα, β) ανταλλάξιμα και προσροφημένα στην επιφάνεια των κολλοειδών συστατικών, γ) συνδεδεμένα με την οργανική ουσία, δ) συνδεδεμένα με τα οξειδία Fe-Mn και τα ανθρακικά άλατα και ε) συστατικά της δομής των πρωτογενών και δευτερογενών ορυκτών (Shuman, 1991, Arain et al., 2008). Οι δύο πρώτες μορφές είναι ευκίνητες και επομένως οι διαθέσιμες για τα φυτά, ενώ οι τρεις τελευταίες είναι ακινητοποιημένες μορφές, εκτός από ορισμένες περιπτώσεις (Adriano, 1986).

Τα διάφορα κλάσματα μετάλλων του εδάφους ποικίλλουν σημαντικά όσον αφορά την χημική τους αντιδραστικότητα και βιοδιαθεσιμότητα. Επομένως, η γνώση της κατανομής των μετάλλων μεταξύ των εδαφικών συστατικών είναι σημαντική για την εκτίμηση της δυνατότητας των εδαφών να παρέχουν επαρκή ποσά μικροθρεπτικών στοιχείων για την ανάπτυξη των φυτών και να συγκρατούν τις ποσότητες των εν δυνάμει τοξικών βαρέων μετάλλων. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες

των εδαφών επηρεάζουν σημαντικά την κατανομή των μετάλλων στα διάφορα εδαφικά συστατικά και ειδικότερα το pH, η Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων (ΙΑΚ), η περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανική ουσία και ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3), η υπάρχουσα κατάσταση σε θρεπτικά στοιχεία και η δομή τους (Alvarez et al., 2006).

Αντίστοιχα, τα μεταλλικά ιόντα στα ιζήματα κατανέμονται σε διάφορες φάσεις, όπως είναι η οργανική ουσία, τα οξυ-υδροξείδια του σιδήρου, του αλουμινίου και του μαγγανίου, τα φυλλοπυριτικά ορυκτά, οι ανθρακικές ενώσεις και τα σουλφίδια, ενώ συγκρατούνται στις στερεές αυτές φάσεις με διαφορετικούς μηχανισμούς (ιοντοανταλλαγή, προσρόφηση, καθίζηση ή συγκαθίζηση) (Arain et al., 2008).

Η βιοδιαθεσιμότητα των ρύπων χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο ως βασικός δείκτης των πιθανών κινδύνων που προκαλούνται τόσο στο περιβάλλον όσο και στην ανθρώπινη υγεία. Ωστόσο, ο ορισμός της βιοδιαθεσιμότητας και οι έννοιες στις οποίες στηρίζεται είναι ακόμα ασαφείς, καθώς επίσης και οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τη μέτρησή της ποικίλλουν. Ως εκ τούτου, δεν υπάρχει μια πρότυπη τεχνική για την εκτίμηση της διαθεσιμότητας των ρύπων στα φυτά, καθώς επίσης και των οικοτοξικολογικών επιπτώσεών τους στην χλωρίδα και την πανίδα του εδάφους. Επιπλέον, η βιοδιαθεσιμότητα συχνά θεωρείται ότι έχει στατικό χαρακτήρα με αποτέλεσμα οι περισσότερες αποφάσεις σχετικά με την επικινδυνότητα των εδαφών και την αποκατάστασή τους να βασίζονται σε εργαστηριακές εκτιμήσεις του βιοδιαθέσιμου κλάσματος, το οποίο όμως μπορεί να μεταβάλλεται με το χρόνο, τη φύση των δειγμάτων, καθώς και με την χρονική μεταβλητότητα των περιβαλλοντικών παραγόντων (Adriano, 2004).

Για την εκτίμηση της κινητικότητας και της βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων, έχουν χρησιμοποιηθεί οι μέθοδοι απλών και διαδοχικών εκχυλίσεων (Alvarez et al., 2006). Παρά το γεγονός ότι ο διαχωρισμός των διάφορων χημικών ενώσεων στις οποίες περιέχονται τα βαρέα μέταλλα είναι πολύ δύσκολος, η χρήση της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων χρησιμοποιείται συνήθως επιτυχώς (Arain et al., 2008).

Οι διαδοχικές εκχυλίσσεις πρωτοεμφανίστηκαν στα τέλη της δεκαετίας του 1970 και έκτοτε χρησιμοποιούνται ευρέως. Μια από τις πρώτες μεθόδους διαδοχικής εκχύλισης είναι αυτή που προτάθηκε από τους Tessier et al. (1979) και αποτέλεσε την βάση για την ανάπτυξη και άλλων μεθόδων διαδοχικής εκχύλισης. Η αρχική μέθοδος των Tessier et al. (1979), τροποποιήθηκε από διάφορους ερευνητές και οι τροποποιήσεις της αφορούσαν μερικώς τα προτεινόμενα αντιδραστήρια και τη σειρά εκχύλισης των κλασμάτων. Πλέον εφαρμόζονται για μεγάλο αριθμό εν δυνάμει τοξικών ουσιών (PTEs-potentially toxic elements) και για ένα ευρύ φάσμα δειγμάτων (Bacon and Davidson, 2008). Ωστόσο, η έλλειψη της επιλεκτικότητας και της ομοιομορφίας των διάφορων διαδικασιών που χρησιμοποιούνται δεν επιτρέπουν την τεκμηρίωση των μεθόδων ή την σύγκριση των αποτελεσμάτων όταν κυρίως εξαρτώνται από το πρωτόκολλο εκχύλισης που εφαρμόζεται με καθορισμένες συνθήκες λειτουργίας της εκχύλισης. Επομένως καθίσταται αναγκαίο να θεσπιστεί, ένα πρότυπο διαδοχικών εκχυλίσεων όπως επίσης και ενιαία κριτήρια εκχύλισης για μη ρυπασμένα γεωργικά εδάφη (Alvarez et al., 2006).

Κεφάλαιο 2

Δειγματοληψία ιζημάτων και εδαφών

2.1 Εισαγωγή

Στις περιβαλλοντικές επιστήμες, η ανάπτυξη συστημάτων παρακολούθησης είναι κύριας σημασίας. Οι όλο και περισσότερο αυστηροί περιβαλλοντικοί κανονισμοί απαιτούν την ανάπτυξη νέων μεθόδων ανάλυσης όπως επίσης και αναζήτησης απλών και κατανοητών εργαλείων για την ανάκτηση πληροφοριών σχετικά με τα κλάσματα μετάλλων με διαφορετική κινητικότητα και βιοδιαθεσιμότητα στη στερεή φάση. Οι στόχοι των συστημάτων παρακολούθησης είναι: η εκτίμηση των επιπτώσεων της ρύπανσης στον άνθρωπο και το περιβάλλον, ο εντοπισμός πιθανών πηγών, καθώς και η συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων των ρύπων και των επιπτώσεων στην υγεία ή στο περιβάλλον (Mehra et al., 1999).

Ως εκ τούτου, είναι απαραίτητο να διερευνηθούν και να κατανοηθούν οι μηχανισμοί μεταφοράς των ιχνοστοιχείων και των συμπλεγμάτων τους, ούτως ώστε να κατανοηθούν οι χημικοί τους κύκλοι στη φύση. Όσον αφορά στα φυσικά συστήματα, η κινητικότητα, η μεταφορά και η κατανομή των ιχνοστοιχείων εξαρτώνται από τη χημική μορφή των στοιχείων. Η διαδικασία ελέγχεται από τα φυσικοχημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά του συστήματος αυτού. Σημαντικές αποκλίσεις από τα χαρακτηριστικά αυτά παρατηρούνται, λόγω διάχυσης και ροής της ενέργειας, όπως επίσης και των υλικών που συμμετέχουν στην βιογεωχημικές διεργασίες που καθορίζουν την δημιουργία νέων ειδών. Τα στερεά συστατικά καθορίζουν την περιεκτικότητα των ειδών σε διαλυμένα στερεά μέσω ρόφησης-εκρόφησης και αντιδράσεων διαλυτοποίησης-καταβύθισης. Για την εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων ενός ρύπου, είναι απαραίτητο να διερευνηθούν τα ακόλουθα ερωτήματα σχετικά με το σύστημα στερεών-υγρών φάσεων (Kersten and Förstner, 1995):

- Ποια είναι η αντιδραστικότητα των μετάλλων που περιέχονται στα στερεά υλικά τα οποία προέρχονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες (επικίνδυνα

απόβλητα, ιλύες, ατμοσφαιρικές αποθέσεις κ.λπ.) σε σύγκριση με τα φυσικά συστατικά;

- Είναι συγκρίσιμες οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των κύριων μετάλλων και των υγρών ή στερεών φάσεων, για τα φυσικά και ρυπασμένα συστήματα;
- Ποιοι είναι οι κανόνες αλληλεπίδρασης μεταξύ στερεών-διαλυμάτων σχετικά με τον ασθενέστερο δεσμό ορισμένων ειδών μετάλλων όπως επίσης και πόσο αποτελεσματικές είναι οι διαδικασίες ακινητοποίησης των μετάλλων σε ρυπασμένα συστήματα σε σχέση με τα φυσικά συστήματα;

Η χημική εκχύλιση χρησιμοποιείται για την εκτίμηση του κλάσματος των μετάλλων, το οποίο μπορεί να σχετίζεται με τα χημικά είδη, καθώς επίσης και με τις εν δυνάμει κινητικές, βιοδιαθέσιμες ή οικοτοξικές φάσεις ενός δείγματος. Το κινητό κλάσμα ορίζεται ως το άθροισμα της ποσότητας που βρίσκεται διαλυμένη στην υγρή φάση και της ποσότητας που μπορεί να μεταφερθεί στην υγρή φάση. Είναι γενικά αποδεκτό ότι οι οικολογικές επιπτώσεις των μετάλλων (π.χ. η βιοδιαθεσιμότητά τους, η οικοτοξικολογία και ο κίνδυνος ρύπανσης των υπόγειων υδάτων) σχετίζονται με τέτοιου είδους υψηλής κινητικότητας κλάσματα παρά με την συνολική συγκέντρωση.

Οι βραχυπρόθεσμες επιπτώσεις σχετίζονται με τις συγκεντρώσεις μετάλλων και συχνά αναφέρονται ως παράγοντας έντασης, ενώ οι μεσοπρόθεσμες και μακροπρόθεσμες επιδράσεις εξαρτώνται κυρίως από την κινητική της εκρόφησης και της διαλυτοποίησης των μετάλλων από την στερεά φάση. Η χρήση επιλεκτικών μεθόδων εκχύλισης ούτως ώστε να γίνει διαχωρισμός μεταξύ των αναλυόμενων ουσιών που είναι ακινητοποιημένες σε διάφορες φάσεις του εδάφους και σε ιζήματα, έχουν επίσης ιδιαίτερο γεωχημικό ερευνητικό ενδιαφέρον για τον εντοπισμό ορυκτών κοιτασμάτων που βρίσκονται σε μεγάλο βάθος. Ο διαχωρισμός σε κλάσματα συνήθως λαμβάνει χώρα μέσω μιας σειράς επιλεκτικών τεχνικών χημικών εκχυλίσεων που περιλαμβάνουν διαδοχική απομάκρυνση ή διαλυτοποίηση των φάσεων και των μετάλλων που περιέχουν (Hlavay et al., 2004).

2.2 Σχέδιο δειγματοληψίας

Ο προσδιορισμός ιχνοστοιχείων σε ιζήματα και σε εδαφικά δείγματα συνδέεται στενά με τη δειγματοληψία, την προετοιμασία του δείγματος, καθώς και τις διαδοχικές εκχυλίσσεις. Ένα πρόγραμμα δειγματοληψίας πρέπει να είναι καθορισμένο πριν από κάθε δειγματοληψία. Οι στόχοι και οι προσδοκίες ενός προγράμματος δειγματοληψίας πρέπει να είναι ρεαλιστικές. Επιπλέον, κατά τον σχεδιασμό του κάθε προγράμματος μέτρησης θα πρέπει να εξετάζονται το κόστος και τα οφέλη. Η συνολική διακύμανση της ανάλυσης (s^2 συνολικό) εκφράζεται ως:

$$s^2 \text{ συνολικό} = s^2 \text{ μέτρησης} + s^2 \text{ δειγματοληψίας} \quad (1)$$

όπου s^2 μέτρησης και s^2 δειγματοληψίας είναι οι μεταβλητές λόγω έτρησης και δειγματοληψίας, αντίστοιχα (Taylor, 1988). Οι μετρήσεις, τα σχέδια δειγματοληψίας και η εφαρμογή τους, πρέπει να σχεδιάζονται έτσι ούτως ώστε να μπορεί να επιτευχθεί αξιολόγηση σε μεμονωμένα συστατικά. Δειγματοληπτική αβεβαιότητα μπορεί να προέρχεται από συστηματικά και τυχαία σφάλματα που προκύπτουν από τη διαδικασία δειγματοληψίας. Στην περιβαλλοντική δειγματοληψία, η απομάκρυνση του δείγματος από το φυσικό του περιβάλλον μπορεί να διαταράξει σταθερές ή μετα-σταθερές ισορροπίες. Εάν το δείγμα δεν είναι αντιπροσωπευτικό της αρχικής ύλης, δεν θα είναι δυνατό να σχετιστεί το αποτέλεσμα της ανάλυσης με το αρχικό υλικό, ανεξαρτήτως από το πόσο καλή είναι η αναλυτική μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ή το πόσο προσεκτικά έγινε η ανάλυση. Περαιτέρω, το σφάλμα δειγματοληψίας δεν μπορεί να ελεγχθεί με τη χρήση προτύπων ή υλικών αναφοράς.

2.2.1 Δειγματοληψία ιζημάτων

Λόγω της ετερογενούς και πολύπλοκης φύσης των ιζημάτων, πρέπει να λαμβάνεται μέριμνα κατά τη δειγματοληψία και ανάλυση, ούτως ώστε να ελαχιστοποιούνται οι αλλαγές κατά τη δημιουργία νέων ειδών που μπορεί να οφείλονται στις αλλαγές των περιβαλλοντικών συνθηκών του συστήματος. Η δειγματοληψία που διενεργείται για τη χαρτογράφηση της ρύπανσης πρέπει να εξετάζει την ετερογένεια του κοιτάσματος με μεθόδους όπως είναι η ανάλυση του

μεγέθους των σωματιδίων και η γεωχημική κανονικοποίηση. Κατά την δειγματοληψία ιζημάτων πρέπει να αποφεύγεται η παρεμπόδιση των φυσικών βιογεωχημικών διαδικασιών, η οποία θα μπορούσε να επηρεάσει τα αποτελέσματα εφόσον δεν θα αντιπροσώπευε την αρχική ισορροπία. Κατά συνέπεια, οι διακυμάνσεις κατά την επεξεργασία των δειγμάτων μπορεί να είναι περισσότερο από μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερες σε σχέση με εκείνες που προκύπτουν λόγω ανάλυσης των δειγμάτων για τον προσδιορισμό διαφόρων ιχνοστοιχείων (Kersten and Förstner, 1995).

Έχει μελετηθεί η επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων των ιζημάτων στην ικανότητα προσρόφησης. Οι διακυμάνσεις που παρατηρήθηκαν στη συμπεριφορά διαφόρων στοιχείων διαφορετικού μέγεθος σωματιδίων, αποδίδεται σε μεγάλο βαθμό στην διαφορά δυναμικού προσρόφησης τους σε αργιλικά ορυκτά, υδροξειδία και στην οργανική ύλη, όπου τείνουν να συγκεντρώνονται τα μικρότερα μεγέθη κόκκων. Η μέγιστη συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα σε δείγματα ιζημάτων που μελετήθηκαν βρέθηκε σε μια ποικιλία μεγέθους 2 έως 6.3 μm , ενώ μικρότερα κλάσματα έδειξαν μόνο ίχνη οργανικού άνθρακα. Από την άλλη πλευρά, το ευκόλως αναγώγιμο μαγγάνιο βρίσκεται σε μέγιστη συγκέντρωση σε κλάσματα <2 μm . Η σύγκριση μεταξύ ιζημάτων που περιέχουν οξειδία τα οποία συλλέγονται σε διαφορετικούς χρόνους και τόπους από ένα συγκεκριμένο υδατικό σύστημα, καθώς και μεταξύ διαφορετικών συστημάτων, μπορεί να επιτευχθεί πιο εύκολα με την ανάλυση των λεπτόκοκκων κλασμάτων των ιζημάτων.

Επίσης, ορισμένες έρευνες στοχεύουν στον προσδιορισμό της συσχέτισης μεταξύ ειδικής επιφάνειας, μεγέθους κόκκων και παρουσίας ιχνοστοιχείων στα ιζήματα. Τα άμορφα ιζήματα Fe-οξειδίων επηρεάζουν σημαντικά τόσο την επιφάνεια όσο και τα επίπεδα των ιχνοστοιχείων στα ιζήματα. Η εξωτερική επιφάνεια, που καθορίζεται από την μέθοδο Brunauer-Emmett-Teller (BET), είναι συνάρτηση του μεγέθους των κόκκων και της σύνθεσης των γεωχημικών φάσεων.

Η δειγματοληψία αιωρούμενων σωματιδίων διεξάγεται κυρίως με διήθηση. Τέτοια δείγματα είναι περιορισμένης χρησιμότητας για τη μελέτη της δημιουργίας νέων στοιχείων στα στερεά. Τα τελευταία χρόνια, συνήθως χρησιμοποιείται η ανάκτηση αιωρούμενων στερεών, μέσω της φυγοκέντρωσης συνεχούς ροής για την

απόκτηση επαρκών δειγμάτων (έως μερικών γραμμαρίων) για τη δημιουργία νέων ειδών, για να προβούν σε όλες τις αναλύσεις: κοκκομετρία, ορυκτολογία, ολική και διαδοχική εκχύλιση (Hlavay et al., 2004).

Διάφοροι ερευνητές παρουσίασαν μια συγκριτική μελέτη όσον αφορά στο διαχωρισμό ύλης αιωρούμενων σωματιδίων με διήθηση, φυγοκέντρηση συνεχούς ροής και με μεθόδους συλλογής των ιζημάτων. Αν και τα σωματίδια αυτά περισσότερο διαχωρίζονται από την πυκνότητά τους, παρά το μέγεθός τους, η τεχνική της φυγοκέντρησης συνεχούς ροής προτιμήθηκε λόγω της ταχύτητάς της και τα υψηλά ποσοστά ανάκτησης. Η τεχνική διαχωρισμού συνεχούς ροής είναι ευκολότερη στη χρήση ειδικά σε μεγάλης χωρητικότητας υδατικά συστήματα, όπου οι συγκεντρώσεις σε ιζήματα είναι χαμηλές. Σε ιχνοστοιχεία αιωρούμενων σωματιδίων από τα ανοικτά της Βόρειας Θάλασσας έχουν πραγματοποιηθεί μετρήσεις, όσον αφορά την κατανομή μεγέθους των σωματιδίων, την ειδική επιφάνεια, τις συνολικές συγκεντρώσεις και την κατανομή τους σε πέντε κλάσματα διαδοχικών εκχυλίσεων (Hlavay et al., 2004).

2.2.2 Αποθήκευση και προετοιμασία ιζηματογενών δειγμάτων

Η προετοιμασία των δειγμάτων είναι ένα από τα πιο σημαντικά βήματα πριν από την ανάλυση. Μέχρι και σήμερα, πολλές έρευνες λαμβάνουν χώρα με στόχο την αποφυγή εφαρμογής διαδικασιών εκχύλισης με συνεχείς διηθήσεις με διαφορετικά εκχυλιστικά μέσα. Ωστόσο, για την κατανόηση της κινητικότητας των ρύπων σε θαλάσσιο περιβάλλον και σε γλυκά νερά, θεωρείται σημαντική η γνώση της ιστορίας της βιογεωχημικής διαγένεσης των ιζημάτων. Η ανταλλαγή ιχνοστοιχείων μεταξύ των ιζημάτων και των υπερκείμενων υδάτων σε πολλές περιπτώσεις υδάτινου περιβάλλοντος, εξαρτάται από την οξειδωση των ιζημάτων που δημιουργούνται.

Το υποκείμενο ανοξικό στρώμα παρέχει μια αποτελεσματική φυσική διαδικασία ακινητοποίησης μετάλλων με αποτέλεσμα να μπορεί να πραγματοποιηθεί μια σημαντική δευτερογενής απελευθέρωση σωματιδίων μετάλλων από τα μέταλλα που έχουν συσσωρευθεί, μέσω διεργασιών, όπως:

- εκρόφηση από αργιλικά ορυκτά και άλλα υποστρώματα που οφείλεται στο σχηματισμό των διαλυτών οργανικών και ανόργανων συμπλόκων,
- ανακατανομή μετά την απόθεση μέσω οξειδωσης και αποσύνθεσης οργανικών υλικών,
- διαχωρισμός στερεού-υγρού μέσω πρόωρων διαγενετικών επιδράσεων όπως η αλλαγή της χημείας της επιφάνειας ορυκτών που περιέχουν όξυ-υδροξείδια, και
- διαλυτοποίηση των μετάλλων των ιζημάτων με αναγωγικές μορφές, (σουλφίδια μετάλλων) που γενικά είναι πιο αδιάλυτες από τις οξειδωτικές μορφές (επιφάνειες συμπλόκων).

2.2.3 Δειγματοληψία εδαφών

Η χωρική και εποχιακή μεταβλητότητα είναι γνωστό ότι επηρεάζουν σημαντικά τα αποτελέσματα των διαδοχικών εκχυλίσεων στο έδαφος. Έχει αποδειχθεί, ότι δεν υπάρχει μια γενική τάση που θα μπορούσε να προβλέψει ότι τα περισσότερα κινητικά κλάσματα μετάλλων έχουν πιο έντονη μερική μεταβλητότητα από ότι τα λιγότερο κινητικά. Παρά τους περιορισμούς στη σύγκριση των δεδομένων, αυτό μπορεί να εξηγηθεί από την επίδραση της μεταβλητότητας στις συνολικές συγκεντρώσεις των μετάλλων.

Οι αντίθετες επιπτώσεις της χωρικής μεταβλητότητας είναι παράγοντες που διέπουν την διαλυτότητα των μετάλλων (π.χ. το pH και η περιεκτικότητα σε οργανική ύλη). Κατά συνέπεια, η χωρική μεταβλητότητα των περισσότερων κινητών κλασμάτων μετάλλων μπορεί ή να αυξηθεί ή να μειωθεί από αυτούς τους παράγοντες. Οι συντελεστές μεταβλητότητας για εκχυλίσιμα μέταλλα από διαλύματα ουδέτερων αλάτων ή συμπλόκων είναι συνήθως υψηλοί και συχνά υπερβαίνουν το 50 %, περιορίζοντας έτσι την δυνατότητα χρήσης αυτών για την παρακολούθηση χρονικών μεταβολών της κινητικότητας των μετάλλων για περιβαλλοντικούς σκοπούς, π.χ. για τον προσδιορισμό του συνολικού Pb (Hlavay et al., 2004). Αυτό το πρόβλημα μπορεί να αντιμετωπιστεί κατά τον σχεδιασμό

αναλύσεων εδάφους για βιοδιαθεσιμότητα ή οικοτοξικότητα των κλασμάτων μετάλλων, π.χ. για νομοθετικούς σκοπούς. Οι πρακτικές διαχείρισης του εδάφους (λίπανση, προσθήκη υδρασβέστου, εφαρμογή ιλύος) μπορεί να προκαλέσουν σημαντικές εποχιακές μεταβολές στα κινητικά κλάσματα, αλλά και φυσικές εποχιακές διακυμάνσεις των εκχυλίσιμων μετάλλων σε εδάφη καθώς και σε οικοσυστήματα (Wenzel et al., 1995). Η εποχιακή διακύμανση των εκχυλίσιμων μετάλλων είναι μια εγγενής διαδικασία η οποία τουλάχιστον είναι εξίσου σημαντική με την χωρική μεταβλητότητα.

Λόγω της μεταβολής των καιρικών συνθηκών, οι εποχιακές τάσεις των εκχυλίσιμων μετάλλων που παρατηρούνται σε διάρκεια μερικών χρόνων δεν είναι απαραίτητως προβλέψιμες και μπορεί να διαφέρουν ανάλογα με την τοποθεσία. Ως εκ τούτου, υπάρχει μεγάλη πιθανότητα λάθους εκτίμησης των αποτελεσμάτων όταν γίνεται μόνο μία φορά η δειγματοληψία.

Επίσης θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη οι διαφορές μεταξύ δειγματοληψιών σε: (α) φυσικά, γεωργικά ή δασικά εδάφη όπου σε κάποιο βαθμό η κατανομή των στοιχείων και ο σχηματισμός νέων στοιχείων μπορούν να θεωρηθούν ως ομοιογενείς διαδικασίες και (β) βιομηχανικά ρυπασμένα εδάφη όπου η κατανομή των στοιχείων και ο σχηματισμός νέων είναι ετερογενείς διαδικασίες, όχι μόνο επιφανειακά αλλά και σε μεγαλύτερο βάθος. Στην πρώτη περίπτωση, απαιτείται η συλλογή επιφανειακού εδάφους από αντιπροσωπευτικά δείγματα. Στη δεύτερη περίπτωση, μπορεί να είναι επιθυμητή η στατιστική δειγματοληψία, αλλά συχνά όμως είναι μη οικονομικώς συμφέρουσα και ενδεχομένως απαιτείται η λεγόμενη επιλεκτική δειγματοληψία.

Η διαλυτότητα και η εκχυλισιμότητα των μετάλλων μπορεί να επηρεάζονται είτε άμεσα από την μικρο-ανομοιογένεια της συνολικής περιεκτικότητας σε μέταλλα ή από την ταυτόχρονη μεταβολή των ιδιοτήτων του εδάφους (pH, CEC, οργανική ύλη, σύσταση των μετάλλων και υφή του εδάφους). Οι διαφορές στα κλάσματα των κόκκων (εξωτερικής επιφάνειας ή εσωτερικά) μπορούν να προκληθούν είτε από φυσικές διεργασίες σχηματισμού του εδάφους ή από ανθρωπογενείς δραστηριότητες (Hlavay et al., 2004, Alvarez et al., 2006). Διάφορες έρευνες αποδεικνύουν ότι μετρίως όξινα εδάφη με υψηλή περιεκτικότητα ιλύος και αργίλου

είχαν σημαντικά υψηλότερα ποσά CEC και ανταλλάξιμου Mg (0.1 mol/l BaCl_2), αλλά μικρότερα ποσά ανταλλάξιμων Ca και K στην εξωτερική επιφάνεια των κόκκων (Wenzel et al., 1995). Όπως προκύπτει από τα υψηλότερα επίπεδα σε ανταλλάξιμο Al και τα μικρότερα ποσά σε βασικά κατιόντα, οι επιφάνειες των κόκκων έχουν συχνά πιο όξινο περιβάλλον, από ότι τα ομοιογενοποιημένα εδάφη, ιδιαίτερος στα εδάφη με χαμηλή περιεκτικότητα σε βασικά κατιόντα. Αυτό φαίνεται και από τις υψηλότερες συγκεντρώσεις Al^{3+} , Fe^{2+} , και ιόντων H^+ κατά τη φάση κορεσμού σε όξινα εδάφη. Επίσης έχει αποδειχθεί, ότι η ικανότητα ρόφησης των εξωτερικών επιφανειών των κόκκων σε όξινα εδάφη είναι χαμηλότερη από ότι στο εσωτερικό.

Η κινητικότητα των μετάλλων μπορεί συχνά να υποεκτιμάται όταν αξιολογείται από χημική εκχύλιση του κατανεμημένου σε κλάσματα, ομοιογενοποιημένου και κοσκινισμένου δείγματος από όξινα εδάφη, ιδίως ανθρωπογενούς ρύπανσης, και ίσως υπερεκτιμάται σε εδάφη με οργανικό περιεχόμενο (Hlavay et al., 2004).

2.2.4 Αποθήκευση και προετοιμασία εδαφικών δειγμάτων

Η προετοιμασία των δειγμάτων περιλαμβάνει γενικά τα εξής βήματα: (1) ξήρανση (2) ομοιογενοποίηση και κοσκίνισμα, (3) αποθήκευση και περιστασιακά (4) λείανση. Συνήθως, τα δείγματα εδάφους ξηραίνονται με αέρα πριν από την εκχύλιση. Η ξήρανση με αέρα πριν από την εκχύλιση είναι μια τυποποιημένη διαδικασία, αλλά οδηγεί σε αυξημένη εκχυλισιμότητα των στοιχείων Fe και Mn, ενώ άλλα μέταλλα επηρεάζονται περισσότερο ή λιγότερο.

Δεδομένου ότι η επίδραση της ξήρανσης με αέρα εξαρτάται από τις ιδιότητες του εδάφους και τις αρχικές συνθήκες υγρασίας, δεν υπάρχει μια γενική εξίσωση παλινδρόμησης για την πρόβλεψη της περιεκτικότητας των μετάλλων σε υγρό έδαφος. Δεδομένου ότι η εκχύλιση δειγμάτων από υγρά εδάφη δεν προτείνεται για αναλύσεις ρουτίνας, μεμονωμένες συσχετίσεις σε τοπική ή περιφερειακή κλίμακα θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη για να αποφεύγονται λάθη κατά τον προσδιορισμό ευκίνητων μετάλλων όπως το Mn και άλλων μετάλλων στο έδαφος. Η παρατηρούμενη μείωση των ευκόλως αναγώγιμων κλασμάτων-Mn, συνδέεται με

(i) την αφυδάτωση των οξειδίων-Mn, (ii) την αναγωγή των οξειδίων του Mn από την οργανική ουσία, και (iii) τις μεταβολές του εδάφους που σχηματίζουν μη διαθέσιμα σύμπλοκα Mn.

Συνοπτικά, η ξήρανση των δειγμάτων πριν από τον προσδιορισμό των κινητικών κλασμάτων των μετάλλων συνήθως οδηγεί σε εξωπραγματικά μεγάλες ποσότητες εκχυλίσιμων μετάλλων Mn, Fe, Cu και Zn και υποτίμηση των ποσοτήτων Ca, Mg, K, και πιθανώς Co, Ni, και V. Οι αλλαγές στην εκχυλισιμότητα μετά την ξήρανση με αέρα σχετίζονται με τις ιδιότητες του εδάφους (δηλαδή, το pH και την οργανική ουσία) και τις αρχικές συνθήκες υγρασίας του εδάφους. Η πρόβλεψη των αλλαγών στην εκχυλισιμότητα των μετάλλων μετά την ξήρανση με αέρα φαίνεται να είναι δυνατή για τα περισσότερα μέταλλα, όταν μεμονωμένα βασίζεται σε επιλεγμένα εδάφη.

Η αποθήκευση δειγμάτων σε σχέση με την ξήρανση με αέρα φαίνεται να είναι γενικά λιγότερο κρίσιμης σημασίας για την ανάλυση των εκχυλίσιμων κλασμάτων των μετάλλων, αλλά είναι πιθανό να ενισχύονται οι επιπτώσεις της ξήρανσης με αέρα στην περίπτωση ευαίσθητων ανηγμένων μετάλλων. Περιστασιακά, τα δείγματα εδάφους λειοτριβούνται πριν από την εκχύλιση. Η διαδικασία αυτή προκαλεί φυσική καταστροφή των μικροκόκκων του εδάφους και ενδεχομένως επηρεάζει την εκχυλισιμότητα των μετάλλων από δείγματα εδάφους. Η έκθεση της επιφάνειας μπορεί, ανάλογα με τις ιδιότητες του εδάφους, να αυξήσει την εκχυλισιμότητα ορισμένων μετάλλων, αλλά μπορεί ενδεχομένως να προκαλέσει και εκ νέου προσρόφηση των μετάλλων κατά τη διάρκεια της διαδικασίας (Hlavay et al., 2004).

Κεφάλαιο 3

Παράγοντες που επηρεάζουν την βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων στα εδάφη

3.1 Γενικά

Η αποκατάσταση ενός ρυπασμένου με βαρέα μέταλλα εδάφους με την χρήση φυτών, εξαρτάται κυρίως από την ικανότητα του φυτικού είδους να προσλαμβάνει και να συσσωρεύει τα βαρέα μέταλλα αλλά και την βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων στο έδαφος (Μανουσάκη, 2008).

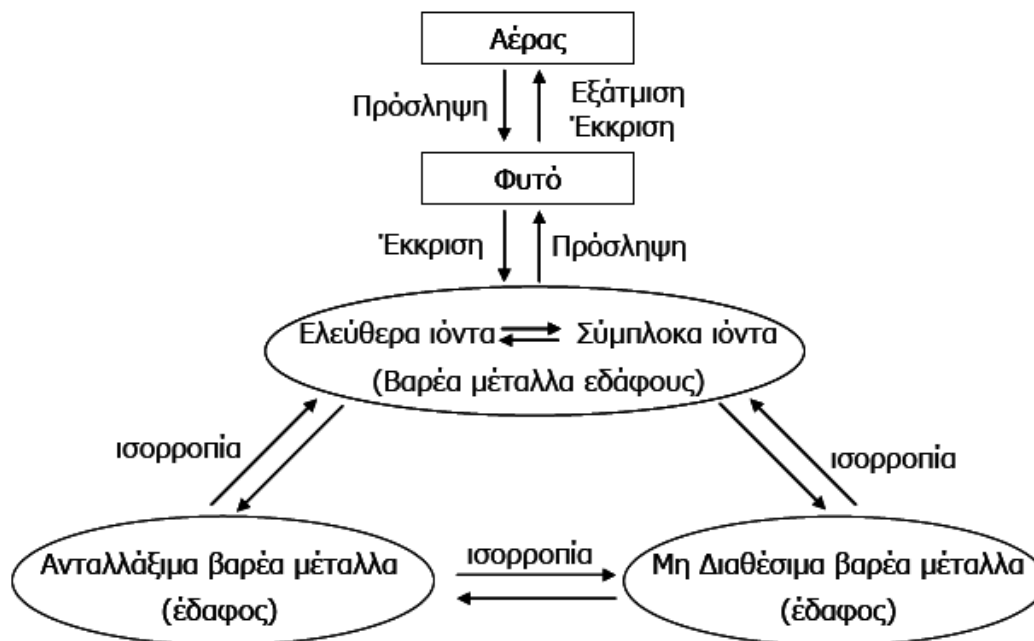
Γενικά ισχύει ότι το ολικό ποσό των μετάλλων που βρίσκονται στο έδαφος, δεν είναι διαθέσιμο για τα φυτά, αφού δεν περιλαμβάνει μόνο τα ανταλλάξιμα ιόντα των μετάλλων, μεταξύ της στερεής και της διαλυτής φάσης αλλά και αυτά τα οποία είναι δυνατά δεσμευμένα στην στερεή φάση του εδάφους και δεν είναι διαθέσιμα για μετακίνηση μέσα στο έδαφος ή για πρόσληψη από τα φυτά.

Σύμφωνα με ένα γενικό ορισμό η βιοδιαθεσιμότητα αναφέρεται στο κλάσμα της ολικής μάζας του ρύπου στο έδαφος ή στα ιζήματα το οποίο είναι πραγματικά διαθέσιμο σε οργανισμούς-δέκτες συμπεριλαμβανομένων των ανθρώπων ή αναφέρεται στην δυνατότητα των έμβιων οργανισμών να λαμβάνουν αυτά τα χημικά με την τροφή ή από το αβιοτικό περιβάλλον σε βαθμό που αυτά μπορούν να εμπλακούν στον μεταβολισμό των οργανισμών.

Επομένως η βιοδιαθεσιμότητα αναφέρεται, στην πρόσληψη από έμβιους γενικά οργανισμούς ενώ στην περίπτωση των φυτών θα ήταν ορθότερη η χρήση του όρου φυτοδιαθεσιμότητα έναντι του όρου βιοδιαθεσιμότητα μιας και αυτές οι ποσότητες δεν είναι απαραίτητα διαθέσιμες στον ίδιο βαθμό σε άλλους οργανισμούς του εδάφους (Naidu et al., 2003, Adriano et al., 2004).

Η κίνηση των βαρέων μετάλλων με το νερό στα εδάφη απαιτεί την ύπαρξή τους στην διαλυτή φάση ή να σχετίζονται με ευκίνητα σωματίδια. Έχει αποδειχτεί, ότι η κίνηση των μετάλλων συνδέεται ουσιαστικά με τις φυσικοχημικές τους μορφές στο

έδαφος, γιατί αυτές οι μορφές έχουν διαφορετική ικανότητα κινητοποίησης με τους ανόργανους ή τους οργανικούς υποκατάστατες στο εδαφικό διάλυμα. Τα μέταλλα στα εδάφη ανάλογα με τις φυσικοχημικές τους μορφές βρίσκονται σε διάφορα κλάσματα: α) στο εδαφικό διάλυμα ως ιοντικά ή οργανικά συμπλοκοποιημένα είδη, β) στις θέσεις ανταλλαγής των δραστικών συστατικών του εδάφους, γ) συμπλοκοποιημένα με την οργανική ουσία, δ) εγκλεισμένα στα οξειδία και υδροξειδία του Al, Fe και Mn και ε) παγιδευμένα στα πρωτογενή και δευτερογενή ορυκτά (Lasat, 2000, Naidu et al., 2003). Αυτά τα κλάσματα βρίσκονται σε δυναμική ισορροπία μεταξύ τους και η συγκέντρωση των μετάλλων στο εδαφικό διάλυμα εξαρτάται σημαντικά από αυτή την ισορροπία (Σχήμα 3.1) (Wei et al., 2008, Μανουσάκη, 2008).



Σχήμα 3.1. Αλληλεπιδράσεις μεταξύ φυτού, βαρέων μετάλλων και εδάφους (Wei et al., 2008, Μανουσάκη, 2008).

Οι ρίζες των φυτών λαμβάνουν απευθείας τα μέταλλα από το εδαφικό διάλυμα, οπότε μέσω των κλασμάτων που συνεισφέρουν σε αυτό ελέγχεται η διαθεσιμότητα των μετάλλων στα φυτά. Πιο αναλυτικά, τα ελεύθερα και τα συμπλοκοποιημένα μεταλλικά ιόντα, δηλαδή το διαλυτό στο νερό κλάσμα, λαμβάνονται εύκολα από τα φυτά, ενώ αντιθέτως τα μη διαθέσιμα βαρέα μέταλλα που περιλαμβάνουν τις ποσότητες που σχετίζονται με τα πρωτογενή και δευτερογενή ορυκτά λαμβάνονται πολύ δύσκολα από τα φυτά.

Ανάμεσα λοιπόν στο πραγματικά διαθέσιμο και το μη διαθέσιμο υπάρχει το ανταλλάξιμο κλάσμα, που περιλαμβάνει τα μέταλλα που είναι δεσμευμένα στην οργανική ουσία, στα ανθρακικά και στα οξειδία Fe-Mn, τα οποία όμως δεν μπορούν να ληφθούν απευθείας από τα φυτά. Όμως λόγω της ισορροπίας που υπάρχει μεταξύ όλων των παραπάνω κλασμάτων, εάν η συγκέντρωση των μετάλλων στο εδαφικό διάλυμα μειωθεί λόγω πρόσληψης από τα φυτά, τα μέταλλα εισέρχονται στο διάλυμα από το μη διαθέσιμο κλάσμα, ενώ αν αυξηθεί η βιοδιαθεσιμότητα λόγω παραδείγματος χάριν εισροής μετάλλων από το εξωτερικό περιβάλλον, ποσότητες μετάλλων από τα βιοδιαθέσιμα και ανταλλάξιμα κλάσματα μπορούν να μετατραπούν σε μη διαθέσιμα βαρέα μέταλλα.

Γενικά λοιπόν, το διαλυτό στο νερό, το ανταλλάξιμο και το προσροφημένο κλάσμα όπως και μερικές φορές και το οργανικό κλάσμα θεωρούνται συνήθως ως φυτοδιαθέσιμες ποσότητες των μετάλλων, ενώ οι ποσότητες που σχετίζονται με τα πρωτογενή και δευτερογενή ορυκτά θεωρούνται σχετικά μη διαθέσιμες.

Κατά συνέπεια λοιπόν, οι φυσικοχημικές μορφές του κάθε μετάλλου στο έδαφος, δηλαδή οι φυτοδιαθέσιμες ποσότητές του στο έδαφος, εξαρτώνται εκτός από τον τύπο του μετάλλου, από τον βαθμό της ρύπανσης και από τις ιδιότητες του εδάφους (Πίνακας 3.1). Το εδαφικό pH, οι οξειδοαναγωγικές συνθήκες, η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, το περιεχόμενο του εδάφους σε οργανική ουσία, άργιλο, ανθρακικά και οξειδία, αλλά και η παρουσία άλλων ιόντων αποτελούν σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν τις χημικές μορφές και την κινητικότητα των μετάλλων στο έδαφος μιας και η μεταφορά τους μεταξύ των λιγότερο διαθέσιμων και των πραγματικά διαθέσιμων φάσεων επηρεάζεται σημαντικά από τον ανταγωνισμό για τις θέσεις ανταλλαγής με άλλα κατιόντα (ιδιαίτερα

υδρογονοκατιόντα) και την παρουσία επιφανειών πρόσδεσης όπως η οργανική ουσία. Επιπλέον όμως και τα χαρακτηριστικά του κάθε φυτού όπως και οι περιβαλλοντικοί ή άλλοι εξωγενείς παράγοντες επηρεάζουν την πρόσληψη των μετάλλων από το φυτό (Naidu et al., 2003, Adriano et al., 2004, Ghosh and Singh, 2005, Alvarez et al., 2006, Wei et al., 2008).

Πίνακας 3.1. Παράγοντες που επηρεάζουν την βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων στο έδαφος (Naidu et al., 2003).

Εδαφικά χαρακτηριστικά	Φυτικά χαρακτηριστικά	Περιβαλλοντικοί και άλλοι παράγοντες
pH	Είδος φυτού	Κλιματικές συνθήκες
Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων	Ηλικία και τμήμα φυτού	Καλλιεργητικές πρακτικές
Δυναμικό οξειδοαναγωγής	Εκκρίσεις της ρίζας	Πρακτικές άρδευσης
Σύσταση εδαφικού διαλύματος		Νερό άρδευσης/ αλατότητα
Οργανική ουσία		Τοπογραφία
Περιεχόμενο αργίλου		
Μικροοργανισμοί του εδάφους		

3.2 Είδος και συγκεντρώσεις μετάλλων στο έδαφος

Για την πρόσληψη των μετάλλων από τις ρίζες των φυτών, δεν είναι διαθέσιμα μόνο τα ολικά ποσά των μετάλλων που βρίσκονται στο έδαφος αλλά και αυτά που υπάρχουν στην διαλυτή φάση ή δύνανται να περάσουν σε αυτή. Η κίνηση αυτή των μετάλλων μεταξύ των διαφόρων φάσεων, συνδέεται ουσιαστικά με τις φυσικοχημικές τους μορφές στο έδαφος οι οποίες εκτός των άλλων εξαρτώνται από το είδος των μετάλλων αλλά και τις συγκεντρώσεις τους στο έδαφος (Fitzgerald et al., 2003, Ghosh and Singh, 2005).

Όπως είναι γνωστό, τα βαρέα μέταλλα σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα και χηλικές ενώσεις με ένα μεγάλο εύρος υποκαταστατών, των οποίων η σταθερότητα μειώνεται με την ηλεκτροαρνητικότητα των μετάλλων με την σειρά $Pb > Cu > Ni >$

Co> Zn> Cd> Mn. Παρόλα αυτά, αρκετοί εδαφικοί και περιβαλλοντικοί παράγοντες επηρεάζουν την σειρά αυτή και γενικά τις μορφές των μετάλλων στο έδαφος (Μανουσάκη, 2008).

3.3 Εδαφικοί παράγοντες

Όπως αναφέρθηκε, σημαντικό ρόλο στην βιοδιαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων παίζουν τα χαρακτηριστικά του εδάφους: α) τα χημικά, όπως το pH, η Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, το δυναμικό οξειδοαναγωγής, β) τα φυσικά, όπως η κοκκομετρική (μηχανική) σύσταση, το περιεχόμενο αργίλου και οργανικής ουσίας (%), γ) τα βιολογικά χαρακτηριστικά (βακτήρια, μύκητες) και οι αλληλεπιδράσεις τους, μιας και δύνανται να επηρεάσουν τις φυσικοχημικές μορφές των μετάλλων στο έδαφος (Naidu et al., 2003, Ghosh and Singh, 2005). Πιο αναλυτικά:

• pH

Το pH του εδάφους αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες, αν όχι τον σημαντικότερο, που ελέγχει την πρόσληψη των μετάλλων από τα φυτά αφού οι μεταβολές του επηρεάζουν τις χημικές μορφές των μετάλλων στο έδαφος και άρα την φυτοδιαθεσιμότητά τους (Naidu et al., 2003). Σε μεγάλο αριθμό μελετών έχει βρεθεί ότι αύξηση του pH οδηγεί σε μεγαλύτερη συγκράτηση και μικρότερη διαλυτότητα των μεταλλικών ιόντων, λόγω υψηλότερης προσρόφησης των μετάλλων στα σωματίδια του εδάφους, συμπλοκοποίησης με την οργανική ουσία ή καταβύθισής τους ως υδροξείδια και σε μείωση της πρόσληψης από τα φυτά, ενώ σε όξινα εδάφη ευνοείται η εκρόφηση των μετάλλων από τις θέσεις πρόσδεσης λόγω του ανταγωνισμού με τα υδρογονοκατιόντα για τις θέσεις, που έχει ως συνέπεια την αύξηση της πρόσληψης από τα φυτά (Lasat, 2000, Adriano et al., 2004, Ghosh and Singh, 2005, Wei et al., 2008). Συγκεκριμένα, όταν επικρατούν αναγωγικές συνθήκες, ορισμένα μικροθρεπτικά στοιχεία και ιχνοστοιχεία (Cu, Zn, Cd, Pb) μπορεί να σχηματίσουν δυσδιάλυτες ενώσεις, με αποτέλεσμα τη μείωση της κινητικότητας και διαθεσιμότητάς τους. Εξαιρέσεις είναι το Mn και ο Fe, που σε αναγωγικές συνθήκες είναι πιο ευδιάλυτα απ' ό,τι σε οξειδωτικές συνθήκες. (Adriano, 1986). Επιπλέον, έχει αναφερθεί ότι το εδαφικό pH δεν επηρεάζει μόνο

την βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων αλλά και την ίδια την διεργασία πρόσληψης από τα φυτά ενώ η διεργασία αυτή φαίνεται να εξαρτάται και από το είδος των μετάλλων.

• **Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων**

Η Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων, ΙΑΚ (Cation Exchange Capacity, CEC) του εδάφους ορίζεται ως το άθροισμα όλων των κατιόντων που μπορούν να συγκρατηθούν από τα κολλοειδή του εδάφους σε συγκεκριμένο pH (Κεραμίδας και Σινάνης, 2005). Κατά συνέπεια, όταν αυξάνεται η ΙΑΚ λόγω αύξησης της περιεκτικότητας του εδάφους σε σωματίδια αργίλου, η βιοδιαθεσιμότητα των μεταλλικών ιόντων αντίστοιχα μειώνεται. Επομένως, όσο υψηλότερη είναι η ΙΑΚ του εδάφους, τόσο μεγαλύτερη θα είναι η ρόφηση και η ακινητοποίηση των μετάλλων (Lasat, 2000). Η βιοδιαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων είναι συνάρτηση της εκρόφησης ή με άλλα λόγια της δύναμης συγκράτησης των μετάλλων στο έδαφος, ενώ αντίστοιχα η διεργασία της εκρόφησης επηρεάζεται από την φύση του εδάφους, την συγκέντρωση των μετάλλων στο έδαφος και το pH του εδάφους, λόγω του ανταγωνισμού για τις θέσεις ανταλλαγής με τα H^+ .

Επιπλέον, έχει αναφερθεί ότι και η «γήρανση» (aging) των μετάλλων είναι ένας παράγοντας που επηρεάζει την βιοδιαθεσιμότητά τους, μιας και έχει αποδειχτεί ότι η ικανότητα εκρόφησης των μετάλλων από τα σωματίδια του εδάφους μειώνεται με το χρόνο, χωρίς ουσιαστικά να υπάρχει μείωση της ολικής τους συγκέντρωσης στο έδαφος, ως αποτέλεσμα των μακροχρόνιων χημικών διεργασιών. Όμως, η εκτίμηση του ρυθμού και του βαθμού της «γήρανσης» είναι δύσκολη, αφού η διεργασία αυτή επηρεάζεται ταυτόχρονα από διάφορες περιβαλλοντικές παραμέτρους, όπως είναι η θερμοκρασία, οι εναλλασσόμενοι κύκλοι ξήρανσης και διαβροχής, η περιεχόμενη υγρασία του εδάφους, το pH και η ολική συγκέντρωση των μετάλλων (Naidu et al., 2003).

• **Ταυτόχρονη παρουσία άλλων κατιόντων**

Σε αρκετές μελέτες έχει αποδειχτεί ότι σε εδάφη ρυπασμένα με περισσότερα του ενός βαρέα μέταλλα, η βιοδιαθεσιμότητα του ενός μετάλλου επηρεάζεται από την ταυτόχρονη παρουσία των άλλων, δηλαδή η μεταξύ τους αλληλεπίδραση και ο

μεταξύ τους ανταγωνισμός για προσρόφηση στα σωματίδια του εδάφους μπορεί να οδηγήσει είτε σε αύξηση είτε σε μείωση της βιοδιαθεσιμότητάς τους στο έδαφος και αντίστοιχα της πρόσληψής τους από τα φυτά (Ghosh and Singh, 2005).

• **Εδαφική αλατότητα**

Έχει βρεθεί, ότι η εδαφική αλατότητα επηρεάζει την βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων στο έδαφος και κατά συνέπεια την πρόσληψή τους από τα φυτά. Σε αρκετές μελέτες αναφέρεται ότι η αλατότητα προάγει την αύξηση της συγκέντρωσης και την διαλυτοποίηση των μετάλλων στο εδαφικό διάλυμα λόγω α) της αντικατάστασης των προσροφημένων μεταλλικών ιόντων στις θέσεις πρόσδεσης από τα κατιόντα που σχετίζονται με την αλατότητα (Ghosh and Singh, 2005), β) της διαλυτοποίησης της οργανικής ουσίας στην οποία είναι δεσμευμένα τα μέταλλα και γ) του σχηματισμού διαλυτών συμπλόκων χλωρίου με τα μέταλλα (ιδιαίτερως με το κάδμιο) μειώνοντας έτσι την προσρόφηση τους στα σωματίδια του εδάφους (Adriano et al., 2004). Όπως είναι γνωστό, τα κατιόντα του εδάφους ανταγωνίζονται μεταξύ τους για τις θέσεις ανταλλαγής, οπότε είναι πιθανόν να συνεισφέρουν στην βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων. Όμως, μονοσθενή κατιόντα όπως το νάτριο είναι σχετικά μη αποδοτικά στην αντικατάσταση δισθενών κατιόντων όπως το κάδμιο, ακόμα και σε σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις και επομένως θεωρείται ότι μάλλον δεν κατέχει σημαντικό ρόλο στην αύξηση της πρόσληψης των βαρέων μετάλλων από τα φυτά. Κατά συνέπεια, η παρουσία για παράδειγμα του NaCl στο έδαφος θεωρείται ότι ευνοεί την εκρόφηση των μεταλλικών ιόντων από τα σωματίδια του εδάφους, κυρίως λόγω σχηματισμού διαλυτών συμπλόκων χλωρίου με το μέταλλο.

Επομένως, η προκύπτουσα αύξηση της συγκέντρωσης των μετάλλων στο εδαφικό διάλυμα οδηγεί σε αύξηση της κινητικότητας και της βιοδιαθεσιμότητάς τους και άρα σε αύξηση της πρόσληψής τους από τα φυτά. Επιπλέον, έχει αναφερθεί ότι η αλατότητα παίζει σημαντικό ρόλο στη μετακίνηση των μετάλλων από τις ρίζες στα υπέργεια τμήματα των φυτών (Fitzgerald et al., 2003).

• Μηχανική σύσταση, περιεχόμενο αργίλου και οργανικής ουσίας

Η μηχανική (κοκκομετρική) σύσταση των εδαφών επηρεάζει την βιοδιαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων στο έδαφος (Naidu et al., 2003) και είναι μικρότερη στα αργιλώδη εδάφη, ενώ ακολουθούν τα αργιλοπηλώδη, τα πηλώδη και τα αμμώδη εδάφη. Όπως είναι φυσικό μεγαλύτερα ποσά μετάλλων συγκρατούνται στα βαριά εδάφη στα οποία επικρατεί η άργιλος, η οποία κατά κανόνα αποτελείται από δευτερογενή υλικά που εκδηλώνουν αρνητικά φορτία και επομένως χαρακτηρίζονται από υψηλή ΙΑΚ (Κεραμίδας και Σινάνης, 2005). Επιπλέον, έχει βρεθεί ότι η οργανική ουσία επηρεάζει την βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων στο έδαφος, λόγω της υψηλής της ΙΑΚ αλλά και της συμπλοκοποίησής της με μέταλλα λόγω της παρουσίας υποκαταστατών αλλά και ομάδων που σχηματίζουν σύμπλοκα με τα μέταλλα (Adriano et al., 2004).

• Μικροοργανισμοί του εδάφους

Οι ρίζες των φυτών, ως γνωστόν, ενισχύουν την μικροβιακή δραστηριότητα στην ριζόσφαιρα ενώ σε ανταπόδοση οι μικροοργανισμοί της ριζόσφαιρας έχουν βρεθεί να αλληλεπιδρούν συμβιωτικά με τις ρίζες για την ενίσχυση της πρόσληψης των μετάλλων από τα φυτά. Οι μικροοργανισμοί επηρεάζουν την βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων είτε μέσω άμεσων ρυθμιστικών διεργασιών οι οποίες αλλάζουν τις χημικές μορφές των μετάλλων, είτε μέσω μεταβολής των εδαφικού περιβάλλοντος, επηρεάζοντας δηλαδή το βαθμό των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στο έδαφος, αλλάζοντας το pH στο μικροπεριβάλλον τους ή ακόμα και μέσω πρόσληψης ή προσρόφησης των μετάλλων μειώνοντας προσωρινά τα βιοδιαθέσιμα επίπεδα των μετάλλων για τα φυτά (Lasat, 2000, Naidu et al., 2003).

3.3 Παράγοντες που συσχετίζονται με το φυτό

Το είδος του φυτού έχει πρωταρχική σημασία στην πρόσληψη και την συσσώρευση των βαρέων μετάλλων, καθώς επίσης και η ηλικία αλλά και το στάδιο ανάπτυξης του φυτού.

Έρευνες για την μελέτη της εποχιακής κατανομής των μετάλλων στα φυτά έδειξαν, ότι η εποχή επηρεάζει την πρόσληψη και την συσσώρευση των μετάλλων. Επίσης, άλλες μελέτες έχουν δείξει ότι τα νεαρά φύλλα έχουν μικρότερες συγκεντρώσεις μετάλλων από τα μεγαλύτερα σε ηλικία φύλλα πιθανόν λόγω της συνεχόμενης παθητικής μεταφοράς των μετάλλων στο φύλλωμα, ενώ επιπλέον έχει προταθεί ότι η κίνηση των μετάλλων στα γηράσκοντα φύλλα αποτελεί ένα τρόπο για τα φυτά να μειώσουν την καταπόνησή τους από τα μέταλλα (Fitzgerald et al., 2003). Επιπλέον, αρκετές μελέτες έχουν δείξει ότι τα διάφορα τμήματα του φυτού συσσωρεύουν διαφορετικές ποσότητες μετάλλων. Για παράδειγμα έχει βρεθεί ότι τα ξυλώδη τμήματα των φυτών συσσωρεύουν μικρότερες ποσότητες μετάλλων, ενώ τα κλαριά συσσωρεύουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ιόντων από το φλοιό και τους κόμπους των δέντρων (Krämer, 2005).

Τα φυτά επηρεάζουν την χημεία της μεσεπιφάνειας ρίζας – εδάφους και κατά συνέπεια την βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων στην ριζόσφαιρα. Η επιρροή των ριζών στο έδαφος που τις περιβάλλει οφείλεται κατά κύριο λόγο στην απελευθέρωση οργανικών και ανόργανων εκκρίσεων και έμμεσα από την διέγερση της μικροβιακής δραστηριότητας στην ριζόσφαιρα λόγω των αυξημένων επιπέδων άνθρακα από τις εκκρίσεις της ρίζας. Οι ρίζες εκκρίνουν ένα αριθμό οργανικών ενώσεων συμπεριλαμβανομένων αμινοξέων, σακχάρων και οργανικών οξέων, οι οποίες ενισχύουν την διαλυτοποίηση των βαρέων μετάλλων στο έδαφος (Lasat, 2000, Naidu et al., 2003). Επιπλέον, οι ρίζες των φυτών αυξάνουν την βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων μέσω της έκκρισης H^+ , οξινίζοντας την περιοχή της ριζόσφαιρας μέχρι και μια μονάδα σε σύγκριση με το υπόλοιπο έδαφος και αλλάζοντας έτσι τα χαρακτηριστικά του εδάφους. Τα πρωτόνια ανταγωνίζονται τα μεταλλικά ιόντα για τις θέσεις πρόσδεσης, ενισχύοντας την εκρόφησή τους στο εδαφικό διάλυμα από τα σωματίδια που βρίσκονται στο έδαφος και αυξάνοντας με τον τρόπο αυτό την βιοδιαθεσιμότητά τους (Lasat, 2000, Naidu et al., 2003).

Κεφάλαιο 4

Σχεδιασμός και ταξινόμηση των δοκιμών εκχύλισης

Όταν τα ρυπασμένα εδάφη έλθουν σε επαφή με το επιφανειακό ή υπόγειο νερό προκαλείται διαλυτοποίηση συστατικών σε μεγάλο ή μικρότερο βαθμό. Ο βαθμός και ο ρυθμός διαλυτοποίησης των στοιχείων του ρυπασμένου εδάφους εξαρτάται από έναν αριθμό φυσικών, χημικών και βιολογικών παραγόντων.

Η διαδικασία της διαλυτοποίησης των στοιχείων ονομάζεται *εκχύλιση*, το μέσο στο οποίο εκχυλίζονται οι ρυπαντές (συνήθως νερό ή υδατικό διάλυμα) ονομάζεται *εκχυλιστικό μέσο*, το ρυπασμένο νερό που περνά από το στερεό υλικό ονομάζεται *εκχύλισμα* και η ικανότητα οποιουδήποτε στερεού υλικού να εκχυλίζεται ονομάζεται *εκχυλισιμότητα*. Η εκχύλιση των υλικών μπορεί να λάβει χώρα στο πεδίο λόγω της έκθεσής τους σε ατμοσφαιρικές συνθήκες ή στο εργαστήριο κατά τη διάρκεια δοκιμών εκχύλισης σε στήλες, ή δοκιμών εκχύλισης ενός σταδίου. Οι δοκιμές εκχύλισης πρέπει να σχεδιάζονται έτσι ώστε να προσομοιάζουν την κατάσταση έκθεσης στο πεδίο (Van der Sloot et al., 1997).

4.1 Φυσικοί παράγοντες που επηρεάζουν την εκχύλιση

Οι κύριοι φυσικοί παράγοντες που επηρεάζουν την εκχύλιση είναι:

- το μέγεθος των κόκκων, επειδή η εκχύλιση επηρεάζεται από την εκτιθέμενη επιφάνεια,
- η ομοιογένεια ή ετερογένεια της στερεάς μήτρας όσον αφορά διάφορες ορυκτές φάσεις,
- η χρονική διάρκεια της έκθεσης,
- ο ρυθμός ροής του εκχυλιστικού μέσου,

- η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της εκχύλισης,
- το πορώδες της στερεάς μήτρας,
- η διαπερατότητα της μήτρας κατά τη διάρκεια των δοκιμών ή σε συνθήκες πεδίου,
- οι υδρογεωλογικές συνθήκες.

Οι φυσικοί παράγοντες σχετίζονται άμεσα με τον τρόπο επαφής του υγρού και του στερεού υλικού. Αυτό δεν μπορεί να εξεταστεί χωριστά από τις συνθήκες στις οποίες υποβάλλεται το υλικό κατά την εκχύλιση, είτε στο πεδίο είτε σε μια εργαστηριακή δοκιμή. Παραδείγματα διαφορετικών συνθηκών εκχύλισης περιλαμβάνουν φυσικό έδαφος που εκτίθεται στη διήθηση του νερού της βροχής, συμπαγές τοιχίο που εκτίθεται σε θαλασσινό νερό, απελευθέρωση ιόντων από ίζημα στην υπερκείμενη υδατική στήλη ή απόβλητα που εκτίθενται στη διείσδυση (Van der Sloot et al., 1997, Παπαμεντζελοπούλου, 2005).

4.2 Χημικοί παράγοντες που επηρεάζουν την εκχύλιση

Οι κύριοι χημικοί παράγοντες που επηρεάζουν την εκχύλιση είναι:

- η ισορροπία ή η κινητική της απελευθέρωσης συστατικών,
- η εκχυλισιμότητα των συστατικών,
- το pH του υλικού ή αυτό το οποίο καθορίζεται από το περιβάλλον (π.χ. επίδραση CO₂),
- η πιθανή συμπλοκοποίηση με ανόργανες ή οργανικές ενώσεις,
- οι συνθήκες οξειδοαναγωγής που καθορίζονται από το περιβάλλον έκθεσης,
- οι διεργασίες προσρόφησης,
- οι βιολογικοί παράγοντες λόγω της παρουσίας οργανικού υλικού επηρεάζουν το pH, την οξειδοαναγωγή και την συμπλοκοποίηση.

Οι βιολογικοί παράγοντες συνήθως δεν μελετώνται ξεχωριστά αλλά περιλαμβάνονται στη μελέτη των χημικών παραγόντων. Οι χημικοί παράγοντες που σχετίζονται με τις θεμελιώδεις διαδικασίες ελέγχου της διαλυτότητας των στερεών είναι:

- η επίδραση του pH στον έλεγχο της διαλυτότητας συγκεκριμένων χημικών φάσεων,
- η επίδραση διαλυτών ανόργανων και οργανικών συμπλοκοποιητών που κινητοποιούν τα σε διαφορετική περίπτωση αδιάλυτα συστατικά,
- ο ρόλος του δυναμικού οξειδοαναγωγής στη μεταβολή της διαλυτότητας διαφόρων συστατικών,
- οι διεργασίες ανακαταβύθισης ή ρόφησης που οδηγούν διάφορα αρχικά εν διαλύσει συστατικά στη στερεά φάση.

Αρκετοί από αυτούς τους παράγοντες αλληλεπιδρούν μεταξύ τους επειδή η συμπλοκοποίηση με ανόργανους ή οργανικούς συμπλοκοποιητές εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH. Επιπλέον το δυναμικό οξειδοαναγωγής και το pH συχνά συσχετίζονται δεδομένου ότι μεταβολές στο δυναμικό προκαλούν μεταβολές του pH. Τέλος η ανακαταβύθιση και η προσρόφηση σχετίζονται σε μεγάλο βαθμό με το pH. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η απελευθέρωση (διαλυτοποίηση) συστατικών ως συνάρτηση του pH είναι ένα πολύ κοινό χαρακτηριστικό της εκχύλισης (Van der Sloot et al., 1997, Παπαμεντζελοπούλου, 2005).

4.3 Παράμετροι των δοκιμών εκχύλισης

Οι πιο σημαντικοί παράμετροι που μπορεί να επηρεάσουν την εκχυλισιμότητα των ρυπαντών και οι οποίοι λαμβάνονται υπόψη όταν σχεδιάζεται και υλοποιείται μία δοκιμή εκχυλισιμότητας είναι (Van der Sloot et al., 1997):

- **Προετοιμασία δείγματος.** Ανάλογα με την φύση του αποβλήτου και του πειράματος που πρόκειται να πραγματοποιηθεί, το δείγμα ενδέχεται να απαιτεί ένα από τα παρακάτω προπαρασκευαστικά στάδια:

- διαχωρισμό υγρού/ στερεού,
 - διαίρεση των δειγμάτων σε κλάσματα,
 - μείωση μεγέθους σωματιδίων,
 - πλύση επιφάνειας,
 - συμπίεση,
 - συντήρηση,
 - φροντίδα,
 - γήρανση.
- **Σύσταση και τύπος εκχυλιστικού μέσου.** Η απελευθέρωση ρύπων από ένα στερεό σε οποιοδήποτε πείραμα εκχύλισης μπορεί να επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την αρχική σύσταση του εκχυλιστικού μέσου, ειδικά σε υψηλούς λόγους L/S ή από τη χρήση ενός επιθετικού διαλύματος. Χρησιμοποιούνται διάφορα διαλύματα όπως για παράδειγμα απιονισμένο νερό, οξικό οξύ, νιτρικό οξύ, συνθετική όξινη βροχή, κ.λπ. Το απιονισμένο νερό είναι το πλέον διαδεδομένο εκχυλιστικό μέσο. Σε εδαφολογικές μελέτες χρησιμοποιούνται ήπια διαλύματα αλάτων για την αξιολόγηση της κινητοποίησης των ασταθών φάσεων ενώ μπορούν να χρησιμοποιηθούν και περισσότερο ισχυρά εκχυλιστικά μέσα όπως το EDTA και το οξικό οξύ. Για ειδικές καταστάσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν ειδικά εκχυλιστικά μέσα όπως για παράδειγμα θαλασσινό νερό, ώστε να αξιολογηθεί η απελευθέρωση συστατικών από υλικά που εκτίθενται σε θαλάσσια περιβάλλοντα.
- **Η τιμή pH του εκχυλιστικού μέσου.** Σε πολλές δοκιμές εκχύλισης, η τιμή του pH δεν ελέγχεται και έτσι η τελική τιμή του pH του εκχυλιστικού μέσου διαμορφώνεται από τα χαρακτηριστικά του υλικού που υπόκειται σε εκχύλιση. Σε άλλες δοκιμές, χρησιμοποιείται ένα ρυθμιστικό διάλυμα για τη διατήρηση της τιμής του pH γύρω από μία συγκεκριμένη τιμή, ή η τιμή του pH ρυθμίζεται με τη χρήση οξέων ή/ και βάσεων (Πανταζίδου κ.α., 2008).
- **Αναλογία υγρού προς στερεό (L/S).** Είναι ο όγκος του εκχυλιστικού μέσου (L) ο οποίος είναι σε επαφή με τη συγκεκριμένη ποσότητα υλικού που εξετάστηκε, προς

την ξηρή μάζα (S) του υλικού πριν από την εκχύλιση. Οι πιο κοινές αναλογίες L/S είναι 10 ή 20 l/kg. Παρόλο που αυτός ο ορισμός είναι εμφανής με την πρώτη ματιά, μπορεί να προκαλέσει σύγχυση λόγω των πολλών τρόπων με τους οποίους καθορίζονται οι δύο μεταβλητές στον λόγο. Ο λόγος L/S εκφράζεται ως:

- ο όγκος του εκχυλιστικού μέσου προς τη μάζα του στερεού,
- η μάζα του εκχυλιστικού μέσου προς τη μάζα του στερεού και
- ο όγκος του εκχυλιστικού μέσου προς την επιφάνεια του στερεού (για μονολιθικά υλικά).

• **Μέγεθος κόκκων του υλικού.** Αν το υλικό είναι λεπτομερές τότε παρουσιάζει μεγαλύτερη εκτιθέμενη επιφάνεια στην εκχύλιση και επομένως χαρακτηρίζεται από υψηλότερους ρυθμούς διαλυτοποίησης ρύπων.

• **Μέθοδος επαφής.** Από την στιγμή που ένα πείραμα εκχύλισης είναι πρωταρχικώς ένα σύστημα για τη μελέτη της μεταφοράς των ρύπων από ένα στερεό σε ένα υγρό, είναι σημαντικό να λαμβάνονται υπόψιν οι προεκτάσεις των συνθηκών του πειράματος που προάγουν την μεταφορά της μάζας, όπως είναι η ανάδευση, καθώς και την επίδραση της ανταλλαγής μάζας με άλλα συστατικά του συστήματος και πρώτα από όλα με το δοχείο εκχύλισης και την ατμόσφαιρα.

• **Χρόνος επαφής.** Όταν η διαλυτοποίηση των στοιχείων εξαρτάται από την κινητική, τότε ο χρόνος που βρίσκεται σε επαφή ένα εκχυλιστικό μέσο με ένα στερεό δείγμα προτού επιτευχθεί ισορροπία επηρεάζει σημαντικά τα αποτελέσματα της εκχύλισης. Στα πειράματα εκχύλισης, ο χρόνος επαφής είναι ίσος με την διάρκεια του πειράματος, ενώ στα δυναμικά πειράματα εξαρτάται από το βαθμό ροής ή τον αριθμό των αραιώσεων, συναρτήσει της διάρκειας του πειράματος.

• **Θερμοκρασία.** Οι δοκιμές εκχύλισης πραγματοποιούνται συνήθως σε θερμοκρασία δωματίου. Σε μερικές δοκιμές χρησιμοποιούνται υψηλές θερμοκρασίες που καθιστούν την πρόβλεψη σε συνθήκες περιβάλλοντος δυσκολότερη. Πρέπει να σημειωθεί ότι η μέση θερμοκρασία σε συνθήκες πεδίου είναι συνήθως χαμηλότερη σε σχέση με αυτή των εργαστηριακών δοκιμών. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η διαλυτότητα και ειδικότερα η διάχυση είναι ευαίσθητες

σε θερμοκρασιακές μεταβολές θα πρέπει να ληφθεί μέριμνα για την αξιολόγηση των πειραματικών αποτελεσμάτων όταν οι δοκιμές πραγματοποιούνται σε ψυχρά ή θερμά κλίματα.

- **Βαθμός ανάδευσης.**

- **Αριθμός επαφών με φρέσκο διάλυμα.**

- **Διαχωρισμός του εκχυλίσματος.** Τα εκχυλίσματα διαχωρίζονται συνήθως από αναδευόμενα, μη μονολιθικά απόβλητα με φίλτρανση (διήθηση) χρησιμοποιώντας ένα μεμβρανόφιλτρο (φίλτρο που έχει και το ρόλο μεμβράνης) με διάμετρο πόρων 0.45 μm , κάτι που αποτελεί μία σύμβαση για τον καθορισμό των διαλυτών ειδών. Παρόλα αυτά, πολύ μικρά κολλοειδή σωματίδια μπορεί να περάσουν μέσα από το φίλτρο αυτό, οπότε σε μία τέτοια περίπτωση θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί ένα μικρότερο φίλτρο (0.2 μm) για την απομάκρυνση αυτών των σωματιδίων. Η χρήση μικρότερου φίλτρου θα πρέπει να αναφέρεται στα δεδομένα της αναφοράς.

- **Διαλυτότητα.** Η μέτρηση της διαλυτότητας απαιτεί ότι θα υπάρχει αρκετός χρόνος επαφής για την διάλυση και για τις στερεές φάσεις να προσεγγίσουν την ισορροπία. Το πιο κοινό χρονικό κλάσμα που χρησιμοποιείται στα εργαστηριακά πειράματα είναι από 18 μέχρι 24 ώρες. Οι μελέτες εκχύλισης που εξαρτώνται από το χρόνο έχουν δείξει ότι η ισορροπία προσεγγίζεται στις περισσότερες συνιστώσες μετά από περίπου 24 ώρες για ένα μέγεθος σωματιδίου μικρότερο από 3 mm.

- **Βαθμοί απελευθέρωσης των στοιχείων.** Η παρατηρούμενη απελευθέρωση ενός συγκεκριμένου στοιχείου μετά από ένα χρονικό διάστημα είναι αποτέλεσμα της διαθεσιμότητάς του, της διαλυτότητας και του βαθμού μεταφοράς της μάζας από τη στερεά στην υγρή φάση. Ο βαθμός της μεταφοράς της μάζας μεταξύ των φάσεων είναι αρκετά συχνά ελεγχόμενος από την διάχυση μέσω της πορώδους στερεάς φάσης, των γεωμετρικών διαστάσεων αυτής και του τρόπου επαφής στερεού - υγρού.

Οι δοκιμές εκχύλισης διεξάγονται για συγκεκριμένες χρονικές περιόδους χρησιμοποιώντας μεγάλο αριθμό διαλυμάτων εκχύλισης και επιλέγονται έτσι ούτως

ώστε να περιγράψουν το προς μελέτη σύστημα και να μπορούν να μοντελοποιηθούν.

4.4 Ταξινόμηση των δοκιμών εκχύλισης

Οι δοκιμές εκχύλισης συχνά εφαρμόζονται έτσι ώστε να προσομοιάζουν σενάρια εκχύλισης στο πεδίο ή για να αξιολογήσουν συγκεκριμένες ιδιότητες ενός υλικού, όπως για παράδειγμα την κινητικότητα των ρύπων κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες περιβάλλοντος, την απελευθέρωση συστατικών που σχετίζονται με την γονιμότητα του εδάφους (διαθεσιμότητα θρεπτικών συστατικών) ή την απελευθέρωση συστατικών λόγω ρύπανσης ή παραγωγής εκχυλισμάτων (περιβαλλοντικές επιπτώσεις).

Ο αριθμός των διαθέσιμων δοκιμών εκχύλισης σε παγκόσμια κλίμακα είναι πολύ μεγάλος (Ure et al., 1993) και αφορούν διάφορους τύπους υλικών καθώς επίσης τα σενάρια διαχείρισής τους και τις συνθήκες έκθεσης. Πρέπει να αναφερθεί όμως ότι πολλές δοκιμές είναι παραλλαγή της ίδιας βασικής δοκιμής με μικρές τροποποιήσεις σε ειδικές συνθήκες. Όλες οι υπάρχουσες δοκιμές μπορούν να ομαδοποιηθούν σύμφωνα με τα κύρια χαρακτηριστικά τους σε 3 γενικές κατηγορίες (Πανταζίδου κ.α., 2008):

- **Δοκιμές εκχύλισης ενός σταδίου (Single extraction tests)**, στις οποίες η εκχύλιση λαμβάνει χώρα με συγκεκριμένο όγκο εκχυλιστικού μέσου.
- **Δυναμικές δοκιμές εκχύλισης (Dynamic extraction tests)**, στις οποίες το εκχυλιστικό μέσο ανανεώνεται κατά τη διάρκεια της δοκιμής.
- **Ειδικές δοκιμές (Specific tests)**, που εστιάζονται στη χημική διαφοροποίηση ή σε θέματα βιοδιαθεσιμότητας.

Μία σύνοψη των δοκιμών εκχύλισης που χρησιμοποιούνται στην Ευρώπη και στη Β. Αμερική δίνεται στον Πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1. Σύνοψη των δοκιμών εκχύλισης (US EPA, 1989, Van der Sloot et al., 1997).

Πρότυπη δοκιμή	Εφαρμογή	Εκχυλιστικό μέσο	Μέγιστο μέγεθος	Αναλογία Υ/Σ (l/kg)	Αριθμός σταδίων	Διάρκεια δοκιμής
Δοκιμές εκχύλισης ενός σταδίου						
U.S EPA EP Tox	Ταξινόμηση σε σχέση με την τοξικότητα	Οξικό οξύ 0.04M, pH:5.0	9.5 mm	16:1	1	24h
U.S EPA TCLP	Ταξινόμηση σε σχέση με την τοξικότητα	Οξικό οξύ pH:2.88 or pH:4.93	9.5 mm	20:1	1	18h
U.S EPA SPLP	Εκτίμηση της επίπτωσης των υλικών	Συνθετική όξινη βροχή	9.5 mm	20:1	1	18h
German DIN 38414 S4	Ιλύες και ιζήματα	Απιονισμένο νερό	10 mm	10:1	1 or more	24h
European EN 12457 1-4	Κοκκώδη υλικά και ιλύες	Απιονισμένο νερό	90%<4 mm	2:1 up to 10:1	1	24h
Δυναμικές δοκιμές						
US EPA MEP Serial batch test	Κοκκώδες υλικό	α) οξικό οξύ β) συνθετική όξινη βροχή	9.5 mm	16:1 20:1	1 ≥9	24h
Dutch NEN 7341	Διαχείριση στερεών στην Ολλανδία. Μέγιστη εκχυλιστικότητα	Απιονισμένο νερό με α) pH:7.0 β) pH:4.0	125 μm	50:1	2	3h ανά εκχύλιση
Dutch NEN 7343 Column test	Προσομοίωση εκχυλισιμότητας για μικρή και μεσαία περίοδο (<50 χρόνια)	Απιονισμένο νερό ρυθμισμένο με HNO ₃ σε pH:4.0	4 mm	0.1:1 to 10:1	7	21 ημέρες
Dutch NEN 7349 Serial batch test	Εκχυλισιμότητα αποβλήτων σε βάθος χρόνου	Απιονισμένο νερό ρυθμισμένο με HNO ₃ σε pH:4.0	4 mm	20:1 up to 100:1	5	23h ανά εκχύλιση
US EPA MWEP	Κοκκώδη υλικά/μονόλιθοι	Απιονισμένο νερό	9.5 mm η μονόλιθος	10:1	4	18h ανά εκχύλιση
Dutch NEN 7345	Δοκιμή εκχύλισης σε δεξαμενή για μονολιθικά δείγματα και σταθεροποιημένα απόβλητα	Απιονισμένο νερό	0.1×0.1×0.1 m>40 mm	5:1	8	6h έως 64 ημέρες

Όλες αυτές οι συνθήκες καθιστούν αναγκαία την εναρμόνιση των χρησιμοποιούμενων δοκιμών εκχύλισης ώστε να μπορούν να είναι συγκρίσιμες.

Οι δοκιμές εκχύλισης που χρησιμοποιούνται σε κάθε περίπτωση εξαρτώνται από τη φύση των ερωτημάτων που πρέπει να απαντηθούν. Τα βασικά θέματα που πρέπει να ληφθούν υπόψη είναι η πραγματική ή η πιθανή εκχύλιση σε σχέση με το χρόνο, η αναλογία υγρού/ στερεό και η επίδραση διαφόρων παραγόντων στην εκχυλισσιμότητα. Επίσης, χρειάζεται να δοθεί έμφαση στο αν η εκχύλιση ελέγχεται από συνθήκες ισορροπίας ή σταθερής κατάστασης ή από τη διάχυση της μάζας στερεού στην υδατική φάση. Η ερώτηση που προφανώς τίθεται σε κάθε περίπτωση είναι ποια δοκιμή είναι η πλέον κατάλληλη. Για να απαντηθεί αυτή η ερώτηση θα πρέπει να γίνει διάκριση μεταξύ των ορίων που τίθενται λόγω νομοθεσίας, ειδικών κριτηρίων ποιότητας, καθορισμό επιπτώσεων, επιστημονική αξιολόγηση αποτελεσμάτων και εργαλείων διαχείρισης σε καθημερινή βάση (Van der Sloot et al., 1997).

Όπως έχει επισημανθεί και στο παρελθόν (Van der Sloot, 1990), ο χαρακτηρισμός ενός μεγάλου εύρους υλικών για διάφορες εφαρμογές και πρακτικές διάθεσης δεν μπορεί να καθορισθεί μόνο με την εφαρμογή μιας απλής δοκιμής. Αναφέρεται ότι ο σκοπός της κάθε δοκιμής θα πρέπει να καθορίζεται από την αρχή με ακρίβεια πριν ληφθεί οποιαδήποτε απόφαση για το ποια δοκιμή θα χρησιμοποιηθεί σε μια συγκεκριμένη περίπτωση. Οι συνθήκες της κάθε δοκιμής θα πρέπει να αντιπροσωπεύουν σε όσο γίνεται μεγαλύτερο βαθμό την κατάσταση που θα πρέπει να αποτιμηθεί. Στο πλαίσιο της ανάπτυξης δοκιμών χαρακτηρισμού αποβλήτων έχουν καθορισθεί τρεις ομάδες δοκιμών (CEN Technical Committee 292.1994).

- Δοκιμές "βασικού χαρακτηρισμού" που χρησιμοποιούνται για την εξαγωγή πληροφοριών σχετικά με τη βραχυπρόθεσμη και μακροπρόθεσμη συμπεριφορά κατά την εκχύλιση και τις χαρακτηριστικές ιδιότητες των αποβλήτων. Στις δοκιμές αυτές εξετάζονται οι λόγοι υγρού/ στερεό (LS), η σύσταση των εκχυλισμάτων, οι παράγοντες που ελέγχουν την εκχυλισσιμότητα όπως το pH, το δυναμικό οξειδοαναγωγής, η ικανότητα_συμπλοκοποίησης και διάφορες φυσικές παράμετροι.

- Δοκιμές “συμβατότητας” που χρησιμοποιούνται για να καθορίσουν εάν τα απόβλητα είναι συμβατά με βάση ειδικές τιμές αναφοράς. Οι δοκιμές αυτές επικεντρώνονται σε βασικές παραμέτρους και στη συμπεριφορά διαφόρων υλικών κατά την εκχύλιση.
- Δοκιμές “επί τόπου επιβεβαίωσης” που χρησιμοποιούνται ως ένας γρήγορος τρόπος για την επιβεβαίωση της συμπεριφοράς ενός αποβλήτου στο πεδίο σε σχέση με τις δοκιμές συμβατότητας που πραγματοποιούνται στο εργαστήριο.

Η ομαδοποίηση αυτή επιτρέπει επίσης τη διασταύρωση πληροφοριών μεταξύ των διαφόρων δοκιμών και τον ακριβέστερο χαρακτηρισμό ενός υλικού.

4.4.1 Δοκιμές εκχύλισης ενός σταδίου

Οι δοκιμές εκχύλισης ενός σταδίου (Single extraction tests) περιλαμβάνουν την ισορροπία του εξεταζόμενου στερεού υλικού (το οποίο πρέπει να θραυστεί έως ένα απαιτούμενο μέγεθος κόκκων) με ένα διάλυμα εκχύλισης σε συγκεκριμένη αναλογία στερεού – υγρού, θερμοκρασία και χρόνο επαφής. Στη συνέχεια, ο πολφός διηθείται και προσδιορίζεται η ποιότητα του εκχυλίσματος (pH, συγκέντρωση βαρέων μετάλλων κ.λπ.). Παραδείγματα δοκιμών εκχύλισης ενός σταδίου που έχουν θεσμοθετημένα όρια είναι η δοκιμή US EPA TCLP, το Γερμανικό πρότυπο DIN 38414-S4 και το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 12457 1-4, τα οποία έχουν αναπτυχθεί και εφαρμόζονται για την εκτίμηση των ιδιοτήτων εκχυλισιμότητας κοκκωδών απορριμμάτων και ιλύων.

Η δοκιμή US EPA Toxicity Characteristics Leaching Procedure (TCLP) είναι μία θεσμοθετημένη δοκιμή που έχει υιοθετηθεί από την Υπηρεσία Περιβάλλοντος των Η.Π.Α. (US EPA) ως αντικατάσταση της δοκιμής τοξικότητας (EP toxicity test) για την κατηγοριοποίηση των υλικών σε επικίνδυνα και μη επικίνδυνα. Η δοκιμή αυτή αναπτύχθηκε αρχικά για το χαρακτηρισμό βιομηχανικών αποβλήτων, με βάση το σενάριο της συναπόθεσής τους με αστικά απορρίμματα τα οποία παράγουν οργανικά οξέα κατά την αποσύνθεσή τους. Η δοκιμή TCLP χρησιμοποιείται επίσης για την εκτίμηση της αποτελεσματικότητας της σταθεροποίησης. Γενικά, η δοκιμή αυτή χρησιμοποιείται ευρέως και έχει αναγνωριστεί από πολλές περιβαλλοντικές

υπηρεσίες στη Β. Αμερική και την Ευρώπη για όλες τις κατηγορίες απορριμμάτων και σταθεροποιημένων υλικών (Πανταζίδου κ.α., 2008).

4.4.2 Δυναμικές δοκιμές

Στις δυναμικές δοκιμές το εκχυλιστικό διάλυμα ανανεώνεται, είτε συνεχώς είτε κατά διαλλείματα, προκειμένου να ολοκληρωθεί η εκχύλιση. Εξαιτίας του ότι η φυσική ακεραιότητα του υλικού συνήθως διατηρείται κατά τη διάρκεια της δοκιμής και τα δεδομένα που λαμβάνονται είναι συνάρτηση του χρόνου, οι δυναμικές δοκιμές παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την κινητική της κινητοποίησης των ρύπων. Γενικά, οι δυναμικές δοκιμές εκχυλισσιμότητας κατηγοριοποιούνται ως εξής (Πανταζίδου κ.α., 2008):

- Σειριακές δοκιμές διαλείποντος έργου (Serial batch tests),
- Δοκιμές περιφερειακής ροής (Flow-around tests),
- Δοκιμές διείσδυσης (Flow-through tests), και
- Δοκιμές Soxhlet.

4.4.3 Ειδικές δοκιμές

Ως βιοδιαθέσιμο (ή αντίστοιχα φυτοδιαθέσιμο) κλάσμα ενός τοξικού συστατικού, ορίζεται το κλάσμα (ποσοστό) του τοξικού συστατικού, το οποίο μπορεί να μεταφερθεί από ένα επικίνδυνο απόβλητο ή ρυπασμένο έδαφος, άμεσα ή έμμεσα, σε ένα έμβιο οργανισμό (ή ένα φυτό αντίστοιχα). Επομένως, όπως εύκολα προκύπτει, το βιο(φυτο)διαθέσιμο κλάσμα αποτελεί μια σημαντική ένδειξη για τις επιπτώσεις της τοξικότητας διαφόρων συστατικών, που περιέχονται σε επικίνδυνα απόβλητα ή ρυπασμένα εδάφη, σε έμβια όντα ή φυτά (Κομνίτσας, 2007).

Οι ειδικές δοκιμές εκχυλισσιμότητας (απλές δοκιμές εκχύλισης, δοκιμές εκχυλισσιμότητας PBET, δοκιμές διαδοχικών εκχυλίσεων) χρησιμοποιούνται για την διερεύνηση ειδικών θεμάτων της εκχύλισης του εδάφους, όπως για παράδειγμα η

αναλογία των βαρέων μετάλλων σε διαφορετικές χημικές μορφές, η φυτοδιαθεσιμότητα των συστατικών στο έδαφος ή η βιοδιαθεσιμότητα των ρύπων.

4.4.3.1 Απλές δοκιμές εκχύλισης

Όπως είναι γνωστό, όταν πραγματοποιείται εκχύλιση των εδαφών με διάφορους διαλύτες, στόχος είναι ο διαχωρισμός των ευδιάλυτων/ υδατοδιαλυτών ενώσεων των μεταλλικών ρύπων από τις σταθερές/ αδρανείς ενώσεις. Οι πλέον απλές μέθοδοι που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για το σκοπό αυτό, περιλαμβάνουν εκχύλιση των αποβλήτων σε ένα μόνο στάδιο, με χαρακτηριστικά παραδείγματα την πρότυπη δοκιμή τοξικότητας TCLP η οποία παρουσιάστηκε προηγουμένως (δοκιμή εκχύλισης ενός σταδίου) και την δοκιμή εκχύλισης με οργανικούς συμπλοκοποιητές. Με τις μεθόδους αυτές επιτυγχάνεται διαχωρισμός των ρυπαντών σε δύο κλάσματα, το ευδιάλυτο και το σταθερό.

Συγκεκριμένα, για τον προσδιορισμό του βιο(φυτο)διαθέσιμου κλάσματος των βαρέων μετάλλων, τα οποία περιέχονται σε απόβλητα ή ρυπασμένα εδάφη, έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα αντιδραστήρια που περιλαμβάνουν οξέα, διαλύματα οργανικών συμπλοκοποιητών (χημικά αντιδραστήρια) και άλατα αμμωνίου, ασβεστίου, βαρίου κ.λπ. Από αυτά το EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid) και το DTPA (diethylenetriamine pentaacetic acid) είναι τα γενικότερα αποδεκτά εκχυλιστικά μέσα, για τον προσδιορισμό της ποσότητας των μετάλλων που εκχυλίζεται και των μορφών που είναι διαθέσιμες στα φυτά (Van der Sloot et al., 1997).

Υπάρχουν αρκετά εκχυλιστικά μέσα του EDTA που διαφοροποιούνται ως προς τη συγκέντρωση σε EDTA (0.01-0.05 M), το pH εκχύλισης και την παρουσία άλλων αλάτων όπως για παράδειγμα το $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Για την πραγματοποίηση της δοκιμής αυτής, απαιτείται ανάμιξη μιας μικρής ποσότητας αποβλήτου ή εδάφους με διάλυμα 1 N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ και 0.02 M EDTA σε αναλογία 1:10 και ανάδευση για περίοδο 1 ώρας. Το κλάσμα των βαρέων μετάλλων που εκχυλίζεται από το EDTA (μεταφέρεται από το απόβλητο/ έδαφος στο εκχυλιστικό μέσο) χαρακτηρίζεται σαν βιο(φυτο)διαθέσιμο κλάσμα. Το κλάσμα αυτό καθορίζει σε σημαντικό βαθμό τις

προβλεπόμενες χρήσεις γης των περιοχών, που έχουν ρυπανθεί από διάθεση επικίνδυνων αποβλήτων.

Η δοκιμή εκχύλισης με DTPA, το οποίο είναι εκλεκτικός συμπλοκοποιητής, αποτελεί μέθοδο ρουτίνας για τον προσδιορισμό του φυτοδιαθέσιμου κλάσματος των μετάλλων Pb, Ni, Cu, Zn και Cd. Η επιτυχία αυτής της μεθόδου συνίσταται στο γεγονός ότι, με ένα αντιδραστήριο και με μία προσβολή του εδάφους, μπορούν να προσδιορισθούν ταυτόχρονα αρκετά ιχνοστοιχεία που συμπλοκοποιούνται με αυτό. Στο διάλυμα που παρασκευάζεται για την προσβολή του εδάφους εκτός από το DTPA προστίθεται τριαιθανολαμίνη (TEA) και CaCl_2 (διάλυμα 0.01 M). Η τριαιθανολαμίνη ρυθμίζει το pH στο 7.3 ώστε να αποτραπεί εκτεταμένη διαλυτοποίηση βαρέων μετάλλων (καθώς η διαλυτοποίηση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH), ενώ με το CaCl_2 επιτυγχάνεται ισορροπία με το εκχυλιστικό διάλυμα, γεγονός που ελαχιστοποιεί τη διαλυτοποίηση CaCO_3 από τα ασβεστούχα εδάφη. Κατά την εκτέλεση της δοκιμής, πρέπει όλα τα σκεύη που χρησιμοποιούνται να είναι απολύτως καθαρά (απαιτείται πλύσιμο με διάλυμα HCl 1 N και καθάρισμα με νερό ειδικής αντίστασης 10 MΩ ή μεγαλύτερης). Επίσης, πρέπει να αποφεύγεται η χρήση ελαστικών ή μεταλλικών εξαρτημάτων, ώστε να αποτραπεί ρύπανση του διαλύματος με ανεπιθύμητα συστατικά (Κορνίτσας, 2007).

Γενικά το EDTA προτιμάται καθώς εκχυλίζει μεγαλύτερες ποσότητες μετάλλων ενώ το διάλυμά του είναι απλό στην παρασκευή και χρήση. Το DTPA εφαρμόζεται μόνο για την εκτίμηση των διαθέσιμων κλασμάτων των μετάλλων σε ανθρακικά εδάφη (Quevauviller et al., 1996).

Στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζονται οι πιο κοινές ομάδες εκχυλιστικών μέσων που χρησιμοποιούνται στις απλές δοκιμές εκχύλισης. Παρατηρούμε, ότι χρησιμοποιείται ένα μεγάλο φάσμα εκχυλιστικών μέσων που κυμαίνεται από πολύ ισχυρά οξέα, όπως είναι το βασιλικό ύδωρ, το νιτρικό οξύ ή το υδροχλωρικό οξύ, έως ουδέτερα διαλύματα αλάτων, κυρίως CaCl_2 ή NaNO_3 . Άλλα εκχυλιστικά όπως είναι τα πρότυπα διαλύματα άλατος ή τα σύμπλοκα αντιδραστήρια, συχνά χρησιμοποιούνται λόγω της δυνατότητάς τους να σχηματίζουν πολύ σταθερά υδατοδιαλυτά σύμπλοκα με ένα ευρύ φάσμα κατιόντων. Επίσης χρησιμοποιείται ζεστό ύδωρ για την εκχύλιση του βορίου. Για την εκτίμηση της επίδρασης του

διαλυμένου οργανικού άνθρακα στην απελευθέρωση βαρέων μετάλλων στα εδάφη χρησιμοποιείται η βασική εκχύλιση με υδροξείδιο του νατρίου (Rauret, 1998).

Πίνακας 4.2. Οι πιο κοινές ομάδες εκχυλιστικών μέσων που χρησιμοποιούνται στις απλές δοκιμές εκχύλισης (Rauret, 1998).

Ομάδες	Διάλυμα
Εκχύλιση με οξέα	HNO ₃ 0.43-2 mol l ⁻¹
	Aqua regia
	HCl 0.1-1 mol l ⁻¹
	CH ₃ COOH 0.1 mol l ⁻¹
	Melich 1: HCl 0.005 mol l ⁻¹ + H ₂ SO ₄ 0.0125 mol l ⁻¹
Χηλικά αντιδραστήρια	EDTA 0.01-0.05 mols l ⁻¹ at different pH
	DTPA 0.005 mol l ⁻¹ + TEA 0.1 mol l ⁻¹
	CaCl ₂ 0.01 mol l ⁻¹
	Melich 3: CH ₃ COOH 0.02 mol l ⁻¹
	NH ₄ F 0.015 mol l ⁻¹
	HNO ₃ 0.013 mol l ⁻¹
	EDTA 0.001 mol l ⁻¹
Πρότυπα διαλύματα αλάτων	NH ₄ -acetate, acetic acid buffer pH=7, 1 mol l ⁻¹
	NH ₄ -acetate, acetic acid buffer pH=4.8, 1 mol l ⁻¹
Διαλύματα αλάτων	CaCl ₂ 0.1 mol l ⁻¹
	CaCl ₂ 0.05 mol l ⁻¹
	CaCl ₂ 0.1 mol l ⁻¹
	NaNO ₃ 0.1 mol l ⁻¹
	NH ₄ NO ₃ 1 mol l ⁻¹
	AlCl ₃ 0.3 mol l ⁻¹
BaCl ₂ 0.1 mol l ⁻¹	

4.4.3.2 Δοκιμές εκχυλισιμότητας PBET (Physiologically-Based Extraction Test)

Κατά την εκτίμηση διακινδύνευσης που σχετίζεται με τα βαρέα μέταλλα σε ρυπασμένο έδαφος, μία τυπική δίοδος έκθεσης που εξετάζεται είναι η κατάποση εδάφους από τα παιδιά. Έχει επίσης αποδειχθεί ότι μόνο ένα κλάσμα των βαρέων μετάλλων στο έδαφος που καταπίνεται από ένα παιδί, και το οποίο ονομάζεται βιοπροσβάσιμο (bioaccessible), φτάνει στο αίμα από την γαστρεντερική περιοχή. Δοκιμές σε ζώα (*in vivo* δοκιμές) που μπορεί να χρησιμοποιηθούν για τη μέτρηση της βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων στο έδαφος έχουν περιορισμένη αξία καθώς είναι ακριβές, πολύπλοκες, χρονοβόρες και μπορεί να προκαλέσουν ηθικά διλήματα. Η δοκιμή εκχυλισιμότητας Physiologically-Based Extraction Test (PBET) αποτελεί μία γρήγορη δοκιμή χημικής εκχύλισης που έχει αναπτυχθεί ως εναλλακτική των δοκιμών σε ζώα. Έχει χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα για τον προσδιορισμό της βιοπροσβασιμότητας του Pb, As και άλλων ρυπαντών τόσο σε ρυπασμένα όσο και σε σταθεροποιημένα εδάφη. Η δοκιμή PBET είναι μία *in vitro* δοκιμή η οποία βασίζεται σε μία μέθοδο που έχει αναπτυχθεί (Ruby et al., 1996) και προσομοιάζει τις συνθήκες που επικρατούν στην γαστρεντερική περιοχή υπολογίζοντας έτσι την επίδραση που έχει στον άνθρωπο η λήψη πιθανά επικίνδυνων συστατικών με την κατάποση (Πανταζίδου κ.α., 2008).

4.4.3.3 Δοκιμές διαδοχικών εκχυλίσεων (Sequential Extraction Procedures, SEP)

Οι δοκιμές διαδοχικών εκχυλίσεων (Sequential Extraction Procedures, SEP) έχουν χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα για τον προσδιορισμό των διαφορετικών μορφών των μετάλλων στα εδάφη και τα ιζήματα, παρέχοντας χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με την παρουσία και την κινητοποίηση των μετάλλων κάτω από διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες. Έχει διαπιστωθεί ότι οι μέθοδοι εκχύλισης σε ένα στάδιο είναι σύντομες και αρκετά απλές, αλλά έχουν το μειονέκτημα της δυσκολίας εξεύρεσης ενός αποτελεσματικού αντιδραστηρίου, το οποίο να διαλυτοποιεί ποσοτικά όλες τις ευδιάλυτες μορφές των μετάλλων, χωρίς να προσβάλλει τις

υπολειμματικές μορφές. Αντίθετα, με τις μεθόδους εκχύλισης σε πολλαπλά στάδια μπορεί να προσδιορισθεί η κατανομή των ρυπαντών σε πολλαπλά κλάσματα διαφορετικής διαθεσιμότητας. Οι δοκιμές αυτές περιλαμβάνουν διαδοχικές εκχυλίσεις του ρυπασμένου εδάφους με κατάλληλα επιλεγμένους διαλύτες. Είναι πιο χρονοβόρες από τις απλές δοκιμές, αλλά παρέχουν περισσότερες πληροφορίες για την προέλευση, τη βιολογική και φυσικοχημική διαθεσιμότητα και τις πιθανότητες διασποράς των ρυπαντών.

Η εφαρμογή μεθόδων διαδοχικών εκχυλίσεων δίδει ικανοποιητικές απαντήσεις στα ακόλουθα ερωτήματα:

- Σε ποια χημική μορφή βρίσκονται οι ρυπαντές, π.χ. ως προσροφημένα ιόντα, ως ανθρακικές ενώσεις κ.λπ.
- Σε ποιες γεωχημικές φάσεις του εδάφους (π.χ. οξείδια Fe-Mn, οργανική ουσία, ανθρακικά ορυκτά, θειούχα ορυκτά κ.λπ.) παρατηρείται η μεγαλύτερη συσσώρευση των μεταλλικών ρυπαντών.
- Ποια είναι η τάση διαλυτοποίησης/ αποδέσμευσης των ρυπαντών, σε διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες, κυρίως σε σχέση με τις μεταβολές του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής.

Με την ανάπτυξη μεθόδων διαδοχικών εκχυλίσεων έχουν ασχοληθεί πολλοί ερευνητές. Για το λόγο αυτό οι προτεινόμενες μέθοδοι παρουσιάζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις ως προς:

- τον αριθμό των κλασμάτων των τοξικών μετάλλων τα οποία προσδιορίζουν,
- τα αντιδραστήρια και τις συνθήκες κάθε σταδίου εκχύλισης,
- την αλληλουχία των σταδίων.

Στην σχετική βιβλιογραφία υπάρχει μία ασάφεια στην χρήση των όρων: κλάσμα, χημική μορφή του μετάλλου και γεωχημική φάση του εδάφους. Επομένως πρέπει να δοθούν οι ακόλουθες διευκρινήσεις για τους όρους αυτούς:

Κλάσμα είναι το ποσοστό του μετάλλου που διαλύεται στο συγκεκριμένο εκχυλιστικό διάλυμα του κάθε σταδίου. Η *χημική μορφή του μετάλλου* (species)

αντιστοιχεί είτε στον ειδικό μηχανισμό με τον οποίο τα μεταλλοκατιόντα συνδέονται με τα συστατικά του εδάφους: ιονεναλλαγή και ειδική προσρόφηση, είτε στις διακριτές χημικές ενώσεις των μετάλλων, π.χ. ανθρακικές, οξειδία, θειούχες, κ.λπ. Οι αναφερόμενες *γεωχημικές φάσεις* του εδάφους αντιστοιχούν στα βασικά συστατικά του εδάφους, όπως ανθρακικά ορυκτά, π.χ. CaCO_3 , οξειδία Fe-Mn, οργανική ουσία κ.λπ. Έχει διαπιστωθεί ότι σε ορισμένες φάσεις όπως τα οξειδία Fe-Mn και την οργανική ουσία, παρατηρείται η μεγαλύτερη συσσώρευση των μετάλλων. Στις διάφορες μεθόδους ορισμένα κλάσματα αντιστοιχίζονται με συγκεκριμένη χημική μορφή των μετάλλων (π.χ. εναλλαγής, προσρόφησης, ανθρακικό, κ.λπ.) και άλλα με γεωχημικές φάσεις (π.χ. οξειδία Fe-Mn, οργανικό, κ.λπ.).

Σε πολλές πρόσφατες δημοσιεύσεις έχει αμφισβητηθεί η δυνατότητα ποσοτικής συσχέτισης των κλασμάτων των τοξικών ρυπαντών με συγκεκριμένες χημικές ενώσεις. Αυτό το συμπέρασμα προέκυψε από πειραματικά αποτελέσματα, τα οποία αποδεικνύουν ότι η ανάκτηση της κάθε χημικής μορφής (π.χ. ανθρακικό κλάσμα) διαφοροποιείται ανάλογα με το μεταλλοκατιόν (π.χ. Pb, Zn, Cd, κ.λπ.) και τη διαδοχή στη χρήση των διάφορων αντιδραστηρίων. Οι περισσότεροι ερευνητές σήμερα συμφωνούν στο γεγονός ότι η κατανομή των μετάλλων σε κλάσματα έχει συμβατικό και λειτουργικό χαρακτήρα και δεν αποτελεί ακριβή ποσοτική ανάλυση των ιδιαίτερων χημικών μορφών ή της συσσώρευσης των μετάλλων σε συγκεκριμένες γεωχημικές φάσεις. Παρά την κριτική που έχει ασκηθεί στην τεχνική, όσον αφορά στην αναλυτική ακρίβεια και ερμηνεία των μετρήσεων, η μέθοδος εξακολουθεί να θεωρείται ως ένα ιδιαίτερα χρήσιμο εργαλείο για την εκτίμηση της τάσης διαλυτοποίησης των μετάλλων σε διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες, π.χ. αυξημένη παρουσία αλάτων, ελαφρώς όξινο περιβάλλον, συνθήκες έλλειψης οξυγόνου ή οξειδωτικές συνθήκες (Κομνίτσας, 2007).

Χαρακτηριστικά πεδία εφαρμογής της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων είναι:

- **Εδάφη**, για τον προσδιορισμό του κλάσματος των μετάλλων που θεωρείται “ευδιάλυτο ή υδατοδιαλυτό” και διαθέσιμο στα φυτά.

- **Ιλύες** από αερόβια ή αναερόβια επεξεργασία αστικών λυμάτων, για να προσδιοριστεί η κινητικότητα των μετάλλων και να αποφασιστεί η καταλληλότερη μέθοδος τελικής διάθεσης, π.χ. διάθεση στο έδαφος (αερόβιες/ οξειδωτικές συνθήκες) ή διάθεση στη θάλασσα (αναερόβιες/ μη οξειδωτικές συνθήκες).
- **Ιζήματα ποταμών, λιμνών και θαλασσών**, για να αποτιμηθούν οι κίνδυνοι για το περιβάλλον. Έχει αποδειχθεί πειραματικά, ότι σε πολλές περιπτώσεις, αυτά τα ιζήματα προκαλούν σημαντική περιβαλλοντική ρύπανση και πρέπει άμεσα να απομακρυνθούν από τον πυθμένα.
- **Μεταλλευτικά και μεταλλουργικά απόβλητα**. Αν και η μέθοδος των διαδοχικών εκχυλίσεων δεν είναι προσαρμοσμένη για το χαρακτηρισμό μεταλλουργικών και μεταλλευτικών αποβλήτων, έχουν αναφερθεί παραδείγματα εφαρμογής της σε αρκετές περιπτώσεις.

Έχουν αναπτυχθεί αρκετές δοκιμές διαδοχικών εκχυλίσεων οι οποίες περιλαμβάνουν συνήθως 5 έως 7 στάδια εκχύλισης. Η πιο γνωστή και ευρέως εφαρμοζόμενη διαδικασία αναπτύχθηκε από τους Tessier et al., (1979) και περιλαμβάνει την εφαρμογή πέντε διαδοχικών σταδίων εκχύλισης με τη χρήση διαλυμάτων $MgCl_2$, CH_3COOH/Na , $NH_2OH.HCl$, $HNO_3+H_2O_2$ και $HF+HClO_4$. Με τη μέθοδο αυτή η συνολική συγκέντρωση των μετάλλων ταξινομείται στα ακόλουθα πέντε κλάσματα των τοξικών συστατικών: υδατοδιαλυτό, ανθρακικό, αναγώγιμο, οξειδώσιμο (δεσμευμένο σε οξειδία σιδήρου και μαγγανίου) και υπόλειμμα. Τα δύο πρώτα κλάσματα, το υδατοδιαλυτό και το ανθρακικό αντιπροσωπεύουν το ποσοστό των μετάλλων που κινητοποιείται εύκολα σε ουδέτερα (εναλλαγής) και ελαφρά όξινα (ανθρακικό) νερά και θεωρείται ότι παρέχουν έμμεσες πληροφορίες σχετικά με το βιο(φυτο)διαθέσιμο κλάσμα των μετάλλων στο έδαφος, δηλαδή αυτά τα οποία είναι άμεσα ή έμμεσα προσλήψιμα από ανθρώπους, ζώα και φυτά. Το αναγώγιμο και το οξειδώσιμο κλάσμα περιγράφουν την πιθανή κινητοποίηση των μετάλλων κάτω από αναγωγικές ή οξειδωτικές συνθήκες και τέλος το κλάσμα που εκφράζει το υπόλειμμα αντιπροσωπεύει τις αδρανείς μορφές των μετάλλων, οι οποίες δεν αναμένεται να απελευθερωθούν κάτω από συνθήκες που συνήθως επικρατούν στη φύση (Πανταζίδου κ.α., 2008).

Στον Πίνακα 4.3, παρουσιάζονται ως παράδειγμα οι χημικές μορφές του Pb που μπορούν να προσδιοριστούν σε ρυπασμένα εδάφη, όπως επίσης οι γεωχημικές φάσεις και τα εκχυλιστικά αντιδραστήρια του κάθε σταδίου.

Πίνακας 4.3. Χημικές μορφές Pb, γεωχημικές φάσεις και εκχυλιστικά αντιδραστήρια.

Κλάσμα	Χημική μορφή	Γεωχημική φάση	Εκχυλιστικό αντιδραστήριο
Υδατοδιαλυτό	Pb^{2+}		$MgCl_2$
Ανθρακικό	$PbCO_3$	$CaCO_3$	CH_3COOH
Αναγώγιμο	PbO_2	Fe(II,III)-(O,OH), Mn(II,IV,VI)(O,OH)	NH_4OCl
Οξειδώσιμο	PbS	Οργανική ουσία	H_2O_2
Υπόλειμμα	Pb_2SiO_4	Αργιλοπυριπτικές ενώσεις	$HF/HClO_4$

Στη συνέχεια παρουσιάζεται αναλυτικά, ανά στάδιο, η περιγραφή της μεθόδου (Κομνίτσας, 2007).

Υδατοδιαλυτό

Στο κλάσμα αυτό περιέχονται τα μεταλλοκατιόντα, που συγκρατούνται με απλούς μηχανισμούς ιοντο-ανταλλαγής στην επιφάνεια των συστατικών του εδάφους. Η εκρόφηση αυτών των ιόντων από την επιφάνεια των εδαφών επιτυγχάνεται με ανάμιξη του εδάφους με κατάλληλα διαλύματα αλάτων, π.χ. $MgCl_2$. Ως σημαντικότεροι μηχανισμοί εκρόφησης θεωρούνται: α) η αντικατάσταση των προσροφημένων μετάλλων από το κατιόν του άλατος σε διάλυση, π.χ. αντικατάσταση προσροφημένου Pb^{2+} από το Mg^{2+} και β) η δημιουργία ισχυρών υδατοδιαλυτών συμπλόκων μεταξύ των μετάλλων και των ανιόντων του άλατος, π.χ. $PbCl_4^{2-}$.

Ανθρακικό

Στο κλάσμα αυτό περιέχονται οι ανθρακικές ενώσεις των μεταλλικών ρυπαντών, όπως επίσης και τα μεταλλοκατιόντα που βρίσκονται εγκλωβισμένα στα ανθρακικά συστατικά του εδάφους. Για την εκλεκτική διαλυτοποίηση του ανθρακικού κλάσματος χρησιμοποιείται ως εκχυλιστικό μέσο μίγμα οξικού νατρίου (CH_3COONa) και οξικού οξέος (CH_3COOH) με $\text{pH}=5$. Δεν γίνεται χρήση καθαρού οξικού οξέος ($\text{pH}\sim 2$) για να αποφευχθεί η ταυτόχρονη διαλυτοποίηση των περιεχομένων οξειδίων.

Αναγώγιμο

Το αναγώγιμο κλάσμα περιλαμβάνει τα μέταλλα που βρίσκονται είτε υπό μορφή δυσδιάλυτων οξειδίων, είτε είναι εγκλεισμένα σε οξείδια Fe-Mn. Πρέπει να σημειωθεί ότι ως δυσδιάλυτα συστατικά θεωρούνται τα οξείδια των κατιόντων που βρίσκονται σε υψηλότερη οξειδωτική βαθμίδα, π.χ. τα οξείδια/ υδροξείδια του τρισθενούς σιδήρου είναι περισσότερο δυσδιάλυτα από τα αντίστοιχα του δισθενούς σιδήρου. Τα κλάσματα αυτά χαρακτηρίζονται ως αναγώγιμα, διότι αποδεσμεύονται με την αναγωγή των μεταλλοκατιόντων σε χαμηλότερη οξειδωτική βαθμίδα. Για την παραλαβή του κλάσματος αυτού χρησιμοποιείται ως αναγωγικό αντιδραστήριο το άλας NH_4OCl . Το εκχυλιστικό μέσο είναι οξικό οξύ (CH_3COOH 25 % κ.ο.) για τη δημιουργία όξινου περιβάλλοντος.

Οξειδώσιμο

Το οξειδώσιμο κλάσμα περιλαμβάνει τα μεταλλοκατιόντα που βρίσκονται στη μορφή οξειδώσιμων χημικών ενώσεων, π.χ. θειούχα ορυκτά, ή συστατικά που προσροφώνται στις οργανικές ενώσεις λόγω δημιουργίας ισχυρών χηλικών συμπλόκων. Το οξειδώσιμο κλάσμα προκύπτει με προσβολή του υπολείμματος του προηγούμενου σταδίου σε έντονες οξειδωτικές συνθήκες (H_2O_2 30 %, $\text{pH}=2$ και $85\text{ }^\circ\text{C}$), με σκοπό την ταυτόχρονη προσβολή των οργανικών και θειούχων ενώσεων. Παρ' όλα αυτά, είναι πιθανόν τα δυσκατέργαστα θειούχα ορυκτά να παραμείνουν στην υπολειμματική φάση.

Υπόλειμμα

Στο τελευταίο κλάσμα παραμένουν οι σταθερές μορφές των μετάλλων. Πρόκειται κυρίως για τα μεταλλοκατιόντα που βρίσκονται στο πλέγμα δυσδιάλυτων πυριτικών ορυκτών. Είναι όμως πιθανό να παραμείνουν στο κλάσμα αυτό και άλλα δυσδιάλυτα συστατικά, τα οποία δεν έχουν παραληφθεί ποσοτικά στα προηγούμενα στάδια προσβολής. Η ποσοτική παραλαβή των δυσδιάλυτων ενώσεων γίνεται με θέρμανση του πολφού που προκύπτει από την ανάμιξη του υλικού με ισχυρά οξέα. Ο πολφός θερμαίνεται σε υψηλή θερμοκρασία, μέχρις ότου διαλυτοποιηθεί όλη η ποσότητα των δυσδιάλυτων ενώσεων. Πρέπει να σημειωθεί, ότι οι πυριτικές ενώσεις διαλυτοποιούνται μόνο με υδροφθορικό οξύ.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται για την εκτέλεση της δοκιμής αυτής περιγράφεται στη συνέχεια. Οι διαδοχικές εκχυλίσεις γίνονται σε ποσότητα 1 g λειοτριβημένου υλικού. Η σύσταση των εκχυλιστικών διαλυμάτων όπως επίσης και οι συνθήκες εκχύλισης περιγράφονται στον Πίνακα 4.4.

Οι εκχυλίσεις λαμβάνουν χώρα σε σωλήνες προπυλενίου 50 mL, ώστε να περιοριστούν οι απώλειες στερεού υλικού. Ο διαχωρισμός του εκχυλιστικού διαλύματος μεταξύ των διαφόρων σταδίων των διαδοχικών εκχυλίσεων γίνεται με φυγοκέντρηση, ενώ από το υπερκείμενο διάλυμα παραλαμβάνεται η κατάλληλη ποσότητα δείγματος για την πραγματοποίηση αναλύσεων. Οι ποσότητες αυτές αραιώνονται σε ογκομετρικές φιάλες των 50 mL και προσδιορίζεται η συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων. Μετά το διαχωρισμό του εκχυλιστικού διαλύματος, το στερεό υπόλειμμα ξεπλένεται με 8 mL απιονισμένου νερού και ακολουθεί φυγοκέντρηση και απόχυση του νερού. Στη συνέχεια προστίθενται τα αντιδραστήρια του επόμενου σταδίου. Η ανάδευση και η ρύθμιση της θερμοκρασίας εξασφαλίζεται με τη χρήση δονούμενου υδατόλουτρου. Το τελευταίο στάδιο της πλήρους προσβολής λαμβάνει χώρα σε αβαθή ποτήρια Teflon, τα οποία αντέχουν τόσο την παρουσία HF όσο και τις υψηλές θερμοκρασίες. Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στα επιμέρους κλάσματα, εκφράζονται συνήθως σε mg μετάλλου ανά kg στερεού (Tessier et al., 1979).

Πίνακας 4.4. Περιγραφή των δοκιμών των διαδοχικών εκχυλίσεων των Tessier et al., 1979.

Κλάσμα	Συνοπτική πειραματική διαδικασία
Υδατοδιαλυτό	8 ml MgCl ₂ , (pH 7) Θερμοκρασία δωματίου Συνεχής ανάδευση για 1 ώρα
Ανθρακικό	8 ml NaOAc, (pH 5) Θερμοκρασία δωματίου Συνεχής ανάδευση για 5 ώρες
Αναγώγιμο	20 ml 0.04 M NH ₂ OH.HCl, σε 25 % (κ.ο.) HOAc Θερμοκρασία 96±3 °C Περιστασιακή ανάδευση για 6 ώρες
Οξειδώσιμο	α) 3 ml 0.02 M HNO ₃ +5 ml 30 % H ₂ O ₂ (pH 2) Θερμοκρασία 85±2 °C Περιστασιακή ανάδευση για 2 ώρες β) Προσθήκη: 3 ml 30 % H ₂ O ₂ (pH 2) Θερμοκρασία 85±2 °C Περιστασιακή ανάδευση για 3 ώρες γ) Ψύξη δ) Προσθήκη: 3 ml 3.2 M NH ₄ Oac, 20 % (κ.ο.) HNO ₃ ε) Αραίωση σε 20 ml Συνεχής ανάδευση για 30 λεπτά
Υπόλειμμα	α) Προσβολή με 5:1 μίγμα HF και HClO ₄ Διάλυμα πυκνού HClO ₄ (2 ml) και HF (10 ml) β) Εξάτμιση γ) Προσθήκη: HClO ₄ (1 ml) και HF (10 ml) δ) Εξάτμιση ε) Προσθήκη: HClO ₄ (1 ml) στ) Εξάτμιση ζ) Διαλυτοποίηση σε 12 N HCl και αραίωση σε 25 ml

Κεφάλαιο 5

Ανάπτυξη των μεθόδων διαδοχικών εκχυλίσεων και σύγκριση μεταξύ τους

5.1 Εισαγωγή στις μεθόδους διαδοχικών εκχυλίσεων

Όπως αναφέρθηκε, λόγω του υψηλού ενδιαφέροντος που υπήρχε για τις διαδοχικές εκχυλίσεις, το 1979 προέκυψε η κλασική εργασία των Tessier et al., με πέντε στάδια εκχύλισης για την κλασμάτωση των εξής μετάλλων: Cd, Co, Cu, Fe, Pb, Mn, Ni και Zn, σε ιζήματα ποταμών που περιείχαν χαμηλά επίπεδα εν δυνάμει τοξικών ουσιών (PTEs-potentially toxic elements).

Επομένως, σύμφωνα με τη μέθοδο αυτήν, τα εκχυλιζόμενα στοιχεία διαχωρίζονται στα εξής κλάσματα:

- 1) **«υδατοδιαλυτό + ανταλλάξιμο»** (διάλυμα χλωριούχου μαγνησίου, pH 7.0),
- 2) **«συνδεδεμένο με τα ανθρακικά άλατα»** (διάλυμα οξικού αμμωνίου, 1 M, pH 5.0),
- 3) **«συνδεδεμένο με τα οξείδια Fe-Mn»** (διάλυμα υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης, 0.04 M σε 25 % οξικό οξύ),
- 4) **«συνδεδεμένο με την οργανική ουσία»** (διάλυμα νιτρικού οξέος, 0.02 M, πυκνό διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου, pH 2.0, διάλυμα οξικού αμμωνίου, 3.2 M σε 20 % νιτρικό οξύ) και
- 5) **«συστατικό της δομής των ορυκτών»** (πυκνά διαλύματα οξέων: υπερχλωρικού, υδροφθορικού και υδροχλωρικού).

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν επιλέχθηκαν βάση της ικανότητάς τους για απομάκρυνση των αναλυόμενων ουσιών από συγκεκριμένες, κύριες φάσεις ιζημάτων - είτε μέσω ανταλλαγής είτε μέσω διαλυτοποίησης. Τα στάδια εκχύλισης αντιπροσώπευαν ακραίες, σημαντικές αλλαγές των περιβαλλοντικών συνθηκών, που θα μπορούσαν να επηρεάσουν τους δεσμούς των μετάλλων στα ιζήματα π.χ.

αύξηση της οξύτητας (από την όξινη βροχή ή την απόρριψη βιομηχανικών αποβλήτων), μείωση της οξύτητας (μετά από εναπόθεση σε στήλη) και οξειδωση (μετά από απόθεση ανοξικών ιζημάτων).

Η αρχική μέθοδος των Tessier et al. (1979), τροποποιήθηκε από διάφορους ερευνητές και οι τροποποιήσεις της αφορούσαν μερικώς τα προτεινόμενα αντιδραστήρια και τη σειρά εκχύλισης των κλασμάτων. Το πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου, καθώς και παρομοίων μεθόδων όταν χρησιμοποιούνται σε γεωργικά εδάφη, είναι ότι διαχωρίζουν το **«υδατοδιαλυτό + ανταλλάξιμο»** κλάσμα των στοιχείων, που συνήθως συσχετίζεται με την πρόσληψη από τα φυτά, από τα υπόλοιπα κλάσματα.

Στη δεκαετία του 1980, σε μια προσπάθεια εναρμόνισης των διαφορετικών μεθοδολογιών των διαδικασιών εκχύλισης που εφαρμόζονται, το European Community Bureau of Reference (BCR) πρότεινε μια μέθοδο διαδοχικής εκχύλισης μετάλλων που περιλάμβανε τρία στάδια εκχύλισης, με σκοπό την παραγωγή πιστοποιημένων υλικών αναφοράς (CRMs) (Ure et al., 1993). Η μέθοδος αυτή είναι ευρέως αποδεκτή και εφαρμόζεται σε διαδικασίες διαχωρισμού κλασμάτων μετάλλων διαφόρων περιβαλλοντικών δειγμάτων (Araïn et al., 2008). Σύμφωνα με την μέθοδο BCR (Pueyo et al., 2008, Rauret et al., 1999, Σαμουργιαννίδης, 2010), τα στοιχεία εκχυλίζονται σε τρία κλάσματα:

- 1) **«διαλυτό σε ασθενές οξύ»** (διάλυμα οξικού οξέος, 0.11 M), στο οποίο περιλαμβάνονται οι **«υδατοδιαλυτές + ανταλλάξιμες»** μορφές των στοιχείων, αλλά και αυτές που είναι **«συνδεδεμένες με τα ανθρακικά άλατα»** (η τελευταία περίπτωση αφορά τα ασβεστούχα εδάφη).
- 2) **«συνδεδεμένο με τα αναγωγήμα συστατικά»** (διάλυμα υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης, 0.5 M, pH 1.5), στο οποίο περιλαμβάνονται οι μορφές των στοιχείων που είναι **«συνδεδεμένες με τα οξειδία Fe-Mn»**.
- 3) **«συνδεδεμένο με τα οξειδώσιμα συστατικά»** (πυκνό διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου, διάλυμα οξικού αμμωνίου, 1 M, pH 2.0), στο οποίο περιλαμβάνονται οι μορφές των στοιχείων που είναι **«συνδεδεμένες με την οργανική ουσία»**.

Ο μη διαχωρισμός του «**υδατοδιαλυτού + ανταλλαξιμού**» κλάσματος, πιθανόν να αποτελεί μειονέκτημα της μεθόδου, σε ασβεστούχα εδάφη.

Η αρχική μέθοδος BCR τροποποιήθηκε από διάφορους ερευνητές και μια από τις τροποποιήσεις ήταν η προσθήκη και τέταρτου κλάσματος, αυτού του «**διαλυτοποιήσιμου με βασιλικό ύδωρ**» στο οποίο περιλαμβάνονται οι μορφές των στοιχείων που είναι «**συστατικά της δομής των ορυκτών**».

Οι διαδοχικές εκχυλίσεις, αρχικά αναπτύχθηκαν για την παροχή πληροφοριών σχετικά με τις πιθανές επιπτώσεις των ιζημάτων με PTEs στην ποιότητα των υδάτων. Ωστόσο, σύντομα ακολούθησαν και διάφορες εφαρμογές στο έδαφος, ενώ από τις αρχές του 1990, ένας μεγάλος αριθμός ερευνητών χρησιμοποίησαν αυτήν την προσέγγιση για την κλασμάτωση των PTEs (και σε ορισμένες περιπτώσεις και ραδιονουκλεϊδίων) σε διαφορετικά υποστρώματα. Η χρήση διαφορετικών μεθόδων, με διαφορετικό αριθμό σταδίων, αντιδραστηρίων αλλά και συνθηκών εκχύλισης, σήμαινε ότι γρήγορα θα ήταν δύσκολη η ουσιαστική σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων που λαμβάνονται από διαφορετικά εργαστήρια. Επομένως, έγινε σαφής η ανάγκη εναρμόνισης των διαφορετικών μεθόδων εκχύλισης (Bacon and Davidson, 2008). Στη βιβλιογραφία αναφέρονται αρκετές περιπτώσεις εφαρμογής των δύο μεθόδων διαδοχικής εκχύλισης σε διάφορα μέταλλα που βρίσκονται σε εδάφη, ιζήματα και ιλύες, σύγκρισης μεταξύ τους ή με μεθόδους απλής εκχύλισης και εκτίμησης των κλασμάτων που πιθανόν να αποτελούν τις διαθέσιμες μορφές για τα φυτά.

Είναι ίσως έκπληξη το γεγονός ότι δεν υπάρχει μια κοινώς αποδεκτή σύντμηση για τις διαδοχικές εκχυλίσεις. Αυτό, σε συνδυασμό με το γεγονός ότι η σύντμηση SE δεν πρέπει να χρησιμοποιείται από την στιγμή που ήδη χρησιμοποιείται για το σύνολο των εκχυλίσεων, είχε ως αποτέλεσμα να χρησιμοποιούνται μια σειρά από διαφορετικές συντμήσεις ουσιαστικά για το ίδιο πράγμα. Οι συντμήσεις αυτές περιλαμβάνουν: SCE (διαδοχικές χημικές εκχυλίσεις), SEP (διαδικασίες διαδοχικών εκχυλίσεων), SES (σχέδια διαδοχικών εκχυλίσεων), SET (δοκιμές διαδοχικών εκχυλίσεων), SSD (επιλεκτικές διαδοχικές διαλυτοποιήσεις), SSE (επιλεκτική διαδοχική εκχύλιση και διαδοχική επιλεκτική εκχύλιση) και SSEP (σύντομες διαδικασίες διαδοχικών εκχυλίσεων).

5.1.1 Μεθοδολογία

Αν και οι ερευνητές συχνά αναφέρουν, για παράδειγμα την μέθοδο BCR, σαν την διαδικασία που χρησιμοποιήθηκε, μια λεπτομερής διερεύνηση αποκαλύπτει ότι υπάρχουν διαφορές μεταξύ των συνθηκών που ορίζονται με την μέθοδο της BCR και εκείνων που περιγράφονται από τους ερευνητές. Αυτό ισχύει ιδίως για τις συνθήκες ανάδευσης. Οι ερευνητές μπορούν να χρησιμοποιήσουν μόνο τον εξοπλισμό που έχουν στη διάθεσή τους και αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι εκχυλίσσεις να πραγματοποιούνται κάτω από ένα φάσμα διαφορετικών συνθηκών. Οι Jensen et al. (2006), για παράδειγμα, χρησιμοποιούν ακόμα την μέθοδο BCR με ταχύτητα ανάδευσης 100 στροφές/ λεπτό (απροσδιόριστος τύπος αναδευτήρα).

Δεν έχουν όλα τα εργαστήρια κλιματισμό, έτσι οι εκχυλίσσεις που πραγματοποιούνται στη Νότια Ευρώπη είναι πιθανότατα εκτός του εύρους των θερμοκρασιών που ορίζονται με την μέθοδο BCR. Αυτές οι αποκλίσεις από τις προκαθορισμένες συνθήκες σπάνια καταγράφονται. Έχουν όμως σημασία αυτές οι αποκλίσεις; Μάλλον όχι, αλλά η πραγματική απάντηση είναι ότι δεν ξέρουμε γιατί αυτά τα ζητήματα δεν έχουν διερευνηθεί πλήρως. Η ενέργεια που απαιτείται κατά την διαδικασία ανάδευσης θα μπορούσε να επηρεάσει αρκετά την αποδοτικότητα της εκχύλισης, αλλά οι περισσότερες αναδεύσεις πραγματοποιούνται κατά τη διάρκεια της νύχτας, ούτως ώστε η εκχύλιση να ολοκληρώνεται εντός του χρονοδιαγράμματος. Εάν ωστόσο οι αναδεύσεις πραγματοποιηθούν σε υψηλές ταχύτητες, υπάρχει κίνδυνος τα δείγματα να φυγοκεντρηθούν και όχι να αναδευθούν. Είναι σημαντική η επιλογή μιας ταχύτητας ανάδευσης που να διατηρεί τη στερεά φάση σε αιώρηση και να διατηρούνται έτσι οι συνθήκες όπως είναι η θερμοκρασία σταθερές κατά τη διάρκεια της μελέτης. Με τον τρόπο αυτό μπορεί κανείς να εμπιστευθεί ότι τα δεδομένα έχουν ληφθεί υπό τις ίδιες συνθήκες και κατά συνέπεια είναι συγκρίσιμα. Επομένως για να μπορούν να συγκριθούν τα δεδομένα μιας μελέτης με τα δεδομένα μιας άλλης, παίζει σημαντικό ρόλο η συνοχή των μεθόδων και οι συνθήκες εκχύλισης.

5.1.2 Σκοπός και προδιαγραφές της μεθόδου

Η μέθοδος των διαδοχικών εκχυλίσεων είναι πλέον αποδεκτή και χρησιμοποιείται ευρέως. Η προσέγγιση της μεθόδου σε περιβαλλοντικά δείγματα, οδήγησε στην καλύτερη κατανόηση της συμπεριφοράς των PTEs και στην παραγωγή μεγάλου όγκου χρήσιμων δεδομένων, στην εκτίμηση των πιθανών κινδύνων από περιβαλλοντικούς ρύπους. Ωστόσο, η γρήγορη εξάπλωση της μεθόδου προκάλεσε παρανόηση στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων. Οι διαδικασίες συχνά εφαρμόζονταν χωρίς να γίνεται αξιολόγηση των αποτελεσμάτων και ειδικότερα χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η λειτουργικότητα της μεθόδου των εκχυλίσεων.

Είναι εξαιρετικά σημαντικό να γίνει κατανοητό ότι με τις διαδοχικές εκχυλίσεις, διαχωρίζεται το περιεχόμενο των δειγμάτων με PTEs σε κλάσματα, τα οποία είναι ευδιάλυτα με συγκεκριμένα αντιδραστήρια και κάτω υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Ενώ τα αντιδραστήρια αυτά συχνά επιλέγονται με στόχο να εκχυλιστούν συγκεκριμένες φάσεις ορυκτών - και μπορεί πράγματι σε πολλές περιπτώσεις αυτό να συμβαίνει - η επιλεκτικότητα αυτή δεν μπορεί να θεωρηθεί ως δεδομένη. Ως εκ τούτου, η ερμηνεία των αποτελεσμάτων των διαδοχικών εκχυλίσεων όσον αφορά τους δεσμούς των ιχνοστοιχείων με συγκεκριμένα μέταλλα είναι άσκοπη, εκτός και αν επιπλέον εφαρμοστούν αναλυτικές τεχνικές X-ray, στα υπολείμματα κάθε σταδίου εκχύλισης για να προσδιοριστούν επακριβώς τα στερεά συστατικά που εναπομένουν (Sulkowski and Hirner, 2006).

Παρότι δεν ορίστηκε ειδικά σαν ένα πρόβλημα στις διαδοχικές εκχυλίσεις, αλλά γενικότερα στις μελέτες δημιουργίας νέων ειδών, θα πρέπει να εξεταστεί η επίδραση που μπορεί να έχει ο τρόπος παρασκευής των δειγμάτων στην κατανομή των μετάλλων, ιδίως στις μελέτες ιζημάτων. Δείγμα ιζήματος που έχει υποστεί ξήρανση και λειοτρίβιση έχει αποδειχθεί επανειλημμένως ότι οδηγεί σε ανακατανομή των μετάλλων σε άλλες εκχυλίσιμες μορφές. Δυστυχώς, η επαναληψιμότητα της ανάλυσης σε υγρά δείγματα ήταν λιγότερο ικανοποιητική σε σχέση με τα δείγματα που έχουν υποστεί ξήρανση. Η διαδικασία ψύξης-ξηράνσης δεν διαφυλάσσει την κλασμάτωση των μετάλλων σε ανοξικά ιζήματα. Έχει διατυπωθεί η άποψη ότι τα ιζήματα και τα εδαφικά δείγματα πρέπει να λαμβάνονται

και να αναλύονται σε αδρανή ατμόσφαιρα, προκειμένου να μειωθεί ο κίνδυνος οξειδωσης (Zehl and Einax, 2005).

Είναι αρκετοί οι λόγοι για τους οποίους, τα ιχνοστοιχεία των μετάλλων που συνδέονται με συγκεκριμένες φάσεις ορυκτών δεν μπορούν να προσδιοριστούν ποσοτικά με τις διαδοχικές εκχυλίσεις. Σε αυτούς περιλαμβάνονται:

- α) η ανακατανομή των αναλυόμενων ουσιών μεταξύ των φάσεων κατά τη διάρκεια των εκχυλίσεων,
- β) η μη επιλεκτικότητα των αντιδραστηρίων με στόχο να εκχυλιστούν συγκεκριμένες φάσεις ορυκτών,
- γ) η ατελής εκχύλιση,
- δ) η καθίζηση «νέων» φάσεων κατά την εκχύλιση.

Έχει συγκεντρωθεί ένας σημαντικός αριθμός στοιχείων που επιβεβαιώνουν τη σημασία των παραπάνω παραγόντων και βασίζονται σε μεγάλο αριθμό μελετών οι οποίες χωρίζονται σε δύο ομάδες – σε αυτές που χρησιμοποιούν συνθετικά και σε αυτές που χρησιμοποιούν φυσικά δείγματα.

5.1.3 Κύριες παράμετροι για τον προσδιορισμό σχεδίου διαδοχικών εκχυλίσεων

Λόγω της διαφορετικότητας των ιζημάτων αλλά και της σύνθεσης του εδάφους, χρησιμοποιείται ένα ευρύ φάσμα σχεδίων εκχύλισης τα οποία είναι άμεσα διαθέσιμα για διάφορα μέταλλα και παραλλαγές των συνθηκών εκχύλισης. Για τον σωστό σχεδιασμό μιας δοκιμής εκχύλισης, θα πρέπει να ληφθούν υπόψη οι εξής παράμετροι (Hlavay et al., 2004):

- **Τα εκχυλιστικά μέσα.** Οι χημικές και φυσικές παρεμβάσεις τόσο στα στάδια εκχύλισης όσο και στα στάδια ανάλυσης, αντίστοιχα.
- **Στάδια εκχύλισης.** Επιλεκτικότητα, διεργασίες επαναπροσρόφησης και ανακατανομής. Εάν τα απλά εκχυλιστικά μέσα που χρησιμοποιούνται σε κάθε στάδιο επιλέγονται βάση της ιοντοανταλλακτικής τους ή της οξειδοαναγωγικής τους

ικανότητας, κάθε στάδιο θα πρέπει να σχεδιάζεται ξεχωριστά ακολουθώντας κάποιες ειδικές εκτιμήσεις (Wenzel et al., 1995).

- **Οι συγκεντρώσεις των χημικών αντιδραστηρίων.** Η αποτελεσματικότητα του εκχυλιστικού μέσου στην διαλυτοποίηση ή στην επαναπροσρόφηση των ιχνοστοιχείων σε ιζήματα και εδάφη συνήθως αυξάνεται, με την αύξηση της συγκέντρωσης ή της ιοντικής ισχύος. Οι νόμοι θερμοδυναμικής μπορούν να προβλέψουν την απόδοση ενός εκχυλιστικού μέσου στην διαλυτοποίηση ή στην επαναπροσρόφηση των ιχνοστοιχείων σε δείγματα στερεών.

- **Το pH εκχύλισης.** Μπορούν να χρησιμοποιηθούν εκχυλιστικά μέσα με μεγάλη ρυθμιστική ικανότητα ή εκχυλιστικά μέσα χωρίς ρυθμιστική ικανότητα.

- **Η αναλογία διαλύματος/ στερεού και η εκχυλιστική ικανότητα.** Η σχετική ποσότητα του εκχυλιστικού μέσου που προστίθενται στα ιζήματα και στο έδαφος έχει διάφορες επιπτώσεις στα αποτελέσματα. Εφόσον ο λόγος διαλύματος/ στερεού ξεπερνά μια οριακή τιμή και η ικανότητα διαλυτοποίησης του εκχυλιστικού μέσου ενός κλάσματος μετάλλων υπερβεί το συνολικό ποσό που υπάρχει στο στερεό δείγμα, τότε η συγκέντρωση μετάλλων στο εκχύλισμα (mg/l εκχυλίσματος), θα μειωθεί με την αύξηση του λόγου διαλύματος/ στερεού. Ωστόσο, το συνολικό ποσό (mg/kg) που θα εκχυλιστεί θα είναι σταθερό με την αύξηση του λόγου διαλύματος/ στερεού. Παρόλα αυτά, επειδή τα ιζήματα και το έδαφος είναι πολυφασικά/ πολυσύνθετα συστήματα, η διαλυτοποίηση άλλων ενώσεων λόγω της μη επιλεκτικότητας του εκχυλιστικού μέσου μπορεί να περιπλέξει αυτήν τη συμπεριφορά. Οι Wenzel et al. (1995), κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η αποτελεσματικότητα της χρήσης ήπιων αντιδραστηρίων για την εκχύλιση μεταλλικών κατιόντων (π.χ. Ca, Al, Mg, K) που υπάρχουν σε αφθονία, συνήθως αυξάνεται με την αύξηση του λόγου διαλύματος/ στερεού, αν και συχνά οι συγκεντρώσεις στο εκχύλισμα μειώνονται ταυτόχρονα. Αυτό θα πρέπει να ισχύει και στην περίπτωση της χρήσης πιο ισχυρών αντιδραστηρίων και εφόσον η ικανότητα διαλυτοποίησης του εκχυλιστικού μέσου μιας συγκεκριμένης ένωσης υπερβεί την υπάρχουσα ποσότητα στο έδαφος.

• **Χρόνος εκχύλισης και σειριακές δοκιμές-batch tests.** Η επίδραση του χρόνου εκχύλισης σχετίζεται με την κινητική των αντιδράσεων μεταξύ του στερεού δείγματος και του εκχυλιστικού μέσου. Οι εκχυλίσεις μπορεί κατά κύριο λόγο να βασίζονται είτε σε αντιδράσεις εκρόφησης είτε σε αντιδράσεις διαλυτοποίησης. Για τον προσδιορισμό του ρυθμού εκρόφησης των κατιόντων των μετάλλων από ετερογενή συστήματα εδάφους, μελετώνται τα παρακάτω τέσσερα στάδια:

- i) της διάχυσης των κατιόντων στο πρότυπο διάλυμα,
- ii) της διάχυσης λεπτής στοιβάδας,
- iii) της διάχυσης των σωματιδίων, και
- iv) της αντίδρασης εκρόφησης.

Κατά συνέπεια, οι ρυθμοί των αντιδράσεων ιοντοανταλλαγής προσδιορίζονται με βάση τη διάχυση λεπτής στοιβάδας και/ ή σωματιδίων. Η έντονη ανάμειξη ή ανάδευση επηρεάζει σημαντικά αυτές τις διαδικασίες. Στην διάχυση λεπτής στοιβάδας χρησιμοποιούνται συνήθως μικρά σωματίδια, ενώ η διάχυση σωματιδίων δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μεγάλα σωματίδια. Στα αραιά διαλύματα συνήθως χρησιμοποιείται η διάχυση λεπτής στοιβάδας. Ο χρόνος επίτευξης ιοντοανταλλακτικής ισορροπίας στα εδάφη, κυμαίνεται από μερικά δευτερόλεπτα έως και ημέρες και επηρεάζεται από τις ιδιότητες του εδάφους. Για τον προσδιορισμό του ρυθμού διαλυτοποίησης των μετάλλων, μελετώνται τα ακόλουθα τρία στάδια ελέγχου:

- i) της μεταφοράς της διαλυμένης ουσίας μακριά από τα διαλυμένα σωματίδια (κινητική ελεγχόμενη μεταφοράς),
- ii) της κινητικής ελεγχόμενης επιφανειακής αντίδρασης, όπου τα ιόντα απομακρύνονται από την επιφάνεια των σωματιδίων, και
- iii) του συνδυασμού των δύο.

Τα batch tests (π.χ. ανάδευση ή ανακίνηση) αυξάνουν το ποσοστό των μεταφορών-ελεγχόμενες αντιδράσεις, ενώ δεν επηρεάζουν την επιφάνεια-ελεγχόμενες αντιδράσεις. Η ανάδευση όπως και άλλα batch tests ενισχύουν αποτελεσματικά την διαλυτοποίηση ευδιάλυτων αλάτων, αλλά είναι αδύνατο να

επηρεάσουν τον ρυθμό διαλυτοποίησης των λιγότερο διαλυτών ορυκτών. Σύμφωνα με μελέτες που έγιναν από διάφορους ερευνητές παρατηρήθηκε μια αύξηση γενικά των εκχυλίσιμων ποσοτήτων των μετάλλων σε συνάρτηση με το χρόνο εκχύλισης, όπως και αναμενόταν βάση της θεωρίας της κινητικής των αντιδράσεων.

- **Θερμοκρασία εκχύλισης.** Η επίδραση της θερμοκρασίας στην εκχυλισιμότητα των μετάλλων, εντός του φυσιολογικού εύρους των θερμοκρασιών εκχύλισης (20-25 °C ή σε θερμοκρασία δωματίου), είναι συνήθως μικρή, αλλά πρέπει να λαμβάνεται υπόψη για την ερμηνεία μικρών διαφορών.

Τέλος, η όλη διαδικασία πρέπει να βελτιστοποιηθεί σε σχέση με την επιλεκτικότητα, την απλότητα και την αναπαραγωγή.

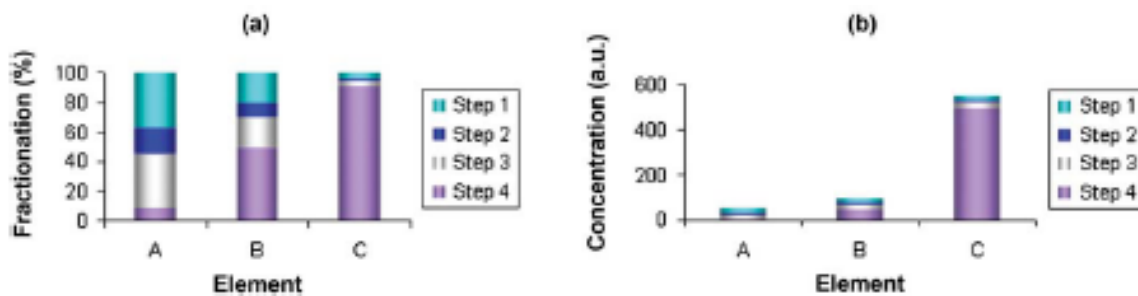
5.1.4 Ερμηνεία δεδομένων που προκύπτουν από διαδοχικές εκχυλίσεις

Από τις διαδοχικές εκχυλίσεις μπορεί να προκύψουν τεράστιες ποσότητες δεδομένων. Για κάθε ανάλυση δείγματος με την μέθοδο BCR τεσσάρων σταδίων, λαμβάνονται πέντε αποτελέσματα για τον προσδιορισμό κάθε στοιχείου. Ορισμένες μέθοδοι μπορεί να έχουν επτά ή οκτώ στάδια. Δεν είναι πάντα εύκολο να παρουσιάζονται μεγάλα σύνολα δεδομένων και να ερμηνεύονται με σαφή και εύκολο τρόπο (Bacon and Davidson, 2008).

Η χρήση ιστογράμματος είναι αποτελεσματική και οπτικώς αποδεκτή και επομένως χρησιμοποιείται ευρέως. Στα ιστογράμματα είναι προτιμότερο να χρησιμοποιούνται χρώματα ενώ αντιθέτως είναι λιγότερο αποτελεσματικά με μαύρο και άσπρο. Επίσης, οι μεγάλοι αριθμοί που απαιτούνται σε ορισμένες μελέτες οδηγούν σε μείωση του μεγέθους και της σαφήνειας της παρουσίασης.

Δυστυχώς, στις περισσότερες περιπτώσεις τα δεδομένα στα ιστογράμματα παρουσιάζονται με % ποσοστό. Αυτό μπορεί να είναι παραπλανητικό, εκτός και εάν δίδονται και τα απόλυτα επίπεδα των μετάλλων. Για παράδειγμα, στο Σχήμα 5.1(α) φαίνεται το στοιχείο A να έχει την μεγαλύτερη κινητικότητα και επομένως και την μεγαλύτερη επικινδυνότητα (υποθέτοντας ότι και οι τρεις αναλυόμενες ουσίες

έχουν ίσες τοξικότητες). Ωστόσο, εάν τα ίδια δεδομένα παρουσιαστούν σε σχέση με τη συγκέντρωση (Σχήμα 5.1(β)), γίνεται σαφές ότι και τα τρία στοιχεία έχουν ακριβώς τις ίδιες συγκεντρώσεις σε κάθε ένα από τα στάδια 1, 2 και 3. Η πιθανή σύγχυση μπορεί εύκολα να αποφευχθεί με την απεικόνιση και των συγκεντρώσεων των μετάλλων σε κάθε κλάσμα ή με την παρουσίαση και των δύο ιστογραμμάτων σε μια γραφική παράσταση, όσον αφορά τις συγκεντρώσεις και την κλασμάτωση των αναλυόμενων ουσιών, με χαρακτηριστικό παράδειγμα την πρόσφατη μελέτη των Gopneea and Paytan (2006), που χρησιμοποίησαν την μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων των πέντε σταδίων σε ιζήματα με βάριο.



Σχήμα 5.1. Υποθετικά αποτελέσματα εκχυλίσεων τύπου BCR, τα οποία απεικονίζονται (α) σε μορφή κλασματικού ποσοστού και (β) ως απόλυτες συγκεντρώσεις.

Οι ερευνητές συχνά αναφέρουν αποκλειστικά και μόνο τα σχετικά ποσοστά των στοιχείων σε κάθε κλάσμα και αυτό μπορεί να είναι παραπλανητικό. Δηλώσεις όπως «το ποσοστό βιοπροσβασιμότητας του Pb σε πολύ ρυπασμένα εδάφη ήταν το χαμηλότερο σε σχέση με τα υψηλά ποσοστά των άλλων μετάλλων», θα μπορούσε να παρερμηνευθούν, επειδή τα πολύ ρυπασμένα εδάφη, εξ' ορισμού, έχουν πολύ υψηλές συγκεντρώσεις. Οι Reimer et al. (2003), θεωρούν τα υψηλά επίπεδα αρσενικού σε λειοτριβημένα υλικά ως «μη διαθέσιμα», διότι μόνον το 10 % είναι εύκολο να εκχυλιστεί, ενώ τις χαμηλές συγκεντρώσεις αρσενικού σε οργανικά εδάφη «πιο διαθέσιμες», διότι το 10-50 % είναι εκχυλίσιμο. Όπως αναφέρεται και από τους Abollino et al. (2006), αυτό είναι το απόλυτο ποσό και θεωρείται ως το

σημαντικό, αιτιολογώντας τις σχετικά μικρές εκχυλίσιμες ποσότητες αλουμινίου, διότι «το 0.004 % του εκχυλίσιμου Al στο «ανταλλάξιμο» κλάσμα αντιστοιχεί σε 3.1 mg/kg του στοιχείου».

Σε μερικές μελέτες (Ghrefat and Yusuf, 2006) έχει χρησιμοποιηθεί ο "Κώδικας Εκτίμησης Κινδύνου» για την εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων από ρυπασμένα ιζήματα. Σε αυτόν τον κώδικα ο βαθμός κινδύνου σχετίζεται με τα σχετικά ποσά των μετάλλων που συνδέονται με τα «ανθρακικά» και τα «ανταλλάξιμα» κλάσματα. Το 1 % θεωρείται ότι δεν παρουσιάζει κανένα κίνδυνο για το υδάτινο περιβάλλον, αν και το 1 % υψηλών συγκεντρώσεων θα μπορούσε να είναι επιβλαβές. Είναι αμφίβολο κατά πόσον η εκτίμηση της επικινδυνότητας θα πρέπει να βασίζεται στο ποσοστό των μετάλλων που εκχυλίζονται σε ένα συγκεκριμένο κλάσμα.

Τα δεδομένα που προκύπτουν θα πρέπει να ερμηνεύονται ανάλογα με το περιεχόμενο και τον στόχο της μελέτης. Επομένως ένα διάλυμα μετάλλων (metal pool) θα μπορούσε να θεωρηθεί ως «βιοδιαθέσιμο» σε μελέτες πρόσληψης φυτών αλλά και «κινητό» ή «ασταθές» σε μελέτες εκχύλισης. Παραδόξως, σε πολλές μελέτες ακόμα δεν επιχειρείται η σαφής ερμηνεία των δεδομένων που προκύπτουν. Επιπλέον η ερμηνεία τους καθίσταται δυσκολότερη λόγω της αναγκαίας χρήσης διαφορετικών διεργασιών για την απόκτηση επιμέρους κλασμάτων. Για να εξαχθούν τα κατάλληλα συμπεράσματα, εκτός από το περιεχόμενο του δείγματος, είναι σημαντικό να κατανοηθούν οι επιπτώσεις που θα έχει η εφαρμογή μιας συγκεκριμένης μεθόδου, όπως επίσης και οι διαφορές μεταξύ των δύο μεθόδων BCR (με τρία στάδια και με τέσσερα στάδια). Επιπλέον, πρέπει να κατανοηθεί ότι οι μέθοδοι των Tessier et al. (1979) και BCR δεν θα δώσουν τα ίδια αποτελέσματα. Για παράδειγμα, έχει βρεθεί ότι το Mn που βρίσκεται σε γεωργικά εδάφη κυρίως εκχυλίζεται στο «αναγώγιμο» κλάσμα της μεθόδου BCR, ενώ στην μέθοδο των Tessier et al. (1979), κυρίως στο «υπόλειμμα» (Alvarez et al., 2006).

Επιπλέον, διάφορες μελέτες έχουν δείξει ότι δεν υπάρχει ακριβής συσχέτιση μεταξύ των εκχυλίσιμων συγκεντρώσεων των μετάλλων και των αντίστοιχων συγκεντρώσεων που προσλαμβάνονται από τα φυτά, όπως επίσης και στο κατά

πόσο η μέθοδος των απλών εκχυλίσεων και η μέθοδος των διαδοχικών εκχυλίσεων συγκρινόμενες παρέχουν καλή πρόβλεψη της βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων και ενδεχομένως της πρόσληψής τους από τα φυτά (Bacon and Davidson, 2008).

5.1.5 Παραδείγματα εφαρμογών των δύο μεθόδων διαδοχικών εκχυλίσεων Tessier et al. (1979) και BCR

Οι Liu et al. (2007), εφάρμοσαν τη μέθοδο των Tessier et al. (1979) σε δείγματα κομποστοποιημένης ιλύος, για την κλασμάτωση των Cu, Zn, Pb, Ni, Cd και Cr και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι συγκεντρώσεις όλων των μετάλλων πλην του Pb στα διάφορα κλάσματα, επηρεάζονται σημαντικά σε σχέση με το pH, την θερμοκρασία και την περιεκτικότητα της ιλύος σε οργανική ουσία. Επιπλέον το άθροισμα των συγκεντρώσεων των τεσσάρων πρώτων κλασμάτων του Cu θα μπορούσε να είναι προβλέψιμο από το συνολικό άθροισμα των συγκεντρώσεων και των πέντε κλασμάτων της μεθόδου ενώ για την πρόβλεψη του ίδιου αθροίσματος των Zn, Ni, Cd και Cr, η τιμή του R^2 αυξήθηκε σημαντικά με την συμμετοχή και των άλλων μεταβλητών, όπως το pH, τη θερμοκρασία και την περιεκτικότητα της ιλύος σε οργανική ουσία.

Οι Jeng and Singh (1993), εφάρμοσαν την μέθοδο των Tessier et al. (1979), σε δείγματα από εδάφη για την κλασμάτωση των Cd και Zn και αναφέρουν ότι οι συγκεντρώσεις και των 2 μετάλλων στα κλάσματα **«υδατοδιαλυτό + ανταλλάξιμο»** και **«συνδεδεμένο με τα οξειδία Fe-Mn»** επηρεάζονται σημαντικά σε σχέση με την περιεκτικότητα των εδαφών σε οργανικό C.

Οι Banat et al. (2007), χρησιμοποίησαν την προαναφερόμενη μέθοδο σε 39 δείγματα από γεωργικά εδάφη για την κλασμάτωση των Pb, Cd και As και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι υψηλότερες συγκεντρώσεις Pb και As βρίσκονται στο κλάσμα **«συστατικό της δομής των ορυκτών»** ή αλλιώς στο **«υπόλειμμα»** και επομένως λόγω της πολύ μικρής τους κινητικότητας δεν ενέχουν κανένα κίνδυνο για το περιβάλλον. Αντίστοιχα οι υψηλότερες συγκεντρώσεις Cd βρέθηκαν στο

κλάσμα **«συνδεδεμένο με τα ανθρακικά άλατα»** και επομένως η πιθανή σειρά κινητικότητας των μετάλλων είναι η εξής: Cd> Pb> As.

Οι Hu et al. (2006), χρησιμοποίησαν την μέθοδο των Tessier et al. (1979), σε δείγματα εδαφών με βιομηχανική δραστηριότητα και βρήκαν ότι το πιο ευκίνητο στοιχείο ήταν ο Zn ακολουθούμενος από το Cd και τον Cu, ενώ ο Pb ήταν το πιο δυσκίνητο.

Οι Kartal et al. (2006), χρησιμοποίησαν την τροποποιημένη μέθοδο BCR σε δείγματα ιζημάτων και βρήκαν ότι η κινητικότητα των μετάλλων ακολουθεί της εξής σειρά: Cd> Zn> Pb> Cu> Mn> Co> Ni> Cr> Fe. Επιπλέον, αναφέρουν ότι τα υψηλά επίπεδα ρύπανσης των μετάλλων Cd, Zn και Pb που βρέθηκαν, μπορεί να προκαλέσουν σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα και υψηλή επικινδυνότητα για την ανθρώπινη υγεία, ενώ κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η μέθοδος αυτή αποτελεί ένα πολύ σημαντικό εργαλείο.

Οι Golia et al. (2007), εφάρμοσαν την τροποποιημένη μέθοδο BCR σε 440 εδαφικά δείγματα (Entisols, Alfisols, Vertisols) για την κλασμάτωση των Cd, Cu, Ni, Zn, Pb και Cr, και αναφέρουν ότι στα Entisols ή στα Vertisols εδαφικά δείγματα, σε όλες τις περιπτώσεις των στοιχείων, το κλάσμα **«διαλυτό σε ασθενές οξύ»** επηρεάζεται σε σχέση με το εδαφικό pH. Επίσης, τα κλάσματα των Cu και Zn μετάλλων, που είναι **«συνδεδεμένα με τα οξειδώσιμα συστατικά»** των εδαφών επηρεάζονται σε σχέση με την οργανική ουσία.

Οι Pueyo et al. (2003), αναφέρουν ότι από τα ιχνοστοιχεία, που εκχύλισαν με την προαναφερόμενη μέθοδο, το πιο ευκίνητο στοιχείο ήταν το Cd ακολουθούμενο από τον Zn και τον Cu, ενώ ο Pb ήταν το πιο δυσκίνητο.

Οι Tokalioğlu and Kartal (2006), χρησιμοποίησαν την τροποποιημένη μέθοδο BCR σε 33 εδαφικά δείγματα, στα οποία αναπτύχθηκαν διάφορα λαχανικά, για την κλασμάτωση των Cu, Fe, Co, Ni, Cd, Cr, Pb, Zn και Mn. Βρήκαν ότι όλα τα μέταλλα επηρεάζονται και ιδιαίτερα ο Zn στο κρεμμύδι (*Allium cepa* L.), σε σχέση με τις συγκεντρώσεις των εκχυλιζόμενων μετάλλων στο πρώτο στάδιο της μεθόδου (**«διαλυτό σε ασθενές οξύ»** κλάσμα) και των αντίστοιχων συγκεντρώσεών τους σε

μαρούλι (*Lactuca sativa* L.) μαϊντανό (*Petroselinum crispum* L.), άνηθο (*Anethum graveolens* L.) και κρεμμύδι (*Allium cepa* L.).

Σε παρόμοια αποτελέσματα κατέληξαν και οι Tokaliođlou et al. (2006), οι οποίοι όμως βρήκαν ότι επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό, οι σχέσεις μεταξύ των συγκεντρώσεων των μετάλλων στη φυτομάζα και των αντίστοιχων συγκεντρώσεων τους στο «**διαλυτό σε ασθενές οξύ**» κλάσμα και στο «**συνδεδεμένο με τα οξειδώσιμα συστατικά**» κλάσμα. Επιπλέον βρέθηκε ότι, η κινητικότητα των μετάλλων στα εδάφη ακολουθεί την σειρά: Mn> Cd> Cu> Pb> Zn> Cr> Ni> Co> Fe (Σαμουργιαννίδης, 2010).

Οι Fernández et al., (2004), εφάρμοσαν την τροποποιημένη μέθοδο BCR σε 5 εδαφικά δείγματα από δύο μη ρυπασμένες περιοχές και βρήκαν ότι τα αποτελέσματα της μεθόδου είναι συγκρίσιμα με τις τεχνικές ανάλυσης του συνολικού κλάσματος που εφαρμόστηκαν, για το As, τον Pb και το Cd και όχι για τον Cu, το Co, το Cr και τον Zn. Βρέθηκε όμως, ότι οι συγκεντρώσεις αυτών των μετάλλων, επηρεάζονται από ορισμένα εδαφικά χαρακτηριστικά όπως είναι το περιεχόμενο του εδάφους σε άργιλο, σε οργανική ουσία και σε ανθρακικά. Αντιθέτως, η μέθοδος BCR για τον υπολογισμό του Ni, δεν μπορεί να είναι ακριβής.

Οι Ellass et al. (2004), χρησιμοποίησαν την προαναφερόμενη μέθοδο για την κλασμάτωση των Cr, Cu, Mn, Ni, Pb και Zn και ενδεχομένως την εκτίμηση της κινητικότητας και της βιοδιαθεσιμότητά τους, σε δείγματα εδαφών και ιζημάτων από μια ρυπασμένη περιοχή. Στα δείγματα από τα εδάφη, βρέθηκε ότι το Ni και το Mn μπορούν να χαρακτηριστούν ως μετρίως διαθέσιμα, ακολουθεί ο Pb με μικρότερη διαθεσιμότητα, ενώ ο Cu, ο Zn και το Cr βρέθηκε να έχουν περιορισμένη διαθεσιμότητα. Στα δείγματα από τα ιζήματα, βρέθηκε ότι το Mn και ο Zn έχουν την υψηλότερη διαθεσιμότητα, ακολουθούν το Ni και ο Pb, ενώ ο Cu και το Cr έχουν περιορισμένη διαθεσιμότητα. Λόγω του ότι όλα τα μέταλλα που μελετήθηκαν, βρέθηκαν κυρίως στο οργανικό κλάσμα, αποδεικνύεται η ρύπανση λόγω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων, δεδομένου ότι το κλάσμα αυτό αποτελεί σημαντική πηγή των εν δυνάμει διαθέσιμων ιχνοστοιχείων και θα πρέπει να συνεκτιμάται στον υπολογισμό της βιοδιαθεσιμότητας ενός συγκεκριμένου μετάλλου.

Οι Szakova et al., (1999) εφάρμοσαν την τροποποιημένη μέθοδο BCR σε 35 δείγματα ιζημάτων για την κλασμάτωση των As, Cd και Zn και βρήκαν ότι οι συγκεντρώσεις των εκχυλίσιμων μετάλλων ελαττώνονται με την σειρά $Cd > Zn > As$ και αντίστοιχα και η φυτοδιαθεσιμότητά τους.

Οι Szakova et al. (2001), χρησιμοποίησαν την προαναφερόμενη μέθοδο σε εδάφη που είχε προστεθεί ιλύς και βρήκαν ότι η προσθήκη ιλύος οδήγησε σε σημαντικές αλλαγές στην κλασμάτωση του Cd και του Zn. Το **«διαλυτό σε ασθενές οξύ»** κλάσμα και ενδεχομένως το βιοδιαθέσιμο επηρεάζεται από το pH του εδάφους και/ή από την προσθήκη ιλύος στο έδαφος και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι με την μέθοδο αυτή μπορούν να μελετηθούν οι αλλαγές στην κλασμάτωση των μετάλλων του εδάφους σε συνάρτηση με τις αλλαγές των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του εδάφους.

Οι Kazi et al. (2006) χρησιμοποίησαν την προαναφερόμενη μέθοδο σε δείγματα αποβλήτων μη επεξεργασμένης βιομηχανικής ιλύος για την κλασμάτωση των μετάλλων Cu, Cd, Cr, Pb, Ni, Zn και βρήκαν ότι οι υψηλότερες συγκεντρώσεις Cd και Zn βρίσκονται στο κλάσμα **«διαλυτό σε ασθενές οξύ»** και έχουν την μεγαλύτερη κινητικότητα, ενώ αντίθετως οι υψηλότερες συγκεντρώσεις των Pb και Cr βρίσκονται στα κλάσματα **«συνδεδεμένο με τα αναγώγιμα συστατικά»** και **«συνδεδεμένο με τα οξειδώσιμα συστατικά»**.

Οι Kazi et al. (2005) χρησιμοποίησαν την προαναφερόμενη μέθοδο σε δείγματα αποβλήτων βιομηχανικής ιλύος για την κλασμάτωση των μετάλλων Cr, Pb, Ni, Cd και βρήκαν ότι το Cd παρουσιάζει την μεγαλύτερη κινητικότητα σε σχέση με τα άλλα μέταλλα (στο **«διαλυτό σε ασθενές οξύ»** κλάσμα), ενώ οι υψηλότερες συγκεντρώσεις και των τεσσάρων μετάλλων βρίσκονται στο κλάσμα **«συνδεδεμένο με τα οξειδώσιμα συστατικά»**.

Οι Marguí et al. (2004) χρησιμοποίησαν την προαναφερόμενη μέθοδο σε δείγματα αποβλήτων μεταλλουργίας από δύο περιοχές της Ισπανίας για την κλασμάτωση των μετάλλων Ni, Zn, Pb, Cd. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το Cd και ο Zn παρουσιάζουν την μεγαλύτερη κινητικότητα (στο **«διαλυτό σε ασθενές οξύ»**

κλάσμα), ενώ αντιθέτως οι υψηλότερες συγκεντρώσεις Pb βρέθηκαν στο κλάσμα **«συνδεδεμένο με τα αναγώγιμα συστατικά»**.

Οι Mossop et al. (2009), εφάρμοσαν τη μέθοδο BCR σε 3 όξινα εδάφη, πριν και μετά από επέμβαση με EDTA, για την εκχύλιση διαφόρων μετάλλων και χρησιμοποίησαν ένα από τα 3 εδάφη (μετά την επέμβαση με το EDTA) για την ανάπτυξη φυτών βλίτου (*Taraxacum officinale* L.). Αναφέρουν ότι οι συγκεντρώσεις των Cu, Fe, Pb και Zn στη φυτομάζα επηρεάζονται θετικά σε σχέση με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις τους στο **«διαλυτό σε ασθενές οξύ»** κλάσμα.

Οι Hong et al. (2009), χρησιμοποίησαν την ίδια μέθοδο για την εκτίμηση της διαθεσιμότητας Cd και Zn σε φυτά ραπανιού (*Raphanus sativa* L.), σε 20 δείγματα από εδάφη. Βρήκαν ότι οι συγκεντρώσεις των δύο μετάλλων στη φυτομάζα επηρεάζονται θετικά σε σχέση με το άθροισμα των αντίστοιχων συγκεντρώσεών τους στα κλάσματα **«διαλυτό σε ασθενές οξύ»** και **«συνδεδεμένο με τα αναγώγιμα συστατικά»**, ενώ το pH και η IAK των εδαφών επηρεάζονται αρνητικά σε σχέση με τις συγκεντρώσεις των μετάλλων στα κλάσματα **«διαλυτό σε ασθενές οξύ»** και **«συνδεδεμένο με τα αναγώγιμα συστατικά»**.

5.2 Σύγκριση μεταξύ των μεθόδων εκχύλισης

5.2.1 Σύγκριση της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων, με μεθόδους απλής εκχύλισης

Οι Alborés et al. (2000), δοκίμασαν την μέθοδο των Tessier et al. (1979), την μέθοδο BCR καθώς και μια απλή εκχύλιση για την κλασμάτωση των μετάλλων Cu, Cr, Ni, Pb, και Zn σε δείγματα ιλύος και αναφέρουν ότι τα αποτελέσματα ήταν συγκρίσιμα μεταξύ των μεθόδων. Συγκεκριμένα το συνολικό περιεχόμενο των εκχυλίσιμων μετάλλων της απλής εκχύλισης σε σχέση με της τροποποιημένης μεθόδου BCR ήταν το ίδιο για όλα τα μέταλλα, ενώ σε σχέση με των Tessier et al. (1979), ήταν το ίδιο για τα μέταλλα Cr, Ni και Pb. Επίσης κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι αντικαθιστώντας την μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων με μια απλή εκχύλιση ο συνολικός χρόνος της μεθόδου μειώνεται αρκετά, που είναι

αρκετά χρήσιμο σε περιπτώσεις ελέγχου σε συντομότερο χρονικό διάστημα της πιθανής κινητικότητας και της βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων στα εδάφη.

Οι Ahumada et al. (2004), εφάρμοσαν σε δείγματα εδαφών από μεταλλουργικές διεργασίες, δύο μεθόδους διαδοχικών εκχυλίσεων, μια με πέντε στάδια για τον Cu και τον Pb και μια με τέσσερα στάδια για το As, όπως επίσης και απλές εκχυλίσεις με HCl, DTPA και EDTA για το As, τον Cu και τον Pb αντίστοιχα, για την μελέτη της βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η συνολική συγκέντρωση των μετάλλων ακολουθεί την σειρά Cu > As > Pb, που σημαίνει ότι ο Cu είναι βιοδιαθέσιμος, ενώ τα αποτελέσματα μεταξύ των δύο μεθόδων είναι συγκρίσιμα και ειδικά για τον Cu και τον Pb.

Οι Marguí et al. (2007), δοκίμασαν τα δύο πρώτα στάδια της μεθόδου BCR (κλάσμα «**διαλυτό σε ασθενές οξύ**» και κλάσμα «**συνδεδεμένο με τα αναγώγιμα συστατικά**») και την απλή εκχύλιση με DTPA, σε 8 όξινα εδάφη εμπλουτισμένα με βαρέα μέταλλα, για την εκτίμηση της διαθεσιμότητας του Pb και Zn σε φυτά σημύδας (*Betula pendula* L.). Αναφέρουν ότι οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στη φυτομάζα επηρεάζονται περισσότερο με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των DTPA εκχυλιζόμενων μετάλλων, από ότι με τις συγκεντρώσεις τους στα 2 πρώτα κλάσματα της μεθόδου BCR.

Σε παρόμοια συμπεράσματα, δηλαδή υπεροχή της απλής εκχύλισης έναντι των δύο πρώτων κλασμάτων της μεθόδου BCR, κατέληξαν και οι Wang et al. (2003), οι οποίοι χρησιμοποίησαν τα δύο πρώτα στάδια της μεθόδου BCR και μια απλή εκχύλιση με LMWOAs (low-molecular-weight-organic-acids), διάλυμα οργανικών οξέων (οξικό:μυρμηκικό:κιτρικό:μηλικό οξύ = 2:2:1:1, pH ρυθμισμένο στο pH των εδαφών) σε 15 εδάφη, για την εκτίμηση της διαθεσιμότητας των Cr, Co, Ni, Zn, Cu, Mo, Cd, Pb, σε φυτά καλαμποκιού (*Zea Mays* L.).

Ο Hseu (2006), δοκίμασε τη μέθοδο των Tessier et al. (1979) και την απλή εκχύλιση με DTPA για την εκτίμηση της διαθεσιμότητας του Zn σε φυτά κινέζικου λάχανου (*Brassica chinensis* L.), που αναπτύχθηκαν σε 3 εδάφη, στα οποία είχε προστεθεί ιλύς. Αναφέρει ότι οι συγκεντρώσεις του Zn που εκχυλίζονται με DTPA επηρεάζονται σημαντικά σε σχέση με τις συγκεντρώσεις του στοιχείου στις ρίζες

του φυτού, αλλά και με το άθροισμα των συγκεντρώσεών του στα 2 πρώτα κλάσματα της μεθόδου των Tessier et al. (1979), καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι η μέθοδος των διαδοχικών εκχυλίσεων είναι αξιόπιστη για την πρόβλεψη του βιοδιαθέσιμου Zn, από τα δύο πρώτα κλάσματα της μεθόδου.

Οι Cajuste et al. (2000), δοκίμασαν μια τροποποίηση της μεθόδου των Tessier et al. (1979) (6 κλάσματα, το πρώτο κλάσμα της μεθόδου Tessier et al. (1979) χωρίστηκε σε δύο, το «**υδατοδιαλυτό**» και το «**ανταλλάξιμο**» κλάσμα) και την απλή εκχύλιση με DTPA για την εκτίμηση της διαθεσιμότητας των Pb, Cd, Cu, Ni και Zn σε φυτά καλαμποκιού, που αναπτύχθηκαν σε 5 εδάφη, τα οποία αρδεύονταν με υγρά απόβλητα. Αναφέρουν ότι οι συγκεντρώσεις των στοιχείων στη φυτομάζα επηρεάζονται σημαντικά με τις συγκεντρώσεις στο «**ανταλλάξιμο**» κλάσμα για το Cd, στα κλάσματα «**ανταλλάξιμο**», «**συνδεδεμένο με τα οξείδια Fe-Mn**» και «**συνδεδεμένο με την οργανική ουσία**» για το Cu, στα κλάσματα «**ανταλλάξιμο**» και «**συνδεδεμένο με τα οξείδια Fe-Mn**» για τον Zn, και των DTPA εκχυλιζόμενων Cu και Zn. Επίσης, οι DTPA εκχυλιζόμενες συγκεντρώσεις επηρεάζονται θετικά σε σχέση με τις συγκεντρώσεις στο «**ανταλλάξιμο**» κλάσμα για το Cd και στα κλάσματα «**ανταλλάξιμο**», «**συνδεδεμένο με τα οξείδια Fe-Mn**» και «**συνδεδεμένο με την οργανική ουσία**» για τον Cu και τον Zn (Σαμουργιαννίδης, 2010).

Οι Leleyter et al. (2012), χρησιμοποίησαν την τροποποιημένη μέθοδο BCR με 6 κλάσματα (το πρώτο κλάσμα της BCR χωρίστηκε σε τρία, ενώ προστέθηκε στο τέλος ένα κλάσμα που είναι το άθροισμα των πέντε κλασμάτων) και δύο απλές εκχυλίσεις με EDTA και HCl, σε δείγματα εδαφών και σε ιζήματα ποταμών και θαλασσών, για την εκτίμηση της κινητικότητας των μετάλλων Cu, Mn, Pb και Zn.

Με βάση τα αποτελέσματα από τις απλές εκχυλίσεις, είναι προτιμότερο να εφαρμόζεται η ίδια μέθοδος σε όλα τα δείγματα και στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι προτιμότερη η μέθοδος της απλής εκχύλισης με EDTA σε σχέση με την απλή εκχύλιση με HCl. Η μέθοδος των διαδοχικών εκχυλίσεων είναι πιο αποδοτική σε σχέση με την απλή μέθοδο με EDTA (πλην του Pb), όπως έχει παρατηρηθεί και από άλλες μελέτες (Bacon and Davidson, 2008) και δίνουν υψηλότερες εκχυλίσιμες συγκεντρώσεις μετάλλων, που σημαίνει ότι η ρύπανση είναι κυρίως

ανθρωπογενούς μορφής και ότι τα μέταλλα αυτά έχουν μεγαλύτερη κινητικότητα, σε σύγκριση με τα μέταλλα που συναντώνται στη φύση. Επομένως, συνάγεται το συμπέρασμα ότι, για την εκτίμηση της κινητικότητας των μετάλλων η απλή εκχύλιση με EDTA είναι προτιμότερη για την περίπτωση του Pb, ενώ η μέθοδος των διαδοχικών εκχυλίσεων είναι καταλληλότερη για τον Zn και τον Cu.

Οι Kashem et al. (2007), δοκίμασαν 5 μεθόδους απλής εκχύλισης (CaCl_2 , DTPA, NH_4Cl , 0.1 M HCl και 1 M HCl) και μια μέθοδο διαδοχικής εκχύλισης με 6 κλάσματα (τροποποίηση της μεθόδου των Tessier et al. (1979), το πρώτο κλάσμα χωρίστηκε σε δύο, το «**υδατοδιαλυτό**» και το «**ανταλλάξιμο**» κλάσμα), για την εκτίμηση της εκχυλισιμότητας των Cd, Cu, Pb και Zn μετάλλων, σε 4 ρυπασμένα και 4 μη ρυπασμένα εδάφη. Με την απλή εκχύλιση με 1 M HCl, εκχυλίστηκαν τα μεγαλύτερα ποσοστά των μετάλλων στα εδάφη με την σειρά Cd > Cu > Pb > Zn, ενώ αντίστοιχα τα άλλα εκχυλιστικά ακολουθούν με την σειρά 0.1 M HCl > NH_4Cl > DTPA > CaCl_2 . Με όλα τα εκχυλιστικά τα ποσοστά όλων των μετάλλων που εκχυλίστηκαν ήταν υψηλότερα στα ρυπασμένα εδάφη σε σχέση με τα μη ρυπασμένα, ενώ σε όλες τις περιπτώσεις το Cd έχει την υψηλότερη εκχυλισιμότητα. Τα τέσσερα λιγότερο ισχυρά εκχυλιστικά θεωρούνται ως πιο κατάλληλα για την εκτίμηση της βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων στα εδάφη σε σχέση με το 1 M HCl εκχυλιστικό. Επιπλέον, το 0.1 M HCl εκχυλιστικό προκαλεί την κινητικότητα και των τεσσάρων μετάλλων ανεξάρτητα από τον τύπο του εδάφους και θεωρείται ως η καλύτερη επιλογή σε περιπτώσεις που πρέπει να χρησιμοποιηθεί ένα μόνο εκχυλιστικό. Με βάση τα αποτελέσματα από την τροποποιημένη μέθοδο των Tessier et al. (1979), το πιο ευκίνητο μέταλλο είναι το Cd, λόγω του ότι οι υψηλότερες συγκεντρώσεις του βρίσκονται κυρίως στα τρία πρώτα κλάσματα της μεθόδου. Αντίστοιχα οι συγκεντρώσεις του Cu, βρίσκονται κυρίως στα κλάσματα «**συνδεδεμένο με την οργανική ουσία**» και «**συστατικό της δομής των ορυκτών**» και του Pb και Zn στα κλάσματα «**συνδεδεμένο με τα οξείδια Fe-Mn**» και «**συστατικό της δομής των ορυκτών**», ενώ έχει παρατηρηθεί ότι η εκχυλισιμότητα των μετάλλων ελαττώνεται με την αύξηση του pH και γενικότερα θεωρείται ότι το pH του εδάφους όπως επίσης και η IAK, επηρεάζουν σημαντικά την εκχυλισιμότητα των μετάλλων. Επομένως, τα

εκχυλίσιμα μέταλλα με τις απλές εκχυλίσεις είναι σε πλήρη συμφωνία με αυτά της κλασμάτωσης με την τροποποιημένη μέθοδο των Tessier et al. (1979), που σημαίνει ότι και οι δύο μέθοδοι είναι χρήσιμοι για την εκτίμηση της βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων σε ρυπασμένα και μη ρυπασμένα εδάφη.

Οι Pérez Cid et al. (2002), χρησιμοποίησαν την τροποποιημένη μέθοδο των Tessier et al. (1979), με τέσσερα κλάσματα (χωρίς το τελευταίο κλάσμα) και τις απλές εκχυλίσεις με EDTA και οξικό οξύ, σε δείγματα ιλύος και ιζημάτων, για την κλασμάτωση των μετάλλων Cu, Cr, Ni, Pb και Zn. Τα αποτελέσματα από την σύγκριση μεταξύ των μεθόδων έδειξαν ότι οι απλές εκχυλίσεις στις περισσότερες περιπτώσεις δίνουν παρόμοιες ποσότητες εκχυλίσιμων μετάλλων με τα τρία πρώτα κλάσματα της τροποποιημένης μεθόδου των Tessier et al. (1979), τα οποία και θεωρούνται ως τα κλάσματα των μετάλλων με την μεγαλύτερη κινητικότητα. Επομένως, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι απλές εκχυλίσεις με EDTA και οξικό οξύ, μπορούν να θεωρηθούν ως πιο απλουστευμένες μέθοδοι εκχύλισης για την εκτίμηση της κινητικότητας και της βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων από περιβαλλοντικά δείγματα στους ζώντες οργανισμούς, αν και οι εφαρμογές τους δεν έχουν ακόμα γενικευθεί.

5.2.2 Σύγκριση μεταξύ των μεθόδων των διαδοχικών εκχυλίσεων

Οι Alvarez et al. (2006), δοκίμασαν τις δύο μεθόδους διαδοχικής εκχύλισης καθώς και την απλή εκχύλιση με EDTA (EDTA, 0.05 M, pH 7.0), για την εκτίμηση της διαθεσιμότητας των Mn και Zn σε φυτά κριθαριού (*Hordeum vulgare* L.), που αναπτύχθηκαν σε 28 εδάφη αλκαλικής αντίδρασης. Αναφέρουν ότι οι συγκεντρώσεις των στοιχείων στη φυτομάζα επηρεάζονται θετικά σε σχέση με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις τους στα κλάσματα **«υδατοδιαλυτό + ανταλλάξιμο»** και **«συνδεδεμένο με την οργανική ουσία»** και των δύο μεθόδων, για το Mn, και στο κλάσμα **«συνδεδεμένο με τα οξείδια Fe-Mn»** της μεθόδου BCR για τον Zn. Το εδαφικό pH επηρεάζεται αρνητικά σε σχέση με τις συγκεντρώσεις των δύο στοιχείων στο **«υδατοδιαλυτό + ανταλλάξιμο»** κλάσμα και με τη συγκέντρωση του Zn στο **«συνδεδεμένο με την οργανική ουσία»** κλάσμα της μεθόδου των

Tessier et al. (1979). Η συγκέντρωση του Mn στο **«συνδεδεμένο με την οργανική ουσία»** κλάσμα της μεθόδου BCR επηρεάζεται θετικά με την IAK των εδαφών, ενώ η αντίστοιχη συγκέντρωση του Mn στο παρόμοιο κλάσμα της μεθόδου των Tessier et al. (1979) επηρεάζεται θετικά με την περιεκτικότητα των εδαφών σε οργανική ουσία. Επίσης, παρατήρησαν ότι επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό θετικά οι συγκεντρώσεις των μετάλλων μεταξύ των παρόμοιων κλασμάτων των δύο μεθόδων διαδοχικής εκχύλισης, οι συγκεντρώσεις των EDTA εκχυλιζόμενων στοιχείων με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις στο **«συνδεδεμένο με τα οξείδια Fe-Mn»** κλάσμα της μεθόδου BCR και οι συγκεντρώσεις του EDTA εκχυλιζόμενου Zn με τις αντίστοιχες στο **«συνδεδεμένο με την οργανική ουσία»** κλάσμα της μεθόδου των Tessier et al. (1979).

Οι Rico et al. (2009), δοκίμασαν τις ίδιες με τις προαναφερόμενες μεθόδους, καθώς επίσης και την απλή εκχύλιση με 0.1 M HCl, για την εκτίμηση της διαθεσιμότητας των δύο προαναφερόμενων στοιχείων σε φυτά κριθαριού, που αναπτύχθηκαν σε 29 όξινα εδάφη. Διαπίστωσαν ότι οι δύο μέθοδοι των απλών εκχυλίσεων υπερτερούσαν ως προς την εκτίμηση των διαθεσίμων ποσών των δύο στοιχείων σε σύγκριση με τα κλάσματα και των δύο μεθόδων διαδοχικής εκχύλισης. Το εδαφικό pH επηρεάζεται αρνητικά σε σχέση με τις συγκεντρώσεις των δύο στοιχείων στο **«υδατοδιαλυτό + ανταλλάξιμο»** κλάσμα της μεθόδου των Tessier et al. (1979), ενώ η περιεκτικότητα των εδαφών σε άργιλο επηρεάζεται θετικά σε σχέση με τη συγκέντρωση του Mn στο **«υδατοδιαλυτό + ανταλλάξιμο»** κλάσμα της μεθόδου BCR και στο **«συνδεδεμένο με την οργανική ουσία»** κλάσμα της μεθόδου των Tessier et al. (1979). Επίσης, και αυτοί βρήκαν ότι επηρεάζονται θετικά σε μεγάλο βαθμό οι συγκεντρώσεις των μετάλλων μεταξύ των παρόμοιων κλασμάτων των δύο μεθόδων διαδοχικής εκχύλισης, όπως και μεταξύ των προαναφερόμενων συγκεντρώσεων και των εκχυλιζόμενων συγκεντρώσεων με το HCl και το EDTA (Σαμουργιαννίδης, 2010).

Οι Anju and Banerjee, 2010, δοκίμασαν την μέθοδο διαδοχικής εκχύλισης των Tessier et al. (1979) και την τροποποιημένη μέθοδο BCR, για την κλασμάτωση των μετάλλων Cd, Zn και Pb σε απόβλητα ορυχείων που έχουν διατεθεί πριν από 25 χρόνια (παλιά απόβλητα) και τα τελευταία 2 χρόνια (νέα απόβλητα) και αναφέρουν

ότι οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στο **«συνδεδεμένο με τα οξείδια Fe-Mn»** κλάσμα της μεθόδου των Tessier et al. (1979) είναι σε γενικές γραμμές υψηλότερες σε σχέση με της BCR. Αυτό μπορεί να οφείλεται στις πιο ισχυρές συνθήκες που χρησιμοποιούνται για την εκχύλιση του κλάσματος αυτού με την μέθοδο των Tessier et al. (1979) (π.χ. ισχυρά όξινο περιβάλλον) και αυτό δείχνει ότι τα κλάσματα έχουν οριστεί μόνο εμπειρικά και όχι για τις συγκεκριμένες φάσεις των ορυκτών. Οι συγκεντρώσεις των Cd, Zn και του Pb στο **«συνδεδεμένο με την οργανική ουσία»** κλάσμα της μεθόδου BCR είναι πάντα υψηλότερες από τις αντίστοιχες στο κλάσμα της μεθόδου των Tessier et al. (1979). Με βάση τα αποτελέσματα της κλασμάτωσης και των δύο μεθόδων, φαίνεται ότι ο Pb σε σύγκριση με το Cd και τον Zn, έχει μικρότερες συγκεντρώσεις στο **«συνδεδεμένο με την οργανική ουσία»** κλάσμα των παλιών αποβλήτων, σε σχέση με των νέων αποβλήτων. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από τον σχηματισμό δευτερογενών ορυκτών Pb, χαμηλής διαλυτότητας, που σχηματίζονται από την οξείδωση των θειούχων ενώσεων στα παλιά απόβλητα, ως αποτέλεσμα της αποσάθρωσης. Με βάση τα αποτελέσματα και των δύο μεθόδων που εφαρμόστηκαν, το Cd βρέθηκε κυρίως στο πρώτο κλάσμα **«υδατοδιαλυτό + ανταλλάξιμο»**, ο Pb στο **«συνδεδεμένο με τα οξείδια Fe-Mn»** κλάσμα και ο Zn στο τελευταίο κλάσμα **«συστατικό της δομής των ορυκτών»** ή αλλιώς **«υπόλειμμα»**. Επομένως, το Cd είναι το πιο ευκίνητο και αντίστοιχα με την υψηλότερη φυτοδιαθεσιμότητα μέταλλο, ενώ ο Zn το πιο δυσκίνητο. Η συμπεριφορά αυτή του Cd, είναι σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα από άλλες παρόμοιες μελέτες που έχουν εφαρμοστεί και δεν αποτελεί έκπληξη, εφόσον θεωρείται ότι είναι το πιο ευκίνητο και ενδεχομένως το πιο φυτοδιαθέσιμο μέταλλο σε σχέση με άλλα, συμπεριλαμβάνοντας τον Pb και τον Cu. Επιπλέον κατέληξαν ότι, ένα σημαντικό μειονέκτημα της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων είναι η δυσκολία που υπάρχει στην διάκριση μεταξύ των μετάλλων που είναι συνδεδεμένα με την οργανική ουσία και τις θειούχες ενώσεις, κάτι που θεωρείται αρκετά επιθυμητό από περιβαλλοντικής άποψης.

5.3 Σύγχρονες εφαρμογές της μεθόδου

Η συνεχώς αυξανόμενη χρήση της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων, δείχνει ότι παρέχουν αρκετά χρήσιμες πληροφορίες στους ερευνητές. Έχει αποδειχθεί ότι κάτω υπό ορισμένες συνθήκες οι πληροφορίες που παρέχουν συσχετίζονται με ορατά αποτελέσματα. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι τα υψηλά επίπεδα του «βιοδιαθέσιμου» χαλκού, που μετρήθηκαν σε ιζήματα από ρυπασμένα παραθαλάσσια εδάφη με τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων, συσχετίζονται με την χαμηλή βιοποικιλότητα (biodiversity) που παρατηρείται (Ramirez et al., 2005).

Η μέθοδος των διαδοχικών εκχυλίσεων, λόγω του ότι είναι μια σχετικά περίπλοκη, χρονοβόρα και δαπανηρή διαδικασία θα πρέπει να χρησιμοποιείται κατά περίπτωση. Για παράδειγμα, δεν θεωρείται μια οικονομικώς αποδοτική μέθοδος για την πρόβλεψη της απορρόφησης μετάλλων από τα φυτά σε ρυπασμένα εδάφη. Γενικά δεν υπάρχει κάποιο πλεονέκτημα σε σχέση με την παραδοσιακή χρήση των απλών εκχυλιστικών όπως είναι το EDTA ή το CaCl_2 . Παρομοίως, για τη μελέτη ιζημάτων, έχει βρεθεί ότι η χρήση των απλών εκχυλιστικών είναι καλύτερη από την χρήση της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων. Ακόμη και η πολλαπλή χρήση των απλών εκχυλιστικών, κυρίως εκείνων που χρησιμοποιούνται και στην μέθοδο των Tessier et al. (1979), έχει προταθεί ως μια προτιμώμενη επιλογή.

Η έλλειψη εξειδίκευσης των ερευνητών, δεν αποτελεί από μόνη της σημαντικό μειονέκτημα στις περιβαλλοντικές μελέτες. Οι μέθοδοι επιλέγονται ούτως ώστε να ταιριάζουν με τις περιβαλλοντικές συνθήκες, ιδίως τις οξειδοαναγωγικές, οπότε μπορεί κανείς να ισχυριστεί ότι είναι πιο σημαντικό να γνωρίζουμε τα επίπεδα που είναι ευπαθή τα μέταλλα όταν επικρατούν αναγωγικές ή οξειδωτικές συνθήκες και όχι τις συγκεκριμένες φάσεις που προσβάλλονται (Alvarez et al., 2006).

Σε συνδυασμό με άλλα στοιχεία, οι διαδοχικές εκχυλίσεις παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τις φυσικές διεργασίες στα εδάφη και στα ιζήματα. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η οργανική ύλη του εδάφους παίζει σημαντικό ρόλο στην ακινητοποίηση του Pb σε δασικά εδάφη, τα οξείδια Fe-Mn ελέγχουν την κινητικότητα των μετάλλων σε ιζήματα ρυπασμένα από μεταλλουργικές δραστηριότητες. Η διαπίστωση από την ισότοπη ανάλυση ότι ο Pb που προέρχεται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες

δεν διεισδύει βαθύτερα από τα 10 cm στα δασικά εδάφη, ήταν σύμφωνη με την παρατήρηση ότι ο Pb που βρίσκεται κάτω από το βάθος αυτό είναι σε υπολειμματική μορφή. Σε περιοχές που κυριαρχεί ο ασβεστόλιθος, τα ανθρακικά παίζουν σημαντικό ρόλο στον «αυτο-καθαρισμό» του νερού (Ndzangou et al., 2006).

Οι διαδοχικές εκχυλίσσεις χρησιμοποιούνται ευρέως για την αξιολόγηση των επιπτώσεων που έχουν οι ανθρώπινες δραστηριότητες στο περιβάλλον, όπως είναι η μεταλλουργία. Τέτοιες μελέτες είναι πιο αποδοτικές, όταν λαμβάνονται υπόψη η κλασμάτωση των μετάλλων και οι βιολογικοί παράγοντες, όπως είναι η πρόσληψη από ψάρια και ειδικότερα όταν συγκρίνονται δύο διαφορετικές περιοχές. Αλλαγές μπορεί να παρατηρηθούν στην κλασμάτωση των μετάλλων στα ιζήματα των εκβολών ενός ποταμού και της άνω λεκάνης του σε μια περιοχή με ορυχεία, ή μεταξύ ιζημάτων και ιλύων ενός ρυπασμένου ποταμού (Kraft et al., 2006). Επιπλέον παρατηρούνται και εποχιακές αλλαγές στον καταμερισμό των μετάλλων στα ιζήματα (Pestana and Formoso, 2003). Η δραστηριότητα των γηγενών θειοοξειδωτικών βακτηρίων σε ρυπασμένα ιζήματα αλλάζει την κατανομή των μετάλλων με αποτέλεσμα την ακινητοποίηση των μετάλλων.

Οι ανθρώπινες δραστηριότητες μπορεί να έχουν αντίκτυπο σε ένα ευρύ φάσμα περιπτώσεων, συμπεριλαμβανομένης της προσθήκης του χαλκού σε ταμειυτήρες ως αλγοκτόνου, της χρήσης τέφρας για την κατασκευή δρόμων και της παραγωγής αιωρούμενων σωματιδίων στο αστικό περιβάλλον. Οι διαδοχικές εκχυλίσσεις χρησιμοποιούνται μαζί με άλλες δοκιμές για την διερεύνηση της αποτελεσματικότητας των δοκιμών εκχύλισης, οι οποίες χρησιμοποιούνται ευρέως για την αξιολόγηση της απελευθέρωσης μετάλλων σε διεργασίες επεξεργασίας αποβλήτων.

Κλασικά παραδείγματα «πριν και μετά» την εφαρμογή των διαδοχικών εκχυλίσεων είναι οι πολυάριθμες μελέτες σχετικά με τον καθαρισμό των αποβλήτων και την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και ιζημάτων (Bacon and Davidson, 2008). Σε όλες αυτές τις μελέτες, οι διαδοχικές εκχυλίσσεις χρησιμοποιούνται για να καθοριστεί ο καταμερισμός των μετάλλων τόσο πριν όσο και μετά την εφαρμογή επιτρέποντας έτσι την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των εφαρμογών. Αυτό

είναι ένα πλεονέκτημα των διαδοχικών εκχυλίσεων. Αν και μπορεί να μην είναι δυνατός ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας των μετάλλων σε συγκεκριμένες φάσεις του εδάφους, μπορεί να εντοπιστεί μια γενικότερη αλλαγή της αντιδραστικότητάς τους και να αξιολογηθούν οι συνέπειες στην «βιοδιαθεσιμότητα» ή στην «κινητικότητά» τους. Υπάρχουν δύο βασικές προσεγγίσεις για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και ιζημάτων. Η πρώτη προσέγγιση που χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση των μετάλλων είναι: το ξέπλυμα με οξέα, με χηλικά αντιδραστήρια ή άλλα εκχυλιστικά, η χρήση μικροβιακών παραγόμενων επιφανειοδραστικών ουσιών και οι τεχνικές επίπλευσης. Οι διαδοχικές εκχυλίσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να εκτιμηθεί το δυναμικό της ηλεκτρολυτικής αποκατάστασης των ιζημάτων από λιμάνια, μία τεχνική η οποία απαιτεί τα μέταλλα να είναι σε κινητική μορφή. Ομοίως, η χρήση των βιοαποδομήσιμων χηλικών αντιδραστηρίων είναι αποτελεσματική μόνο αν τα μέταλλα βρίσκονται σε κινητική μορφή. Η αποτελεσματικότητα της ηλεκτροκινητικής μεθόδου αποκατάστασης, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον τύπο του εδάφους και τις συνθήκες που επικρατούν. Η παρατήρηση ότι μέχρι το 76 % του χαλκού μπορεί να απομακρυνθεί από το έδαφος, αλλά και ότι ο χαλκός ανακατανέμεται μεταξύ των κλασμάτων στα εδάφη, εμποδίζει την γενίκευση της μεθόδου αποκατάστασης (Ottosen et al., 2006).

Η δεύτερη προσέγγιση για την αποκατάσταση των εδαφών είναι με την χρήση ανόργανων προσθετικών για την ακινητοποίηση των μετάλλων. Με τις διαδοχικές εκχυλίσεις επιβεβαιώνεται ότι μετά από την αποκατάσταση των εδαφών τα μέταλλα συνδέονται με μικρότερης εκχυλισιμότητας σχηματισμούς. Η προσθήκη σχετικά μεγάλων ποσοτήτων μίγματος ασβεστόλιθου και ιπτάμενης τέφρας, μπορεί να μειώσει την εκχυλισιμότητα των μετάλλων, εάν όμως η ποσότητά τους δεν είναι επαρκής μπορεί και να αυξηθεί η εκχυλισιμότητα ορισμένων μετάλλων. Ορισμένες διαδικασίες είναι μόνο εν μέρει επιτυχείς. Για παράδειγμα, με την προσθήκη 1 % σιδήρου στο έδαφος, μειώνεται επιτυχώς η διαθεσιμότητα του αρσενικού και του χρωμίου και ενδεχομένως και η πρόσληψή τους από τα φυτά, αλλά δεν έχει καμία επίδραση στην πρόσληψη του χαλκού (Kumpiene et al., 2006). Αντιθέτως, με την προσθήκη σε ρυπασμένο έδαφος ενός μίγματος ιπτάμενης τέφρας λιγνίτη και

τύρφης μειώνεται σημαντικά η εκχυλισιμότητα του χαλκού και του μολύβδου. Τα πιο διαδεδομένα ανόργανα προσθετικά για την ακινητοποίηση των μετάλλων στα εδάφη είναι τα φωσφορικά. Αναφέρεται ότι, ο μολύβδος μετατρέπεται σε πυρομορφύτη ένα σταθερό ορυκτό μολύβδου, ενώ οι πιο διαλυτές μορφές των φωσφορικών είναι αποτελεσματικότερες σε σχέση με τα ευρέως χρησιμοποιούμενα φωσφορικά ορυκτά, ενώ παίζει ρόλο και το μέγεθος των κόκκων. Οι διαδοχικές εκχυλίσεις χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση της επίδρασης που μπορεί να έχουν τα απόβλητα από μεταλλεία και οι ιλύες στην πρόσληψη των φυτών (Forsberg and Ledin, 2006). Τα μέταλλα στα ρυπασμένα εδάφη μπορούν να ακινητοποιηθούν και με την προσθήκη οργανικών όπως είναι τα χουμικά οξέα. Η θερμική επεξεργασία και μόνο είναι επαρκής για να ρυθμίσει την περιεκτικότητα των ραδιονουκλεϊδίων στα εδάφη.

Η προσθήκη οργανικών αποβλήτων στα εδάφη θεωρείται ευρέως ως μια ευεργετική μέθοδος αξιοποίησής τους, αλλά υπάρχουν σαφείς επιπτώσεις από την πιθανή εισαγωγή επιβλαβών ενώσεων, συμπεριλαμβανομένων και των τοξικών μετάλλων στο έδαφος αλλά και στο ευρύτερο οικοσύστημα. Αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν σε ιλύες έδειξαν, ότι ο καταμερισμός των μετάλλων επηρεάζεται έντονα από την μέθοδο σταθεροποίησης (Clemente and Bernal, 2006). Ωστόσο, οι περισσότερες μελέτες ασχολούνται με το ερώτημα του τι συμβαίνει με την κατανομή των μετάλλων μετά την προσθήκη ιλύος στο έδαφος. Όπως αναφέρεται, παρά το γεγονός ότι αυξάνονται σημαντικά τα ποσά των εκχυλίσιμων μετάλλων στα εδάφη που έχουν προστεθεί ιλύες ή που έχουν υποστεί άρδευση με υγρά απόβλητα, δεν παρατηρείται καμία αλλαγή στην κατανομή του ψευδαργύρου και επομένως μια γενική διαπίστωση είναι ότι η διαθεσιμότητα των μετάλλων μειώνεται και τα μέταλλα συνδέονται με τις εναπομένουσες φάσεις στο έδαφος. Ενώ το κάδμιο που προστίθεται στο έδαφος με τα απόβλητα πτηνών ή χοίρων βρίσκεται κυρίως στο μη διαθέσιμο κλάσμα «υπόλειμμα», το κάδμιο που προστίθεται με το κομπόστ αστικών αποβλήτων, συνδέεται κυρίως με τα σχετικώς μη βιοδιαθέσιμα κλάσματα στο έδαφος (Clemente et al., 2006). Στα ασβεστώδη εδάφη, η πλειονότητα των μετάλλων στις ιλύες συνδέεται με τα «ανθρακικά» και άλλα σχετικώς διαθέσιμα κλάσματα. Επίσης έχουν μελετηθεί και εδάφη όπου έχουν

προσθεθεί ιλύες από χαρτοποιία, από βυρσοδεψεία αλλά και κομπόστ στερεών αστικών αποβλήτων. Αναφέρεται ότι με την θερμότητα που προκαλείται από τις δασικές πυρκαγιές, μειώνεται η διαθεσιμότητα των μετάλλων στις ιλύες που έχουν προσθεθεί σε δασικά εδάφη.

Η κομποστοποίηση οργανικών αποβλήτων θεωρείται ως ένας τρόπος μείωσης της διαθεσιμότητας των μετάλλων πριν από την εισαγωγή τους στο έδαφος. Η κομποστοποίηση στερεών αστικών αποβλήτων άλλαξε τον καταμερισμό των μετάλλων, σε υπολειμματικές μορφές. Αν και σύμφωνα με ορισμένες μελέτες επιβεβαιώνεται ότι η κομποστοποίηση των ιλύων μειώνει την «διαθεσιμότητα» των μετάλλων, αυτό δεν ισχύει σε όλες τις περιπτώσεις γιατί έχει αναφερθεί και αύξηση της «διαθεσιμότητας» σε κάδμιο και μόλυβδο. Αναλύοντας μια σειρά από διαφορετικά κομπόστ επιβεβαιώνεται ότι με την κομποστοποίηση μεταβάλλεται η κατανομή των μετάλλων στα απόβλητα, αλλά και ότι οι μεταβολές στην κατανομή εξαρτώνται από την πηγή προέλευσης του κομπόστ (Liu et al., 2003). Έχει διερευνηθεί η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τις ιλύες πριν αυτές χρησιμοποιηθούν ως λίπασμα, με την βοήθεια χηλικών αντιδραστηρίων, βακτηριακών εκχυλίσεων ή ηλεκτροκινητικών εφαρμογών. Η προσθήκη ασβέστου σε ιλύες ούτως ώστε να καταστούν σταθερές για αποθήκευση έχει ως αποτέλεσμα την ανακατανομή του χαλκού από το «οξειδώσιμο» κλάσμα στο «ανταλλάξιμο» και στο «υπόλειμμα». Τα μέταλλα στον αποτεφρωτήρα ιπτάμενης τέφρας θα μπορούσαν να γίνουν λιγότερο αντιδραστικά, με την προσθήκη αργίλων στην τέφρα. Τσιμέντο σταθεροποιημένο με ιλύες, που προορίζεται να χρησιμοποιηθεί ως τεχνητό χώμα σε χωματουργικές εργασίες, έχει μειωμένα επίπεδα «διαθέσιμου» ψευδαργύρου, αλλά αυξημένα επίπεδα «διαθέσιμου» χαλκού.

Μελέτες σχετικές με τις φυσικές διεργασίες στο έδαφος μας βοηθούν να κατανοήσουμε τη δράση των εξιδρωμάτων (exudates)-εκκρίσεων των φυτών στην ριζόσφαιρα, για την αύξηση της βιοδιαθεσιμότητας των ιχνοστοιχείων. Επίσης με τις μελέτες αυτές γίνεται περισσότερο κατανοητός ο τρόπος με τον οποίο κινητοποιούνται τα φυτά υπερσυσσωρευτές και προσλαμβάνουν τα βαρέα μέταλλα ούτως ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην μέθοδο της φυτοαποκατάστασης. Η αποτελεσματικότητα της φυτοαποκατάστασης μπορεί να

βελτιωθεί με την προσθήκη χηλικών αντιδραστηρίων, όπως είναι το EDTA στο έδαφος, προκειμένου να αυξηθεί η «βιοδιαθεσιμότητα» των μετάλλων. Έχει επίσης αποδειχθεί η αποτελεσματικότητα της παρουσίας μικροβιακών αποικιών σε απόβλητα μεταλλείων. Άλλες διεργασίες που μελετήθηκαν στα εδάφη περιελάμβαναν, την μελέτη του ρόλου της μυκόρριζας στην ακινητοποίηση των μετάλλων με στόχο την προστασία των ξενιστών, την μελέτη της επίδρασης των γαιοσκωλήκων στην διαθεσιμότητα των μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη και της μελέτης των αλλαγών που προκύπτουν στον καταμερισμό των μετάλλων από την αύξηση των επιπέδων των χουμικών οξέων στα εδάφη (Ishikawa et al., 2006, Ultra et al., 2005).

Πρόσφατες μελέτες από ένα ευρύ φάσμα περιβαλλοντικών θεμάτων στα οποία οι διαδοχικές εκχυλίσσεις έχουν εφαρμοστεί, αποτελούν καλά παραδείγματα. Αναφέρεται, ότι με την πάροδο του χρόνου, ο ψευδάργυρος που προστίθεται στο έδαφος είναι λιγότερο «διαθέσιμος» και χαρακτηρίζεται ως διαδικασία «γήρανσης». Η απορροή από το λιώσιμο του χιονιού μπορεί να οδηγήσει σε απελευθέρωση των προϊόντων οξειδωσης που προέρχονται από την εναπόθεση των αποβλήτων των ορυχείων, δεδομένου ότι τα μέταλλα που εκπλύθηκαν από τους δρόμους συγκεντρώνονται σε λίμνες κατακράτησης και στα ιζήματα. Από την σύγκριση των ενώσεων που εκπλύθηκαν από τους δρόμους διαπιστώθηκε, ότι ενώ η χρήση του NaCl δεν έχει σημαντική επίδραση στην «βιοδιαθεσιμότητα» καδμίου στα εδάφη, η χρήση του μυρμηκικού καλίου μειώνει την «βιοδιαθεσιμότητά» του σημαντικά και είναι ως εκ τούτου η προτιμώμενη επιλογή. Η έκπλυση βιομηχανικών απόβλητων όπως είναι τα χηλικά αντιδραστήρια απευθείας στον ποταμό Νείλο, θεωρείται ότι οδηγεί σε μεγάλη ακινητοποίηση των μετάλλων στα ιζήματα. Επιπλέον, ένα σύγχρονο πρόβλημα στην Κίνα, είναι η πρωτόγονη επεξεργασία των ηλεκτρονικών αποβλήτων, η οποία οδηγεί σε σοβαρή ρύπανση των υδάτων και των ιζημάτων που θα μπορούσε να επηρεάσει τόσο την υγεία των κατοίκων της περιοχής όσο και την ποιότητα του περιβάλλοντος.

Κεφάλαιο 6

Προηγμένες τεχνικές

Όπως αναφέρθηκε, ένα σημαντικό μειονέκτημα των διαδοχικών εκχυλίσεων είναι ότι θεωρείται μια αρκετά χρονοβόρα διαδικασία. Για παράδειγμα, η μέθοδος BCR απαιτεί τρεις περιόδους ανάδευσης κατά την διάρκεια της νύχτας. Μαζί με την χώνευση των υπολειμμάτων με το βασιλικό ύδωρ, καθώς και την ανάλυση των εκχυλισμάτων και των χωνευμένων, χρειάζεται μια ολόκληρη εβδομάδα για να ληφθούν αποτελέσματα από τα σειριακά δείγματα. Το γεγονός αυτό δεν είναι ενθαρρυντικό για να διαδοθεί ευρέως η χρήση της μεθόδου, για πλήθος αναλύσεων. Επιπλέον, ενώ κατά την ανάδευση δεν απαιτείται επιτήρηση, διαδικασίες όπως είναι η οξειδωση και η χώνευση των οξέων απαιτούν εντατική επιτήρηση. Συνεπώς, υπάρχει σημαντικό ενδιαφέρον για την ανάπτυξη νέων προσεγγίσεων, που να παρέχουν παρόμοιες πληροφορίες με τις συμβατικές διαδοχικές εκχυλίσεις, αλλά να είναι όμως πιο γρήγορες στην εφαρμογή τους (Bacon and Davidson, 2008).

6.1 Εκχύλιση μέσω υπερήχων ή μικροκυμάτων

Οι υπέρηχοι χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο στην αναλυτική χημεία σε διάφορες εφαρμογές, ως εργαλεία για την ταχεία και αποτελεσματική εκχύλιση των αναλυόμενων ουσιών από δείγματα, επομένως διάφοροι ερευνητές προσπάθησαν να αναπτύξουν την χρήση τους και στις διαδοχικές εκχυλίσεις. Όπως αναφέρεται, οι Pérez Cid et al. (1998), χρησιμοποίησαν τα αντιδραστήρια που προτείνονται στο πρωτότυπο πρωτόκολλο BCR όπως επίσης και δείγματα από ιλύες αστικών αποβλήτων για την πραγματοποίηση των εν λόγω εκχυλίσεων. Οι συνθήκες χρήσης των υπερήχων έχουν βελτιωθεί σημαντικά, ούτως ώστε τα ποσά των μετάλλων που εκχυλίζονται στα διάφορα στάδια εκχύλισης, να ταιριάζουν όσο είναι δυνατόν, με εκείνα που λαμβάνονται με τις συμβατικές αναδεύσεις. Σύντομα ακολούθησαν διάφορες παραλλαγές του πρωτοκόλλου των Tessier et al. (1979),

με την βοήθεια των υπερήχων, τόσο για ιλύες όσο και για ιζήματα ποταμών (Pérez Cid et al., 1999a; 1999b). Έκτοτε, διάφοροι ερευνητές ανέπτυξαν και εφάρμοσαν με τη βοήθεια των υπερήχων, παραλλαγές και των δύο μεθόδων διαδοχικών εκχυλίσεων, των Tessier et al. (1979) (Vaisanen and Kiljunen, 2005) και BCR (Kazi et al., 2006). Όπως αποδεικνύεται, εξακολουθεί να υπάρχει μια αβεβαιότητα σχετικά με το αν αυτές προσβάλλουν ουσιαστικά τις ίδιες φάσεις με τις πρότυπες διαδικασίες. Για παράδειγμα αντιμετωπίζονται δυσκολίες στην επικράτηση παρόμοιων διαδικασιών κλασμάτωσης των συμβατικών εκχυλίσεων σε σχέση με τις εκχυλίσεις με υπερήχους, για βασικά στοιχεία όπως είναι ο σίδηρος, έστω και αν τα αποτελέσματα για τα ιχνοστοιχεία είναι παρόμοια. Πολλές διαδικασίες εκχύλισης έχουν αναπτυχθεί βασιζόμενες σε υλικά αναφοράς, αλλά απομένει όμως να δοκιμαστούν σε πραγματικά δείγματα (Canepari et al., 2005). Μερικές από αυτές έχουν βελτιστοποιηθεί με σκοπό να εφαρμοστούν μόνο σε ένα συγκεκριμένο τύπο δείγματος, π.χ. ιλύες (Kazi et al., 2006). Κατά πόσον αυτές οι μέθοδοι μπορούν να εφαρμοσθούν σε άλλα υποστρώματα παραμένει αναμφίβολο.

Επιπλέον, υπάρχουν και οι μέθοδοι των διαδοχικών εκχυλίσεων με μικροκύματα. Και πάλι, το μεγαλύτερο μέρος της έρευνας έχει επικεντρωθεί στα καθιερωμένα συστήματα εκχύλισης. Το πρωτόκολλο της μεθόδου με μικροκύματα αναπτύχθηκε βασιζόμενο σε ιζήματα από λιμνοθάλασσες, σε ιλύες, σε ιζήματα ποταμών και στην ιπτάμενη τέφρα προσομοιάζοντας την μέθοδο εκχυλίσεων των Tessier et al. (1979). Πρωτόκολλα βασιζόμενα στην μέθοδο BCR, αναφέρονται σε εκβολές ποταμών, σε θάλασσες, σε ιζήματα γλυκού νερού καθώς επίσης και σε ιπτάμενη τέφρα. Έρευνες έχουν επίσης διεξαχθεί σε ιζήματα λιμνών, σε σωματίδια από καυσαέρια οχημάτων, σε ασβεστολιθικά εδάφη και σε λιγνίτες. Επίσης, έχει προταθεί ως μια εναλλακτική λύση εξοικονόμησης χρόνου στις συμβατικές διαδοχικές εκχυλίσεις, η χρήση μιας δέσμης μικροκυμάτων με τη βοήθεια των εκχυλίσεων ενός σταδίου (Pérez Cid et al., 2001).

Είναι σημαντική η ανάπτυξη αυτών των γρήγορων μεθόδων προσέγγισης. Οι δοκιμές που απαιτούν σημαντικά ποσά θερμότητας για την εκτέλεσή τους είναι δυνατόν να πραγματοποιηθούν σε θερμοκρασία δωματίου. Λόγω του λειτουργικού χαρακτήρα των διαδοχικών εκχυλίσεων, φαίνεται μη ρεαλιστική, η ανάπτυξη

πρωτοκόλλων και για τις δύο μεθόδους, με παρόμοιες επιδόσεις με τις συμβατικές αναδεύσεις σε όλους τους τύπους των υποστρωμάτων. Πιο πιθανή είναι η αποδοχή πρότυπων πρωτοκόλλων, με την χρήση ίσως των ίδιων αντιδραστηρίων με τις μεθόδους των Tessier et al. (1979) ή BCR, αλλά που δεν παράγουν αναγκαστικά την ίδια κλασμάτωση των PTEs με τις συμβατικές αναδεύσεις, τα οποία όμως μπορούν να χρησιμοποιηθούν από τα διάφορα εργαστήρια για την απόκτηση εναρμονισμένων δεδομένων.

6.2 Δυναμική εκχύλιση

Ένα εναλλακτικό μέσο για την επίτευξη ταχέων αποτελεσμάτων είναι να μεταφερθεί το δείγμα εδάφους ή ιζήματος σε ένα κατάλληλο δοχείο για την διένεργεια των διαδοχικών εκχυλίσεων σε λειτουργία συνεχούς ροής. Για τον σκοπό αυτό έχουν χρησιμοποιηθεί διάτρητοι σωλήνες φυγοκέντρωσης, μικροστήλες και περιστρεφόμενες στήλες (Santamaria-Fernández et al., 2006). Έχουν αναπτυχθεί για τις εκχυλίσεις ειδικά κελιά, μεταξύ των οποίων υπάρχει ένα που συνδυάζει την λειτουργία συνεχούς ροής και την ακτινοβολία του φούρνου μικροκυμάτων (Nakazato et al., 2006). Εφαρμόζοντας τις δυναμικές διαδοχικές εκχυλίσεις, ξεπερνιούνται τα πιθανά προβλήματα που συνδέονται με την επαναπροσρόφηση της αναλυόμενης ουσίας κατά τη διάρκεια της παρατεταμένης επαφής μεταξύ του εκχυλίσματος και των στερεών υπολειμμάτων. Η εκχυλιζόμενη ποσότητα που λαμβάνεται παρέχει πληροφορίες που αφορούν τη σχέση μεταξύ των στοιχείων και χρησιμοποιώντας κατάλληλα αντιδραστήρια για τον έλεγχο του ρυθμού ροής, ορισμένα συστήματα μπορούν να συνδεθούν απευθείας με τα FAAS, ICP-OES ή ICP-MS όργανα. Επίσης, η αλλαγή του ελέγχου της διαδικασίας εκχύλισης από θερμοδυναμική (δηλαδή ισορροπία) σε κινητική απαιτεί την εφαρμογή των περιβαλλοντικών διαδικασιών με μεγαλύτερη ακρίβεια, όπως είναι η διήθηση του νερού της βροχής μέσω ενός προφίλ του εδάφους. Τα αντιδραστήρια που εφαρμόζονται είναι συνήθως παρόμοια με αυτά που χρησιμοποιούνται στις συμβατικές διαδοχικές εκχυλίσεις, παρά το γεγονός ότι ορισμένοι ερευνητές επιλέγουν μη-ειδικά αντιδραστήρια, αυξάνοντας για παράδειγμα τις συγκεντρώσεις

του νιτρικού οξέος. Ερευνητές της Βρετανικής Γεωλογικής Υπηρεσίας ανέπτυξαν και εφάρμοσαν επιτυχώς, μια γρήγορη εκχύλιση στην οποία μια σειρά μη ειδικών εκχυλιστικών συλλέγεται από το δείγμα με φυγοκέντρηση και από την εκχυλιζόμενη ποσότητα προσδιορίζονται με την μέθοδο της χημειομετρίας οι γεωχημικές ενώσεις PTEs (Santamaria-Fernández et al., 2006). Οι δυναμικές διαδοχικές εκχυλίσεις έχουν πρόσφατα αναθεωρηθεί από τον Miro αλλά και άλλους ερευνητές (Miro and Hansen, 2006).

6.3 Χημειομετρία

Την τελευταία δεκαετία, όπως και σε πολλούς άλλους τομείς της αναλυτικής επιστήμης, συχνά χρησιμοποιείται η ανάλυση πολλαπλών δεδομένων ως εργαλείο, για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων που προκύπτουν με τις διαδοχικές εκχυλίσεις. Επομένως, δεν είναι μόνο εφικτή η αξιολόγηση των σχέσεων μεταξύ των (ενίοτε μεγάλου αριθμού) σημείων δειγματοληψίας και των αναλυόμενων ουσιών, αλλά και πρόσθετων παραμέτρων, όπως είναι τα γενικά χαρακτηριστικά του εδάφους ή των ιζημάτων ώστε να καθοριστούν οι παράγοντες που επηρεάζουν την περιβαλλοντική συμπεριφορά των PTEs (Lam et al., 1997) Οι περισσότεροι ερευνητές χρησιμοποιούν την ανάλυση κυρίων συνιστωσών (principal components analysis, PCA), αλλά σε πρόσφατες μελέτες χρησιμοποιείται συνδυασμός των μεθόδων Tucker N-way και ασαφών αλγορίθμων. Η επεξεργασία των δεδομένων με την μέθοδο της χημειομετρίας σε μελέτες κλασμάτωσης ιζημάτων, συμβάλλει στην λήψη αποφάσεων σχετικά με τη διαχείριση της γης, παρέχει πληροφορίες για τις γεωχημικές επιπτώσεις της αστικοποίησης, αποκαλύπτει σχέσεις μεταξύ των διαφόρων ομάδων των μετάλλων και παρέχει πληροφορίες σχετικά με τις ανθρωπογενείς πηγές των ρύπων στις λίμνες και στα ποτάμια. Επίσης, μια άλλη πηγή ρύπανσης είναι και η σκόνη στους δρόμους, ενώ έχουν μελετηθεί και οι ιλύες για την εκτίμηση της καταλληλότητας της χρήσης τους ως πρόσθετο υλικό στην γεωργία.

Σε πιο πρόσφατες μελέτες διερευνήθηκε η συσχέτιση μεταξύ των αποτελεσμάτων από την εφαρμογή διαφορετικών μεθόδων εκχύλισης. Για τη διερεύνηση των

σχέσεων μεταξύ των μετάλλων που ανακτώνται από τα διάφορα στάδια της μεθόδου BCR και αυτών που προσλαμβάνονται από τα φυτά, σε έναν αστικό περιβάλλον, έχει χρησιμοποιηθεί ο συνδυασμός της ανάλυσης συσχέτισης, της PCA και της ιεραρχικής ανάλυσης συνόλων. Η χημειομετρία χρησιμοποιείται και για την μελέτη των επιπτώσεων της χρήσης γης στα μέταλλα που βρίσκονται στο έδαφος, όπως επίσης και για τον προσδιορισμό των εδαφών που χρειάζονται εξυγίανση βάσει των υψηλών συγκεντρώσεων των PTEs σε σχηματισμούς που είναι ευκόλως εκχυλίσσιμοι (Abollino et al., 2006, Tokalioğlu and Kartal, 2003).

6.4 Διαδοχικές εκχυλίσεις σε συνδυασμό με ανάλυση σταθερού ισοτόπου

Αν και οι διαδοχικές εκχυλίσεις από μόνες τους παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες για τους δεσμούς των μετάλλων σε διάφορες ενώσεις που βρίσκονται στα εδάφη και στα ιζήματα, σε συνδυασμό με την ισότοπη ανάλυση αποτελούν μια ισχυρή τεχνική όπου μπορούν να παραχθούν πληροφορίες που αφορούν την προέλευση των μετάλλων καθώς και των διεργασιών στο έδαφος. Ενώ η συνολική συγκέντρωση και ο κύριος όγκος των ισότοπων αναλύσεων δεν αποκαλύπτουν την διείδυση μολύβδου που προέρχεται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες στο προφίλ του εδάφους, αποδεικνύεται ξεκάθαρα με τον συνδυασμό των μεθόδων των διαδοχικών εκχυλίσεων και των ισότοπων αναλύσεων. Όταν συνδυαστούν με τις εξαιρετικής ακρίβειας ισότοπες αναλύσεις, είναι δυνατό να διακριθεί ο μολύβδος στα εναπομείναντα συστατικά από τρία φαινομενικά πανομοιότυπα εδάφη (Bacon et al., 2004).

Λόγω της ανησυχίας που προκαλεί η εκτεταμένη διασπορά του μολύβδου σε ολόκληρο το περιβάλλον, η παραπάνω προσέγγιση εφαρμόστηκε αρχικώς για τη μελέτη του μολύβδου, που συμπτωματικά έχει μια ευμετάβλητη ισότοπη σύσταση στη φύση. Οι τυπικές μελέτες περιλαμβάνουν: ιζήματα από εκβολές ποταμών, ιζήματα από γλυκά νερά, γεωργικά εδάφη, πλούσια σε οργανικά εδάφη, δασικά εδάφη και ρυπασμένα εδάφη. Στα δασικά εδάφη και στα ιζήματα ρυπασμένων θαλασσών, ο μολύβδος που προέρχεται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες,

κυρίως συνδέεται με την «οργανική ύλη», ενώ στα ιζήματα λιμνών, κυρίως συνδέεται με το κλάσμα του «οξειδίο-υδροξειδίου».

Ένα εντυπωσιακό κοινό εύρημα στις μελέτες με μόλυβδο ισότοπης σύστασης, είναι ότι ο μόλυβδος διαχωρίζεται ως ισότοπος στα διάφορα εκχυλιζόμενα κλάσματα, ανεξαρτήτως των διεργασιών που χρησιμοποιούνται. Αν και οι διαδοχικές εκχυλίσεις δεν θεωρείται ότι χρησιμοποιούνται για την εκχύλιση συγκεκριμένων ενώσεων, τα αποτελέσματα των παραπάνω μελετών δείχνουν ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκχύλιση διαφορετικών κλασμάτων. Η άνιση κατανομή των ισότοπων μόλυβδου μεταξύ διαφορετικών κλασμάτων ισχύει ακόμη και σε ιζήματα που βρίσκονται σε μεγάλα βάθη στο St Lawrence, όπου δεν αναμενόταν να υπάρχει βιομηχανικός μόλυβδος.

Παρόλο που στις περισσότερες μελέτες αξιοποιείται η ευμετάβλητη ισότοπη σύσταση του στροντίου για την διερεύνηση της προέλευσης του στροντίου στο έδαφος και στα ιζήματα χρησιμοποιώντας τις δοκιμές εκχύλισης ενός σταδίου, σε ορισμένες μελέτες χρησιμοποιούνται οι διαδοχικές εκχυλίσεις σε συνδυασμό με τις εξαιρετικής ακρίβειας ισότοπες αναλύσεις στροντίου. Οι Yokoo et al. (2004), απέδειξαν ότι ένα σύστημα εκχύλισης, σχεδιασμένο να εκχυλίζει συγκεκριμένες φάσεις ορυκτών, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για τον εντοπισμό της προέλευσης υγρών και ξηρών εναποθέσεων σε ασβεστώδη και αμμώδη εδάφη από την Κίνα. Για τον χαρακτηρισμό των ξηρών εναποθέσεων, αποδείχθηκε πιο κατάλληλος ο συνδυασμός ισότοπης σύστασης στροντίου και νεοδυμίου και οι συγκεντρώσεις στοιχείων σπάνιων γαιών σε αδιάλυτες φάσεις οξέων. Οι Xu και Marcantonio (2004), χρησιμοποίησαν τις διαδοχικές εκχυλίσεις σε συνδυασμό με την ανάλυση ισότοπων στροντίου για την διερεύνηση της κατανομής των στοιχείων σε αιωρούμενα σωματίδια στον Μισισσιπή ποταμό.

Η ανάπτυξη τα τελευταία χρόνια του εξαιρετικής ακρίβειας φασματογράφου μάζας για την ανάλυση ισότοπων, απέδειξε ότι και άλλα στοιχεία μπορεί να έχουν ευμετάβλητη ισότοπη σύσταση και θα μπορούσαν να είναι κατάλληλα για αυτού του είδους μελέτες. Οι Emmanuel et al. (2005), διερεύνησαν τη χρήση των ισότοπων σιδήρου ως εργαλεία για την ποσοτικοποίηση της κινητικότητας του σιδήρου στο έδαφος και απέδειξαν ότι τα εκχυλίσματα κλάσματα $\delta^{57}\text{Fe}$ είναι

ευδιάκριτα και θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό της ισότοπης σύστασης των τελικών προϊόντων.

Παρά το γεγονός ότι σε όλες τις προηγούμενες μελέτες αξιοποιούνται οι φυσικές διακυμάνσεις της ισότοπης σύστασης, είναι επίσης δυνατόν να εμπλουτιστούν δείγματα με σταθερά ισότοπα, προκειμένου να διερευνηθεί ο εμπλουτισμός στα διάφορα κλάσματα εδάφους και να μελετηθεί μακροπρόθεσμα η δυναμική των ιχνοστοιχείων στο έδαφος. Οι Ahnstrom και Parker (2001), μελέτησαν τον εμπλουτισμό σε κάδμιο σε διαφορετικά κλάσματα εδάφους, τα οποία είχαν προσδιοριστεί με τη διαδικασία των πέντε-σταδίων και μέτρησαν σε κάθε εκχυλίσσιμο κλάσμα το συνολικό ασταθές διάλυμα («E-value») και το ασταθές κάδμιο. Το γεγονός ότι δεν βρέθηκε αντιστοιχία μεταξύ των ιστοτοπικά ασταθών διαλυμάτων, που συχνά θεωρείται ότι αντιπροσωπεύουν το βιοδιαθέσιμο κλάσμα και του πρώτου σταδίου της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων, οδήγησε τους ερευνητές στο συμπέρασμα ότι «Για την εκτίμηση της οικολογικής επικινδυνότητας, οι συμβατικές διαδικασίες διαδοχικών εκχυλίσεων είναι περιορισμένης χρησιμότητας, όπως για παράδειγμα στην πρόβλεψη της βιοδιαθεσιμότητας».

Κεφάλαιο 7

Συμπεράσματα

Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν στην παρούσα εργασία συμπεραίνουμε ότι παρά την κριτική που έχει ασκηθεί στην τεχνική της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων είναι πλέον αποδεκτή και εξακολουθεί να θεωρείται ως ένα ιδιαίτερα χρήσιμο εργαλείο που εφαρμόζεται ευρέως για την απόκτηση πληροφοριών σχετικά με το δυναμικό της κινητικότητας (ως εκ τούτου, το δυναμικό βιοδιαθεσιμότητας) των PTEs σε διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες. Η προσέγγιση της μεθόδου σε περιβαλλοντικά δείγματα, οδήγησε στην καλύτερη κατανόηση της συμπεριφοράς των PTEs και στην παραγωγή μεγάλου όγκου χρήσιμων δεδομένων, στην εκτίμηση των πιθανών κινδύνων από περιβαλλοντικούς ρύπους.

Οι περισσότεροι ερευνητές σήμερα συμφωνούν στο γεγονός ότι η κατανομή των μετάλλων σε κλάσματα έχει συμβατικό και λειτουργικό χαρακτήρα και δεν αποτελεί ακριβή ποσοτική ανάλυση των ιδιαίτερων χημικών μορφών ή της συσσώρευσης των μετάλλων σε συγκεκριμένες γεωχημικές φάσεις.

Επομένως, λόγω της φύσης της μεθόδου και της δυσκολίας που υπάρχει στην ερμηνεία, οι διαδοχικές εκχυλίσεις δεν είναι ιδιαίτερα κατάλληλες για τον προσδιορισμό σε μια μελέτη της κατανομής των μετάλλων μεταξύ των συγκεκριμένων φάσεων του εδάφους, χωρίς να γίνεται αναφορά σε άλλες αναλύσεις, όπως για παράδειγμα σε αναλυτικές τεχνικές X-ray στα υπολείμματα κάθε σταδίου εκχύλισης, για να προσδιορίζονται επακριβώς τα στερεά συστατικά που εναπομένουν.

Είναι εξαιρετικά σημαντικό να γίνει κατανοητό, ότι με τις διαδοχικές εκχυλίσεις διαχωρίζεται το περιεχόμενο των δειγμάτων με PTEs σε κλάσματα, τα οποία είναι ευδιάλυτα με συγκεκριμένα αντιδραστήρια και κάτω υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Ενώ τα αντιδραστήρια αυτά συχνά επιλέγονται με στόχο να εκχυλιστούν συγκεκριμένες φάσεις ορυκτών - και μπορεί πράγματι σε πολλές περιπτώσεις αυτό να συμβαίνει - η επιλεκτικότητα αυτή δεν μπορεί να θεωρηθεί ως δεδομένη.

Η μέθοδος των διαδοχικών εκχυλίσεων, λόγω του ότι είναι μια σχετικά περίπλοκη, χρονοβόρα και δαπανηρή διαδικασία θα πρέπει να χρησιμοποιείται κατά περίπτωση. Όπως αναφέρθηκε, δεν θεωρείται μια οικονομικώς αποδοτική μέθοδος για την πρόβλεψη της απορρόφησης μετάλλων από τα φυτά σε ρυπασμένα εδάφη. Γενικά δεν υπάρχει κάποιο πλεονέκτημα σε σχέση με την παραδοσιακή χρήση των απλών εκχυλιστικών όπως είναι το EDTA ή το CaCl_2 . Παρομοίως, για τη μελέτη ιζημάτων έχει βρεθεί ότι η χρήση των απλών εκχυλιστικών είναι καλύτερη από την χρήση της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων.

Ωστόσο, η μέθοδος των απλών εκχυλίσεων ενώ είναι σύντομη και αρκετά απλή, έχει το μειονέκτημα της δυσκολίας εξεύρεσης ενός αποτελεσματικού αντιδραστηρίου, το οποίο να διαλυτοποιεί ποσοτικά όλες τις ευδιάλυτες μορφές των μετάλλων, χωρίς να προσβάλλει τις υπολειμματικές μορφές. Με τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων προσδιορίζεται η κατανομή των ρυπαντών σε πολλαπλά κλάσματα διαφορετικής διαθεσιμότητας, μελετώνται οι αλλαγές στην κλασμάτωση των μετάλλων του εδάφους σε συνάρτηση με τις αλλαγές των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του εδάφους και παρέχονται περισσότερες πληροφορίες για την προέλευση, τη βιολογική και φυσικοχημική διαθεσιμότητα και τις πιθανότητες διασποράς των ρυπαντών, αλλά είναι πιο χρονοβόρες σε σχέση με τις απλές εκχυλίσεις.

Συνεπώς, υπάρχει σημαντικό ενδιαφέρον για την ανάπτυξη νέων προσεγγίσεων, που να παρέχουν παρόμοιες πληροφορίες με τις συμβατικές διαδοχικές εκχυλίσεις, αλλά να είναι όμως πιο γρήγορες στην εφαρμογή τους.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Διεθνής βιβλιογραφία

1. Abollino, O., Giacomino, A., Malandrino, M., Mentasti, E., Aceto, M., Barberis, R., 2006, 'Assessment of metal availability in a contaminated soil by sequential extraction', *Water, Air, Soil Pollut.*, 173, 315-338.
2. Adriano, D.C, 1986, 'Trace elements in the terrestrial environment', Springer-Verlag, NY, 553.
3. Adriano, D.C., Wenzel, W.W., Vanronsveld, J., Bolan, N.S., 2004, 'Role of assisted natural remediation in environmental cleanup', *Geoderma* 122, 121-142.
4. Ahnstrom, Z.A.S., Parker, D.R., 2001, 'Cadmium reactivity in metal contaminated soils using a coupled stable isotope dilution–sequential extraction procedure', *Environ. Sci. Technol.*, 35, 121-126.
5. Ahumada, I., Escudero, P., Ascar, L., Mendoza, J., Richter, P., 2004, 'Extractability of arsenic, copper, and lead in soils of a mining and agricultural zone in central Chile', *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 35, 1615–1634.
6. Albores, A.F., Cid, B.P., Gomez, E.F., Lopez, E.F., 2000, 'Comparison between sequential extraction procedures and single extractions for metal partitioning in sewage sludge samples', *Analyst*, 125, 1353–1357.
7. Alvarez, J.M., Lopez-Valdivia, L.M., Novillo, J., Obrador, A., Rico, M.I., 2006, 'Comparison of EDTA and sequential extraction tests for phytoavailability prediction of manganese and zinc in agricultural alkaline soils', *Geoderma* 132, 450-463.
8. Anju, M., Banerjee, D.K., 2010, 'Comparison of two sequential extraction procedures for heavy metal partitioning in mine tailings', *Chemosphere* 78,1393–1402.

9. Arain, M.M., Kazi, T.G., Jamali, M.K., Jalbani, N., Afridi, H.I., Baig, J.A., 2008, 'Speciation of heavy metals in sediment by conventional, ultrasound and microwave assisted single extraction methods: A comparison with modified sequential extraction procedure', *Journal of Hazardous Materials* 154, 998–1006.
10. Bacon, J.R., Davidson, C.M., 2008, 'Is there a future for sequential chemical extraction?', *Analyst*, 133, 25–46.
11. Bacon, J.R., Hewitt, I.J., Cooper, P., 2004, 'Origin of lead associated with different reactive phases in Scottish upland soils: an assessment made using sequential extraction and isotope analysis', *J. Environ. Monit.*, 6, 766-773.
12. Banat, K.M., Howari, F.M., To'Mah, M.M., 2007, 'Chemical fractionation and heavy metal distribution in agricultural soils, north of Jordan Valley, *Soil & Sediment Contamination*', 16, 89–107.
13. Cajuste, L.J., Cruz-Díaz, J., García-Osorio, C., 2000, 'Extraction of heavy metals from contaminated soils: I. sequential extraction in surface soils and their relationships to DTPA extractable metals and metal plant uptake', *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 35, 1141-1152.
14. Canepari, S., Cardarelli, E., Ghighi, S., Scimonelli, L., 2005, 'Ultrasound and microwave-assisted extraction of metals from sediment: a comparison with the BCR procedure', *Talanta*, 66, 1122-1130.
15. Characterization of Wastes in Europe. State of the art report for CEN TC 292.STB/94/28, 1994.
16. Clemente, R., Bernal, M.P., 2006, 'Fractionation of heavy metals and distribution of organic carbon in two contaminated soils amended with humic acids', *Chemosphere*, 64, 1264-1273.
17. Clemente, R., Escolar, A., Bernal, M.P., 2006, 'Heavy metals fractionation and organic matter mineralisation in contaminated calcareous soil amended with organic materials', *Bioresour. Technol.*, 97, 1894-1901.

18. Ellass, K., Laachach, A., Azzi, M., 2004, 'Three-stage sequential extraction procedure for metal partitioning in polluted soils and sediments', *Annali di Chimica*, 94, 325–332.
19. Emmanuel, S., Erel, Y., Matthews, A., Teutsch, N., 2005, 'A preliminary mixing model for Fe isotopes in soils', *Chem. Geol.*, 222, 23-34.
20. Fernández, E., Jiménez, R., Lallena, A.M., Aguilar, J., 2004, 'Evaluation of the BCR sequential extraction procedure applied for two unpolluted Spanish soils', *Environmental Pollution*, 131, 355–364.
21. Fitzgerald, E., Caffrey, J., Nesaratnam, S., McLoughlin, P., 2003, 'Copper and lead concentrations in salt marsh plants on the Suir Estuary, Ireland', *Environ. Pollut.*, 123, 67-74.
22. Forsberg, L.S., Ledin, S., 2006, 'Effects of sewage sludge on pH and plant availability of metals in oxidising sulphide mine tailings', *Sci. Total Environ.*, 358, 21-35.
23. Ghosh, M., Singh, S.P., 2005, 'A review on phytoremediation of five heavy metals and utilization of its byproducts', *Appl. Ecol. Environ. Res.*, 3, 1-18.
24. Ghrefat, H., Yusuf, N., 2006, 'Assessing Mn, Fe, Cu, Zn, and Cd pollution in bottom sediments of Wadi Al-Arab Dam, Jordan', *Chemosphere*, 65, 2114-2121.
25. Golia, E., Tsiropoulos, N., Dimirkou, A., Mitsios, I., 2007, 'Distribution of heavy metals of agricultural soils of central Greece using the modified BCR sequential extraction method', *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 87: 1053-1063.
26. Gonnee, M.E., Paytan, A., 2006, 'Phase associations of barium in marine sediments', *Mar. Chem.*, 100, 124-135.
27. Hlavay, J., Prohaska, T., Weisz, M., Wenzel, W.W., Stingeder, G.J., 2004, 'Determination of trace elements bound to soils and sediment fractions', (IUPAC Technical report), *Pure Appl. Chem.*, 76, 2, 415–442.

28. Hong, C.O., Gutierrez, J., Yun, S.W., Lee, Y.B., Yu, C., Kim, P.J., 2009, 'Heavy metal contamination of arable soil and corn plant in the vicinity of a zinc smelting factory and stabilization by liming', *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 56, 190-200.
29. Hseu, Z.Y., 2006, 'Extractability and bioavailability of zinc over time in three tropical soils incubated with biosolids', *Chemosphere*, 63, 762-771.
30. Hu, N., Li, Z., Huang, P., Tao, C., 2006, 'Distribution and mobility of metals in agricultural soils near a copper smelter in South China', *Environmental Geochemistry and Health*, 28, 19–26.
31. Ishikawa, S., Ae, N., Murakami, M., Wagatsuma, T., 2006, 'Is *Brassica juncea* a suitable plant for phytoremediation of cadmium in soils with moderately low cadmium contamination?—Possibility of using other plant species for Cd-phytoextraction', *Soil Sci. Plant Nutr.*, 52, 32-42.
32. Jeng, A.L., Singh, B.R., 1993, 'Partitioning and distribution of cadmium and zinc in selected cultivated soils in Norway', *Soil Science*, 156, 240-250.
33. Jensen, P.E., Ottosen, L.M., Pedersen, A.J., 2006, 'Speciation of Pb in industrially polluted soils', *Water, Air, Soil Pollut.*, 170, 359-382.
34. Kartal, S., Aydin, Z., Tokalioğlu, S., 2006, 'Fractionation of metals in street sediment samples by using the BCR sequential extraction procedure and multivariate statistical elucidation of the data', *Journal of Hazardous Materials*, 132, 80–89.
35. Kashem, M.A., Singh, B.R., Kondo, T., Imamul Huq, S.M., Kawai, S., 2007, 'Comparison of extractability of Cd, Cu, Pb and Zn with sequential extraction in contaminated and non-contaminated soils', *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 4, 169-176.
36. Kazi, T.G., Jamali, M.K., Kazi, G.H., Arain, M.B., Afridi, H.I., Siddiqui, A. 2005, 'Evaluating the mobility of toxic metals in untreated industrial wastewater sludge using a BCR sequential extraction procedure and a leaching testimate', *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 383, 297–304.

37. Kazi, T.G., Jamali, M.K., Siddiqui, A., Kazi, G.H., Arain, M.B., Afridi, H.I., 2006, 'An ultrasonic assisted extraction method to release heavy metals from untreated sewage sludge samples', *Chemosphere*, 63, 411–420.
38. Kersten, M., Förstner, U., 1995, 'Speciation of trace metals in sediments and combustion waste', in *Chemical Speciation in the Environment*, Ure, A.M., Davidson, C.M., (Eds.), Blackie Academic, London, 234.
39. Kraft, C., Von Tümpling, W., Zachmann, D.W., 2006, 'The effects of mining in Northern Romania on the heavy metal distribution in sediments of the rivers Szamos and Tisza (Hungary)', *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, 34, 257-264.
40. Krämer, U., Chardonens, A.N., 2001, 'The use of transgenic plants in the phytoremediation of soils contaminated with trace elements', *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 55, 661-672.
41. Kumpiene, J., Ore, S., Renella, G., Mench, M., Lagerkvist, A., Maurice, C., 2006, 'Assessment of zerovalent iron for stabilization of chromium, copper, and arsenic in soil', *Environ. Pollut.*, 144, 62-69.
42. Lam, M.H.W., Tjia, A.Y.W., Chan, C.C., Chan, W.P., Lee, W.S., 1997, 'Speciation study of chromium, copper and nickel in coastal estuarine sediments polluted by domestic and industrial effluents', *Mar. Pollut. Bull.*, 34, 949-959.
43. Lasat, M.M., 2000, 'The use of plants for the removal of toxic metals from contaminated soil', Prepared for US Environmental Protection Agency, <http://www.clu-in.org/download/remed/lasat.pdf>.
44. Leleyter, L., Christelle Rousseau, C., Biree, L., Baraud, F., 2012, 'Comparison of EDTA, HCl and sequential extraction procedures, for selected metals (Cu, Mn, Pb, Zn), in soils, riverine and marine sediments', *Journal of Geochemical Exploration*, 116–117, 51–59.

45. Liu, Y., Ma, L., Li, Y., Zheng, L., 2007, 'Evolution of heavy metal speciation during the aerobic composting process of sewage sludge', *Chemosphere*, 67, 1025-1032.
46. Liu, Y.Y., Imai, T., Ukita, M., Sekineand, M., Higuchi, T., 2003, 'Distribution of iron, manganese, copper and zinc in various composts and amended soils', *Environ. Technol.*, 24, 1517-1725.
47. Marguí, E., Queralt, I., Carvalho, M.L., Hidalgo, M., 2007, 'Assessment of metal availability to vegetation (*Betula pendula*) in Pb-Zn ore concentrate residues with different features', *Environmental Pollution*, 145, 179-184.
48. Margui, E., Salvado, V., Queralt, I., Hidalgo, M., 2004, 'Comparison of three-stage sequential extraction and toxicity characteristic leaching tests to evaluate metal mobility in mining wastes', *Analytica Chimica Acta*, 524, 151–159.
49. Mehra, A., Cordes, K.B., Chopra, S., Fountain, D., 1999, 'Distribution and bioavailability of metals in soils in the vicinity of a copper works in Staffordshire, UK', *Chem. Spec. Bioav*, 11, 2, 57-66.
50. Miro, M., Hansen, E.H., 2006, 'Recent advances and perspectives in analytical methodologies for monitoring the bioavailability of trace metals in environmental solid substrates', *Microchim. Acta*, 154, 3-13.
51. Mossop, K.F., Davidson, C.M., Ure, A.M., Shand, C.A., Hillier, S.J., 2009, 'Effect of EDTA on the fractionation and uptake by *Taraxacum officinale* of potentially toxic elements in soil from former chemical manufacturing sites', *Plant Soil*, 320, 117-129.
52. Naidu, R., Rogers, S., Gupta, V.V.S.R., Kookana, R.S., Bolan, N.S., Adriano, D.C., 2003, Chapter 2, 'Bioavailability of metals in the soil plant environment and its potential role in risk assessment', An overview, In: 'Bioavailability, Toxicity and Risk Relationships in Ecosystems', Naidu, R., Gupta, V.V.S.R., Kookana, R.S., Rogers, S., Adriano, D.C., (eds), Science Publishers Inc., Enfield, NH, 21-58.

53. Nakazato, T., Akasaka, M., Tao, H., 2006, 'A rapid fractionation method for heavy metals in soil by continuous-flow sequential extraction assisted by focused microwaves', *Anal. Bioanal. Chem.*, 386, 1515-1523.
54. Ndzangou, S.O., Richer-LaFleche, M., Houle, D., 2006, 'Anthropogenic Pb accumulation in forest soils from Lake Clair watershed: Duchesnay experimental forest (Quebec, Canada)', *Appl. Geochem.*, 21, 2135-2147.
55. Ottosen, L.M., Lepkova, K., Kubal, M., 2006, 'Comparison of electro dialytic removal of Cu from spiked kaolinite, spiked soil and industrially polluted soil', *J. Hazard. Mater.*, 137, 113-120.
56. Pérez Cid, B., Fernandez Albores, A., Fernandez Gomez, E., Falque Lopez, E., 2001, 'Metal fractionation in olive oil and urban sewage sludges using the three-stage BCR sequential extraction method and microwave single extractions', *Analyst*, 126, 1304-1311.
57. Pérez Cid, B., González, M., Gómez, E., 2002, 'Comparison of single extraction procedures, using either conventional shaking or microwave heating, and the Tessier sequential extraction method for the fractionation of heavy metals from environmental samples', *Analyst*, 127, 681–688.
58. Pérez Cid, B., Lavilla, I., Bendicho, C., 1998, 'Speeding-up of a 3-stage sequential extraction method for metal speciation using focused ultrasound', *Anal. Chim. Acta*, 360, 35-41.
59. Pérez Cid, B., Lavilla, I., Bendicho, C., 1999a, 'Comparison between conventional and ultrasound accelerated Tessier sequential extraction schemes for metal fractionation in sewage sludge', *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 363, 667-672.
60. Pérez Cid, B., Lavilla, I., Bendicho, C., 1999b, 'Use of ultrasonic energy for shortening the sequential extraction of metals from river sediments', *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 73, 79-92.

61. Pestana, M.H.D., Formoso, M.L.L., 2003, 'Temporal evaluation of Cu, Mn, Pb and Zn potential mobilities in stream sediments of a copper mining area in South Brazil', *J. Phys. IV*, 107, 1049-1052.
62. Pueyo, M., Mateu, J., Rigol, A., Vidal, M., López-Sánchez, J.F., Rauret, G., 2008, 'Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace elements dynamics in contaminated soils', *Environmental Pollution*, 152, 330-341.
63. Pueyo, M., Sastre, J., Hernández, E., Vidal, M., López-Sánchez, J.F., Rauret, G., 2003, 'Prediction of trace element mobility in contaminated soils by sequential extraction', *Journal of Environmental Quality*, 32, 2054-2066.
64. Quevauviller, Ph., Lachica, M., Barahona, E., Rauret, G., Ure, A., Gomez, A., Muntau, H., 1996, 'Interlaboratory comparison of EDTA and DTPA procedures prior to certification of extractable trace elements in calcareous soil', *Science of the Total Environment*, 178, 127-132.
65. Ramirez, M., Massolo, S., Frache, R., Correa, J.A., 2005, 'Metal speciation and environmental impact on sandy beaches due to El Salvador copper mine, Chile', *Mar. Pollut. Bull.*, 50, 62-72.
66. Rao, C.R.M., Sahuquillo, A., Lopez Sanchez, J.F., 2008, 'A Review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials', *Water Air Soil Pollut*, 189, 291–333.
67. Rauret, G., 1998, 'Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment', *Talanta*, 46, 449–455, Spain.
68. Rauret, G., Lopez-Sanchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., Quevauviller, P., 1999, 'Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials', *Journal of Environmental Monitoring*, 1, 57–61.
69. Reimer, K.J., Ollson, C.A. Koch, I., 2003, 'An approach for characterizing arsenic sources and risk at contaminated sites: Application to gold mining

- sites in Yellowknife', *Biogeochem. Environ. Important Trace Elem.*, 835, 166-180.
70. Rico, M.I., Alvarez, J.M., Lopez-Valdivia, L.M., Novillo, J., Obrador, A., 2009, 'Manganese and zinc in acidic agricultural soils from central Spain: Distribution and phytoavailability prediction with chemical extraction tests', *Soil Science*, 174, 94-104.
71. Ruby, M.V., Davis, A., Eberle, S., Sellstone, C.M., 1996, 'Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test', *Environ. Sci. Technol.*, 30, 422-430.
72. Santamaria-Fernández, R., Cave, M.R., Hill, S.J., 2006, 'Trace metal distribution in the Arosa estuary (N.W. Spain): The application of a recently developed sequential extraction procedure for metal partitioning', *Anal. Chim. Acta*, 557, 344-352.
73. Shuman, L.M., 1991, 'Chemical forms of micronutrients', pp. 113-144. In Mortvedt et al. (ed.), 'Micronutrients in agriculture', SSSA Book Series No.4, 2nd edition. SSSA, Madison, WI.
74. Sulkowski, M., Hirner, A.V., 2006, 'Element fractionation by sequential extraction in a soil with high carbonate content', *Appl. Geochem.*, 21, 16.-28.
75. Szakova, J., Tlustos, P., Balik, J., Pavlikova, D., Balikova, M., 2001, 'Application of sequential extraction procedure to evaluation of influence of sewage sludge amendment on Cd and Zn mobility in soil', *Chemicke Listy*, 95, 645–648.
76. Szakova, J., Tlustos, P., Balik, J., Pavlikova, D., Vanek, V., 1999, 'The sequential analytical procedure as a tool for evaluation of As, Cd, and Zn mobility in soil', *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 363, 594–595.
77. Taylor, J.K., 1988, 'Defining the accuracy, precision, and confidence limits of sample data', in *Principles of Environmental Sampling*, Keith, L.H., (Ed.), ACS Professional Reference Book, American Chemical Society, Washington, DC.

78. Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979, 'Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals', *Analytical Chemistry*, 51, 7, 844-851.
79. Tokalioğlu, S., Kartal, S., 2003, 'Relationship between vegetable metal and soil-extractable metal contents by the BCR sequential extraction procedure: Chemometrical interpretation of the data', *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 83, 935-952.
80. Tokalioğlu, S., Kartal, S., 2006, 'Statistical evaluation of the bioavailability of heavy metals from contaminated soils to vegetables', *Environmental Contamination and Toxicology*, 76, 311-319.
81. Tokalioğlu, S., Kartal, S., Gültekin, A., 2006, 'Investigation of heavy-metal uptake by vegetables growing in contaminated soils using the modified BCR sequential extraction method', *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 86, 417-430.
82. Ultra, V.U., Yano, A., Iwasaki, K., Tanaka, S., Kang, Y.M., Sakurai, K., 2005, 'Influence of chelating agent addition on copper distribution and microbial activity in soil and copper uptake by Brown Mustard (*Brassica juncea*)', *Soil Sci. Plant Nutr.*, 51, 193-202.
83. Ure, A., Quevauviller, Ph., Muntau, H., Griepink, B., 1993, 'Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities', *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 51, 135-151.
84. US Environmental Protection Agency, 1986, *Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical/ Chemical Methods*, SW-846, Vol. I, Chapter 7, Table 7-1.
85. US Environmental Protection Agency, 1989, 'Stabilization/Solidification of CERCLA and RCRA Wastes', *Physical Tests, Chemical Testing*

Procedures, Technology Screening and Field Activities, EPA/625/6-89/022, Office of Research and Development.

86. Vaisanen, A. Kiljunen, A., 2005, 'Ultrasound-assisted sequential extraction method for the evaluation of mobility of toxic elements in contaminated soils', *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 85, 1037-1049.
87. Van der Sloot, H.A., 1990, 'Leaching behaviour of waste and stabilized waste materials; characterization for environmental assessment purposes', *Waste Management and Research*, 8, 215-228.
88. Van der Sloot, H.A., Heasman, L., Quevauviller, P.h., Va Berg, M.J.A., 1997, 'Harmonisation of leaching/ extractions tests', *Studies in environmental science*, Vol. 70, Elsevier Science Ltd, Amsterdam, 292.
89. Wang, W.S., Shan, X.Q., Wen, B., Zhang, S.Z., 2003, 'Relationship between the extractable metals from soils and metals taken up by maize roots and shoots', *Chemosphere*, 53, 523-530.
90. Wei, S., Silva, J.A.T., Zhou, Q., 2008, 'Agro-improving method of phytoextraction heavy metal contaminated soil', *J. Hazard. Mater.*, 150, 662-668.
91. Wenzel, W.W., Brandstetter, A., Pollak, M.A., Mentler, A., Blum, W.E.H., 1995, 'Seasonal changes of organic matter, pH, nitrogen and some metals in forest topsoils in Austria: A case study of two soils with and without a litter layer', in *Environmental Impacts of Soil Component Interactions, Part II, Toxic Metals, Other Inorganics and Microbial Activities*, Huang, P M., Berthelin, J., Bollag, J.M., McGill, W.B., Page, A.L., (Eds.), Chap. 8, pp. 85–95, CRC Press, Boca Raton, FL USA.
92. Xu, Y.F., Marcantonio, F., 2004, 'Speciation of strontium in particulates and sediments from the Mississippi River mixing zone', *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, 2649-2657.
93. Yokoo, Y., Nakano, T., Nishikawa, M., Quan, H., 2004, 'Mineralogical variation of Sr–Nd isotopic and elemental compositions in loess and desert

sand from the central Loess Plateau in China as a provenance tracer of wet and dry deposition in the northwestern Pacific', Chem. Geol., 204, 45.

94. Zehl, K., Einax, J.W., 2005, 'Influence of atmospheric oxygen on heavy metals mobility in sediment and soil', J. Soils Sediments, 5, 164-170.

Ελληνική Βιβλιογραφία

1. Κεραμίδας, Β., Σινάνης, Κ., 2005, 'Εδαφολογία', Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
2. Κορνίτσας, Κ., 2007, 'Τεχνολογίες Προστασίας & Αποκατάστασης Περιβάλλοντος', Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
3. Μανουσάκη, Ε., 2008, 'Χαρακτηρισμός της ικανότητας Μεσογειακών φυτών για απομάκρυνση Pb και Cd από ρυπασμένα εδάφη', Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
4. Πανταζίδου, Μ, Ξενίδης, Α., Παπασιώπη, Ν., 2008, 'Αποκατάσταση ρυπασμένων χώρων', Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
<http://postgrasrv.hydro.ntua.gr/gr/edmaterial/education/#Katsiri>
5. Παπαμεντζελοπούλου, Α., 2005, 'Αξιολόγηση πρότυπων δοκιμών προσδιορισμού επικινδυνότητας και σταθεροποίησης αποβλήτων', Μεταπτυχιακή διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
6. Σαμουργιαννίδης, Γ., 2010, 'Συγκριτική δοκιμή δύο μεθόδων διαδοχικής εκχύλισης των Cu, Zn, Fe, Mn, Pb και Cd σε όξινα εδάφη', Μεταπτυχιακή διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Γεωπονική Σχολή.