

Ingurumen-kutsaduraren analisia

Jone Omar Onaindia
Asier Vallejo Ruiz (koord.)

irratia 12 2008 (2007)



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea



INGURUMEN- KUTSADURAREN ANALISIA

Jone Omar Onaindia eta Asier Vallejo Ruiz (koord.)

Nestor Etxebarria Loizate
Maitane Olivares Zabalandikoetxea
Jone Omar Onaindia
Asier Vallejo Ruiz
Daniel Zuazagoitia Rey-Baltar

Udako Euskal Unibertsitatea eta Euskal Herriko Unibertsitatea
Bilbo, 2014

© Udako Euskal Unibertsitatea

© Euskal Herriko Unibertsitatea

© Nestor Etxebarria Loizate, Maitane Olivares Zabalandikoetxea, Jone Omar
Onaindia, Asier Vallejo Ruiz eta Daniel Zuazagoitia Rey-Baltar

UEUren ISBNa: 978-84-8438-520-2

UPV/EHUren ISBNa: 978-84-9082-011-7

Lege-gordailua: BI-1004-2014

Inprimategia: PRINTHAUS S.L., Bilbo

Azalaren diseinua: Igor Markaida

Hizkuntza-zuzenketen arduraduna: Ander Altuna Gabiola

Banatzaileak: UEU. Erribera 14, 1. D BILBO telf. 946790546 Faxa. 944793039

Helbide elektronikoa: argitalpenak@ueu.org

www.ueu.org

Euskal Herriko Unibertsitatea

www.ehu.es/argitalpenak

argitalpenak@ehu.es

Elkar Banaketa: Igerabide, 88 DONOSTIA

Galarazita dago liburu honen kopia egitea, osoa nahiz zatikakoa, edozein modutara delarik ere, edizio honen Copyright-jabeen baimenik gabe.

Aurkibidea

AITZINSOLASA.....	9
SARRERA	11
1. SARRERA.....	11
2. KUTSATZAILEEN ANIZTASUNA.....	11
3. KUTSATZAILEEN DINAMIKA.....	13
3.1. Kutsatzaileen garraioa.....	13
3.2. Kutsatzaileen bilakaera.....	17
4. KUTSATZAILEEN TOXIKOTASUNA.....	19
5. KUTSATZAILEEN SAILKAPENA.....	21
6. ANALISI KIMIKOAREN BEHARRAK ETA MUGAK.....	27
7. ARIKETAK ETA GALDERAK.....	30
8. INFORMAZIO-ITURRI NAGUSIAK.....	31
METODOLOGIA ANALITIKOAREN OROKORTASUNAK	33
1. SARRERA.....	33
I. LAGIN-BILTZEA.....	35
2. LAGIN-BILTZEAREN PLANGINTZA.....	35
2.1. Biltze puntuala.....	36
2.2. Biltze jarraitu eta integratua.....	36
3. BILTZEAREN DISEINUA.....	38
3.1. Aurreiritziaren araberako biltze-lana.....	38
3.2. Probabilistikoa.....	38
3.2.1. Zorizko biltze simplea.....	39
3.2.2. Biltze estratifikatua.....	39
3.2.3. Biltze sistematikoa.....	40
3.2.4. Hein sortaren biltzea.....	41
3.2.5. Multzo moldagarriaren biltzea.....	42
3.2.6. Lagin konposatua.....	43
4. BILTZEARI DAGOZKION IRIZPIDE OROKORRAK.....	44
4.1. Biltzearen sekuentzia.....	44
4.2. Laginaren tamaina.....	45

4.3. Laginaren etiketatzea	45
4.4. Lagina gordetzeko baldintzak	45
II. AURRETRATAMENDUA.....	49
5. AURRETRATAMENDU FISIKOAK.....	51
5.1. Iragazketa.....	51
5.2. Ehotzea.....	52
5.3. Bahetzea.....	53
5.4. Liofilizazioa/Lehorketa	53
6. AURRETRATAMENDU KIMIKOAK.....	54
6.1. Fusioak.....	54
6.2. Errausketa lehorra	55
6.3. Lixibiazioa eta digestioa	55
6.3.1. Digestio azidoa	55
6.3.2. Soxhlet-en bidezko lixibiazioa.....	57
6.3.3. Ultrasoinuen bidezko erauzketa (USE).....	58
6.3.4. Jariakin gaitzikoen bidezko erauzketa (SFE).....	59
6.3.5. Disolbatzailearen bidezko erauzketa azeleratua (ASE).....	60
6.3.6. Mikrouhinen bidezko erauzketa (MAE).....	61
6.3.7. Presiopeko errausketa hezea	62
7. ERAUZKETA-TEKNIKAK.....	63
7.1. Likido-likido erauzketa (LLE).....	63
7.2. Fase solidoko erauzketa (SPE).....	64
7.3. Konposatu lurrunkorren erauzketa.....	68
7.4. Fase solidoko mikroerauzketa (SPME)	70
7.5. Hagatxo birakariaren bidezko erauzketa (SBSE)	71
III. ANALISI INSTRUMENTALA	73
8. TEKNIKA ESPEKTROSKOPIKOAK	76
8.1. Teknika espektroskopiko atomikoak.....	78
8.1.1. Xurgapen atomikoko espektroskopia (AAS).....	78
8.1.2. Igorpen atomikoko espektroskopia (AES).....	79
8.1.3. Induktiboki akoplatutako plasma – igorpen-espektroskopia (ICP-OES) eta induktiboki akoplatutako plasma – masa- espektrometria (ICP-MS).....	79
8.1.4. Fluorimetria atomikoa.....	79
8.1.5. X izpien fluoreszentsia (XRF).....	80
8.2. Teknika espektroskopiko molekularrak	81
8.2.1. Ultramore-ikusgai espektroskopia (UV-Vis)	81
8.2.2. Espektroskopia infragorria (FT-IR)	83
8.2.3. Raman espektroskopia	84
8.2.4. Erresonantzia magnetiko nuklearra (NMR).....	86

9. TEKNIKA ELEKTROKIMIKOAK.....	86
9.1. Potentziometria	86
9.2. Voltamperometria	87
9.3. Konduktimetria	89
10. BANAKETA-TEKNIKAK: KROMATOGRAFIA.....	89
10.1. Gas-kromatografia	90
10.2. Likido-kromatografia.....	94
10.3. Jariakin gainkritikoen kromatografia.....	97
10.4. Ioi-kromatografia.....	98
11. ESTANDARIZAZIOA ETA KALIBRAZIO ANALITIKOAK	99
11.1. Kontzentrazio-unitateak	99
11.2. Estandarizazioa.....	100
11.3. Kalibrazioa	100
11.4. Zurien kontrola	101
11.5. Emaitzen kalitatearen kontrola eta adierazpena	102
12. ARIKETAK ETA GALDERAK	105
13. INFORMAZIO ITURRI NAGUSIAK	106
AIREAREN ANALISIA.....	107
I. MATERIA PARTIKULATUEN ANALISIA.....	107
1. SARRERA.....	107
2. AIRE-PARTIKULEN LAGIN-BILTZEA	110
2.1. Gailu pertsonalak	110
2.2. Bolumen handiko gailuak	110
2.3. Kaskada-talka gailuak.....	111
3. PARTIKULEN ANALISIA: METODO ANALITIKO HEZEAK	113
4. PARTIKULEN ANALISIA: METODO ANALITIKO LEHORRAK EDO ZUZENAK	114
4.1. X izpien fluoreszentsia (XRF)	115
4.2. Aktibazio neutronikoa.....	115
5. ASBESTOAREN (EDO AMIANTOAREN) KASUA.....	116
II. AIREAREN ANALISIA: GASAK	118
6. AIREAN DAUDEN GASAK	118
7. EPE LUZEKO LAGIN-BILTZEAK, KONTZENTRAZIOEN DETERMINAZIOA	120
7.1. Absortzio-trenak	120
7.2. Adsorbatzaile solidoak.....	121
7.3. Difusio-tutuak	122

8. NEURKETAK DENBORA ERREALEAN	123
8.1. Irakurketa zuzenak egiteko aparatuak.....	123
8.1.1. Espektrometroak	123
8.1.2. Sentsore elektrokimikoak	125
8.2. Lagin-biltze puntualak egiteko poltsak.....	127
8.3. Gas-kromatografia eta masa-espektrometria (GC-MS)	127
9. ARIKETAK ETA GALDERAK.....	128
10. INFORMAZIO-ITURRI NAGUSIAK.....	128
UREN ANALISIA.....	131
1. SARRERA.....	131
2. URAREN KALITATEA EZARTZEN DUTEN PARAMETROAK.....	131
2.1. pH-a.....	132
2.2. Eroaletasuna.....	133
2.3. Erredox potentziala	133
2.4. Uraren gogortasuna.....	134
2.5. Gazitasuna.....	135
2.6. Disolbatutako oxigenoa (DO).....	135
2.7. Oxigeno-eskari biologikoa (BOD).....	136
2.8. Oxigeno-eskari kimikoa (COD).....	137
2.9. Karbono organiko osoa (TOC).....	138
2.10. Solido kopurua.....	138
3. URETAN DAUDEN KUTSATZAILEEN LAGIN-BILTZEA	139
3.1. Lagin-biltze puntualak	139
3.1.1. Ibaiak	139
3.1.2. Itsasoak eta lakuak	140
3.1.3. Euria.....	140
3.2. Lagin-biltze pasiboa.....	141
3.2.1. Analito ez-organikoen lagin-biltze pasiboa	141
3.2.2. Analito organikoen lagin-biltze pasiboa	142
4. URETAN DAUDEN KUTSATZAILEEN ANALISIA.....	145
4.1. Kutsatzaile ez-organikoak.....	146
4.2. Kutsatzaile organikoak.....	147
4.2.1 Kutsatzaile organiko lurrunkorren analisia.....	147
4.2.2 Kutsatzaile organiko erdi-lurrunkorren eta ez-lurrunkorren analisia	148
5. ARIKETAK ETA GALDERAK.....	149
6. INFORMAZIO-ITURRI NAGUSIAK.....	150

ZORUAK, SEDIMENTUAK ETA HONDAR SOLIDOEN ANALISIA.....	151
1. SARRERA.....	151
2. ZORUEN ETA SEDIMENTUEN EZAUGARRIAK	152
3. ZORUEN ETA SEDIMENTUEN LAGIN-BILTZEA ETA AURRETRATAMENDUA.....	156
4. ZORUEN ETA SEDIMENTUEN PARAMETRO FISIKO-KIMIKOEN DETERMINAZIOA	158
5. METALEN ANALISIA.....	161
6. KUTSATZAILE ORGANIKOEN ANALISIA	167
6.1. Konposatu organiko lurrunkorrak.....	168
6.2. Konposatu organiko erdi-lurrunkorrak	169
7. BIOESKURAGARRITASUNA	172
8. ARIKETAK ETA GALDERAK.....	172
9. INFORMAZIO-ITURRI NAGUSIAK.....	174
JAKIETAKO KUTSADURAREN ANALISIA.....	175
1. JAKIEN AZTERKETA	175
2. JAKIEN OINARRIZKO EZAUGARRIAK	176
2.1. Hezetasuna eta solido osoa	176
2.2. Lipidoen analisisa	177
2.3. Proteinen analisisa	178
2.4. Karbohidratoen analisisa	179
3. JAKIEN KUTSATZAILE NAGUSIAK	180
4. JAKIETAKO KUTSATZAILEEN ANALISIA.....	183
4.1. Kutsatzaile ez-organikoak.....	185
4.2. Kutsatzaile organikoak.....	187
5. ARIKETAK ETA GALDERAK.....	193
6. INFORMAZIO-ITURRI NAGUSIAK.....	194
GLOSARIOA	195

Aitzinsolasa

Esku artean duzun liburutxoak ikasteko testuliburu gisa moldatu nahi izan dugu egileok. Horrek zera esan nahi du, ingurumenaren analisiari dagozkion gaia eta atalak sakon eta luze tratatu beharrean, saiatu egin garela ikasteko tresna bat egiten. Agian ez da izango norberak bere kasa ikasteko modukoa, halakorik egon badago ere, askotan irakasle baten gidaritza eta azalpenak beharrezkoak izango dituzu, baina neurri handi batean ikasteko pentsatuta dago, bai edukiak nola antolatu diren ikusita bai nola egituratu nahi izan dugun kontuan izanda.

Alde batetik, gaiak nola antolatu ditugun azalduko dugu. Ingurumeneko analisi kimikoaren xehetasunak azaldu baino lehen egoki ikusi dugu biltzea kutsatzaileen oinarritzko ezaugarri fisiko-kimikoak eta toxikologikoak. Kutsatzaileen ingurumeneko dinamikaz gain, atal berean bildu nahi izan ditugu kutsatzaileen sailkapenak, nazioarteko jarraipena (monitorizazioa) eta analisi kimikoaren baldintzak eta mugak. Hori dela-eta, liburuaren sarreran gai horiek jorratu ditugu. Bigarren gaia erabat metodologikoa da. Hasieran ez genekien oso ongi nola egokitu analisi kimikoen oinarri metodologikoak, zoruari, urari, aireari edo jakiei zegozkien ataletan moldatuta edo erabat berezituta. Azkenik, uste izan dugu gai bakarren eskaintzea zela egokiena, edukiak errepikatzeko arrisku txikiagoa baitzuen eta prozedura analitikoaren begirada osoa emateko aukera ematen baitzuen. Hurrengo gaietan lehen aipatutako eremuez baliatu gara ingurumeneko analisi kimikoetan sakontzeko. Airearen atalean bereizi ditugu gasak eta partikulak; uraren eta zoruen atalak, oinarritzko parametro analitikoez gain, barne hartzen ditu kutsatzaileen analisiari dagozkion metodoak eta prozedurak ere.

Bestaldetik, atal bakoitzean adibide ugari sartu ditugu azalduko gaien hariak moldatuta eta adibide horien bitartez informazio gehigarria eman nahi izan dugu. Horrez gain, atal bakoitzaren bukaeran galdera eta ariketa gehigarri batzuk proposatu ditugu ikasitakoa lantzeko aukera izateko. Azkenik, informazio gehigarria non topa daitekeen azaldu dugu. Horrela, irakurleak jakin-mina ase lezake eta, bide batez, kontrastea aurkitzeko aukera eduki.

Egileon eskarmentuari erreparatuta, liburua erabilgarria izatea nahi genuke eta halaxe izango dela espero dugu. Une honetan UPV/EHUn eskaintzen den Kimika Graduan tokia izango duela uste dugu. Are argiago Ingurumen Zientzietako Graduan baina baita Industria Kimikaren Ingeniaritzako Graduan eta Ingurumen Ingeniari-

tzako Graduan ere. Azkenik, landutako gaiak oso zeharrekoak direnez, graduondo batean baino gehiagotan erabilgarri suerta daitekeela uste dugu.

Edonola ere, egileok pozik hartuko ditugu erabiltzaile guztien iritziak eta kritikak, irakasteko erabili duzulako edo ikasteko egokia dela esan badizute.

Leioan, 2014ko apirilean

Sarrera

Ikasteko helburuak

- Ingurumeneko kutsatzaileen aniztasuna eta dinamika erakustea.
- Ingurumenaren analisi kimikoaren testuingurua erakustea.
- Ingurumeneko analisiaren konplexutasuna azaltzea.

1. SARRERA

Arazo handirik gabe esan daiteke kutsadura dela XX. mendearen bigarren erditik aurrera herri aurreratuenen garapenaren ondorioetariko bat. Garapenaren eta ongizatearen aukera berriei esker konturatu gara azken mende erdian lortutakoaren ordaina, neurri handi batean, inguruneak hartu duela eta bertara isuritako hondarrek eta konposatu kimikoek naturaren degradazioa ekarri dutela. Kutsatzaileez hitz egiten denean gizalanak sortutako konposatuez ari gara eta ez konposatu naturalen gorabeheraz (izan ere, horretarako xenobiotiko hitza ere propio erabili da, adierazteko konposatua bizitzatik kanpoko delako, hain zuzen).

Konposatu kimikoen portaerak ingurumeneko baldintzetan jakin-mina piztu du eta areago konposatuen eragina izaki bizidunengan aztertu eta ulertu nahi izaten denean. Horretaz jabetzeko, ingurumeneko ezaugarri fisikoak eta kimikoak ulertu behar dira konposatu kimikoen ziklo biogeokimikoak azaldu ahal izateko eta, horrez gain, konposatu horien guztien jarraipena posible egiteko analisi kimikoak egin behar dira, nahitaez.

Kutsadura kimikoaren nondik norakoak ondo ulertzeko hiru ideiaz baliatu gara: kutsatzaileen aniztasunaz, ingurumenaren dinamikaz eta ondorio toxikologikoez. Hiru ideia horiekin azalduko ditugu kutsatzaileen iturriak, sailkapenak, mundu mailako garraioa eta ziklo biogeokimikoak eta, azkenik, zenbait konposaturen arriskua eta toxikotasuna ulertzen saiatuko gara.

2. KUTSATZAILEEN ANIZTASUNA

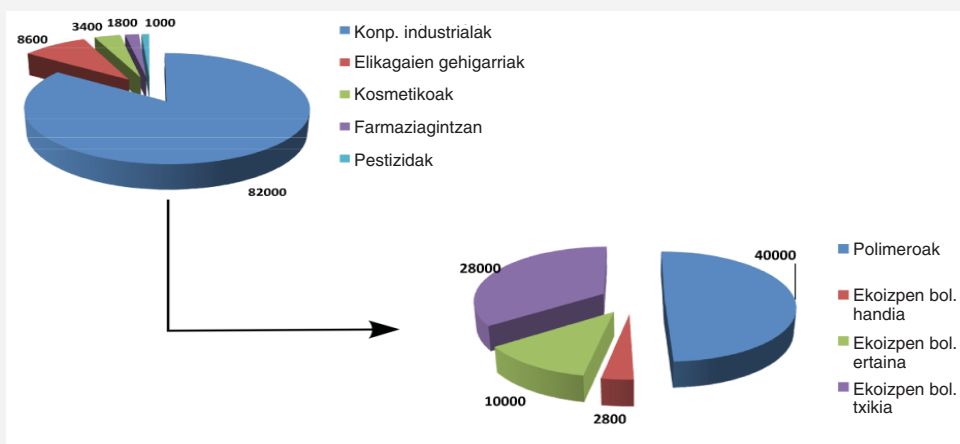
Gizalanari esker ekoizitako konposatu kimikoak 80 milioira heldu dira *Chemical Abstracts* delako erregistroaren arabera (ikus www.cas.org). Horietatik hirurehun mila konposatuk araututako erabilera izan arren, oso gutxi

dira arreta ematen diguten konposatuak, ehun bat konposatu gehienez, eta ondorioz gainontzeko gehienak ohartu gabe edo arduratu gabe erabiltzen ditugu.

Ingurumenaren dinamika aipatzen denean zera esan nahi da: ingurumena bilakatzen den neurrian kutsatzaileen bilakaera ere halakoa izaten da. Kutsatzaileen bilakaerari erreparatuz, kutsatzaileak ekoizten dira, garraiatu eta eraldatzen dira eta, azkenik, desagertzen dira. Ekoizpenari edo kutsatzaileen iturriei dagokienez, konposatu kimikoen ekoizpena tarte oso zabalean luzatzen da. Ekoizpen oso handiko konposatuak dira, hain zuzen, arreta handiena ematen dutenak, eragin toxikologiko larriak eragiteko probabilitatea ezin handiagoa baita. Izan ere, OECD (*Organisation for Economic Cooperation and Development*) moduko nazioarteko erakundeak edo Europar Batasuneko REACH (*Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*) arauak erabiltzen duten irizpidea bolumen handiko ekoizpena da (1.000 tona kutsatzaile/urte EB osoan), eta ekoizpen-atari horren gainean ia 3.000 konposatu kimiko agertzen dira.

1.1. adibidea. AEBko datuak badira ere, gizalanak ekoiztiko konposatu kimikoen inbentarioa nolakoa den ezagutzeko balio du. Beheko irudietan laburbildu da AEBko azken 30 urteetako ekoizpena: alde batetik, zenbat konposatu ekoizti diren bost multzotan banatuta (konposatu industrialak, elikagaien gehigarriak, kosmetikoak, botikak eta pestizidak) eta, bestetik, konposatu industrialei dagokienez zenbat konposatu ekoizti diren ekoizpenaren bolumenaren arabera (polimeroak alde batetik eta ekoizpen altua, ertaina eta baxua).

Muir, D.C.G. eta Howard, P.H. (2006): “Are There Other Persistent Organic Pollutants? A Challenge for Environmental Chemists”, *Environmental Science & Technology*, **40**, 7.157-7.166 artikulutik hartuta.



1.1. irudia. Konposatu kimikoen ekoizpena azken 30 urteetan AEBn. Ezkerreko irudian, konposatuen banaketa arloaren arabera. Eskuineko irudian, lehenengo konposatu industrialen banaketa ekoizpenaren bolumenaren arabera.

Hala eta guztiz ere, kutsatzaileen iturriak oso bestelakoak izan daitezke eta iturri zuzenak ez dira gehien kezkatzen gaituztenak. Iturri lausoak maila askoz txikiagoan agertu arren, eremu fisiko oso zabal batean eragiten dute. Adibidez, hidrokarburoen errekuntzatik sortzen diren gasak aintzat hartzen badira, ibilgailuek sortutakoa iturri lausoa litzateke, eta birfindegi batek sortutakoa, berriz, puntuala.

3. KUTSATZAILEEN DINAMIKA

Behin kutsatzaile bat ingurumenara askatuz gero, ingurumeneko baldintzapean mugitu eta eraldatuko da. Oro har, bi ondorio nabarmentzen dira: alde batetik, garraio fisikoa eta, bestetik, eraldaketa edo bilakatze (bio)kimikoa. Kutsatzaileen iturriak, fluxuak eta hustubideak oso aldagarriak badira ere (bai jokoan dagoen kutsatzaileen masarekiko edo kontzentrazioarekiko bai denborarekiko), egoera egonkorra onartzea, orekaren hurbilketa gisa, erabilgarria da eman ahal izateko kutsatzaileen kontzentrazioa edozein gunetan.

3.1. Kutsatzaileen garraioa

Garraioari dagokionez, tarte luzeko garraioa eta tarte laburrekoa bereiz daitezke. Lehenengoa mundu mailako garraioari dagokio, gutxienez 100 km-ko eremua har baitezake, eta, bigarrenak, eremu txikiagoak eta mikroskopikoak hartzen ditu aintzat. Garraioaren ezaugarriak eman ahal izateko kutsatzaileen bi ezaugarri fisiko-kimiko hartzen dira kontuan: lurrunkortasuna eta uretako disolbagarritasuna.

Lurrunkortasunari dagokionez erabiltzen den parametroa Henry-ren legea da. Lege horren arabera adierazten da konposatu lurrunkor baten kontzentrazioen zatiketa gas-fasean eta disoluzioan, 1.1. ekuazioak aditzera ematen duen bezala:

$$K_i(l) = \frac{C_{i,g}}{C_{i,l}} = \frac{K_{iH}(l)}{RT} = \frac{1}{RT} \cdot \frac{p_i}{C_{i,l}} \quad (1.1. \text{ ek.})$$

non $C_{i,g}$ eta $C_{i,l}$ konposatuaren kontzentrazioak (mol/L-tan) diren gas-fasean (atmosfera) eta ur-fasean hurrenez hurren, eta p_i gas-fasean dagoen kutsatzailearen presio partziala den. K_{iH} eta $K_i(l)$ Henry-ren konstantearen bi adierazpenak dira, L·atm/mol-etan edo dimentsiorik gabe, hurrenez hurren. R gasen konstantea da eta T tenperatura.

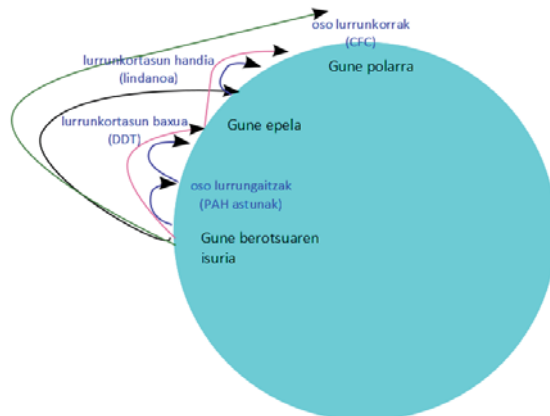
Ur-disolbagarritasunari (S) dagokionez, kutsatzaileen asetze-mailaren bitartez neurtzen da, hots, kontzentrazio maximoa. Hala eta guztiz ere, ur-disolbagarritasuna erabili beharrean, askotan ura-1-oktanol banaketa-konstantea (K_{ow}) erabiltzen da kutsatzaileen hidrofilitatea-hidrofobizitatea adierazteko. Kasu horretan, banaketa-konstantea 1.2. ekuazioaren arabera adierazten da:

$$K_{ow} = \frac{C_{i,o}}{C_{i,w}} \quad (1.2. \text{ ek.})$$

non, $C_{i,o}$ eta $C_{i,w}$ kutsatzaile baten kontzentrazioak diren 1-oktanoletan eta uretan, hurrenez hurren.

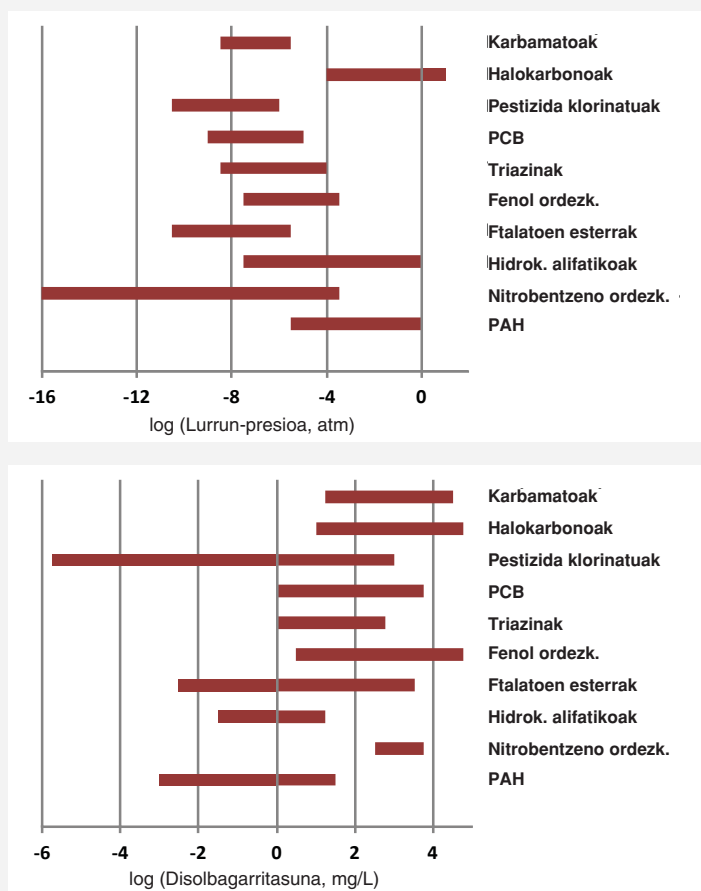
Bi ezaugarri horiekin aurrean daiteke neurri zabal batean nolakoa izango den mundu mailako kutsatzaileen garraioa, 1.2. irudian ikus daitekeen bezala. Izan ere, hiru agertoki aurrean daitezke:

- Kutsatzaile lurrungaitzak eta uretan disolbagaitzak. Partikula solidoekin elkartuta aurkitzen dira nagusiki, bai airean bai uretan. Hori dela-eta, konposatu horien fluxuak partikulekin elkartuta doazela-eta gehienetan jatorrizko iturritik gertu aurkituko dira.
- Kutsatzaile lurrunkorrak eta uretan disolbagaitzak. Konposatu horiek banatuko dira K_H eta K_{ow} balioen arabera eta tokiko presio eta tenperaturaren arabera. Gune bero eta epeletan lurrunduko dira eta atmosferako fluxuekin batera mugituko dira gune epel eta hotzera, non kondentsatuko diren. Kondentsazioa gertatuz gero, bigarren mailako iturriak ager daitezke zenbait konposatutan.
- Kutsatzaile lurrungaitzak eta uretan disolbagarriak. Konposatu horiek bide urtsuekin batera elkartuko dira, bai ibaietan eta erreketan baita itsasoan ere.



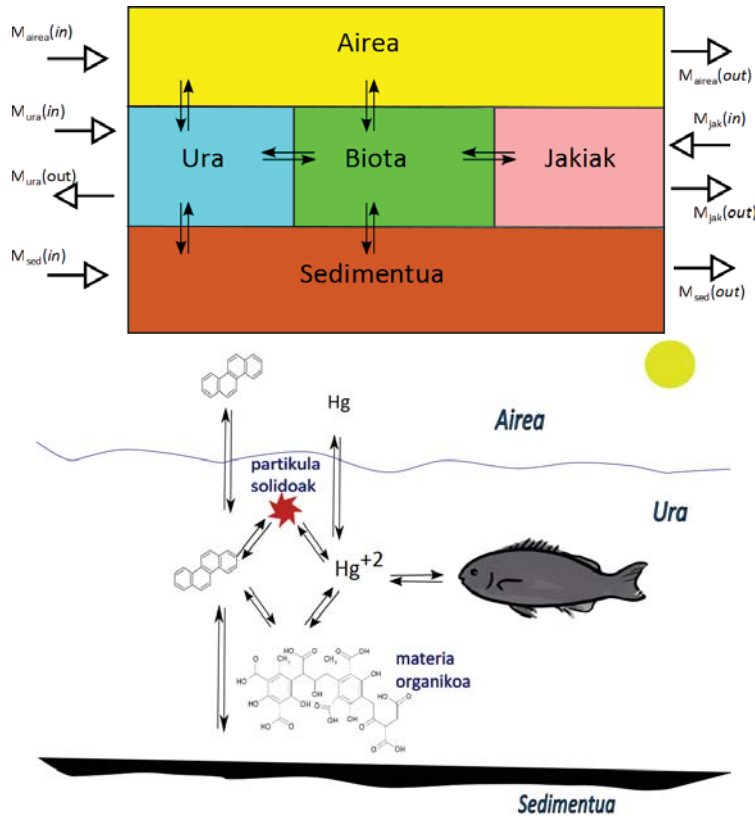
1.2. irudia. Mundu mailako distilazio-prozesua deitu izan den tarte luzeko garraioaren aukerak, kutsatzaileen ezaugarri fisiko-kimikoen arabera eta ingurunekeo presioa eta tenperaturaren arabera.

1.2. adibidea. Zenbait kutsatzaileren ur-disolbagarritasunaren eta lurrun-presioaren tarteak ondoko irudietan bildu dira. Balio horien arabera aurrean daiteke zein izan daitekeen tarte luzeko garraioaren portaera eta, neurri handi batean, tarte laburrekoa ere.



1.3. irudia. Zenbait mikro-kutsatzaile organikoren lurrun-presioaren eta ur-disolbagarritasunaren bitartekak (eskala logaritmikoan).

Tarte laburreko garraioari dagokionez, eskala txikiago batean gertatzen diren prozesuak hartzen dira kontuan, 1.4. irudian ikus daitekeen bezala. Lehenengo faseen arteko banaketak aintzat izateaz gain, hau da, ura-airea eta airea-zorua orekez gain, sedimentua eta izaki bizidunak hartzen dira kontuan. Izan ere, fase arteko banaketen bitartez orekaren edo egoera egonkorren baldintzak ontzat hartuz gero, edozein kutsatzaileraren distribuzioa aurrean daiteke.



1.4. irudia. Banaketa globalaren bi ikuspuntu: goian mapa kontzeptuala irudikatu da bost faseren arteko loturak eta kutsatzaileen fluxuak kontuan harturik (ura, airea, sedimentua edo zorua, jakiak eta izaki bizidunak); behean, giro urtsu batean oreka horiek nola gauzatzen diren erakutsi nahi da bi ohiko kutsatzaileekin: merkurio (II) ioiarekin eta krisenoarekin.

- Uraren eta biotaren arteko banaketari biokontzentrazio-faktorea (BCF, *bioconcentration factor*) deritzo eta izaki bizidunetan eta uretan dauden kontzentrazioen arteko zatiketa da. Konposatu lipofilikoak gantzekin batera metatzen direnez, BCF parametroaren balioa eman ahal izateko K_{ow} erabili izaten da, 1.3. ekuazioak erakusten duen bezala, non m eta b doitzeparametroak diren. Parametro horiek kutsatzaileen egitura molekularren araberakoak izaten dira.

$$BCF = \frac{C_{i,biota}}{C_{i,ura}} \propto m \log K_{ow} + b \quad (1.3. \text{ ek.})$$

- Sedimentuaren eta biotaren arteko banaketari biota-sedimentua metatze-faktorea (BSAF, *biota-to-sediment accumulation factor*) deritzo. Aurrekoaren antzera, biotan eta sedimentuan dauden kontzentrazioen arteko zatiketa da. Hala ere, lehen aipatu den eran, konposatu hidrofobikoen metaketa gantzekin

baterra lotu daitekeen bezala, sedimentuetan dagoen materia organikoaren edukia oso kontutan izan behar da. Hori dela-eta, sedimentuetan dagoen materia organikoaren frakzioa (f_{oc}) eta biotan dagoen gantzarenak (f_{lip}) erabiltzen dira zatiketak normalizatzeko eta erabilera ahalik eta gehien zabaltzeko. BSAF parametroen balioak errazago emateko enpirikoki garatutako ekuazioaz baliatu dira (ikusi 1.4. ekuazioa), non oktanol-ura eta karbono organiko-ura banaketa-konstanteak erabiltzen diren.

$$BSAF = \frac{C_{i,biota}}{C_{i,sed}} \frac{C_{i,biota}}{f_{lip}} \frac{f_{lip}}{C_{i,biota}} \frac{f_{lip}}{f_{oc}} \propto f(K_{oc}, K_{ow}) \quad (1.4. \text{ ek.})$$

Tarte luzeko eta laburreko garraioak kontuan izanez gero, edozein kutsatzaile edonon aurkitzeko aukera denbora kontua baino ez da.

3.2. Kutsatzaileen bilakaera

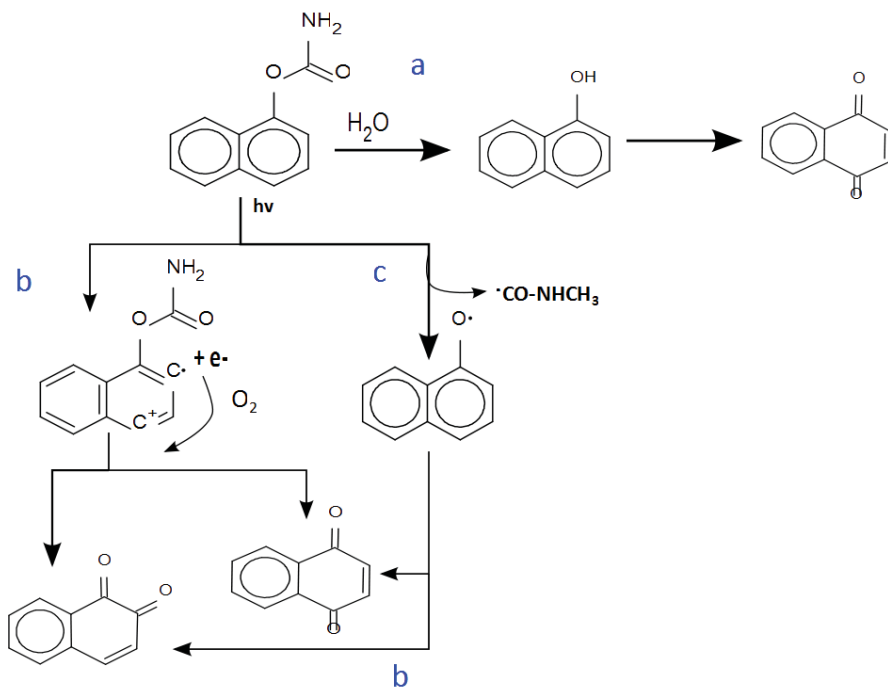
Une honetan, merezi du erreakzio kimikoen eragina bereiztea kutsatzailea organikoa edo ez-organikoa denean, batez ere ioi metaliko bat bada. Erreakzio kimiko ionikoak dira giro urtsuetan gehien gertatzen direnak eta horien artean garrantzitsuenak hauexek dira: azido-base, konplexuen eraketa, hauspeaketa, erreodox eta ioi-trukea. Ioi metalikoen kasuan, oreka ioniko horien ondorioa izan daiteke metalaren hidrolisia (Cu^{2+} , $\text{Cu}(\text{OH})^+$, $\text{Cu}(\text{OH})_2\dots$), konplexazioa (Hg^{2+} , HgCl^+ , $\text{HgCl}_2\dots$), hauspeaketa ($\text{Pb}(\text{CO}_3)(\text{s})$), oxidatzea edo erreduzitzea ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$), edo zoruko buztinaren ioiekiko trukea ($\text{Cd}^{2+} - \text{Na}^+$). Ioi metalikoekin gerta daitekeen banaketari espeziatio deritzo eta nekez onartzen dira prozesu horiek degradazio gisa, neurri handi batean itzulgarriak baitira.

Konposatu organikoekin, berriz, funtzio-taldearen arabera oreka ioniko batzuk oso agerikoak dira. Funtzio-talde polarrek ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$, etab.), adibidez, aurretiaz aipatutako oreketan parte hartuko dute. Molekula organikoak funtzio-talde polarrik (hidrokarburo alifatiko eta aromatikoak, bifenilo polikloratuak, etab.) ez badu, agerian geratuko diren erreakzioak lehen ikusitako banaketarenak izango dira, eta zenbait kasutan erreodox prozesuak. Ioi metalikoekin ez bezala, konposatu organikoekin oreka ionikoak eta bereziki erreodox erreakzioak degradazioaren prozesuen artean hartzen dira, askotan itzulezinak baitira.

Kutsatzaileen bilakatzeari dagokionez, jatorrizko konposatua beste bat edo batzuk kimikoki bilakatzea bi eratan gertatzen da: era abiotikoan eta biotikoan. Lehenengoa, ingurunearen baldintza fisiko-kimikoen eraginez gertatzen da, hau da, beroaren, argiaren edo beste konposatu kimikoen eraginez. Bilakatze biotikoan, aldiz, izaki bizidunen eraginez gertatzen da, batez ere mikroorganismoen eraginez. Bi bide horien ezaugarriak honelaxe laburbil daitezke:

- Erreakzioei dagokienez, prozedura abiotikoak erreakzio kimiko eta fotokimikoak dira, eta biotikoak, berriz, entzimikoak. Nolanahi ere, bietan gertatzen diren erreakzio ohikoenak hauek dira: oxidazioak edo erredukzioak, hidrolisiak, fotolisiak (abiotikoetan soilik), dealkilazioa, dehalogenazioa, edo eratzun aromatikoaren apurketa. Sortzen diren konposatu berriek ez dute zertan arrisku gabekoak izan; izan ere, zenbaitetan are toxikoagoak baitira.
- Degradazioaren abiadurari dagokionez, prozesu abiotikoak biotikoak baino geldoagoak dira eta gehienetan ez dute mineralizazio osoa ematen (CO_2 -a eta H_2O -a emateraino). Prozesu biotikoetan, aldiz, mineralizazio osoa ohikoa izaten da.
- Degradazioak kutsatzaileen iraunkortasuna ingurunean gutxitzen du.

Nolanahi ere, degradazioaren ondorioz konposatu berriak sortzen dira (ioiak, erradikalak, molekula), 1.5. irudiko adibidean erakutsi den bezala, eta prozesu horien ezaugarri komunena iraunkortasuna da.



1.5. irudia. Karbamato egitura duen pestizida baten degradazio-bideak. Lehendabiziko degradazioa argirik gabeko hidrolisia da (a) eta gainontzekoak erreakzio fotolitikoak dira, bai oxigenoa duten baldintzetan (b) bai uretan (c).

Degradazioaren zinetika adierazteko eredu esponentzialak erabiltzen dira, 1.5. ekuazioan idatzi den bezala, eta bertatik erdibizitza ($t_{1/2}$) da parametririk esanguratsuena.

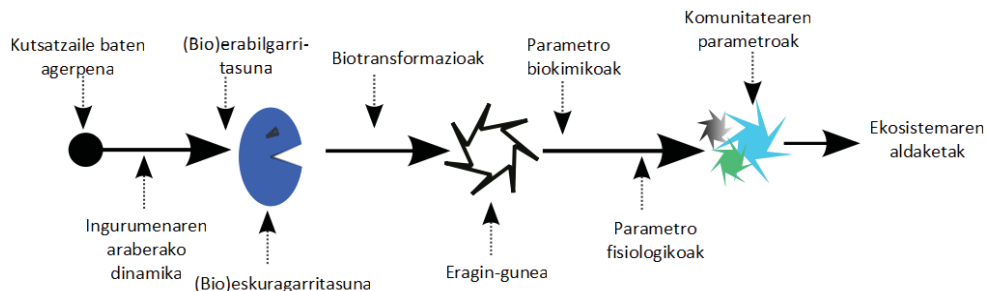
$$C_i(t) = C_o e^{-kt}$$

$$k = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}} \quad (1.5. \text{ ek.})$$

Erdibizitza parametroa, abidura-konstantearekin (k) lotu ahal da eta jatorrizko konposatuaren kontzentrazioa erdira jaitsi arte behar den denbora adierazten du. Erdibizitza segundo gutxi batzuetatik urteetara luza daiteke eta, esan bezala, konposatuaren iraunkortasuna adierazten du. Zenbat eta luzeago iraun, arriskua gero eta adierazgarriagoa da; beraz, parametro horren arabera kutsatzaileak bi multzotan banatzen dira: iraunkorrek eta labilak.

4. KUTSATZAIILEEN TOXIKOTASUNA

Eragin kaltegarriak edukitzea da kutsatzaileen berezko ezaugarria. Hori horren erraz irudikatu arren, orain arte ikusi denarekin izaki bizidunen inguruan egon daitezkeen kontzentrazioak emateraino heldu gara. Hortik aurrera, kutsatzaileak non/nola/zenbat dauden aintzat hartuta, nola sartzen diren organismoen barrura aztertu behar da eta, bertan izanez gero, zer/nolako kalteak sortzen dituzten, 1.6. irudian adierazi den bezala. Behin kalteak gertatu direla ondorioztatu ondoren, hurrengo pausuan ondorio horiek populazioetan edota ekosistemetan islatzen diren zehaztu behar da eta baita nolako ondorioak izan litzaketen ere.



1.6. irudia. Ingurumeneko toxikologiak bere gain hartzen dituen eremuak eta ibilbidea. Hiru eremu bereiz daitezke: kutsatzaileen erabilgarritasuneraino eragina duten aldagaiak (kutsatzaileen dinamika); eskuragarritasuna eta eragin-gunea (biotransformazioak eta ondorio biokimikoak); eta azkenik, ekosistemaraino doan ibilbide osoa.

1.6. irudiko eskeman ikus daitezkeen bezala, kutsatzaile bat askatu bezain laster ingurumeneko dinamikapean barreiatuko da eta horren arabera mugatuko da, alde batetik, izaki bizidunei hel dakiekeen frakzioa (erabilgarritasuna) eta, bestetik, izaki

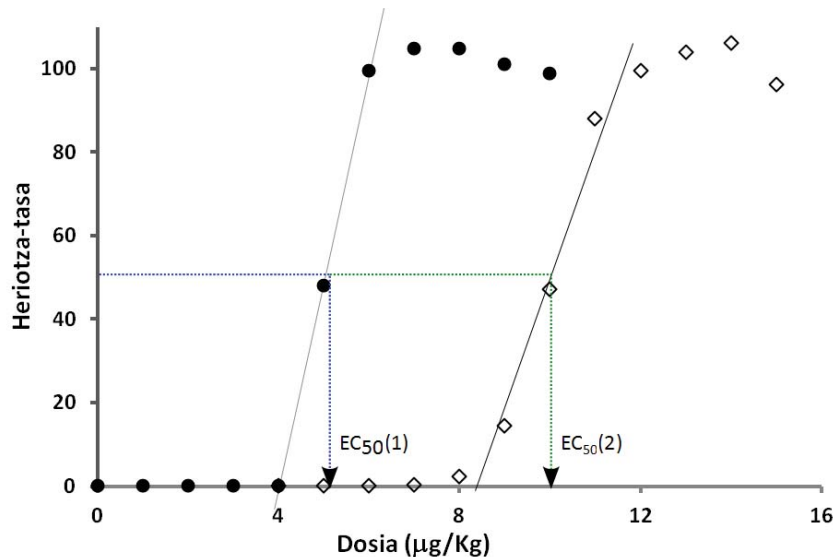
bizidunek hartutakoa (eskuragarritasuna). Edozein kutsatzaile izaki bizidunenganaino heltzen denean, bi ibilbide daude: i) konposatu kimikoa ehunetan metatu egiten da, urarekiko edo gantz eta proteinekiko disolbagarritasunaren arabera; ii) konposatuak eraldatu egiten dira, lehenago ikusi den bezala, eta eratorri metabolikoak sortzen dira, zeinak kanpora daitezkeen, berriro eraldatu, edo metatu. Kutsatzaileen metaketa, edo askotan gorputzaren zama deitu izan dena, kate trofikoan gertatzen da sarri. Hala ere, ondorio berarekin bi modu bereizten dira: alde batetik, biokontzentrazioa dugu, non kutsatzaileen iturri nagusia ura den, eta bestetik, biomagnifikazioa, non kutsatzaileen iturriak jakiak diren.

Izaki bizidunen mintz zelularra iragazi ondoren kutsatzailearen eragin-gunea azter daiteke, hau da, zeintzuk diren kutsatzailearen eta zelularen arteko elkarrekintzak. Eragin-gunea espezifikoa edo ez-espezifikoa izan daiteke. Besteak beste, eragin hauek aintzat hartzen dira: entzima zehatz batzuen inhibizioa, mintzen hartzailearen aktibazioa (narkosia), DNA-RNA eraldaketa edo hormona baten portaera antzeman daiteke (disrupzio hormonalak). Ikuspuntu zelularretik abiatuta kaltetutako organismoak hainbat erantzun jarriko ditu abian. Adibide gisa, estresaren proteinak (metalotioneinak), adierazle metabolikoak, azetilkolinesterasa moduko entzimak, edo ezabatze edo inhibizio immunologikoa.

Maila zelularretik gora, bai organismo osoaren fisiologian edo egituran, bai eta are gorago komunitateraino ere, sortutako kalteak eta ondorioak gero eta lausoagoak dira, eta askotan ez da erraza ondorioa lotzea kutsatzaile baten agerpenarekin. Hori dela-eta, egungo ingurumeneko toxikologiak egitura konplexuen hurbilketa erabiltzen du kutsatzaileen ondorioak organismoetatik komunitateraino eta ekosistemaraino heltzen diren aztertu ahal izateko, eta aldi berean, kontuan izanik denboraren eta espazioaren eskalak, esposizioa, egon daitezkeen elkarrekintzak, dinamikak eta abar.

Toxikologiaren oinarrian dosiaren eta erantzunaren arteko lotura dago, 1.7. irudian erakutsi den bezala. Irudi horietatik hainbat ondorio atera daitezke: alde batetik, zein den LD_{50} , hau da, zein den hartu beharreko dosia heriotza-tasa % 50 izateko, eta bestetik, LD_{50} inguruko malda. Nahiz eta eredu horrek gabeziak izan (kutsatzaile askoren eragina, adibidez), erabilgarria da hainbat parametro eman ahal izateko. Horien artean, hauek oso erabilgarriak dira:

- NOEC (*no observed effects concentrations*). Eraginik gabeko kontzentrazioak.
- LOEC (*lowest observed effects concentrations*). Eragin baxuenak antzemandako kontzentrazioak.



1.7. irudia. Dosiaren eta erantzunaren arteko ohiko kurbak, non toxikologiaren parametro esanguratsuenak ateratzen diren.

5. KUTSATZAILEEN SAILKAPENA

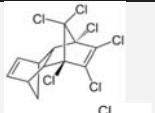
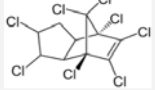
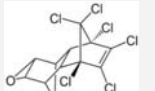
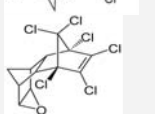
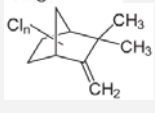
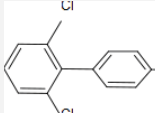
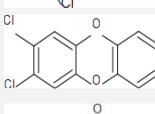
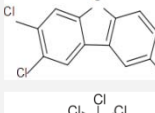
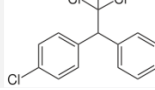
Orain arte aztertu diren ezaugarrien arabera sailka daitezke kutsatzaileak. Horrek, hala ere, ez du eraginkortasun handirik, aldi berean hainbat multzo agertuko baitzaizkigu, eta konposatu bat multzo askotan ager baitaiteke. Zalantzarik gabe, egitura kimikoaren arabera sailkatzen dira konposatu kimikoak, eta aukera ezin hobea da egitura eta ondorio toxikologikoak elkartzeko. Horrenbestez, alde batetik, metalak eta konposatu ez-organikoak multzokatu ahal dira (beruna, kadmioa, merkurioa, etab.), eta bestetik, konposatu organikoak. Azken multzo horren azpian hainbat azpimultzo erraz bereiz daitezke, adibidez, hidrokarburoak, alifatikoak eta aromatikoak (PAHak, fenolak, anilinak, etab.), hidrokarburo halogenodunak (klorodunak eta bromodunak oro har, eta bereziki, PCBak, PBBak, eta dioxinak), konposatu perfluorinatuak, ftalatoak edo alkiletoxilatuak, etab. Hala ere, beste hainbat kutsatzailearen familiak erabileraren arabera sailkatu egiten dira, adibidez, pestizidak (karbamatoak, organofosforadunak, piretroideak, etab.) edo botikak (antibiotikoak, antiinflamatorioak, hormonak, etab.). Bi multzo handi horien artean, konposatu organometalikoak aipatu behar dira, batez ere merkurioaren eta estainuaren eratorri alkilikoak (metilmerkurioak eta butilestainuak).

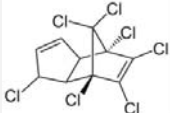
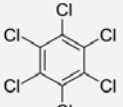
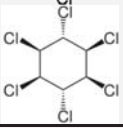
Nabarienez, kutsatzaileak sailkatzeak amaierarik gabeko lana dirudi. Hala ere, ingurumenaren kontzientzia hartu ahala zenbait kutsatzailearen arriskuaz ohartu egin gara eta haien jarraipena nolabait lehenetsi da. Ziurrenik kontzientzia hartzearen mugarrria edo ikurra Rachel Carlson-en *Silent Spring* (*Udaberri isila*) izeneko

liburuaren argitalpena (1962) izan zen, batez ere DDTaren erabileraren aurkako lehendabiziko liburua baita. Handik gutxira, pestizida horren erabilera mugatu egin zen eta geroago ia erabat galarazi zen.

1.3. adibidea. Lehendabiziko kutsatzaile organikoen zerrendak 12 konposatu bildu zituen, «12 zikinak» ezizenez ezagutarazi zirenak hain zuzen, eta kutsatzaile organiko iraunkorren edo POPen (*Persistent Organic Pollutant*) multzoa zabaldu zuena. Kutsatzaile horien zenbait ezaugarri fisiko-kimiko bildu dira beheko taulan, iraunkortasuna, lurrunkortasuna eta biometatze-ahalmena adierazteko (Landis, Sofield eta Yu, 2011; liburutik hartuta).

1.1. taula. Hainbat POP-en propietate fisiko-kimikoak.

Konposatua		$t_{1/2}$ (urte) ura (hidrolisia)	H_c (atm ³ /mol)	Log K_{ow}
		$t_{1/2}$ (egun) airea	Lurrun-presioa (mmHg)	Log BCF
	Aldrina	??	$3,9 \cdot 10^{-4}$	6,75
		0,17	$1,9 \cdot 10^{-6}$	3,65
	Klordanoa	??	$7,0 \cdot 10^{-5}$	6,26
		2,12	$2,0 \cdot 10^{-5}$	4,27
	Dieldrina	12,8 (K_a pH 7)	$5,4 \cdot 10^{-7}$	5,45
		1,16	$2,7 \cdot 10^{-6}$	3,80
	Endrina	12,8(K_a pH 7)	$5,4 \cdot 10^{-7}$	5,45
		1,16	$2,7 \cdot 10^{-6}$	3,80
	Toxafenoa	$3,34e9(K_b$ pH 7)	$4,3 \cdot 10^{-5}$	6,79
		4,79	$1,4 \cdot 10^{-6}$	4,03
	PCB-32	??	$1,7 \cdot 10^{-4}$	5,69
		9,02	$4,0 \cdot 10^{-5}$	4,20
	2,3,7,8-TCDD	??	$3,5 \cdot 10^{-6}$	6,92
		14,20	$2,0 \cdot 10^{-8}$	3,80
	2,3,7,8-TCDF	??	$1,5 \cdot 10^{-5}$	6,29
		42,26	$1,5 \cdot 10^{-7}$	2,93
	DDT	??	$1,5 \cdot 10^{-5}$	6,79
		3,11	$7,5 \cdot 10^{-6}$	3,82

	Heptakloroa	??	$1,8 \cdot 10^{-4}$	5,86
		0,17	$2,4 \cdot 10^{-4}$	3,81
	Hexakloro- bentzenoa	??	$8,9 \cdot 10^{-4}$	5,86
		633,1	$3,0 \cdot 10^{-6}$	4,20
	γ -lindanoa	$3,6 \cdot 10^{10}$ (K_b pH10)	$2,6 \cdot 10^{-4}$	4,26
		18,66	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,12

Hasieratik, beraz, kutsatzaile organikoek dagokienez, deigarri suertatu ziren konposatuek ezaugarri komun hauek zituzten:

- Oso iraunkorrak dira (urteak).
- Ingurumeneko atal guztietan aurkitzen dira (zoruak, urak eta airea).
- Kate trofikoan metatzen dira, gizakietan barne.
- Izaki bizidun gehienentzat toxikoak dira.

Lehen ikusitako parametroen arabera esan daiteke konposatu horiek iraunkorrak direla ($t_{1/2}$ oso altua), biometagarriak direla ($\log K_{ow}$ altua) eta toxikoak direla (LD_{50} edo NOEC baxua). Nazioarteko kezka horrek Stockholmeko hitzarmena ekarri zuen 1995ean Nazio Batuen Ingurumen Programaren eraginez (UNEP, *United Nations Environment Program*), nahiz eta hitzarmena ez zen sinatu 2001era arte eta indarrean sartu zen 2004an. Lehendabiziko multzo horretan sartu ziren 12 konposatuek POP (*Persistent Organic Pollutant*) izena hartu zuten eta honako hauek ziren:

- *Pestizidak*: aldrina, klordanoa, DDTa, dieldrina, endrina, heptakloroa, hexaklorobentzenoa, toxafenoa.
- *Konposatu industrialak*: hexaklorobentzenoa, bifenilo poliklorinatuak (PCB).
- *Azpiproduktuak*: hexaklorobentzenoa eta dibentzo-p-dioxina eta dibentzifurano polikloratuak (PCDD/PCDF).

POP direlakoan zerrenda hori eguneratu egin da urteak pasatu ahala eta azken eguneratzean honako konposatu hauek sartu dira:

- *Pestizidak*: klordekona, (α , β eta γ)-hexakloroziklohexanoak (lindanoak) eta pentaklorobentzenoa.

- *Konposatu industrialak*: hexabromobifeniloak, (hexa eta hepta)-bromodifenil eterrak, pentaklorobentzenoa, azido perfluorooktanosulfonikoa (PFOS) eta haren gatzak, perfluorooktano sulfonilfluoruroa, (tetra eta penta)-bromodifenil eterrak.
- *Azpiproduktuak*: (α eta β)-hexakloroziklohexanoak eta pentaklorobentzenoa.

Azkenik, konposatu horietaz gain, badaude beste hainbat ikuskaritzapean daudenak. Horien artean hauexek aipa daitezke: hexabromoziklodekanoa, kate laburreko parafina klorodunak, naftaleno klorodunak, hexaklorobutadienoa, pentaklorofenola.

Hitzarmen horren ondorio gisa kutsatzaileen jarraipena edo monitorizazioa bultzatu da mundu osoan eta ingurumeneko atal askotan ez ezik giza esnean eta odolean ere aztertzen dira. Izan ere, zerrendetan agertzen diren konposatuak galarazita badaude ere, haien iraunkortasuna eta biometatzeko gaitasuna oso altuak direnez, giza osasuna kaltetzeko arrisku handia dago, batez ere artikoan bizi diren populazioetan, haien dietaren osagai nagusiak arrainak eta itsas txakurrak baitira.

Maila mugatuago batean, nazio garatuenek haien legedi propioa indarrean jarri dute. Adibide gisa, OSPAR (*Oslo-Paris*) eta HELCOM (*Helsinki Convention*) hitzarmenak ditugu Atlantikoko Ipar itsasoaz eta Itsaso Baltikoaz arduratzen direnak; AMAP (*Arctic Monitoring and Assessment Programme*) delakoak Artikoaren egoerari jarraipena ematen dio, eta MED POL (Mediterraneo itsasoa).

Europar Batasunean irizpideak eta jarraipena zehatzagoak eta gertuagoak badira ere, hainbat arlotan bananduta agertzen dira. Horien artean, hauexek dira hedatuena:

- Uraren Zuzentaraua, WFD (*Water Framework Directive*), ur kontinentalez arduratzen da eta arroen egoera ekologikoaren kalitatea hobetzea du helburu.
- Itsas Estrategiaren Zuzentarauak, MSD (*Marine Strategy Directive*), itsas ekosistemak hartzen ditu ardatz.
- REACH (*Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*) delakoa erregistroa. Aurrekoak ez bezala, araudi honek ekoizpen handiko konposatuen eta produktuen erregistroa eta bizi-zikloa adieraztea du helburuen artean, eta Europako ekoizle guztiei dagokie betetzea.

Lehen bi zuzentarauek berrikusten dute zeintzuk diren neurtu behar diren kutsatzaileak eta zeintzuk diren kutsatzaile horien jarraipena egiteko irizpideak, atalase-mailak barne. Azkenak, berriz, konposatu kimikoa eta produktuak merkaturatzeko baimena ematen du, eta konposatua toxikoa balitz, zeintzuk diren ingurumenera ez isurtzeko baliabideak.

Ikusi denez, azken hogeita bost urteetan kutsatzaileei buruzko iritziak eta baldintzak zeharo aldatu dira. Gaur egun, gizartearen ardura handiagoa da baina baliabide analitiko berriek konposatu gehiago aztertzeko eta jarraitzeko aukera ematen dute. Adibide gisa, 1.2. taulan laburbildu dira EBn (WFDn bereziki) bildutako lehenetsuzko kutsatzaileak eta onargarria den gehienezko kontzentrazioa uretan eta biotan.

Kutsatzaileen jarraipenari eta analisisien metodo berriei esker kutsatzaile berriak edo emergenteak deritzenak azaldu dira. Kasu askotan, industriak ekoiztutako konposatu berriak galarazitako aurreko konposatuak ordezkatzeko dira, baina beste batzuetan, orain arte ez ikusiarena edo ez ikusia egin ondoren agerira aterata dira. Azken horien artean, higiene pertsonaleko produktuak eta botikak dira multzo zabalena, haien artean sartzen baitira, besteak beste, biozidak (garbigarrietan), desinfektatzaileen azpiproduktuak, drogak, jakien gehigarriak, surfaktanteak, plastifikanteak, botikak, albaitaritzan eta landare-zaintzan erabilitako produktuak, eta abar.

Konposatu berrien artean gehienak oso polarrak dira, beraz uretan aurkitzen dira sarri, baina iraunkortasuna oso laburra badute, etengabe askatzen dira nonahi eta, ondorio gisa, kontzentrazioak txikiak badira ere, kutsadura kronikoa sortzen dutela esan daiteke. Hori dela-eta, kutsatzaile horien mailak ez dira hilgarriak izaten baina ondorio kronikoak eragin litzakeela uste da. Horietariko bat, gehien aipatu den ondorioetako bat, hain zuzen, disrupzio hormonal da. Hau da, kutsatzaileak benetako hormona baten eragina edo erantzuna sortzen du zenbait organismotan eta baldintza horietan bizi diren izakiak hormona horren balio altuetako eraginpean bizi dira. Adibide gisa, estradiolaren kasua aipa daiteke, antisorgailu gisa sarri erabiltzen den konposatua hain zuzen, zeinak arrainetan sexu-aldaketa sorrarazten baitu ingurumenera modu kroniko batean askatuz gero.

1.2. taula. WFDren arabera (2013an berrikusia) lehentasuna duten kutsatzaileen zerrenda, eta ingurumen-kalitatearen arabera onargarria den gehienezko kontzentrazioa (OGK, µg/L).

Izena	Arris-kutsuen artean	OGK	Izena	Arris-kutsuen artean	OGK
Alaklor		0,7	Merkurioa eta eratorriak	X	0,07
Antrazenoa	X	0,1	Naftalenoa		130
Atrazina		2,0	Nikela eta eratorriak		34
Bentzenoa		50	Nonilfenolak	X	2
Brominatutako difenilete-rrak (pentabromodifenil eterrak 28, 47, 99, 100, 153 eta 154)	X	0,14	4-nonilfenola	X	
Kadmioa eta eratorriak	X	0,45	Oktilfenolak (4-(1,1',3,3'-tetrametilbutil)-fenol)		
Kloroalkanoak, C10-13	X	0,4	Pentaklorobentzenoa	X	
Klorfenvinfos Klorpirifos (Klorpirifos-etilo)		0,1	Pentaklorofenola		1
1,2-Dikloroetanoa					
Diklorometanoa			Bentzo(a)pirenoa	X	0,27
Di(2-ethylhexil)ftalato (DEHP)			Bentzo(b)fluorantenoa	X	0,017
Diuron		1,8	Bentzo(g,h,i)perilenoa	X	$8,2 \cdot 10^{-3}$
Endosulfan	X	0,01	Bentzo(k)fluorantenoa	X	
Fluorantenoa		0,12	Indeno(1,2,3-cd)pirenoa	X	
Hexaklorobentzenoa	X	0,05	Simazine*		4
Hexaklorobutadienoa	X	0,6	Tributil-eztainuzko konposatuak	X	
Hexakloroziklohexanoa	X	0,04	Tributil-eztainua katioia	X	$1,5 \cdot 10^{-3}$
Isoproturon		1,0	Triklorobentzenoa		
Beruna eta eratorriak		14	Triklorometanoa (kloroformo)		
Perfluorooktano sulfonatua eta eratorriak (PFOS)		36	Trifluralin		
Quinoxifen*		2,7	Aclonifen		0,12
Bifenox		0,04	Cybutryne*		0,016
Cypermethrin*		$6 \cdot 10^{-4}$	Dichlorovos*		$7 \cdot 10^{-4}$
Hexabromoziklodekano		0,5	Heptaklor		$3 \cdot 10^{-4}$
Terbutryn*		0,34			

* Izenak ingelesez daude, besteak euskaraz.

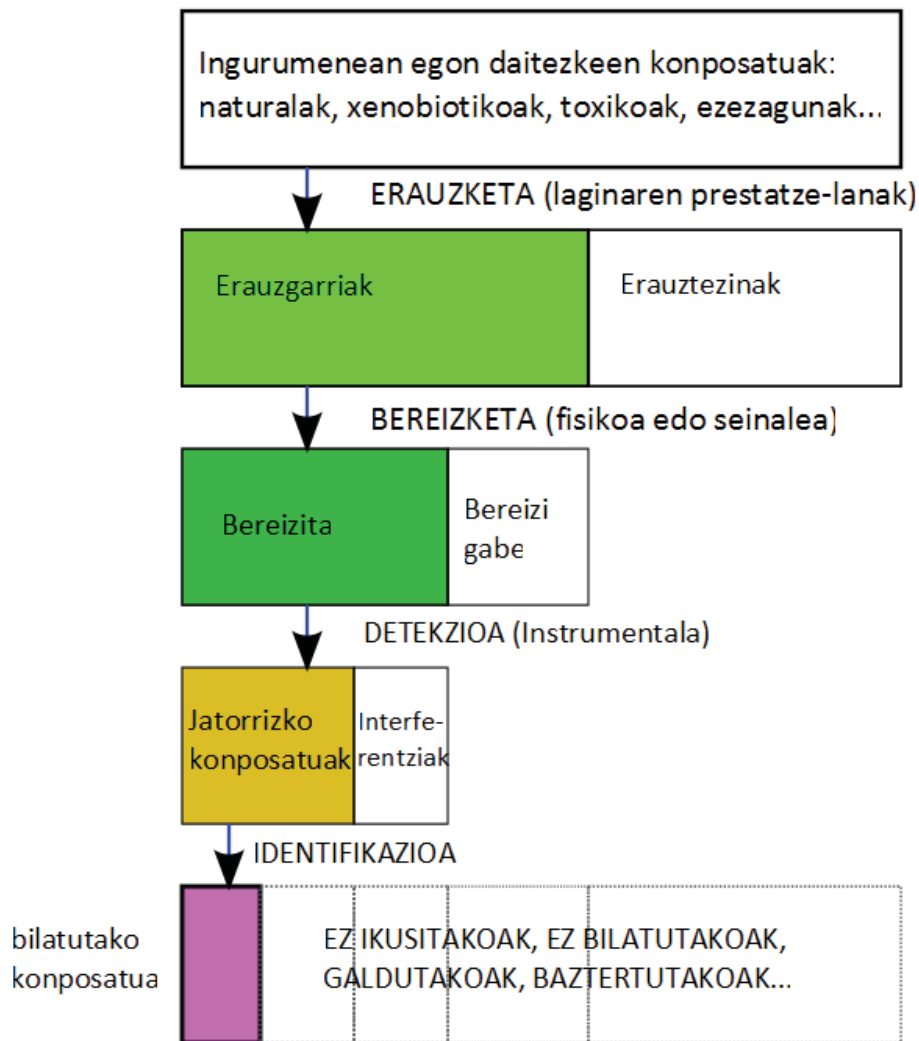
6. ANALISI KIMIKOAREN BEHARRAK ETA MUGAK

Ingurumeneko lagin-biltzearen eta analisiaren helburuak zereginaren arabera izaten dira, eta, kasuak kasu, egoera hauek aurki daitezke: araudiak betetzea, ohiko jarraipena, premiazko erantzuna edo ikerketa zientifikoa. Adibidez:

- Askatutako kutsatzaileen edukia puntuala edo metatua den jakitea eta horiek araudiak betetzen ote duten jakitea.
- Kutsatu gabeko guneetako kutsatzaileen oinarritzko maila bereizi ahal izateko kutsatu ote den determinatzea eta epe labur eta luzeko joerak zehaztea.
- Istripuetako isuriak antzematea eta izakien gaineko toxikotasuna balioztatzea.
- Kutsatzaileen nondik norakoak eta garraiobideak aztertzea eta erremediazioaren aukerak balioztatzea.

Hala ere, ingurune-kimika zientzia aplikatu gisa oso gaztea da eta are gazteagoa ingurune-analisiari dagokion arloa. Izan ere, lehenago aipatu den moduan, kutsatzaileen jarraipenaren beharrari duela hogeita hamarren bat urte ekin zitzaion eta denbora-tarte horretan bai ingurune-kimikak (adibidez, klima-aldaketaren inguruan) bai ingurune-analisiak egundoko aurrerapena izan dute, metodologiari dagokionez baina batez ere instrumentazio berriak eskaintzen duen ahalmena aintzat hartzen bada. Nolanahi ere, instrumentazioak izan duen garapenari esker, gaur egun neurtu ahal dena pentsaezina zen duela hamar urte eta, bide batez, gaur egungo beharrak are urrunago analizatzera behartzen gaitu. Edonola ere, analisi kimikoaren estrategiak ibilbide doa du, 1.8. irudian erakutsi den bezala.

Laginaren konplexutasuna kontuan hartuz, analisi kimikoaren estrategia egokiena bideratzeko, erauzketarako, bereizketarako eta identifikaziorako prozedura bat baino gehiago jartzen da jokoan kutsatzaileari buruzko informazioa ahal den zehatzen eman ahal izateko. Horrek esan nahi du helburutzat hartzen den konposatu bakoitzeko ibilbide propioa garatu behar dela eta bidean hainbat konposatu, gehiengo zabal bat hain zuzen, galduta, baztertuta edo ikusi gabe edo ohartu gabe laginean zeudela geratzen dira. Horrek zehazki zer adierazten duen ulertzeko 1.3., 1.4. eta 1.5. irudietan adierazitako konplexutasuna kontuan izan beharko dugu eta, aldi berean, imajinatu lagin batean egon daitekeen kutsatzaile baten kontzentrazioa emateko metodo bat garatu eta aurrera eraman behar dela. Imajinazioa pixka bat harago eramanez, garatutako metodo berak antzeko kutsatzaile bat edo degradatutako azpiproduktu bat analizatzeko balio ote duen pentsa daiteke.



1.8. irudia. Ingurumeneko kimika analitikoaren konplexutasuna eta mugak (Daughton, *Environmental Health Perspect*, 2003: 757-774; lanetik moldatua).

Konplexutasunak eta mugak apur bat sakonduz, 1.8. irudiko azken urratsean detekzioa eta identifikazioa aipatu dira. Horiek dira, hain zuzen, analisiaren erronka nagusietariko bat. Izan ere, molekula bat identifikatzeko teknika egokiena masa-espektrometria bada ere, beti ez da lortzen konposatu bakarraren masa-espektro egoki bat, beraz identifikazioa ez da beti bideragarri suertatzen, konposatu asko aldi berean agertzen baitira, edo lortutako masa-espektrotik konposatu bati baino gehiagori esleitu ahal baitaio.

1.4. adibidea. Ingurumeneko analisi kimikoaren erronkak oso bestelakoak dira gaur egun. Hurrengo lerroetan kasu zehatz batzuk eskaini nahi dira adibide gisa:

- Kutsatzaile zaharrak (POP) toki berrietan (pestizida organohalogenodunak ugaztunen burmuinean, edo POP horien metabolitoak behazunean).
- Zaharrak berri. Zenbait metalen eratorriak berriz susmagarri bihurtu dira (polimetalatoak).
- Osagai inerte gisa jantzitako kutsatzaileak. Glifosatoa da gehien erabiltzen den herbizida edo belar-pozoia, eta, berez, glifosatoaren toxikotasuna oso baxua da. Hala ere, pestizida horrekin batera doazen konposatuek eta bereziki amina polietoxilatuak (POEA, *polyethoxylated tallow amine*) indartu egiten dute toxikotasuna eta arriskutsu bihurtzen dute haren erabilera.
- Farmaziagintzan sortzen diren droga berriak edo industrian erabiltzen diren ordeko konposatuak. Adibidez, *benzoilekgonina* da kokainaren metabolito nagusia eta giharretako minaren kontrako botika baten osagaia; 2-etilideno-1,5-dimetil-3,3-difenilpirrolidina (EDDP) da metadonaren metabolitoa. Biak gerneraren bidez iraitzen dira eta biak araztegiko uretan neurtuta kalkula daiteke droga horien erabilera.
- Fosfodiesterasa 5 inhibitzailea (PDE5 inhibitzailea) droga bat da, sarri erabiltzen dena sildenafil moduko botiketan (*viagra*) baita kontrolik gabeko beste hainbat drogan ere.
- Nanomaterialetan gero eta ugariago erabiltzen dira eta konposatu askoren eragina ezezaguna da guztiz.

Horrez gain, kuantifikazioaren auzia dugu. Hau da, bereizitako edota identifikatutako konposatuaren kontzentrazioa emateko lotu behar dira jasotako seinalearen (erabilitako detektagailuaren arabera) eta konposatu horren kontzentrazioaren arteko erlazioa. Seinale instrumentalak gehienetan ez-espezifikoak direnez, ez dute modu zuzenean kontzentrazioen berri ematen, eta nahitaez kalibrazioa egin behar da. Kalibrazioa egin ahal izateko, beharrezkoa da kuantifikatu nahi den konposatua purua edo nahaste ezaguna izatea. Beraz, aipatu diren kasuetan bietariko bat ez bada betetzen, hau da identifikazioa ez bada osoa edota kalibratua egiteko erreaktiborik ez bada, analisi kimikoa nabarmen ezindua geratzen da eta bide alternatiboak bilatu behar dira.

Horrenbestez, egungo analitikariak inoiz baino hobeto prestatuak daude, informazioa erraz samar aurki eta eskura baitaiteke prozedura eta metodo egokiak aurkitu ahal izateko. Hala ere, adituak ez direnek adi egon behar dute, ez baita erraza ongi jasotzea egungo baliabide eta eskakizun analitikoak. Zentzu horretan, besteak beste, ezaugarri hauek aipa daitezke:

- Kutsatzaile eta konposatu kimiko asko daude ingurumenean eta analisiaren kostua oso altua da.
- Analitoen kontzentrazioak oso baxuak dira ($\mu\text{g/L}$, ng/L eta are txikiagoak ere) eta, beraz, instrumentazio analitikoak oso berezitua da.
- Analizatzen diren laginak konplexuak dira (zoruak, hondarrak, izaki bizidunak...) eta interferentzia ugari izateaz gain, haien eragina ez da erraz aurrezatu.
- Analisi askok landa-lana eskatzen dute, hau da, zuzenean lagina hartzen den tokian egin behar dira.
- Analisisian trebatua izateaz gain, aditua izan behar da ingurumeneko eremu osagarrietan eta araudietan emaitzak ongi interpretatzeko.

7. ARIKETAK ETA GALDERAK

1. Bila ezazu ondorengo akronimoen (ingelesez) esanahia eta adieraz ezazu laburki zer den zehazkiago: a) POP; b) PBT; c) WFD; d) EPA; e) PAH; f) TBT.
2. Hurrengo egoera bakoitzeko justifika ezazu zer eratako irtenbide analitikoak den egokiena: analisi kualitatiboa, kuantitatiboa, ezaugarri fisiko-kimikoa, auzitegiko analisia, edo ikerketarena. Aukera bat baino gehiago posible da.
 - a) Hondar solidoetako gune batek ihesak dituela uste da eta lurrazpiko urak kutsatzen ari da.
 - b) Hidrokarburoak daramatzen kamioi batek istripu bat izan ondoren lorategi bat kutsatu duenez, jakin nahi da zenbat zoru tratatu behar den.
 - c) Kosmetiko berri bat merkaturatu baino lehen jakin nahi da eragina ote duen izaki bizidunengan.
 - d) Ibai baten ertzean arrain asko hilda agertu dira eta jakin nahi da zerk eragin duen gertaera hori.
 - e) Botika berri bat sintetizatu ondoren haren portaera ingurumenean jakin nahi da.
 - f) Fabrika baten hondar likidoak kolektorera bideratu baino lehen ziurtatu behar da zenbait metal astunen kontzentrazioa $1\text{-}5\text{ mg/L}$ -tik behera dagoela eta oliorik gabekoa dela.

3. 100 m³-ko akuario batean 1,0 L-eko disoluzio alkoholikoa isuri da, zeinak hexakloroetanoa (% 2,5), piretrina I (% 1,75) eta propoxur (% 7,25) dituen masa/masa erlazioan. Akuarioa estalita dago eta gainean 200 m³-ko espazioa du eta uretan % 4,5 materia organikoa eta % 10⁻⁴ gantzen baliokidea (izaki bizidunetatik) dituela jakin da. Beheko taulako datuak kontuan izanik, eman espero diren kontzentrazioak atal guztietan (ur, aire, materia organiko eta izaki bizidunetan).

<i>Konposatua</i>	<i>Masa molekularra (g/mol)</i>	<i>Ur disolbag. (mg/L)</i>	<i>Lurrun presioa (atm)</i>	<i>Log K_H (atm·L/mol)</i>	<i>Log K_{ow}</i>	<i>Log K_{oc}</i>
<i>Hexakloroetano</i>	236,7	12,9	9,9·10 ⁻⁵	-1,75	4,0	1,2
<i>Piretrina I</i>	328,4	3,20	8,5·10 ⁻¹⁰	-6,91	5,90	2,9
<i>Propoxur</i>	209,24	262,5	6,2·10 ⁻⁸	-7,3	1,9	1,1

8. INFORMAZIO-ITURRI NAGUSIAK

Kimika analitiko orokorra

Kellner, R.; Mermet, J. M.; Otto, M. eta Widmer, H. M. (ed.) (1998): *Analytical chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim.

Ingurumeneko analisi orokorra

Dean, J. R. (2003): *Methods for environmental trace analysis*, Wiley .

Fifield, W. F. eta Haines, P. J. (2000): *Environmental analytical chemistry*, Blackwell Publ.

Keith, L. H. (1991): *Environmental sampling and analysis*, Lewis Publ.

Radojevic, M. (1999): *Practical environmental analysis*, RSC.

Zhang, C. (2007): *Fundamentals of environmental sampling and analysis*, Wiley Interscience, New Jersey, AEB.

Ingurumeneko toxikologia

Landis, W. G.; Sofield, R. M. eta Yu, M. H. (2011): *Introduction to environmental Toxicology. Molecular substructures to ecological landscapes*, CRC Press [4. arg.].

Walker, C. H. (2009): *Organic Pollutants. An ecotoxicological prespective*, CRC Press.

Wright, D. A. eta Welbourn, P. (ed.) (2002): *Environmental toxicology*, Cambridge Univ. Press.

Kutsatzaileak eta kutsatzaileen dinamika

Dunnivant, F. M. eta Anders, E. (2006): *A basic introduction to pollutant fate and transport. An Integrated Approach With Chemistry, Modeling, Risk Assessment, and Environmental Legislation*, Wiley Interscience.

Harrad, S. (ed.) (2010): *Persistent Organic Pollutants*, Wiley.

Webguneak

- <www.chemspider.com> ChemSpider egitura kimikoaren datu-base bat da eta konposatu kimiko askori buruzko ezaugarriak eta informazioa eskaintzen ditu.
- <webbook.nist.gov/chemistry> NISTek (AEBko National Institute of Standards and Technology delakoak) eskaintako informazio kimikoa eta analitikoa hainbat konposatu kimikori buruz.

Metodologia analitikoaren orokortasunak

Ikasteko helburuak

- Prozedura analitikoaren xehetasunak argitzea.
- Metodologia analitiko egoki bat garatzeko argibideak ematea.

1. SARRERA

Atal honetan bildu nahi ditugu analisi kimiko baten alde metodologikoak eta instrumentalak, komunak baitira neurri handi batean ingurumeneko analisiak ongi ulertzeko, edo edozein arlotan aplikatzeko.

Ikuspuntu instrumentalari begira, operazio eta teknika batzuk aukeratu ditugu haien azalpena emateko ingurumen-analisan erabilera hedatua baitute. Metodologiari dagokionez, argitu nahi genuke prozedura osoak duen garrantzia eta prozedura oso bat lantzeak dakartzan aukerak, mugak eta xehetasun analitikoak. Ikuspuntu instrumentala testuan zehar garatu nahi izan dugu, eta metodologia, berriz, adibideen bidez lantzea egoki ikusi dugu.



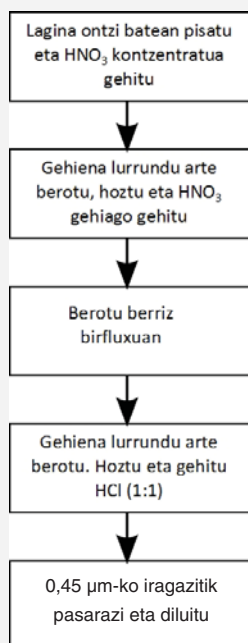
2.1. irudia. Prozedura analitiko baten urratsak eta xehetasunak.

Hizkera argitzeko, ikusi 2.1. irudian prozedura analitiko batek nolako ibilbidea duen, hau da, lagina biltzen den unetik informazio analitikoa lortu arte. Ikus daitekeenez, prozedura analitikoa gutxienez lau urratsetan bana daiteke: lagina biltzea eta tratatzea, analitoak neurtzea eta emaitzak aztertzea. Ikuspuntu murriztuagoa dute metodo eta teknika analitikoek. Teknikari dagokionez, soilik analitoen neurketan baliatzen ditugun teknikak hartzen dira aintzat, eta metodoari dagokionez, laginaren tratamendua eta emaitzen aztertzea ere aintzat hartzen dira.

Prozedura analitikoak, beraz, egiaztatu behar du erabilitako metodoa egokia dela beharizan espezifiko bati erantzuteko. Hori dela-eta, erabilitako teknikak, adibidez inductiboki akoplatutako plasma – masa-espektrometria (ICP-MS), aproposa izan behar du neurketa egiteko baina erabilitako metodoak ziurtatu behar du analitoa kuantitatiboki neurtzen dela, eta prozedurak erakutsiko du emaitzaren egiazkotasuna, hau da, zehatza eta doia dela eta erabakiak hartzeko bidea ematen duela.

2.1. adibidea. US-EPAk biltzen ditu ingurumeneko hainbat prozedura analitiko (ikus <www.epa.gov> webgunean SW-846 metodoak).

Adibide honetan, 3010A metodoa hartu dugu eredu gisa, zeinak metalen determinaziorako digestio azidoa nola egin behar den zehazten duen. Horrela tratatutako laginak absortzio edo emisio atomikoko teknikekin neur daitezke. Beheko fluxu-diagraman zehaztu da segitu beharreko urratsak, eta EPAren metodoa eskuratuz gero, xehetasunak eta kalitateko irizpideak ere azter daitezke.



2.2. irudia. EPA 3010A metodoaren arabera laginaren tratamendurako prozedura metalak lurzoruetan analizatzeko.

I. LAGIN-BILTZEA

Lagina biltzea da intereseko alea eskuratzeko prozesua. Prozesu analitikoko lehenengo urratsa da, eta askotan arreta gutxien jartzen zaion pausoa bada ere, irizpide zientifikoen bidezko erabakitze-lanetan oinarrituta dago.

Toki kutsatu bati dagokion informazio baliagarria lortu nahi badugu, kontuan izan behar ditugu, nahi eta nahi ez, puntu hauek: (i) lagin-biltzearen prozeduraren eta metodo analitikoaren egokitasuna eta doitasuna, (ii) emaitzaren ziurgabetasunaren ondorioak, eta (iii) aztertutako laginari dagokionez, lortutako emaitzen adierazgarritasuna.

Jakina da, erreka edo lurzoru kutsatu bateko egoera aztertu nahi denean, ezin dela ur edota lurzoru osoa laborategira eraman, hortaz, kontu handiz aukeratu behar dira jaso beharreko laginak, modu adierazgarri batean erreka edota lurzoruko egoera islatzeko. Horrenbestez, lagin-biltzearen helburu nagusia honelaxe defini daiteke: jasotako laginek eta biltze-puntuek osotasunaren adierazgarri izan behar dute, hau da, lekuko egokiak eskuratu behar dira ongi adierazteko tokiaren populazioaren ezaugarriak, aldagarritasunak edo ingurumeneko baldintzak. Adierazgarritasun hori lortzea da biltzearen erronka nagusia eta, beraz, egin beharreko lehenengo urratsa biltzearen plangintza da.

2. LAGIN-BILTZEAREN PLANGINTZA

2000. urtean, Estatu Batuetako Ingurumeneko Babes Agentziak (*United State Environmental Protection Agency*, EPA) Datuen Kalitatearen Helburuak (*Data Quality Objectives*, DQOs) ezarri zituen. Horren arabera, lagin-biltzearen plangintzak ondorengo helburuak finkatu behar ditu: (i) auziaren egoera, (ii) hartu beharreko erabakiak, eta (iii) onartutako ziurgabetasunen mugak. Horrez gain, plangintzak aintzat hartu behar ditu baliabideak, bai erabakiak hartzeko eta ikerketaren mugak ezartzeko, baita arauak edo irizpideak garatzeko ere. Ildo horretan, 2.3. irudian laburbildu dira plangintza egoki batek izan behar dituen gutxieneko gogoetak.

Agerian geratu denez, lagin-biltzearen plangintzak jakintza-arlo askotariko adituak eskatzen ditu, hainbat arlotako ikuspuntuak batu eta adostu behar baitira. Plangintzaren nondik norakoak finkatu ostean, erabaki behar da zein den erabiliko den laginketa mota.



2.3. irudia. Lagin-biltzearen plangintza egokia egiteko kontuan izan behar diren irizpideak.

2.1. Biltze puntuala

Lagina dagoen tokira joan eta modu egoki batean lagina jasotzeari biltze puntual edo behingo biltze deritzo. Horrenbestez, soilik une horretan laginak daukan egoera azter daiteke, eta ez beste edozein unetan edo hurbileko beste puntu batean gertatutakoa.

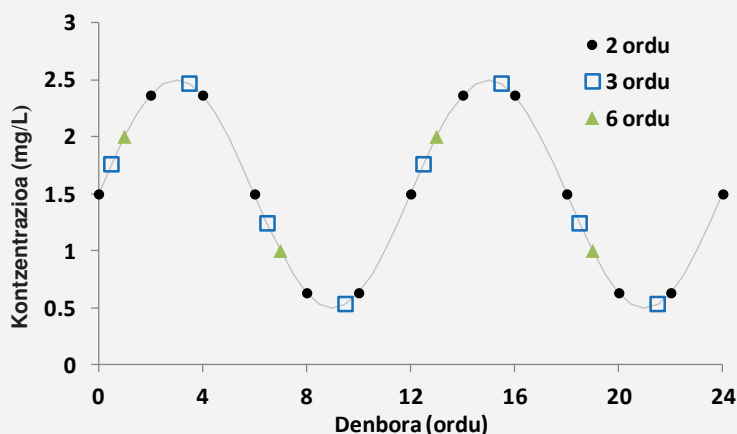
Demagun ezagutu nahi dela araztegiko efluente batek erreka batera isurtzen duen droga baten eratorri metabolikoen batez besteko kantitatea. Metabolito horien kontzentrazioak egunean eta egunetan zehar ez dira konstante mantentzen (oro har, etxeetako isuri gehienekin gertatzen den bezala), beraz, biltze puntualen bidez uneko emaitza baino ez genuke lortuko. Aldiz, jakin nahi badugu droga horien metabolitorik antzematen den ala ez, biltze puntuala egitea ere aproposa litzateke, eta are aproposagoa jakingo bagenu noiz diren maila altuenak.

2.2. Biltze jarraitu eta integratua

Aurreko kasuko adibideak ematen dio aukera biltze jarraitu eta integratuari. Izan ere, aztertu nahi den gertakizunak maiztasun finkoko gorabeherak baditu, hala nola itsasoko mareak edo eguneko tenperaturak, lagina biltzeko maiztasunak izan behar du gutxienez aztertu nahi denaren bikoitza. Horri Nyquist-en maiztasuna esaten zaio eta modu grafikoan 2.4. irudian erakutsi da.

2.2. adibidea. Demagun itsasadar bat aztertu nahi dugula. Jakinik itsasgora eta itsasbeherako zikloak gutxi gorabehera 12 ordukoak direla, pentsa daiteke zer maiztasunekin hartu behar diren ur-laginak emaitzak adierazgarriak izan daitezzen.

2.4. irudian irudikatu dira marearen zikloak lerro fin baten bidez, eta puntuekin laginak biltzeko hiru maiztasuneko estrategiak: 6 ordurik behin, 3 ordurik behin eta 2 ordurik behin. Ikusten denez, lehengo aukerak lau lagin baino ez ditu hartzen eta arrisku handia du benetako gorabeherak adierazteko. 3 ordurik behin hartuz gero, Nyquist-en maiztasunaren baldintza betetzen da eta, ikusten denez, zikloak ongi islatzen dira. Azken aukeran, 2 ordurik behin hartzen dira laginak eta hor lagin-biltzearen egokitasuna oso handia da.



2.4. irudia. Itsasgora eta itsasbeheran 2, 3 eta 6 ordurik behingo biltzearen ondorioak.

Askotan, aztertu nahi diren gertakizunak maiztasun askotariko ekarpenak batzen ditu (ordutakoak, egunetakoak, etab.) eta alde zurretik ez bada jakina zer-nolako egitura duen, laginak biltzeko plangintza berezia antolatu behar da. Hainbat egunetako laginak bildu ahal izateko, kontuan hartu behar da horrek dakarren zailtasuna eta lan-zama.

Zalantzarik gabe, lanak errazteko aukera bat baino gehiago aurki daiteke. Adibidez, parametro batzuk, pH-a, eroaletasuna, erredox potentziala, edo disolbatutako oxigenoaren kontzentrazioa, besteak beste, modu jarraitu batean neur daitezke elektrodo selektibo batzuk dagokion tokian jarritz gero. Are gehiago, elektrodo horien neurketa urrunetik segitu ahal da eta toki horren aldagarritasuna modu doian islatu ere. Beste kasu batzuetan, dakigunean aldagarritasuna nolakoa

den edo jakiteko aparteko interesik ez denean, lagina maiz hartu eta pilatu egiten da. Modu horretan, une bakoitzeko lagin bat hartu beharrean, lagin integratu bat hartzen da eta analisi bakar batean neurtu nahi den batez besteko balioa eman dezakegu.

3. BILTZEAREN DISEINUA

Oro har, bi kategoriako estrategiak ditugu laginak biltzeko orduan: (i) probabilitatean oinarritutako estrategiak, eta (ii) aurreiritzian oinarritutakoak.

3.1. Aurreiritziaren arabera biltze-lana

Laginak nondik hartzen diren aukeratzeko aurretiazko ezagutzen informazioan eta esperientzian oinarritzen da. Teoria estatistikorik erabiltzen ez denez, lagin-biltze ez-probabilistiko deritza.

Aurrekontu- edo denbora-arazoak daudenean oso erabilia da, kostu eta ahalegin txikiarekin biltzearen diseinua aurrera eraman baitaiteke. Hala ere, oinarri estatistikorik ez duenez, emaitzen adierazgarritasuna inguruko baldintzen arabera da eta ezin da populazioaren estrapolaziorik egin. Gainera, helburu legeletarako ere ez da erabilgarria.

Muga asko izan arren, aukera hori askotan hartzen da lurzoru eta ibaien lagin-biltzean:

- Kutsadura-iturri bat behatu nahi denean. Araztegi bateko efluenteak errekarara isurtzen duen kutsatzaile baten kontzentrazioa ezagutu nahi denean.
- Larrialdietan, diseinu estatistikoa bat egin baino lehen.
- Kutsadurarik dagoen ala ez jakiteko.
- Aurretiazko informazio historikoa dagoenean.

3.2. Probabilistikoa

Bide probabilistikoak biltzearen teorian oinarritzen dira eta, laginak zorian hartzen direnez, aukera ematen dute ondorio estatistikoak emateko. Beraz, horrelako aukera hartuz gero, biltzeari dagokion doitasuna, errepikakortasuna edo zehaztasuna ere atxiki ahal zaio. Hala ere, zorizko guneak topatu nahi direnean edota diseinu egoki bat zehaztu nahi denean, arazoak erakusten dituzte.

2.3. adibidea. Demagun ezagutu nahi dela itsasadar bateko sedimentuetan dagoen kadmioaren batez besteko edukia. Kontuan baldin badugu arinago aipatu diren itsasadarreko uren dinamika, aukera bat izango litzateke biltze probabilistiko edo estatistiko bat proposatzea. Horrelako estrategia erabiliko balitz, ondorio posibleetako bat izan daiteke esatea kontzentrazioak udan neguan baino nabarmenki handiagoak direla (p -maila $< 0,10$), edo kokapenaren arabera toki batzuetan kontzentrazioak nabarmen baxuagoak direla.

Aldiz, kasu bertsuaren aurrean, jakin nahi genukeena izango balitz ea fabrika baten isuriari kadmioaren kutsadura leporatu behar zaion, orduan errazagoa litzateke laginak hartzea isuri horren eragina agerikoa den tokietan.

3.2.1. Zorizko biltze sinplea

Laginak biltzeko kokapenak (non/noiz) zorizko zenbakien bidez hautatzen dira eta kokapen guztiek probabilitate bera dute. Adibide gisa, 2.5. irudian lurzoru baten zorizko biltzea nola egin daitekeen adierazten da. Analisi estatistikoa oso sinplea denez, soilik erabil daiteke populazio uniforme edo homogeneoetan. Hala ere, emaitzen batezbestekoak edo aldagarritasun esanguratsuenak emateko gai da. Aldiz, populazio oso heterogeneoetan erabiliz gero, puntu beroak, banaketa espazialak eta tenporalak antzeman gabe pasa daitezke. Intereseko populazioa zenbat eta heterogeneoagoa izan, orduan eta gutxiago erabili behar da zorizko biltzea.



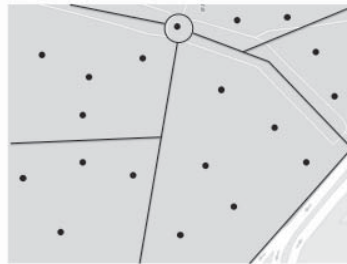
2.5. irudia. Lurzoruan egindako zorizko lagin-biltze sinple baten adibidea.

3.2.2. Biltze estratifikatua

Aztertu nahi dugun gunea egituratua bada, hau da, hainbat multzo bereizgarri eta homogeneo antzematen direnean eta bakoitzean espero diren kontzentrazioak bestelakoak badira, lagina estratifikatuta dagoela esaten da eta multzo bakoitzari estratu deritzo (2.6. irudia). Estratu espazialak (sakontasuna, kutsatutako gunek, etab.) edota tenporalak (egun edo sasoiak) izaten dira arruntenak, eta xehetasun horien jakinaren gainean bagaude, plangintza egokia presta daiteke.

Hau da, estratu bakoitzean hartu beharreko lagin kopurua hainbat modutan eraman daiteke aurrera:

- *Banaketa berdina*: estratu bakoitzean lagin kopuru berdina hartzea.
- *Banaketa proportzionala*: estratu bakoitzeko lagin kopurua estratuaren tamainaren arabera.
- *Hautazko banaketa*: kasu honetan, biltzearen gastua kontuan izaten da. Lagin kopurua estratu bakoitzean, estratuan beharrezkoa den doitasunaren eta lagin bakoitzaren kostuarekin erlazionatuta dago.



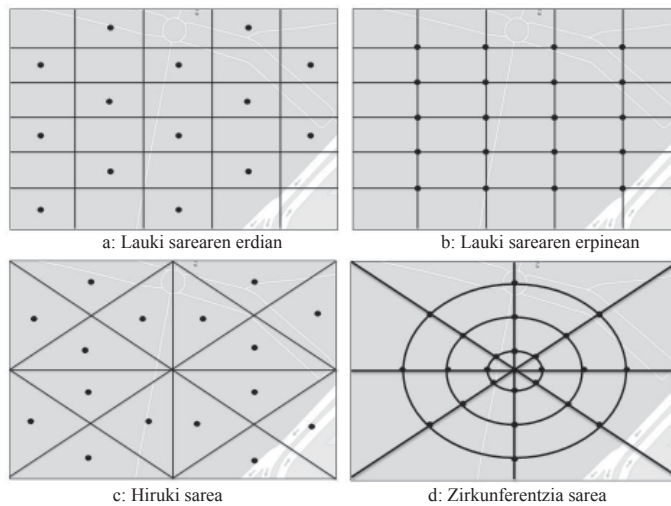
2.6. irudia. Aurreko lurzoruan egindako lagin-biltze estratifikatu baten adibidea.

3.2.3. Biltze sistematikoa

Biltzearen puntuak hautatzeko sareta bat antolatzen da aldez aurretik ezaguna den eredu batean oinarrituta. Gehienetan, lehendabiziko gunea zoriz aukeratzen da eta gainontzekoak saretaren ezaugarrien arabera izaten dira. Modu horretan, espazioan eta denboran zehar egon daitezkeen kutsatzaileen korrelazioak, gradientek eta gune beroak antzeman daitezke modu erraz batean.

Aurretiazko informaziorik ez dagoenean, biltze sistematikoa erabiltzen da, eta informazioa balego, biltze estratifikatua erabiltzea gomendatzen da.

- *Diseinu espazialak*: helburuaren arabera, biltze-lana 1, 2 edo 3 dimentsioetan egin daiteke eta sareta hirukitan, laukitan edo zirkunferentzian banatu (ikusi 2.7. irudia).
- *Diseinu temporalak*: kutsadura denborarekiko aldatzen denean dimentsio bakarrean bildu ohi da eta lagin kopuru zehatz bat denbora-tarte finko batean. Demagun biltze sistematiko bat egingo dela eta n lagin ($n=4$) hartu nahi direla populazio finitu batean ($N=15$). Tarte sistematikoa aukeratzeko $N/n = 3,75 \approx 4$ egiten da. Laginketa hasteko zorizko populazio bat aukeratzen da, eta lau lagineko bat jasotzen da.



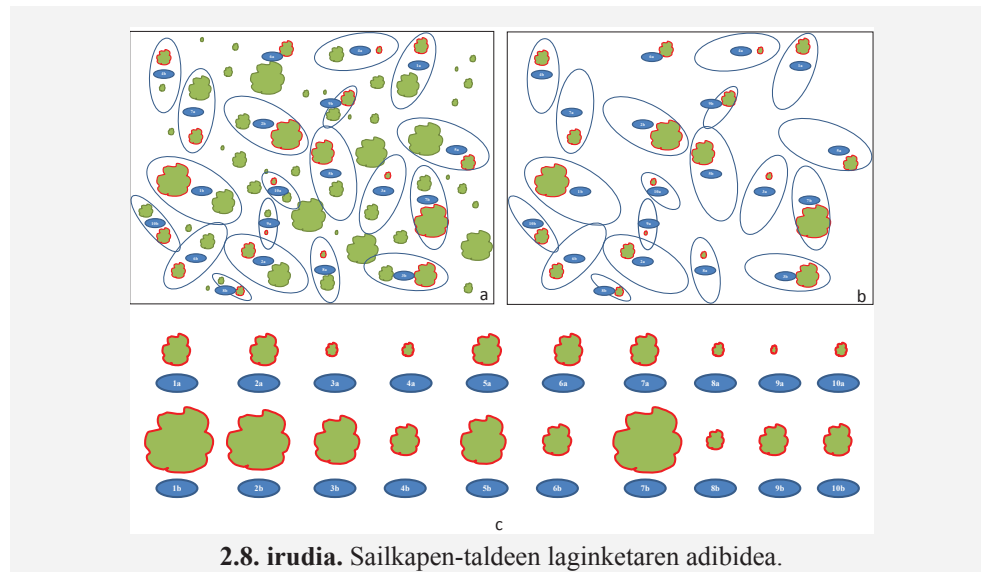
2.7. irudia. Biltze sistematiko espaziala egiteko sareten aukerak: a) laukien erdian; b) laukien erpinetan; c) hirukien erdian; d) koordinatu polarrak.

3.2.4. Hein sortaren biltzea

Hein sortaren biltzea diseinu berri samarra da eta erabilgarria suertatzen da aldi berean zorizko biltzea eta aurreiritziaren biltzea bateratzen baitira. Izan ere, diseinuak bi urrats ditu laginak nondik hartu behar diren aukeratzeko.

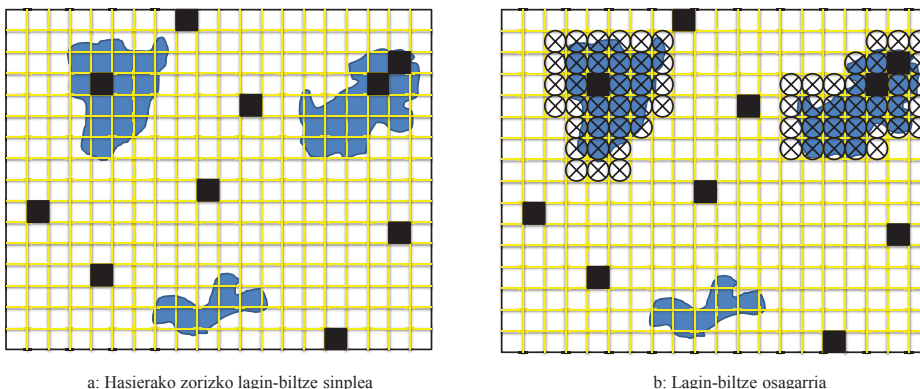
Hasteko, m multzo (r tamainakoak) identifikatzen dira zoriz bertatik laginak hartzeko. Aurreiritziaren edo eskarmentuaren arabera multzo horiek sailkatzen dira eta multzo bakoitzeko lagin bat hartzen da. Diseinu hori oso erabilia da, bereziki biltzearen kostua laborategiko lanen ondoan oso txikia denean.

2.4. adibidea. Suposa dezagun ezagutu nahi dela lorategi batean dagoen zuhaitz-bolumenaren batezbestekoa. Zoriz bi zuhaitz hautatzen dira eta begi-bistaz bolumen handiena zeinek duen erabakitzen da. Bolumenaren neurketa zehatz baterako bolumen txikiena duena markatzen da. Zoriz, beste bi zuhaitz aukeratu eta kasu honetan bolumen handienekoa markatzen da (ikusi 2.8. irudia). Sekuentzia hau jarrai daiteke 10 aldiz errepikatu arte, lehendabizi txikiena eta gero handiena aukeratu. Azkenean 40 zuhaitz aztertuak izan dira, horietatik 20 aukeratuak izan dira eta beste 20 ezeztatuak. Aukeratutako 20 horietan bi estratu daude, hamar zuhaitz txiki eta beste hamar handi. 20 zuhaitz horiek zehatz neurtuko dira eta neurketa horiek erabiliko dira batez besteko bolumen osoa determinatzeko (ikusi 2.8.a eta 2.8.b irudiak). Zikloak (10) eta talde-tamainak (taldeak) prozesu sistematiko baten bidez aukeratuak dira.



3.2.5. Multzo moldagarriaren biltzea

Kasu honetan zorizko laginketa sinplea egiten da eta atasale-maila gainditzen den guneetan lagin gehiago jasotzen dira. Prozedura iteratiboa da, beharizanaren arabera laginak bildu, analizatu eta berriak bildu egiten baitira. 2.9. irudian ikus daitezkeen bezala, estrategia horrek ziurtatzen du populazio baten batezbestekoa, nahiz eta, ordainez, lagin gehiegi hartu behar diren. Aplikazio bat aipatzearen: gune kutsatu baten mugak ongi definitzea.

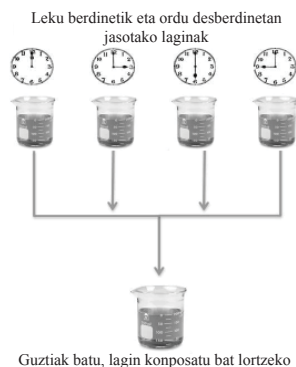


2.9. irudia. Multzo moldagarriaren bidezko biltzearen adibidea: laukiak dira hasierako saiaketak, eta biribilak bigarren urratsean egindakoak.

3.2.6. Lagin konposatua

Aukera honetan, biltzeko gune bakoitzetik hainbat lagin hartu, batu eta nahastu egiten dira lagin osatu edo konposatu bat lortzeko, zeinak jatorrizko laginen ezaugarriak batzen dituen eta homogeneotasuna bermatzen duen, 2.10. irudian ikus daitekeen bezala.

Estrategia hori beste diseinu batzuekin batera erabil daiteke lagin-unitatearen batezbestekoa eman behar denean edo denboraren edo espazioaren gradientetik sumatzen ez denean. Horrez gain, analisi-kostuak nabarmen murrizten dira.



2.10. irudia. Lagin konposatuaren adibidea.

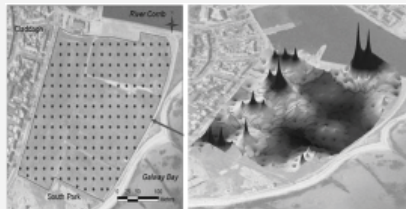
Aztertu diren biltzeko aukerak hainbat aplikaziotan erabil daitezke, kasuak kasu. Hori dela-eta, 2.1. taulan zenbait helbururen eta diseinuren xehetasunak bateratu dira.

2.1. taula. Laginketa-diseinu egokiaren hautaketa helburuaren arabera.

Helburua	Ezaugarriak	Laginketa
Eskala txikiko azterketa bat garatzea	Aurrekontu txikia edo plangintza mugatua. Informazioa behar da.	Intuitiboa
Kutsadura <i>noiz</i> adierazi nahi denean	Aurrekontu handia beharrezkoak diren laginak jasotzeko	Sistematikoa
Kutsadura <i>non</i> adierazi nahi denean	Aurrekontu egokia	Sareta sistematikoa
Populazio baten batezbestekoa ematea	Biltzearen aurrekontua txikiagoa analisiarena baino	Konposatua
	Aurrekontu mugatua eta adituen iritziarekin batera analisiak aurrera eramaten dira	Hein sortarena
Populazio baten batezbestekoa edo proportzioa ematea	Informazio espaziala eta tenporala dagoenean	Estratifikatua
Kutsaduraren mugak ematea	Tokia aztertzeko metodo bat dago	Multzo moldagarria
Ezaugarri baten iraupena ematea	Analisiaren kostua biltzearena baino handiagoa	Zorizko laginketa edo konposatua
Ezaugarri arraroak dauzkaten populazio-unitateak identifikatu nahi direnean (populazio finitua edo ez-finitua)	Laginak nahastu eta zatitu egin daitezke	Konposatua

Biltzearen diseinua zehaztu ondoren —hau da, aurreko lana paper baten gainean egin eta gero— laginak hartu behar dira. Horretarako, aurretiaz jakin behar da zer eta nola egin behar den, hor ematen baitira akats gehienak. Hurrengo ataletan biltzearen irizpide orokorrak emango ditugu.

2.5. adibidea. Ezagutu nahi da 2.11. irudian agertzen den landarearen gainazalean dagoen berunaren distribuzioa. Berunaren distribuzioa eta kontzentrazioaren gradientea ezagutzeko lagin-biltze probabilistiko bat aukeratu da, lauki-saretan oinarritutako lagin-biltze sistematikoa, hain zuzen ere. Analisia egin ostean lortutako emaitzak ere 2.11. irudian ikus daitezke.



2.11. irudia. Garatutako lagin-biltze sistematikoaren adibidea.

4. BILTZEARI DAGOZKION IRIZPIDE OROKORRAK

4.1. Biltzearen sekuentzia

Lagin-biltzearen sekuentzia honela laburbildu daiteke:

- Laginak jasotzeko orduan, gutxien kutsatutako gunetik gune kutsatuenera jo. Modu horretan kutsadura gurutzatua saihestuko da.
- Gune berean sedimentuak eta urak jaso behar badira, lehenengo ura jaso eta ostean sedimentuak. Modu horretan, esekiduran dagoen materialaren efektua minimizatzen da, zeren sedimentua lehenengo jasoz gero, sedimentu-ohetan dagoen materiala uretara pasa baitaiteke.
- Sakontasun gutxiko gainazaleko urak edo sedimentuak jaso behar baldin badira, laginak, beti, errekaaren behealdetik goialdera jaso. Modu horretan sedimentua mugitzeak ez du laginean inolako albo-eraginik edukiko.
- Sakontasun batean baino gehiagotan ura jaso behar bada, gainazaletik hasi eta hondoan amaitu, aurretiaz azaldutako arrazoi beragatik.
- Konposatu organiko askotariko analisia egin behar bada lehenengo lurrunkorrak hartu, gero erdi-lurrunkorrak, eta, azkenik, olioak eta petrolioaren hidrokarbuero totalak.
- Konposatu ez-organikoen kasuan, lehenengo eta behin eduki osoari dagokion lagina hartu behar da; ondoren, disolbatutako metalena; jarraian, lagin mikrobiologikoak eta, azkenik, metalak ez diren konposatu ez-organikoak.

4.2. Laginaren tamaina

Laginaren tamaina bertan dagoen analito kopuruaren eta teknika analitikoaren arabera hautatzen da. Gehienetan ez du merezi lagin gehiegi hartzea, garraiatu eta biltegitatu behar baitira eta horrek kostu ekonomiko handia baitakar. Hori dela-eta, ondo kudeatu behar da biltze-gune bakoitzeko zenbat lagin jasotzen dugun.

Nolanahi ere, irizpide orokorrenak hauexek dira:

- *Ura edo hondakin-urak*: kontuan eduki ur-lagin guztiak, normalean, iragazi egingo direla eta zeregin horretan galerak egon daitezkeela. Gainera, erreplika bat baino gehiago egingo da, gutxienez hiru, beraz 200 mL erabiltzen baldin badira metodo analitikoan lagina iragazi ostean, gutxienez 700 mL hartu beharko dira (hots, $3 \times 200 \text{ mL} + 100 \text{ mL} = 700 \text{ mL}$).
- *Solido, lurzoru, sedimentu eta hondakin solidoak*: analisisian erabiliko den masa eta egingo diren erreplikak kontuan izan behar dira. Horrez gain, laginaren aurretratamenduak dituen xehetasunak kontuan izan behar dira, hala nola lagina liofilizatu, eho edo bahetu behar ote den, etab.
- *Aire-lagina*: analitoen kontzentrazioaren arabera izango da.

4.3. Laginaren etiketatzea

Behin laginak jaso direnean, jasotako ontziak modu egokian etiketatu behar dira, lagina ondo identifikatuta egon dadin. Laginak bildu baino lehen, egokia izaten da partaide guztientzat komunak diren kodeak finkatzea. Etiketek iraunkorrak izan behar dute, hau da, ezin dira galdu edota ezabatu.

Oro har, biltzeko gunea (kode bereziak, izen arruntak edo koordinatuak erabil daitezke), data, erreaktibo kimikoren bat gehitu ote den eta laginak nork hartu dituen adierazi behar da gutxienez. Hortik aurrera nahi beste informazio gehitu daiteke.

4.4. Lagina gordetzeko baldintzak

Askotan, analisiak *in situ* egin daitezke, hau da, zuzenean biltze-tokian neur daitezke, baina orokorrean, lagina gorde eta laborategira eraman behar da. Gainera, analisisia ahalik eta lasterren egin beharko litzateke. Askotan analisisia jarraian egitea ez da bideragarria izaten eta laginak gorde behar izaten dira.

Hasieran adierazi den bezala, bildutako laginak intereseko populazioaren ordezkotzat adierazgarria izan behar du, beraz, populazioaren izaera hori mantendu behar du analisisia egin arte. Horretarako, laginaren osotasuna arriskuan jar dezakeen edozein aldaketa (fisikoa, kimikoa edo/eta biologikoa) saihestu behar da.

- *Laginak gordetzeko ontziak*. Arreta berezia eskatzen du laginak biltzeko ontziak, askotan ez baitira uste bezain inerteak. Laginak gordetzeko ontzien materialak oso ugariak dira: borosilikatozko beira, Pyrex beira, polietilenoa, tefloia edo metalikoak. Erabilera orokorrari dagokionez, egokiena tefloia

da, bai disoluzio urtsuak bai sedimentuak gordetzeko, baina oso garestia da. Oro har, beirazko ontziak (Pyrex) erabiltzen dira konposatu organikoak gordetzeko. Plastikokoak ez dira oso gomendagarriak eratorri organiko asko dituztelako eta haien lixibiazioa gerta daitekeelako ontzitik laginera, eta, beraz, lagina kutsatu. Konposatu ez-organikoen kasuan kontrakoa gertatzen da. Beiran dauden metalen trazak laginera lixibiatu daitezke, beraz, plastikozko ontziak egokiagoak izaten dira.

Aztertu nahi diren konposatuek argiarekiko sentikortasuna badute, hau da, fotodegradatzen badira, orduan ontziak eguzkiko argiarekiko babesa eskaini behar du. Modu berean, analitoak lurrunkorrek badira, galerak saihestu behar dira. Horretarako, ontzia goraino betetzea izaten da aukera bat, ontziaren buru-gunea ahalik eta txikiena izan dadin, edota lagina tenperatura oso baxuan gordetzea.

- **Erreaktibo kimikoen gehitzea.** Askotan, erreakzio kimiko zein biologikoak saihesteko erreaktibo kimikoak gehitzen dira. Metalen kasuan, adibidez, azido mineralak (nitrikoa batez ere) gehitzen dira pH azidoa bermatzeko (pH~1 inguruan). Horrela metalen hidrolisia eta ontzien hormetan metalak adsorbatzea saihesten dira. Hala ere, lagina azidotzeak ondorioak dakartza. Adibidez, ur-laginak iragazi baino lehen azidotzen badira, esekiduran dauden metalak disolba daitezke, eta uretan dagoen frakzio disolbagarria nolabait desitxuratu egingo da. Aldiz, iragazi eta gero azidotzen badira, metalen kontzentrazio osoa edo disolbatutakoa lortuko genituzke. Konposatu organikoen kasuan, uretan ere, formaldehidoa, kloroformoa edo HgCl_2 gehitzen dira. Erreaktibo horiek aktibitate biologikoa murrizteko gehitzen da. Matrize bakoitzari dagokion atalean sakonago aztertuko da erreaktibo kimiko horien gehitzea. 2.2. taulan analitoak egonkortzeko erabiltzen diren estrategiak islatzen dira.
- **Laginak gordetzeko tenperatura.** Tenperatura jaitsiz gero, aktibitate biologikoa, erreakzio kimikoak eta adsortzioa ekidin daitezke. Oro har, laginaren garraioa 2-6 °C tartean egiten da eta biltegitratzean, tenperatura, analitoaren eta matrizearen arabera aukeratzen da. 2.3. taulan biltegitratze-tenperaturak adierazten dira.

Taulatutako baldintza horiek mantenduz gero, lagina denbora luzez gorde daiteke bere adierazgarritasuna galdu gabe. Hala ere, laginaren eta analitoaren arabera, biltegitratze-denbora maximoa aldatzen da, berez, analisiak ahalik eta lasterren egitea gomendatzen da. Parametro batzuk, gainera, *in situ* analizatzea gomendatzen da, bere adierazgarritasuna galdu ez dadin. 2.4. taulan ur-lagin bat gorde daitekeen denbora maximoa adierazten da analizatu nahi den parametroaren edo analitoaren arabera.

2.2. taula. Laginen iraupena luzatzeko erabiltzen diren baldintzak.

Analitoa	Aldaketa-arazoak	Egonkortzea
Metalak	Adsortzioa beirazko ontzietan Oxido eta hidroxidoen hauspeatzea	Plastikozko ontziak erabili HNO ₃ gehitu pH<2
Ftalato esterrak	Plastikotik difusioa	Tefloi edo beirazko ontziak erabili
Olioak	Plastikoetan adsortzioa	Beirazko botilak erabili
VOCs	Lurrunketa	Buru-gunea ekidin
NH ₃	Lurrunketa	H ₂ SO ₄ gehitu pH<2
Organikoak (uretan)	Erreakzio kimikoak kloroarekin	Azido askorbikoa edo sodio tiosulfatoa gehitu kloro askea ezabatzeko
PAH	Argiarekin degradazioa	Anbarezko beira-ontziak erabili
Organikoak	Biodegradazioa	pH eta T baxuetan mantendu aktibitate biologikoak ekiditeko
Fenolak	Bakterien bidezko degradazioa	H ₂ SO ₄ gehitu
Disolbatutako O ₂	O ₂ galera	MnSO ₄ gehitu eta plastikozko ontziak
Oxigenoren eskari kimikoa	O ₂ galera	H ₂ SO ₄ pH<2

2.3. taula. Laginak gordetzeko baldintzak.

Baldintzak	Lagin egokia	Lagin ez-egokia
Ultraizozketa (-160°C)	Lagin biologikoak	Fruitu eta barazki freskoak Desizoztean urtzen diren laginak
Izozketa (-20°C)	Aktibitate entzimatico handiko laginak (adib. gibela) Analito ez-egonkorak	Fruitu eta barazki freskoak Desizoztean urtzen diren laginak
Hozketa (4 °C)	Lurra Fruitu eta barazki freskoak Ur-laginak	Aktibitate biologikoa duten laginak
Giro-tenperatura	Lagin lehorrak (hautsak edo granulatuak) Mineralak Analito egonkorak	Toki freskoak Lagin biologikoak
Liofiliazioa	Ura duten laginak Kontzentratu behar diren ur-laginak	Analito lurrunkorak

2.4. taula. Ur-laginen iraupen maximoa analizatu nahi den parametroaren edo analitoaren arabera (BOD: oxigeno-eskari biologikoa, COD: oxigeno-eskari kimikoa, DO: disolbatutako oxigenoa, TKN: Kjeldahl bidezko nitrogeno totala, TOC: karbono organiko totala).

In situ	6-48 h	7-28 egun	6 hilabete
pH	Kolorea (48 h)	Gasolina eta olioia (28 egun)	Metalak
Gazitasuna	PO ₄ ³⁻ , NO ₃ ⁻ (48 h)	P _{tot} (28 egun)	Gogortasuna
Cl ₂ , ClO ₂	Klorofila (24-48 h)	F ⁻ , S ²⁻ , SO ₄ ²⁻ (28 egun)	
CO ₂ , I ₂ , O ₃	Azidotasuna/alkalinitatea (24 h)	B, Si, Hg (28 egun)	
DO (elektrodoa)	CN ⁻ , Cr(VI) (24 h)	Eroaletasuna (28 egun)	
Temperatura	Uhertasuna (24 h)	Solidoak (7 egun)	
	DO (Winkler) (8 h)	NH ₃ , TKN, COD, TOC (7 egun)	
	BOD (6 h)	Pestizidak (7 egun)	
	Usaina (6 h)		

2.6. adibidea. 2.12. irudian araztegi batek erreka batean isurtzen duen efluentea ikus daiteke. Efluente horrek, kromoa isurtzeaz aparte, 17β-estradiol konposatu organikoa ere isurtzen du. Proposatu bi analito horiek errekan daukaten eragina aztertzeko egin beharreko lagin-biltze osoa.



2.12. irudia. Araztegi baten isuria erreka batean.

Kasu honetan, lagin-biltze intuitibo (lagin-guneko informazioa daukagu) bat egin behar litzateke analito horiek errekan daukaten eragina modu adierazgarri baten lortzeko. Lagin-biltze puntuak gutxienez hiru izan behar dira, araztegia baino lehen (errekak analito horiek dakartzan ikusteko), araztegiko efluentean (efluentean bertan dagoen analitoen kontzentrazioa jakiteko) eta araztegi ostean (efluente eta errekaren arteko diluizioa kontutan edukitzeko). Gogoratu metalentzako, plastikozko ontziak erabili ohi direla eta 17β-estradiolentzako beirazkoak eta kasu honetan ambarrezkoak, argiarekin degradatzen baita. Ontziak, jaso egiten diren laginarekin pasatu behar dira eta aurretramenduaren arabera bolumena jaso. Aktibitate biologikoa murrizteko azido bat gehitu daiteke kromoaren kasuan eta

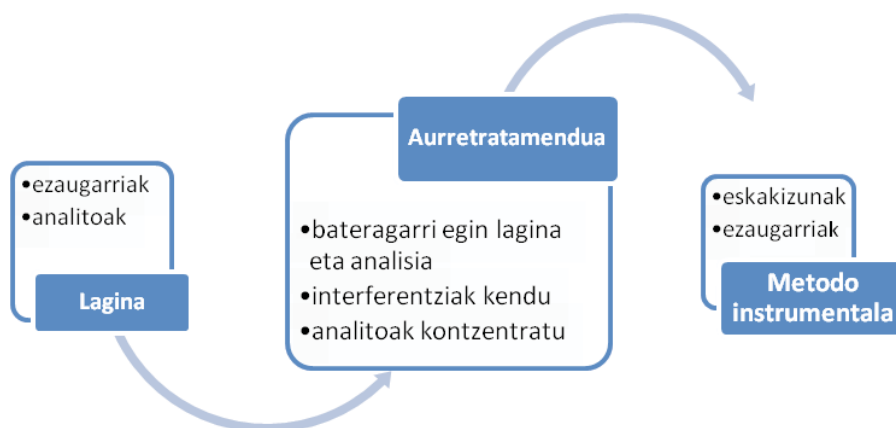
formaldehidoa 17β -estradiolaren kasuan. Ontziak ondo itxi eta modu egoki baten etiketatu behar dira. Azkenik, laginak laborategira garraiatzeko eta aktibitate biologikoa murrizteko $0-4^{\circ}\text{C}$ -an mantenduko dira.

II. AURRETRATAMENDUA

Kasu gehienetan, laborategira heldu bezain laster laginak ez daude neurtzeko prest. Ez bada parametro fisiko-kimiko arruntak neurtu nahi direla, pH-a edo eroaletasuna esaterako, laginen analisia egin aurretik eraldatu behar dira, bateragarri izan daitezen analizatu nahi diren konposatuak eta erabiliko diren teknika analitikoak. Adibidez, itsasoko uretan dauden hidrokarburoak gas-kromatografiaren bitartez neurtu nahi izanez gero, lehenik eta behin disolbatzaile ez-polar batean erauzi behar izango dira, *n*-hexanoa edo iso-oktanoa bezalako disolbatzaileak erabilia, non hidrokarburoak askoz disolbagarriagoak diren uretan baino eta gas-kromatografiaren gutxieneko baldintzak asetzen dituzten.

Laginak, oro har, oso konplexuak dira, neurtu nahi diren konposatuak oso maila txikian agertzen baitira eta, horietaz gain, askoz konposatu gehiago eta kontzentrazio edo masa erlatibo handiagoan baitaude. Hori dela-eta, laginaren aurretratamendua ez ditu soilik laginak egokitzeko prozedurak bere baitan hartzen. Hori dela-eta, 2.13. irudiko eskemak adierazten duen bezala, laginaren aurretratamendua helburuak hauexek dira:

- Lagina metodo analitikoarekin bateragarria egitea.
- Interferentziak gutxitu edo saihestea.
- Analizatu nahi diren konposatuak kontzentratzea neurtu baino lehen.



2.13. irudia. Aurretratamendua betebeharrak prozedura analitikoan.

Nolanahi ere, laginaren aurretratamenduan ezin dira analitoak eraldatu edo galdu modu ezjakin batean. Adibidez, analizatu nahi baditugu jariakin-lagin biologiko batean (gernua, odola, linfa, etab) dauden droga baten eratorri metabolikoak, ziurtatu beharko dugu eratorri horien egonkortasuna analisiaren prozesu osoan zehar bermatuta dagoela edo degradazioa gertatzekotan zein neurritan gertatzen den analisisian zehar.

Aukeran dauden aurretratamenduak oso bestelakoak dira zernahi metodoren eta analitoren arabera. Hala ere, modu zabal batean, aurretratamendu-metodoak multzo bitan sailkatzen dira, fisikoak eta kimikoak hain zuzen ere.

- **Aurretratamendu fisikoak.** Lagin gehienek honelako prozedurak behar dituzte, bereziki neurketa-metodo zuzenen bidez analizatuko direnek. Multzo honetan sartzen diren prozedurak hauexek dira:
 - Egoera fisikoaren aldaketa dakartenak: izoztea, kristalizazioa, kondentsazioa, urtea, pastilla eran prestatzea, lurruntzea, lehortzea (liofilizatzea), etab.
 - Itxura fisikoa egokitzea. Material bikortsuen homogeneizazioa eta ehotzea.
 - Gainazaleko egoera egokitzea. Solidoen gainazala leuntzea, estaltzea, garbitzea, eta abar.
 - Tamainaren arabera sailkatzea. Bahetzea, iragaztea, eta abar.
- **Aurretratamendu kimikoak.** Prozedura kimikoen artean hauexek dira aipagarrienak:
 - Laginak disolbatzeko prozedurak. Urarekin, azidoekin edo disolbatzaile organikoekin.
 - Konposatuen erauzketa lagin konplexuetatik. Likido-likido erauzketa, fase solidoko erauzketa, eta abar.
 - Erreakzio kimikoen bidezko eraldatzea. Deribatizazio kimikoa, maskaratzea, etab.

Azkenik, kontuan izan behar dugu prozedura horiek hainbat baldintzatan aplikatu daitezkeela edozein laginen analisi-prozesuan, eta oso modu berezian analizatzeko metodo instrumentalak erabiltzen direnean.

2.7. adibidea. 2.5. taulan bildu dira zenbait kasutarako laginaren aurretrata-
mendurako eta neurtzeko metodo osoa.

2.5. taula. Zenbait laginentzako tratatzeko eta neurtzeko metodoak.

Lagina (analitoa)	Aurretratamendua(k)	Neurtzeko teknika instrumentala
Minerala (Fe ₂ O ₃)	Ehotzea partikula-tamaina txikitzeko eta homogeneizatzeko. Pilula eran KBr-arekin prestatzea	IR espektroskopia
Zorua (metal astunak)	Liofilizatzea hezetasuna kentzeko. Ehotzea partikula-tamaina txikitzeko eta homogeneizatzeko. Lixibiazio azidoa metalak disolbatzeko. Iragaztea partikula disolbaezinak kentzeko.	ICP-MS
Landareak (PAH)	Liofilizatzea hezetasuna kentzeko. Ehotzea N ₂ (1)-tan homogeneizatzeko. Disolbatzaile organiko baten bidezko erauzketa PAHak eskuratzeko. Fase solidoko erauzketa interferentziak kentzeko eta analitoak kontzentratzeko.	GC-MS
Ur-hondarrak (drogak)	Fase solidoko erauzketa interferentziak kentzeko eta analitoak kontzentratzeko. Deribatizazio kimikoak banaketa kromatografikoa egokitzeko.	GC-MS

5. AURRETRATAMENDU FISIKOAK

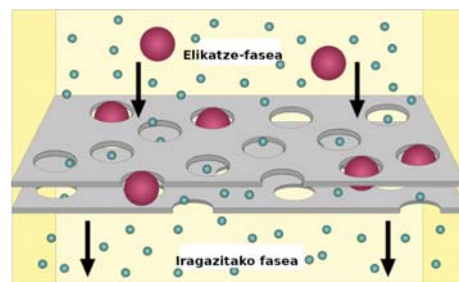
5.1. Iragazketa

Jariakinetan (gasetan eta likidoetan) dauden partikula solidoak kentzeko iragazketa erabiltzen da. 2.14. irudian ikus daitekeen bezala, jariakinen ibilbidean xehetasun espezifiko batzuk dituen mintz bat erabiltzen da. Mintzaren xehetasunen arabera jariakina pasatuko da baina bertan doazen partikula guztiak ez. Xehetasunen artean, aipagarrienak iragazkiaren poro-tamaina, neurriak (diametroa eta lodiera) eta mintzaren materiala dira. Alde batetik, poro-tamainak mugatuko du iragazkian zehar zeintzuk partikula pasatuko diren eta zeintzuk ez. Izan ere, uretan disolbatuta dauden konposatuak eta esekiduran dauden partikulak bereizteko 0,45 µm-ko tamaina erabiltzen da modu arbitrario batean. Hala ere, eginkizunen arabera 0,01 µm-tik 12 µm-ra bitarteko iragazkiak aurki daitezke. Bestaldetik, euskarri askotariko mintzak aurki daitezke eta erabili nahi den disolbatzailearekin bat etorri behar dute. Horrez gain, mintzak ez lituzke disolbaturik dauden konposatuak atxiki behar, edota disoluzioan mintzaren osagaien bat utzi.

2.8. adibidea. 2.6. taulan laburbildu dira iragazteko mintz erabilgarrienak eta zenbait aplikazio analitiko.

2.6. taula. Iragazteko mintzaren materialaren arabeko ezaugarriak eta aplikazioak.

Mintza	Ezaugarriak	Aplikazioak
Polietersulfona (PES)	Hidrofilikoa. Proteinak ez dira atxikitzen	Jariakinak garbitzeko eta esterilizatzeko. Disoluzio urtsuak bereziki
Polibinilideno fluoruroa (PVDF)	Hidrofilikoa. Proteinak ez dira atxikitzen	Partikulak kentzeko. Disoluzio urtsuak eta zenbait disolbatzaile organiko
Nylona	Ez ditu konposatu organikoak erazten eta oso bateragarria da hainbat konposaturekin	Partikulen analisia, partikula handien iragazketa, disolbatzaileen aurreiragazketa
Tefloia (PTFE)	Bateragarritasun zabala. Egonkortasun termikoa eta kimikoa	Azido, base eta disolbatzaileen garbiketan. Bereziki disolbatzaile organikoekin
Zelulosa (nitrato edo esterrak)	Disoluzio indargetzaileen iragazketa. Partikulen analisia	Airearen analisia, disoluzioak garbitzeko eta esterilizatzeko
Beira-zuntza	Aurreiragazketa eta kutsaduraren analisia. Metalentzat ez-egokia	Aurreiragazketa. Disoluzio urtsuak, zenbait disolbatzaile organiko eta gasak



2.14. irudia. Iragazketaren eskema bat non mintzaren poro-tamainaren arabera zenbait partikula iragazten diren eta beste batzuk, aldiz, ez.

5.2. Ehotzea

Ingurumenetik eskuratzen diren lagin solidoak oso heterogeneoak dira eta, analisia egin baino lehen, homogeneotasuna eta solidoen partikula-tamaina ahal den txikien ziurtatu behar dira. Laginaren arabera, ehotzea hainbat modutan egin daiteke. Lagina minerala bada, zoruak edo sedimentuak adibidez, ehogailu boladuna aukera egokia izaten da. Lagina aleazio metalikoa edo polimeroa bada, berriz, hobe da mozketak egiten dituen tresna erabiltzea. Azkenik, lagina ehun biologikoa bada (animaliena edo landareena), aukera egokiena ehotze kriogenikoa da, oso tenperatura baxuetan (-80 edo -180 °C) material horiek apurkor bihurtzen baitira.

5.3. Bahetzea

Partikula solidoak, eta esekiduran daudenak ere, tamainaren arabera sailkatzea beharrezkoa denean bahetu behar da. Horretarako mailaren hainbat tartetako galbaheak erabiltzen dira. Adibidez, zoruaren eta sedimentuen analisisian tamainaren araberako partikulen banaketak zoruaren ezaugarriak ematen laguntzen du. Oro har, 2 mm-ko eta 0,0625 mm-ko mailaren tarreak erabiltzen dira legarra (> 2mm), harea (0,0625 mm -2 mm bitartean) eta limoa eta buztinak (< 0,0625 mm) bereizteko.

Galbaheak mailaren tartearen goranzko hurrenkeran antolatzen dira, behetik gora, eta lagin solidoa goitik bete ondoren, bahetzearen tresnak bibrazio mekanikoa eragiten du poliki-poliki lagina galbahe batetik bestera pasatzeko grabitateari esker.

5.4. Liofilizazioa/Lehorketa

Laginak epe luzeago batean gorde ahal izateko lehortu behar dira. Ohiko prozesuen artean, liofilizazioa eta lehorketa dira aipagarrienak.

Liofilizazioa uraren sublimazioan datza, eta prozesu osoa bi urratsetan bideratzen da: hasieran lagina izoztu behar da eta gero izotza sublimatu tenperatura eta presio oso baxuetan (< -40 °C eta < 0,1 mm Hg). Laginaren arabera, liofilizazioa 12-24 h-tan lor daiteke eta azken produktuak % 5-8ko hezetasuna izango luke. Lortutako lagin liofilizatuak ohiko baldintzetan luzaroan gorde ahal dira (hozkailean, 4 °C-an, hilabete batzuetan). Hala ere, zenbait kasutan lortutako produktua oso higroskopikoa da eta, airean utziz gero, ura xurgatuko du.

Laginaren lehorketa ere labean egin daiteke. Laginaren hezetasuna kentzeko lagina pisatu eta labean sartzen da 90-100 °C tartean. Laginaren pisu konstante bat lortu arte sekuentzia horri jarraitzen zaio.

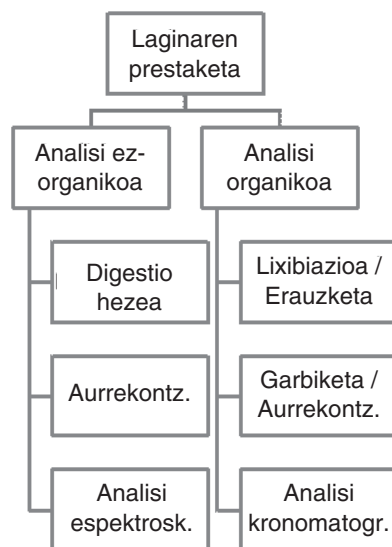
2.9. adibidea. Laginaren aurretratatamendu fisikoak arazo bat baino gehiago izan dezake laginaren ezaugarrien arabera eta egin nahi den analisiaren arabera. 2.7. taulan bildu dira aurki daitezkeen zenbait arazo.

2.7. taula. Aurretratatamenduaren araberako zenbait arazo analitiko.

Prozesua	Arazoa
Iragazketa	Zenbait konposatu kimiko atxikiturik gera daitezke iragazietan eta horrek galerak ekar ditzake analisiaren hasieratik, batez ere mikrokatzaileen kasuan
Lehorketa	Konposatu hegazkorren galerak gerta daitezke (PAH arinak, Hg-a, NH ₃ -a, HCN-a, H ₂ S-a, hidrokarburo arinak...)
Ehotzea	Arazo handiena da lagina kutsatzea ehogailua eginda dagoen materialekin. Prozedura honek askotan tenperatura igoarazten du eta, beraz, zenbait konposatu gal daitezke eta beste batzuk degradatu

6. AURRETRATAMENDU KIMIKOAK

Laginaren arabera, eta egin beharreko analisiaren arabera, aurretratamendu askotariko aukerak ditugu edozein materialen analitoak determinatzeko. Laginaren prestatzeak hainbat helburu ditu, hala nola matrizea degradatu edo erraztea eta analitoak disolbatzea, disolbatzaile egokiago batera erauzi edota aurrekontzentratzea, analisisian eragina izan dezaketen interferentziak deuseztatzea, edota analito-espezie bakunen banakako determinazioa egiteko aurrebanaketa egitea. Askotan, aurretratamenduak analitoen araberakoak badira ere, maiz gerora erabiliko diren analisi ez-organikoetan edota analisi organikoetan erabilitako metodoen arabera aurki daitezke bereizita, 2.15. irudian erakutsi den bezala. Atal honetan ez diogu bereizketa horri eutsi nahi, askotan teknikak eta prozedurak errepikatzen baitira.



2.15. irudia. Metodo analitikoaren ibilbide orokorra, analisia organikoa izan edo ez-organikoa izan.

6.1. Fusioak

Laginak disolbatzeko, edota metalen erauzketa egiteko, orain arte aztertu ditugun metodo hezeen bidez disolbagaitzak diren solidoak oraindik asko dira. Erabat disolbatzen ez diren konposatuen artean zementua, zepak, Ti eta Zr mineralak, aluminatoak, silikatoak, Cr-a, Si-a, Fe oxidoak edota Fe-zko mineral-hondarrak topa ditzakegu. Fusioa egiteko orduan, meheki ehoturiko lagina urgarrri azido/basikoarekin nahasten da 1:2-tik 1:50-era bitarteko erlazioan. Nahastea Ni/Zr/Pt arragoan kokatuz gero, sutan edo labe batean berotzen da urtu arte, hots, disoluzio gardena izan arte (fusioan lortutako tenperaturak digestio hezean lortutakoak baino askoz handiagoak dira, 1.200 °C inguru). Geroago bi aukera daude; lehenengoan, nahaste urtua disoluzio azido edo basikora botatzen da eta guztiz disolbatu arte

irabiatzen uzten da; bigarrenean, nahaste urtua hozten utzi eta gero, solidoa ehotu eta disolbatuko da disolbatzaile azido edo basiko batean.

6.2. Errausketa lehorra

Metal ez-hegazkorren analisisan, materia organiko kantitate handia duten laginekin, errausketa lehorra izan daiteke metodo azkarra eta eraginkorra. Ontzi irekiko metodoan, lagina arrago egokian ipini eta mufla-labean errausten da, normalean 400-450 °C bitartean. Errausketarako erabiltzen diren arragoak silika, portzelana, platinoa edo Pyrex bezalako materialez eginda daude. Erraustu ostean gelditzen den hondarra azido nitriko kontzentratuan eta ur berotan disolbatu ondoren diluitu egiten da. Azidoaren azken kontzentrazioak % 1-5 bitartean egon beharko luke lortutako erauzian.

Metodoak dituen arazo handienak hauek izaten dira: metal hegazkorren galera, aireko hauts-kutsadura eta arragoen paretetan emandako analitoen xurgapena. Beraz, lagin sorta bakoitzarekin zuriak egitea behar-beharrezkoa da, eta tenperaturaren kontrola mantenduz, lurrundutako metalen zenbatekoa murriztu daiteke. Errausketa lehorra jakietako Fe, K, Ca, Mg eta Mn elementuak neurtzeko baliagarria da, kontzentrazio esanguratsuan agertu eta tenperatura altuetan egonkorrak baitira. Gantzek eta olioek, aldiz, arazoak eman ditzakete, sua har dezakete eta elementuen galera eman daiteke ke-partikuletan. Zenbait gehigarrik (gatzak, azido sulfurikoak) sutze-prozesuak etengo dituzte.

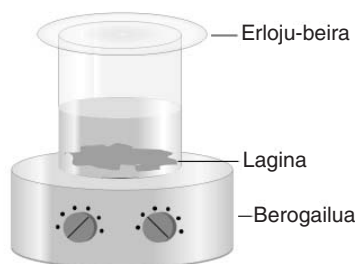
6.3. Lixibiazioa eta digestioa

Lagin solidoetan dauden analitoak askatu behar ditugunean, operazio hauek abian jar daitezke. Lixibiazioa solido-likido erauzketa modura ikus badaiteke ere, errektibo edo disolbatzaile likido batek erauzi edo disolbatzen baititu matrize solidoan dauden analitoak, aurretratamendu gisa sailkatu dugu eta ez banaketa-teknika edo erauzketa gisa. Digestioan, berriz, erabiltzen den errektiboak deuseztatzen du matrize solidoa eta analitoak matritzetik askatzen dira.

6.3.1. Digestio azidoa

Digestio hezea aurrera eramateko metodorik sinpleenean ontzi ireki bat erabiltzen da. Lagina lehortu, pisatu eta hauspeakin-ontzian jartzen da. Orduan digestioa burutzeko errektiboa gehitzen da, disoluzio azido sendo bat gehienetan. Hauspeakin-ontzia erloju-beira batekin estali eta berogailu gainean jartzen da (ikus 2.16. irudia). Disoluzioa irakin arte berotzen da, denbora pasatu ahala errektibo gehiago gehituz, lehortzen utzi gabe.

Materia organikoa oxidatzen laguntzeko ur oxigenatua gehi daiteke. Lagina erabat disolbatu denean, ia lehortzeraino eramango da eta, azkenean, determinazioa egiteko, disoluzio azido diluitu batean jasoko da azken erauzia. Urrats horretan disoluzioa iragazten da, askotan silika bezalako materia disolbagaitza aurki baitaiteke.



2.16. irudia. Digestio irekia plaka-berogailu batekin estalitako hauspeakin-ontzi batean egin daiteke.

Laginaren arabera, azido bat edo beste aukera daiteke. Lagin ez-organiko disolbagarriak, gatzak, metal aktiboak edo aleazioak, ur edo disoluzio azido diluituetan disolba daitezke. Oro har, erabil daitezkeen disoluzio leunena erabiliko da.

Azido kontzentratuak erabiliz gero, banaka edo nahastuta erabili daitezke. Izan ere, azido kontzentratu beroek metala eta aleazio asko disolba baditzakete ere, digestioak eskatu ahala, nahaste indartsuagoak erabil daitezke. Adibide gisa, lagina uretan disolbagaitza bada, % 5-10 den azido nitriko disoluzioa erabiliko da. HNO_3 -a erabilita, lagina erabat disolbatzen ez bada, HCl -a gehi daiteke azken urratsetan, 1:1 (b:b) erlazioan. HNO_3 eta H_2SO_4 1:2 (b:b) nahastea ere erabil daiteke, digestio indartsuago bat behar izanez gero. Oraindik ere erasotzaileagoa den digestioa nahi bada, HClO_4 -a gehi daiteke, nitrikoarekin nahastuta 1:1 (b:b) erlazioan.

Digestioa bukatu ondoren, hozten utzi behar da eta urarekin apur bat diluitu ere iragazi baino lehen, hala behar izanez gero. Metalen arrastoak silika hondakinetan erantsita geratuko balira edo silikatozko hondarrak disolbatu nahi izanez gero, are digestio indartsuagoa beharko litzateke: politetrafluoroetilenozko (PTFE) hauspeakin-ontzian HNO_3 -aren lagina eraso ostean HF -a gehituz gero silikatoak disolba daitezke.

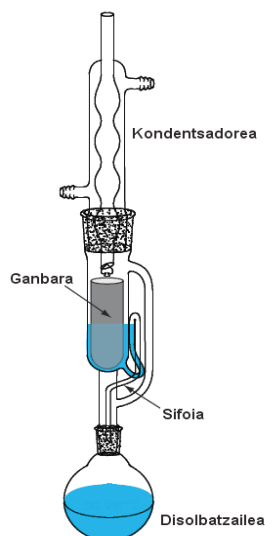
Digestio-indar handiena azido kontzentratuen nahasteak erakutsiko du. *Aqua regia* delakoak, azido klorhidriko eta azido nitriko 3:1 (b:b) nahasteak alegia, metal preziatuak disolbatuko ditu. Azido sulfurikoa eta ur oxigenatua disoluzio oxidatzaile sendoa da. Azido fluorhidrikoaren eta azido oxidatzaile sendo baten arteko nahasketak azidotasuna, indar oxidatzailea eta lagina disolbatzeko indar konplexatzailea emango ditu. Nahasketa horiek metalak, aleazioak, mineral erregogorak, lurra, arrokkak eta sedimentuak disolbatzeko gai dira.

Hala ere, azido horien erabilera kontu handiz egin beharra dago, kasu batzuetan intereseko analitoen hauspeatzea eragin baitezakete. H_2SO_4 -ak beruna hauspeatu dezake PbSO_4 (s) modura; eta HCl -ak, zilarra, AgCl (s) modura.

6.3.2. Soxhlet-en bidezko lixibiazioa

Erabiltzen den beirazko sistema oso aspaldikoa izan arren, oraindik zeregin askotarako lixibiazio-sistema estandartzat hartzen da lagin solidoetan dauden konposatu organikoak erauzteko.

Soxhlet erauzketa behin eta berriro errepikatzen den distilazio-prozesuan datza, material solidoa Soxhlet-aren ganbera nagusian kokatzen da iragazketa-paperez egindako ontzian 2.17. irudian ikus daitekeen moduan. Soxhlet erauzgailua disolbatzailea duen matraze baten gainean kokatzen da eta Soxhlet-aren gainean kondentsadore bat kokatzen da. Disolbatzailea birfluxuan jartzen da, lurrunak kondentsadorearekin topo egitean material solidoaren gainean kondentsatuko dira eta intereseko konposatuak erauziko dira. Sifoiaren betetzen denean, disolbatzailea berriaz beheko matrazera itzuliko da eta beste ziklo bati ekingo dio.



2.17. irudia. Soxhlet sistemaren eskema.

Soxhlet erauzketak erakusten dituen abantailen artean, hauexek dira aipagarrienak: laginaren kantitate handiak erabili daitezke; iragazketa ez da beharrezkoa; erauzketa-teknika ez da matrizearen mendekoa, eta teknika merkea da. Hala ere, Soxhlet erauzketak baditu eragozpen batzuk ere: erauzketa-denbora luzea da (24-48 h), disolbatzailearen bolumen handiak erabili behar dira (300-500 mL lagin bakoitzeko) eta, horren ondorioz, disolbatzailea eliminatzeko bolumen gehiena lurrundu behar da, horrek kostu ekonomiko altua du eta galerak suerta daitezke.

Azken urteotan Soxhlet erauzketa-teknika eguneratu egin da eta beste teknika batzuekin uztartu da. Besteak beste, presiopiko Soxhlet-a dugu, zeinean altzairu herdoilgaitzezko autoklabe zilindriko bat erabiltzen den erauzketa-sistema sartzeko (1.000-1.500 psi). Automatizatutako Soxhlet sistema ere badago, non denbora eta

disolbatzailea aurrezten diren. Ultrasoinu bidezko Soxhlet delakoak profitatu egiten du ultrasoinuko energia lixibiazioa errazteko eta iraupena gutxitzeko. Modu berean, mikrouhinen bidezko Soxhlet-a dugu, non mikrouhinen energia Soxhlet-en ganberan fokatzen den.

6.3.3. Ultrasoinuen bidezko erauzketa (USE)

Ultrasoinuak (US) uhin mekanikoak dira eta hedatzeko ingurune elastikoa behar dute. USen maiztasuna 20 kHz-10 MHz bitartekoa da eta prozesuari sonikazio deritzo. Ultrasoinuen ezaugarrien artean hauek hartzen dira kontuan: potentzia (W), intentsitatea (W/m^2) eta energia-intentsitatea (W/m^3). Oro har, bi motatako ultrasoinuak bereizten dira: intentsitate baxuko uhinak (maiztasun altukoak, 100 kHz-1 MHz) eta intentsitate altukoak (maiztasun baxukoak, 16-100 kHz). Lehenengoa analisi ez-suntsikorak egiteko erabiltzen da, eta, bigarrena, ordea, erauzketak bizkortu eta hobetzeko erabiltzen da.



2.18. irudia. Laginaren gainean zuzenean irradiatzen duen ultrasoinu zundaren eskema.

Sonikazioa bi modutara aplikatu daiteke: laginari zuzenean (punta baten bidez, ikusi 2.18. irudia) edota zeharka, non lagina ur-bainu batean dagoen eta ultrasoinua bainuaren hormetatik abiatzen den. Azken hori eskuragarriena eta erabiliena da, merkeena delako. Modurik eraginkorrena, aldiz, ultrasoinu-punta erabiltzea da (titaniozko punta metalen kasuan), disoluzioan murgilduta, bainuarekin lor daitekeen indarra baino 100 aldiz sendoagoa baita. Beirazko punta titaniozkoaren ordez erabil daiteke metalen erauzketak egiteko, horrela laginak metalekin kutsatzeko aukera murrizten da.

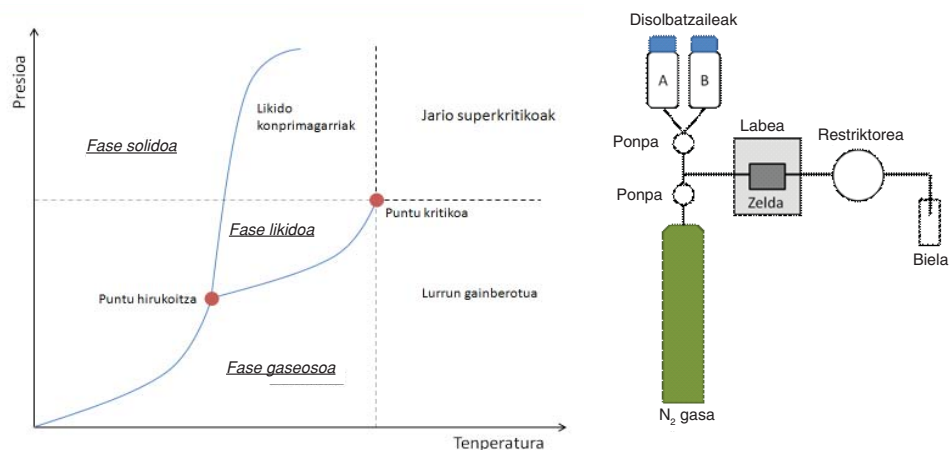
USen hedapen-zikloek presio negatiboa sortzen dute likidoetan molekulak bata bestearengandik aldentzean. USen intentsitatea nahiko altua izanez gero, hedapen-zikloak burbuilak edota barrunbeak sor ditzake eta burbuila horien sorkuntzari,

hedapenari eta leherketari kabitazio deritze. Kabitazioari esker, presioa eta tenperatura igo egiten dira eta lixibiazioa errazten eta azkartzen da.

6.3.4. Jariakin gainkritikoen bidezko erauzketa (SFE)

Jariakin gainkritikoa tenperatura eta presio kritikoetatik gora dagoen egoera bat da, 2.19.a irudiko diagraman ikus daitekeen bezala. Jariakin gainkritikoaren ezaugarriak likidoaren eta gasen artekoak dira. Adibidez, dentsitatea likidoaren parekoa da eta, berriz, likatasuna gasaren antzekoa da. Ezaugarri horiei esker, jariakin gainkritikoez solbatazio-gaitasun ona dute (likidoen moduan) eta difusibitate handia (gasen antzekoa), likatasun txikia eta gainazal-tentsio minimoa (gasak bezala). Propietate horiek direla-eta, erauzketan edo lixibiazioan erabiltzen direnean matrize solidoetan erraz sartzen dira (likatasun baxua), erauzketa azkarrak ematen dituzte (masa-transferentzia azkarra) eta ez dira erraz asetzen (dentsitate handia).

Hainbat substantzia jariakin gainkritiko gisa erabili daitezke (adibidez, CO_2 , N_2O , SF_6 , NH_3 , H_2O , $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$, $\text{n-C}_5\text{H}_{12}$, Xe , CCl_2F_2 , CHF_3), baina guztietatik erabiliena CO_2 -a da. Izan ere, baldintza gainkritikoak erraz lor daitezke ($T > 31\text{ }^\circ\text{C}$ eta $P > 73\text{ atm}$), ez da sukoia, ezta toxikoa ere, eta purutasun handiarekin lor daiteke merke samar.



2.19. irudia. a) Presio-Temperatura fase-diagrama, non jariakin gainkritikoaren baldintzak agertzen diren. b) Jariakin gainkritikoaren erauzketarako sistema baten eskema.

CO_2 -a ez-polarra izanik oso aproposa da konposatu ez-polarren edo polartasun baxukoaren erauzketa egiteko (adibidez hidrokarburoak edo gantzak). Baina polarrak diren konposatuak erauzteko CO_2 -aren aukerak ez dira nahikoak eta modifikatzaile bat gehitu behar zaio polaritatea areagotzeko. Horretarako, metanol, etanol edo azetonitrilo moduko disolbatzaile polarren kantitate txikiak (% 1-10) gehituz gero, nahasturaren polartasuna handitzen da eta konposatu polarragoen erauzketa ere ahalbidetzen da.

2.19. irudian ikus daitekeen bezala, jariakin gainkritikoen erauzketarako sistema batek atal hauek ditu: CO₂-aren gordailua, presio handiko ponpa, erauzketa-gelaxka, labea, fluxu-mugagailua, lagin-biltzailea eta zirkulazio hotzeko sistema (CO₂-a likido-egoeran mantentzeko). Sistemaren konexio guztiak altzairuzkoak dira eta lubrifikatzaileak saihestu behar dira, sistema ez kutsatzeko. Izan ere, sarritan, garbiketa bat egiten da erauzketa bakoitzaren ostean.

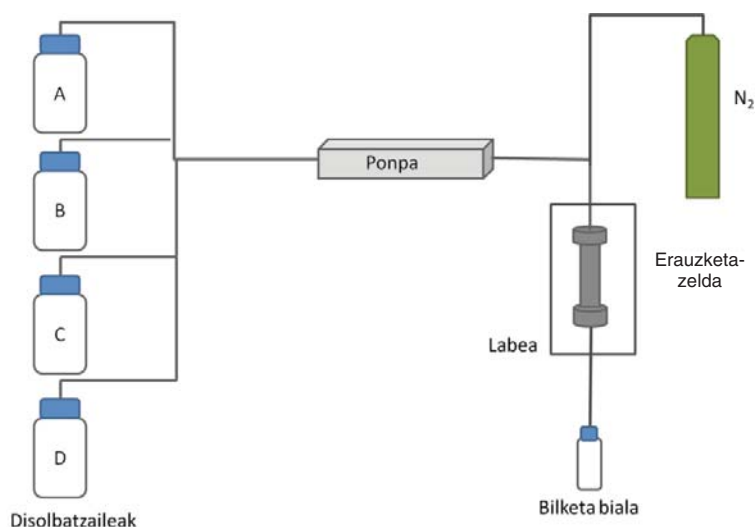
Lan-baldintzei dagokienez, jariakin gainkritikoen erauzketa modu estatikoan edo dinamikoan egin daiteke. Modu estatikoan egiten denean, erauzketa-ganberaren barruan mantentzen da jariakina denbora finko batean, eta hori gaindituz gero, dena husten da bilketa bialean. Erauzketa dinamikoan, aldiz, jariakin gainkritikoa etengabe pasarazten da erauzketa-gelaxkatik zehar eta erauzkina bilketa bialean biltzen da. Azken kasu horretan presioa fluxu-mugagailuaz kontrolatzen da, hau da, lerroko presioa muga batetik behera dagoen bitartean fluxua eten egiten da eta soilik muga hori gainditzen denean askatzen da.

6.3.5. *Disolbatzailearen bidezko erauzketa azeleratua (ASE)*

Presiopeko jariakinen bidezko erauzketa eta presiopeko erauzketa likido moduan ere ezaguna da. Sistema honetan erauzketaren baldintzak tenperatura eta presio altuetan egiten dira, 100-180 °C eta 10,3-13,8 MPa hurrenez hurren, eta modu horretan erraztu egiten da konposatuen erauzketa matrize solidotik.

Erabilitako tenperatura eta presio altuek disolbatzailean, laginean eta haien arteko interakzioan eragina dute, presio altuetan disolbatzailearen irakite-tenperatura handiagoa da eta ondorioz erauzketa tenperatura altuagoetan eman daiteke. Bestalde, presio altuetan disolbatzailea hobeto barneratzen da matrize solidoan eta horrela disolbatzaileak zirrikitu guztietara heltzeko aukera du. Horrez gain, tenperatura altuetan analitoen disolbagarritasuna handiagoa da eta, ondorioz, masa-transferentzia azkarrago gertatzen da.

ASE baten deskripzioa sinplea da (ikus 2.20. irudia): disolbatzaileak (ASE sistemak bat baino gehiago kudea dezake) ponpa baten bidez bideratzen dira erauzketa-gelaxkara eta dagokion presioa hartzeko nitrogeno gasa erabiltzen da. Ganbera hori labe baten barruan kokatuta dago eta haren irteera bial batekin lotzen da. Laginaren bolumena 1-100 mL bitartekoa izan daiteke eta erauzketa-ganberak altzairu herdoilgaitzez eginikoak dira tenperatura eta presio altuak jasateko.



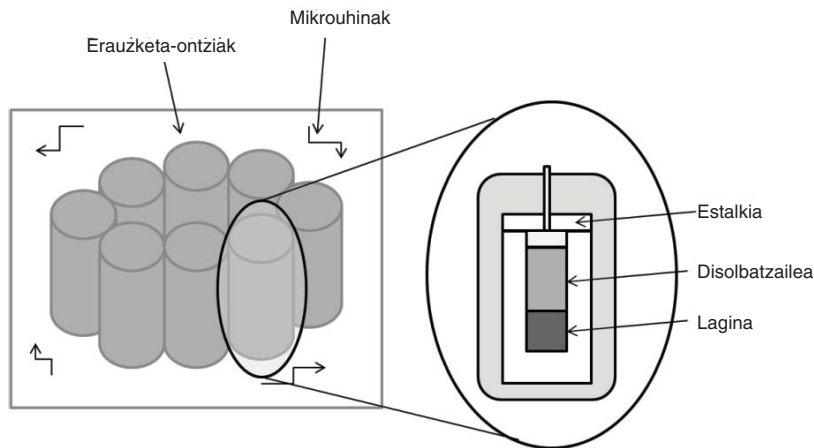
2.20. irudia. ASE erauzketa-sistemaren eskema.

6.3.6. Mikrouhinen bidezko erauzketa (MAE)

Mikrouhinak 0,3-300 GHz-eko maiztasunean igortzen den erradiazioa dira, espektro elektromagnetikoaren irrati-uhinen eta infragorriaren artean kokatzen dena hain zuzen ere. Mikrouhinen bidezko beroketa ez da ohiko beroketa-prozesua bezalakoa, hau da, disoluzioa ez da konbekzioz berotzen (kanpotik barrura), baizik eta disoluzioaren baretik eta norabide guztietara aldi berean hedatzen da.

Mikrouhinen energia erradiazio ez-ionizagarria da eta, ioien eta dipoloen errotazioaren bidez, energia elektromagnetikoa bero-energia bihur dezake. Ereku elektromagnetiko horretan, ioiek migratzeko joera dute, baina disoluzioak ioien fluxu horren aurka erresistentzia egiten du eta, horrela, marruskaduraren ondorioz, disoluzioa berotzen da. Molekularen momentu dipolarra zenbat eta handiagoa izan, mikrouhinek sortutako eremua handiagoa izango da eta beroketa azkarragoa. Beraz, mikrouhinen bidezko erauzketak egiteko disolbatzaile polarrak (ura, azetona, metanola, etab.) edo ionikoak (azidoak) behar dira, *n*-hexanoa bezalako disolbatzaile ez-polarrek ez baitute eraginik izango.

Lagin baten digestioa ontzi itxi batean eta mikrouhin-labe baten bidez egiteak hainbat abantaila dauzka. Erabiltzen diren ontziak polimero berezi batekin egindakoak dira eta beirazko hauspeakin-ontziek eduki dezaketen kutsadura saihesten da, bereziki metalen kasuan. Ontzi itxiek aireko hauts-kutsadura galarazten dute. Itxitako, presiopeko ontziek lurrunketa murrizten dute ere, digestiorako disoluzio azidoen bolumen-erabilera gutxituz. Azkenik, analito hegazkorren galera eta eratutako ke azidoak txikitzen dira.



2.21. irudia. MAEko ontziak aldi berean erauziko direnak eta ontzi bakarraren barne-egitura.

Mikrouhin-labeek hainbat ontzi dituzte labearen barruan biraka karrusel batean 2.21. irudian ikus daitekeen bezala. Gaur egungo mikrouhinen bidezko digestio-sistemak tenperatura eta presioa ontzi bakoitzean kontrolatzeko gai dira, 300 °C eta 800 psi (5,5 MPa) lor daitezkeelarik, hurrenez hurren. Ontziak pieza bat baino gehiago du: barrualdekoa tefloizkoa da, inerteza baita disolbatzaile gehienaren aurrean; kanpoko ontzia eta estalkia, aldiz, presioari eusteko materialez eginikoak dira. Lagina (0,1-5 g) eta dagokion disolbatzailea (5-20 mL) tefloizko ontzian jarritz gero, karruselean kokatzen da. Labearen programazioa denboraren, potentziaren edo tenperaturaren arabera izaten da kasu gehienetan. Horrez gain, ontzi barruko presioa ere etengabe neurtzen da ontzi batean gutxienez eta gainpresioak ekiditeko potentzia automatikoki erregulatzen da.

6.3.7. Presiopeko errausketa hezea

Digestio azidoan bezala, presiopeko errausketan, pisatutako laginak kuartzozko ontzi txikietan kokatzen dira eta digestiorako disoluzio egokia gehitzen da. Ontziak kuartzo eta PTFEko estalkiekin itxi ondoren berogailuan sartzen dira, aparatua nitrogeno gasarekin presiopean ixten delarik. Mikrouhinen bidezko digestioan bezala, digestio heze honek itxitako ontzietan analito hegazkorren galera saihesten du. Baina kutsadura-material bat baino gehiago topa daiteke metodo honekin, karbonoa bereziki. Materia organiko asko duten laginen presiopeko errausketan adibidez, soberan dagoen karbonoak arseniko eta selenioaren ICP-MS determinazioan interferentziak sor ditzake.

2.10. adibidea. Analitoen naturaren arabera zenbait erauzketa-teknika aukera daitezke 2.8. taulan laburbiltzen den bezala.

2.8. taula. Solido-likido erauzketa-tekniken egokitasuna analitoen lurrunkortasunaren arabera.

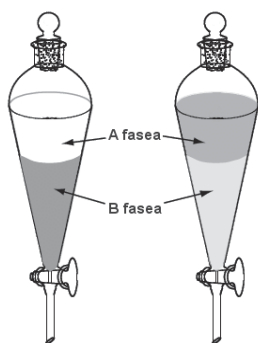
Teknika	Analitoak	Disolbatzailea (bolumena)	Erauzketaren iraupena	Balioa	Erabiltzeko zailtasuna
MAE	Guztiak	Hex: Aze (6-15 mL)	20-40 min	Ertaina	Ertaina
ASE	Lurrungaitzak eta erdi-lurrunkorrak	EtOAz, DCM, MeOH, Hex (10-25 mL)	15-20 min	Altua	Ertaina
SFE	Lurrungaitzak eta erdi-lurrunkorrak	CO ₂ , MeOH, EtOH	5-30 min	Altua	Altua
Soxhlet	Lurrungaitzak eta erdi-lurrunkorrak	Hex, MeOH, Ace, DCM, THF, Tol. (50-250 mL)	12-24 h	Baxua	Baxua

7. ERAUZKETA-TEKNIKAK

Erauzketa faseen arteko banaketaren ondorioa da eta horri esker analitoak fase batetik bestera eramaten ditugu. Erauzketa operazio oso komuna da kimika analitikoan eta teknika asko sartzen dira. Aurreko atalean aipatu diren erauzketekin alderatuz, hemen sartu ditugunek ez dute lixibiazioaren abiapuntua.

7.1. Likido-likido erauzketa (LLE)

Likido-likido erauzketa dekantazio-inbutu batean egiten da, non bi likido nahastezin (A eta B) sartzen diren (ikus 2.22. irudia) eta gogorki astindu ondoren, gainazal-kontaktua handitzeko, disolbatzaile batean zeuden konposatu batzuk beste disolbatzailera pasatu diren.

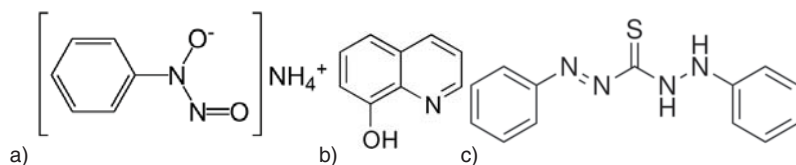


2.22. irudia. Likido-likido erauzketa egiteko erabiltzen den inbutua. Ezkerrean erauzi baino lehen, eskuinean erauzi ondoren.

Oro har, bi faseetako bat urtsua izaten da eta bestea disolbatzaile organiko bat (adibidez, pentanoa oso erabilia da uretatik trihalometanoak erauzteko). Erauzketa amaitu denean, bi likidoak banandu daitezzen uzten da denbora batez. Bi disolbatzaileen arteko konposatu bakoitzaren distribuzioa konposatu horren banaketa-koefizientearen (K_d) araberakoa da.

Ur-laginetan disolbaturik dauden metalak berreskuratzeko erabiltzen da likido-likido erauzketa erauzle organikoa erabiliz. Espezie ionikoak, ioi metalikoak barne, disolbagaitzak dira disolbatzaile organikoetan. Fase urtsutik metalak erauzteko, metalaren karga neutralizatu, edo metala bera molekula organiko handi baten funtzio-talde bati lotu dakiokete. Metala, modu horretan, fase organikoan disolbagarria izango da. Hori lortzeko zenbait bide daude, hala nola metal kelatoen formazioa, metal-komplexu organikoen eraketa edo truke ionikoa.

Metal kelatoen eraketa ohiko erauzketa-metodoa izaten da. Agente kelatagarriekin (2.23. irudia) eratutako konplexua hidrofoboa da eta, hortaz, disolbatzaile organikoan errez disolbatuko da. Erauzketa bat burutzeko, agente kelatagarria fase organikoarekin batera, ur-fase gainean gehituko da, eta likido-likido erauzketaren bidez, erauzketa-inbutua ondo astinduz alegia, metala fase batetik bestera igaroko da, partizio-koefizienteak horrela baimentzen badu. pH-a aldagai adierazgarria da mota honetako erauzketetan. pH-aren arabera, agente kelatagarriaren talde funtzionalak protonatuta edo protonatu gabe agertuko baitira, eta horren arabera konplexua sortzeko gaitasuna izango dute edo ez.



2.23. irudia. Zenbait errektibo kelatagarriaren egitura molekularra:
a) kupferroia, b) 8-hidroxikinolina eta c) ditizona, hurrenez hurren.

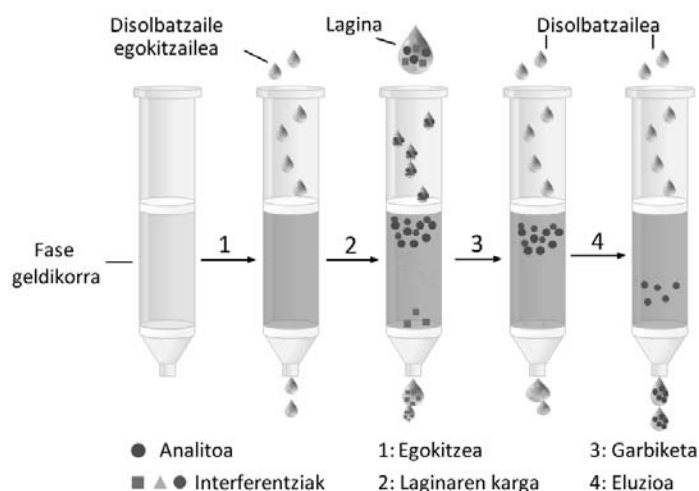
7.2. Fase solidoko erauzketa (SPE)

Lagin likidoetako analitoen aurrekontzentrazioa eta garbiketa egiteko teknikarik erabiliena da. Funtsean absorbatzaile (edo adsorbatzaile —erabilitako fase solidoaren naturaren arabera—) solido batetik zehar pasarazten da disoluzio likidoa eta intereseko konposatuak matrize solidoan geratzen dira atxikita. Atxikita geratu diren konposatuak berreskuratu nahi badira, konposatu horiekiko afinitatea duen beste disolbatzaile bat pasarazten da fase solidotik, eta konposatuak bertatik aska daitezke.

2.24. irudian erakusten duen bezala, oro har, SPE prozesua lau urratsetan banatu ohi da:

- *Fase solidoaren egokitzea*: lagin likidoa fase solidotik pasatu baino lehen eta hurrengo disolbatzaileak pasatu baino lehen fase solidoaren prestatzearen prozesuari esaten zaio.
- *Lagin likidoa kargatzea*: lagin likidoa fase solidotik pasazten da intereseko analitoak selektiboki atxikiz.
- *Fase solidoaren garbiketa*: askotan, analitoez gain matrizearen beste hainbat konposatu edo interferentzia atxikitzen dira. Urrats honen helburua, egon daitezkeen intereferentzien eluzioa egitea da, intereseko analitoen eluzioa egin gabe. Laburbilduz, analitoak fase solidotik askatzeko gai ez den disolbatzaile bat aukeratzen da, baina disolbatzaile hori gai izango da intereferentziak askatzeko eta eluitzeko.
- *Analitoen berreskuratzea*: disolbatzaile egoki bat fase solidotik pasatzen da erretenitutako analitoak eluituz.

Gehienetan, SPE prozesuak horrela aurrera eramaten diren arren, aukera bat baino gehiago egon daitezke. Adibidez, hirugarren urratsean intereferentziak askatu beharrean, intereseko konposatuak aska daitezke. Beste aukera posible bat da disolbatzaile egokien bitartez intereseko konposatuen eluzioa multzokatua izatea (adibidez, ingurumeneko analisisan hidrokarburo alifatikoak eta aromatikoak modu horretan bana daitezke).



2.24. irudia. SPE prozesuaren urratsak: 1: fase solidoaren egokitzea dagokion disolbatzailearekin; 2: laginaren karga; 3: garbiketa matrizean dauden intereferentziak ezabatzeko analitoak eluitu gabe; 4: intereseko analitoen eluzio kuantitatiboa.

SPEaren abantailarik handiena fase solido ezberdinen ugaritasuna da, izatez, fase geldikor asko daude eskuragarri: fase oso polarrak, tarteko polartasuneko hainbat eta fase oso ez-polarrak, separazioaren mekanismo bateko baino gehiagoko faseak

(absortzioa, ioi-trukea, adsortzioa...) besteak beste, eta horri esker, separazioaren selektibitatea oso handia izan daiteke.

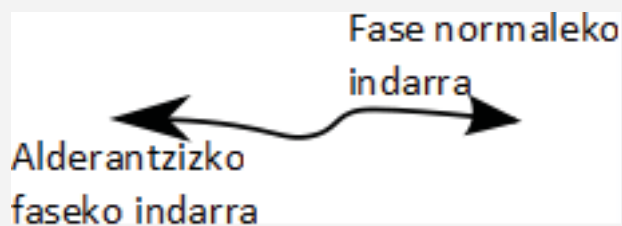
Izan ere, SPEan erabiltzen diren faseen deskripzioa likido-kromatografian erabiltzen denekoa da, hau da, fase normalaren eta alderantzizko fasearen arteko bereizketa erabiltzen da. Gehien erabiltzen diren adsorbatzaileak 2.11. adibidean laburbildu dira; fase solidoen arabera erabilera esanguratsuak:

- *Polarrak*: silika (SiO_2), alumina (Al_2O_3), florisil (magnesio silikatoa); talde funtzional polarrekin moldatutako silika (diola, aminoa, zianoa).
- *Ez-polarrak*: talde funtzional ez-polarrekin moldatutako silika (C_8 edo C_{18}); erretxina polimerikoak (poliestireno-dibinilbentzenoa, PS-DVB); grafitizatutako karbonozko adsorbatzaileak (konposatu oso polarrentzat); erretxina polimeriko funtzionalizatuak (Oasis HLB).

Fase solidoaren ezaugarriez gain, erabil daitezkeen disolbatzaileek ere zeresan handia dute, nahiz eta fase solidoaren arabera erabilera mugatua izan. Atal honetan, interesgarria da nola molda daitekeen disolbatzaileen indarra zereginaren arabera, hots, analitoen edo interferentzien eluzioa.

2.11. adibidea. Jarraian dagoen taulan laburbildu dira SPEan erabiltzen diren adsorbatzaileak eta erabilera aipagarrienak.

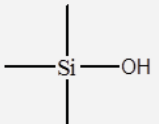
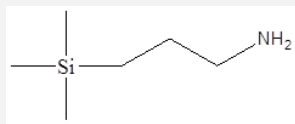
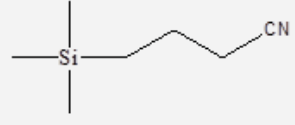
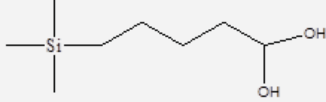
Fase mugikorrari dagokionez: fase normalaz ari bagara indarra *n*-hexanotik uretara doa, eta alderantzizko faseaz ari bagara, indarra uretatik *n*-hexanora doa.



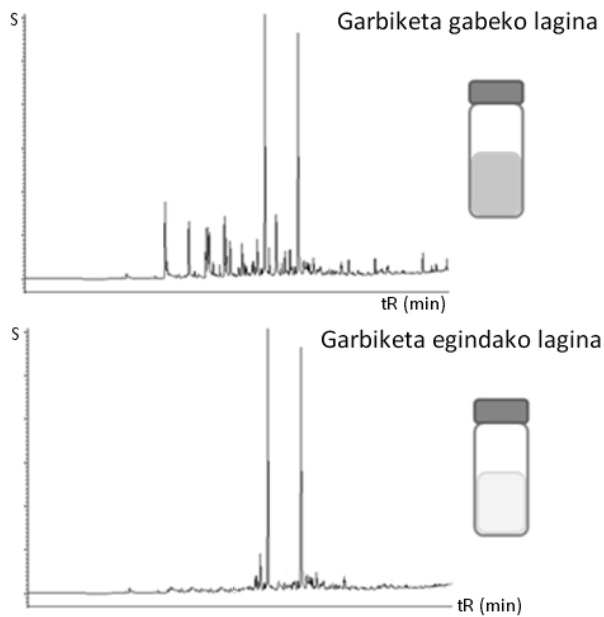
Hexano
Iso-oktano
Karbono tetrakoloruro
Kloroformo
Diklorometano
Tetrahidrofurano
Etil ester
Etil azetato
Azetona
Atzetonitrilo
Isopropanol
Metanol
Ur

Fase geldikorrari dagokionez, 2.9. taulan bildu diren adsorbatzaileak aintzat hartu ahal dira, gehien erabiltzen baitira.

2.9. taula. SPEan erabiltzen diren fase solidoen egitura eta ezaugarriak.

Adsorbatzailea	Egitura	Ezaugarriak eta erabilerak
Silika		<ul style="list-style-type: none"> • Polaritate baxuko konposatuak batzen ditu • Esteroideak, gantzetan disolbatzen diren bitaminak
Aminopropil		<ul style="list-style-type: none"> • Konposatu polarrak atxikitzen dira • Azido organikoak, karbohidratoak
Zianopropil		<ul style="list-style-type: none"> • Disolbatzaile urtsu eta organikoetatik erazten ditu konposatuak • Pestizidak, peptido hidrofobikoak
Diol		<ul style="list-style-type: none"> • Disolbatzaile urtsu eta organikoetatik erazten ditu konposatuak • Fungizidak, pestizidak, etab.
Oktadecil (C ₁₈)	-C ₁₈ H ₃₇	<ul style="list-style-type: none"> • Disolbatzaile urtsuetatik konposatu hidrofobikoak batzen ditu
Oktil (C ₈)	-C ₈ H ₁₇	<ul style="list-style-type: none"> • Kafeina, pestizidak • -C₁₈-ren antzekoa baina are ez-polarragoa

SPEak abantaila ugari ditu erazketa likidoarekin alderatuz. Alde batetik, lehenago erakutsi den bezala, erazketak selektiboagoak dira eta laborategian aurrera eramateko errazagoak ere, galerak izateko arriskuak txikiagoak baitira. Horrez gain, behin analitoak absorbatuta dauden bertan gorde daitezke. Eluzioari dagokionez, disolbatzaile-bolumen txikiagoak behar dira, eta horrek aurrekontzentrazioa ahalbidetzen du. Disolbatzailearen erabilera egokiarekin harrapatutako konposatuen eluzio selektiboa lor daiteke eta, beraz, osagaiak multzokatu. Erabilera zabalena analitoen eta interferentzien arteko separazioa da, 2.25. irudian erakutsi den bezala.

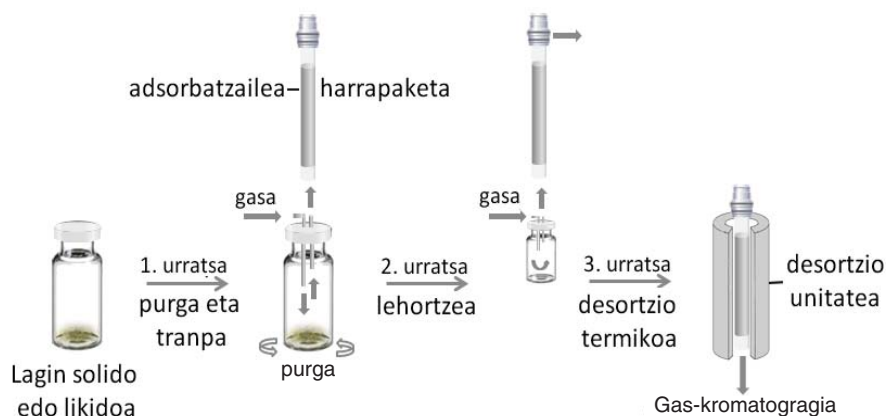


2.25. irudia. SPEaren erabileraren adibidea. Goiko laginaren kromatogramak, garbitu gabeko lagina izanik, gailur gehiegi ditu. SPEa egin ostean laginetako hainbat konposatu kendu dira eta interesekoak baino ez dira geratu.

Analitoak ionikoak direnean eta bereziki ioi ez-organikoak direnean SPEaren baliokidea ioi-trukea da. Kasu horretan, fase solidoa ioi-trukerako erretxina da, kationikoa edo anionikoa, erabilitako funtzio-taldearen arabera. Horrez gain, erretxinak sendoak eta ahulak dira, nolakoa den pH-arekiko mendetasuna (sendoetan mendekotasuna ez da hain esanguratsua, eta ahuletan oso).

7.3. Konposatu lurrunkorren erauzketa

Konposatu lurrunkorren erauzketa bi modutan egin daiteke: laginaren (likidoaren edo solidoaren) gaineko buru-gunean orekan dagoen zatikia hartuz, edo buru-gunea gas inerte batekin purgatuz. Lehenengo aukeran erauzketa modu estatikoan egiten dela esaten da (HS: *Headspace extraction*), eta, bigarrenean, berriz, modu dinamikoan (DHS: *Dynamic headspace*). Bi kasuetan erauzketa gas-kromatografiako sistema batekin lotuta dago, hartutako lurrinak segidan analizatzen baitira (ikusi 2.26. irudia).



2.26. irudia. Buru-guneko erauzketa dinamikoaren eskema eta urratsak.

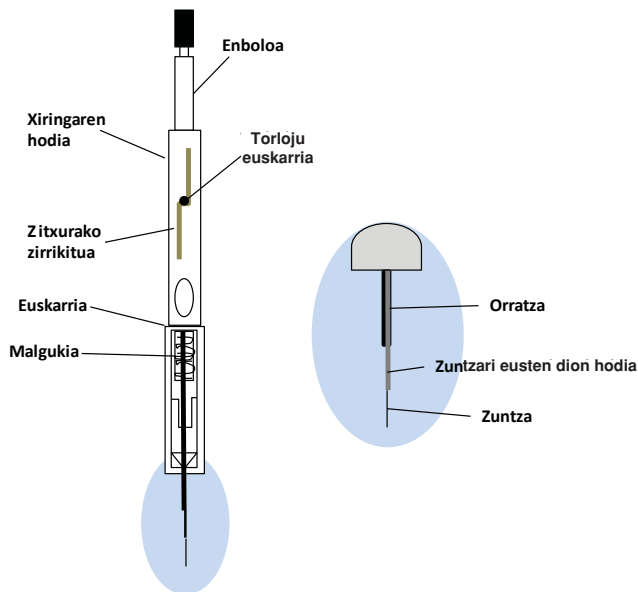
Hortaz, erauzketa-metodo zuzenak dira, lagina (solidoa zein likidoa) 10 edo 20 mL-ko bialaren barruan kokatzen da, oreka egokitzeko eta ziurtatzeko ontzia berotu ahal da denbora zehatz batean. Erauzketa estatikoaren kasuan, behin orekara heldu denean, buru-guneko bolumena hartzen da xiringa batekin eta zuzenean gas-kromatografiaren bidez analizatzen da. Erauzketa dinamikoaren kasuan, berriz, gas inerte bat pasarazten da buru-gunetik denbora-tarte zehatz batez eta narrastutako analitoak harrapatzen dira tranpa solido batean. Tranpa hori hainbat materialez osatuta egon daiteke, hala nola tenax, silika, ikatz aktibatu edota grafitizatutako ikatzez, horren arabera moldatu ahal dira harrapatzeko baldintzak eta ondorioak. Buru-gunea purgatu ostean, tranpa lehortu ahal da hurrengo urratsean analisisa oztopatuko lukeen ura kentzeko. Azkenik, tranpa solidoan harrapatuta dauden konposatuak gas-kromatografoan termikoki desorbatu eta analizatzen dira.

Erauzketaren baldintzak oso antzekoak badira ere, modu dinamikoan lagina agortu egiten da, edo hori izaten da asmoa, eta modu estatikoan, berriz, soilik orekan dagoena analizatzen da. Ñabardura hori alboan utzita, faktore askok eragin dezakete buru-guneko erauzketa: erauzketa ontziaren eta laginaren bolumenak, tenperaturak, presioak eta laginaren naturak (matrizea).

Laginetako osagai lurrunkorren kontzentrazio osoa determinatzea konplikatu den arren, buru-guneko erauzketa askotarikoa (MHE, *Multiple Headspace Extraction*) aukera bideragarria da hainbat kasutan. Horretarako, ontzi batean dagoen lagina behin eta berriro erauzi eta analizatu egiten da, eta hiruzpalau erauzketez baliaturik kalkula daiteke laginean dagoen kontzentrazio osoa.

7.4. Fase solidoko mikroerauzketa (SPME)

Aurretiaz ikusitako fase solidoko erauzketaren antzera baina bolumen oso txikiko fase solido batekin aurrera eramaten den erauzketa dugu. Kasu honetan fase solidoa zuntz baten gainean atontzen da (ohiko fase solidoen bolumena $0.5 \mu\text{L}$) eta hodi metaliko batekin babesten da xiringa baten barruan, 2.27. irudian erakusten den moduan.



2.27. irudia. Fase solidoko mikroerauzketaren eskema (SPME).

Erabilerari dagokionez, zuntza babesten duen euskarri metalikoak bialaren septuma zula dezake eta behin euskarria bialaren barruan dagoen, zuntza atera daiteke eta disoluzioan murgildu edo buru-gunean mantentzen daiteke. Edozein bi egoera horietan, zuntzak harrapatuko ditu fase solidoaren araberako konposatuak; hori gauzatu ostean, berriz, zuntza euskarriaren barruan sartzen da eta bialetik atera egingo da. Horrez gero, euskarri osoa GC-ko sistemaren injekzio-gunean sartuko da eta harrapatutako analitoak termikoki desorbatu ondoren, berriz zuntza aterako da. Zuntzak material askotarikoak izan daitezke, 2.12. adibidean bildu diren bezala, askotan, fase batekin baino gehiagorekin. Horrek aukera oso zabala eskaintzen dio erauzketari, batez ere selektibitateari dagokionez. Horrez gain, mikroerauzketa bat denez, hau da, fase erakingorren bolumena (edo masa) oso txikia denez (mikrolitro gutxi batzuk), laginetik ez da kopuru esanguratsua erauzten ($< 1\%$) eta, aldiz, kromatografia-sistemara lagina osotasunean sartzen da, beraz lagin bera behin baino gehiagotan analiza daiteke eta detekzio-muga oso baxuak eskura daitezke, asko aurrekontzentratzen baitira analitoak zuntzean. Kontuan eduki beharreko aldagaien artean, erauzketa-denbora, irabiaketa, indar ionikoa eta tenperatura daude.

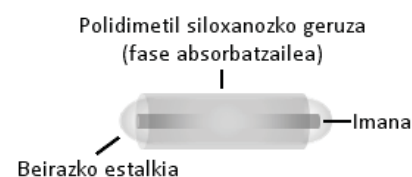
2.12. adibidea. Jarraian dagoen taulan laburbildu dira SPMEan erabiltzen diren faseak eta erabilera aipagarrienak.

2.10. taula. SPMEan erabiltzen diren zuntzaren materialak eta erabilera nagusiak.

Zuntzaren materiala	Laburdura	Izaera	Erabilera (zuntzaren lodiera)
Polidimetilsiloxanoa	PDMS	Ez-polarra	Osagai lurrunkorrak (100 µm) Erdi-lurrunkor ez-polarrrak (30 µm) Ez-polar eta pisu molekular handikoak (7 µm)
Polidimetilsiloxanoa/ dibinilbentzenoa	PDMS/DVB	Bipolarra	Aminak, osagai nitroaromatikoak (65 µm)
Poliakrilatoa	PA	Polarra	Erdi-lurrunkor polarrak (85 µm)
Carboxen / polidimetilsiloxanoa	CAR/PDMS	Bipolarra	Gasak eta konposatu arinak (75-85 µm)
Carbowax / dibinilbentzenoa	CW/DVB	Polarra	
Carbowax /templated resin	CW/TPR	Polarra	
Dibinilbentzenoa / carboxen /polidimetilsiloxanoa	DVB/CAR/ PDMS	Bipolarra	Aromak, C3-C20 (50/30 µm)

7.5. Hagatxo birakariaren bidezko erauzketa (SBSE)

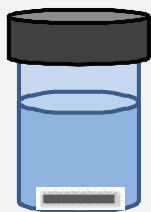
Aurreko SPMEaren antzera garatu da hagatxo birakariaren bidezko erauzketa (SBSE) ere. Kasu honetan, iman txiki bat estaltzen da beirarekin eta PDMSzko geruza fin batekin (ikusi 2.28. irudia). Mintzaren bolumena SPMEan erabilitakoa baino handiagoa da (24 µL 0,5 µL izan beharrean) eta ondorioz aurrekontzentrazio-faktore handiagoak lor daitezke eta detekzio-muga hobeak. Desabantailetakoa bat, ordea, erabil daitezkeen fase geldikor mugatuak dira, hots, PDMSzko faseak erabil daitezke soilik. Hagatxoa murgiltzen da eta biraka mantentzen da analizatu nahi den disoluzioan behar den denboran. Hori bukatuz gero, hagatxoa atera, ur distilatuarekin garbitu eta zapi garbi batekin lehortzen da, gainazalean gelditu daitekeen ura kendu behar da sistema kromatografikoan kokatu baino lehen. SPMEaren kasuan bezala, oro har, gas-kromatografo batean termikoki desorbatu eta zuzenean analizatu egiten dira. Egokiena ez bada ere, kimikoki analitoak desorbatzeko aukera ere badago disolbatzaile egokiak erabiliz eta, modu horretan, desorbatutako konposatuak edozein sistema kromatografikotan analiza daitezke.



2.28. irudia. Hagatxo birakor baten egitura.

Hagatxoaren bidezko erauzketan gehien eragiten duten aldagaiak: erauzketaren denbora, pH-a, erabiltzen den PDMSzko geruzaren lodiera, gatzaren gehikuntza *salting out* efektua faboratzeko, biraketa-abiadura, erauzketa-tenperatura eta laginaren bolumena dira. SBSEaren erabilera PDMSaren materialarekin mugatuta dagoela esan daiteke, hagatxoak ez baitira beste fase batekin prestatu. Horrez gain, etxe komertzial batekin lotuta daude, *Twister*® izenarekin saltzen dira eta garesti samarrak izaten dira.

2.13. adibidea. Erkatu ahal ditugu SPME eta SBSE erauzketen etekinak ur-disoluzioan dagoen hasierako kontzentrazioaren eta mintza-ura banaketa-konstantearen arabera.



Hasierako egoera (mintza murgildu aurretik)

$$N_0 = C_{ura}^0 B_{ura}$$

Orekan (mintza murgildu eta orekatu ondoren)

$$N_0 = C_u B_u + C_m B_m$$

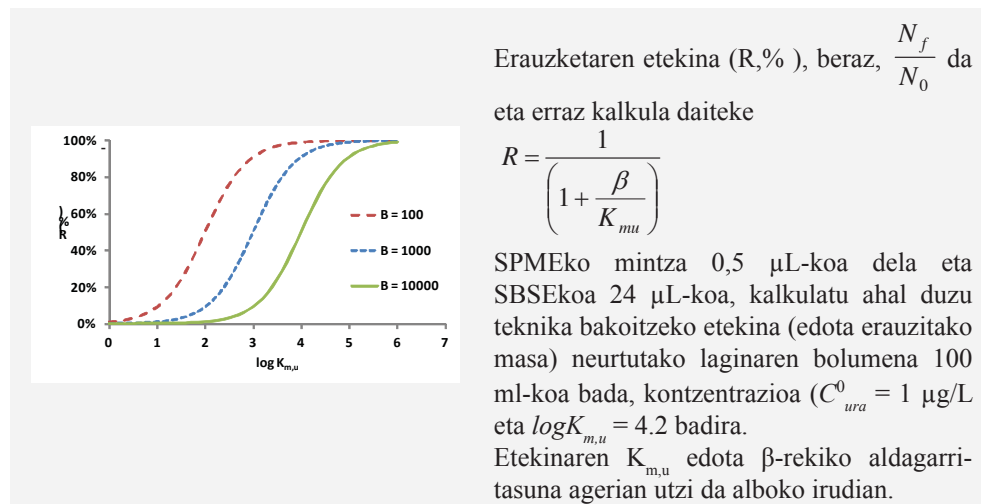
Banaketa-konstantea (mintza/ura):

$$K_{mu} = \frac{C_m}{C_u}$$

$$\frac{C_m}{K_{mu}} = B_u + C_m B_m = N_0$$

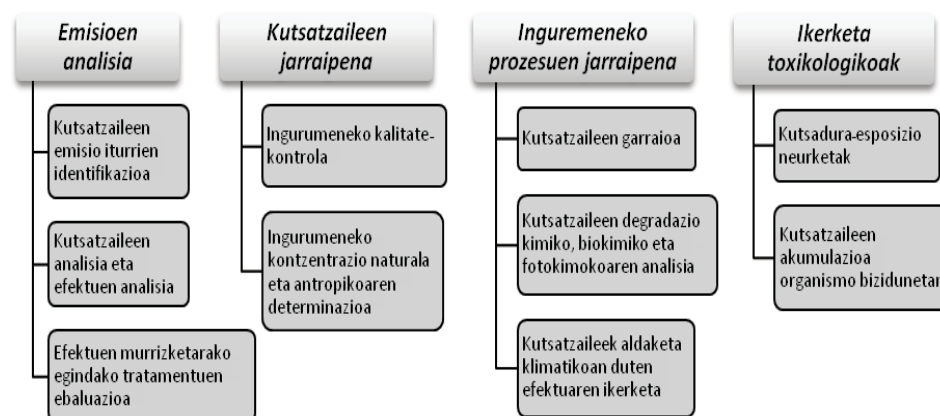
$$N_f = C_m B_m = \frac{N_0}{\left(1 + \frac{\beta}{K_{mu}}\right)}$$

β faseen arteko bolumenen erlazioa ($\frac{B_u}{B_m}$) da



III. ANALISI INSTRUMENTALA

Analisi kimikoaren azken urratsa analisia da, analisi instrumentala hain zuzen ere. Izan ere, ingurumeneko parametro gutxi batzuk izan ezik, gainontzekoek analisi instrumentala eskatzen dute eta horraino heltzeko nahitaezkoa da segitutako ibilbidea zehazki eta doi egitea. Halaber, ingurumeneko kutsadura aztertzeke dituen betebeharrak eta ondorio zehatzak esleitzeak duen garrantzia laburki zehazten dira 2.29. irudiko eskeman.



2.29. irudia. Ingurumeneko kutsatzaileen monitorizazio eta analisiaren aplikazioak.

Teknika instrumentaletan oinarritutako prozedura eta metodo analitikoak erabiliz lor daitezke 2.29. irudian aipatutako helburuak. Oro har, analisi kimikoek informazio kualitatiboa eta kuantitatiboa abiapuntu izan arren, gaur egun, teknika instrumentaletan oinarritzen diren metodoak nabarmentzen dira. Metodo klasikoak (ez-instrumentalak) oso erabilgarriak dira determinazio zehatzak eta doiak egiteko

analitoaren kontzentrazioa % 0,1etik gorakoa izanez gero. Teknika instrumentalek, aldiz, detekzio-muga baxuagoak ahalbidetzen dituzte, hots, analisiak ppm ($\mu\text{g/mL}$), ppb (ng/mL) edo are maila baxuagoetan egin daitezke.

Teknika instrumentalen funtsa orokorra laginaren asalduran datza eta horrek ekarritako konposatuen erantzuna neurtzean. Erabilitako asaldura eta erantzun fisiko-kimikoak oso bestelakoak izan daitezke eta instrumentu analitikoek jasotzen dute laginetik sortutako erantzuna seinale analitiko gisa. Kasu gehienetan, neurtutako seinalearen erantzule nagusia analitoa bada ere, teknikaren selektibitatearen araberakoa da. Halaber, seinale horiek fisikoki eta matematikoki landu eta tratatu arren ez dute esangura analitiko zuzena, hau da, ez dute adierazten berez zenbat analito dagoen laginean. Horretarako, estandarizazioari ekin behar diogu, hots, kontzentrazioa jakineko laginen seinalez baliatuz seinalearen eta kontzentrazioaren arteko erlazioa emateari hain zuzen.

Teknika instrumentalek ohiko teknika klasikoekin konparatuta hainbat abantaila dituzte:

- Traza-analisia burutzeko aukera.
- Lagin kopuru handia modu azkarrean burutzeko gaitasuna.
- Automatizagarriak dira.
- Hainbat analito aldi berean neurtzeko gaitasuna.

Teknika instrumentalak irizpide batekin baino gehiagorekin sailka daitezkeen arren, oro har, teknikak neurtzen duen analitoaren ezaugarri fisiko-kimikoen arabera egiten dira sailkapenak (ikus 2.11. taula): espektroskopikoak, elektrokimikoak, banaketa-teknikak (kromatografia) eta masa-espektrometria besteak beste.

Analisi espektroskopikoak edo optikoak materiaren eta erradiazio elektromagnetikoaren elkarrekintzetan oinarritzen dira. Laginari buruzko informazio kualitatiboa, kuantitatiboa edo egiturazkoa ematen dute erradiazioaren igorpena, xurgapena, dispertsioa, errefrakzioa, difrakzioa edota errotazioa erabiliz.

Teknika elektrokimikoak analitoen erredox prozesuen jarraipenean oinarritzen dira. Sailkapen nagusi honen artean teknika potentziometrikoak, elektrolitikoak eta elektrokimikoak bereiz daitezke. Analisi potentziometrikoak, disoluzioan dauden ioien kontzentrazioen arabera potentzialaren neurketan oinarritzen dira ioiekiko elektrodo selektiboak erabilita. Teknika voltamperometrikoetan analitoak erredox erreazioetan parte hartzean eraturako korrontearen neurketan oinarritzen dira.

Masa-espektrometria izenpean multzokatzen diren teknikak, atomo edo molekulen ionizazioan eraturako ioien detekzioan oinarritzen dira. Masa-espektrometria analito ez-organiko eta organikoen informazio kualitatibo eta kuantitatiboa emateaz gain, molekula konplexuen egitura determinatzeko teknika erabilgarria da.

2.11. taula. Teknika instrumentalen sailkapena.

Teknika instrumentala	Laburdura	Atomikoa	Molekularra	Kontz. Maila ¹
Teknika espektroskopikoak				
Atomic Absorption Spectroscopy	AAS	x		UT
Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometry	GFAAS	x		UT
Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry	ICP-AES	x		UT
Atomic Fluorescence Spectrometry	AFS	x		UT
X-Ray Fluorescence Spectroscopy	XRF	x		UT
Ultraviolet-visible Spectrophotometry	UV-VIs	x	x	T
Molecular Fluorescence and Phosphorescence Spectroscopy			x	UT
Infrared and Near-Infrared Spectrophotometry	IR eta NIR		x	T
Fourier Transform Infrared Spectrophotometry	FTIR		x	T
Raman Spectroscopy			x	T
Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy	NMR		x	T
Teknika elektrokimikoak				
Potentiometry		x	x	T
Ion Selective Electrode Potentiometry	ISE	x	x	T
Voltammetry		x	x	T
Amperometric Techniques		x	x	UT
Conductimetric Techniques		x	x	T
Gainazal-analisiak				
Scanning Tunneling Microscopy	STM	x	x	T
Atomic Force Microscopy	AFM	x	x	T
Auger Electron Spectroscopy	AES	x	x	UT
X-ray Photoelectron Spectroscopy	XPS	x	x	UT
Electron Spectroscopy for Chemical Analysis	ESCA		x	UT
Teknika nuklearrak				
Nuclear Activation Analysis	NAA	x		UT
Masa-espektrometria				
Electron ionization mass spectrometry	EI-MS	x	x	T
Chemical ionization mass spectrometry	CI-MS	x	x	T
Fast atom bombardment mass spectrometry	FAB-MS	x	x	UT
Secondary ion mass spectrometry	SIMS	x	x	UT
Electrospray Ionization mass spectrometry	ESI-MS		x	UT
Matrix assisted laser desorption ionization mass spectrometry	MALDI-MS		x	UT
Fourier transform mass spectrometry	FT-MS		x	UT
Ion cyclotron resonance mass spectrometry	ICR-MS		x	UT
Banaketa-teknikak (Kromatografia)				
Gas Chromatography	GC	x	x	UT
High Performance Liquid Chromatography	HPLC		x	UT
Ion Chromatography	IC	x	x	UT
Supercritical Fluid Chromatography	SFC		x	UT
Capillary Electrophoresis	CE	x	x	UT
Teknika konbinatuak				
Gas Chromatography – Mass Spectrometry	GC-MS		x	UT
Liquid Chromatography – Mass Spectrometry	LC-MS		x	UT
Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry	ICP-MS	x		UT
Gas Chromatography – Infrared Spectroscopy	GC-IR		x	T

¹Teknika instrumentalak detekta dezakeen kontzentrazio-maila baxuena. (T): traza-maila: % 10⁻²-10⁻⁶ kontzentrazio-maila. (UT): ultratraz-maila: % 10⁻⁶-10⁻⁹.

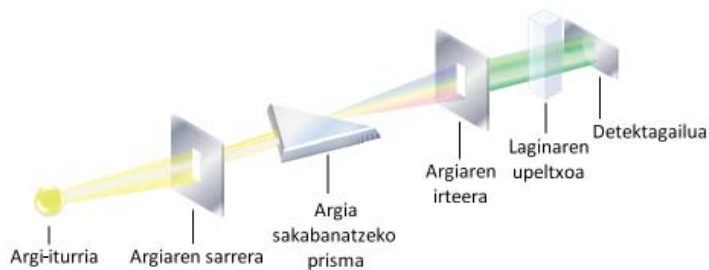
Banaketa-teknika instrumentalek iraultza ekarri dute separazio-teknika analitikoetan, alde batetik banaketari ekarri dizkioten baliabideak eta aukerak, eta bereziki, neurtzeko teknika instrumentalekin lotzeko aukera baitute. Banaketa-tekniken artean kromatografia eta elektroforesia nabarmentzen dira. Kromatografiak separazio-metodo fisikoen multzo zabala biltzen du. Separazioa aurrera eramateko bi faseren arteko banaketa ematen da: fase geldikorra eta fase mugikorra, alegia. Osagaiak fase biek in dituzten elkarrekintzen arabera banatuko dira eta, horrenbestez, konposatu batzuek besteek baino arinago zeharkatuko dute fase geldikorra. Halaber, teknika elektroforetikoa ioiek eremu elektrikoaren menpean duten higiduran oinarritzen diren banaketa-teknikak dira.

Askotan, gero eta ohikoagoa da teknika instrumental bi edo gehiago lotuta edo aldi berean erabiltzea biek emandako onurei probetxua ateraz. Gehienetan, banaketa-teknika bat eta detekzio instrumentaleko beste bat lotzen dira. Ohikoen artean gas-kromatografia/masa-espektrometria (osagai lurrunkorren banaketa- eta detekzio-teknika), likido-kromatografia/masa-espektrometria (osagai organiko ez-lurrunkorren banaketa- eta detekzio-teknika) edota induktiboki akoplatutako plasma-masa-espektrometria (metalen aldebereko kitzikapen- eta detekzio-teknika).

8. TEKNIKA ESPEKTROSKOPIKOAK

Teknika espektroskopikoak bi multzotan sailka daitezke: erradiazio elektromagnetikoaren eta materiaren arteko elkarrekintzetan oinarritzen direnak, eta erradiazioaren anplitude-, polarizazio- edo propagazio-aldaketetan oinarritzen direnak. Halaber, erradiazio elektromagnetikoaren energiaren arabera, elkarrekintzak maila atomikoetan (energia altua) edo molekularretan (energia baxuagoa) isla daitezke eta lor daitekeen informazioa-maila horren arabera izan daiteke. Beraz, irizpide horiek kontuan izanik, teknika espektroskopikoen ezaugarri nagusiak bil daitezke, 2.12. taulan ikus daitekeen bezala.

Instrumentazioari dagokionez, 2.12. taulan laburbildutako teknika espektroskopikoen instrumentuek hainbat osagai komun dute, besteak beste erradiazio-iturria, uhin-luzera hautatzailea, luginaren upeltxoak, detektagailua, seinalearen prozesadorea eta irakurgailu analogiko edo digitala (ikus 2.30. irudia).



2.30. irudia. Teknika espektroskopikoen ohiko osagaiak.

2.30. irudian erakutsi den bezala, espektroskopia guztiek erradiazio-iturri bat beharrezkoa dute. Xurgapen- eta dispertsio-espektroskopian energia hori fotoietatik lortzen da eta, berriz, igorpen- eta fotoluminiszentzia-espektroskopietan argi-energia, energia termikoa edo kimikoa erabiltzen da analitoak kitzikarazteko (D_2 lanpara, W lanpara, katodo hutsezko lanpara, etab.).

Aipaturiko argi-iturriek espektrora zabala dute, hau da, igorritako argia polikromatikoa da, baina laginaren ezaugarriak aztertzeke argi monokromatikoa behar da, hots, ahal den uhin-luzera bitarte estueneko argi-izpia. Horretarako, uhin-luzera hautatzaileak behar dira. Horietariko sinpleena xurgapen-iragazkia da baina, banda-zabalera zabalak eta transmitantzia baxuak erakusten ditu. Ezaugarri hobeagoak interferentzia-iragazkiek eskaintzen dituzte.

2.12. taula. Teknika optiko garrantzitsuenen sailkapena.

Energia-transferentzia ematen den teknika espektroskopikoak			
Energia-transferentzia mota	Espektroraen eremua	Teknika espektroskopikoa	Maila
<i>Xurgapena</i>	γ izpiak	Mossbauer espektroskopia	Atomikoa
	X izpiak	X izpien xurgapen-espektroskopia	Atomikoa
	Ultramore-ikusgaia	Ultramore-ikusgai espektroskopia Xurgapen atomikoko espektroskopia	Molekularra Atomikoa
	Infragorria	Espektroskopia infragorria Raman espektroskopia	Molekularra Molekularra
	Mikrouhinak	Mikrouhin-espektroskopia	Molekularra
	Irrati-maiztasunak	Elektron spin erresonantzia-espektroskopia Erresonantzia magnetiko nuklearra	Molekularra Molekularra
<i>Igorpena</i>	Ultramore-ikusgaia	Igorpen atomiko espektroskopia	Atomikoa
<i>Fotoluminiszentzia</i>	X izpiak	X izpien fluoreszentzia	Atomikoa
	Ultramore-ikusgaia	Fluoreszentzia-espektroskopia	Molekularra
		Fosforeszentzia-espektroskopia Fluoreszentzia atomikoko espektroskopia	Molekularra Atomikoa
<i>Kimioluminiszentzia</i>	Ultramore-ikusgaia	Kimioluminiszentzia-espektroskopia	Molekularra
Energia-transferentziarik gabeko teknika espektroskopikoak			
Elkarrekintza mota	Espektroraen eremua	Teknika ez-espektroskopikoa	
<i>Difrakzioa</i>	X izpiak	X izpien difrakzio-espektrometria	
<i>Errefrakzioa</i>	Ultramore-ikusgaia	Errefraktometria	
<i>Errotazio optikoa</i>	Ultramore-ikusgaia	Polarimetria	
<i>Dispertsioa</i>	Ultramore-ikusgaia	Nefelometria	
		Turbidimetria Dispertsio optikoa	

Laginak erradiazioarekiko gardenak diren upeltxoetan kokatzen dira (beirazkoak $350 \text{ nm} < \lambda < 2.000 \text{ nm}$ tartean erabiltzeko eta kuartzoa $180 \text{ nm} < \lambda < 3.000 \text{ nm}$) eta plasma edo sugarra erabiltzen direnean elementuen kitzikapenerako ez da beharrezkoa upeltxorik, sugarran edo plasman bertan baitaude analitoak.

Detektagailu erabilien artean zelula fotovoltaikoak, ftohodiak, fotobiderkatzaileak eta fotodiodoak daude eta haien zeregina da erradiazio elektromagnetikoa seinale elektriko bihurtzea.

8.1. Teknika espektroskopiko atomikoak

Espektroskopia atomikoan sailkatzen diren teknikak hauek dira: laginean dauden elementuen atomizazioa (elementuak gas-egoeran dauden atomo bilakatzen dituen prozesua), atomoen kitzikapena eta atomo horiek igorri edota xurgatu duten energia detektatzen dutenak. Ikuspuntu analitiko batetik, espektro elektromagnetikoko ultramore-ikusgai (UV-Vis) eta X izpien eremuetan lan egitean lortzen da informaziorik baliagarriena. Teknika horiek, oro har, selektiboak izaten dira, eta sentikortasuna oinarritzeko egoeran eta egoera kitzikatuan dauden atomoen araberakoa denez, sentikortasuna erabilitako atomizazio-iturriaren araberakoa izango da.

8.1.1. Xurgapen atomikoko espektroskopia (AAS)

Xurgapen atomikoko espektroskopia atomoek xurgatzen duten argiaren neurketan oinarritzen da. Likido-egoeran dauden elementuak atomizatzeko tenperatura altuko ($1.800\text{-}3.100 \text{ K}$) sugarra erabiltzen da. Gas-egoeran dauden atomoak erradiazio-iturri batek igorritako ultramore-ikusgai eremuko argia xurgatzean kitzikatu egiten dira eta xurgatu duten argia neurtzen da. Sugarrean elementu guztiak atomizatu daitezkeen arren, erradiazio-iturritik igorritako uhin-luzera konkretua xurgatuko dutenak neurtuko dira soilik, hots, teknika honekin laginaren osagaiak bakarka neurtzen dira. Izatez, AASan uhin-luzera bakarra igortzen duten erradiazio-iturri ez-jarraituak erabiltzen dira (katodo hutsezko lanparak) eta neurtu nahi den osagaiarekiko espezifikoa izango da (adibidez, kaltzioa determinatzeko kaltzio katodo hutsezko lanpara erabili beharko litzateke). Teknika hau traza-mailan ($0,1\text{-}100 \mu\text{g/mL}$ bitartean) dauden elementu alkalino, lurralkalino eta metalen determinazio kuantitatiboa egiteko erabilienetariko bat da. Grafito-ganberako xurgapen atomikoko espektroskopia erabilia disoluzio organikoetan metalen analisi sentikorra burutu daiteke (ng/mL mailan). Xurgapen atomikoko moldaketa hauek izan arren, gomendagarria da atomizatzeko zailtasunak dituzten elementuentzat (As, Bi, Sb, Sn, Se, Te eta Hg-a besteak beste) metalaren hidruoak eratzea, ingurumeneko kutsatzaile horien determinazio sentikorra ahalbidetuz.

8.1.2. Igorpen atomikoko espektroskopia (AES)

Gar-fotometria gisa ezagutzen den teknika honen bitartez, elementuak tenperatura altuetan dagoen sugarrean (2.000-3.100 K) atomizatu eta kitzikatzen dira. Kasu honetan ez dago kanpoko erradiazio-iturririk AASan bezala. Beraz, AESan kitzikatutako atomoek irabazitako energia galtzean igortzen duten argia neurtzen du detektagailuak. Teknika honek emandako emaitzek sugarrak lortzen duen tenperaturarekiko menpekotasun handia izango dute bai sentikortasunari (lortutako tenperaturaren araberakoa) baita doitasunari ere (sugarraren tenperatura-aldaketan araberakoa) begiratuta. AESak dituen aplikazioak AASaren parekoak dira, hots, disoluzioan dauden metalen determinazio kuantitatiboa burutzeko erabiltzen da, batik bat, elementu alkalino eta lurralkalinoen analisirako.

8.1.3. Induktiboki akoplatutako plasma – igorpen-espektroskopia (ICP-OES) eta induktiboki akoplatutako plasma – masa-espektrometria (ICP-MS)

Igorpen atomikoko espektroskopian bezala, teknika honetan kitzikatutako atomoek igortzen duten argia detektatzen da. Kasu honetan, atomoak sugarrean eratu beharrean, plasman atomizatu eta kitzikatzen dira. Plasmak duen energia eta tenperatura altua dela-eta (6.000-10.000 K) laginean dauden elementu gehienak atomizatu daitezke teknika honekin. Teknika honek, aurretiaz aipatutako teknikekin konparatuta, bi abantaila nabarmen aurkezten ditu: teknika sentikorragoa izatea eta elementu guztien aldibereko analisiak gauzatu ahal izatea (multielementala alegia). Plasmaren tenperatura altuek atomizazio-prozesuaren eraginkortasuna handitzen dute, kitzikatutako atomo kopurua handiagoa izanik eta, ondorioz, metalen kontzentrazio baxuak determinatu daitezke (0,1-0,5 µg/mL bitartean elementuaren arabera). Ionizazio/atomizazio iturri honek detektagailu gisa masa-espektrometria akoplatuta badu, detekzio-muga are baxuagoak lor daitezke (0,1-0,5 ng/mL bitartean elementuaren arabera). Bestalde, plasman elementu guztien aldibereko atomizazioa gertatzen denez, elementu guztien aldibereko analisisia ahalbidetzen du. Izatez, plasma bidezko atomizazioak metalen determinazio sentikorra ez ezik, metalak ez diren elementuen analisisa egiteko aukera ere ematen du, hala nola kloro, bromo, iodo edota sulfurearen determinazioa. Hori dela-eta, ICP-OESa eta, batez ere, ICP-MSa traza-mailan dauden metalen aldibereko analisi kuantitatiboa egiteko teknika erabilienetarikoa dira.

8.1.4. Fluorimetria atomikoa

Fluoreszentzia metodo luminiszenteen barnean sailkatzen den gertakizuna da. Metodo horiek honetan oinarritzen dira: espezie kitzikatuak oinarritzko egoera energetikora bueltatzean fluoreszentzia moduan igortzen duen erradiazio elektromagnetikoa neurtzean. Fluoreszentzian oinarritutako teknikak oso sentikorrak diren arren (µg/mL mailako detekzio-mugak), teknika selektiboak dira, fluoreszenteak diren konposatuen kopurua urria baita. Hori dela-eta, aplikazio kopurua mugatua

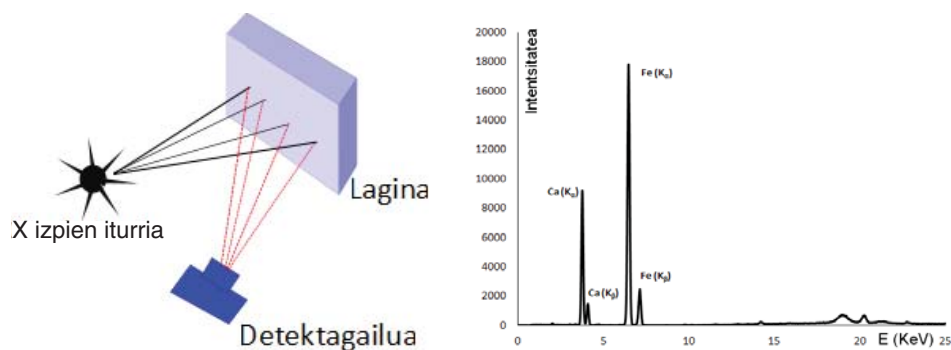
da eta fluorimetria atomikoa talde aromatikoak dituzten konposatu organikoen determinaziorako erabiltzen da batik bat. Espezie ez-organikoen determinaziorako metodo kopurua urriagoa den arren, badaude hainbat aplikazio disoluzioan fluoreszenteak diren lur arraroak determinatzeko (Ce^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} eta Tl^+) edota hidruroak eratzen dituzten elementuak traza-mailan (ng/mL) determinatzeko (Hg, As, Cd, Zn, Bi, Se, Te, Sb, Sn, Ge eta Pd).

8.1.5. X izpien fluoreszentsia (XRF)

Aurretiaz aipatutako teknikak ez bezala, X izpien fluoreszentsia espektrometriak lagin solidoetan analisi elementala zuzenean egitea ahalbidetzen du. Lagin solidoetan analisi elementala egiteko X izpien fluoreszentsian oinarritutako instrumentuen erabilera zeharo igo da, bai uhin-luzera dispertsiboraren (WD-XRF, *Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence*) eta, batez ere, energia dispertsiboaren (ED-XRF, *Energy Dispersive X-ray Fluorescence*) moldaketetan.

Teknika honetan, X izpiek (potentzial altuko elektroien bidez hutsean dagoen Mo edo W metalezko xafla batekin talka egin ondoren eratuta) laginean dauden elementuen kitzikapena bermatzen dute eta oinarritzko egoerara bueltatzerakoan igorritako energia baxuagoko X izpien energia neurtzen da. Igorritako energia baxuko X izpi horiei X izpi sekundarioak edo fluoreszenteak deritze, hortik teknikaren izena. Teknika ez-suntsitzailea izateaz gain, beste hainbat abantaila aurkezten ditu: analisi multielementalak bermatzen ditu ($Z > 19$), detektagailuaren erantzun lineala kontzentrazio-tarte zabalean mantentzen da (elementuen $\mu\text{g/g}$ maila baxuetatik % 100 bitartean), elementuen kontzentrazio osoa determinatzeko aukera ematen du, doitasun egokia aurkezten du eta analisi-denbora laburrak dira. 2.31. irudian adierazi da XRFaren funtsa eta nolakoak diren jasotako espektroak.

Garapen teknologikoak instrumentazioaren miniaturizazioa eta eramangarritasuna ahalbidetu dituzenez, teknika honen aplikaziorik nabarmenena in situ analisiak dira. Modu horretan, laginketa zehatza burutu aurretik, zona handi baten monitorizazio azkarra egiteko aukera ematen du edota ezin mugi daitezkeen laginen analisi elementala burutzeko aukera ere ematen du. Teknika honen beste ohiko moldaketa bat mikroskopikoa da ($\mu\text{-XRF}$). Kasu horretan, X izpia oso estua izango da ($< 1\text{mm}$) eta aukera ematen du tamaina txikiko lagin solidoetan elementuen analisisia egiteko. Esandakoaren arabera, XRFaren bidez edozein lagin solidoren neurketa zuzena egin daiteke. Hala eta guztiz ere, analisi kualitatiboak modu erraz batean egin badaitezke ere, analisi kuantitatiboak ez dira horren sinpleak, matrizearen eragin zuzena dela-eta (lagin solidoaren trinkotze-maila, dentsitatea edo mikrohomogeneitatea). Ondorioz, analisi kuantitatiboa egiteko teknika honetan erabili behar diren estandarrek laginaren matrize berdina izan behar dute.



2.31. irudia. XRFko funtsaren adierazpena non X izpien iturria, lagina eta detektatzailea adierazi diren (ezkerrean), eta lagin fosil bati dagozkion XRF espektroak zehatz-mehatz non fokatzen den.

8.2. Teknika espektroskopiko molekularrak

Lagina irradiatzeko erabiltzen den espektroaren eremuaren arabera energiaren xurgapena eragiten duten mekanismoak ezberdinak izango dira, eta, orobat, laginari buruz jaso daitekeen informazioa. Izatez, lagina irradiatzeko erabiltzen diren eremuak infragorria (IR – infrared), ultramorea (UV – ultraviolet) edo ikusgaia (Vis – visible) direnean, laginaren informazio molekularra lor daiteke. Konkretuki, eremu infragorrian lan egiten denean konposatuen egiturari buruzko informazio baliagarria lortzen den bitartean, ultramore-ikusgai eremua sentikorragoa denez, determinazio kuantitatiboak burutzeko erabiltzen da gehienbat.

8.2.1. Ultramore-ikusgai espektroskopia (UV-Vis)

Ultramore-ikusgai espektroskopian espezie xurgatzaile batek eremu ultramore-ikusgaian argia xurgatzen duenean aplika daiteke, konposatu xurgatzailearen egituraren edo lotura kimikoaren arabera, UV-Vis espektroak eta haien intentsitateak ezberdinak izango baitira. Xurgatzen duten loturei eta funtzio-taldeei kromoforo deritze. Dieno eta polienoak (C=C), karbonilo funtzio-taldeak (C=O) eta bentzenoaren deribatua ultramore kromoforoen adibide gisa dira.

UV-Vis espektroskopiak analitoen kontzentrazioaren determinazioan du bere esparrurik eraginkorrena, batez ere, determinatu beharreko analitoak molekula organikoak direnean. Konposatu ez-organikoen artean xurgapen zuzena erakusten duten sistemak ugariak ez diren arren, deribatizazio-erreakzioen bidez gardena den konposatua xurgatzaile bihurtu daiteke, eta, beraz, bere determinazio espektrofotometrikoa posible izaten da. Hori dela-eta, nahiz eta metalen analisi kuantitatibo espektroskopia atomikoan sailkatutako teknikekin burutu daitekeen, UV-Vis espektroskopian oinarritutako metodoak ingurumeneko analisisetan ohikoak dira, instrumentazio sinplea behar izatea eta metodo errazak direla arrazoi. Metodo horietariko asko 2.13. taulan laburbiltzen dira. UV-Vis espektroskopia airean dauden kutsatzaileen analisisirako ere erabilgarria da.

2.14. adibidea. UV-Vis espektrokopian oinarritutako metodo asko aurki daitezke bibliografian, bai analisi ez-organikoan (katioiak eta anioiak) bai analisi organikoan, bereziki kromatografiarekin lotuta. 2.11. taulan laburbildu dira hainbat metodo.

Hala eta guztiz ere, metodo elementalen erabilera gailendu da metalen analisiak egiteko orduan.

2.13. taula. UV-Vis espektroskopiaren erabilera ingurumeneko ur-analisietan.

Analito mota	Analitoa	Metodoa	λ (nm)
Metalak	<i>Aluminioa</i>	<ul style="list-style-type: none"> Eriokromo zianuro R-rekin erreakzionarazi pH 6an Kolore gorri-arrosako konplexua eratzen da 	535
	<i>Artsenikoa</i>	<ul style="list-style-type: none"> Zn-a erabiliz AsH_3-ra erreduzitu eta zilar dietilditiokarbamatoarekin konplexatu Kolore gorriko konplexua eratzen da 	535
		<ul style="list-style-type: none"> Ditizona duen kloroformoarekin erauzi $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ingurunean Kolore gorriko konplexua eratzen da 	510
	<i>Beruna</i>	<ul style="list-style-type: none"> Fe^{2+}-ra erreduzitu eta o-fenantrolinarekin konplexatu 	510
	<i>Burdina</i>	<ul style="list-style-type: none"> Kolore laranja-gorriko konplexua eratzen du 	518
		<ul style="list-style-type: none"> Ditizona duen kloroformoarekin erauzi NaOH ingurunean Kolore arrosa-gorriko konplexua eratzen da 	
	<i>Kadmioa</i>	<ul style="list-style-type: none"> Cr^{6+} oxidatu eta difenilkarbazidarekin konplexatu Kolore gorri-bioletako konplexua eratzen da 	540
	<i>Kobrea</i>	<ul style="list-style-type: none"> Neokuprinarekin erreakzionarazi baldintza neutro-arinki azidoetan eta kloroformo/metanoletan erauzi Kolore horiko konplexua eratzen da 	457
		<ul style="list-style-type: none"> Persulfatoarekin MnO_4^--era oxidatu Disoluzio morea eratzen du 	525
	<i>Manganesoa</i>	<ul style="list-style-type: none"> Ditizona duen kloroformoarekin erauzi baldintza arinki azidoetan Laranja-koloreko konplexua eratzen da 	492
	<i>Merkurioa</i>	<ul style="list-style-type: none"> Zinkoiarekin konplexatu pH 9an Kolore urdineko konplexua eratzen da 	620
		<i>Zinka</i>	
Metalak ez diren ez-organikoak	<i>Amonioa</i>	<ul style="list-style-type: none"> Hipoklorito eta fenolarekin erreakzionarazi manganeso-gatzak katalizatzaile moduan erabilia Kolore urdina duen indofenola eratzen du 	630
		<ul style="list-style-type: none"> Zr-SPANDS (gorria) konplexuarekin erreakzionarazi ZrF_6^- konplexua eratzerakoan kolore gorriaren galtzea ikusten da 	570
	<i>Fluoruroa</i>	<ul style="list-style-type: none"> Amonio molibdatoarekin erreakzionarazi eta gero erreduzitu SnCl_2-a erabiliz Molibdeno urdina eratzen da 	690
	<i>Fosfatoa</i>	<ul style="list-style-type: none"> Nitritora erreduzitu kadmioarekin eta ondoren, sulfanil-amidarekin eta N-(1-naftil)-etilendiaminarekin erreakzionarazi 	543
		<i>Nitratoa</i>	

	<i>Zianuroa</i>	<ul style="list-style-type: none"> • T kloroaminarekin erreakzionarazi CNCl-a eratzeko eta ondoren, piridina-azido barbituriko batekin • Kolore urdin-gorriko konposatu bat eratzen du 	578
Organikoak	<i>Fenola</i>	<ul style="list-style-type: none"> • 4-aminoantipirina eta $K_3Fe(CN)_6$-arekin erreakzionarazi • Kolore horiko antipirina eratzen du 	460
	<i>Surfaktante anionikoak</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Metileno urdinarekin erreakzionarazi eta kloroformotan erauzi • Ioi bikote urdina eratzen du 	652

8.2.2. Espektroskopia infragorria (FT-IR)

Espektroskopia infragorria erradiazio elektromagnetikoko infragorri-eremuan xurgatzen duten osagaien determinaziorako erabiltzen da. Dipolo iraunkorra duten molekulek infragorri-eremuko argia xurgatzen dutenean gertatzen diren molekulen errotazio eta bibrazio mailen arteko trantsizio espezifikoak aztertuz osagaien informazio estrukturala lor daiteke. Infragorri-eremuaren arabera hiru espektroskopia mota bereiz daitezke (infragorri hurbila, infragorria eta infragorri urruna) tarte bakoitzean lor daitekeen informazioa ezberdina izanik (ikus 2.14. taula).

2.15. adibidea. Espektroskopia infragorriak aplikazio ezberdinak izan ditzake erabiltzen den eremuaren arabera. Adibide gisa hurrengo taulan hainbat aplikazio zehazten dira.

2.14. taula. Espektroskopia infragorriko eremu ezberdinak eta aplikazioak.

Espektroskopia mota	IR eremua (cm ⁻¹)	Aplikazioak
<i>IR hurbila (NIR – near infrared spectroscopy)</i>	12500 – 4000	<ul style="list-style-type: none"> • -CH, -NH, -OH funtzio-taldeak dituzten osagaien analisi kuantitatiboa (fenolak, alkoholak, esterrak, zetonak...) • Amina primario eta sekundarioen identifikazio eta kuantifikazioa
<i>IR (IR – infrared spectroscopy)</i>	4000 – 600	<ul style="list-style-type: none"> • Aktiboak diren funtzio-taldeak identifikazioa (karbonoaren lotura bikoitza edo hirukoitzak, -CH, -CO...), osagaien analisi kualitatiboa eta determinazio estrukturala.
<i>IR urruna (FIR – far infrared spectroscopy)</i>	600 – 250	<ul style="list-style-type: none"> • Konposatu organiko isomeroen analisi kualitatiboa • Konposatu organometalikoaren analisi kualitatiboa (ioi metalikoa argi-eremu honetan sentikorra da) • Atomo astunak eta lotura ahulak dituzten konposatu ez-organikoen analisi kualitatiboa

IR espektroskopiak hainbat aplikazio ditu ingurumeneko arloan, konposatu organiko zein ez-organiko askok energia infragorria xurgatzeko gaitasuna baitute. Izatez, US EPA erakundeak zerrendatutako 189 konposatu toxikoen artean 100 konposatu espektroskopia infragorria erabiliz jarrai daitezke (ikus 2.15. taula).

2.15. taula. Espektroskopia infragorriaren bidez kutsatzaileen analisia ingurumeneko hainbat matrizeetan.

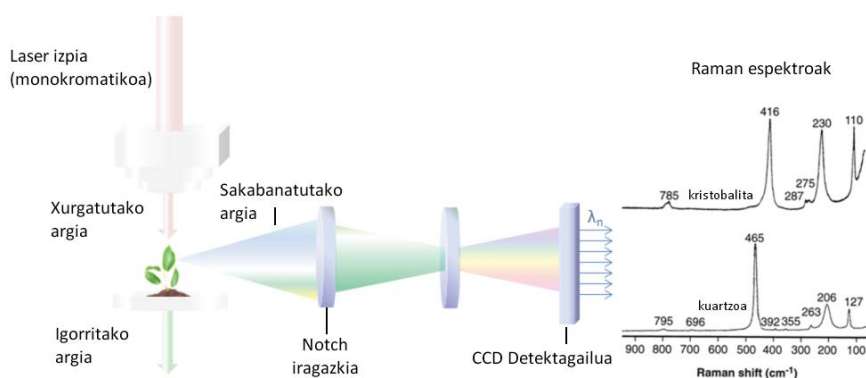
Matrizea	Kutsatzaile kimikoa	IR eremua (cm ⁻¹)	EPA
Airea	CO	2165-2183	40 CFR 50
	CO ₂	2342	-
	O ₃	1045	-
	NO	1920-1870	-
	SO ₂	1361	-
	Azido formikoa	1105	-
	Konposatu organiko lurrunkorak	FTIR bidez momentuan jarraipena	TO 16
Ura	Olio eta koipea	Hidrokarburo, olio begetal eta pareko matrizeetan aplikagarria	413.2
	Konposatu organiko erdi-lurrunkorak	GC-FTIR, GC-MS bidez identifikatu ezin diren isomeroak determinatzeko	8410
	Eter eta alkoholak	Bis(2-kloroetil)eter eta deribatuen konposatuen determinazioa GC-FTIR	8430
Sedimentu	Hidrokarburoak	-	8440

Neurketa horiek egiteko beharrezkoak diren aurretratu-urratsak sinpleak edo urriak dira. Gas-egoeran dauden laginatzat purifikazio-urratsen bat beharrezkoa ez bada, ez da beste aurretratu berezirik behar. Hori dela-eta, gasen uneko monitorizazio jarraitua egiteko aukera ematen du. Lagin likido eta solidoen kasuan, lagina argi infragorriarekiko gardenak diren substantziekin (KBr edo CaF₂) nahastu ondoren lortutako pilula homogeneo gisa neurtzen dira. Azken urteotan teknika hauek izan dituzten garapenen artean, lagin solido edo likidoak zuzenean neurtzeko moldaketen agerrera (ATR, *Attenuated Total Reflectance spectroscopy*) edota *in situ* analisiak egitea ahalbidetzen duten instrumentazio eramangarrien agerrera gailen daitezke.

8.2.3. Raman espektroskopia

Teknika espektroskopiko hau aspalditik ezagutzen den arren, instrumentazio garatuaren beharrianak zeharo atzeratu du teknika honen erabilera hedatua. Gaur egun, teknika honek argi-iturri gisa erabiltzen dituen laserren garapenaren ondorioz, Raman espektroskopia lagin ez-organikoen, organikoen eta biologikoen analisisian aplikatu da.

2.32. irudian ikus daitekeen bezala, Raman espektroskopia, monokromatikoa den laser izpi batek (ultramore-ikusgai edota infragorrien eremuan) molekula energia-maila birtual batera kitzikatzen ditu. Molekula oinarrizko egoerara erlaxatzean, uhin-luzera ezberdinetako sakabanatutako argi-izpiak igor ditzake: molekula xurgatu dituen energia berekoak (Rayleigh sakabanaketa elastikoa) eta xurgatu dituen energia ezberdinekoak alegia. Azken horiek maila askoz txikiagoan gertatzen dira: Stokes edo Raman sakabanaketa (energia galtzen du) eta anti-Stokes sakabanaketa (energia irabazten du). Galdu edo irabazi duen energia konposatu bakoitzaren menpekota izango denez, edozein egoeratan aurkezten diren konposatuen (likidoak, gasak eta solidoak) estruktura kimikoa determinatzeko teknika ez-suntsigarria (aurretratamenturik behar ez duen teknika) da. Gainera, diametro estua duten laserrak erabiltzen direnez, gainazal txikietan aplika daitezke analisiak eta, ondorioz, lagin heterogeneoen analisia, ezpurutasunen detekzioa eta identifikazioa ere egin daiteke.



2.32. irudia. Raman espektroskopiaren funtsa (ezkerrean) non laser izpi monokromatikoa eta Raman eremuan dispersatutako argia adierazi diren, eta bi mineralen espektroak (eskuinean).

Raman espektroskopiak espektroskopia infragorriarekiko informazio gehigarria eman dezake. Izatez, estruktura kimiko berdina duten polimorfoen arteko bereizketa (CaCO_3 kaltzita edo aragonitoa den bereiz dezake), hidratazio-egoera ezberdina duten espezieen bereizketa edota mineraletan dauden inklusioen detekzioa ahalbidetzen ditu. Horretaz gain, beste teknika batzuetan ez bezala, uraren interferentzia txikia da eta hezeak diren eta tratatu gabeko laginen analisi zuzena ere bideragarri egiten du.

Beraz, Raman espektroskopiaren bitartez jasotako Raman espektro batean osagai askoren aldibereko bibrazio-modu ezberdinen erantzuna jaso daiteke. Adibide gisa, $200\text{-}1.200\text{ cm}^{-1}$ bitartean molekula ez-organikoen loturen bibrazioa detekta daiteke, $1.000\text{-}1.700\text{ cm}^{-1}$ bitartean konposatu karotenoideo, klorofila edo azido humiko/fulbikoen seinalea detekta daiteke, eta frekuentzia altuagoetan, $2.700\text{-}4.000\text{ cm}^{-1}$ bitartean konposatu organikoei dagozkien loturen bibrazioak

nabarmentzen dira. Oro har, Raman espektroskopia eta espektroskopia infragorria batera erabiltzen dira informazio molekular eta estruktural argia lortzeko, bai laborategiko instrumentazioa bai *in situ* analisiak egiteko instrumentazio eramangarria erabilia.

8.2.4. Erresonantzia magnetiko nuklearra (NMR)

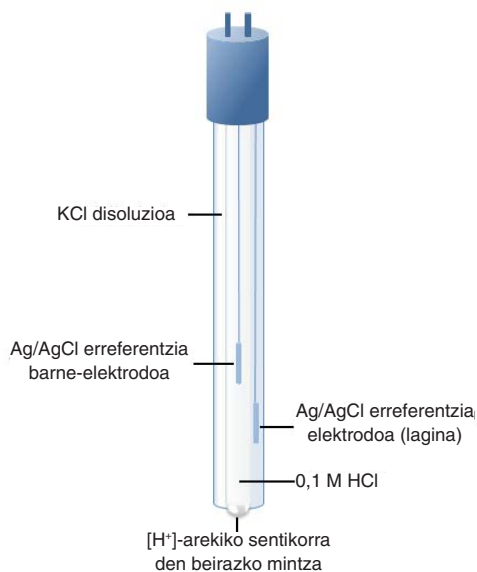
Erresonantzia magnetiko nuklearra (NMR, *Nuclear Magnetic Resonance*), espektroskopia infragorriarekin eta masa-espektrometriarekin batera, konposatu organiko eta biokimikoen determinazio estrukturala determinatzeko erabilienetarikoa da. Teknika hau, lagina eremu magnetiko indartsuen eraginpean nukleoak xurgatzen duen irrati-maiztasunen erradiazioa (4 MHz eta 1 GHz bitartean) neurtzean oinarritzen da. Molekulak xurgatzen duen erradiazioa nukleotik gertu dauden atomoek eragiten dutenez, xurgatutako energia molekularen ezaugarrien arabera izango da, eta, beraz, molekularen egitura determinatzeko teknikarik egokiena da. Orokorrean neurtzen diren nukleoak ^1H , ^{13}C , ^{19}F eta ^{32}P (espin zenbaki kuantikoa 1/2 dute) dira. Neurketa sentikorrenak ematen dituzten nukleoak ^1H eta ^{13}C dira, molekula organikoetan kontzentrazio altuetan baitago. Beste tekniketan bezala, xurgatzen den energia laginen kontzentrazioarekiko proportzionala denez, analisi kualitatiboaz gain analisi kuantitatiboan ere erabil daiteke. Hala ere, masa-espektrometriarekin edo ultramore-ikusgai espektroskopiarekin alderatuz sentikortasun baxua duenez, neurketa kuantitatiboan aplikazioak urriak dira.

9. TEKNIKA ELEKTROKIMIKOAK

Teknika elektroanalitikoak disoluzio baten korrante, potentzial eta erresistentziaren neurketan oinarritzen dira, eta neurketa horiek disoluzioan dagoen analitoaren kontzentrazioarekin erlazioa daitezke. Teknika mota hauekin laginen parametro fisiko-kimiko ezberdinak determina daitezke, hala nola metalen kontzentrazioa, metalak ez diren osagai ez-organikoen kontzentrazioa, pH-a, alkalinitatea edota eroletasuna besteak beste. Propietate horiek aurretiaz aipatutako teknikekin azter daitezkeen arren, teknika elektroanalitikoek hainbat abantaila aurkezten dituzte: analisi merkeagoak, erantzun azkarra eta *in situ* neurtzeko gaitasuna. Teknika hauen artean potentziometria, voltamperometria, coulombimetria eta konduktrimetria biltzen dira.

9.1. Potentziometria

Potentziometria-tekniken artean bi metodo bereiz daitezke: potentziometria zuzena eta zeharkako potentziometria edo balorazio potentziometrikoa. Teknika horietan erreferentziako elektrodoak eta lan-elektrodoak erabiltzen dira, eta neurketa lan-elektrodoak erreferentzia elektrodoarekiko jasaten duen potentzial-aldaketan oinarritzen da. Potentzial-aldaketa hori neurtu nahi diren osagai kimikoen kontzentrazioaren arabera izango da.



2.33. irudia. Beirazko elektrodo konbinatuaren eskema. Bertan bi atal ikus daitezke, alde batetik, H^+ -arekiko selektiboa den mintza, eta bestetik, barnean Ag/AgCl erreferentziako elektrodoa.

Potentziala neurtzeko erabiltzen diren tresnen artean voltmetroak, potentziometroak edo pH-metroak aurkitzen dira. Horrez gain, potentziala modu selektibo batean neur daitekeela esan behar da, hau da, zundak, nolako mintza duen (ikus 2.16. taula), konposatu jakin bat neurtzeko gai izango da, eta hori dela-eta, zunda horiei elektrodo selektiboa esaten zaie. 2.33. irudian beirazko elektrodoa ikus daiteke, pH-a neurtzeko erabiltzen dena.

Teknika elektroanalitikoaren artean, esan daiteke ezen ingurumeneko arloetan potentziometria dela teknika erabilienetakoa aplikazio nagusien artean pH eta ioien neurketa izanik (ikus 2.16. taula).

2.16. taula. Ioi elektrodo selektibo motak eta aplikazioak.

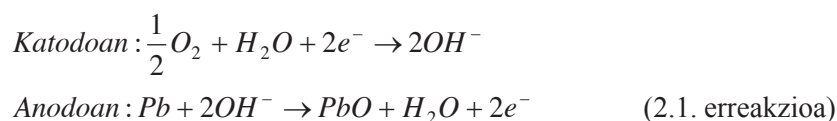
Mintz selektibo mota	Analitoak
Beirazko elektrodoa (Ag/AgCl)	H^+ , Ag^+ , K^+ , Li^+ , Na^+ , NH_4^+
Fase solidoak (matrize kristalinoa)	Br^- , Cl^- , CN^- , F^- , I^- , SCN^- , S^{2-} , Ag^+ , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+}
Fase likidoak	BF_4^- , ClO_4^- , NO_3^- , Ca^{2+} , K^+ , $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ (gogortasuna)

9.2. Voltamperometria

Voltamperometria metodo elektrokimiko dinamikoa da, hots, denbora konkretu batean potentzial-aldaketa aplikatzean lagin batek jasaten duen korrante-aldaketa neurtzen duen teknika da. Kasu honetan, zelula elektrolitiko hiru elektrodoz osatua

dago: erreferentziazko elektrodoak, lan-elektrodoak eta intentsitatea neurtzen duen elektrodo osagarria. Voltamperemetrían, lan-elektrodoari aldakorra den potentziala aplikatzen zaio espontaneoki ezin gerta daitekeen erreodox erreazio bat gauzatzeko. Aldi berean, erreazio horien ondorioz lan-elektrodoaren eta erreferentziazko elektrodoaren artean gertatzen den intentsitate-aldaketa elektrodo osagarriak neurtzen du.

Ingurumeneko aplikazio nagusien artean oxigeno disolbatuaren neurketa aurki dezakegu. Elektrodoak eramangarriak izanik *in situ* neurketak egiteko aukera ere badago. Kasu horretan, elektrodoan eraturako korronea oxigenoaren difusio-ratioaren menpekota da, eta, ondorioz, laginean dagoen oxigenoaren kontzentrazioaren menpekota. Instrumentuek zuzenean irakurtzen dute disolbatutako oxigenoaren edukia (% 0-100 eskalan). Gertatzen diren erreazioak honakoak dira:



Voltmetriaren beste aplikazioetako bat traza-mailan dauden metalen aldibereko analisia da, birdisolbatze-voltmetria anodikoa eta birdisolbatze-voltmetria katodikoa moldaketak erabilita (ikus 2.17. taula).

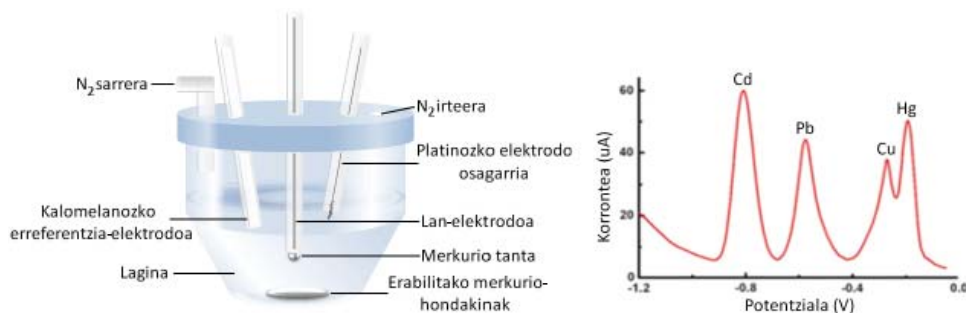
2.17. taula. Birdisolbatze-voltmetria erabilita neur daitezkeen elementuen zerrenda.

Birdisolbatze voltamperemetría	Analitoak
Anodikoa	Ag ¹ , As, Au ¹ , Ba, Bi, Cd, Cu, Ga, Ge, Hg ¹ , In, K, Mn, Ni, Pb, Pt, Sb, Sn, Tl, Zn
Katodikoa	Br, Cl ⁻ , CN ⁻ , I ⁻ , S ²⁻

¹Karbono edo urrezko elektrodo solidoak erabilita neurtzen diren elementuak.

2.34. irudian ikus daitezkeen bezala, voltmetrián erabiltzen den aparatua hiru elektrodo dituen zelula elektrolitiko bat da: (i) lan-elektrodoak (merkurio tanta bat), (ii) erreferentziazko elektrodoak, eta (iii) korronea neurtzen duen elektrodo osagarria. Lehenengo urratsean determinatu beharreko analitoaren aurrekontzentrazioa gertatzen da lan-elektrodoaren gainean.

Lan-elektrodoak erreferentziazko potentzialarekiko potentzial negatiboa du, eta bertan, ioi metalikoen erredukzio-erreazioa gertatzen da ($M^{2+} + 2e^- \rightarrow M$). Erreazio hori baldintza kontrolatuetan eginez gero, elektrodoaren gainazalean ezartzen den metala disoluzioan zegoen kontzentrazioaren arabera izango da. Denbora konkretu batean, elektrodoaren potentziala balio positiboetara aldatzen da eta metalaren oxidazioa gertatzen denez ($M \rightarrow M^{2+} + 2e^-$) analitoa disolbatu egiten da. Potentzial-aldaketa hauek zehazki kontrolatuta hainbat elementuren aldibereko analisia burutu daiteke.



2.34. irudia. Ezkerraldean voltamperemetrían erabiltzen den merkuriozko tantako zelula elektromikoa (bertan, Hg-aren elektrodoa, lan-elektrodoa eta erreferentziazkoa bereiz daitezke) irudikatu da eta eskuinean voltamperegrama bat.

9.3. Konduktimetria

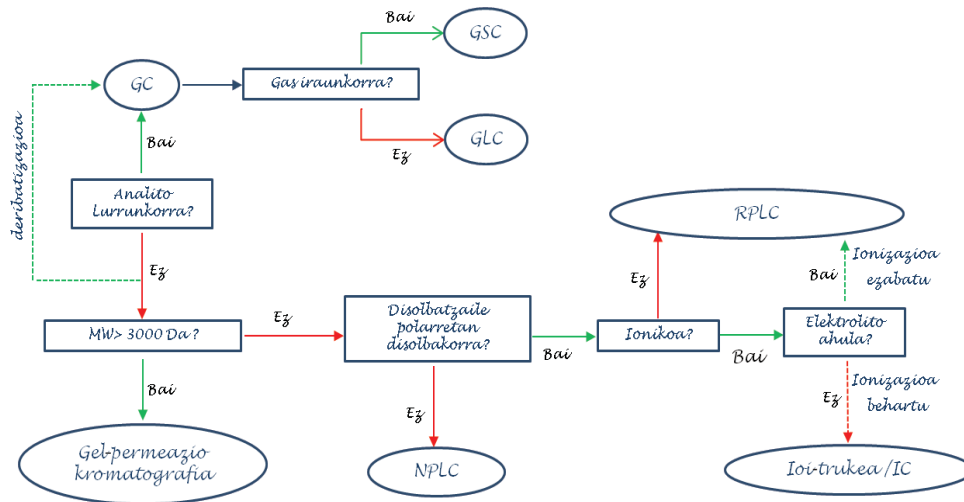
Konduktimetria lagin batek duen eroaletasuna neurtzean oinarritzen da, hau da, disoluzio bati intentsitate konstante bat aplikatuz gero, disoluzioak korrontea garraiatzeko duen gaitasuna neurtzen du. Konduktimetria disoluzioan ioi bakun moduan agertzen diren espezieen analisi kuantitatiboa burutzeko erabiltzen da, hala nola espezie azido, basiko, konplexu ioniko edo beraien nahasturen analisisa egiteko.

10. BANAKETA-TEKNIKAK: KROMATOGRAFIA

Aurreko ataletan aipatutako teknika instrumentalek analitoen aldibereko analisisa edo analisi espezifikoa gauzatu dituzte. Hala ere, ohikoa da, batez ere ingurumeneko arloko laginen analisisan, kutsatzaile-nahaste handia aldi berean aztertu behar izatea. Kromatografiak analitoak detektatu aurretik banatu egiten ditu, hainbat aldi berean inolako interferentziarik gabe neurtzeko aukera emanik. Analitoen ezaugarriak kontuan harturik, kromatografia-metodo ezberdinak erabili behar dira, hala nola: gas-kromatografia gas iraunkor eta analito lurrunkor eta erdi-lurrunkorrenzat, likido-kromatografia analito ez-lurrunkor eta erdi-lurrunkorrenzat, eta ioi-kromatografia espezie ionikoentzat (ikus 2.35. irudia).

Kromatografia-metodoetan analitoen banaketa hauek bi fase ezberdinekiko duten afinitatearen arabera izango da, hots, fase geldikor eta fase mugikorrarekiko duten afinitatearen arabera banatuko dira. Gas-kromatografian analitoen banaketa fase geldikorraren eta fase mugikor gaseosoaren artean gertatzen da, eta, beraz, banaketaren ezaugarriak nabarmenena analitoen lurrunkortasuna izango da. Irakite-tenperatura baxua duen analito lurrunkorrenak erretentzio txikiagoa izango du, eta irakite-tenperatura altuagoa dutenek erretentzio handiagoa. Likido-kromatografian, banaketa molekulen polaritatearen arabera burutzen da. Fase geldikor eta mugikorraren polaritate erlatiboaren arabera alderantzizko faseko likido-kromatografia (RPLC) eta fase normaleko likido kromatografia (NPLC) desberdin ditzakegu: lehenengoan

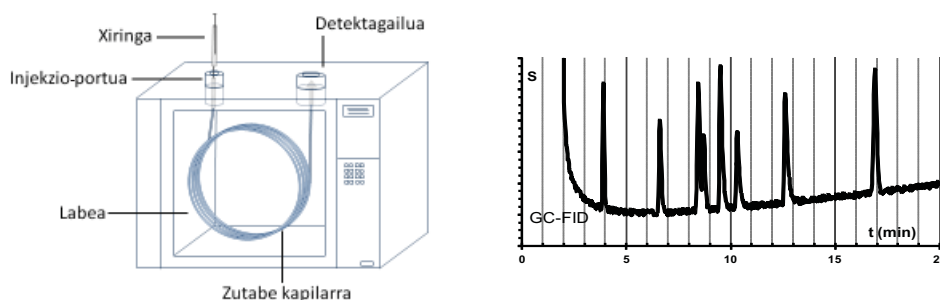
fase geldikorraren polaritatea mugikorrarekiko baxua den bitartean, bigarreanean fase geldikorra fase mugikorra baino polarragoa da. Lurrunkortasun eta polaritateaz ez ezik, konposatuek duten tamainaren arabera (gel-permeazio kromatografia) edota kargaren arabera (ioi-kromatografia) ere bana daitezke.



2.35. irudia. Kromatografia-metodoen erabilera analitoen ezaugarrien arabera.

10.1. Gas-kromatografia

Aurretiaz aipatu bezala, gas-kromatografian (GC), gas-egoeran dagoen fase mugikorak analitoak zutabe kapilar batetik narrastuko ditu. Zutabe horretan analitoak banatuko dira fase geldikorrarekiko duten afinitatearen arabera. Teknika honekin, 350-400 °C baino tenperatura baxuagoetan lurrunkorrak diren osagai egonkorak determina daitezke. Sistema instrumentalari dagokionez, 2.36. irudian gas-kromatografoaren eskema orokorra ikus daiteke. Modu labur batean, gas- edo likido-egoeran dagoen lagina mikroxiringa baten laguntzaz bero dagoen injekzio-portuan sartu eta lurrunketa-prozesuaren ondoren, gas garraiatzaileak (orokorrean He, H₂ edo N₂) lagina labean dagoen zutabe kapilarrera bideratzen du. Bertan, laginaren osagai desberdinek fase geldikorrarekiko duten afinitate eta elkarrekintzen ondorioz, analitoak banatuta heltzen dira zutabearen muturrean kokatutako detekzio-sistemara. Banaketaren adierazpena kromatogramen bitartez uler daiteke eta eluzio-denboraren arabera gailur kromatografiko bakoitzaren seinaleak analitoaren informazio kualitatiboa eta kuantitatiboa ematen du.



2.36. irudia. Gas-kromatografo baten eskema eta analisiaren ondoren lortzen den kromatograma.

GCak banaketa eraginkorrak bermatzen ditu, eta detektagailu sentikorrek akoplatuta analisi sentikor eta espezifikoak ahalbidetzen ditu. GCrako zutabe ugari daude merkatuan, eta zutabe bat aukeratzeko orduan fase geldikorraren naturaz gain zutabearen dimentsioak ere kontuan hartu behar dira. Fase geldikorraren naturari dagokionez, analitoaren ezaugarriak eta laginarekin eta detektagailuarekin duen bateragarritasuna kontuan hartu behar dira. Adibide gisa, 2.18. taulan GCan oinarritutako hainbat aplikaziotarako erabiltzen diren fase geldikorrak zehazten dira.

Dimentsioaren eta paketatze-moduaren arabera, gaur egun, zutabe kapilarrak dira erabilienak eta eraginkortasun egokiena aurkezten dutenak. Ohiko zutabeak 15-30 metrokoak dira, baina nahaste konplexua banatzeko zutabe luzeagoak ere erabil daitezke, hala nola 60-100 metrokoak. Barne-diametro handiak dituzten zutabeak (0,53 mm) laginaren kantitate handiagoa injektatzea ahalbidetzen dute eta sentikortasun baxuko detektagailuetara akoplatzen dira normalean. Detekzio-mugatik gertu dauden analitoen determinaziorako, berriz, sentikortasun altuko detektagailuak erabiltzeaz gain (masa-espektrometria adibidez), diametro estuagoak dituzten zutabeak (0,25 mm) dira erabilgarrienak. Bestalde, zutabe kapilarraren barne-diametroa eta fase geldikorraren lodiera zuzenki erlazionatuta daude. Fase geldikor lodiagoko zutabeak (1-5 μm) lagin-kantitate gehiago jasateko gai dira, lagin kontzentratuak edo analito oso lurrunkorak analizatzeko erabilgarriak izan daitezke baina fase geldikor finagoek baino (0,1-0,25 μm) eraginkortasun txarragoa erakusten dute. Hori dela-eta, traza-mailan dauden analitoen determinazioa egiteko edo lagin konplexuetan analitoen banaketa egiteko fase geldikor meheak dituzten zutabeak erabiltzen dira aplikazio gehienetan.

2.16. adibidea. Gas-kromatografian dauden zutabe ezberdinen arabera eraman daitezkeen banaketa eraginkorrak eta aplikazioak.

2.18. taula. Gas-kromatografian erabiltzen diren fase geldikorrek eta aplikazioak.

Fase geldikorra	Polaritatea	Gehienezko T	Aplikazioak
<i>Polidimetil siloxanoa</i>	Ez-polarra	350 °C	Analito ez-polarren analisia: hidrokarburoak, PAH, PCB, drogak, esteroideak
<i>Poli(fenilmetildimetil) siloxanoa (% 10 feniloa)</i>	Ertaina	350 °C	Konposatu halogenatuak, gantz-azidoak, alkaloideak, drogak
<i>Poli(fenilmetildimetil) siloxanoa (% 50 feniloa)</i>	Ertaina	250 °C	Pestizidak, drogak, esteroideak, glikolak
<i>Poli(trifluoropropil-dimetil) siloxanoa</i>	Ertaina	200 °C	Konposatu aromatiko kloratuak, nitroaromatikoak, alkilo-taldeekin ordezkaturako bentzenoak
<i>Polietelinglikola</i>	Oso polarra	250 °C	Alkoholak, aldehidoak, zetonak, konposatu aromatikoen isomeroak (xilenoak)
<i>Poli(dizianoalidimetil) siloxanoa</i>	Oso polarra	240 °C	Gantz-azidoak, azido askeak, alkoholak

Zutabe kapilarrak erabiltzerakoan, eta batez ere zutabe estuak erabiltzerakoan, injektatutako bolumenak zehatza eta doia izateaz gain txikia ere izan behar du (1-2 µL bitartean). Injekzio horiek burutzeko hainbat teknika ezagutzen dira: (i) banaketa-injekzioa (*split*); (ii) banaketa gabeko injekzioa (*splitless*), eta (iii) bolumen handiko injekzioa (*large volume injection*). *Split* injekzioan, xiringa baten laguntzaz lagina tenperatura altuan dagoen injekzio-portuan injektatzen da, eta, ondoren, gasa den fase mugikorrek lurrunaren zati bat zutabearen buru-gunera zuzentzen du. *Splitless* injekzioan, berriz, lurrundu den guztia fokatzen da zutabearen buru-gunean. Azken injekzio-teknika hori analitoa kontzentrazio-maila baxuan analizatu behar denean erabiltzen da batik bat, eta *split* injekzioa kontzentrazio altuagoetan lan egin nahi denean edo matrize lohia duten laginekin lan egin behar denean. Hala ere, gaur egungo erronka analitikoak detekzio-muga baxuak dituzten metodo analitikoaren garapenean daude. Hori dela-eta, bolumen handiagoak (100 µL) injektatzea ahalbidetzen duten injekzio-tekniken garapenak kutsatzailea ng/L maila baxuetan laginean detektatzeko aukera ematen du. Injekzio-teknika mota horietan laginean dagoen disolbatzailea lurruntzen da analitoak kriogenikoki tranpa batean atxikitzen diren bitartean. Aurrekontzentrazio-urrats horren ondoren, injekzio-portua berriz berotu eta zutabera bideratzen dira. Bolumen handiko injekzio-teknikak erabiltzen dituzten metodologiak gero eta ugariagoak dira ingurumeneko aplikazioetan.

Ingurumeneko traza-analisietarako erabiltzen diren ohiko GC detektagailuen ezaugarri eta aplikazioak 2.19. taulan laburbiltzen dira. TCDa detektagailu unibertsala izan arren, hots, banatu diren konposatu guztien detekzioa ahalbidetzen du, traza-

mailan dauden konposatuen determinazioa aurrera eramateko duen sentikortasuna baxua da. Hori dela-eta, selektiboagoak diren baina sentikortasun handiagoa duten detektagailuek garrantzi handia dute ingurumen-analisiaren eremuan. ECD detektagailuak adibidez, kloro edota atomo elektronegatiboak dituzten molekulen detekziorako selektiboak direnez, pestizida organokloratu edota organofosforatuen analisia burutzeko asko erabiltzen dira. Hala ere, gaur egun gehien erabiltzen den detektagailua masa espektrometria (MS) da, zeren, konposatu organiko guztiak detektatzeko ahalmena izateaz gain, analisi sentikor eta selektiboak ahalbidetzen baititu. Detektagailu horrek analito-masa konkretu batzuen aurrean erantzun dezake, lortutako kromatograman informaziorik galdu gabe eta ematen duen erantzuna asko sinplifikatuz. Gaur egun GC-MS teknikan oinarritutako metodo analitiko ugari erabiltzen dira bai ikerketaren bai errutinazko analisisien eremuetan.

2.17. adibidea.

2.19. taula. Gas-kromatografian erabiltzen diren detektagailuen ezaugarri eta aplikazioak.

Detektagailua	Oinarria/Ezaugarriak	Aplikazioak
<i>TCD (Thermal Conductivity Detector)</i>	Eroletasun termikoaren aldaketen jarraipena	Konposatu organikoentzat detektagailu unibertsala
<i>FID (Flame Ionization Detector)</i>	Analitoak H ₂ -O ₂ sugarretik pasarazi eta ionizatu	C eta H duten konposatuentzat unibertsala
<i>ECD (Electron Capture Detector)</i>	Konposatu elektronegatiboek ⁶³ Ni-tik askatzen diren elektroien harrapatzea	Halogenoentzat edo atomo elektronegatiboak dituzten konposatuentzat selektiboa. Hidrokarburoek ez dute seinalerik ematen
<i>PID (Photoionization Detector)</i>	Konposatuak UV argiarekin ionizatu FIDa baino 35 aldiz sentikorra	Konposatu aromatikoenentzat selektiboa
<i>NPD (Photoionization Detector)</i>	Metal alkalino baten gainazalean ionizatu	N eta P duten konposatuentzat selektiboa
<i>FPD (Flame Photometric Detector)</i>	Analitoak sugarretik pasarazi eta S edo P duten konposatuak erretzeko igortzen duten kimiluminiszentzia neurtzen da 394 nm (S) eta 526 nm-tan (P)	S eta P duten konposatuentzat selektiboa
<i>MS (Mass Spectrometry)</i>	Elektroi-bonbardaketa edo ionizazio kimikoa	Konposatu organikoentzat selektiboa, molekularren egituraren informazioa ematen du

2.18. adibidea. EPA erakundeak kutsatzaile organiko prioritario moduan kontsideratu dituen bost konposatu aztertu nahi dira gas-kromatografia bidez: bentzenoa, DDTa, β -hexakloroziklohexanoa, klordanoa eta trikloroetilenoa. Aukeran dauden detektagailuen artean (TCD, FID, ECD, PID, NPD eta MS) laburbildu detektagailu bakoitzaren aplikagarritasuna aukeratutako bost konposatuak aztertzeko.

Konposatuen egitura kimikoa kontuan hartuta, hidrokarburua den bakarra bentzenoa da eta besteak organokloratuak dira. Detektagailu bakoitzaren aplikagarritasuna konposatu bakoitzarentzat hurrengo taulan laburbiltzen da (✓) aplikagarria eta (x) ez-aplikagarria.

2.20. taula. Detektagailuen zenbait erabilera.

Detektagailua	TCD	FID	ECD	PID	NPD	MS
Bentzenoa	✓	✓	x	✓	x	✓
DDTa	✓	✓	✓	✓	x	✓
β - HCH	✓	Eskasa	✓	x	x	✓
Klordanoa	✓	Eskasa	✓	✓	x	✓
TCEa	✓	Eskasa	✓	x	x	✓

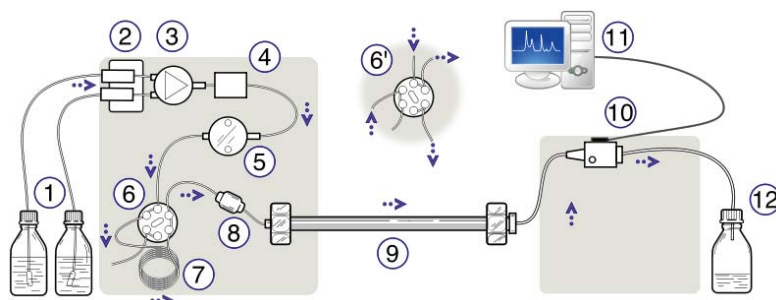
TCDa eta MSA detektagailu unibertsalak direnez, bost konposatuak aztertzeko egokiak izan daitezke. NPDA N eta P-a duten konposatuentzat selektiboa denez, aplikagarritasun urria izango du aukeratutako analitoen detekzioan. FIDaren sentikortasuna konposatuak dituen C atomo kopuruarekin zuzenki erlazionatuta dago. Hori dela-eta, FIDA bentzenoa eta DDTa detektatzeko sentikorra izan daitekeen bitartean, erantzun eskasa izango du beste hiru konposatuentzat. ECDA oso sentikorra eta selektiboa da konposatu halogenatuen detektziorako, beraz detektagailu aproposena izango da analito guztientzat, bentzenoarentzat izan ezik. PID detektagailuari dagokionez, konposatuak ionizatzeke argi ultramore-ikusgaia erabiltzen duenez, lotura aseak dituzten konposatuentzat ez da aplikagarria izango.

10.2. Likido-kromatografia

Bereizmen altuko likido-kromatografiak (HPLC) banaketa-tekniken artean multzo zabala eta garrantzitsua osatzen du, fase mugikor / fase geldikor / analito-sistema hirukoitzak laginean dauden osagaien banaketa burutzeko bestelako aukerak ematen baititu. Kromatografo likido baten eskema 2.37. irudian ikus daiteke.

Izan ere, analitoek fase mugikorrek narrastuta fase geldikorra zeharkatzen dute eta fase biekiko aurkezten dituzten elkarrekintza ezberdinen arabera banatuko dira. Era horretan, fase mugikorrarekiko bateragarritasuna oso handia bada, ez da fase geldikorrean atxikiko eta bereizketa ematea zaila izango da. Kontrara, fase geldikorrarekiko duen bateragarritasuna handiegia bada, erretentzio handia izango du eta banaketa gehiegi luzatuko da. Hori dela-eta, bereizmen egokia duten banaketak

lortzeko fase mugikorraren indar eluotropiko egokia aukeratu behar izaten da eta, askotan, analitoen eluzioa aurrera doan neurrian fase mugikorraren konposizioa aldatu egiten da, indar eluotropiko baxutik (hasieran analitoen erretentzioa) altuagoetara (oso atxikita gelditzen diren analitoen eluzioa). Fase mugikorraren natura-aldaketa horri gradiente deritzogu. Fase geldikorrari dagokionez, haren naturak garrantzi handia izango du banaketan, eta ildo nagusitan bi mota bereiz daitezke: fase normaleko likido-kromatografia eta alderantzizko faseko likido-kromatografia (ikus 2.21. taula). Hala ere, ingurumenean agertzen diren kutsatzaile asko hidrofobikoak direnez, alderantzizko fasean lan egitea ohikoa da C_8 edo C_{18} fase geldikorrek lehen aukera izanik.



2.37. irudia. Kromatografo likido baten eskema: 1) fase mugikorraren ontziak, 2) fase mugikorretik gasak ezabatzeko unitatea, 3) gradienteak finkatzeko balbula, 4) faseak nahasteko unitatea, 5) presion altuko ponpa, 6) lagina sartzeko giltza, 7) laginaren kiribila, 8) aurrezutabea, 9) zutabe analitikoa, 10) detektagailua (adib., UV-Vis espektrofotometroa edo fluorimetroa), 11) datuak biltzen dituen unitatea, 12) frakzioak biltzeko unitatea edo hondarrak.

Fase geldikor eta fase mugikorraren naturaren hautaketa banaketa egokia burutzeko parametro kritikoa den arren, HPLCn badaude banaketaren bereizmena hobetzen duten hainbat parametro garrantzitsu, hala nola zutabe kromatografikoaren luzera, fase geldikorraren partikula-tamaina eta partikulen poroen tamaina. 3-10 μm -ko partikula-tamaina eta 4,60 edo 3,0 mm-ko barne-diametroa duten zutabe kromatografikoak dira lehen aukera gisa erabilienak. 5 μm -ko partikula-tamaina duten zutabeek ematen dituzte emaitzarik eraginkorren, errepikakorren eta zehatzenak. Izatez, partikula-tamaina txikiagoa izateak bereizmenaren gaitasuna hobetzen du, eta zutabe kromatografiko laburrekin zutabe kromatografiko luzeek bermatzen duten banaketa ahalbidetzen dute. Gaur egun aplikazio gehienak partikula txikiak dituzten zutabe laburrak erabiltzean oinarritzen dira (UPLC, *Ultra High Performance Liquid Chromatography*), bereizmen handiko kromatograma laburrak gauzatuz. 3,0 mm-ko barne-diametroa duten zutabeek fase mugikor gutxiago erabiltzen dute, beraz, detektagailu gisa masa-espektrometria erabiltzean oso aplikagarriak dira.

2.19. adibidea. HPLCn gehen erabiltzen diren fase mugikorrek eta geldikorrek.

2.21. taula. Analito neutroen (azidoak, anfoteroak, gatz organikoak) banaketarako HPLC motak eta ezaugarriak.

Kromatografia mota	Aukeratze-baldintzak	Fase geldikorra		Fase mugikorra	
		Natura	Erabilienak	Natura	Erabilienak
<i>Fase normala</i>	<ul style="list-style-type: none"> Disolbatzaile organikoetan nahaskorrek diren analitoen banaketarako lehen aukera Isomeroen banaketarako Prestatze-kromatografian 	Polarra	Silika: SiO ₂ Ziano: [(CH ₂) ₃ CN] Diol: [(CH ₂) ₂ CH ₂ (OH)-CH ₂ OH] Amino: [(CH ₂) ₃ NH ₂]	Ez-polarra	Hexano EtAz CH ₃ Cl
<i>Alderantzizko fasea</i>	<ul style="list-style-type: none"> Ur-disolbatzaile organikoekin nahaskorrek diren analito neutroak 	Ez-polarra	R-C ₈ R-C ₁₈ R-phenil R-TMS	Polarra	H ₂ O MeOH AzN THF

HPLCaren moldaketa ezberdinak dauden arren, ohiko likido-kromatografiaren sistema eta haren osagaiak 2.39. irudian zehazten dira: (a) fase mugikorra gordetzeko ontzia eta desgasifikazio-unitatea, (b) ponpa, (c) injekzio-sistema, (d) zutabea eta (e) detektagailua. Iragazitako disolbatzaile puru eta desgasifikatuak fluxu konstante eta zehatzarekin zutaberantz bideratzen dira. Horretarako presio altuak jasan ditzaketen ponpa binario edo kuartenarioak erabiltzen dira. Oro har, 3-5 mm-ko barne-diametroko eta 100-300 mm-ko luzerako zutabeak erabiliz, 1-2 mL/min-ko fluxuetan lan egin nahi bada, sistemak 1.000-3.000 psi (~70-210 bar) bitarteko presioak jasaten ditu. Ponpa eta zutabearen artean $\approx 20 \mu\text{L}$ (edo $\approx 2 \mu\text{L}$ zutabe txikiak erabiltzen direnean) lagin injektatzea ahalbidetzen duen injekzio-sistema egoten da, eta lagina zutabera zuzendu aurretik zutabe analitikoaren ezaugarri berdinak dituen aurrezutabe batetik pasatzen da. Ondoren, zutabe analitikoan laginaren osagaiak banatu eta detektagailuan neurtzen dira.

HPLCn erabiltzen diren ohiko detektagailuak 2.20. taulan laburbiltzen dira. GCarekin konparatuta, HPLCari akoplatu dakizkiokeen detektagailuak urriagoak dira.

2.20. adibidea. Likido kromatografoari lotuta aurki daitezkeen detektagailuak.**2.22. taula.** Kromatografia likidoan erabiltzen diren detektagailuak, aplikazio batzuk eta ohikoa den detekzio-muga.

Detektagailua	Aplikazioak	Detekzio-muga
<i>UV-Vis</i>	UV-Vis eremuan xurgatzen duten konposatuentzat espezifikoa	1 pg
<i>Fluorescence</i>	Fluoreszentzia igortzen duten konposatuentzat espezifikoa	10 fg
<i>Refractive index</i>	Analitoak detektagailua zeharkatzean gertatzen den errefrakzio-indizearen aldaketa neurtzen da Detektagailu unibertsala baina isokratikoan egindako metodoentzat balio du soilik	10 ng
<i>Conductivity</i>	Eroaletasunaren aldaketaren jarraipena. Konposatu ionikoentzat espezifikoa	500 pg
<i>MS (Mass Spectrometry)</i>	Detektagailu unibertsala	1pg

Ezagutzen diren konposatu organikoen % 85 ez dira nahikoa lurrunkorrak GC bidez banatzeko, hori dela-eta, analito ez-lurrunkor edo erdi-lurrunkorrak banatu eta determinatzeko HPLCn oinarritzen diren aplikazioak ugari dira. Ingurumeneko matrize ezberdinetan hainbat aplikazio aurki ditzakegu: (i) aldehido, ketona, fenol, kresol, formaldehido eta PAHen analisisa airean; (ii) N-metilkarbamatoak, benzidinak eta PAHak uretan; (iii) eta beste hainbat konposatu ez-lurrunkor: akrilamida, akrilonitriloa, akroleina, konposatu nitroaromatikoak eta nitraminak, tetrazenoa edota nitroglizerina beste hainbat konposaturen artean.

10.3. Jariakin gainkritikoen kromatografia

Jariakin gainkritikoen kromatografia, GCaren eta HPLCaren ezaugarriak konbinatzen dituen banaketa-teknika dela esan daiteke. Banaketa teknika horretan, CO₂-aren jariakin gainkritikoa erabiltzen da fase mugikor moduan, eta analitoak bertan disolbatzean zutabe kromatografikoan zehar garraiatzen dira. Zutabe paketauak zein kapilarrak erabil daitezke banaketa aurrera eramateko eta, detektagailuari dagokionez, UV-Vis edota CO₂-a ezabatuz gero FID detektagailua ere erabil daiteke. Hiru banaketa-tekniken konparazioa 2.23. taulan laburbiltzen da.

2.21. adibidea.

2.23.taula. Jariakin gainkritikoen kromatografia eta gas-kromatografiaren eta likido-kromatografiaren arteko konparazioa.

<i>Ezaugarria</i>	<i>SFC</i>	<i>GC</i>	<i>LC</i>
<i>Fase mugikorra</i>	Jariakin gainkritikoa (CO ₂)	Gasa (H ₂ , He, N ₂)	Likidoa (ad., H ₂ O:MeOH)
<i>Zutabe kromatografikoa</i>	Kapilarra/Paketatua	Kapilarra (barne diametroa ≈ 50 μm)	Paketatua (barne diametroa ≈ mm)
<i>Banaketa-mekanismoa</i>	Disoluzio-hauspeatzea	Partizioa, adsortzioa...	Partizioa, adsortzioa...
<i>Banaketan eragin gehien duen parametroa</i>	Presio eta tenperatura	Tenperatura	Fase mugikorraren konposizioa (indar eluotropikoa)
<i>Detektagailua</i>	UV-Vis FID (CO ₂ -a aurretiaz ezabatua)	Hainbat baina inoiz ez UV-Vis	Hainbat baina ohikoen artean UV-Vis

10.4. Ioi-kromatografia

Ioi-kromatografia likido-kromatografiaren moldaketa nagusietarikoa da. Izatez, instrumentazio aldetik ioi-kromatografiak eta likido-kromatografiak pareko atalak dituzte, hots, fase mugikor likidoa, ponpa, injekzio-sistema, zutabea eta detektagailua. Ezberdintasuna banaketa-mekanismoan dago, teknika honetan espezie ionikoen (ez-organikoak eta organikoak) banaketa ioi-truke mekanismoan oinarritzen baita.

Kasu honetan, fase mugikorra disoluzio indargetzailez edo azido/base disoluzioz osatua dago, eta erabilitako fase mugikorraren indar eluotropikoaren arabera analitoen banaketa eta eluzioa ezberdinak izango dira. Ioi-kromatografian bi zutabe mota ezberdin jarraian kokatuta daude: ioien banaketa egiten den zutabe analitikoa eta detektagailura heldu aurretik ioien ezabaketa egiten den zutabea. Lehenengo zutabearen naturari dagokionez, anioiak (karga negatiboa duten konposatuak) banatu behar badira, karga positiboa duten anioi-trukatzaile zutabeak erabiltzen dira (–NH₃ edo –NR₃⁺ motakoak). Kontrara, katioiak (karga positiboa duten konposatuak) banatu behar badira, karga negatiboak duten katioi-trukatzaile zutabeak erabiltzen dira (–HSO₃ edo –COOH motakoak). Bigarren zutabea fase mugikorraren eroletasuna murrizteko erabiltzen da, eta aurreko zutabearen ondoren jartzen da. Anioien analisisen kasuan anioi-trukatzaile zutabeak erabiltzen dira, alde batetik, katioiak atxikitze eta ezabatzeko, eta, bestetik, anioien neutralizazioa burutzeko. Katioien analisisan, berriz, katioi-trukatzailea. Behin ioiak banatuta, espezie ionikoen aurrean sentikorrak diren detektagailuen artean UV-Vis eta errefrakzio-indizea aurkitzen diren arren, eroletasun-detektagailua da ioi-kromatografian gehien erabiltzen dena.

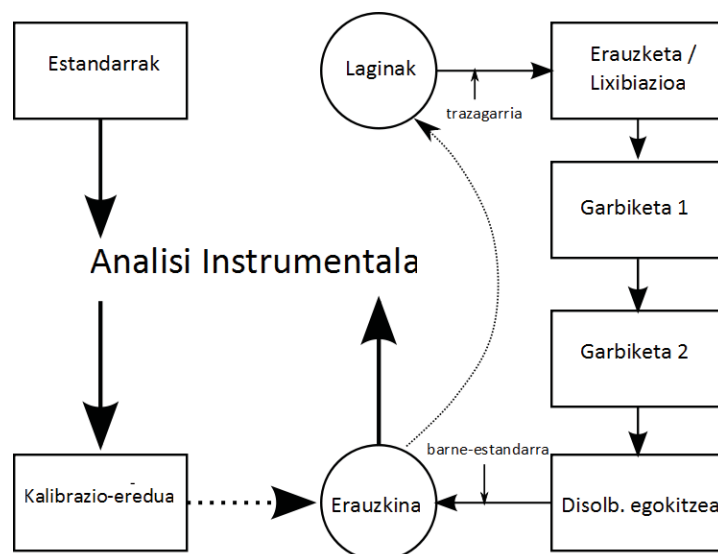
Ioi-kromatografiak ere ingurumeneko analisietako aplikazioetan aipamen berezia behar du. Izatez, esan baitaiteke ioi-kromatografia dela anioiak banatu eta $\mu\text{g/L}$ traza-mailan detektatzeko teknika bakarra. Ioi-kromatografia erabilia, F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SCN^- , IO_3^- eta ClO_4^- ioiak aldi berean aztertzeko aukera ematen du. Anioientzat aplikazioen aipagarriak dauden arren, katioientzat dauden aplikazioen kopurua urriagoa da eta aplikazio erabilienak alkalino (Li^+ , Na^+ , K^+) eta lurralkalinoentzat (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) dira.

11. ESTANDARIZAZIOA ETA KALIBRAZIO ANALITIKOAK

11.1. Kontzentrazio-unitateak

Ingurumenean beharrezkoa da analizatutako konposatuen kontzentrazioak modu egokian adieraztea. Kimikako beste esparru batzuetan, ehunekotan (% m/v edo v/v) edo molaritatean adierazten diren arren, kontzentrazio-unitate horiek handiegiak izaten dira ingurumeneko ohiko kutsatzaileen kontzentrazioa emateko. Horretaz gain, erabilitako unitateak ingurumeneko matrize motaren arabera ere aldatuko dira.

Lagin likidoetan dauden kutsatzaileen kontzentrazioa adierazteko, masa/bolumena erlazioa da erabiliena. Kontzentrazio-mailaren arabera, kontzentrazioa mg/L (ppm), $\mu\text{g/L}$ (ppb) edo ng/L (ppt) gisa adierazten da. Lagin solidoen kasuan, kontzentrazioen adierazpena masa/masa erlazioa da: mg/kg (ppm), $\mu\text{g/kg}$ (ppb) edo ng/kg (ppt). Oro har, emandako kontzentrazioa lagin lehorrari badagokio ere, pisu hezean ere eman daitezke. Gas-laginei dagokienez, masa/bolumena (mg/m^3 , $\mu\text{g/m}^3$, ng/m^3) edo bolumen/bolumen (ppm_v , ppb_v , ppt_v) gisa adierazi daitezke.



2.38. irudia. Estandarizazio/kalibratzearen prozedura orokorraren eskema. Ezkerreko aldean estandarrekin lortutako kalibratze-eredua, eta, eskuinean, laginaren prozedura analitiko osoa eta kalibratze-ereduaren aplikazioa.

11.2. Estandarizazioa

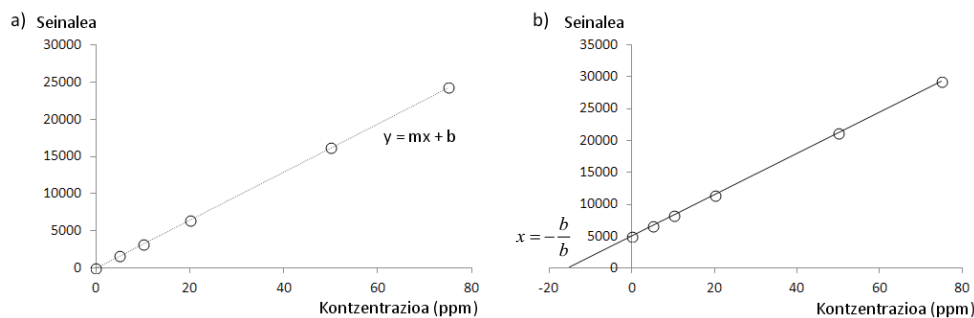
Analitoen kontzentrazioa determinatzeko, analitoaren erantzun instrumentala balio ezaguneko disoluzio batek ematen duen erantzunarekin erkatzen da. Determinazio bolumetrikotan, azido etilendiamintretrazetikoaren (EDTA) bidezkoak esaterako, edozein metalen balorazioa egiteko kontzentrazio ezaguneko EDTAren disoluzioa beharrezkoa da. Hasiera batean, baloratzailaren kontzentrazio zehatza ezagutzen ez bada, estandar nagusi edo primario bat erabiliz determina daiteke. Estandar nagusiak erreaktibo puru, pisu molekular altuko eta egonkorak erabilita prestatzen dira. Estandarizazioa, disoluzio estandar baten kontzentrazio zehatza emateko egindako prozesuari deritzo.

Neurketa instrumentalak eta aztarna-mailako analitoak analizatzen ditugunean prozedura orokorra 2.38. irudian laburbildu da. Kontuan izan behar da, batez ere prozedura analitikoari dagokionez, neurtzen diren laginak (estandarrek eta erazukinak) baldintza berean egin behar direla kalibrazio-eredua baliogarria izateko.

11.3. Kalibrazioa

Neurketa instrumentalak erabiltzen direnean, analitoaren edukia edo kontzentrazioa ondorioztatzeko nahitaezkoa da lagin ezezagunak eta erreferentziako estandarrek baldintza bertsuan neurtzea, eta lortutako seinaleak erkatzea. Izatez, konparazioaren oinarria analitoen kontzentrazioarekiko seinalearen aldakortasuna da, eta erlazio hori (seinale analitikoak vs kontzentrazioa) konposatuen kuantifikaziora heltzeko bidea da.

Erlazio hori bilatu nahian, analisi instrumentalekin kuantifikatzeak kalibrazio kurbak egitea eskatzen du. Horretarako, determinatu nahi den analitoaren kontzentrazio ezaguneko hainbat disoluzio prestatu eta dagokion teknika instrumentalarekin neurtzen dira. Kalibrazio-kurbak seinale-kontzentrazioa erlazionatzen duten eredu matematikoak dira (ikusi 2.39.a irudia), eta oro har, kontzentrazio-tarte batean erantzun lineala ematen duten ereduak erabiltzen dira. Ondoren, lagina kalibratu den teknika instrumentalarekin neurtzen dira eta analitoaren kontzentrazioa neurtutako seinalea kalibratuan interpolatuz ezagutu daiteke.



2.39. irudia. Kalibratu zuzen mota ezberdinak: a) kanpo-kalibrazioa; b) adizio estandarren bidezko kalibrazio zuzena.

Aurretiaz aipaturiko kalibrazioa, kanpo-kalibrazioa dela zehaztu behar da, hots, neurtu nahi diren laginak eta eredu matematikoa zehazteko erabiltzen diren estandarrak guztiz independenteak dira. Horrela, kalibrazioa egokitze emateko, estandarren eta laginaren matrizeek ahalik eta antzekoenak izan behar dute. Halaber, askotan, laginaren matrizeak eragin handia izaten du neurketan, osagai kimiko ezezagunen interferentziak edota gertakizun fisiko-kimiko bat baino gehiago eman daitezkeelako. Kasu horietan, kanpo-kalibrazioarekin lortutako emaitzek errore sistematiko handia izan dezakete eta, ondorioz, zehaztasun eskasa. Egoera horiei irtenbidea bilatzeko adizio estandarren bidezko kalibrazio zuzena erabiltzen da. Kalibrazio-eredu hori neurtu beharreko laginarekin eraikitzen da, horretarako, laginaren gainean kontzentrazio ezaguneko estandarren gehitzeak egiten dira (hiru edo lau adizio orokorrean). Gehitutako estandarren bolumenak oso txikiak izaten dira, laginaren matrizea aldatzen ez den bitartean estandarren kontzentrazioak nahi den bitartean aldatzen dira. Lortutako neurri esperimentalen eta gehitutako estandarren kontzentrazioen arteko kalibrazio-eredua lortu ondoren, laginean dagoen kontzentrazioa estrapolazioz lortzen da (ikus 2.39.b irudia).

Aipatutako kalibrazio-ereduak eraikitzeke honakoak onartu dira:

- Laginen eta kalibrazio estandarren bolumena jakina dela.
- Neurketa-prozedura bera izatea kalibrazio estandarrentzat eta laginentzat, parametro fisikoak konstante izateko.

Hala ere, teknika instrumental batzuk erabiltzean ez dira onarpen horiek betetzen. Kromatografian esaterako, eskuzko injekzioak egitean, injektatutako bolumen aldakorrek seinale aldakorrak eman ditzakete eta, ondorioz, emaitzen errepikakortasun eskasa. Arazo horiek gainditzeko, barne-estandarren bidezko zuzenketak egiten dira. Prozedura honetan, kanpo-kalibratua prestatzeko orduan, kontzentrazio ezaguneko analitoaz gain, laginean ez dagoen osagai bat gehitzen da kontzentrazio ezagun eta finkoan. Horrela, seinaleak aldagarritasun ez-espezifikoa badu, eta aldagarritasun hori analitoetan eta barne-estandarrean modu berean gertatzen bada, haien arteko seinaleen erlazioa adierazpide zuzendu eta egokiagoa izan ohi da. Osagai bat barne-estandar gisa erabiltzeko baldintza bereziak bete behar ditu, hala nola barne-estandarra eta analitoa kimikoki antzekoak izatea, barne-estandarren eta analitoaren seinaleak parekoak izatea eta barne-estandar gisa erabiliko den osagaia laginean ez aurkitzea.

11.4. Zuriaren kontrola

Ingurumeneko laginetan aztertu behar diren konposatu asko aztarnak dira edo traza-mailan daude. Ezaugarri horrek ezinbestekoa bilakatzen du estandarrak prestatzeko erabili den uraren kalitatea ona izatea. Horretarako, ohikoa da purutasun handiko ura erabiltzea, hots, bitan distilatutako ura, ionizatu gabeko ura edo berariazko purifikazio-sistema batekin lortutako ura (Milli-Q ura esaterako) erabiltzea.

Bestalde, prozedurako zurien kontrola ere ezinbestekoa izaten da. Horretarako, aztertuko den laginaren pareko matrizea erabili behar da, baina determinatu nahi den osagairik ez duena. Ingurumeneko analisisen halako zurien erabiltzea konplikatu den arren, antzekotasun handiena duen matrizea erabiltzea gomendagarria izaten da oso.

11.5. *Emaitzen kalitatearen kontrola eta adierazpena*

Lortutako emaitzen kalitatea bermatzeko erabiltzen diren parametro estatistikorik garrantzitsuenak zehaztasuna eta doitasuna dira.

Emaitzen **zehaztasunak** neurtutako balioaren eta benetako balioaren arteko antzekotasunari egiten dio erreferentzia. Ingurumeneko laginetan, ordea, lagin erreal baten benetako kontzentrazioa jakitea askotan konplikatu edo ezinezkoa izaten da. Kasu horietan, emaitzen zehaztasuna determinatzeko hainbat estrategia daude.

- *Erreferentziako material egiaztatuak*: erakunde egiaztatu batek (adibidez, Laboratory of the Government Chemist (LGC) Erresuma Batuan; Community Bureau of Reference (BCR) EBn; National Bureau of Standards (NBS) AEBn) aztertutako lagina. Matrize ezberdinetan (zorua, sedimentua, muskuiluak, etab.) konposatu batzuen kontzentrazio zehatza jakina da.
- *Lagin dopatuak*: erreferentziako materialak emaitzen zehaztasuna determinatzeko hurbilketarik egokienak izan daitezkeen arren, matrize batzuentzat erreferentziako materialak izatea ezinezkoa da (ingurumeneko ur mota ezberdinak esaterako), egiaztatutako konposatuak ohikoak eta gutxi batzuk izaten dira, eta garestiak izaten dira. Egoera horren aurrean aukera bat lagin dopatuen erabilera izango litzateke. Hots, aztertu nahi den matrizearen gainean kontzentrazio zehatz eta jakin batean aztertu beharreko konposatuaren gehitzearekin lortutako lagin adierazgarria.
- *Trazagarria*: trazagarria prozeduran zehar gertatutako galerak zuzentzeko erabil daitezkeen konposatua izango litzateke. Trazagarriaren erabilera egokiarekin, emaitza zehatzen lortzea ziurtatuko litzateke, izatez, trazagarria prozedura analitikoaren hasierako urratsean laginean gehituz gero urrats guztietan gertatutako arazoak kontrola daitezke. Hala ere, osagai bat trazagarri gisa erabiltzeko hainbat baldintza bete behar ditu: aztertu nahi den analitoaren antzeko portaera kimikoa izan behar du eta trazagarri gisa erabiliko den osagaia ezin da laginean aurkitu.

Doitasunak, modu berean egindako analisisen adostasunari egiten dio erreferentzia. Parametro hau hainbat neurketa errepikatu eginez determina daiteke, eta desbiderazio estandar erlatibo gisa (% RSD, *relative standard deviation*, neurketa errepikatuen ziurgabetasuna/neurketa errepikatuen batezbestekoa*100) adierazten da. Doitasuna emaitzen sakabanaketarekin erlazionatua dago; sakabanaketa txikiagoak doitasun hobea adierazten du. Doitasunaren esparruan beste bi termino ere bereiz daitezke, egun bereko errepikakortasuna eta egun ezberdinetako errepikakortasuna.

Neurketa egokiak izateko, emaitza zehatzak eta doiak lortzea izaten da helburua. Hori lortzea, ordea, zaila izaten da eta analitikariaren helburua erreduzio iturriak murriztea izaten da, emaitza doienak bilatu nahian. Hori dela-eta, lortutako emaitzak modu adierazgarri eta argi batean eman behar dira. Lortutako kontzentrazioa neurketa errepikatuen batezbesteko gisa adierazten da eta batezbestekoarekin batera kontzentrazioaren ziurgabetasuna eta konfiantza-maila ere argi adierazi behar dira. Horrela, sakabanaketa normal baterako, datuen % 68 emandako ziurgabetasunaren barnean dago ($x \pm s$); datuen % 95, $x \pm 2s$ tartean sartzen da eta datuen % 99,7, $x \pm 3s$ bitartean.

2.22. adibidea. Demagun ur-lagin batek duen burdin kontzentrazioa determinatu nahi dugula xurgapen atomikoko espektroskopia erabilita. Kalibrazioa zazpi disoluzio-stockekin egin da, eta lagina zuzenean neurtu da (3 erreplika) kalibrazioa eraikitzeko disoluzioak neurtu diren prozedura bera erabilita. Emaitzak taula honetan bildu dira:

2.20. taula. Detektagailu ezberdinen zenbait erabilera.

<i>Kontzentrazioa (mg/L)</i>	<i>Xurgapena</i>
0,1	0,086
0,3	0,0269
0,5	0,445
0,5	0,452
0,6	0,538
0,7	0,626
0,9	0,782
Lagina 1	0,492
Lagina 2	0,489
Lagina 3	0,495

Datu horiek Excel orrian sartuz, erregresio zuzena irudika dezakegu eta karratu txikien bidezko doiketarekin zuzenaren parametro estatistikoak kalkula ditzakegu. Adibide honetan erregresio zuzenaren eredua honakoa izango litzateke:

$$\text{Seinalea} = (0,006 \pm 0,008) + (0,87 \pm 0,01)C_{\text{Fe}}$$

Ekuazio horretan laginarentzat lortutako seinaleak ordezkatuta, lagin bakoitzean dagoen burdin kontzentrazioa determina daiteke. Adibide honetan ur-laginak duen kontzentrazioa hau da: $0,56 \pm 0,01$ mg/L burdina % 99,7ko konfiantza-mailan.

2.23. adibidea. Demagun Cu-aren kontzentrazioa determinatu nahi dela burdinazko aleazio batean. Kasu honetan erabiliko den kalibrazio mota adizio estandarren bidezkoa da, era horretan matrizearen efektuak minimiza ditzakegulako. Horretarako, 10 mL-ko estandarrak prestatu dira 2.21. taulan bildu diren moduan eta hurrengo prozedura erabilia.

Burdinazko laginaren 9 mL hartu eta horren gainean Cu-aren 500 mg/L-ko estandarretik 0-0,25 mL bitarteko adizio desberdinak gehitu eta 10 mL-ra ur distilatuaz osatu da.

2.21. taula. Detektagailu ezberdinen zenbait erabilera.

V_{lagina} (mL)	$V_{estandarra}$ (mL)	V_{ura} (mL)	$C_{estandarra}$ (mg/L)	Seinalea
9	0	1	0	44,22
9	0,1	0,9	5	86,90
9	0,2	0,8	10	121,54
9	0,15	0,85	7,5	106,06
9	0,25	0,75	12,5	150,13
9	0,05	0,95	2,5	66,92

Datu horiek Excel orrian sartuz, erregresio zuzena irudika dezakegu eta karratu txikien bidezko doiketarekin zuzenaren parametro estatistikoak kalkula ditzakegu. Adibide honetan erregresio zuzenaren eredu honakoa izango litzateke:

$$\text{Seinalea} = 8,1435 C_{Cu} + 45,064$$

$$C_{Cu} = 45,064 / 8,14 = 5,53 \text{ mg/L}$$

Lortutako kontzentrazio hori neurtutako disoluzioarena da, hau da, 10 mL-koari dagokion kontzentrazioa da eta ez zuzeneko laginari dagokiona. Hori 9 mL-tan dagoenez gero, diluzio horren eragina zuzendu beharko da:

$$C_{Cu} = 5,53 * (10/9) = 6,15 \pm 0,38 \text{ mg/L}$$

12. ARIKETAK ETA GALDERAK

1. Azal ezazu laburki zergatik erabiltzen den azido nitrikoa edozein beste azido mineral baino gehiago digestio eta lixibiazio azidoak egiteko. Modu berean, esan zergatik erabiltzen den azido fluorhidrikoa silikatoak disolbatu behar direnean. Adieraz itzazu zeintzuk diren HFa erabiltzeko urratsak.
2. Demagun hidrokarburoen erauzketa likidoa egin nahi dela ur-disoluzio batetik separatzeko asmoz. Aukera itzazu hurrengo disolbatzaileetatik zeintzuk erabiliko zenituzkeen eta zeintzuk ez:

Iso-oktanoa – Iso-propanola – Diklorometanoa – Azetona – Ziklohexanoa –
Azetonitriloa – Eter etilikoia – Etilo azetatoa – Toluenoa

3. Ur gaziaren eta ur gezaren arteko eragina aztertu nahi bagenu Urdaibaiko itsasadarreko gune batean, honako laginketa-planak egokia dirudi:
 - a. Egunero eta ordu berean hartu lagin bat astebetean zehar.
 - b. Egun bitan eta sei ordurik behin hartu lagin bat.
 - c. Egun bakarrean eta hiru ordurik behin hartu lagin bat.
 - d. a-n bezala baina egunetik egunera ordu erdiko atzerapenarekin.
4. Azal ezazu:
 - a. Zergatik 190 nm-tik beheragoko uhin-luzerak ez dira erabiltzen UV-Vis metodoetan?
 - b. Zergatik IR metodoak ez dira horren erabiliak neurketa kuantitatiboak egiteko baina, berriz, erabilera zabalagoa dute kutsatzaileak identifikatzeko orduan?
 - c. Zergatik CO₂-ak eta ur-lurrinak eragozpenak ekartzen dituzte eguratseko kutsatzaileak analizatu nahi ditugunean Iren bitartez?
5. Demagun metalez kutsatutako lurzoru baten analisisia aurrera eraman behar duzula jakiteko non dauden gune beroak (*hot-spots*), zeintzuk diren kutsatzaile nagusiak eta zeintzuk diren kutsatzaile horien jatorriak. Egitasmo horrekin eskura dituzu analisi elementalerako instrumentu hauek:

XRF eramangarria – ICP-OES – IR eramangarria – UV-Vis espektrofotometroa –
GF-AAS – GC-MS – ICP-MS – zunda multiparametrikoa (O₂/pH/pE/S) –
XRF laborategikoa – Raman mikroskopioa – HPLC-DAD – AAS – NMR – LC-
MS/MS

Zehaztu zerrenda horretatik zeintzuk erabiliko zenituzkeen eta zertarako.

Kutsatzaileak metalikoak izan beharrean pestizidez kutsatuta balego lurzorua, zeintzuk aukeratuko zenituzke?

13. INFORMAZIO-ITURRI NAGUSIAK

Ingurumeneko analisi orokorra

- Dean, J. R. (2003): *Methods for environmental trace analysis*, Wiley.
- Dunnivant, F. M. (2004): *Environmental Laboratory Exercises for Instrumental Analysis and Environmental Chemistry*, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, AEB.
- Fifield, F. W. eta Haines, P.J. (2000): *Environmental analytical chemistry*, Blackwell Publ.
- Keith, L. H. (1991): *Environmental sampling and analysis*, Lewis Publ.
- Radojevic, M. (1999): *Practical environmental analysis*, RSC.
- Zhang, C. (2007): *Fundamentals of environmental sampling and analysis*, Wiley Interscience, New Jersey, AEB.

Webguneak

- <www.asdlib.org> D. Harvey, Analytical Chemistry 2.0
- ChemWiki (chemwiki.ucdavis.edu/Analytical_Chemistry)

Airearen analisia

Ikasteko helburuak

- Airearen kalitatea adierazten duten parametroak ezagutzea.
- Airearen eta airean dauden materia partikulatuen analisirako erabiltzen diren metodologia analitikoak ezagutzea.

Atal hau bi zatitan banatuta egituratu da: alde batetik, airean dauden materia partikulatuen analisiari dagokiona, eta bestetik, airean dauden gasen analisiari dagozkion berariazko metodoak. Izan ere, laginak solidoak edo gasak izateak errotik bereizi egiten ditu eta bakoitzari dagozkion metodologia eta ondorioak zeharo bestelakoak dira.

I. MATERIA PARTIKULATUEN ANALISIA

I. SARRERA

Azken hamarkadan, airearen kutsadurak ingurumenean, klima-aldaketan edo gizakiaren osasunean duen eragina ezagutzea ikerketa-lan askoren kezka nagusietarikoa bilakatu da. Airean dauden ohiko kutsatzaileak (O_3 , CO, SO_x , NO_x , kutsatzaile organikoak, etab.) ez bezala, materia partikulatuek (PM, *Particulate Matter* ingelesez) ez daukate entitate kimiko espezifikorik. Airean dauden partikulak oso heterogeneoak diren partikulez osatuta daude, eta konposizio kimiko, fisiko, edo jatorri oso bestelakoak izateaz gain, denbora eta espazioan zehar aldakorak dira.

PMak emisio-iturritik zuzenean igor daitezke atmosferara (PM primarioak) bai iturri naturaletatik bai prozesu antropogenikoen ondorioz. Bestalde, PMak atmosferan ere era daitezke (PM sekundarioak) gas-partikulen adsortzio-prozesuen eta erreazio kimikoen ondorioz. PMak garrantzi handia du, beraz, atmosferaren kimikan.

Hasiera batean, pentsa daiteke atmosferan gertatzen diren erreazioak gas-egoeran gertatzen direla, baina PMaren gainazalean edo PMan adsorbatuta dagoen ur-fasean ere gerta daitezke. Gertakizun horien adibide gisa Londresko hondamendia dugu ikatza erretzearen ondorioz. 1952. urtean ingurumeneko hondamendi handienetako bat (3.000 hildako aste batean) gertatu zen *smog* fotokimikoaren ondorioz (ke fotokimikoa hain zuzen). Egoera horretan sortutako *smog*-aren osagai nagusiak materia partikulatua eta sufre dioxidoa izan ziren, eta azken horren kontzentrazioa

3,8 mg/m³-ra heldu zen. Ezohikoa den kontzentrazio altu horrek (kontzentrazio onargarria baino hiru aldiz handiagoa) ez du inolako eraginik gizakian PMen gabezia. PMak sufre dioxidoak azido sulfurikora oxidatzeko behar duen ingurune urtsua ahalbidetzen du haren gainazalean, eta eraturako azido sulfurikoak PMaren gainazalean adsorbatuta iraun dezake. PM horiek nahiko txikiak badira, biriketara heltzeko aukera dute.

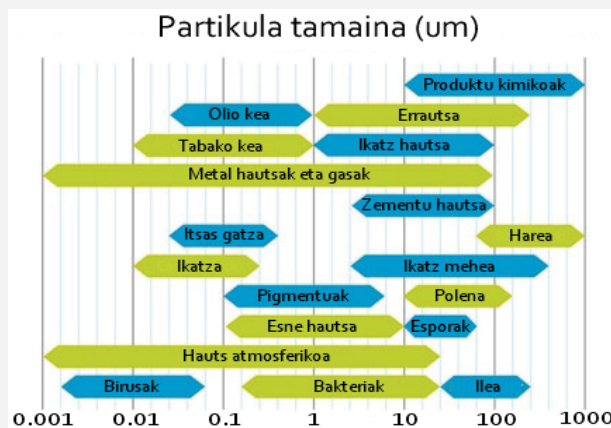
Izan ere, PM frakzio txikiak, 10 µm-tik beherako partikulak (PM₁₀) eta txikiagoak (PM_{2,5} eta PM₁) gizakien osasunerako arriskutsuak dira oso, biriketara sartzeko aukera baitute. Izatez, ikerketa askok baieztatu dutenez, PMari atxikita dagoen kutsaduraren igoera arnaste eta bihotzeko gaixotasunen igoerarekin zuzenki erlazionatuta dago, batez ere partikula-tamaina txikienekin. Hori dela-eta, konposizioaz gain tamainaren neurketa funtsezkoa izaten da.

3.1. adibidea. Zergatik uste duzu atmosferako partikulen tamaina garrantzitsua dela kutsatzaileen analisian?

(i) Garraioa. Partikula baten biziraupena atmosferan bere tamainaren arabera da. Zenbat eta partikularen tamaina handiagoa izan, azkarrago lurreratuko da (ikus 3.1. taula). 0,1 µm baino diametro txikiagoko partikulak modu iraunkorrean atmosferan mantentzeko esan daitezke. 3.1. irudian, berriz, ingurumenean aurkitzen diren ohiko kutsatzaileen partikulen tamainak adierazi dira.

3.1. taula. Tamainaren arabera materia partikulatuen sailkapena

Partikularen diametroa (µm)	Ohiko terminoa	Jalkiera-abiadura (cm/s)
< 0,1	Gasa	Arbuiagarria
0,1 – 10	Kea	8·10 ⁻⁵ – 0,1
10 – 100	Hautsa	0,3 – 25
> 100	Hartxintzarra	----



3.1. irudia. Materia partikulatuen tamainaren bitartea eta jatorria.

(ii) Eragin fisiologikoak. Partikularen tamaina txikiagoa bada, partikula horrek biriketarako gas-interfasera heltzeko aukera gehiago ditu. Partikula txikiagoek, beraz, eragin fisiologiko handiagoak izango dituzte. Partikula-frakzio horri «arnastu daitekeen hautsa» esaten zaio, eta erreferentzia gisa 5 μm baino diametro txikiagoa duten partikulak izaten dira. Partikula handiagoak sudur eta ahoan geldituko dira eta «arnastu daitekeen hauts osoa» deritze.

(iii) Espezie kimikoen banaketa. Industria-prozesu zehatz bateko emisioak ikertu nahi badituzu, ohikoa izango da aurkitutako partikulen tamaina batez beste konparagarria izatea. Beraz, tamaina ezberdineko partikulak izateak hainbat poluzio-iturri ditugula adieraz dezake. Hori dela-eta, partikulen tamainaren analisia ohiko urratsa da prozedura analitikoan.

Konposizioari dagokionez, PMek elementu kimiko ugari izan dezakete: metalak, konposatu organiko eta ez-organikoak. Sulfatoak, karbonatoak, grafitoa, kutsatzaile organikoak, hondar biologikoak, metalak eta mineral puskek adsorbatzen dira orokorrean partikulen gainazalean, eta, ondorioz, horiek izaten dira PMen ohiko osagaiak.

Atmosferan, PMek kutsatzaileen distantzia luzeko sakabanaketa ahalbidetzen dute. Adibidez, berunaren sakabanaketaren biderik ohikoena atmosfera da, gehienetan gatz gisa, eta modu berean gerta daiteke beste hainbat metalekin ere. Konposatu organiko erdi-lurrunkorrak ere (pestizidak adibidez) atmosferan sakabanatu daitezke bai gas-egoeran bai fase solidoan, partikula organiko gisa edo partikula ez-organikoetan adsorbatuta.

3.2. adibidea. Eztabaida ditzagun atmosferan dauden partikulen analisiak egiteko metodoak:

(i) Partikulen kontzentrazio osoaren hurbilketa. Partikulen kopuru osoa aztertzeko gas-laginaren bolumen zehatz bat iragazi edo beste lagin-biltze metodo batzuekin jasotzen diren partikula solidoen pisua determinatzen da. Partikula kopuruaren ohiko balioak ingurune honakoak izaten dira:

- nekazaritza-ingurunean: 70 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
- hiri bateko ingurunean: 300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
- industria-gunean: 10 mg/m^3
- energia-industria guneetan: 100 mg/m^3

(ii) Partikulen konposizioa. Metalen edukia determinatzeko analisi elementala beharrezkoa izango da. Hala ere, kasu honetan, ur-laginetan baino konplexuagoa izan daitekeen ataza da. Izatez, partikulen frakzio ez-organikoa orokorrean oso disolbagaitza izaten da, batez ere silikato moduan badaude. Erauzketa baldintza bortitzetan egitea beharrezkoa izango da, ohiko HNO_3 -a eta HCl -a azido sendoekin

(HF edota HClO_4) nahastuz eta, ondoren, 2. kapituluaren aipaturako teknika instrumentalak erabil daitezke. Aukera gisa, partikula solidoen analisia modu zuzenean egitea ahalbidetzen duten teknika instrumentalak erabiltzea da: XRF adibidez (ikus 2. kapituluko 6.1.5 azpiatala teknika berrikusteko). Konposatu organikoen analisia errazagoa izan daiteke, orokorrean disolbatzaile organikoekin kutsatzaileen erauzketa egin eta ondoren erauziaren analisia aurretiaz aipaturako metodo kromatografikoak erabilita (ikus 2. kapituluko 10. azpiatala).

(iii) Partikulen tamaina. Partikulen tamaina aztertzeko mikroskopia elektronikoan oinarritutako analisiak egiten dira.

2. AIRE-PARTIKULEN LAGIN-BILTZEAK

Lagin-biltzeak duen garrantzia askotan aipatu dugu liburu honetan, eta aire-partikulen analisia egiteko ere urrats kritikoa dugu. Izatez, partikulen kontzentrazioa edo kopurua zeharo alda daiteke, eta modu azkar batean, denbora eta tokiarekin. Gune itxietan, aldakortasun bertikala dago, zentimetro gutxitan ere neur daitezkeen aldakortasuna. Hori dela-eta, lagin-biltzea egiteko gailu egokienak pertsonalak dira; pertsona batek toki itxi batean izan dezakeen benetako esposizioa determinatzeko oso erabilgarria da. Gune irekietarako, berriz, bolumen handiko lagin-biltzeko gailuak izan daitezke egokienak kontzentrazio osoak determinatzeko.

2.1. Gailu pertsonalak

Gailu horiek pertsonak gainean eraman ditzakeen tresna txiki eta eramangarriak dira, partikulak iragazteko sistema batez eta ponpa txiki batez osatua. Oro har, lagin-biltzea egiteko 2 L/min-ko aire-fluxua 25 mm poro-tamainako iragazki batetik pasarazten da. Lagin-biltzearen helburua partikula kopuru osoa determinatzea bada, beirazko iragazkiak erabiliko dira, eta partikulen osagaiak aztertzea baldin bada, iragazkiaren natura analisiaren helburuaren arabera izango da.

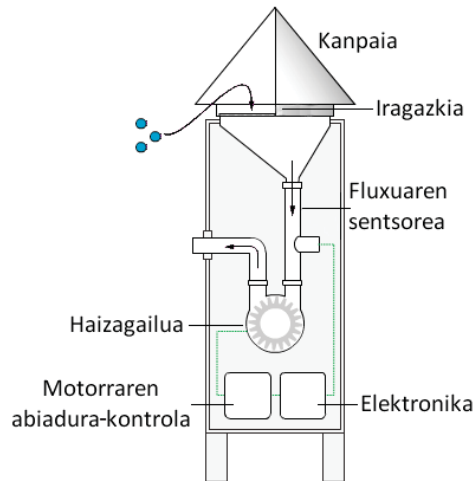
2.2. Bolumen handiko gailuak

Lagin-biltze metodo honekin (ikus 3.2. irudia), airea diametro handiko iragazki (20-25 cm) batetik pasarazten da 75 m³/h-ko fluxuan. Ohiko lagin-biltze denborak ordu batetik (hiriguneko zonalde kutsatuetan adibidez) 12 ordura (nekazaritza-inguruneko aire garbia) iraun dezake. Iragazkiaren natura aukeratzeko orduan honako faktoreak har daitezke kontuan:

- Aztertu nahi den partikularen tamaina-tartea.
- Iragazkian egon daitezkeen ez-purutasunak analisisian ez interferitzea.

- Hurrengo analisi urratsetan erabiliko diren erreaktibo eta prozesuekin bateragarritasuna. Prozedura batzuek iragazkia guztiz erretzea behartzen dute eta beste prozesu batzuek iragazkia guztiz disolbatzea.

Oro har, zelulosazko iragazkia aukera ona izaten da metal eta anioi ez-organikoak determinatzeko, eta beirazko edo silikazko iragazkiak konposatu organikoak aztertzeko.

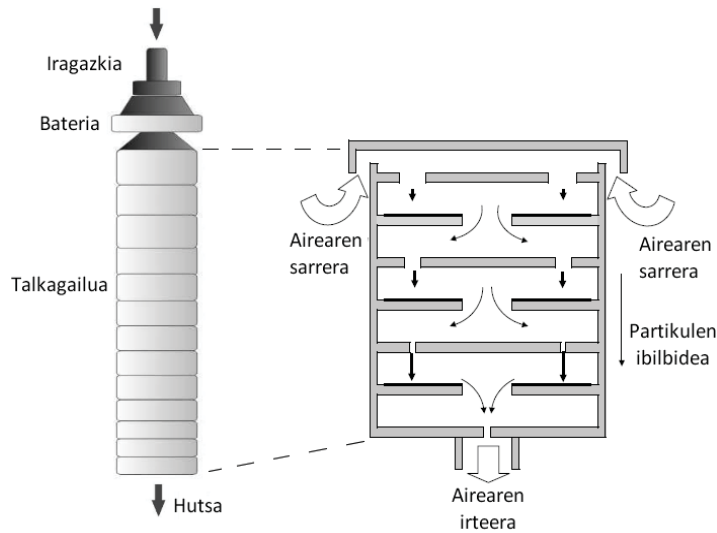


3.2. irudia. Aireko partikulak biltzeko bolumen handiko gailua.

2.3. Kaskada-talka gailuak

Aurretiaz aipatutako lagin-biltze metodo biek iragazte-sistema erabiltzen dute materia partikulatua biltzeko. Kaskada-talka gailu hauetan partikulak tresnaren gainazaletan itsasten dira eta tamainaren arabera banatzen dira. Tresna honen ohiko eskema 3.3. irudian irudikatzen da.

Tresna hauetan, airea fluxu konstantean pasazten da eta tresnaren barnean dauden gainazal ezberdinekin talka egiten du. Gainazalak petrolio edo glizerinazko pelikula fin batekin koipeztatuta daude. Partikulek dituzten masa eta abiaduraren arabera, gainazal ezberdinetan espezifikoki itsatsiko dira; horrela, airearen abiadura tresnaren barnealdean handitzen den hasierako gainazaletan tamaina handiko partikulak bilduko dira eta bukaerakoetan tamaina txikikoak (ikus 3.3. irudia). Oro har, 0,5-200 µm-ko partikulak biltzen dira 1 m³/h-ko aire-fluxua pasaziz.



3.3. irudia (a) Aireko partikulak biltzeko kaskada-talka gailua.
 (b) Partikulek kaskada-talka gailuetan dauden gainazalen arabera egiten duten ibilbidearen eskema.

3.3. adibidea. Gaur egun PM_{10} motako partikulen lagin-biltzea egiten duten gailuak konparatzen dituzten lan asko daude. Zeintzuk dira eztabaida hauek bideratzen dituzten arrazoiak?

Atmosferako partikulen edozein lagin-biltze atmosferaren baldintzen arabera izango da. Baldintza kritikoen artean haizearen norabidea eta abiadura, hezetasuna eta tenperatura izan daitezke. Aldagai horiek lagin-biltzeko gailuaren diseinuan eragin nabarmena izango dute.

Gailuen diseinuek hainbat teknika fisiko erabiltzen dituzte: iragazketatik sakabanaketa optikora. Partikulen tamainaren arabera teknika fisiko bakoitza eraginkorragoa izango denez, biltzean lortutako emaitza ezberdina izan daiteke gailu batetik bestera, eta horrek eztabaida handia sor dezake lortutako emaitzetan. Bestalde, nahiz eta konparatzen ditugun gailuak fenomeno fisiko berdinetan oinarritu, beraien diseinuaren arabera airearen abiadura ezberdina izan daiteke, eta, beraz, tamainaren arabera selektibitate ezberdina aurkez dezakete.

3.4. adibidea. Zerrenda itzazu tximinia bateko gas eta partikulak biltzeko beharrezkoak diren gailu edo tresnak.

(i) Partikulak iragazteko sistema. Kebidearen barnean jar daiteke edota kanpoan tutu bero batekin konektatuta. Azken hori aukeratzekotan, tenperaturaren neurketak kontrolatua izan behar du, lagin-biltzearen tenperatura eta kearen tenperatura berdina izan daitezen.

(ii) Gasen lagin-biltzea egiteko hainbat aukera izan ditzakegu:

(a) Absortzio-tranpa bat (hoztuta lurrunketa ekiditeko) eta ponpa babesteko tranpa bat.

(b) Gasak azkar hozten dituen sistema bat (uraren kondentsazioa ekidinez) eta, jarraian, gasak giro-tenperaturan aztertzea ahalbidetzen duen teknika instrumentala.

(c) Tenperatura altuan gasen neurketa egiteko gai den teknika instrumentalarekin analisi zuzena egitea, eta jarraian, ponpa babesteko hozte-sistema bat.

(iii) Ponpa eta fluxua neurtzen dituen sistema.

3. PARTIKULEN ANALISIA: METODO ANALITIKO HEZEAK

Edozein prozedura analitikori jarraitu aurretik, ohikoa izaten da laginak izan dezakeen konposizioa aurretiaz zehaztea, hots, organikoa edo ez-organikoa den. Urrats hori funtsezkoa izango da metodo analitiko heze ezberdinetatik bat aukeratzeko orduan.

Materia partikulatuen kasuan, laginaren natura guztiz ezezaguna bada (edozein partikula atmosferikok izan dezakeen arazoa), azido fluorhidrikoa (HF) erabiltzea lehen aukeretako bat izan daiteke. HF-arekin silikazko matrize guztia disolba daiteke eta, beraz, partikulen osagaien kontzentrazio osoa determinatu. HF-arekin lan egitea konplexu xamarra da eta haren toxikotasunagatik segurtasun handiak hartu behar dira. HF-ak beirazko materiala disolbatu egiten du beraz, alde batetik, tefloi-ontziekin lan egitea beharrezkoa izango da, eta bestetik, HF-arekin hauskaitza den erauzgailuan egin beharko dira analisiak. Metalak determinatzeko disoluzio-metodo hau eraginkorra den arren, aukera izanez gero, beste metodo ahulago batzuen aurrean haren erabilera ekiditen da.

Ke-laginen gutxi gorabeherako konposizioa ezaguna baldin bada (lantegi bateko tximinia bateko kea, adibidez), erabilitako disoluzio-metodoa ahulagoa izan daiteke. Oro har, oxidatzaileak diren azidoak (HNO_3), konplexatzaileak diren azidoak (HCl) edo beraien nahasteak (aqua regia, $\text{HNO}_3:\text{HCl}$) erabiliz.

3.5. adibidea. Zein metodo analitiko erabiliko zenuke partikuletan dauden metalak errutinazko analisietan erabiltzeko?

Praktikotasun-ikuspuntu batetik, errutinazko analisiak lantokitik gertu dauden laborategi txikietan egingo dira eta orokorrean baliabide xumeak izango dituzte. Inguru-baldintza horietan, UV-Vis espektroskopia lehen aukera merkeena izango litzateke. Aurrekontu handiagoarekin, eta sentikortasun hobea izateko, xurgapen atomikoko espektroskopia erabil daiteke (teknika horien informazio gehigarria 2. kapituluaren birpasa dezakezu).

Errutinazko analisiak ez badira, eta partikulen metalen kontzentrazioa traza-mailan aurkitzen bada, beste teknika analitiko sentikorrago batzuk erabiltzen dira. Horien artean, ICP-OES, ICP-MS edo fluoreszentsia atomikoan oinarritzen diren teknika instrumentalak aipa daitezke (ikus teknika horien informazio zehatza 2. kapituluaren). Ohiko metalen ioiak (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} eta Mg^{2+}) eta anioiak aztertzeko ioi-kromatografia ere erabil daiteke. Aipatutako teknika bakoitzaren sentikortasuna elementuz elementu aldatzen da. Teknika bakoitzaren erabilera alderatzeko 3.2. taulan teknika bakoitzak dituen detekzio-mugak bildu dira: $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ -tik (Cd-arentzat xurgapen atomikoa erabilita) $5 \cdot 10^{-6} \mu\text{g}/\text{m}^3$ -ra (Ca-arentzat fluoreszentsia atomikoa erabilita eta Pb-arentzat ICP-MS erabilita).

3.2. taula. Espektroskopia atomikoan oinarritutako teknika analitikoek erakusten dituzten detekzio-mugak ($\mu\text{g}/\text{L}$) (balio hauek orientagarriak dira, erabilitako metodoaren arabera eta instrumentuaren etxe komertzialaren arabera aldatuak izan baitaitezke).

Elementua	GF-AAS	ICP-OES	ICP-MS	AAS	AFS
<i>Ca</i>	0,05	2	2	0,1	0,001
<i>Cd</i>	0,003	0,2	0,003	800	0,01
<i>Mn</i>	0,01	0,1	0,002	5	2
<i>Pb</i>	0,05	0,8	0,001	100	10

Materia partikulatuen osagaien natura organikoa denean, hexanoa, diklorometanoa edo tolueno gisako disolbatzaile organikoak erabiltzen dira konposatu organikoak silikatozko matritzetik erauzteko. Analisia egiteko erabiltzen diren teknika instrumentalei dagokienez, likido-kromatografia eta gas-kromatografia erabiliko dira gehienbat (ikus 2. kapituluaren).

4. PARTIKULEN ANALISIA: METODO ANALITIKO LEHORRAK EDO ZUZENAK

Partikula disolbatu beharrean, badaude hainbat teknika instrumental analisiak zuzenean egitea ahalbidetzen dutenak, laginaren inolako aurretratamenturik egin gabe: X izpien fluoreszentsia, aktibazio neutronikoa eta espektroskopia infragorria, batzuk aipatzearen.

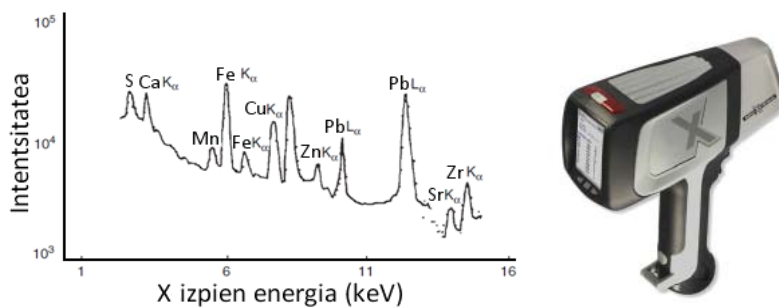
4.1. X izpien fluoreszentzia (XRF)

2. kapituluaren aipatu den bezala, teknika hau lagina X izpi batekin irradiatu ondoren elementu baten barnealdeko elektroio bat askatzean eta kanpoaldeko elektroio batek hutsunea betetzeko orduan askatzen duen energia neurtzean oinarritzen da.

Hauts-partikula baten ohiko XRF espektroa 3.4. irudian irudikatzen da. 10 eta 40 zenbaki atomikoak dituzten elementuak errutinazko analisietan modu azkar eta errazean azter daitezke. Teknika hau hutsean jartzen bada (SEM-EDS, *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive Spectroscopy* moldaketan), zenbaki atomiko baxua duten elementuak ere sentikortasun egokiarekin neur daitezke: Ca-a, Si-a, F-a adibidez.

Teknika honekin iragazki batean jasotako partikulen analisia zuzenean egin daiteke, inolako aurretratamenturik egin gabe. SEM-EDS moldaketa erabilia gainera, mikroskopia elektroniko batekin aztertzen ari garen partikularen tamaina ere determina dezakegu. XRFaren bitartez neurketa kuantitatiboak egitea konplexua den arren, erreferentziako material estandarrek erabilia emaitza egokiak lor daitezke. Detekzio-mugak elementuz elementu alda daitezke baina, aire-partikuletan metalen detekzio-muga $0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ mailan dago.

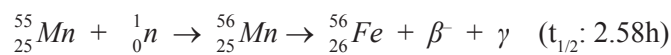
XRF instrumentu eramangarriek analisiak laborategitik kanpo egitea ere ahalbidetzen dute, teknika honen abantaila nagusietarikoa izanik. Instrumentu eramangarri horiek iragazkietan dauden partikulen metalen analisia modu azkarrean eta *in situ* egiteko aukera ematen dute.



3.4. irudia. (a) Hauts-partikula baten ohiko XRF espektroa; (b) XRF eramangarri baten argazkia.

4.2. Aktibazio neutronikoa

Kasu honetan lagina X izpiekin irradiatu beharrean neutroiekin irradiatzen da, eta gamma izpiak igortzen dira. Igorri den gamma izpien intentsitateak erlazioa izango du laginean dagoen elementuaren kontzentrazioarekin, adibide gisa:



Teknika hau oso sentikorra da eta 0,1 µg lagin nahikoa da analisia egiteko, detekzio-muga $2 \cdot 10^{-5}$ µg/m³ izanik. Kasu honetan ere, ez da laginaren prestaketarik behar, beharrezkoa den aurretratatamendu bakarra laginaren homogeneizazioa da. Hala ere, teknika honen desabantaila nagusia energia-iturria da; neutroien iturria behar denez, errektore nuklearra beharrezkoa da.

3.6. adibidea. Oro har, bide lehorreko prozedura analitikoak bide hezeko prozedurak baino abantaila gehiago dituela esan genezake. Zeintzuk dira teknika horien desabantailak?

(i) Teknika hauek laginen disoluzio-urratsa ekiditen dute. Partikulen analisiari dagokionez, partikulen disolbatze-prozesua ez da erraza. Hala ere, laginaren prestaketa beharrezkoa da bide lehorra erabiltzen duten teknikekin neurtzeko ere, batez ere, neurketa kuantitatiboak egitea beharrezkoa bada, eta lagin kantitate txikiekin prestaketa adierazgarria egitea konplexua izan daiteke.

(ii) Lagin handien analisi zuzena ere konplexua izan daiteke, laginaren adierazgarritasunaren ikuspuntu batetik. Teknika hauetan, oro har, lagin kantitate txikia neurtzen da (mg gutxi batzuk gehienez) eta, beraz, osoaren adierazgarria izateko arazoak egon daitezke.

(iii) X izpien fluoreszentsia erabilia ezin daiteke neurketaren sakontasuna kontrolatu. Partikulak dituen osagaiak astunak badira, X izpiak xurga ditzake eta emaitza gainazalarena izan daiteke. Aldiz, partikularen osagaiak arinak badira, osotasunaren kontzentrazioa eman daiteke. Hori dela-eta, lortutako emaitzen eztabaida erraz sor daiteke.

(iv) Teknika hauek ez dira edozein errutinazko laborategitan aurkitzen.

5. ASBESTOAREN (EDO AMIANTOAREN) KASUA

Asbestoa zuntz luze eta estuak dituen silikatozko mineral bat da. Material honek elektrizitatea eta beroa isolatzeko propietate aipagarriak ditu, eta hori dela-eta, industria-arloan urteetan zehar erabilera hedatua izan du. Gaur egun, hala ere, ingurumeneko kezka nagusietarikoa bilakatu da, eta haren erabilera guztiz debekatua dago. Material honek dituen zuntz estu eta luzeak biriketara hel daitezke, bertan adsorbatu eta arnasketan arazo larriak eragiten ditu. Asbestosia arnasketako gaixotasunak biriketako minbizia eragin dezake.

3.7. adibidea. Zein irizpide hartu behar dira kontuan partikula bateko ioi metalikoen kontzentrazioa determinatzen duen teknika analitikoak aukeratzeko orduan?

Galdera orokor honetan hainbat faktore kontuan hartu behar dira. Ordenak garrantzia ez badu ere, hurrengo lerroetan jartzen ditugun faktoreak kontuan izan beharko genituzke edozein analisi egin aurretik:

(i) Analitoen disolbagarritasuna. Determinatu beharreko elementuak uretan edota azido diluituan disolbagarriak badira, bide hezea behar duten teknika analitikoak erabiltzean izan daiteke egokiena.

(ii) Determinatu beharreko elementu kopurua: hainbat elementu aldi berean neurtzea ahalbidetzen duten teknika analitikoak erabiltzea izan daiteke bide zuzena. Prozedura hezearen kasuan, ICP-OESa eta ICP-MSa; eta prozedura lehorren kasuan, XRFa eta SEM-EDSa.

(iii) Ekipoaren eskuragarritasuna. Bide lehorrari jarraitzen dioten hainbat teknika ez daude eskuragarri errutinazko analisiak egiten dituzten laborategietan.

(iv) Sentikortasuna. Askotan, determinatu beharreko elementuen kontzentrazioak detekzio-muga mailan egoten dira. Hori dela-eta, aukera izatekotan, elementu bakoitzarentzat teknika sentikorrena aukeratu beharko litzateke.

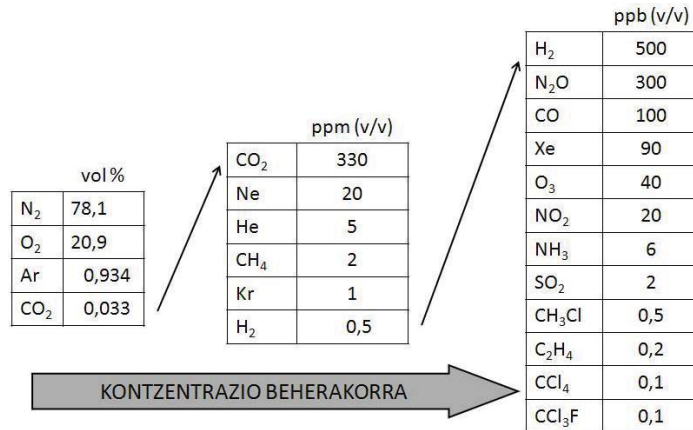
(v) Metodo estandarizatu bati egokitu beharra. Askotan, egin beharreko analisek metodo estandarizatu bati jarraitu behar diote. Metodo horiek erabili beharreko prozedura osoa zehazten dute: laginaren aurretratatamendua eta analisia. Beste metodo estandarizatu batzuek aukera irekiagoak uzten dituzte, beharrezko sentikortasuna, errepikakortasuna eta zehaztasuna betetzen bada. Metodoaren berrezpen horrek askotan denbora- eta diru-inbertsio handia eskatzen du.

Gizakiaren osasunean dituen eragin negatiboak asbestoak dituen zuntzen forma eta tamainaren araberakoak dira. Hori dela-eta, material honen analisi mikroskopikoa ezinbestekoa da. Analisi hori egiteko, iragazki batekin jaso diren laginak zuzenean mikroskopia optiko edo elektroniko baten bitartez identifikatu, zuntzen tamaina aztertu eta zuntz kopurua ere neur daiteke, emaitzak zuntz kopuru/mL aireko ematen dira. Mikroskopia elektronikoa erabiliz gero, eta EDS detektagailua atxikita badu, zuntzen analisi elementala ere egin daiteke.

II. AIREAREN ANALISIA: GASAK

6. AIREAN DAUDEN GASAK

Anitz dira atmosfera osatzen duten osagaiak, kontzentrazio-maila zeharo ezberdinetan, 3.5. irudian argi islatzen den bezala. Osagai nagusiak zeintzuk diren asma genezake, baina kontzentrazio baxuetan daudenak ezezagunak zaizkigu normalean. Haietariko batzuk giza jatorriko kutsagarriak kontsidera daitezke, klorofluorokarbonoak adibidez, eta bide naturalen bidez ezin dira airean aurkitu. Konposatu horien kontzentrazioen aldaketa era naturalean eta artifizialean gerta daiteke, gainera, eragina ekosistema eta izaki bizidunen osasunean zuzena eta latza izan daiteke.



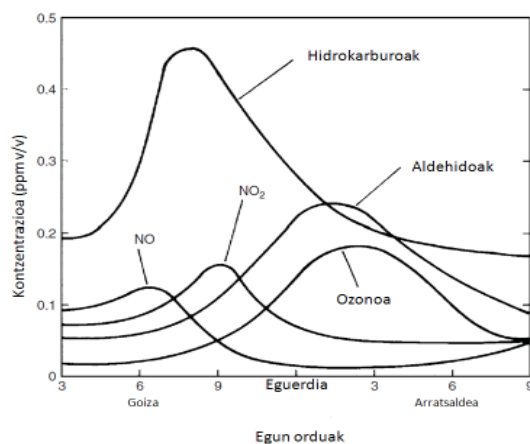
3.5. irudia. Atmosferaren osagai gaseosoak.

Euri azidoan ager daitezkeen sulfre eta nitrogeno oxidoen kontzentrazio altuak dakartzan arazoak ezagunak dira dagoeneko. Konposatu horiek, oxidazio-erreakzioen bidez sortzen dira, batzuetan atmosferan dauden beste konposatu batzuen laguntzarekin (ozonoa edota partikulak, adibidez). Oro har, 3.1. eta 3.2. erreakzioak ematen dira sulfrearen oxidazioan:



Lurraren berotzea ere, berotegi-efektua, karbono dioxidoaren kontzentrazioarekin zuzenki erlazionatuta dago. Arazoaren jatorria karbono dioxidoak erradiazio infragorria xurgatzeko daukan gaitasunean datza. Beste konposatu kobalente batzuen presentziak atmosferan arazoa handitu dezake, batez ere beste uhin-luzera batzuetan xurgatzeko ahalmena badute. Hori gerta liteke C-H, C-Cl edota C-Br loturak dituzten konposatuekin.

Konposatu konkretu batzuk aipatzekoak dira, hala nola metanoa; haren kontzentrazioak hasi besterik egiten ez duen berotegi-efektuaren beste eragile bat; edota behe-mailako ozonoa, arnasa hartzeko arazoak ematen dituen gas oxidatzailea, industriarik gabeko aldeetan ere haren kontzentrazioak gora egiten duela ikusi da. Hirigune edo industriaguneetan sortzen diren arazoak askoz konplexuagoak izan daitezke, ez bakarrik atmosferan gehitutako kutsatzaileen kopurua gora doalako, baizik eta haien artean gertatzen diren erreakzio atmosferikoetatik sortzen diren espezie berriak direla-eta. Baldintza meteorologiko egonkorretan, inbertsio termikoa adibidez, non dentsitate baxuko aire-geruza beroa dentsitate altuko aire hotzezko geruzaren gainean kokatzen den, kutsatzaileen metaketa eta erreakzioak gertatuko dira. Aski ezaguna da, adibidez, autoek isuritako gasen (CO-a, NO-a, NO₂-a, hidrokarburo aromatikoak, etab) arteko erreakzioek ozonoa eta peroxoazetil nitratoa (PAN) bezalako oxidatzaileak sortzea. Egun normal batean emandako aldaketa kimikoak erakusten dira 3.6. irudian. Erreakzio horiek *smog* fotokimikoa izanez ezagutzen den behe-laino bat sortzen dute hiri gainean, eta arnasketa-arazoak eragiten dituzte. Kezka orokorragoa aurkezten du konpostatu organiko hegakorren (*volatile organic compounds*, VOCs) emisioak. Horietariko asko toxikoak dira berez, beste batzuk berotegi-gasak ere, eta haietariko batzuek, azkenik, goian aipaturiko erreakzioetan ere parte hartzen dute.



3.6. irudia. Kontzentrazio atmosferikoen aldakuntza smog fotokimikoaren gorabeheran.

Kutsatzaile hauen eragina handia izan daiteke giza osasunean, bai barneko bai kanpoko atmosferetan. Barne-atmosferetik monitorizazio zehatza eskatzen dute, leku hauek, izan ere, aireztatzeko aukera gutxi dutelako (lantegiak, etxeak). Inguruko gas edo partikulen kontzentrazioen neurketa garrantzitsua da, baina baita isurketa-emarien kontzentrazioen neurketa ere, legedia azken horietan oinarritzen baita. Erreketa-gasek, adibidez, konposatu ugari izan dezakete, ohiko ikatz zentral

termoelektriko batek tximiniatik isuritako gasak erakusten dira 3.3. taulan adibide gisa. Isurketen emaria eta kutsatzaileen kontzentrazioa atmosferan denbora oso laburrean alda daitezke eragile fisiko edota kimikoak direla medio. Horregatik, airearen monitorizazioan denbora-epe luzean egindako batez besteko kontzentrazioen neurketak behar dira, baina baita momentuko neurketak ere, denbora errealean. Analisi bakoitza egiteko tresna eta aparatu mota asko existitzen dira gaur egun.

3.3. taula. Ohiko ikatz zentral termoelektriko batek isuritako gasak.

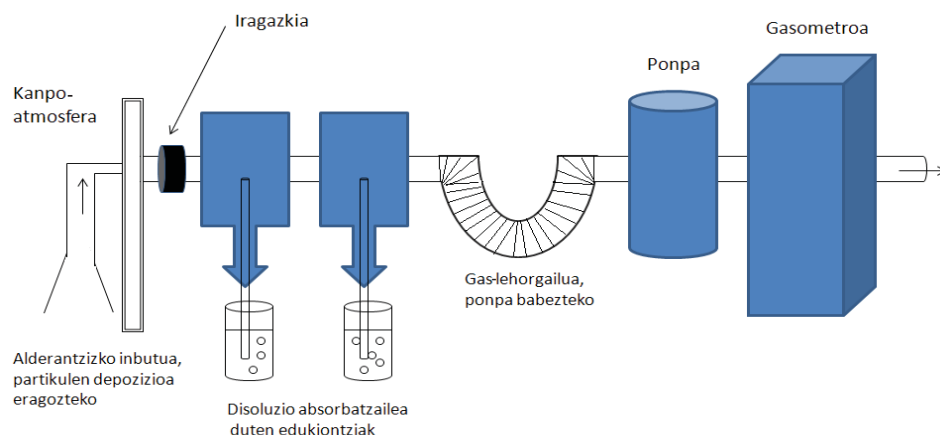
Konposatua	Kontzentrazioa	Konposatua	Kontzentrazioa
CO ₂	% 12	CO	100 ppm
H ₂ O	% 4,5	N ₂ O	40 ppm
SO ₂	1500 ppm	NO ₂	20 ppm
NO	500 ppm	HF	20 ppm
HCl	250 ppm	Hg	0,003 ppm

7. EPE LUZEKO LAGIN-BILTZEAK, KONTZENTRAZIOEN DETERMINAZIOA

7.1. Absortzio-trenak

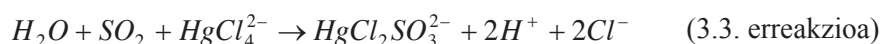
Hau izan daiteke erabilitako metodorik ohikoena airearen analisisian. Ezaguna den gas baten bolumen zehatza disoluzio absorbatzaile batetik zehar pasarazten da. Lagin-biltze denbora igaro denean, disoluzioa hartu, laborategira eraman eta analizatu egingo da, metodo bolumetrikokoak zein espektrometrikokoak erabiliz oro har. Kromatografia ionikoa ere erabiltzen da.

Absortzio-trena segidan jarritako hainbat edukiontzi dira, zeinetatik gasa garraiatzen den. Gas-bolumena gasometro batekin neurtuko da zehazki, garrantzitsua da emaria konstantea izatea kasu hauetan. 3.7. irudian absortzio-tren baten ohiko eskema ikus daiteke. Normalean hiriguneetan topatuko ditugu, ekipo guztia etxola baten barruan kanpo-eragileetatik babestuta.



3.7. irudia. Absortzio-tren baten ohiko eskema.

Edukiontzietan erabilitako errektiboak analizatu beharreko gasen arabera esleitzen dira. Errektibo zehatzak erabiliko dira kasuan kasu gas ez-organikoak aztertzean, SO_2 -a, Cl_2 -a, H_2S -a edota NH_3 -a. Sufre dioxidoa aztertzeko EPAk erabilitako erreferentziako metodoak 3.3. erreakzioan du hasiera, eta analisi espektrometrikotan bukaera. Sodio tetrakloromerkuratoak harrapatzen du sulfre dioxidoa eta p-rosanilina gehitzean konplexua 560 nm-tan absortzioz neur daiteke.



3.8. adibidea. Zein propietate izan behar ditu disoluzio absorbatzaileak gasen azterketa egoki bat burutzeko?

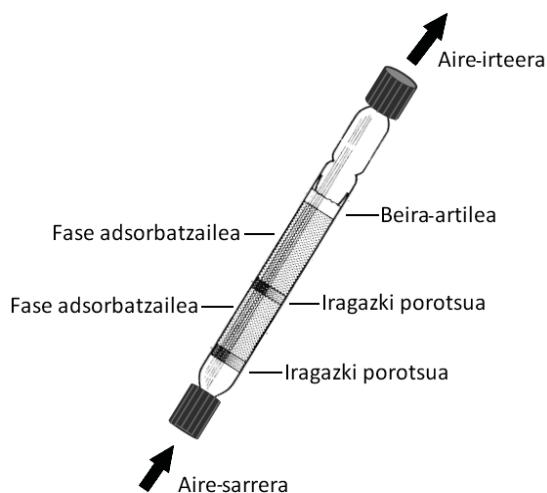
(1) Gas-analito bakoitzak berariazko errektibo zehatza izan behar du. (2) Analitoaren absortzioak kuantitatiboa izan behar du, gogoratu atmosferan ppb-ko kontzentrazioa duten konposatuak azter daitezkeela. (3) Errektiboa ezin da oxidatu, eta disoluzioan iraun behar du. Ohartu burbuilen bidezko lagin-biltzeak 24 orduko baino gehiagoko denboraldiak har ditzakeela.

7.2. Adsorbatzaile solidoak

Metodo hau oso arrunta da kontzentrazio baxuko VOCs-ak aztertzen direnean, batez ere barne-atmosferetan. Gasa, oinarri solido batean erauzten da geroago eta gas-kromatografiaren bidez analizatzen da. Prozesu osoak, beraz, hiru fase dituela esan genezake: lagin-biltzea, desortzioa eta analisisa.

Lagin-biltzea egiteko metodo pasiboak eta aktiboak erabil daitezke. Lagin-biltze pasiboetan adsorbatzailea (normalean porodun polimeroa) tutu zilindriko txiki baten barruan kokatzen da, mutur bat estalita dago, eta bestea, aldiz, atmosferara

zabalik (ikus 3.8. irudia). Lagin-biltze denbora bukatutakoan zigilu-tapoa ipini eta laborategira eramango da tutua, analizatzeko. Lagin-biltze aktiboan, aldiz, airea pasarazi egingo da tutuaren barnetik aire-ponpa bat erabiliz (ikus 3.8. irudia). Lagin-biltze denborak eta erabilitako emaria analitoekiko aldatu egingo dira, etxe komertzial bakoitzak adieraziko du kasuan kasu zein erabili.



3.8. irudia. Lagin-biltze pasiborako gailu baten eskema orokorra.

Analisia egiteko, analitoaren desortzio termikoa edo kimikoa egin daitezke. Lehenengo metodoak purga eta tranpa bezalako teknikak beharko ditu; bigarrenak, aldiz, disolbatzaile erazlearen bolumen-neurri zehatza eskatuko du. Horrenbestez, analisi kromatografikoa, gas-kromatografia oro har, egitea besterik ez da falta. Zutabe kapilarraren natura, detektagailua eta erabili beharreko estandarrak kontuan hartu beharko dira neurketa kuantitatibo egokia egiteko.

7.3. Difusio-tutuak

Denbora luzeko lagin-biltzeak egitean gorago aipatutako bi metodoak erabiltzen dira gehienbat. Hala ere, badaude, azken hamarkadan garatu diren beste teknika batzuk, difusio-tutuak besteak beste. Aurreko bi teknikak bezain eraginkorra da, baina bere sinpletasuna dela-eta, oso erraz koka daiteke lagin-biltze puntuan. Dimentsio estandarrak dituen tutu bat da (7,1 cm luzea; 0,95 cm-ko barne-diametroa), mutur bat zabalik eta bestea itxita dauzka. Itxita dagoen muturraren hondoan altzairu herdoilgaitzak likido bat xurgatuta dauka. Metodoaren xedea gasek likidoetan duten berezko difusioan oinarritzen da.

8. NEURKETAK DENBORA ERREALEAN

8.1. Irakurketa zuzenak egiteko aparatuak

8.1.1. Espektrometroak

Aparatu bat baino gehiago eskura dago gaur egun gasen banakako analisia denbora errealean egiteko. Tresna batzuk garraiaagarriak dira, beste batzuek lantegiak monitorizatzeko balio dute, edota langileek gainean eramateko; azkenik, atmosfera zuzenean lagina biltzeko teknikak ere badaude, lagin-biltze beharrik gabe. Ingurune atmosferikoa neurtzeko tresnak teknika espektrometrikotan oinarritzen dira gehienbat, kimiluminiszentzian, infragorrian edota, fluoreszentzian adibidez.

Metodo kimiluminiszenteak nitrogeno oxidoak neurtzeko ondoko erreakzioetan oinarritzen dira:



Ozonoa aparatuak berak sortuko du, eta laginarekin nahastuko da presio baxuan. Askatutako argia fotobiderkatzailearekin monitorizatuko da, nitrogeno oxidoaren kontzentrazioa lortuz. Detekzio-mugak 10 ppb inguruan daude ($18 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Erreakzio bera erabil daiteke ozono atmosferikoa determinatzeko. NO-aren interferentziak saihesteko, ordea, bigarren metodo bat erabiltzen da; normalean, ozonoa etilenoarekin erreakzionarazten da eta argi-emisioa 430 nm-tan neurtzen da. Detekzio-muga kasu honetan 1 ppb da ($2 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Sufre dioxidoa zuzenean analiza daiteke inongo aurretratamendu barik, gas-faseko fluoreszentzia espektroskopikoa erabiliz, 2 ppb-ko detekzio-mugak lortuz ($5 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Lantokietan infragorri-espektroskopia erabiltzen da askotan, gas ezorganikoak zein lurrun organikoak kontrolatzeko. Espektroak oso konplexuak izan daitezke eta molekula bakoitzak absortzio-eredu bakarra eta berezia dauka. Erradiazioaren absortzioa Lambert-Beer legea aplikatuz neurtuko da, non espezie absorbatzaileen kontzentrazio molarra, zelularen luzera eta erradiazioaren absortzioa edo transmitantzia zuzenki erlazionatzen diren. Erradiazio infragorriaren izaera konplexuak konposatu ezberdinen arteko nahasketen absortzioen arteko gainezarmena bidera dezake. Kasu horretan metodo kromatografikoak ezinbestekoak dira analitoen arteko bereizketa emateko eta modu horretan kuantifikazio egokia burutzeko.

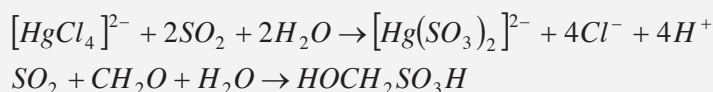
3.10. adibidea.

Zeintzuk molekula dira gai erradiazio infragorria xurgatzeko? Elementu bat baino gehiago daukaten molekulak, alegia, monoatomiko eta homonuklear diatomikoak ez diren beste molekula guztiak. Ingurumen-ikuspegi batetik, molekula guztiak onartzen ditu, O₂, N₂, He, Ar eta beste gas noble guztiak izan ezik.

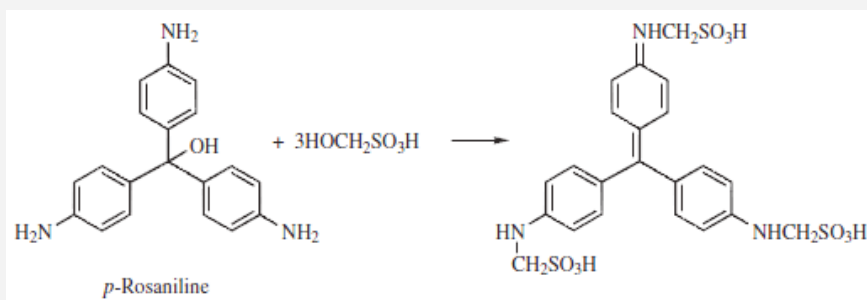
Errekuntza-prozesuetatik eratorritako gasen analisisian sarri erabiltzen dira metodo espektrometrikokoak. Arazoa, ordea, gas horien tenperatura da, gehienetan, altuegia baita tximinietatik irteten direnean. Tximinietatik ateratako gasak biltzeko iragazki batetik pasarazi beharko dira lehenik, partikulak kentzeko; ondoren, hozkailu batetik (ura kondentsatu eta baztertuko da modu horretan), eta, azkenik, ponpa baten laguntzaz eta emaria neurtuko duen gasometro batekin espektrometora bideratuko dira. Uretan oso disolbagarriak diren gasak, aldiz, HCl-ak adibidez, ordezkoko metodo bat beharko dute, tenperatura garaietan lan egin dezaketen espektrometroak adibidez. HCl-a espektroskopia infragorria erabiliz neurtzen da, CO, CO₂, SO₂, CH₄ eta N₂O-a bezala. Neurketa zuzenetan tximinietako kedarrak arazoak eman ditzakeen arren, erreferentziatzeko argi-sorta erabiliz konpon daiteke.

3.11. adibidea.

- *Sufre dioxidoa (SO₂) airean determinatzeko West eta Gaeke metodoa.* Lehenik eta behin, tetrakloromerkurtoa edo formaldehidoa duen disoluzio batean SO₂-a burbuilatzen da eta, ondorioz, sulfitoaren oxidazioa bisulfitora gertatzen da.

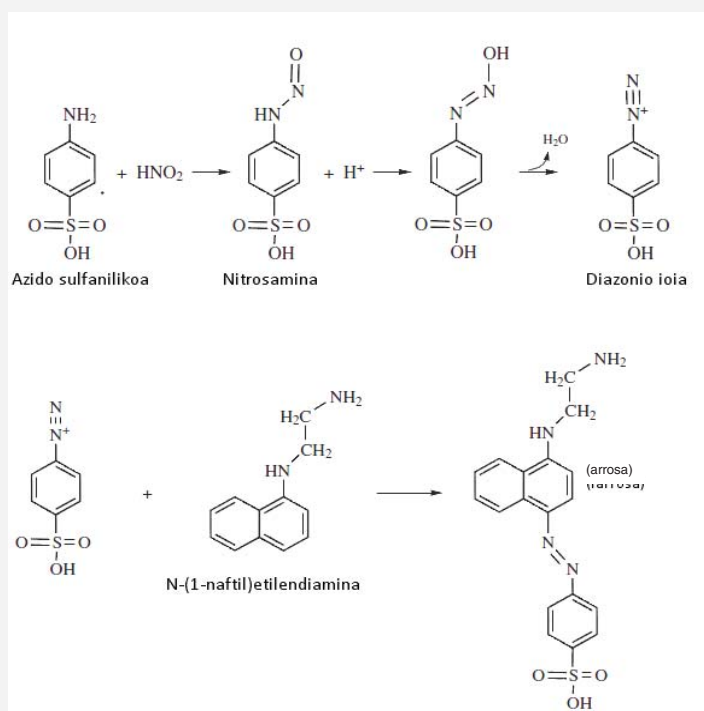


Diklorosulfitomerkurtoa parrosanilina eta formaldehidoa dituen disoluzio batean burbuilatzean kolore gorri-morea duen parrosanilina azido metasulfonikoa eratzen da, 569 nm-tan UV-Vis espektroskopia bidez monitoriza daitekeena (ikus 3.9. irudia).



3.9. irudia. p-rosanilinaren eta azido metasulfonikoaren arteko erreakzioa eratorri koloreztatua emateko.

- *Ozonoa (O₃) airean.* Ozonoa ioduro potasikoarekin (KI) erreakzionarazi ondoren sortzen den kolore urdineko iodoa (I₂) espektrometria bidez jarrai daiteke.
- *Nitrogeno monoxidoa (NO) eta nitrogeno dioxidoa (NO₂) airean.* NO₂-ak ur-disoluzio batean burbuilatzean azido nitrosoa (HNO₂) eratzen du eta, horrek, disoluzioan dagoen base organiko batekin (azido sulfanalinikoa) erreakzionatzen du nitrosamina eratu, eta ur estrukturala ezabatu ondoren diazonio ioia eratzen da hurrengo erreakzioetan zehazten den bezala. Diazonio ioiak N-(1-naftil)etilendiamina erreaktiboarekin kolore arrosa duen konplexu bat eratzen du, haren xurgapen maximoa 550 nm-tan izanik (ikus 3.10. irudia).

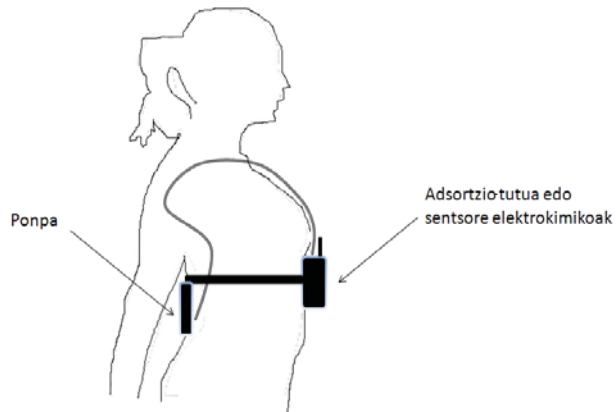


3.10. irudia. Nitrogeno dioxidoa airean determinatzeko prozedura.

8.1.2. Sentsore elektrokimikoak

Azkenik, sentsore elektrokimikoak aurki ditzakegu, normalean monitorizazio pertsonala egiteko lantoki-ingurumenean erabiltzen dira, bereziki gas industrialak kontrolatzeko (NH₃, CO₂, Cl₂, HCN, HCl, H₂S eta SO₂-a, adibidez). Leku hauetan gas-ihesak edo gas-metaketak gerta daitezke gaizki aireztatutako zonetan. Gas bakoitzerako sentsore elektrokimikoetan oinarritutako aparatu pertsonalak

eskuragarriak dira. Analitoaren eta elektrodoaren arteko erreakzioak korrante bat sortzen du, gasaren kontzentrazioaren arabera. Kontzentrazio maximoa gainditzen denean, alarma bat jotzen du. Aparatu hauek birkalibrazio bat behar dute noizean behin. Lagin-biltzea hau era aktiboan (ponparekin, ikus 3.11. irudia) edo pasiboan egin daitezke ere (ponpa barik).



3.11. irudia. Lagin-biltze pertsonalaren irudikapena.

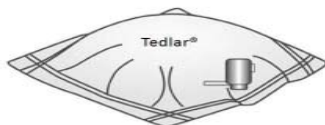
3.11. adibidea. Lekuko gailu eramangarriek infragorrien absortzio-teknikak erabiltzen dituzte, gailu pertsonalek bestalde, egoera solidoko metodo elektrokimikoak. Azal dezakezu zergatik erabiltzen diren bi metodo ezberdin aplikazio berdinerako?

Infragorrien absortzioa, Lambert-Beer legearen arabera, kontzentrazio eta bide optikoaren arabera aldatzen da. Sentikortasun maximoa lortzeko, kontzentrazio baxuko gasekin, bide optiko luzeko zelulak behar dira (hainbat metro). Horrek instrumentazio handia behar du. Gainera, osagai optikoak astunak izaten ohi dira, eta zuzen instalatu behar dira.

Bestalde, egoera solidoko metodo elektrokimikoak, arinak eta sendoak dira, oso egokiak norbanakoan monitorizaziorako. Teknika hauek, hala ere, metodo espektrometrikoei baino kalibrazio gehiago behar dituzte, sarriago. Horregatik ez dira hain egokiak epe luzeko analisisien irudi oso bat erakusteko.

8.2. Lagin-biltze puntualak egiteko poltsak

Momentuko lagin-biltze puntualak egiteko ezagunak dira polibinil fluorurozko edota tefloizko poltsak (ikusi 3.12. irudia). Bolumen askotakoak, balbula-tamaina anitzekoak, eta gardenak edo beltzak izan daitezke. Hermetikoki itxita daude eta tenperatura hein zabalak jasaten dituzte. Tximinien lagintzea, lur-gasen lagintzea, barne-atmosferen lagintzea, usainen kontrola, eta ur-gainazalen lagintzea bezalako aplikazioak dituzte. Poltsa mota hauek ponpa baten bidez betetzen dira, eta behin beteta daudelarik, balbula itxi, eta lagina edonora eraman daiteke analizatzeko. Poltsa gardenak bada, kontuz ibili beharko dugu analitoak fotosentikorrek balira. Oso pisu molekular baxuko gasak ezin dira bildu sistema honekin; izan ere, permeabilizazio-maila txikia izanik ere, gas horien galerak gerta daitezke. Konposatu organiko lurrunkorrek lagintzeko balio dute, baita $\mu\text{g}/\text{m}^3$ mailatan ere. Poltsa hauek berrerabilgarriak dira, nitrogeno puruz garbitu ostean.



3.12. irudia. Lagin-biltze puntualak egiteko poltsak.

8.3. Gas-kromatografia eta masa-espektrometria (GC-MS)

Gas askoren nahasketak konplexutasun-maila handia ematen badio analisiari, orduan gas horien banaketa eta identifikazio zehatzagoa egin beharko da. Horretarako, gas-kromatografia eta masa-espektrometria oso metodo egokiak dira. Lekuko eta momentuko analisiak egitean baina, laginaren aurrekontzentrazioarekin arazoak egon daitezke, batzuetan neurtu nahi diren gasen kontzentrazioa oso txikia baita. VOCs-ak geroz eta pisu handiagoa hartzen ari dira aire-kutsaduran; autoen iheshodien edo industria handi eta txikien isurketetan topa ditzakegu. Konposatu horien kontzentrazio altuek osasun-arazoak sor ditzakete, edo eragozpenak usaimen-ataria gaintitzen denean. Zentzu horretan, Eusko Jaurlaritzako Ingurumen, Lurralde Plangintza, Nekazaritza eta Arrantza eta Osasun eta Kontsumo departamentuek Euskadiko airearen kalitatearen eta behin-behineko osasun-arriskuen ebaluazioa egingo duen unitate mugikorra martxan jartzea lortu dute (ikusi 3.13. irudia). Unitate mugikor horrek ingurumenean dagoen airearen kalitatearen ebaluazio-kanpainak egiten ditu, baita ingurumen-emergentzia edo istripu-egoeretan eta airearen kalitatean gerta daitezkeen gorabeheren ondorioz izan daitezkeen osasun-egoera arriskutsuen kudeaketa-lanak ere. Unitate mugikorraren egitura, konposatu organiko lurrunkorrek atmosferan sortzen duten kutsaduraren balorazio kualitatiboa eta kuantitatiboa egiteko diseinatu da, eta horretarako GC-MS kromatografoak gehitu zaizkio.



3.13. irudia. Airearen kalitatea denbora errealean kontrolatzeko Eusko Jaurlaritzaren unitate mugikorra.

9. ARIKETAK ETA GALDERAK

1. Zein teknika erabiliko zenuke ondorengo analisiak egiteko?
 - a. Leku ezberdinetan NO₂-aren analisia kanpo-atmosferan.
 - b. Disolbatzaile organiko bat laborategiko atmosferan.
 - c. Karbono monoxidoaren analisia langile baten lantokiko atmosfera babes-teko, jakinik bertako kontzentrazioa azkar handitu daitekeela.
2. Alderatu eta kontrastatu lagin-biltze pasiboak eta aktiboak barne-atmosferak aztertzen direnean.
3. Eusko Jaurlaritzako Ingurumen eta Lurralde Politika Sailaren webgunean (<http://www.ingurumena.ejgv.euskadi.net>) aztertu Donostialdean dauden airearen kalitatea neurtzeko sarea osatzen duten kontrol-estazioak. Zer parametro neurtzen dituzte? Zer maiztasunarekin?
4. Margo akrilikoak ekoizten dituen enpresa batean lagin-biltzea egin behar da langileen segurtasuna bermatu nahi dutelako. Proposatu lagina biltzeko eredu bat, eta adierazi lagin horretatik espero dituzun konposatuak.

10. INFORMAZIO-ITURRI NAGUSIAK

Ingurumeneko analisi orokorra

Radojevic, R. (1999): *Practical environmental analysis*, RSC.

Reeve, R. (ed.) (2002): *Introduction to Environmental Analysis*, John Wiley & Sons, Chichester, Ingalaterra.

Webguneak

- <www.ehu.es/argitalpenak/images/stories/tesis/Ciencias_de_la_Vida/Estudio%20de%20series%20temporales%20y%20composicion%20quimica%20del%20material%20particulado%20atmosferico%20en%20distintas%20areas%20de%20Pais%20Vasco.pdf>. Inza Aguirre, A. (2010): *Estudio de series temporales y composición química del material particulado atmosférico en distintas áreas del País Vasco*, Euskal Herriko Unibertsitateko Argitalpen Zerbitzua, 2010.
- <www.ingurumena.ejgv.euskadi.net> Eusko Jaurlaritzako Ingurumen eta Lurralde Politika Saila.

Uren analisia

Ikasteko helburuak

- Uraren kalitatea adierazten duten parametroak ezagutzea.
- Uren analisirako erabiltzen diren metodologia analitikoak ezagutzea.

1. SARRERA

Jakina da, ura bizitzarako ezinbestekoa dela, ondorioz, haren kalitatea ezagutzea ezinbestekoa da. Munduko ur kopuruaren % 2,5 ur geza da eta horren % 1 bakarrik dago laku, ibai zein izotzetan. Beraz, uraren kalitatea bermatzea ezinbestekoa da. Hala ere, helburua lortzea ez da batere erraza; izan ere, orain arte egindako uraren kudeaketa ez baita egokiena izan. XX. mende arte, munduko hiri nagusietako ur-hondakinak, bai etxeokak bai industrialak, erreketara botatzen ziren kontrol gabe, uraren kalitatea murriztuz, ura kutsatuz eta, askotan, bertako bizitza murriztuz.

Gaur egun, uraren kudeaketa asko aldatu da herrialde garatuetan behintzat. Uraren kalitatea bermatzen duten hainbat hitzarmen eta zuzentarau garatu dira, Stockholmeko Hitzarmena edota Europako uraren zuzentaraua (WFD) adibidez. Azken horretan, Europar Batasuneko kideek uraren kalitatea bermatzeko garatu behar dituzten metodologiak eta aztertu beharreko kutsatzaileak finkatzen dira.

Atal honetan ingurumeneko uraren kalitatea bermatzeko kontuan eduki beharreko parametroak eta egin beharreko analisiak azalduko dira.

2. URAREN KALITATEA EZARTZEN DUTEN PARAMETROAK

Uraren kalitatea ezartzeko hainbat parametro aztertzen dira eta horien arabera uraren ezaugarri nagusiak sailka daitezke haren erabilera finkatuz. Ur motaren arabera hainbat parametro aztertzen dira (ikusi 4.1. taula), orokorrean: pH-a, konduktibitatea edo eroaletasuna, erredox potentziala, gogortasuna, gazitasuna, disolbatutako oxigenoa (DO), oxigeno-eskari biologikoa (BOD) eta kimikoa (COD), karbono organiko osoa (TOC) eta esekiduran dauden solidoak.

4.1. taula. Euria eta gainazaleko uretan aztertzen diren parametroak eta analitoak, neurketa egiteko erabiltzen diren teknikak, eta neurketak tokian zuzenean (*in situ* neurketak) edo laborategian egin daitezkeen.

Lagina	Aztertutako parametro fisiko-kimikoa	Teknika analitikoa	In situ / Laborategian
Euria	pH-a	pH-metroa	In situ
	Eroaleatasuna	Konduktimetroa	In situ
	Anioiak (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Formiatoa, Azetatoa) eta katioiak (NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+})	Kromatografia ionikoa	Laborategian
	Katioiak (K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) eta metalak	AAS, AES, ICP-OES, ICP-MS	Laborategian
	Anioiak (Cl^- , NO_3^-) eta katioiak (NH_4^+ , K^+ , Na^+)	Elektrodo selektiboak	In situ
Gainazaleko ura	pH-a	pH-metroa	In situ
	Eroaleatasuna	Konduktimetroa	In situ
	Erredox potentziala	Elektrodo selektiboa	In situ
	Gazitasuna (Cl^-)	Elektrodo selektiboa, balorazioak	In situ/ Laborategian
	DO	Elektrodo selektiboa, balorazioak	In situ/ Laborategian
	DBO	Kultiboak	Laborategian
	DQO	Balorazioa	Laborategian
	Gogortasuna (Ca^{2+} , Mg^{2+})	AAS, balorazioa	Laborategian
	TOC	IR	Laborategian
	Esekiduran dauden solidoak	Iragazketa/Lurrunketa/Pisaketa	Laborategian
	Anioiak (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-})	Kromatografia ionikoa	Laborategian

2.1. pH-a

pH-ak uretan disolbatuta dauden protoien kontzentrazioa adierazten du eta $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$ adierazpenarekin eman ohi da. pH balioen arabera, ingurumeneko azidotetasuna eta basikotasuna adieraz daiteke eta horren arabera espezieen egoera aurrean. Metalak adibidez, pH azidoetan, ioi gisa aurki daitezke egoera askean, ingurumenean eskuragarri egonik. pH basikoetan, aldiz, metalak oxido-egoeran egon ohi dira eta haien eskuragarritasuna mugatuagoa da. pH-a ere, ur ekosistemetako organismoen (batez ere arrainena) hazkundearen faktorea da eta unitate bateko aldaketa kritikoa izan daiteke. 4.2. taulan ingurumeneko urek izan ohi duten pH balioak bildu dira.

4.2. taula. Ingurumeneko urek izan ditzaketen ohiko pH balioak.

Ingurumeneko ur mota	Ohiko pH tartea
Kutsatu gabeko gainazaleko ura	6,5 – 8,5
Kutsatutako gainazaleko ura	3,0 – 12,0
Edateko ura (legediaren arabera)	7,0 – 8,0
Euri-ura	4,6 – 6,1
Euri azidoa	2,0 – 4,5
Itsasoko ura	7,9 – 8,3
Meategietako ura	1,5 – 3,5
Industrietako ur-hondakinak	< 1,0 - > 12,0

pH-aren analisisa *in situ* egin ohi da, laborategian eginez gero, urak disolbatuta duen CO₂-aren kontzentrazioa alda baitaiteke, bai eta pH-aren balioa ere. *In situ* zein laborategian pH-a neurtzeko, pH-metroa erabiltzen da (xehetasunak 2. atalean).

2.2. Eroaletasuna

Eroaletasuna korrante elektrikoa eroateko gaitasuna da ($\mu\text{S}/\text{cm}^1$). Gazitasuna zenbat eta handiago izan, korrantea eroateko ahalmena duten konposatu kopurua handiagoa izatea espero da, hots, uretan dauden ioien kopuruaren adierazgarri izan daiteke. Eroaletasunean eragin gehien duten ioiak dira: H⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Al³⁺ eta NO₃⁻. Eroaletasuna neurtzeko tresna konduktimetroa da eta neurketak *in situ* egiten dira. Ingurumeneko uretan lortzen diren ohiko balioak 4.3. taulan ikus daitezke.

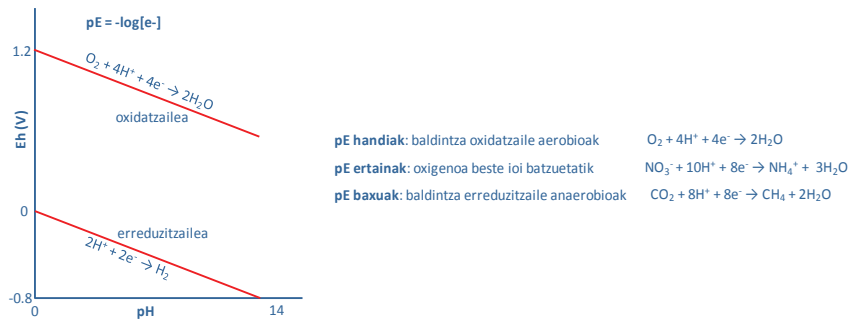
4.3. taula. Ingurumeneko urek izan ditzaketen ohiko eroaletasunaren balioak.

Ingurumeneko ur mota	Ohiko eroaletasun-tartea ($\mu\text{ohm}/\text{cm}$)
Edateko ura (legediaren arabera)	3,0 – 60
Euri-ura	50 – 1500
Industrietako ur-hondakinak	> 10000

2.3. Erredox potentziala

Ingurumeneko uren ahalmen aerobikoa zehazteko balio du erredox potentzialak. Erredox potentzialaren arabera ingurunea aerobikoa edo anaerobikoa den jakin daiteke (ikusi 4.1. irudia). Erredox potentziala (mV) neurtzeko potenziometroak erabiltzen dira eta neurketa horiek ere *in situ* egiten dira. Gaur egun, pH-a, eroaletasuna, erredox potentziala, disolbatutako oxigenoa eta gazitasuna *in situ* neurtzen dituzten zunda multiparametrikokoak daude.

1. Siemens adierazten du eta nazioarteko unitateen arabera eroaletasunarena S/m izango litzateke.



4.1. irudia. pH-aren arabera erredox potentzialaren aldaketa. Potentzialaren balio altuetan baldintza aerobikoak gailenduko dira eta potentzial baxuetan baldintza erreduzitzaileak.

2.4. Uraren gogortasuna

Uraren gogortasuna disolbatutako katioi guztien baturarekin erlazionatua dago, eta urak xaboiak hauspeatzeko duen gaitasuna ere adierazten du. Uraren gogortasunean eragin gehien duten ioiak Ca^{2+} eta Mg^{2+} dira (orokorrean gogortasunak ioi bi horien kontzentrazioari egiten dio erreferentzia), eta maila txikiago batean burdina, zinka, manganesoa, aluminioa eta estrontzioa.

Kaltzio eta magnesio ioien kontzentrazioa determinatzeko ohikoa da balorazio konplexometrikoak egitea. Metodo hori Ca^{2+} -ak eta Mg^{2+} -ak azido etilendiaminotetraazetikoarekin (EDTA) duten konplexuak eratzeko gaitasunean oinarritzen da. Determinazioaren oinarria erreakzio bi hauek dira:



EDTA gehituz gero, eta pH arinki basikoetan (9 inguru, NH_4^+/NH_3 disoluzio indargetzaile batekin) $CaEDTA$ eta $MgEDTA$ konplexuak kuantitatiboki erazten dira. Balorazioaren azken puntua adierazteko T erikromo beltza erabiltzen da adierazle metalokromiko gisa. Erreakzio bera ingurune oso basikoetan eginez gero ($pH > 12$, NaOH ingurunean), $CaEDTA$ konplexua kuantitatiboki erazten da, baina magnesioa ez litzateke konplexatuko, $Mg(OH)_2(s)$ moduan bailegoke. Adierazle gisa, kasu horretan, murexida da.

Ioia uretan teknika instrumentalekin ere neur daitezke: xurgapen atomikoko espektroskopia eta ioi-kromatografia dira errutinazko laborategietan gehien erabiltzen diren teknika analitikoak.

Irizpide gisa, 4.4. taulan uraren gogortasuna adierazten duten kontzentrazioak zehazten dira. Ohikoa da uraren gogortasuna gradu frantsesetan ematea, hots, Ca^{2+} eta Mg^{2+} ioien kontzentrazioa mg/L $CaCO_3$ gisa adierazita.

4.4. taula. Ingurumeneko uretan aurki daitezkeen gogortasunaren ohiko bitartekak.

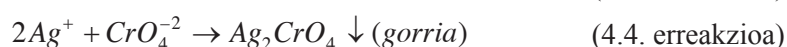
Ingurumeneko ur mota	Ohiko gogortasun-balioak (mg/L CaCO ₃ gisa)
Ur oso bigunak	0 – 50
Ur bigunak	50 – 100
Ur nahiko gogorrak	150 – 200
Ur gogorrak	200 – 300
Ur oso gogorrak	> 300

2.5. Gazitasuna

Urak duen kloruro ioiaren kontzentrazioari egiten dio erreferentzia gazitasunak. Gazitasuna ekosistemaren hazkuntzan eragin handia duen parametroa da, balio horren arabera ur gezako landareen zein animalien bizitza alda baitaiteke.

Uraren gogortasunarekin bezala, kloruroen kontzentrazioa determinatzeko bolumetriari oinarritutako metodoak zein metodo instrumentaletan oinarritutakoak erabil daitezke. Metodo instrumentalak aukeratuz gero, ioi-kromatografiaz gain, metodo elektrokimikoak dira erabilienak. Azken kasu horretan, kloruroen determinazioa elektrodo selektiboz egin daiteke, eta *in situ* neurketak egitea ahalbidetzen dute.

Determinazio bolumetrikoari dagokionez, kloruro ioiak zilarrarekin hauspeatze-ko duen gaitasuna erabiltzen da kloruroen kontzentrazioa determinatzeko. Kloruroen hauspeatze-balorazioan zilarra (Ag⁺) erabiltzen da baloratzailer gisa eta pH arinki azidoan egiten da balorazioa, kromatoa (CrO₄²⁻) adierazle gisa erabilita. Determinazio horri Mohr metodoa deritzo eta honelaxe adieraz daitezke gertatutako orekak:

**2.6. Disolbatutako oxigenoa (DO)**

Oxigenoaren disolbagarritasuna uretan txikia da (8,54 mg/L O₂ 25 °C eta 1 atm-ean), eta, beraz, ibaietako izakien bizitzak mendetasun zuzena du uretan disolbatuta dagoen oxigenoarekin. Hori dela-eta, DOaren neurketak urak garbi ote dauden jakitea ahalbidetzen du.

Uretan dagoen materia organikoak oxigenoarekin erreakziona dezake, eta mikroorganismoek ere oxigenoa erabiltzen dute arnasketa aerobikoan. Mikroorganismo horiek, hain zuzen, molekula organikoak CO₂, H₂O, NO₃⁻ eta SO₄²⁻ espeziatara oxidatzen dituzte. Prozesua anaerobikoa denean, aldiz, CH₄, NH₃ eta H₂S izango lirateke azken produktuak. Tenperaturak, presioak, gazitasunak eta aktibitate biologikoak ere eragina daukate DOaren balioan. Ur-ekosisteman dauden organismoen hazkunde egokirako DOaren balioak 4 mg/L O₂ baino handiago izan behar du; ur kutsatuetan balio hori txikitu egiten da.

Uretan oxigeno disolbatua *in situ* neurtzeko elektrodo selektiboetan oinarritutako zuntzak erabil daitezke. Laborategian analisi zehatzagoa egiteko erabiltzen den metodoa Winkler delakoa da. Lagin-biltze puntutik laborategira urak duen oxigenoa babesteko disolbatutako oxigenoa finkatu behar da. Horretarako, lagina hartu bezain laster, $MnSO_4$ -a gehitzen zaio ingurune basiko batean. Adizio horrekin manganesoa oxigenoarekin hauspeatzen da eta disolbatuta zegoen oxigenoa mantendu egiten da, hurrengo erreazioan adierazten den bezala:



Behin laborategian, lagina azidotu egiten da azido sulfurikoarekin eta ioduroaren aurrean, eta eraturako iodoa sodio tiosulfatoarekin ($Na_2S_2O_3$) balora daiteke, almidoia adierazle gisa erabilia:



Lortutako emaitzekin, oxigeno disolbatuaren kantitatea lor daiteke 4.1. ekuazioa erabilia:

$$DO \text{ (mg } O_2 / L) = 8000 \times \frac{(M_{S_2O_3^{2-}} \times V_{S_2O_3^{2-}})}{V_{lagina}} \quad (4.1. \text{ ek.})$$

non V_{lagina} , aztertutako laginaren bolumena den eta $M_{S_2O_3^{2-}}$ eta $V_{S_2O_3^{2-}}$ tiosulfatoaren kontzentrazioa eta gastatutako bolumena diren, hurrenez hurren.

2.7. Oxigeno-eskari biologikoa (BOD)

Ur-litro batean dagoen materia organikoa prozesu biokimiko aerobikoen bidez deskonposatzeko behar den oxigeno kantitatea adierazten du BOD parametroak. BODA neurtzeko honako prozedura hau erabiltzen da: laginaren litro bateko disoluzioari indargetzaile bat gehitzen zaio pH 6,5-8,5 bitartean (bakterioen hazkuntza ziurtatzeko) finkatuz gero, mikroorganismo aerobikoak gehitzen dira. Egoera horretan, lagina 5 egunez uzten da ilunpean eta 20 °C-an. Disolbatutako oxigenoa neurtzen da mikroorganismoak gehitu baino lehen eta 5 egunak pasa ostean.

Oxigeno-eskari biologikoa determinatzeko 4.2. ekuazioa erabil daiteke:

$$BOD_{5egun} \text{ (mg / L)} = DO_{hasieran} - DO_{5egun} \quad (4.2. \text{ ek.})$$

non $DO_{hasieran}$ eta DO_5 , 0. eta 5. egunetan neurtutako disolbatutako oxigenoa diren. Kalkulu hori baliagarria da, baldin eta lortutako balioa 7 mg/L baino txikiagoa bada; balio handiagoa lortuz gero, neurketa errepikatu beharko litzateke lagina diluitu ondoren. 4.5. taulan, gainazaleko uretan aurki daitezkeen BOD balioen arabera ikus daitezkeen poluzio-maila zehazten da.

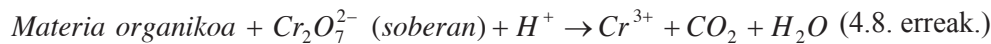
4.5. taula. Ingurumeneko gainazal-uretan neurtutako BOD₅ balioen arabeko poluzio-maila.

Poluzio-maila gainazaleko uretan	BOD ₅ (mg O ₂ /L)
Oso garbia	< 1,0
Garbia	1,1 – 1,9
Poluzio txikia	2,0 – 2,9
Kutsatua	3,0 – 3,9
Poluzio handia	4,0 – 10,0
Oso kutsatua	> 10

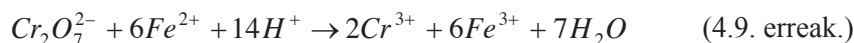
2.8. Oxigeno-eskari kimikoa (COD)

Oxigenoaren eskari kimikoak uretan dagoen materia oxidakorrak kontsumitutako oxigenoa adierazten du, baldintza esperimental zehatzetan neurtu ondoren. Berez, neurketa uretako materia oxidakorraren estimazioa da, jatorria, organikoa zein minerala, edozein izanda. BODaren parean, determinazio horrek 2 ordu bakarrik behar baditu ere, determinazioa ez da batere selektiboa, oxidatzen diren hainbat konposatu ez baitira naturan horrela moldatzen, eta, beraz, hurbilketa batez hitz egiten ari garela esan daiteke. CODa neurtzeko erredox balorazioetan oinarritutako bi prozedura daude: dikromatoan oinarritutakoa eta permanganatoan oinarritutakoa, alegia.

Materia organikoa dikromatoarekin oxidatzearen metodoa egokia da COD > 50 mg O₂/L eta kloruroen kontzentrazioa < 1,5 g/L espero den uren analisirako. Hortaz, metodo hori araztegiatako urak aztertzeke erabiltzen da eta emaitzak mg O₂/L-tan adierazten dira. Laburki, metodo horrekin ur-laginean dagoen materia organikoa soberan gehitutako dikromatoarekin oxidatzen da kimikoki, bi orduz azido sulfuriko giroan birfluxuan jarriz gero. Prozesuaren erreakzioa hurrengoa izango litzateke:



Ur laginetan kloruroak egoteak interferentzia dakar, kloruroak dikromatoa erreduzitu baitezake. Interferentzia hori saihesteko HgSO₄ gehitzen da, merkurioak klorokonplexu egonkorak eratzen baititu. Ondoren, soberan geratu den dikromatoa Fe(II)-arekin baloratzen da, ferroina gehituta adierazle gisa:

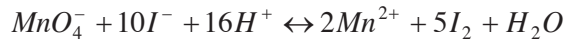
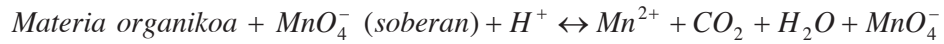


Ematen diren erreakzio guztiak kontuan hartuz, eta materia organikoaren erreferentzia gisa glukosa hartuz, CODaren balioa mg O₂/L-tan adierazita, 4.3. ekuazioarekin lor daiteke:

$$\text{COD} (\text{mg O}_2 / \text{L}) = 8000 \times \frac{(M_{\text{Fe}^{2+}} \times (V_{\text{Fe}^{2+} \text{ zuria}} - V_{\text{Fe}^{2+} \text{ lagina}}))}{V_{\text{lagina}}} \quad (4.3. \text{ ek.})$$

non $M_{\text{Fe}^{2+}}$ (mol/L) burdinaren kontzentrazioa den, $V_{\text{Fe}^{2+}+\text{zuria}}$ (L) zuria baloratzeko erabili den bolumena, $V_{\text{Fe}^{2+}+\text{lagina}}$ (L) lagina baloratzeko erabili den bolumena eta V_{lagina} (L) laginaren bolumena den.

Kutsadura gutxi espero den ur-laginetan, edateko uretan adibidez, CODa determinatzeko permanganatoan oinarritutako metodoa erabil daiteke. Oxigeno-eskariaren balio hurbildu bat da, aminoazidoak, ase gabeko azido karboxilikoak eta zetona ez baititu oxidatzen. Kasu honetan, aurrera eramaten diren erreakzioak hurrengoak izango dira:

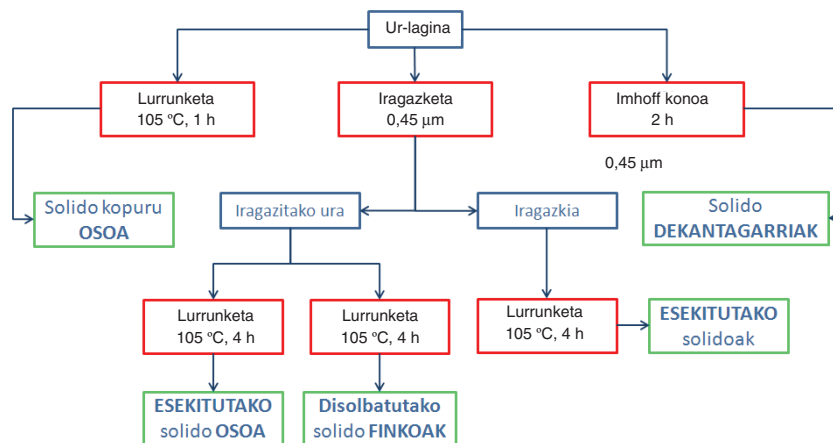


2.9. Karbono organiko osoa (TOC)

Karbono organiko osoak uretan dagoen materia organikoaren kantitatea adierazten du. Hori emateko, lehenik eta behin, karbono osoaren kontzentrazioa eta karbono ez-organikoa determinatzen dira eta bien arteko kenketa eginez karbono organiko osoa lortzen da. Horretarako, karbonoa oxidatu egiten da CO_2 -ra eta espektroskopia infragorriaren bidez neurtzen da.

2.10. Solido kopurua

Uretan dagoen solido kopuruak eragina dauka difraktatzen den argian. Zenbat eta solido kopuru gehiago egon, orduan eta argi gutxiago pasatzen da uretan zehar eta, horrek, fotosintesian eragina izan dezake. Solido kopurua determinatzeko 4.2. irudian dagoen eskemari jarrai dakiok.



4.2. irudia. Uretan egon daitezkeen solido mota ezberdinen kopurua determinatzeko jarrai daitezkeen eskema.

4.1. adibidea. Proposatu parametro hauen artean zeinetan daukan eragina materia organikoak eta zeinetan metalen kontzentrazioak.

Parametroa	Materia organikoa	Metalak
pH-a		✓
Eroaletasuna		✓
Erredox potentziala	✓	✓
Gogortasuna		✓
Gazitasuna		
DO	✓	
BOD	✓	
COD	✓	
TOC	✓	
Solidoak	✓	✓

3. URETAN DAUDEN KUTSATZAILEEN LAGIN-BILTZEA

3.1. Lagin-biltze puntualak

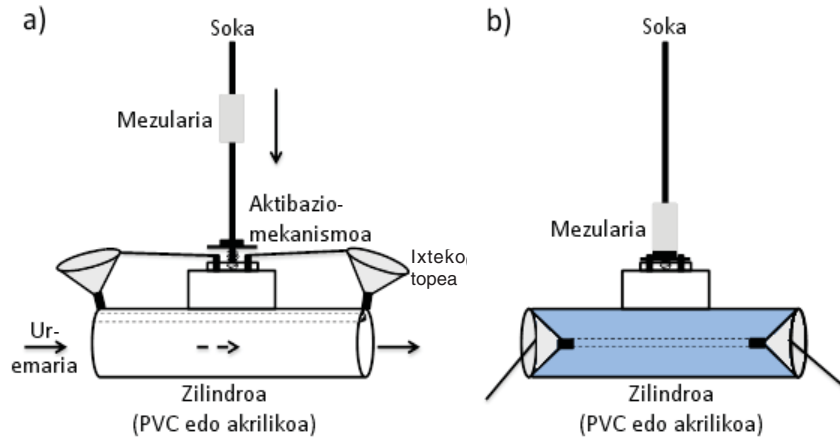
3.1.1. Ibaiak

Hartutako laginek multzo osoaren adierazgarri izan behar dutenez, hainbat irizpide kontuan hartu behar dira. Ibaietako ur-laginak une oro aldakorak dira, eta, beraz, lagin-biltzearen plangintza ezinbestekoa izango da. Gehienetan, lagin-biltze intuitibo bat garatzen da, baina hori lortu beharreko helburuen arabera finkatu behar da.

Lagin-biltzearen plangintza egiten denean, kontuan izan behar dira urtaroen arabera ematen diren aldaketak, astero egon daitezkeen aldaketak (lantegien lan-etenak adibidez) eta eguneko aldaketak (prozesu biologikoen eraginez emandako aldaketak adibidez). Denboraren aldakortasuna kontuan hartzeaz gain, tokian tokiko aldakortasuna ere kontuan hartu beharra dago.

Laginak gainazalean edota sakontasunean har daitezke. Gainazaleko urak biltzeko ohikoa da botilarekin zuzenean jasotzea. Horretarako, hurrengo prozedura da erabiliena: (i) lagina hartu baino lehen edukiontzia hartuko den urarekin homogeneizatu; (ii) gainazaletik 50 cm-ra ura jaso; (iii) lagin adierazgarriena jasotzeko botila behetik gora bete. Lagin-puntuak aukeratzekoan, emari nagusiak aukeratu behar dira eta emari nagusitik urruntzen diren gune estankoak sahiestu.

Laginak sakontasunean hartzeko, biltzeko tresna bereziak behar dira. Merkatuan tresna bat baino gehiago aurki daiteke (Ruttner, Kemmerer, Dussart, etab.), baina erabilienetariko bat Van Dorn tresna da (ikusi 4.3. irudia) hainbat sakoneratan urak hartzeko aukera ematen baitu. Horretarako, Van Dorn botila jaso nahi den sakontasunera jaisten da, bertan urez bete, eta mezulari batek lagin-biltze sistema itxi egiten du (ikusi 4.3. irudia).



4.3. irudia Ur-laginak sakontasunean jasotzeko Van Dorn tresna: a) dagokion sakontasunera jaitsi eta urak biltzeko sistema irekia; b) behin ura jasota, sistema itxia.

3.1.2. Itsasoak eta lakuak

Itsasoko eta lakuetako urak biltze estratifikatu edo sistematikoari jarraituz egin ohi da. Ibaietan lagin-biltzea egiteko erabiltzen diren tresna berdinak erabil daitezkeen arren, ur sakonetan ura biltzeko tresna bereziak behar dira. Adibide gisa CTD lagin-biltze tresna erabiltzen da (ikusi 4.4. irudia). Tresna horrekin sakonera askotan ur-laginak jasotzeaz gain, uraren parametro fisiko-kimikoak (eroaletasuna eta tenperatura) eta sakontasun zehatza ere neur daitezke.

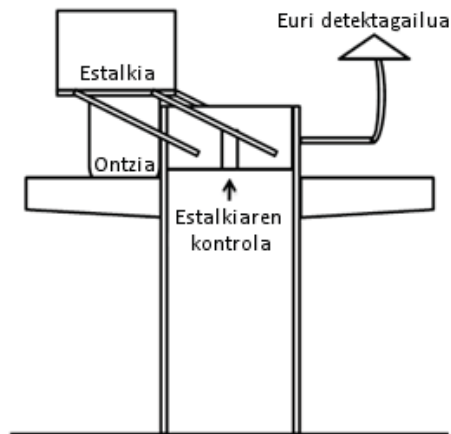


4.4. irudia. CDT (*Conductivity, Depth, Temperature*) lagin-biltze tresnaren irudia.

3.1.3. Euria

Euritan espero daitekeen kutsatzaileen kontzentrazioa baxua da eta, beraz, kanpo-kutsadura saihesten duten tresna bereziak erabiltzen dira euria jasotzeko. Oro har, bi motatako laginak jaso daitezke: hezeak eta ontziratu gabekoak.

Lagin hezeak (deposizio urtsua edo euri-ura) jasotzeko automatizatutako tresna bereziak erabiltzen dira (ikusi 4.5. irudia). Biltze-sistema horiek euria egiten duenean irekitzen dira eta egun lehorretan edo euria egiten ez duenean itxita mantentzen dira. Oro har, sistema nahiko handiak dira eta energia-korrontera konektatuta egon behar dira uneoro. Hori dela-eta, lagin-biltze puntu finkoetan kokatuta egoten dira.



4.5. irudia. Euri hezearen laginak jasotzeko instrumentazioa.

Ontziratu gabeko euri-uraren jasotzea sinpleagoa da. Laburki, euri-ura inbutu bat erabiliz ontzi batean jasotzen da (*bulk collectors*) eta biltze-puntuak interesa duten puntuetan jar daitezke. Lagin-biltzea egiteko modu hori une oro irekita dago eta euriarekin batera hauts-partikulak eta lehorre-garaiko gasak ere jasotzen dira.

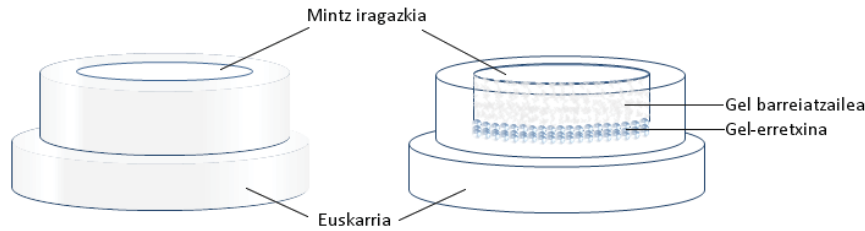
Euri-uretan aztertzen den parametro kimikorik esanguratsuen euriaren azidotasuna da. Euri azidoa aztertzeko eroaletasuna, Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , aztarna metalikoak, azido formikoa eta azido azetikoa analizatzen dira. Euri azidoa aztertzean, akats larriak egiteko aukera dago, lagina materia biologikoarekin kutsatu baitaiteke. Horretaz gain, lagina lurrundu daiteke eta gasen adsortzioa edo absortzioa (NH_3 edo CO_2), erreakzio kimikoak (partikuletan dauden analito alkalinoen disolbatzea) eta biologikoak edo botilarekin elkarrekintzak gerta daitezke. Beraz, arazo horiek saihesteko, kloroformoa edo timola gehitzen da amonioak eta azido organikoak erreakziona ez dezaten.

3.2. Lagin-biltze pasiboa

3.2.1. Analito ez-organikoen lagin-biltze pasiboa

Analito ez-organikoen lagin-biltze pasiboa egin nahi denean geruza fineko gradiente barreiatzaileak (DGT, *Diffusive Gradient in Thin film*) erabiltzen dira (ikusi 4.6. irudia). DGTak lagin-biltze puntuan jartzen direnean, ura iragazkitik pasatzean konposatu ez-organikoak gel barreiatzailean erretenituta gelditzen dira. Lagintze-

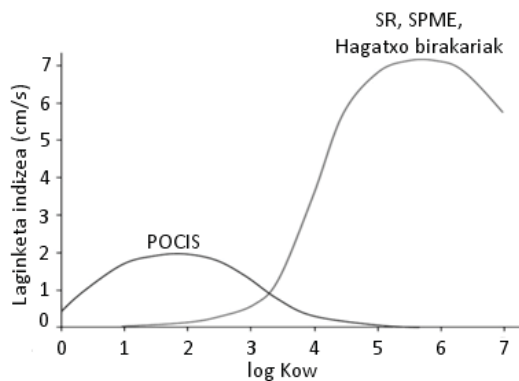
sistema horiekin hainbat metal, fosfato eta sulfitoren biltze pasiboa egin daiteke. Analisi kimikoa burutzeko, dagokion disolbatzailearekin erretentitako konposatuen erauzketa egiten da.



4.6. irudia. Geruza fineko gradiente barreiatzailearen egitura eta osagaiak.

3.2.2. Analito organikoen lagin-biltze pasiboa

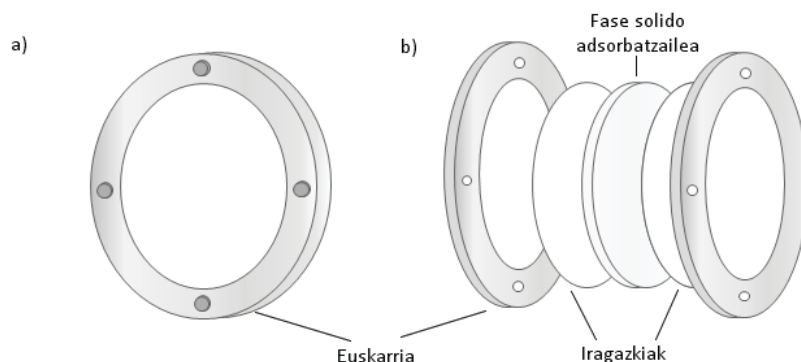
Kasu honetan, konposatu organikoen polaritateak baldintzatuko du erabil daitekeen fase solido hartzailea. Oro har, polaritate altuko konposatuak ($\log K_{ow} < 3$) POCIS (*Polar Organic Chemical Integrative Sampler*) deituriko sistemekin biltzen dira batik bat, eta polaritate baxuko konposatuak ($\log K_{ow} > 5$) polidimetilsiloxano-n (PDMS) oinarritutako sistemekin biltzen dira. 4.7. irudian, konposatuen polaritatearen arabera lagin-bilketa sistema bakoitzarekin lortzen den lagin-bilketa indizea irudikatzen da.



4.7. irudia. Konposatuen polaritatearen arabera lagin-bilketa sistema bakoitzarekin lortzen den lagin-bilketa indizea. Konposatu polarrak $\log K_{ow} < 3$ eta konposatu ez-polarrak $\log K_{ow} > 5$.

Fase solido hartzaileak konposatu organikoak erauzten dituen erreparatu behar zaio segitutako gertakizun fisiko-kimikoari: alde batetik, absortzioa dugu, likido-likido erauzketan bezalatsu, eta, bestetik, adsortzioa, azaleko erretentzio modura azal daitekeena. Adibidez, PDMS (silikona) erabiltzen denean absortzioaz hitz egin behar da eta beste polimero batzuk erabiltzen direnean (PES, adibidez) adsortzioaz hitz egin behar da.

Analito polarren lagin-biltze pasiboa egiteko lagin-biltze teknika integrala (POCIS) erabiltzen da. Sistema horrekin, bi mintz polarren artean (orokorrean polietersulfonazko mintzak, PES) analito polarrak erretenitzen dituen solido adsorbatzaile bat dago (ikusi 4.8. irudia). Solido adsorbatzaileen artean OASIS HLB fase polimerikoa dugu, nahiz eta hiru fase nahasten dituzten adsorbatzaileak (Isolute ENV, poliestireno dibinilbentzenoa eta amborsorb 1500 ikatza) erabiltzen dituzten aplikazioak ere ezagunak diren. Hormonen, farmakoen, esteroideen bezalako konposatu polarren lagin-biltzea eta analisia egiteko erabiliak dira oso. DGT sisteman bezala, analisi kimikoa egiteko, dagokion disolbatzailearekin erretenitutako konposatuen erauzketa egiten da.



4.8. irudia. POCIS lagin-biltze sistemaren eskema:

a) POCISaren muntaia; b) POCISaren osagaiak.

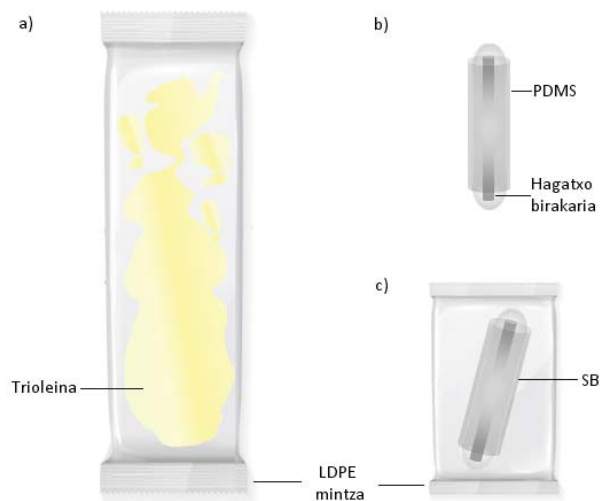
Konposatu ez-polarrentzat lagin-biltze pasiboa egiteko aukera bat baino gehiago garatu da, eta ondorioz, malguagoa da. Kasu horretan, adsorbatzaile eta mintz guztiek konposatu ez-polarrekin bateragarriak izan behar dute, alde batetik analittoa adsorbatzailean erretenituta gelditu dadin eta, bestalde, mintza igaro dezan. Gehien erabili eta ezagutzen diren sistemak honakoak dira: (i) mintz erdi-iragazkorreko tresna; (ii) hagatxo birakariak eta silikonazko hagaxka; (iii) mintzean gordetako silikonazko biltzailea. Aukera horiekin, beraz, PAHak, pestizidak edo PCB moduko konposatuak uretan bildu eta analizatu ahal dira.

(i) *Mintz erdi-iragazkorreko tresna (SPMD, semi-permeable membrane device)*. Trioleinaz beteriko dentsitate baxuko polietilenoazko (LDPE) mintz batean oinarritzen da (ikusi 4.9.a irudia). Analito organiko ez-polarrak mintza igaro eta trioleinan adsorbatuta erretenitzen dira. Trioleina disolbatzaile oliotsua da, eta mintz zelularren egiturara hurbiltzen denez, kutsatzaileen bioakumulazioa aditzera emateko erabil daiteke. Mintzetan adsorbatutako konposatuak analizatzeko, trioleina mintzetik berreskuratu eta analitoen erauzketa egiten da.

Trioleinetan dauden konposatuak analizatzea ez da erraza izaten, gantzak matrize efektu handia ekartzen baitu. Hori dela-eta, dagokion banaketa kromatografikoa egin baino lehen erauzketa eta garbiketa sakonak egin behar dira. Horretarako, gehien erabiltzen diren prozedurak fase solidoko erauzketa eta gel-permeazioa dira.

(ii) *Hagatxo birakariak eta silikonazko hagaxka (SB, stir bar, eta SR, silicone rod)*. Konposatuak polidimetilsiloxanozko geruza bat duen hagatxo birakari batean edo silikonazko hagatxo batean erretenitzen dira. Sistema horiek oso egokiak izaten dira analisiak aurrera eramateko, bereziki SB deitutakoak zuzenean desorbatu baitaitezke termikoki gas-kromatografoaren injekzio-gunean.

(iii) *Mintzean gordetako silikonazko biltzailea (MESCO, membrane enclosed silicone collector)*. Biltze pasiboko tresnak uretan luzaro utziz gero, materia organikoz inguratuta agertzen dira eta horrek oztopatu egiten du analizatu nahi diren konposatuen migrazioa —ur-disoluziotik biltzaileraino—. Arazo hori nolabait saihesteko, SB eta SR moduko absorbatzaileak polietilenoazko poltsa batean sartzen dira, absorbatzaileak babestuz. Babes gisa erabiltzen den mintzak ahalik eta gutxien erretenu —edo erauzi— beharko lituzke analizatu nahi diren konposatuak. 4.9. irudian bildu dira fase solido eta mintz erabilienak analizatu nahi diren konposatuen arabera.



4.9. irudia. Konposatu organiko ez-polarrak biltzeko lagin-biltze pasiboko sistema ezberdinak: a) mintz erdi-iragazkorra trioleinaz betea (SPMD); b) polidimetilsiloxanozko hagatxo birakaria (SB); c) mintz erdi-iragazkorrean gordetako silikonazko biltzailea (MESCO).

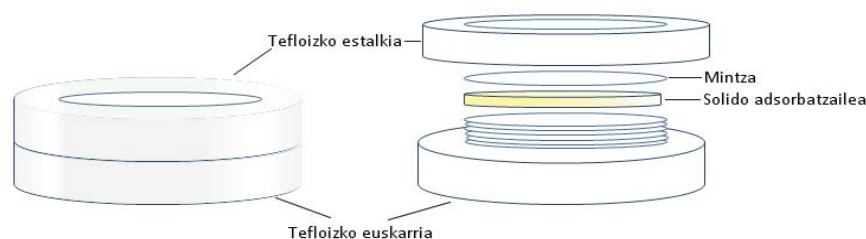
Polaritate-tarte zabaleko konposatuen lagin-biltzea egin nahi denean, Chemcatcher® deituriko sistemekin egin daiteke. Aurreko sistemen antzera, tresna horiek analitoak ad/absorbatzen dituzten mintzekin osatuta daude, 4.6. taulan laburbiltzen den bezala.

4.6. taula. Biltze pasiboak erabiltzen diren fase solido eta mintz erabilienak analizatu nahi diren konposatuaren arabera.

Konposatuaren natura	Fase solidoa	Mintza
Ez-polarra	C ₁₈ Empore™ diskoa	LDPE ez-porotsua
Polarra	C ₁₈ Empore™ diskoa	Mikroporodun PSa
	SDB-RPS Empore™ diskoa	Mikroporodun PESa
Metalak	Chelating Empore™ diskoa	Mikroporodun zelulosa azetatoa

LDPE: dentsitate baxuko polietilenoa; PES: polietersulfona; PS: polisulfona; SDB-RPS: azido sulfuriko taldeekin eraldatutako poliestirenodibinilbentzenoa.

Chemcatcher® lagin-biltzeko sistema DGT sistemen oso antzekoa da (ikusi 4.10. irudia). Kasu honetan adsorbatzailea gel bat izan beharrean, mintz baten barruan jarritako adsorbatzaile solido bat da. Beste kasuetan bezala, adsorbatzailean erretentitutako konposatuaren erauzketa beharrezkoa da analisia burutu aurretik.



4.10. irudia. Chemcatcher®-en egitura eta osagaiak.

4.2. adibidea. Aukeratu hurrengo konposatu hauen lagin-biltze pasiboa egiteko erabiliko zenutkeen tresna.

Konposatua	DGT	POCIS	SPMD	SB	MESCO	Chemcatcher
As(III,V)	✓					✓
Cr(VII)	✓					✓
Fe(III)	✓					✓
PAH			✓	✓	✓	✓
Ibuprofenoa		✓				✓
DDT			✓	✓	✓	✓
17-β-estradiola		✓				✓
DEHP				✓	✓	✓

4. URETAN DAUDEN KUTSATZAILEEN ANALISIA

Uretan dauden kutsatzaileen determinazioa egiteko 2. atalean azaldutako hainbat aurretratamendu eta teknika analitiko erabiltzen dira. Atal honetan, oro har, kutsatzaile organikoen eta ez-organikoen analisia uretan egiteko erabil daitekeen metodologia laburbilduko da.

4.1. Kutsatzaile ez-organikoak

Kutsatzaile ez-organikoen artean, eragin ekotoxikologiko nabariena dutenak metal astunak dira, eta ondorioz, Pb, Hg, Cd, As, Cr, Zn eta Cu dira gehien aztertzen direnak. Guztiak, Europako uraren zuzentarauan aurki daitezke (WFD). Uretan dagoen metalen kontzentrazio osoa determinatzeko, laginak bildu bezain laster azidoa gehitzen da (gehienetan, % 1ean) aktibitate biologikoa murrizteko eta hidrolisia saihesteko. Bestalde, hainbat analisik uretan bioeskuragarri dagoen metalen kontzentrazioa determinatzea dute helburu. Kasu horietan ur-laginak analizatu aurretik iragaztea ezinbestekoa da (orokorrean 0,45 µm-ko iragazki hidrofiliakoak erabiltzen dira).

Metaletaz gain, anioien kontzentrazioa determinatzea ere garrantzitsua da, hainbat legedik adierazten duten gisa. Horien artean kloruroak (gazitasunean eragina), nitratoak eta nitritoak (eutrofizazioan), fluoruroa (minbizia eragin dezake) eta fosfatoak (eutrofizazioan eragina) aipa daitezke. 4.7. taulan laburbildu dira uretan onar daitezkeen anioi horien gehienezko kontzentrazioak.

4.7. taula. Uretan onartzen diren zenbait anioiren gehienezko kontzentrazioak nazioarteko araudi batzuen arabera.

Konposatuak	WHO (mg/L)	EU (mg/L)	US EPA (mg/L)
Cl ⁻	250	200	250
F ⁻	1,5	1,5	2-4
NO ₃ ⁻	50	50	10 N modura
NO ₂ ⁻	3	0,1	1 N modura
P	-	5	-

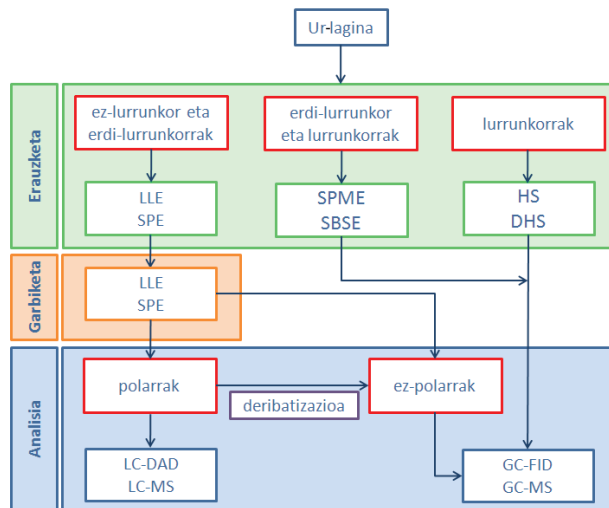
WHO: Osasun Mundu Erakundea, EU: Europar Batasuna, US-EPA: Estatu Batuetako Ingurumeneko Babes Agentzia

4.3. adibidea. Aukeratu zein teknika erabiliko zenituzkeen hurrengo analitoen analisia uretan egiteko.

Analitoa	AAS	ICP-OES	ICP-MS	Voltamper.	XRF	UV-Vis	Ioi-Krom.
Pb	✓	✓	✓	✓		✓	
Cd	✓	✓	✓	✓		✓	
Fe	✓	✓	✓			✓	
Cr	✓	✓	✓			✓	
Ca	✓	✓	✓				✓
As		✓	✓	✓		✓	
Hg		✓	✓	✓			
SO ₄ ⁻²						✓	✓
NO ₃ ⁻						✓	✓

4.2. Kutsatzaile organikoak

Sarreran adierazi bezala, milioika konposatu organiko existitzen dira, ezaugarri fisiko-kimiko oso bestelakoekin. Hori dela-eta, kutsatzaile organikoak uretan aztertzeko erabil daitezkeen metodo analitikoak ugariak dira. Metodo analitiko baten edo besteren erabilera, aztertu nahi diren konposatuen propietate fisiko-kimikoen arabera izango da, hots, konposatuak lurrunkorrak edo ez-lurrunkorrak diren, edota konposatuak polarrak edo ez-polarrak diren kontuan hartuta. 4.11. irudian, konposatu organikoen analisia uretan egiteko jarraitu beharreko urratsak (erauzketa eta aurrekontzentrazioa, garbiketa, eta analisia) eta errutinazko analisisetan erabil daitezkeen metodologiak laburbiltzen dira.



4.11. irudia. Kutsatzaile organikoak ur-laginetan aztertzeko aurrera eraman daitezkeen prozedurak. Konposatuak lurrunkorrak edo ez-lurrunkorrak, polarrak edo ez-polarrak izan, prozedura analitiko bat baino gehiago erabiliko dira (teknika horien xehetasunak 2. kapituluaren aurki ditzakezu).

4.2.1. Kutsatzaile organiko lurrunkorren analisia

Konposatu organiko lurrunkorren analisia egiteko gas-fasean oinarritzen diren erauzketa- eta analisi-metodoak erabiltzen dira gehienbat. Hori dela-eta, konposatu lurrunkorrak erauzteko metodoen artean hauexek ditugu: SPME buru-gunean (HS-SPME), SBSE buru-gunean (HS-SBSE), HS eta DHS dira (aurretramentu hauen xehetasunak 2. kapituluaren). Aurretramentu-metodo horien abantailen artean, konposatuen aurrekontzentrazioa lortzeaz gain, matrizean dauden interferentzia ez-lurrunkorrak saihestea da eta, bide batez, gas-kromatografian oinarritutako teknikekin analisi zuzena bideragarria izan daiteke.

HS-SPMEaren eta HS-SBSEaren kasuan, zuntza edota hagatxo birakaria erauzketa bialaren buru-gunean jartzen da eta konposatu lurrunkorrak bertan fase

absorbatzailean metatuko dira (xehetasun gehiago 2. kapituluan). Erauzketa ostean, fase absorbatzaileen desortzio termiko zuzena egiten da gas-kromatografoaren injekzio-portuan (HS-SPME kasuan split/splitless injektorean zuzenean eta HS-SBSE kasuan desortzio termikoa egiten duen unitate berezia behar da) eta analisia GC-MS, GC-FID edo GC-ECD bidez egiten da.

HS eta DHS erauzketa-metodoak gas-kromatografiako sistema bati lotuta daude, hots, konposatu lurrunkorren erauzketa eta analisia urrats bakar batean egin daiteke, konposatu lurrinak galtzeko arriskurik gabe.

4.2.2. Kutsatzaile organiko erdi-lurrunkorren eta ez-lurrunkorren analisia

Konposatu horiekin aurrera eramaten diren erauzketak oso antzekoak dira, erabiliko diren materialen izaera baita aldatzen den gauza bakarra. Erauzketan, LLEa, SPEa, SBSEa eta SPMEa erabili daitezke. Erauzi nahi den analitoaren arabera absorbatzaile/disolbatzaile bat edo beste erabili beharko da, analitoen ezaugarri kimikoak kontuan izanik.

LLEa erabiltzen denean (ikus 2. kapitulua), uretan dauden konposatuak urarekin nahaskorra ez den disolbatzaile organiko batekin batera jartzen dira, eta konposatuak erauzi ondoren, fase biak banatu egiten dira. Analitoak fase organikoan daudenean, disolbatzailea lurrundu daiteke eta garbiketa egiteko aukera dago erauziaren konplexutasunaren arabera (matrize-efektua, interferentzia askoren erauzketa). Kasu horretan, oro har, SPEa erabiltzen da, baina analitoaren kontrako polaritatea duen absorbatzaile bat erabiltzen da. Modu horretan, interferentzia gehiago kentzeko aukera dago eta matrizea erraztu daiteke. Hala ere, gure analitoez gain hainbat konposatu erauziko dira eta LCa edo GCa beharrezkoa da konposatuak bereizteko. Detektagailua analitoaren izaeraren arabera eta beharrezko den sentikortasunaren arabera aukeratuko da, baina orokorrean MSa da erabiliena.

SPEaren kasuan fase solidoa sartzen da jokoan. Uraren kasuan, fase solido ez-polarra erabiliko da analito ez-polarra erauzi nahi direnean eta fase polimerikoak edo mistoak analito polarra erauzi nahi badira. Eluzio ostean, eta erauziaren konplexutasunaren arabera, kasu horretan ere, garbiketa-pauso bat egin daiteke. Lehenago azaldu den bezala, SPEa erabiltzen da berriro baina analitoaren kontrako polaritatea duen absorbatzaile batekin. Modu horretan, interferentzia gehiago kentzeko aukera dago eta matrizea sinplifika daiteke. Horren ostean, banaketa kromatografikoa egiten da (GC edo LC) eta analisisian erabiliko den detektagailua analitoaren izaeraren eta beharrezkoa den sentikortasunaren arabera aukeratuko da.

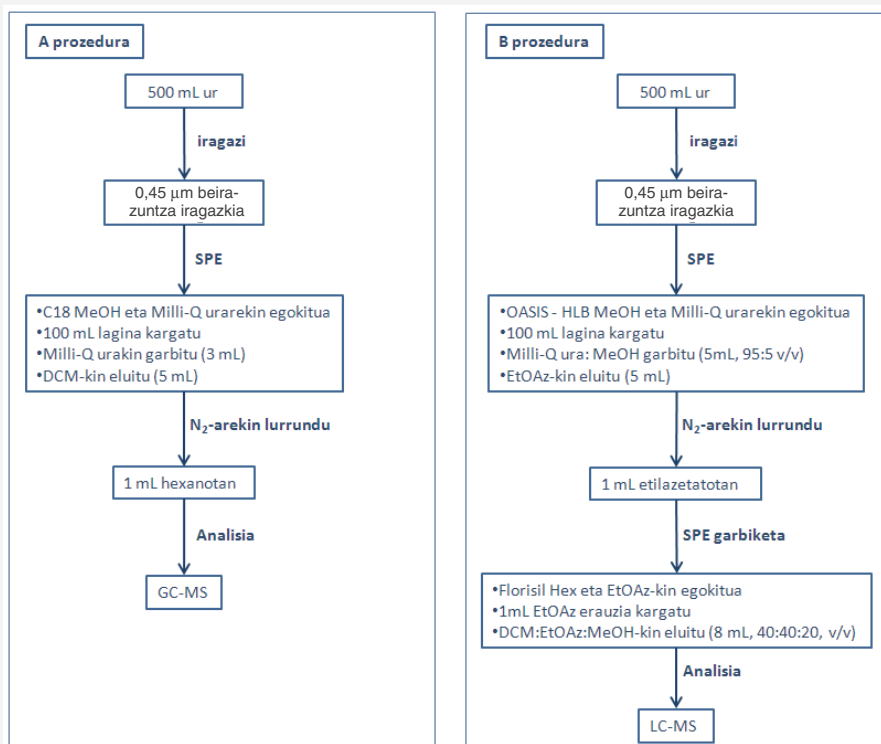
SBSEaren kasuan erauzle bakarra dago, PDMS (ikus 2. kapitulua) eta konposatu ez-polarra erauzteko oso egokia da. Hagatxo birakaria laginean murgilduta jartzen da, eta erauzketaren ostean, desortzio termikoa egin daiteke gas-kromatografoa konektatuta dagoen desortzio termiko unitate batean edota bestela, kromatografikotik at, desortzio kimikoa. Desortzio kimikoa egiten denean, erauzia likido-kromatografo batean analizatzeko aukera ere ematen du. Erabiltzen diren detektagailuak, berriro

ere, analitoaren izaeraren arabera eta beharrezkoa den sentikortasunaren arabera aukeratuko dira.

SPMEaren kasuan absorbatzaile/adsorbatzaile bat baino gehiago erabili daitezke analitoaren izaeraren arabera. Oraingo honetan, zuntza laginean murgil-duko da eta erauzketaren ostean desortzio termikoa egin ohi da gas-kromatografoaren injekzio-gunean. LC erabili nahi izanez gero, desortzio kimikoa egiteko aukera ere badago. Kasu horretan, SBSEaren kasuan bezala, ez da garbiketarik egiten.

4.4. adibidea. Aukeratu hurrengo konposatu ez-organikoen analisia egiteko erabiliko zenukeen teknika instrumentala. A) PAH, PCB, DDT eta eratorriak. B) Estradiolak, nonilfenolak eta alkilfenol etoxilatuak.

Beheko bi prozeduren artean zein aukeratuko zenuke konposatu hauen analisia egiteko?:



5. ARIKETAK ETA GALDERAK

1. Aipatu araztegi bateko irteerako ura aztertzekeo neurtu behar diren parametro esanguratsuenak.
2. Ibai batean dagoen As kontzentrazioa determinatu nahi da. Proposatu lagin-biltzea eta analisia egiteko erabili beharreko prozedura.

3. Hurrengo taulan ur-laginetan egon daitezkeen hainbat kutsatzaile organiko zehazten dira. Aukeratu beraien analisia egiteko erabil daitezkeen prozedurarik egokienak: erauzketarako, garbiketarako eta analisirako.

Matrizea	Konposatua	Iragazi	Erauzketa				Garbiketa	Analisia				
			LLE	SPE	SPME	HS/DHS	SPE	GC-MS	LC-MS	UV-Vis	FT-IR	RMN
Ibaia	Fenolak											
Araztegia	Ftalatoak											
Araztegia	Hormonak											
Ibaia	DDT											
Ibaia	PAH											
Ibaia	PCB											
Araztegia	HCH											
Euria	CFC											

4. 4.2. kapituluan proposatu duzun lagin-biltze metodologian oinarrituz, zehaztu lagin-biltzea egiteko erabiliko zenituzkeen tresnak eta neurtu beharreko parametro fisiko-kimikoak.

6. INFORMAZIO-ITURRI NAGUSIAK

Ingurumeneko analisia

Landis, W. G. eta Yu, M-H. (2005): *Introduction to Environmental Toxicology*, Lewis Publishers, Boca Raton, AEB.

Meyers, R. A. (1999-2014): *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Larkspur, CA, AEB.

Quevauviller, P. eta Thompson, K. C. (ed.) (2006): *Analytical Methods for Drinking Water: Advances in Sampling and Analysis*, John Wiley & Sons.

Radojevic, M. (1999): *Practical environmental analysis*, RSC.

Reeve, R. (ed.) (2002): *Introduction to Environmental Analysis*, John Wiley & Sons, Chichester, Ingalaterra.

Zhang, C. (2007): *Fundamentals of environmental sampling and analysis*, Wiley Interscience, New Jersey, AEB.

Webguneak

- <www.uragentzia.euskadi.net> EAeko ur-masen egoera eta monitorizazioen inguruko informazioa.

Zorua, sedimentuak eta hondar solidoen analisisa

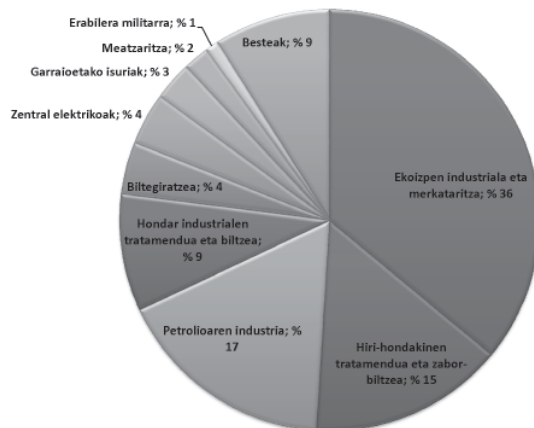
Ikasteko helburuak

- Zoruen eta sedimentuen oinarritzko ezaugarri fisiko-kimikoak aditzera ematea.
- Hondar solidoen eragina ingurumenean kontuan izatea.
- Aztarna-mailako kutsatzaileen analisisa bideratzeko prozedurak argitzea.

1. SARRERA

Atal honetan, zoruetan, sedimentuetan eta zabortegetan dauden kutsatzaileen analisisa jorratuko dugu. Ingurumeneko kutsaduraren analisi-metodoak egoera fisikoaren arabera antolatu ditugunez, zoruek eta sedimentuek kutsatzaileen distribuzioan eragiten duten ezaugarri bereziak dituzte, batez ere, metodo analitiko espezifikoak eskatzeko.

Zoruen eta sedimentuen kutsadura oso aspaldikoa dela onar daiteke, batez ere, meatzaritza kontuan hartzen baldin badugu. Horrez gain, gaur egun hiriko hondarrek zer egin behar ote dugun eztabaidagai bihurtu da eta horrekin batera nola kudeatu behar diren zabortegeak. Horrenbestez, zoruen kutsadura dela-eta ia 250.000 gune zenbatu dira Europar Batasunean 2007an (European Environmental Agency, 2007) erremediatzea behar dutenen artean. Horrek agerian uzten du zein den zoruetako gune kutsatuen eragin ekonomikoa eta arriskua ingurumenean eta gizakien osasunean. Iturri beretik hartuta ere, 5.1. irudian nabarmendu da zeintzuk diren zoruetako kutsaduraren iturri nagusiak.



5.1. irudia. Kutsaduraren iturria zoru kutsatuetan, Europar Batasunaren ingurumen-inbentarioaren arabera (ikus European Environmental Agency, 2007).

5.1. adibidea. EAeko zaborraren inbentarioaren arabera (ikus *Ihobe-k argitaratutako *Inventario global de residuos de la Comunidad autónoma del País Vasco***, 2004) eta jarduera ekonomiko eta industrialaren arabera aztertzen da zeintzuk diren hondarrak eta haien ekoizpena.

Aipatutakoen artean agertzen dira ondoko hauek (2004ko datuak). Prozesu kimiko ez-organikoetan pilatutako hondarrak hauek izan ziren: azido mineralak (250 t), baseak (6300 t), gatzak eta metalen oxidoak (300 t). Prozesu kimiko organikoetan, berriz, sortutako hondarrak hauek izan ziren: garbiketarako ur-disoluzioak (650 t), beste disolbatzaile organiko batzuk (56 t), isuriari lohiak (140 t), distilazioen eta erreakzioen hondarrak (1700 t), plastikozko hondarrak (1748 t).

Informazio horretaz baliatuz, bete ezazu taula batean ager daitezkeen kutsatzaileekin eta elkartu jatorrizko jarduera industrialekin.

5.1. taula. EAeko hondar industrialen kutsatzaile nagusiak.

Kutsatzailea	Jatorri industrialak	Kutsatzailea	Jatorri industrialak
Olio eta gantzak	Elikagaiak	Zepak eta errautsak	Labeak, errauskailuak
Lohiak	Araztegiak	Disolbatzaile organiko klorodunak	Barnizak, pinturak
Lohi metalikoak	Trat. elektrolitikoak	Azido mineralak	Industria kimikoa
Hidrokarburoak	Gasolindegia, Petrokimika	Hondar fitosanitarioak	Ikuiluak, abeltegiak

* https://www.euskadi.net/r496172/es/contenidos/inventario/inventario_global_residuos/es_pub/adjuntos/2004.pdf

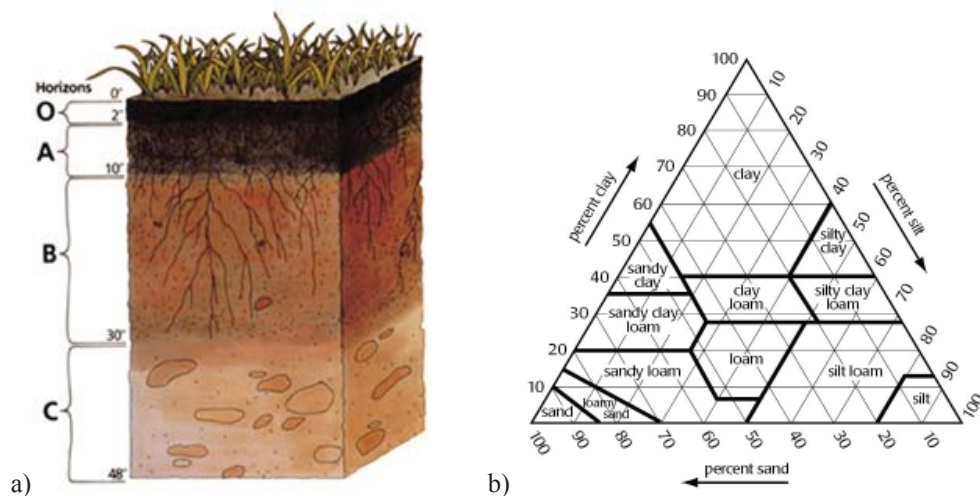
2. ZORUEN ETA SEDIMENTUEN EZAUGARRIAK

Ikuspuntu geologikotik zoruak eta sedimentuak bereizten dira. Zorua edo lurzorua lurrazala osatzen duten harrien meteorizazioa edo higadura dela-eta sortu den material-geruza da, zeinak luraren kanpoko gainazala osatzen duen. Sedimentuak, berriz, ibaien arroan sortzen dira uraren erosioaren edo meteorizazioaren ondorioz, harrien eta zoruen materiala hautsi eta itsasoranzko bidean utzi eta gero. Sedimentuei dagokienez, bereziki esanguratsuak izaten dira, alde batetik, uholde-lautadak eta lakuak, eta bestetik, padurak eta portuak.

Lurzorua geruzaz antolatuta dago, eta geruza edo horizontearen arabera egiturari, testurari edota konposizioari dagozkien aldagarritasunak nabarmendu daitezke, 5.2.a irudian erakutsi den bezala. Sedimentuen sailkapenari dagokionez, bi ezaugarri erabiltzen dira: konposizioa eta partikula-tamaina. Azken horri dagokionez, tamaina hauek bereizten dira: legarra (2 mm-6 cm), harea (0,06 mm-2mm), limoa

(0,002 mm-0,06 mm) eta buztina ($< 0,002 \text{ mm}$)², eta horiek nola banatzen diren, sedimentuaren testurak bereizi ahal dira, 5.2.b irudian erakutsi den bezala. Oro har, legarra kenduta gainontzekoek zoruaren edo sedimentuaren zati fina osatzen dute.

Ikuspuntu mineralogikotik, harea, limoa eta buztina partikula finak izateaz gain, inerte samarrak dira. Ura gordetzeko ahalmen erlatiboa da, hain zuzen, haien arteko bereizgarri aipagarriena. Izan ere, gordetako ura landareentzako eskuragarri bihurtzen da eta eragina zuzena du zoruaren drainatze-ahalmenean. Hori dela-eta, erreferentziatzat hartu ahal den zorutik, % 45 mineralak dira (aipatutako harea, limoa eta buztina), % 25 ura, % 25 airea eta % 5 materia organikoa. Osagai mineral nagusiak hauexek dira: kuartzoa (SiO_2), kaltzita (CaCO_3), feldespatoa (KAlSi_3O_8) eta mika ($\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$).



5.2. irudia. a) Geruzaz osatutako lurzoruairegitura. b) Sedimentuaren testurari dagokion banaketa orokorra partikula-tamainaren arabera.

Ezaugarri geokimiko horiek —edo edafologikoak zehazkiago esanda— kontuan izaten dira kutsaduraren banaketa aztertzeke orduan, nahiz eta iturri oso bestelakoa izan sedimentuetako eta lurzoruetako kutsadura. Lurzoru kutsatuak pilatutako materialen arabera sailkatzen dira gehienetan. Hala nola meztetako lur-metak, zabortegetako hondarrak eta antzeko materialak erabili dira betelekuak osatzeko, eta lan horiek nola eraman diren, metalak eta konposatu organikoak toki batetik bestera eraman daitezke.

Sedimentuetan, aldiz, urak lixibiatu dituen materialak, nonahi hartuta, eramaten ditu eta arroaren beheko aldean, eta bereziki itsasadarretan, metatzen dira. Benetan disolbatutako konposatuak urarekin batera garraiatzen dira baina materia partikulatua jauzika higitzen da ibaiaren fluxuaren, partikularen tamainaren edo

2. Bitarte horiek malgu samarrak dira, ez baitira irizpide guztietan berdin aurkitzen.

ibaiaren morfologiaren arabera. Hori dela-eta, partikula finetan (<63 mikra)³ eta bereziki buztinetan, materia organikoa eta lehen aipatu diren mineralak aurkitzen dira. Partikula horien gainazal espezifikoak (m²/g) oso handia da eta askotan beste mineral batzuekin batera daude.

Horrez gain, ioiak trukatzeko ahalmena dute, eta horrenbestez, kutsatzaileak harrapatzeko gaitasuna dute. Izan ere, partikula eseki osoa⁴ 100 mg/L-tik gora dagoenean kutsaduraren kargaren % 90 partikuletan bilduta dago, eta multzo horretan aurkituko genituzke hainbat metal (Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, etab.) eta kutsatzaile organiko ez-polar (PAH, PCB, etab.). Partikula eseki osoa 10 mg/L-tik behera dagoenean, berriz, kutsaduraren karga erdibituta egongo litzateke materia partikulatuetan eta benetan disolbatutakoaren artean.

5.2. adibidea. Bizkaiko golkoko itsasadarretako sedimentuak harea limotsuak edo limo hartuak dira batez ere marearteko zonari dagokionez. Lohiek, berez, harea badute ere, ezaugarri nabarmenena da limoaren eta buztinaren eduki bateratua % 80tik gorakoa dela. (Solaun, O.; Belzunce, M.J.; Franco, J.; Valencia, V. eta Borja, A. (2009): “Estudio de la contaminación en los sedimentos de los estuarios del País Vasco (1998-2001)”, Revista de Investigación Marina, **10**, 2-47).

Kontuan izan behar dugu, hemen bildu diren balioak batez bestekoak direla eta itsasadar horietan aldagarritasun oso handia dagoela sedimentuak nondik hartzen diren.

5.2. taula. EAeko itsasadarretako sedimentuen ezaugarri fisiko-kimikoak (batez besteko balioak eta desbideratze estandarra: granulometria (legarra-harea-limoa); OM, materia organikoa; erredox potentziala; POC, karbono organiko partikuladuna; PON, nitrogeno organiko partikuladuna; C/N, karbono/nitrogeno erlazioa). (x: kontzentrazioa; sd: desbideratze estandarra).

	Legarra (%)		Harea (%)		Limoa (%)		OM (%)		Erredox (mV)		POC (mol/kg)		PON (mol/kg)		C/N	
	x	sd	x	sd	x	sd	x	sd	x	sd	x	sd	x	sd	x	sd
Barbadún	2,0	1,6	65,7	27,0	32,3	26,3	5,7	1,7	259	213	2,0	0,8	0,1	0,1	63	94
Nerbioi	6,8	14,6	38,1	34,4	55,1	37,6	8,7	5,2	-44	147	4,1	1,7	0,2	0,1	42	40
Butroi	3,4	4,7	78,5	30,1	18,1	30,4	4,4	2,7	233	171	1,6	1,0	0,0	0,1	126	159
Oka	2,6	7,2	66,7	31,5	30,7	30,4	5,8	2,5	134	196	1,9	0,5	0,1	0,1	90	119
Lea	8,5	13,0	54,4	22,3	37,1	23,5	7,2	3,7	-70	151	2,2	0,8	0,1	0,1	77	146
Artibai	13,1	16,0	55,8	7,0	31,1	18,2	8,4	2,7	-	-	2,4	0,7	0,2	0,1	14	1
Deba	7,9	11,4	60,0	23,0	32,1	23,0	7,8	4,5	-139	213	3,3	1,2	0,2	0,1	23	9
Urola	3,8	9,6	58,9	19,3	37,4	19,7	10,1	3,3	162	197	3,3	0,7	0,2	0,0	21	11
Oria	3,7	4,7	55,2	31,6	41,1	33,8	10,1	4,8	17	153	4,0	1,0	0,2	0,1	21	5
Urumea	6,3	9,4	69,6	25,6	24,2	25,7	8,1	5,1	169	165	3,2	0,9	0,2	0,1	23	11
Oiartzun	8,1	16,6	45,5	27,9	46,4	32,5	15,2	5,7	-115	71	4,7	2,2	0,2	0,1	35	15
Bidasoa	5,7	10,6	48,9	28,8	45,5	30,0	9,8	6,5	-82	292	2,8	0,9	0,2	0,1	19	7

3. Hau ere erreferentzia arbitrarioa da, baina kasu honetan nahiko orokorra.

4. Suspended Particulate Matter (total suspended solids).

Sedimentuen ezaugarri granulometrikoa alboan utzirik, materia organikoa eta errebox potentziala dira parametro oso esanguratsuak: potentzial negatiboak dituzten itsasadarrek ingurune anoxikoak direla adierazten dute, eta askotan hori materia organikoaren presentziarekin bat dator (Oiartzun), nahiz eta beti horrela ez izan.

5.3. taula. EAeko itsasadarretako sedimentuetan < 63 µm frakzioan dagoen batez besteko metalen kontzentrazioa (mg/kg) (x: kontzentrazioa; sd: desbideratze estandarra).

	Cd		Cr		Cu		Hg		Ni		Pb		Zn	
	x	sd	x	sd	x	sd	x	sd	x	sd	x	sd	x	sd
Barbadun	0,19	0,04	17,0	5,5	84,3	31,1	0,15	0,09	34,8	9,4	61,3	8,2	217,3	23,7
Nerbioi	4,60	4,72	131,2	68,0	160,0	111,0	2,62	2,68	41,0	14,2	233,6	257,4	683,8	447,8
Butroi	0,07	0,06	12,5	14,1	7,6	8,6	0,54	0,15	8,2	6,3	27,1	27,7	77,6	71,9
Oka	0,17	0,09	48,3	28,4	22,1	12,5	0,61	0,19	24,9	12,6	62,4	30,6	110,8	59,3
Lea	0,11	0,08	22,2	8,7	65,0	80,7	0,29	0,20	21,9	8,6	54,8	26,6	153,0	125,5
Artibai	0,77	0,78	26,7	16,7	97,5	51,8	0,57	0,75	28,6	5,8	124,0	141,6	224,4	78,6
Deba	1,17	0,29	268,2	67,5	244,4	150,6	0,50	0,17	136,2	24,9	193,4	152,1	1276,2	899,1
Urola	0,89	0,35	62,8	15,6	61,0	10,4	0,42	0,17	51,8	14,3	152,2	34,5	563,6	246,7
Oria	0,58	0,23	58,3	20,6	94,0	19,8	0,49	0,16	40,0	8,9	92,3	23,4	325,3	44,5
Urumea	0,60	0,64	152,8	29,9	123,8	31,1	1,78	0,64	52,5	13,5	197,5	57,6	603,5	97,1
Oiartzun	2,44	1,98	72,1	30,8	325,1	530,6	1,97	2,72	39,1	17,9	549,7	960,8	1181,9	947,9
Bidasoa	0,82	0,48	49,8	27,0	116,8	106,5	0,41	0,32	37,9	23,1	207,2	175,7	383,3	289,2

Metalen datuetatik esan behar da alboan utzi direla sedimentuen berezkozkat hartzen diren elementuak (Fe, Al edo Mn) eta erakutsi nahi izan ditugu kutsatzaile gisa agertzen diren ohikoak.

5.4. taula. EAeko itsasadarretako sedimentuetan < 63 µm frakzioan dagoen batez besteko kutsatzaile organikoen kontzentrazioa (µg/kg) (x: kontzentrazioa; sd: desbideratze estandarra < DM detekzio-mugatik behera).

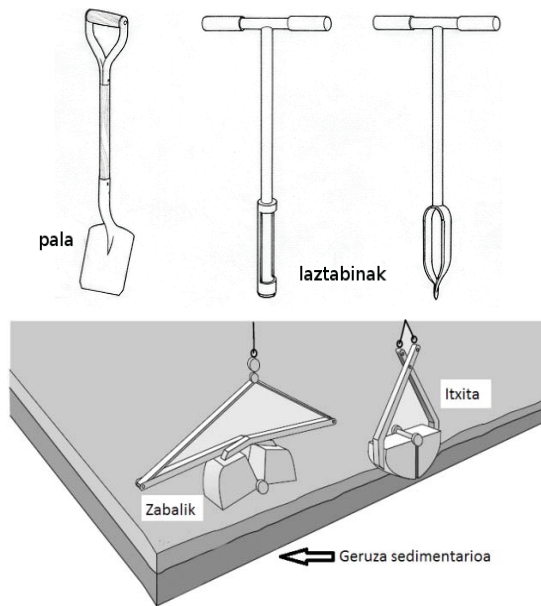
	ΣPAH		ΣDDT		ΣPCB		HCB		HCH		Aldrin	
	x	sd	x	sd	x	sd	x	sd	x	sd	x	sd
Barbadun	336	619	2,7	1,4	16,3	6,2	< DM		0,8	0,4	< DM	
Nerbioi	1183	1696	1,6	2,8	96,3	23,15	1,6	2,43	1,1	1,45	0,5	0,41
Butroi	86	188	1,9	0,2	10,5	4,4	< DM		0,3	0,1	< DM	
Oka	194	253	2,5	2,6	9,8	2,7	0,1	0,1	0,2	0,0	< DM	
Lea	321,65	409,42	5,44	5,97	18,19	12,35	< DM		0,71	0,57	< DM	
Artibai	147	179	1,8	0,1	10,8	2,7	0,1	0,1	0,3	0,2	< DM	
Deba	1463	2261	4,4	2,1	37,6	33,1	0,2	0,1	1,0	0,4	2,2	1,8
Urola	581	346	3,6	0,9	18,9	7,7	0,5	0,5	0,5	0,1	0,4	1,1
Oria	88	109	3,1	0,2	10,9	2,7	< DM		0,4	0,0	< DM	
Urumea	247	444	3,0	0,1	13,2	6,1	< DM		0,4	0,1	< DM	
Oiartzun	1783	1550	3,4	0,9	12,7	3,6	0,4	0,4	0,5	0,1	0,35	0,2
Bidasoa	585	1639	3,1	0,1	9,2	0,8	< DM		0,4	0,1	< DM	

Kutsatzaile organikoei dagokienez, PAH, DDT eta PCBen kasuetan eman diren kontzentrazioak hainbat kideren batuketa dira. PAHen kasuan, 9 hidrokarburo ertain eta astun batzen ditu (fenantrenotik indeno-pirenora); PCBen kasuan, beste 9 kide hartu izan dira eta pestizida kloratuen kasuan ohiko hirurak (DDT, DDE eta DDD).

3. ZORUEN ETA SEDIMENTUEN LAGIN-BILTZEA ETA AURRETRATAMENDUA

Aurretiaz adierazi izan den bezala, lagin-biltzeak bermatu behar ditu aztertu nahi den gunearen ezaugarriak erabaki bideragarriak hartu ahal izateko. Lurzoruak eta sedimentuak oso heterogeneoak izan daitezke, beraz lagin-biltzea eta laginaren aurretratamenduak oso zuhurrak dira gutxieneko kalitatea bermatzeko. Hori dela eta, 2. kapituluaz azaldu den bezala, lagin-biltzearen plana landu behar da, hau da, zehaztu behar da nondik eta nola hartuko diren laginak eta zenbat lagin bilduko den.

Zoruetako laginak hartzeko lanabes mekanikoak erabiltzen dira, besteak beste, eskuzko palak edo zoruak zulatzeko laztabinak, edo sedimentuak hartzeko dragak, 5.3. irudian erakutsi den bezala.



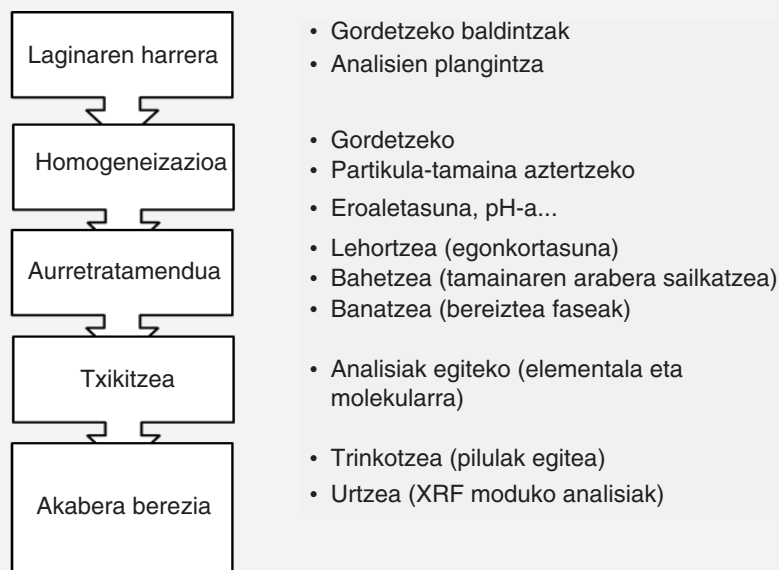
5.3. irudia. Zoruak zulatzeko eta lagin solidoak hartzeko lanabesak: palak eta laztabinak (ezkerrean) eta sedimentuak hartzeko draga (eskuinean).

Zoruetako edo sedimentuetako laginekin hainbat analisi egin daitekeenez, laginak tratatzeko prozedura malguak egokitzen dira ahal diren eskakizun gehien erantzuteko moduan. Hori dela eta, 5.4. irudian laginaren aurretratamenduen eskema orokorra proposatu da, urrats bakoitzean egin daitezkeen analisisiekin batera.

5.3. adibidea. Nolako prozedurak aurkituko ditugu zoruen edo sedimentuen analisia egiteko orduan analizatzen diren konposatuen arabera?

Gehienetan, laginak laborategira heldu bezain laster liofilizatzen dira egonkortasuna ziurtatzeko. Hortik aurrera aukera bat baino gehiago dugu. Alde batetik, lagin solidoa homogeneizatu ahal da solidoen partikula-tamaina txikiagotuz, hau da, lagina ehotzen da. Bestaldetik, tamainaren arabera sailkapena egin nahi bada eta zoruko frakzio baten analisia egin nahi bada, lagina bahetuko da.

Kutsatzaile organikoak erauzi edo metalen analisia egiten denean bide hezea erabiliz, hau da, digestio azidoaren bidez tratatuz gero, ehotutako edo bahetutako lagina erabili ahal da. Metalen kasuan, determinazioa zuzena bada, X izpien fluoreszentsia edo difrakzioaren bidez adibidez, lagina trinkotu (presioaren bidez) edo urtu (sodio metaborato moduko gatzarekin) fase solidoko nahaste homogeneoa lortzeko.



5.4. irudia. Lagin solidoak tratatzeko eskema orokorra.

4. ZORUEN ETA SEDIMENTUEN PARAMETRO FISIKO-KIMIKOEN DETERMINAZIOA

Zoruetako zenbait ezaugarri fisiko sarri determinatzen dira zoruaren testura, egitura eta sailkapena egiteko. Adibidez, egiturari dagokionez, zorueta partikulak elkartzeko gaitasuna ematen du aditzera eta, berriz, friabilitatea hauts gisa deuseztatzeko gaitasuna da. Modu horretan buztinek egitura handiagoa dute hareek baino eta azken horiek hauts gisa deuseztatzen dira lohiak eta buztinak baino areago. Hori dela-eta, ezaugarri fisiko esanguratsuenak hauexek dira: dentsitatea, hezetasuna, erretzearen galera eta partikula-tamaina.

- a) Dentsitatea (g/cm^3 -tan) neurtzeko zoru lehorra erabili behar da (adib., 50 g labean $105\text{ }^\circ\text{C}$ -an, pisu konstantea lortu arte), masa pisatu balantza batean (g) eta bolumena zilindro batean neurtu egiten da.
- b) Hezetasuna (uraren edukia %-tan) neurtzeko hartu berriko zoru homogenea behar da (10-20 g) eta ez da bahetu ez txikitu behar, baina harri-koskorak, sustraiak edo beste puxka batzuk kendu behar dira. Lagina lehortu behar da labe batean ($105\text{ }^\circ\text{C}$ -an), egokitu giro-tenperaturan lehorgailu batean eta pisatu masa konstanteraino heldu arte. Uraren edukia %-tan ematen da galdutako masa zati hasierako masa erlazioaren bidez.
- c) Erretzearen galera (*loss-of-ignition* delakoa) (%-tan) materia organikoaren edukia adierazteko erabiltzen da. Hezetasunaren determinazioa egiteko erabilitako lagin lehorretik 1 g hartu eta aurretiaz pisatutako arrago batera eraman behar da. Aukeran ur oxigenatuzko tanta batzuk gehitu ahal dira labera sartu baino lehen. Labeko tenperatura poliki igo behar da $500\text{ }^\circ\text{C}$ -raino eta tenperatura horretan 4 ordutan mantendu behar da. Hoztu ondoren arragoa eta errautsak pisatu behar dira. Galera %-tan ematen da hasierako pisu lehorrarekiko.
- d) Partikula-tamaina. Zoruaren testura adierazteko erabiltzen da, hain zuzen ere 2 mm baino txikiagoak diren partikulen banaketaren bidez. Gehienetan galbahetu behar da lagin partikuladuna tamaina desberdinetako galbaheetatik eta bakoitzean geratutako masaren frakzioa eman behar da (%-tan). Galbahetzea bi modutan egin daiteke, bide lehorraren bidez edo bide hezearen bidez. Hala ere, banaketa zehatzagoa argiaren dispersioaren bitartez egin daiteke.

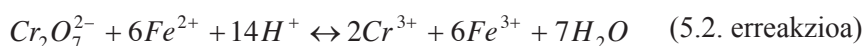
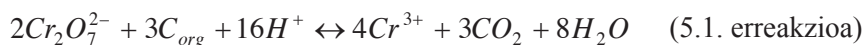
Zoruen eta sedimentuen ezaugarri fisiko-kimikoei dagokienez, eroaletasuna, pH-a eta erredox potentziala dira gehien erabiltzen direnak. Eroaletasunak adierazten du disolbatutako ioien kontzentrazio osoa eta esanguratsua da itsas urak edo ur gaziak sartu ote diren jakiteko. pH-ak, aldiz, zoruaren alkalitatea edo azidotetasuna adierazten du eta horren bitartez zenbait osagaien mugikortasuna edota eskuragarritasuna auresan daiteke. Azkenik, erredox potentzialak oxigenoaren (airearen) eraginpean

dagoen ala ez adierazten du, hau da, zorua baldintza anoxikoetan (oxigeno urria) edo oxikoetan (oxigeno ase) dagoen.

Hiru parametro horiek neurtzeko zorua/sedimentua eta ura nahastu behar dira esekidura bat lortzeko eta ur-fasean zundekin neurtzeko. Gehien erabiltzen den erlazioa 1:2 (w/v) da, hau da 20 g zoru (hartu berria) eta 40 mL ur desionizatu, eta ongi nahastu ondoren 30 min-an dekantatzen utzi.

Ezaugarri kimikoei dagokienez, batzuk orokorrak dira, alkalinitatea edo disolbatutako ioiak edo materia organikoa bezalakoak, eta beste batzuk espezifikoa-goak, adibidez, N, P, S elementuen eduki osoa, katioiak trukatzeko ahalmena, edo metal astunak.

- Zoruetan alkalinitatea kareharria disolbatzearen ondorioa izaten da eta, hori dela-eta, zoruko pH-a igo egiten da. Alkalinitatearen determinazioa egiteko 1:2 erlazioko esekidura prestatu behar da, lehenago aipatu den modura, eta ur-fasea iragazi ondoren HCl-arekin edo beste azido sendo batekin baloratu behar da. Azkenik, emaitza mg CaCO₃/g zoru modura adierazten da.
- Disolbatutako ioiak osatzen du lehenago eman den eroaletasunaren balioa ioi ez-organiko ugarienen kontzentrazioa zehaztu eta gero. Lehenago prestatu den esekiduraz baliaturik abian jar daiteke analisia eta baliabide instrumentalen arabera aukera asko egon daitezke. Sarri erabiltzen den aukera ioi-kromatografia izaten da bai katioiak analizatzeko bai, bereziki, anioiak aztertzeko. Horrela, katioien artean Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, NH₄⁺ neur daitezke eta anioien artean Cl⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, SO₄²⁻.
- Materia organikoari dagokionez aukera bat baino gehiago dago determinazioa egiteko, batez ere sistema instrumentalen artean (karbono organiko osoa esaterako). Hala ere, ohikoa da potasio dikromatoaren bidez erreodox atzerako balorazioa egitea. Horretarako, K₂Cr₂O₇ soberakin jakina gehitzen zaio H₂SO₄ soberakinaz azidotutako laginari materia organikoa erabat oxidatzeko, eta soberan geratu den dikromatoa Fe(II) disoluzio estandar batekin baloratzen da. Balorazioan ematen diren erreakzioak hurrengoak dira:



Modu berean, zuri bat ere egin behar da, hau da, zorurik ez duen lagin bat.

Karbono organikoa emateko 5.1. ekuazioan dagoen adierazpena erabili behar da:

$$\text{Karbono organikoa (mg/g)} = \frac{18 \cdot C \cdot V}{M} \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right) \quad (5.1. \text{ ek.})$$

non, C eta V dikromatozko disoluzioaren kontzentrazioa (M) eta bolumena (mL) diren, hurrenez hurren; eta V_1 eta V_2 Fe(II)-zko disoluzio estandarretik erabilitako bolumenak diren, laginari eta zuriari dagozkionak hurrenez hurren. Azkenik, M (g) zoruko masa da.

Materia organikoaren edukia %-tan emateko hauxe egin behar da (5.2. ekuazioa):

$$\text{Materia organikoa (\%)} = 1,72 \times C_{\text{org}} (\%) = 0.172 \times C_{\text{org}} (\text{mg/g}) \quad (5.2. \text{ ek.})$$

eta 1,72 faktorearen funtsean zera da, materia organikoak duen karbonoa % 58 dela, beraz $1/0,58 = 1,72$).

- Katioiak trukatzeko ahalmenari dagokionez kontuan izan behar da zorua osagai nagusietariko bat buztina dela eta haren egiturari erreparatzen badiogu, funtzio-talde ionizagarri ugari ditu, bai positiboki kargatzen direnak bai negatiboki. Gertakizun horri esker, zoruek ioiak trukatzeko gaitasuna dute, eta katioiak trukatzeko gaitasuna (CEC, *cation exchange capacity*) 5.3. ekuazioaren arabera defini daiteke:

$$\text{CEC} = \sum(\text{trukatutako katioiak (mmol)} / 100 \text{ g zorutan}^5 \quad (5.3. \text{ ek.})$$

eta parametro hori erraz determina daiteke. Izan ere, bi metodo erabil daitezke:

1. Zorua askatutako Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ eta H^+ neurtzea amonio sulfato asetuarekin bat egin ondoren. Metalen kontzentrazioak ioi-kromatografiaren bidez edo beste teknika batzuen bitartez analiza daitezke.
2. Zorua harrapatutako amonioa Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ eta H^+ katioiak desplazatu ondoren. Amonio hori neurtzeko beste katioi bat (K^+ , KCl gisan) gehitu behar da desplazatu ahal izateko eta disoluzioan neurtzeko. Disoluzioan dagoen NH_4^+ osoa ioi selektiboen elektrodoen bidez neurtu daiteke, eta neurketa bakarrean zorua trukatu ditzakeen katioi guztien balioa eman dezake.

5. CECaren hainbat definiziotan mol erabili beharrean baliokideak erabiltzen direla ohartu behar dugu. Baliokideen eta molen arteko erlazioa H^+ trukatzeko estekiometriaren arabera denez, errez berkalkula daiteke behar izanez gero.

5.4. adibidea. Hondar solidoen artean araztegiko lohiak aipa daitezke hiriko kutsatzaile asko pilatzen baitira eta haren kudeaketa arduratsua baita. Lohi horien ohiko konposizioa 5.5. taulan laburbildu da.

5.5. taula. Lohien ohiko konposizioa.

Osagaia	Kontzentrazio-bitartea
pH-a	5-8
Alkalinitatea (CaCO ₃ mg/L)	580-3.500
Azido organikoak (mg/L)	100-2.000
Solido hegazkorrak (%)	1-12
Koipeak eta gantzak (%)	5-30
Proteinak (%)	15-40
Zelulosa (%)	8-15
Fosforoa (P ₂ O ₅ %)	1-11
Nitrogenoa (N, %)	1.5-6
Potasioa (K ₂ O, %)	0-1
Silika (SiO ₂ , %)	10-20
Al (mg/kg)	< 4.000
Cr (mg/kg)	10-100.000
Fe (mg/kg)	1.000-150.000
Mn (mg/kg)	30-10.000
Pb (mg/kg)	10-26.000
Zn (mg/kg)	100-50.000

Ikus daitekeenez solido horietatik zatirik handiena hondar organikoa da (% 60-70) eta horiekin batera metal astunak aurkitzeaz gain kutsatzaile organiko asko, bereziki emergenteak deritzonak, aurkitzen dira.

5. METALEN ANALISIA

Hainbat metal kutsatzailearen artean aurkitu ahal dira, besteak beste, Cr, Ni, Pb, Cd edo Hg-a, beraz, metal askoren determinazioa sarri egiten da lurzorutik, sedimentuetatik edo beste lagin solidoetatik. Izan ere, metal horien kontzentrazioaren arabera zoruen edo sedimentuen erabilerak oso bestelakoak izan daitezke.

Metalen analisia aurrera eramateko estrategia egoki bat aukeratu behar da laborategian dauden baliabideen artean. Lagin-biltzeari dagozkion auziak kanpo utzita, lehendabiziko erabakia digestioari dagokio, eta bigarrena neurtzeko metodo instrumentalari. Digestioaren nondik norakoak modu sinple batean laburbil daitezke: analisiak eduki osoak eskatzen dituen ala ez. Lehendabiziko aukeran, digestio osoa bermatzen duten prozedurak eta teknikak aukeratu behar dira edo, baldintza analitiko

nahikoak baldin badaude, analisi zuzena, digestiorik gabe hain zuzen (geroago eztabaidatuko da). Eduki osoa behar ez denean, aldiz, aukerak askoz ugariagoak dira eta lortutako emaitzak lixibiatzeko prozedurarekin oso harreman estua du.

Digestio hezea aurrera egiteko, beraz, azido mineral sendoak eta kontzentratuak erabiltzen dira eta, horrez gain, energia gehigarri gisa tenperatura edota presio altuagoetan lan egiten da. Azidoei dagokionez, HNO_3 -a da erabiliena eta oso aproposa teknika atomikoetan (AAS, ICP), baina ez ditu egokiro disolbatzen Al-a eta Cr-a. Hori dela-eta, askotan azido nitrikoarekin batera beste azidoren bat erabiltzen da, gehienetan HCl-a, HClO_4 -a edo HF-a, digestioa ahalik eta osoena izan dadin, nahiz eta horrek eragozpenak (interferentziak) ekarri determinazio instrumentaletan.

5.5. adibidea. Aipatu den bezala, azido nitrikoarekin batera beste azido batzuk erabil daitezke gehigarri gisa zoruen eta sedimentuen digestioan. Kontuan izan behar ditugu azido horien ezaugarriak eta onurak ongi erabiltzeko, baita dakartzaten interferentziak eta eragozpenak ere.

- HCl-a aproposa izan daiteke Sb, Ru, Sn, Mo edo Ba-a disolbatzeko baina ez da batere egokia Ag, Th edo Pb-a disolbatzeko. Askotan aqua regia nahastea erabiltzen da hainbat digestiotan ($\text{HCl}:\text{HNO}_3$ 3:1 (v/v)).
- HClO_4 -a aproposa da materia organikoa deuseztatzeko baina arretaz erabili behar da, hau da, inoiz ez zuzenean materia organikoa denean. Ordezko gisa H_2O_2 -a izan daiteke.
- HF-a oso aproposa da silikatoak disolbatzeko baina arretaz erabili behar da, bereziki tefloizko ontziak erabili behar baitira eta soberakinak eliminatu behar baitira analizatu baino lehen. Horretarako azidoak lurrundu behar dira eta hondar solidoa HNO_3 -arekin eta HCl-arekin disolbatu.

Lehenago aipatu den bezala, azidoez gain, presio eta tenperatura altuek laguntzen dute digestioa. Horretarako, hareazko bainuak edo Soxhlet bezalako sistemak erabiltzen dira sarri baina, gaur egun, sistema instrumentalak erabiltzen dira maizago, batez ere mikrouhin-labeak (itxiak eta irekiak) eta ultrasoinu-bainuak edota ultrasoinu fokatuak. Oro har, metodo horien bitartez, laginaren tratamendua laburragoa izaten da (ordu batean 6-8 lagin batera egin baitaitezke eta bakoitzean 0,1-1 g bitarteko laginak tratatu), erabilitako azidoen bolumenak txikiagoak dira (2-5 mL lagin bakoitzeko), digestioaren errepikakortasuna handiagoa da eta zuriak aratzagoak dira, detekzio-mugen onurako.

Neurketa instrumentalari dagokionez, analisi askoren egitasmoa da, hain zuzen, metalen kontzentrazioak onestea araudietan finkatutako muga arabera. Askotan onespren hori muga zehatz baten gainean edo azpian egotea da edo bitarte baten barnean, eta beti emaitzaren ziurgabetasuna kontuan izanik. Espektroskopia atomikoko tekniken ezaugarriak kontuan izanik (FAAS, GFAAS, ICP-OES, ICP-

MS) analistak aukeratu behar du egokiena kasu bakoitzerako. Hori dela-eta, oso ondo ulertu behar dira analisiaren eskakizunak eta laborategiko aukerak. Bereziki aintzat hartu behar dira detekzio-mugak, interferentziak, lan-bitarte analitikoak, analisiaren eraginkortasuna, analisiaren kostua eta prozedura estandarizatua ote den.

5.6. adibidea. Metalen analisiak egiteko gehien erabiltzen diren teknikak atomikoak dira, hau da, absortzio atomikoa (FAAS eta GFAAS) eta emisio atomikoa (ICP-OES) eta masa-espektrometria (ICP-MS). Teknika horien ezaugarriak aurretiaz aztertu badira ere, haien arteko konparazioa egin daiteke 5.6. taulan bildutako parametroekin. Alde batetik, lan-bitarte analitikoak eta detekzio-mugak hartu dira kontuan, eta, bestetik, analisiari dagozkion bi ezaugarri: eraginkortasuna eta kostua. Eraginkortasuna bi modutan adierazi da, zenbat elementu neurtzen diren aldiro (banaka edo hainbat batera) eta zenbat denbora darama neurketa batek (s/elementu) edo zenbat elementu neur daitezkeen minutuko. Kostuaren atala ere bi modutan adierazi da, instrumentuaren kostua, alde batetik, eta, bestetik, analisiari dagokiona, hau da analisiaren kostu zuzenak. Azken hori emateko erabili da UPV/EHUko SGiKerren tarifak (2013. urtekoak). Konparazioa osatzeko kontuan izan behar dira interferentziak, analisiaren doitasuna, laginaren eskakizunak eta abar, baina horretarako bibliografiara jo behar da.

5.6. taula. Espektroskopia atomikoen arteko konparazioa.

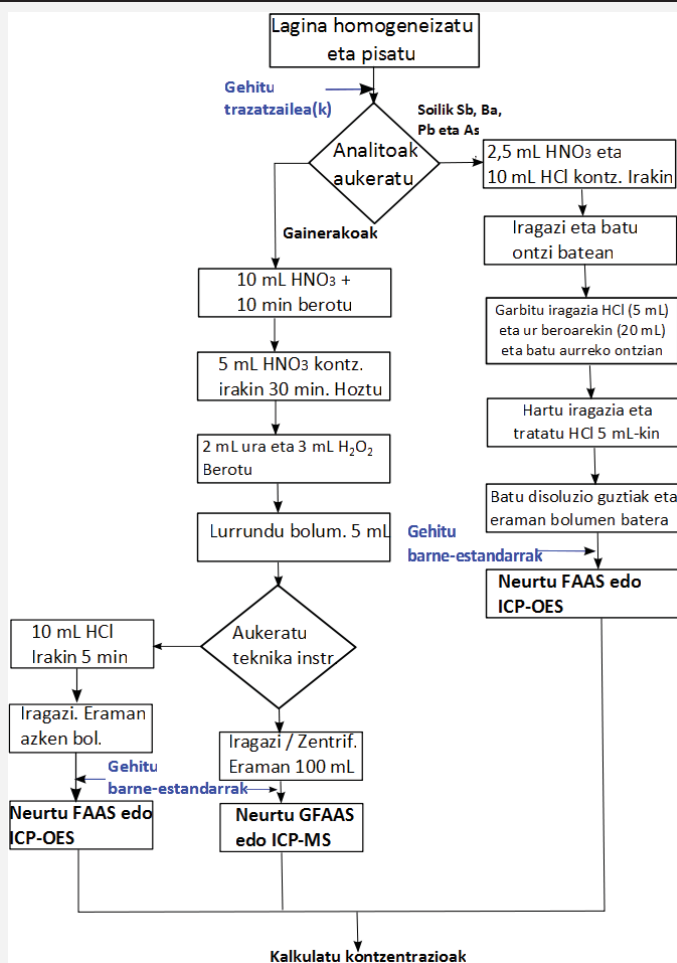
Teknika	Lan-bitartea magnitudo-ordena	Detekzio- mugak µg/L	Analisiaren eraginkortasuna	Analisiaren kostua	
				Ekipoa	Analisia
FAAS	1-3	1 - 200	Banaka (10-15 s/el.)	12.000 €	4 €/el.
GFAAS	1-2	0,01 - 1	Banaka (2 min /el.)	25.000 €	15 €/el.
ICP-OES	1-5	0,1 - 10	Hainbat (1-20 el./ min)	75.000 €	15 €/ordu
ICP-MS	1-10	0,001 - 1	Hainbat (>20 el./min)	135.000 €	20 €/ordu

5.7. adibidea. AEBko ingurumeneko bulegoak, EPAk hain zuzen, argitaratu ditu zoruen, sedimentuen eta lohien analisirako hainbat metodo, zeinak erreferentziatzat hartzen diren (SW846 bilduma delakoa). Horien artean eskuratu dugu 3050B metodoa zoruetan eta sedimentuetan metalen digestio azidoa egiteko eta GFAAS, ICP-OES edo ICP-MSaren bidez determinatzeko.

Metodoak ez du ziurtatzen digestio osoa, baina bai metal gehien erabateko lixibiazioa. Izan ere, digestioaren bi aukera eskaintzen dira: HNO₃-a eta H₂O₂-a erabiltzen dituen eta HNO₃-a eta HCl-a erabiltzen dituen, biak plaka beroaren laguntzaz. Izan ere, disolbatu gabe geratuko liratekeen metalak silikatoak izango lirateke, batez ere Si-a eta Al-a.

Neurketa instrumentalari dagokionez, lau aukera eskaintzen ditu: absortzio atomikoa (GFAAS eta FAAS) edota induktiboki akoplatutako plasma (ICP) emisio atomikoko detektagailuarekin (ICP-OES) edo masa-espektrometriarekin (ICP-MS). GF-AAS eta ICP-MS teknikak askoz sentikorragoak direnez, azken disoluzioak diluituta egon behar du (100 mL) azidoen eta disolbatutako solidoen masa osoa ahal den txikiena izateko (eskakizun instrumentala). Berriz, FAAS edo ICP-OES metodoekin egiten denean, HCl-a ere erabil daiteke (aukeran ematen da) zenbait metalen digestioa hobetzeko.

FAAS / ICP-OES	GFAAS / ICP-MS
Al, Sb, Ba, Be, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Mo, Ni, K, Ag, Na, Ta, V, Zn	As, Be, Cd, Cr, Co, Fe, Pb, Mo, Se, Ta

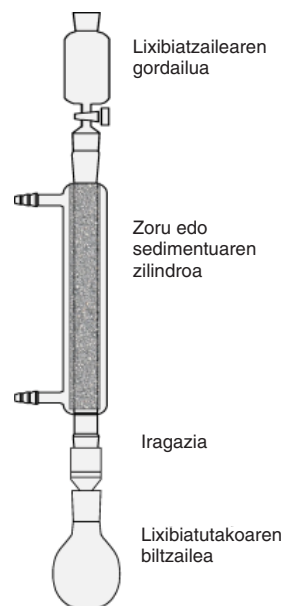


5.5. irudia. EPA3050B metodoaren eskema orokorra: zoruen, sedimentuen edota lohietako metalen digestioa eta analisia.

Laginari dagokionez, ondo homogeneizatuta egon behar du tokiko ezaugarriak berma ditzan, eta analisisa egiteko 1,0 g nahikoa da lagin lehorra bada (liofilizatuta) eta 2,0 g lagin hezea bada. 5.5. irudian laburbildu da prozedura osoaren eskema. Izan ere, hasieran trazatzailea gehitzea proposatu da prozeduraren berreskurapena eman ahal izateko (laginean ez dagoen elementu bat, Os-a, Re-a, Ir-a adibidez) eta bukaeran barne-estandarrak (bai azken disoluzioan gehitzeko edo neurketa egiten denerako) neurketek irauten duten bitartean egon daitezkeen jiteak konpentsatzeko. Barne-estandarrak soilik dira erabilgarriak ICP-arekin, aldi berean neurtzeko aukera ematen baitu.

Emaitza honetatik kanpo utzi da kalibrazioari dagokion atala, kasu guztietan kanpo-kalibrazioaz baliatzen dela onartzen baita. Interferentziak sahiesteko ICP-ak eskaintzen ditu elementu bakoitzeko uhin-luzera bat baino gehiago (OES) edo isotopo bat baino gehiago (MS) erabiltzeko aukera. GFAASaren kasuan interferentzien eliminazioa atomizazio-urratsean egokitu behar da.

Lixibiazioa egiteko gutxienez bi aukera izaten dira: ontzi irekian sartutako lagina eta erreaktiboak batera jarri eta irabiatzen mantendu (*batch tests*), edo zutabeen, 5.6. irudian adierazi den bezala. Zutabeen atondutako saiaketei perkolazio deritze eta lixibiatzeko erreaktibo bat baino gehiago erabil daiteke errenkan.

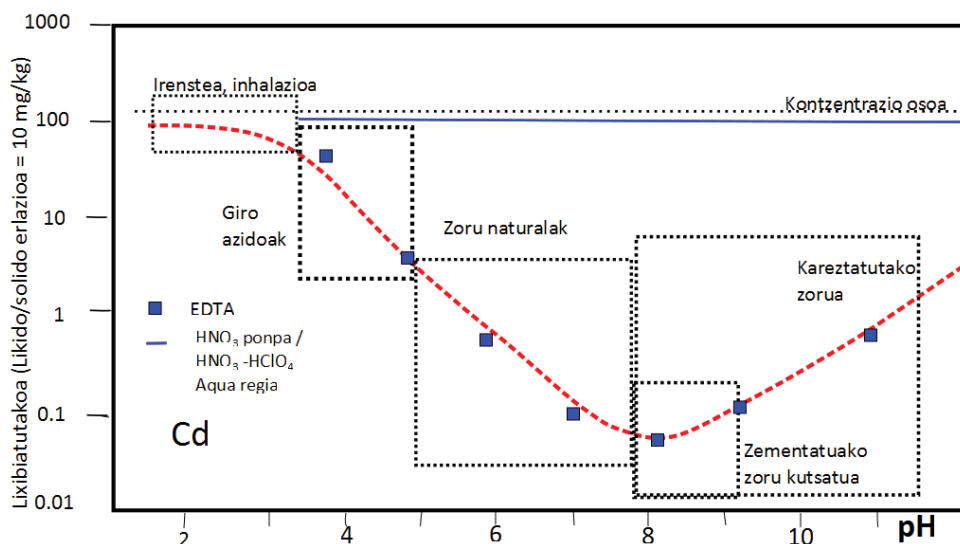


5.6. irudia. Zoruen edo sedimentuen perkolazioa egiteko muntaia.

Orain arte aztertu duguna digestio osoa izan da, hau da, zoruetan eta sedimentuetan eduki osoa analizatzeko prozedurak, eta lehenago aipatu dugunez, zenbaitetan lixibiatzeko prozedura ez-osoak interesgarri suerta daitezke. Izan ere, zorutik edo sedimentuetatik aska daitezkeen metalen kontzentrazioek ez dute zertan kontzentrazio osoekin bat etorri, beraz, metalak askatzeko edo lixibiatzeko prozedurak garatu egin dira helburu zehatz batzuekin eta helburu horien arabera egokitu eta interpretatu behar dira.

Matrize solido batetik askatutako kutsatzaile metalikoak aldagai askoren menpe daude eta ez soilik kontzentrazio osoaren edo disolbagarritasunaren menpean. Matrize solidoak oso heterogeneoak eta konplexuak dira eta aurrean behar denean zeintzuk izan daitezkeen askatutako metaleen ondorioak ingurumenean edo giza osasunean eskertzekoa da kontuan izatea baldintza konplexu horiek. Hori dela-eta, ingurumari honetan askotan topatuko dira kutsatzaileen eskuragarritasunaren edo mugikortasunaren moduko topikoak.

Adibide gisa, 5.7. irudian Cd-aren lixibiagarritasuna (edo mugikortasuna) ikus daiteke pH-aren eta erabilitako errektiboaren arabera.



5.7. irudia. Cd-aren lixibiagarritasuna pH-aren eta erabilitako errektiboaren arabera (www.leaching.net webgunetik moldatuta).

Oro har, kutsatzaileen askatzearen atzean aurkitu ahal diren faktoreen artean hauek aipatzen dira:

- Lixibiatzeko mekanismoa (nagusiki zinetikoa ote den edo difusioaren menpekota den).
- Kutsatzaileen ezaugarri kimikoak.

- c) Gunearen pH-a eta erreodox baldintzak.
- d) Gunearen edota laginaren aldagarritasun fisikoa, kimikoa eta biologikoa.
- e) Lixibiatzeko erreaktiboak eta baldintza fisiko-kimikoak (denbora, tenperatura, irabiaketa...).

5.8. adibidea. Ingurumen-bulegoek hainbat metodo proposatu dute zoruak eta sedimentuak lixibiatzeko. Prozedurek oso helburu zehatzak dituzte eta lortutako emaitzak prozeduraren baldintza zehatzen arabera interpretatu behar dira. Ondoko taulan material pikortsuei dagozkien zenbait metodo ageri dira. Horien artean, CEN izena daramatenak Europar Batasunak bultzatutakoak dira.

5.7. taula. Zoruak eta sedimentuak lixibiatzeko zenbait metodo estandarizatu.

Ontzian (batch) banaka		Ontzian jarraian eta perkolazioa	
Ur distilatua edo desionizatua			
pH 4-5		Jarraian	Perkolazioa
TCLP	DIN 38414 S4	WRU	CEN TC/292
EPTox	CEN PrEN 12457		ASTM Column up

6. KUTSATZAILE ORGANIKOEN ANALISIA

Zoruetan eta sedimentuetan aurki daitezkeen kutsatzaile organikoak oso ugariak dira. Sarri egitura kimikoaren arabera sailkatuta aurkitu ahal dira, hau da, hidrokarburo alifatikoak, aromatikoa, disolbatzaileak (halogenatuak eta ez-halogenatuak), bifenilo polikloratuak (PCB) edo polibrominatuak (PBB), ftalatoak, eta abar. Baina beste batzuetan erabileraren arabera ere aurkitzen ditugu, hala nola pestizidak, konposatu farmazeutikoak edo kosmetikoak, detergenteak edo garbigarriak, eta abar. Azkenik, izaki bizidunengan sortutako eraginaren arabera ere aurkitu ahal ditugu, adibidez, disruptore endokrinoak.

Kutsatzaileen ugartasunak, kontzentrazio-bitarte zabalek eta zoruetako edo sedimentuetako ezaugarri fisiko-kimiko oso bestelakoek korapilatzen dute kutsatzaile organikoaren analisisa eta, horrenbestez, analizatzeko metodo asko aurkitu izana. Hala eta guztiz ere, azterketa analitiko bideragarria egiteko hobe dugu konposatu organikoaren bi ezaugarri izatea kontuan: lurrunkortasuna eta polaritatea. Modu horretan analizatzeko estrategiak multzo honetan egokitu ahal dira:

- Konposatu lurrunkorrak.
- Konposatu erdi-lurrunkorrak eta ez-polarrak.
- Konposatu erdi-lurrunkorrak eta polarrak.

Kontuan baldin badugu zorueta eta sedimentuetan agertzen diren kutsatzaile organiko gehienak urrundik heldu direla eta aurkitu diren tokira heltzeko airetik edo uretatik ekarri izan direla, uler daiteke konposatu polar edo konposatu oso lurrunkor gutxi aurkitzea, eta are gutxiago, konposatu polar eta lurrunkorrek aurkitzea.

6.1. Konposatu organiko lurrunkorrek

Multzo honetan aurkituko ditugun konposatuak lurrunkorrek izanik irakite-puntua $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tik $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra bitartekoak izango dira. Konposatu horien jatorri nagusia petrolioa da eta industrian erabiltzen diren disolbatzaileak, bai halogenodunak baita ez-halogenodunak ere. Konposatu horiek aurkitu ahal dira geruza likido gisa edo absorbatuta edo adsorbatuta zoruen partikula porotsuetan. Irakite-tenperatura altuko konposatuak ager daitezke partikula gisa ere.

Petrolioaren eratorriak oso hedatuak direnez eta maiz erabiltzen direnez, konposatu lurrunkorren jatorria hura izatea oso litekeena da, adibidez, ibilgailu, hegazkin edo itsasontzietako erregaiak nonahi aurki daitezke eta, ihesak edo istripuak egonez gero, zoruak kutsatu egiten dira. Horrez gain, tenperaturaren arabera eta oxigenoarekin batera egon izanaren ondorioz hidrokarburo horiek degradatu egiten dira eta konposatu polarrago eta ez horren lurrunkor bilakatuko dira zorueta.

Konposatu lurrunkorren analisiaren urratsik eztabaidagarrienak lagin-biltzearena eta aurretratamendua dira, bertan galerak izateko aukerak oso agerikoak baitira. Hori dela-eta, laginak izoztu behar dira hartu bezain laster eta analisiak ahalik eta lasterren egin behar dira. Analisiari dagokionez, kutsatzaile horien ezaugarriak kontuan izanik, gas-kromatografian oinarritutako metodoak dira gehien erabiltzen direnak.

Erauzketari dagokionez, berriz, bizpahiru aukera dira erabilienak:

- a) Metanolarekin erauztea. Laginaren tratamendua zelaian egin nahi bada, laborategira eraman baino lehen, hain zuzen, lagina ($\sim 1\text{ g}$) sartu ahal da bial haridun batean non metanolaren masa aurretiaz jakina den. Metanola egokia da laginak gehienetan heze baitaude eta modu horretan erauzketa egokitu ahal da. Biala irabiatu ondoren, metanolaren alikuota bat buru-guneko bial batera eraman daiteke, non uraren kopuru zehatz eta jakina duen, bertatik GCra abiatzeko.
- b) Buru-guneko erauzketa. Laginaren kopuru zehatza buru-guneko bial batean sartu eta bertatik zuzenean erauzi eta kromatografora bidera daiteke. Bialen buru-gunea bolumen handikoa izaten da eta orekara heltzeko biala luze berotu behar da. Horrezkero, buru-guneko bolumen zehatz bat orratz batekin xurgatu eta GCra abiatzen da.

- c) Purga eta tranpa. Aurrekoan bezalaxe baina buru-guneko bolumena hainbat aldiz garbitu egiten da N_2 korrante batekin eta bertan dauden konposatu lurrunkorrek eramaten dira tranpa solido batera. Tranpa horretan konposatu lurrunkorrek harrapatuz gero, termikoki desorbatzen dira eta GCra abiatzen dira.

Baldintza kromatografikoei dagokienez, zutabe kapilarrak dira erabilienak eta zutabe horien faseak apolarrak izaten dira gehienetan. Aldagarritasuna nonbaiten aurkitzen bada, hori izango da zutabeen lodieran, horrela egokitu baitaiteke lurrunkortasunaren aldagarritasuna. Detektagailuei dagokienez, garraren bidezko ionizazioa (FID delakoa) da hedatuena, baina konposatu halogenatuak analizatu nahi badira, elektroien harrapaketa, ECD alegia, aukera egokia izaten da. Nolanahi ere, masa-espektrometria (MS) da detektagailu aukeratuena, interferentziak saihesteko eta analisi kualitatiboa eta kuantitatiboa egiteko aukerak ematen baititu.

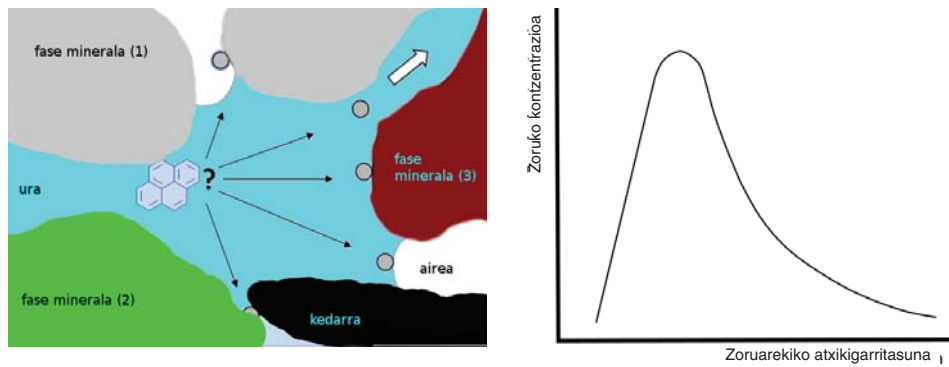
6.2. Konposatu organiko erdi-lurrunkorrek

Multzo honetan konposatu asko ager daitezke. Hidrofobikoak edo hidrofiliakoak izan daitezke, lurrunkortasuna oso tarte zabal batean luza daiteke eta berdin ur-disolbagarritasuna. Hori dela-eta, zoruarekiko elkarrekintzak oso bestelakoak izan daitezke eta horrek eragin zuzena du erauzketa-tekniketan eta erauzkinen garbiketan.

Edozein kutsatzaile zorutik erauzteko, urrats hauek gainditu behar dira nahi eta nahi ez, 5.8. irudian adierazi den bezala:

- Erauzleak kutsatzaileraino heldu behar du.
- Erauzleak kutsatzailea askatu behar du.
- Erauzlea laginetik atera behar da.

Hori dela-eta, alde batetik, erabiltzen den disolbatzailea eta, bestetik, erabilitako baldintza fisikoak, bereziki tenperatura eta presioa, oso esanguratsuak dira erauzketak aurrera egiteko, baina modu bertsuan erauzketa-denbora eta irabiatzeko edo bibrazioa sortzeko aukerak (ultrasoinua edo mikrouhinak). Edonola ere, zoruen edo sedimentuen erauzketen etekinak konparatu behar dira jakiteko zeinen baldintzetan egin behar diren erauzketak. Hala ere, askotan, kutsatzaileen benetako kontzentrazio osoak jakin gabe geratzen dira eta metodoen egokitasuna beste konparazio batzuen bitartez egin behar da, erreferentziazko materialen erabileraren bidez esate baterako.



5.8. irudia. Kutsatzaileen banaketa zoruko edo sedimentuko fase mineralen eta poroen artean (a), eta erauzketaren etekina kutsatzaile eta zorua arteko atxikigarritasunaren arabera (b).

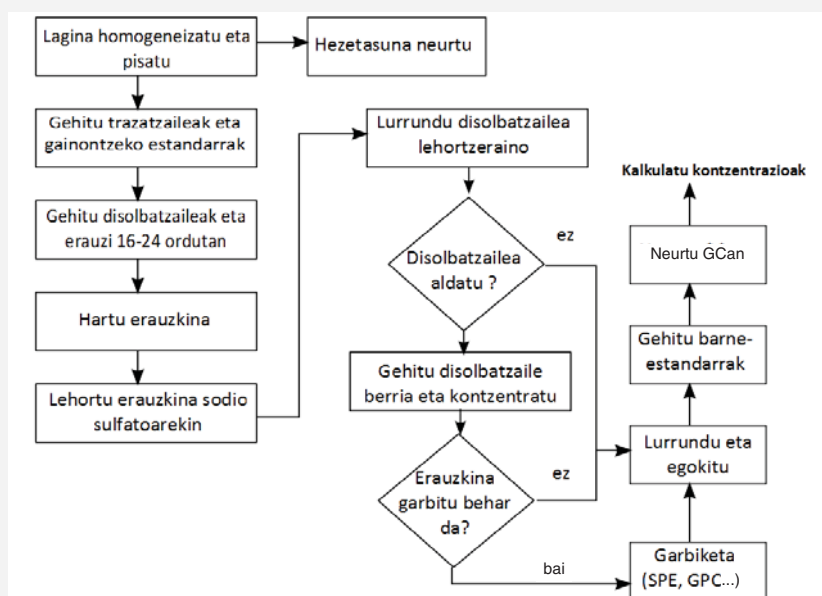
Erauzketa-prozeduren artean Soxhlet da erreferentziatzat ematen dena, hain zuzen ere erauzketa ahigarriak emateko gai baita. Hala ere, beste prozedura batzuk Soxhlet baino areago erabiltzen dira. Hala nola mikrouhinaren (MAE), ultrasoinuaren (USE), presiopeko disolbatzailearen (PFE) edo jariakin gainkritikoaren (SFE) bidez egiten diren erauzketak. Prozedura horien bidezko erauzketek zoruko matrizearen araberrako mendetasun nabaria dute eta kasuak kasu aztertu behar da zein baldintzatan erabil daitezkeen eta zein den emaitzetatik egin daitezkeen interpretazioa.

Erauzketa gehienek sortzen dituzten erauzkinak oso konplexuak dira eta bertan aztertu nahi diren kutsatzaileez gain (askotan kontzentrazio baxuetan) konposatu askoz gehiago (eta kontzentrazio are handiagoetan) aurki daitezke. Hori dela-eta, askotan analisi instrumentala baino arinago erauzkinaren garbiketa tartekatu behar da. Garbiketa modu eraginkorrean egin ondoren lortzen diren laginek ez dituzte horrenbeste interferentzia (erauzkin garbia) eta urrats berean intereseko konposatuak kontzentra daitezke. Zalantzarik gabe, fase solidoko erauzketa (SPE) da garbiketa egiteko prozedurarik hedatuena.

Separazio kromatografikoei dagokienez, GC-MSan oinarritutako metodoak dira gehien erabiltzen direnak, baina konposatu polarrekin LCan oinarritzen direnak ere erabiltzen dira, uretako analisiari dagokion atalean erakutsi den bezala (ikusi 2. kapitulua).

5.9. adibidea. Lehenago eman den bezala metalen digestioa egiteko eta neurtzeko, EPAk metodo hau proposatu du konposatu organiko erdi-lurrunkorrak erauzteko eta neurtzeko. Kasu honetan, SW3540C metodoa eredu gisa hartu dugu, Soxhlet-en bidez egiten baititu erauzketak. Metodo horren bidez mota askotako kutsatzaile organiko erauzi eta analiza daitezke. Besteak beste, hidrokarburo alifatikoak, aromatikokoak (PAH), bifenilo polikloratuak (PCB), hainbat fenol, pestizida eta abar.

Prozedura lagin solido lehor eta homogeneo batekin hasten da. Hala ere, hezetasuna neurtzea egokia izan daiteke azkenean kontzentrazioa masa lehorrarekiko emateko. Laginaren masa zehatz bat hartu eta disolbatzaileak gehitu baino lehen, trazagarriak gehitzea komeni da errauzketaren etekina neurtu ahal izateko. Sistema kromatografikoaren detektagailua-ren arabera, eratorri deuteratuak erabil daitezke (MS) edo ez.



5.9. irudia. EPAren SW3540C prozeduraren eskema orokorra Soxhlet-en bidezko erauzketa egiteko.

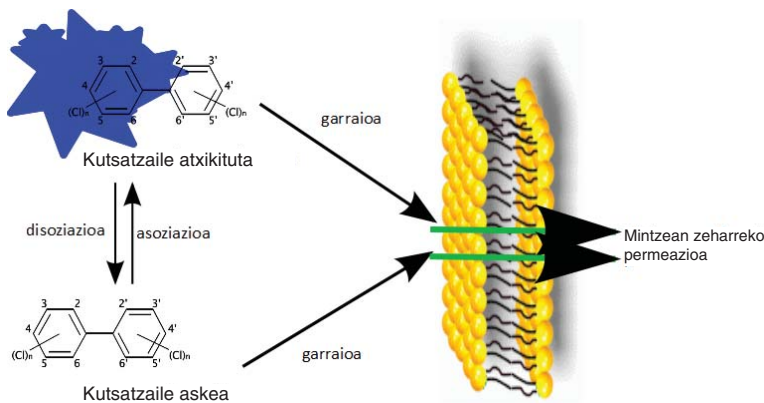
Erauzkinaren garbiketa prozedura orokor horretatik at utzi da, horrek atal oso bat hartuko bailuke. Garbiketa egiteko prozeduraren arabera erauzkinaren tratamendua nabarmen luzeago egin daitekeen arren, aukera zabalduenatarikoak dira fase solidoko erauzketa (SPE) eta gel-permeazio kromatografia (GPC). Modu horretan interferentziak eliminatzeaz gain, analitoak multzokatu ahal dira hainbat frakziotan.

Azkenik, disolbatzaile egoki batean berreskuratu ondoren, barne-estandarrak gehitzen dira neurtzeko instrumentala ongi egokitzeko.

7. BIOESKURAGARRITASUNA

Lehenago metalen lixibiazioarekin aipatu den bezala, kutsatzaile organikoekin antzera gerta daiteke. Alde batetik, 5.9. irudian erakutsi den bezala, zoruetan dagoen kutsatzaileen masa osoa zehaztea oso konplexua da, mendetasun zuzena baitu erabilitako prozedurarekin. Bestaldetik, kutsatzaile horiek organismoetan izan dezaketen eragin toxikoa ere eztabaidapean dago, ez baita zuzenki lotuta zoruetan dagoen kontzentrazio osoarekin. Hori dela-eta, oro har erauzketa-prozedura leunak proposatuko dira benetan eskuragarria den frakzioa eman ahal izateko.

Lehenago prozeduraz baliaturik erauzketarako baldintza leunak egokitu ahal dira. Erabilienak SFE eta USE dira baina askotan egokitu ahal dira disolbatzaile leunekin (ura, metanola, isopropanola...) eta noizbehinka bateragarritasun hidrofoliko-hidrofobikoa ziurtatzeko β -ziklodextrinak erabiltzen dira.



5.9. irudia. (Bio)eskuragarritasuna ulertzeko prozesua. Edozein inguruetan dauden kutsatzaileen osotasunetik izaki bizidunengana heltzeko moduan dagoena erabilgarria da baina soilik eskuragarria da organismoen barrenara heltzen dena, beraz, eragin toxikologikoak sortzeko moduan dagoena.

8. ARIKETAK ETA GALDERAK

1. Trazagarria eta barne-estandarra gauza bera al dira?
 - a. Erabiltzen den metodoaren arabera bata edo bestea erabiltzen da.
 - b. Trazagarria esaten zaio soilik erauzketa-prozesu bat dagoenean aurretratamenduan.
 - c. Barne-estandarra soilik kalibrazio-disoluzioetan gehitzen da.
 - d. Trazagarria neurketara heldu bitarteko prozedura osoaren hasieran gehitzen da eta barne-estandarra neurketarako disoluzioetan.

2. Dagokion webgunetik abiatuta, aukera ezazu erantzun egokiena:
- a. EPAren SW-846 metodo bildumari dagokionez, zein da laginaren prestaketari eta metalen analisiari dagokiona?
 - i. 3000 sorta
 - ii. 6000 sorta
 - iii. 7000 sorta
 - iv. Aurreko guztiak
 - b. Zein dagokio konposatu lurrunkorren prestaketari?
 - i. EPA 5030 sorta
 - ii. EPA 3560 sorta
 - iii. EPA 500 sorta
 - iv. EPA 600 sorta.
 - c. Hurrengo sortaren artean zeintzuk ez dira erabiltzen konposatu organikoen analisisetan edota laginaren prestaketan?
 - i. 3500 sorta
 - ii. 4000 sorta
 - iii. 3600 sorta
 - iv. 8000 sorta.
3. Demagun lurzoru kutsatu bat aztertu dela eta honako behin-behineko emaitzak eskuratu direla:
- a. *In situ* egindako analisiak XRF aren eta Raman-aren bitartez eraman dira aurrera eta emaitzak hauexek izan dira, hurrenez hurren: elementu nagusiak C-a, Ca-a, Cl-a eta Fe-a izan dira, eta, funtzio-taldeei dagokienez, fase mineralak (buztinak) eta konposatu aromatikoak.
 - b. Laborategian egindako analisiak lixibiatuetan izan dira, bai HNO₃ kontzentratuan egindakoak bai hexano/azetona nahastearekin egindakoak. Lortutako emaitzei dagokienez, hauek izan dira:
 - i. Lixibiatu azidoetan eta ICP-OESaren bitartez neurtutako laginetan Fe-a, Ca-a, Mg-a, Na-a eta Sr-a izan dira elementu nagusiak. Aztarna-mailan aurkitutakoen artean Cu-a, Zn-a eta V-a aipa daitezke maila altuago batean, eta Cr-a, Pb-a eta Ni-a, maila baxuago batean.
 - ii. Lixibiatu organikoetan eta GC-FID eta GC-ECDen bitartez neurtutako laginetan osagai hauek aurkitu dira: hidrokarbuo alifatikoak, hidrokarbuo aromatikoak eta azken horien artean klorodunak.

Zer esan dezakezu lagin horren kutsadurari buruz? Azterketa gehigarriak behar izanez gero, proposatu zer analizatuko zenukeen eta nola egingo zenukeen.

4. 5.2. adibideko datuak erabiliz, bila ezazu ea lortutako emaitzek eredu komuna ote duten, bai ezaugarri orokorrei dagokienez bai metal eta kutsatzaile organikoei dagokienez.

Itsasadar horietan aurkitutako kutsatzaileak kontuan izanik, posible duzu aipatzea kutsatzeko jarduera nagusiak (itsasadar eta arro osoaren informazioa erabili beharko duzu).

9. INFORMAZIO-ITURRI NAGUSIAK

Ingurumeneko analisia

Radojevic, M. (1999): Practical environmental analysis, RSC, 1999.

Reeve R. (ed.) (2002): *Introduction to Environmental Analysis*, John Wiley & Sons, Chichester, Ingalaterra.

Thompson, K. C. eta Nathanail, C. P. (2003): *Chemical Analysis of Contaminated Land*, Blackwell Press, Oxford, Erresuma Batua.

Webguneak

- <www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/progress-in-management-of-contaminated-sites/progress-in-management-of-contaminated-1> European Environmental Agency (2007): *Overview of activities causing soil contamination in Europe*, EEA, Kopenhage (2013ko apirilean ikusita).

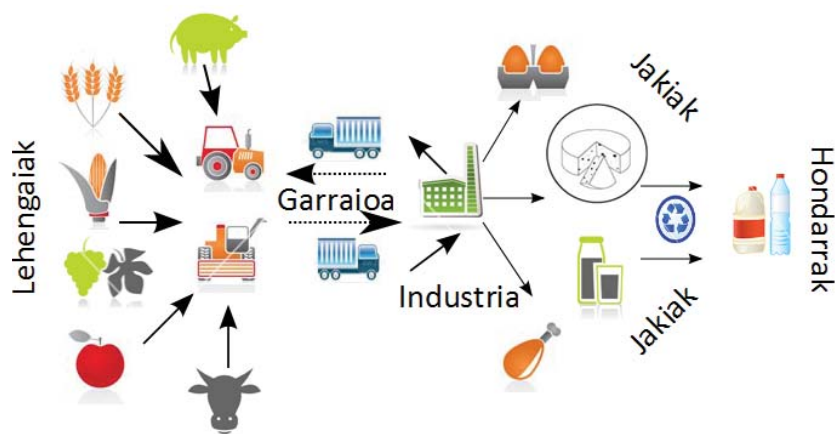
Jakietako kutsaduraren analisia

Ikasteko helburuak

- Jakien oinarriko ezaugarri fisiko-kimikoak aditzera ematea.
- Jakien kutsatzaile nagusiak kontuan izatea.
- Jakien kutsatzaileen analisia nola garatu ikastea.

1. JAKIEN AZTERKETA

Jakien zientzia eta teknologia azken hamarkadetan garatu eta hazi den jakintza-arloa da, bai jakien industriak bultzatuta baina baita ekoizleek, ardura publikoko erakundeek eta ikerketa-zentroek ere. Izan ere, kontsumitzaileek, industriek eta erakunde publikoek, nazioak eta nazioartekoak, arautu dituzte jakien azterketak eta analisiak ziurtarazteko haien kalitatea eta segurtasuna.

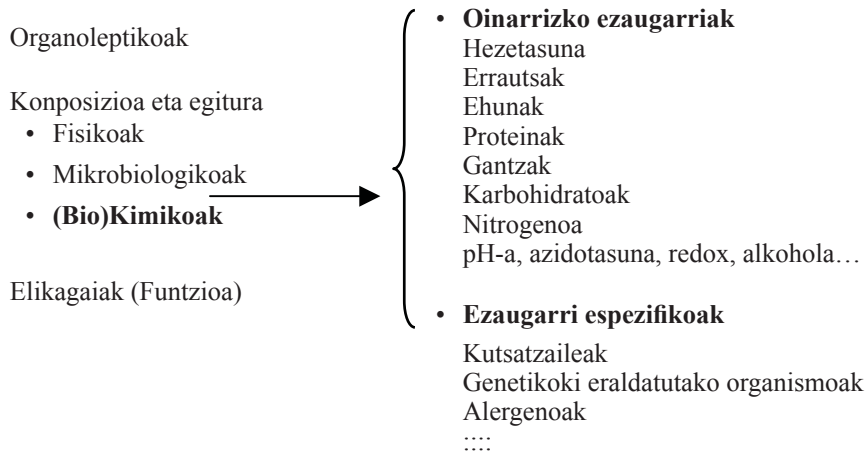


6.1. irudia. Jakien ekoizpena, bilakaera eta kontsumoaren ibilbidea.

Jakien katea, ekoizpenetik hasita kontsumoraino eta hondarretaraino, konplexua da oso, 6.1. irudian adierazi nahi izan den bezala, eta urrats eta arlo asko agertzen dira (erein, uzta, biltzea eta gordetzea, garraioa, prozesatzea, ontziratzea, saltzea...). Urrats eta arlo horietan hainbat ekintza egin daitezke, zeinetan jakiak kutsatuta gerta daitezkeen (pestiziden erabilera, albaitaritzan erabilitako botikak eta antibiotikoak, biltegitratzeko baldintzetan erabilitako produktuak eta materialak, bilakaera industrialaren ondorioak, sortutako azpiproduktuak eta erabilitako gehigarriak,

paketatzeko materiala, etab.). Jakien kalitateari eta segurtasunari dagokienez, ekintza horietako bakoitzak izan ditzakeen ondorioak kudeatu behar dira. Hori dela-eta, gero eta baldintza eta arau zurrunagoak ezartzen ari dira.

Jakien ezaugarriari dagokienez, 6.2. irudian erakutsi den bezala, helburu eta metodo asko jorratu behar dira. Alde batetik, ezaugarri organoleptikoak bildu ahal dira (usaina, zaporea...), bestetik konposizioari dagozkion ezaugarriak eman ahal dira, fisikoak, kimikoak eta biologikoak, eta, azkenik, elikatze ezaugarriak gehitu ahal zaizkie.



6.2. irudia. Jakiak ezaugarritzeko aukera orokorrak eta, modu zehatzago batean, ezaugarri (bio)kimikoak.

2. JAKIEN OINARRIZKO EZAUGARRIAK

2.1. Hezetasuna eta solido osoa

Hezetasunaren determinazioa izan daiteke jakietan gehien eskatzen den parametroa eta, hala ere, konplikatuenetariko bat. Hezetasuna eta solido osoa determinazio osagarriak dira, hau da, edozein jakiri kentzen diogunean daukan ura, solido osoa da geratzen den hondarra. Hori dela-eta, bietariko bat ematen bada, bestea jakin daiteke.

Horrez gain, hezetasunaren determinazioa nahitaezkoa da hainbat jaki ezaugarritzeko (lehortutako jakien egonkortasuna finkatzeko, kalitate-parametro gisa, eta abar). Horrez gain, nutrizioari dagokionez edota kutsatzaileen analisiari dagokionez, jakien pisu lehorra izaten da erreferentzia egokiena, hau da, analisi horien emaitzak pisu lehorraren arabera ematen dira gehienetan.

Jakien hezetasuna hiru modutan ager daiteke: ur askea (erretenitutako ura), adsorbatutako ura (zeluletan edo ehunetan dagoena) eta hidratazio-ura (kimikoki

lotutako ura). Nolakoa den hezetasun osoaren banaketa jakietan, hezetasun osoaren determinazioa oso konplikatu izan daiteke. Hori dela-eta, jaki batzuetan erabilitako metodoa bat izan daiteke eta beste batzuetan zerikusirik ez duen beste bat.

Hezetasuna neurtzeko prozedurarik zabalduena lehortzea da. Beraz, 100 °C-an berotuz gero, hezetasun gehiena ezabatuko litzateke eta solido osoa baino ez litzateke geratuko. Hala ere, horrelako prozedurak bi eragozpen ditu: i) jakietako osagai batzuk ez-egonkorak dira, adibidez karbohidratoak, deskonposatzen dira —hidrolizatu— eta ura askatzen dute; ii) jakietako osagai batzuk lurrunkorrak izan daitezke eta tenperatura horretan erabat gal daitezke.

Beste prozedura simple bat uraren distilazioa da. Metodo horren arabera lagina disolbatzaile organiko batekin nahasten da, toluenoa edo xilenoa, urak baino irakite-tenperatura altuagoa dutenak baina ura baino dentsitate baxukoak, edo tetrakloroetilenoarekin, ura baino dentsuagoa dena. Azken horretan oinarritzen den metodoa Bidwell–Sterling izeneko hezetasun-tranpa da.

Azkenik, metodo kimikoen artean Karl-Fisher balorazioa dugu. Horixe izaten da aukeratutako metodoa hezetasun gutxiko jakiak analizatzeko. Metodoaren oinarria determinazio bipotentziometrikoa da eta balorazio bolumetrikoko edo coulombimetrikoko modura egiten da. Balorazio-zelularen funtsezko atalak anodoaren disoluzioa gehi lagina du. Bertan daude, beraz, alkohol bat (ROH) (askotan metanola), base bat (B), SO₂-a eta I₂-a eta haien artean bi erreakzio hauek ematen dituzte: lehena, alkilsulfito bat emateko:



eta bigarrena, alkilsulfitoak iodoarekin erreakzionatzen du ingurune urtsuan:



Uraren eta iodoaren arteko erreakzioa estekiometrikoa denez (1:2), bolumetrikoki gehitutako iodoa edo coulombimetrikoki sortutakoa ezaguna bada, lagineko ura kalkula daiteke.

2.2. Lipidoen analisia

Lipidoak osagai-multzo zabala dira eta ezaugarri gisa eter, kloroformo edo beste disolbatzaile organikoetan disolbagarriak direla esan daiteke. Aldiz, uretan oso gutxi disolbatzen dira. Ezaugarri hori lauso samarra da eta askotan lipidoak, gantzak, eta askotan olioak ere, erraz nahasten ditugun izenak dira. Oro har, lipidoak honela sailkatzen dira:

- Lipido sinpleak. Gantz-azido baten eta alkohol baten esterrak dira eta haien artean bereizi ahal dira gantzak eta argizariak.

- Lipido konplexuak. Aurrekoetz gain funtzio-talde osagarri bat dute. Horien artean bereizten dira fosfolipidoak, zerebrosidoak eta esfingolipidoak.
- Lipido eratorriak. Aurrekoen eratorriak dira.

Lipidoen eduki osoa determinatzeko erauzketa likidoa baliatzen dugu disolbatzaile organiko batean. Zenbaitetan erauzketa baino lehen hidrolisi azidoa edo basikoa egiten da. Erabilitako disolbatzailea destilatu ondoren hondar solidoa pisatzen da eta laginaren pisu lehorrarekiko ematen da.

2.3. *Proteinen analisia*

Proteinak ugari aurkitu ahal dira zelula guztietan eta jakietan daudenak oso konplexuak dira. Egitura kimikoari, funtzioari edota ezaugarri fisiko-kimikoei dagokienez ia denetariko proteinak aurkitu ahal dira jakietan, beraz proteinen analisia konplexua da. Izan ere, proteinen analisia eskatzen da zera jakin gura denean: proteinen eduki osoa, proteina zehatz baten determinazioa, proteinetatik ez datorren nitrogenoa, aminoazidoen edukia edo proteinen nutrizio-ezaugarriak.

Oro har, proteinen eduki osoa eman nahi denean Kjeldhal metodoa eta infragorriaren bidezko metodo instrumentala erabiltzen dira. Kjeldhal metodoa, hiru urratsetan banatzen da:

- Laginaren digestioa azido sulfurikotan eta potasio permanganatoaren bitartez egiten da. Horrela nitrogenoa amoniora oxidatzen da.
- Neutralizazioa. Lagin diluitua sosarekin (NaOH-arekin) neutralizatzen da eta sortutako amoniakoa destilatzen da eta batu egiten da azido borikoa duen disoluzio batean. Amoniakoak eta borikoak elkar neutralizatzen dute eta boratoa eta amonioa ematen dituzte.
- Balorazioa. Sortutako boratoa azido klorhidrikoaren disoluzio estandarizatu batekin baloratzen da.

Erabilitako HCl-aren molak amoniakoarenak beste dira eta, beraz, nitrogenoarenak beste. Lagin gabeko determinazioa egiten da zuri gisa eta horrela azidoaren bolumen zuzendua lortzen da. Nitrogenoaren edukia emateko eragiketa hau erabiltzen da:

$$\%N = C_{HCl} = \frac{V_{HCl}}{masa_{lagin}} \times \frac{14}{mol} \times 100 \quad (6.1. ek.)$$

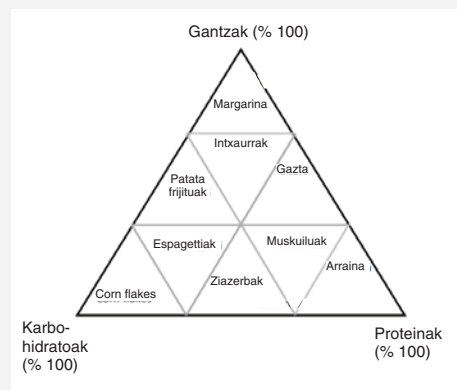
Nitrogenoaren edukia proteinen edukira pasatzeko 6,25-eko faktorea hartzen da kontuan, proteina gehienek % 16ko nitrogenoa baitute (% proteina = % N x 6,25)

2.4. Karbohidratoen analisia

Jakietako karbohidratoak energia-iturri nagusiak izaten dira eta dietan hartzen diren zuntzak. Aurreko konposatuak bezala, karbohidratoak oso multzo konplexua dira analisi osoa eman ahal izateko. Metodo analitiko kualitatiboetatik hasita, erabiliena Fehling proba izan da (Cu(II)-tik Cu(I)-rako erredukzioan oinarritutakoa), eta metodo kuantitatiboak aukera instrumental gehienez baliatu izan gara (geruza fineko kromatografia, HPLC, NIR, NMR, metodo entzimatiakoak, etab.).

Karbohidratoen eduki osoa emateko erabiltzen den metodorik sinpleena fenol-sulfuriko metodoa da. Jakinaenez, karbohidratoak desegiten dira azido sendoekin eta tenperatura altuetan. Baldintza horietan sortzen diren eratorriek fenolekin kondentsatzeko joera dute eta sortutako konposatuak kolore marroiak edo beltzak ematen dituzte. Fenolarekin egindako metodoa da sinpleena eta lortzen den erreakzioaren produktuak espektrofotometrikoki neurtzen dira. Erreakzioak estekiometrikoak ez direnez, kalibrazioa tankera bertsuko karbohidratoekin egin behar da.

6.1. adibidea. Jakien konposizioa emateko orduan oso erabilgarriak izaten dira diagrama triangeluarrak, 6.3. irudian ikus daitekeen bezala, non lipidoen, proteinen eta karbohidratoen edukien arabera kokatu egiten diren jakiak. Konposizio hori pisu lehorrean eman behar da, hau da, hezetasunaren edukia kendu ondoren.



6.3. irudia. Konposizio nagusien arabera jakien banaketa adierazteko diagrama triangeluarra.

6.1. taula. Ohiko jakiek dituzten hezetasuna, lipidoak, proteinak eta karbohidratoak.

Jakia	Hezetasuna (%)	Lipidoak (%)	Proteinak (%)	Karbohidratoak (%)
Zereala, ogia eta pasta				
Gari-irina	10,3	2,0	13,7	
Ogi zuria	13,4	-		50,6
«Corn flakes» zerealak	3,5	-		80,4
Makarroiak	9,9	1,5	13	74,7
Arroza	-	0,7	7,9	
Eguneroko produktuak				
Esnea	89,3	2,0	3,2	10,3
Jogurta	85,1	3,2	5,3	7,0
Izozkia	61,0	-		
Gazta			24,9	
Koipeak eta olioak				
Margarina	15,7	80,5		
Gurina	15,9	81,1		
Fruta eta barazkiak				
Angurria	91,5			
Laranja	86,3	0,1		
Sagarra	85,6	0,2	0,3	13,8
Patata	72,4		2,0	
Ahuakatea	-	14,7		
Mahatsa				
Haragia eta arraina				17,2
Behia	73,3	5,0	21,4	
Oilaskoa	68,6	1,2	23,1	0,0
Arraina	79,1	2,3	17,9	17,0
Arrautza	75,8	10,0	12,6	
Txerria	-	12,6	16,6	

3. JAKIEN KUTSATZAILE NAGUSIAK

Janariko kutsatzaileez ari garenean, berez janarian egon beharko ez luketen konposatuez ari gara, kutsatzaile kimikoak zein biologikoak izan daitezkeenak. Are gehiago, jakietan aurki daitezkeen kutsatzaileek bat-bateko osasun-kalteak sor ditzakete edo, are txarrago, gaixotasun kronikoak garatzera eramán gaitzakete. Hortaz, konposatu horien kontrola eta analisia oso garrantzitsua da. Legedi eta arautegi asko ezarri dira konposatu kaltegarrien mugak ezartzeko eta giza osasunean hainbat kalte saihesteko asmoarekin.

Adibidez, elikaduraren segurtasuna ISO 22000 nazioarteko arauaren bidez kudeatzen da. ISO 22000 arau sorta da, zeinak elikaduraren segurtasunean kalte egin dezaketen konposatuen kontrola eta identifikazioa ahalbidetzen duen. Gaur egunean elikagaiek munduko bazter batetik bestera bidaiatzen dute gizartearen nahiak eta beharrak asetzeko asmoarekin, ondorioz, nazioarteko arauak ezartzea beharrezkoa da munduko segurtasuna ahalbidetzeko. Adibidez, 2006 eta 2007 urteetan Europar Batasunak kutsatzaileak definitzeko eta kuantifikatzeko araudiak ezarri zituen (EC 1881/2006 eta EC 333/2007 hurrenez hurren).

Kate trofikoak osatzen duten urrats guztien artean, jakiak une askotan kutsa daitezke, eta kutsadura hori nahi gabe edo nahita egindakoa izan daiteke. Nahi gabeko kutsaduraren artean zuzena eta ez-zuzena aurki ditzakegu. Lehenaren kasurik aipagarriena, kutsadura zuzenarena alegia, Espainian 1981. urtean emandako gertakaria da. Kasu horretan, koltza-olioarekin edo arbi-olioarekin gertatu zen, zeren eta industrian erabiltzeko zen olioari anilinak gehitu zitzaizkion giza kontsumoa saihesteko. Iruzurra egiteko asmoz, erabilera industrialera mugatuta zegoen olio giza kontsumora bideratu zen eta 20.000 pertsona baino gehiago kutsatu ziren eta asko hil ere. Beste kasu bat Belgikan gertatu zen. Kasu horretan, animalien pentsuak PCB eta dioxinekin kutsatutako olioekin egin ziren, ondorioz, animaliak kutsatzean gizakiek euren kate trofikoan sartu zituzten kutsatzaileak. Akatsa zorizkoa izan zen eta sasoz konturatu ziren, baina produktu guztiak merkatutik kendu zituzten eta gobernuak 456 milioi euroko galera izan zuen. Beste kasu aipagarri bat, behi eroen gaixotasuna dugu, Europan bereziki gertatutakoa 1990eko hamarkadan. Gaixotasun horrek jatorri biologikoa du eta ezaguna zen ardietan baina ez behietan, eta arriskua nabarmendu zen giza entzefalopatia espongiformeak sortzeko arriskua baieztatu zenean. Esan bezala, infekzio-gaixotasunaz ari gara baina kasu zehatz horretan zera nabarmendu zen: kaltetutako behiei ardien haragiaz egindako pentsua eman zitzaien eta horrela pasarazi zen ardien gaixotasuna.

Azken urteetan bildutako kasuak aztertuz gero, kutsadura kimikoari dagokionez, alerta nagusiak etorri dira alergenoko agertzen direlako, batik bat histamina eta sulfitoa, metal astunak daudelako (Hg, Pb eta Cd), pestizidak (ometoatoa, dimetoatoa, metil-isofenofosa), albaitaritzan erabilitako botikak (β -laktamak, nitrofuranoak, sulfonamidak, kloranfenikola...). Kutsatzaile emergentei dagokienez aipatu ahal dira jakien aizunketa (melamina gehitzea), paketatzetik etorritako kutsatzaileak (bisfenol-A, 4-metilbenzofenona), metabolitoen degradazioa (akrilamida eta furanoa) eta beste kutsatzaile batzuk (perkloratoa).

Beste era bateko kutsatzaileak konposatu erradioaktiboak dira. Erradiazio ionizagarria (X izpiak, γ izpiak, α erradiazioa edo β partikulak ioiak sortzeko adina energia dutenak) oso arriskutsua eta kaltegarria izan daiteke, jaiotza-akatsak, mutazioak eta minbizia sor ditzake eta. Zeharkako efektu horiek erradiazio-maila altuekin erlazionatuta daude, baina hori ez da sarri ematen jakietan orokorrean erradiazio balio txikiko elementuak topa baitaitezke. Hala ere, Txernobyleko

gertakariak erakutsi duen moduan, isotopo erradiaktiboak kate trofikoko alde batean baino gehiagotan ezkututzen dira (uztetan, behi-esnean, euriaren bidez leku desberdinetan eror daiteke, etab.) eta urteetan zehar kutsadura hori metatzen doa giza gorputzean. Konposatu erradiaktiboen adibiderik ezagunenen artean: estrontzio-90, isotoporik kaltegarriena da, haren erdibizitza 24.000 urtekoa da; iodo-131, erdibizitza 8 egunekoa da baina tiroideetako zeluletan metatzen da zenbait mutazio sortuz eta, ondorioz, minbizia; zezio-137, 33 urteko erdibizitza dauka eta gorputzean zehar sakabanatzen da potasioa ordezkatzuz. Jakiak daukan erradiazioa neur daiteke, baina, ezinezkoa da gizakion esposizioa neurtzea gorputzean daukagun potasioak interferentziak sortzen baititu.

Ugariak dira jakietan ager daitezkeen kutsatzaileak, ugarienak barazkietan topa ditzakegun bakterioak dira (garaztatzeke uretan, lurpeko uretan, lurlean, etab. topa daitezkeenak) eta haiekin akabatzeke modu bakarra da jakiak tenperatura altuetan prozesatzea. Hala ere, ugari dira kate trofikoan ager daitezkeen kutsatzaileak eta kutsadura motak:

- Jakiak (adib. laboreak, fruituak, barazkiak) kutsatutako zoruetan, hondakin solidoetan (meatzaritza) edota kutsatutako lurpeko ura duen zoruetan hazteagatik.
- Kutsatutako urarekin garaztatzearen ondorioz (adib. laboreak, fruituak, barazkiak).
- Kutsatutako airea dagoen lekuetan jakiak hazteagatik (adib. laboreak, fruituak, barazkiak).
- Nekazaritza-tratamenduak pestizida, intsektizida edota herbizidekin erabiltzearen ondorioz. Konpost edota kutsatutako ongarrien erabileraren ondorioz.
- Animaliek kutsatutako ura edo janaria kontsumitzeagatik (arrainak zein bestelako animaliak).
- Janariaren prozesatzea, paketatzea eta manipulazioa dela-eta.
- Landareen eta animalien gaixotasunak tratatzeko konposatuak (fitosanitarioak) hondar gisan ager daitezke jakietan.
- Kate trofikoaren bitarteko kutsatzaileen hedapen eta kontzentrazioagatik.

Landareak (barazkiak, uztak edo zuhaitzak) erraz kutsa daitezke ingurumeneko kutsatzaileekin, sustraietatik hazkuntzarako ura eta elikagaiak xurgatzean kutsatzaileak har baititzakete aldi berean. Aireko kutsatzaileez ari garenean, hostoetatik sartzeaz gain, sustraietatik ere sar daitezke euriaren ondorioz zoruan jalkiak izan badira. Landareak kutsatu direnean kate trofikoaren kutsadura hasi da, hurrengo urratsa landare horiek jaten dituzten animaliak baitira, azkenik, gizakiok kutsatzaile horiek guztiak metatuko ditugu. Bestalde, arrainak ere badaude, zeinak itsasoetako edota erreketako urekin zein sedimentuekin kutsatuak izan daitezkeen.

4. JAKIETAKO KUTSATZAILIEN ANALISIA

Aurreko ataletan ikusi den bezala, jakien analisisetan erabiltzen diren teknikak, metodoak eta prozedurak ez dira gehiegi urrunko. Izan ere, gehienetan, aukeratutako prozedurak helburuaren, denboraren, kostuaren edo instrumentazioaren eskuragarritasunaren arabera izaten dira. Hala ere, arautzeko ardura duten laborategiak eta industriak prozedura azkarren, merkeen, eta aldi berean konposatu asko identifikatzeko aukera eskaintzen duten metodoen alde daude, 6.2. taulan bildu den bezala. Metodo horiek hondakin askotariko metodoak (MRM, *multiresidue method*) edo *multiscreening* direlakoak dira. Hala ere, zenbait baldintzatan metodo espezifikoak ere erabili behar dira.

6.2. taula. Jakietan dauden pestiziden, mikotoxinen eta botiken metodo analitikoaren bilduma.

Kutsatzaile mota	Screening delako metodoak	Kuantitatiboak	
Pestizidak	TLC	MRM	Hondar bakarrekia
	Entzimen inhibizioa	(GC eta HPLC)	(GC eta HPLC)
	Immunosaiaketak		
Mikotoxinak	TLC	HPLC	
	Immunosaiaketak	GC	
		Elektroforesi kapilarra	
		Immunosaiaketak	
Albaitaritzan erabiltako botikak (antibiotikoak)	Hazkuntza mikrobialaren inhibizioa	HPLC	
	Hartzaile-saiaketak	Elektroforesi kapilarra	
	Entzima-substratu saiaketak	Immunosaiaketak	
	Immunosaiaketak		

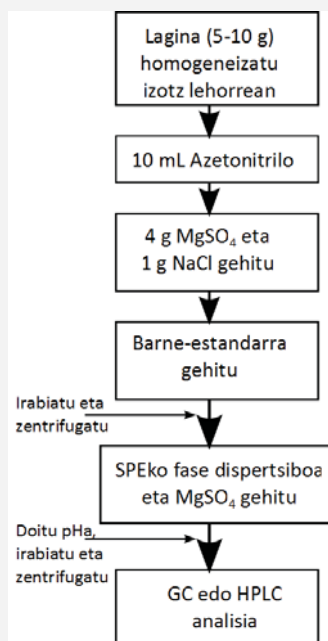
Prozedura analitikoari dagokionez, eta albo batean utzita lagin-biltzeak dituen berariazko xehetasunak, erabilitako erauzketa- eta garbiketa-metodoetan eta, batez ere, determinazio instrumentalean aurki daitezke metodo bereizgarriak.

Oro har, erabilitako metodoa matrizearen baina bereziki analitoen arabera denez, hiru aukera hauek aipa daitezke:

- Osagai lurrunkorrak. Buru-guneko metodoen bitartez analizatzen dira eta, behar izanez gero, aurretiaz deribatizatu behar dira.
- Konposatu erdi-lurrunkorrak. Termikoki egonkorak direnak GCaren bitartez analizatzen dira.
- Konposatu lurrungaitzak. Termikoki ez-egonkorak badira, HPLCaren bitartez analizatzen dira.

Metodo instrumentalei dagokienez, GCan eta HPLCan oinarritutakoak dira zalantzarik gabe erabilienak, batez ere masa-espektrometro batekin lotuta daudenean. Izan ere, MSen konfigurazioan aurki daitezke berrikuntza gehienak, batez ere tandem masa-espektrometria (MS/MS) edo q-TOF (kuadrupolo – hegaldid-enborako) detektagailuak erabiltzen direnean.

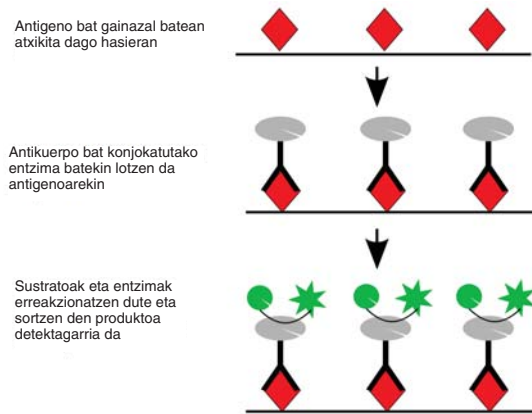
6.2. adibidea. Konposatu erdi-lurrunkorrek erauzteko metodo asko aipatu dira jada. Jakien analisisan oso zabalduta daude SPME edo SBSE moduko prozedurak. Hala ere, aipatzekoa da fase solidoko erauzketaren kasu berezia, QuEChERS (*Quick Easy Cheap Effective Rugged Safe*) izenez ezaguna dena. Metodo horren eskema orokorra 6.4. irudian adierazi da, eta fase solido dispertsiboko erauzketaren aplikazio moduan uler daiteke. Izan ere, aplikazioaren arabera erabilitako fase dispertsibo bat edo beste erabil daiteke. Gehien erabiltzen direnak PSA (*primary secondary amine*), C_{18} eta ikatz grafitiztua dira matrizearen interferentziak saihesteko.



6.4. irudia. QuEChERS delako prozeduraren eskema orokorra.

Hala ere, jakien analisisan gero eta zabalduago daude immunosaiaketen bidezko teknikak. Haien artean, ospe eta erabilera gehien izan duena ELISA (*enzyme-linked immunosorbent assays*) da, 6.5. irudian adierazi den bezala. Detekzioa gehienetan UV-Vis edo fluoreszentzia izaten da.

Modu bertsuan entzima-sustrato erreazioaren espezifikotasunaz oinarritzen diren bereizmen kromatografikoak eta erreazioak erabiltzen dira jakien analisisetan, batez ere konposatu bioaktiboekin (antibiotikoak, botikak).



6.5. irudia. ELISA teknikaren oinarria.

4.1. Kutsatzaile ez-organikoak

Ioia

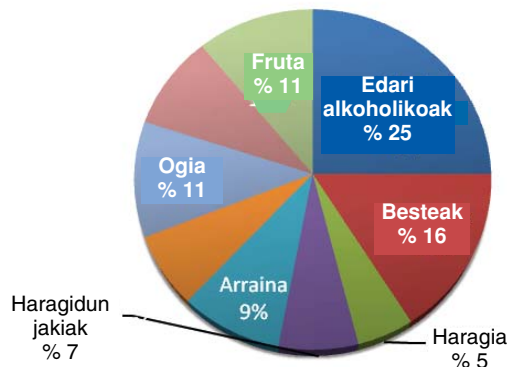
- *Perkloratoak*. Iodo ioiaren absortzioa inhibi dezakete tiroideetan eta, ondorioz, oso kaltegarri bihurtzen da haurdun dauden emakumeentzat, ume jaio-berrientzat eta iodo-gabezia duten gaixoentzat. Landareek erraz xurgatzen dituzte perkloratoak uretatik edo zorutik eta ondorioz gizakion elika-katean sartzen dira.
- *Sulfitoak* oso erabiliak dira janari-industrian eta hamaika funtzio teknologiko dituzte (antioxidatzaile, zuritzaile, kontserbagarri). Erraz sortzen dituzte alergiak eta sintoma ohikoenak arnasketa-arazoak, asma, azal narritadura, bularreko mina, eta abar dira.
- *Nitratoak* nitrogenodun ongarrietan agertzen dira sarri uretan zein zoruetan, ondorioz, landareak eta barazkiak erraz kutsatzen dira.

Ioia analizatzeko gehien erabiltzen den teknika instrumentala ioi-kromatografia da. Hori da orokorrean erabilitako teknika perklorato, sulfito eta nitrato ioiak determinatzeko. Sulfitoen kasuan, ordea, Monier-Williams metodoaren bidezko balorazioa, metodo entzimatiakoak, likido-kromatografia, elektroforesia eta ICP-MS ere erabili daitezke.

Metal astunak

Kasu berezi honetan kutsagarritasunaren eta beharizanaren arteko muga oso estua da, gainera, metal bakar baten kontzentrazioa neur daiteke, baina, askotan gorputzaren barnean eman daitezkeen elkarrekintzak ere hartu behar dira kontuan. Oro har, landareak zein animaliak ager daitezke metal astunekin kutsatuta. Metal astunez ari garenean, Hg, Pb eta Cd-az ari gara, baina As-a ere aintzat har daiteke, eratorri bioaktiboak eta oso toxikoak baititu.

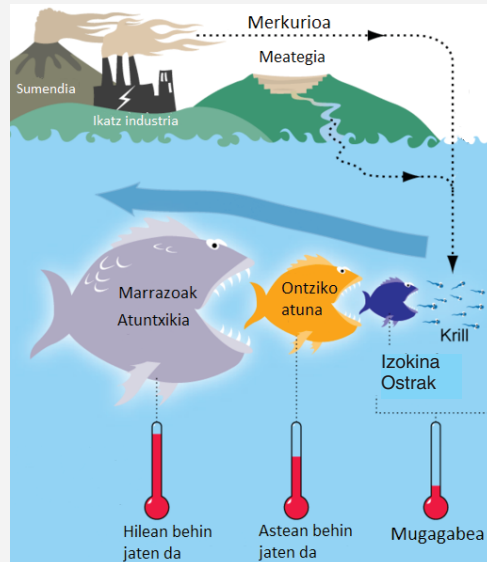
- *Beruna (Pb)* naturan zabalduen dagoen metal astuna da, korrosioarekiko duen egonkortasunaren ondorioz aplikazio asko eman zaizkio. Azken urteetan berunaren erabilera beherakada nabaria igarri da, erregaiak berun gabekoak baitira eta ontzi metalikoetan ez da berunik erabiltzen. Irentsitako beruna gorputzean zehar sakabanatzen da, baina, kaltzioarekin duen antzekotasunaren ondorioz hezurretan metatzen da gehienbat. 6.6. irudian, jakietan aurki daitezkeen berunaren banaketa (ehunekotan) adierazten da.



6.6. irudia. Berunaren irenstearen parte hartzen duten jaki-taldeak.

- *Kadmioa (Cd)* ez da oso ugaria naturan, zink eta berunaren erauzketaren ondorioz lortzen den metala da. Oso arriskutsua da duen kutsagarritasun altuagatik eta kate trofikoan erraz metatzen delako. Erabilera ugari ditu: Ni-Cd piletan, PVC-aren egonkortasuna hobetzeko, esmalteen pigmentuak egiteko eta fosfatodun zenbait ongarritan batez ere. Giza gorputzean ematen den Cd-aren metaketa landareen kontsumotik dator gehienbat, Cd-aren kopurua zoruan dagoen kontzentrazioaren eta pH-aren arabera delarik.
- *Merkurioa (Hg)* ez da oso ugaria naturan, iturri nagusiak, lurrazaleko desgasifikazioa, sumendien leherketak eta itsasoko lurrunketak dira. Hainbat iturritatik datorren merkurioak jakiak eta ura kutsatzen ditu, eta erabilera asko debekatuta dauden arren, oraindik ugari dira aurreko hamarkadetako arrastoak. Merkurioaren kutsagarritasuna elementuaren egoera kimikoaren menpekoa da, merkurio elementala irenstean ez da oso kutsagarria oso gutxi absorbatzen baita eta berehala kanporatzen baita. Merkurioaren konposatu organometalikoak bereziki kutsagarriak dira eta kalte biologiko arriskutsuenak sortzen dituzte, haien artean metilmerkurioa da kaltegarriena burmuinean, gibelean eta giltzurrunetan metatzen delako.
- *Artsenikoa (As)* edonon topa daiteke, baina, ez da elementu honen meategirik ezagutzen beste metal batzuen produkzioaren ondorioz eskuratzen da. Metalurgian aplikazio ugari ditu, aleazioak sortzeko batez ere. Industria kimikoan medikamentuak eta plagizidak sortzeko erabiltzen da gehienbat.

6.3. adibidea. Nola heltzen dira metal astunak giza gorputzera? Metal astunak, kasu honetan merkurioak, kate trofikoan sartzeko eta metatzeko jarraitzen duen prozesua. Sumendiek, ikatz-industriek eta meategiek isuri egiten dute metala itsasora, itsasoko izaki txikienek irentsi egiten dute, arrain txikiak beren elikadura barnean hartzen dituzte izaki horiek, arrain handiagoek arrain txikiak jaten dituzte, eta gizakiok gure elikaduran tamaina desberdinetako arrainak jaten ditugu.



6.7. irudia. Merkurioaren akumulazioa kate-trofikoan.

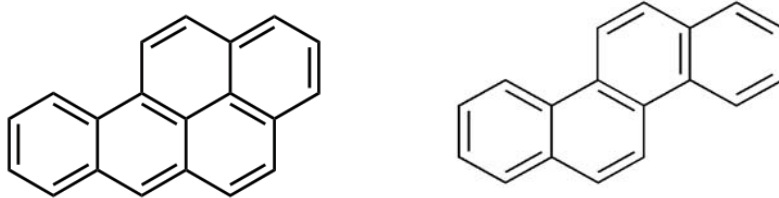
Metalen determinazioa jakietan egiteko, laginaren aurretratamenduaren ondoren, orokorrean ICP-MSa da teknirik erabiliena. Teknika horrek, 2. kapituluari adierazi den moduan, hainbat metal aldi berean detektatzeko gai izateaz gain, detekzio-muga txikiak eskaintzen ditu eta informazio isotopikoa ematen du. Merkurioaren kasu konkretuan, beste hainbat teknika analitiko erabil daitezke, GF-AASa merkurio metalikoa detekzio-muga oso baxuetan determinatzeko edo gas-kromatografia eratorri organomerkurikoen banaketa eta analisia egiteko, adibidez. Arsenikoaren determinazioan ICP-AESa erabilia izan da oso eta eratorri organometalikoaren analisia egiteko LC-ICP-MS metodoak erabiltzen dira arsenobetainen analisian bezala.

4.2. Kutsatzaile organikoak

Hidrokarburo aromatiko poliziklikoak (PAH)

PAHak elkartutako eraztun aromatiko bik baino gehiagok osatutako molekulak dira, oro har, erreketatik bukatu gabe baten edo materia organikoaren pirolisiaren ondorioz sortzen dira. Prozesu geologikoen ondorioz sor daitezke ere. Oro har, C

eta H-an aberatsa den edozein konposatu 500-700°C bitartean erretzean sortzen dira, baina 100-150°C bitartean denbora luzez gauzak erretzean ere ematen dira sarri. Elkartutako eraztun aromatiko kopuruaren arabera sailka daitezke, PAH arinek 2-3 eraztun dituzte (ikus 6.8. irudia); PAH astunak, ordea, 4-6 eraztun ez osatuta daude, egonkorragoak dira bai eta kaltegarriagoak ere.



6.8. irudia. Benzo[a]pirenoaren (ezk) eta krisenoaren (esk) egitura molekularrak. Biak PAH astunen artean daude eta kutsakorrenetarikoak direla onar daitezke.

Oro har, PAHekin kutsatutako ohiko jakiak landare-olioak, lehortutako fruituak eta ketutako arrain zein haragiak izaten dira. Kutsadura-maila, prozesatze-denboraren eta tenperaturaren arabera izan daitezke, bero-iturriarekiko distantzia ere kontuan hartu behar da, baita prozesatze-modua (erreketa, lehorketa, ketzea, etab.) edota erabilitako erregaia ere.

Konposatu hauen analisiari dagokionez, izaera lipofilikoa dutenez, oro har, aurretratamenduan garbiketa-pausoak behar izaten dira. Determinazio analitikoari dagokionez, likido- zein gas-kromatografia bidez bana daitezke eta ekipo horiek dituzten ohiko edozein detektagailurekin detekta daitezke (ikus 2. kapitulua xehetasun gehiagorako).

Pestizidak

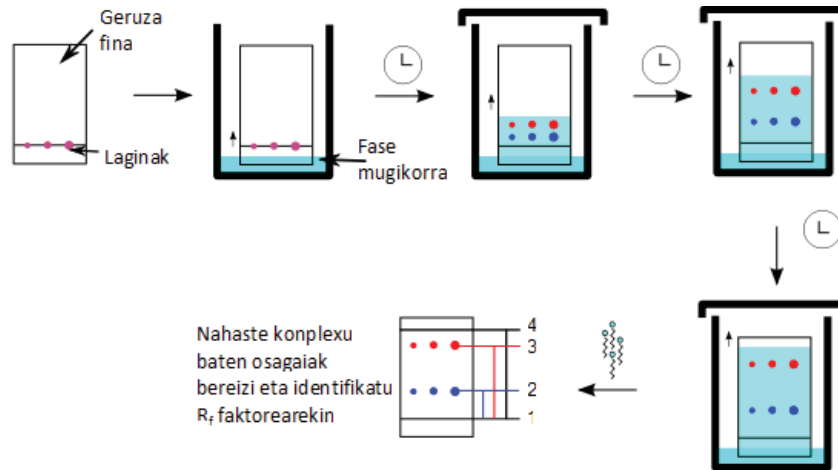
Multzo honetan sartzen dira, besteak beste, intsektizidak (konposatu organokloratuak, adibidez, DDTa; organofosfatoak, adibidez malationa, dimetoatea, ometoatea; metilkarbamatoak, adibidez, aldikarba), fungizidak (ftalimidak, adibidez kaptan delakoa) edota herbizidak (triazinak, adibidez atrazina). Horiez gain akarizidak, feromonak eta errodentizidak ere aurki daitezke.

Pestiziden erabilera ia saihestezina bihurtu da gaur egungo nekazaritza intentsiboan uztak behar adinakoak izateko. Hala ere, pestiziden eragina giza osasunean oso kaltegarria izan daitezke. Izan ere, pestiziden hondarrak aurki daitezke ez bakarrik barazkietan baizik eta haragietan, arrautzetan eta esnean. Hori dela-eta, haien erabilera araudipean dago toki gehienetan.

Pestiziden analisiak gaintitu behar ditu jakien konplexutasuna eta espero daitezkeen kontzentrazio baxuak. Edonola ere, kutsatzaile asko espero daitezkeenez lagin berean eta analisiaren kostua errazteko asmoz, lehenago aipatu diren hondakin anitzeko metodoak edo MRM delakoak erabiltzen dira. Izan ere, bibliografian aurki

daitezke era horretako analisiak egiteko kit delakoak (QuEChERS edo ELISA edo beste era bateko metodo bat aplikatzeko zuzenean).

Teknika kromatografikoen artean geruza fineko kromatografiaren (TLC) erabilera aipa daiteke. 6.9. irudian erakutsi den bezala, TLCaren bitartez konposatu asko aldi berean arakatu ahal dira eta emaitza erdi-kuantitatiboak eskaintzen ditu.



6.9. irudia. Geruza fineko kromatografiaren (TLCaren) adierazpena.

Mikotoxinak

Jakiaren lizunak sor ditzakeen toxinei mikotoxina deritze. Ekoizle nagusiak onddoak dira, bereziki *Aspergillus*, *Fusarium* eta *Penicillin* generokoak, eta guztira 300 mikotoxina inguru eman dira aditzera. Haien artean, aipa daiteke eragin toxikologiko handiena aflatoxinak, okratoxinak eta trikotezenoak sortutakoa dela.

Analisiari dagokionez, ziurgabetasun handieneko urratsa lagin-biltzea da, izatez, oso banaketa heterogeneoa espero baita eta kontzentrazioak oso txikiak baitira. Beste kutsatzaileak bezala, hondakin anitzeko metodoak erabiltzen dira (TLCa eta immunosaiaketak) metodo erdi-kuantitatibo gisa eta HPLCa eta elektroforesi kapilarra konfirmatzeko.

Antibiotikoen hondarrak

Giza kontsumorako zaintzen diren animaliei era guztietako botikak ematen zaizkie maila terapeutikoan (antibiotikoak, hantura-kontrakoak, lasaigarriak, etab.) baita beste hainbat botika ere maila terapeutikotik behera, bereziki antibiotikoak. Horrela aritzeko arrazoiak dira: gaitz infekziosoen eragina moteltzea, pisuen hazkuntza areagotzea eta horretarako behar diren jakiak mugatzea. Erabilera horren ondorioz ez da arraroa antibiotikoen hondarrak jakietan aurkitu izana, batez ere haragietan eta arrainetan, baina arrautzetan eta esnean eta esnekietan ere.

Analisiari dagokionez, lehendabizi *screening* delako metodoak aipa daitezke: mikrobioen hazkuntza mikrobialaren inhibizioan oinarritzen direnak, hartzailearen saiaketak, entzima-sustrato saiaketak eta immunosaiaketak. Metodo kuantitatiboek dagokienez, berriz, LC-MS eta LC-MS/MS metodoak dira erabilienak.

Genetikoki eraldatutako organismoak (GMO)

Nekazaritza intentsiboan gero eta gehiago erabiltzen da landarearen eraldakuntza genetikoak, hau da, beste organismo baten DNA sartzea (transgenikoa) landarearen genomari. Era horretan, landareari ematen zaizkio berez ez dituen ezaugarriak eta uztak areagotu egiten dira. Gaur egun ekoizpen handieneko landare transgenikoak soja, artoa, kotoia, eta arbia (olio-arbia) dira.

GMOek sortutako arriskua bikoitza da. Alde batetik, eraldatutako genoma ugaltu ahal da naturan eta ondorio ezezagunak erakarri. Bestetik, jakietan egon daitezkeen GMOak alergenoko gisa aritu ahal dira. Nazioarteko araudiak oso bestelakoak dira tokiaren arabera. Europar Batasunean zorrotza bada ere, askotan finkaturiko atalaseak zailak dira lortzeko.

Screening delako teknikak garatu dira proteina edo entzima espezifikoak antzemateko (adibidez *Agrobacterium* sp. CP4 barietatearen 5-enolpirubil-sikimato-3-fosfato sintetasa entzimarena –CP4-EPSPS delakoa). Helburu horrekin garatutako teknikak bi multzotan sailak daitezke: immunosaiaketak, proteinentzako espezifikoak direnak, eta polimerasaren kate-erreakzioan (PCRan) oinarritzen direnak, zeinak GMOaren genearen DNA ugaritzen duen detektagarri izateko.

Alergenoak

Jakien alergenoei daramaten zenbait proteinak piztu egiten ditu erantzun alergikoak. Ondorioak alergiaren sintomak dira, shock anafilaktikoa barne.

Egia da populazioaren zati esanguratsu batek jaki alergenokoak dituela eta zati hori gero eta handiagoa dela. Izan ere, jaki alergeniko nagusiak hauek dira: esnea, arrautzak, arraina, krustazeoak, intxaurrak eta kakahueteak, garia eta soja.

Jakien alergenokoak antzemateko teknikak proteinaren edo DNAREN detekzioan oinarritzen dira. Screening metodoen artean ATP (adenosina trifosfato) molekula antzematen duen kit delakoa aipa daiteke.

Mikroplastikoak

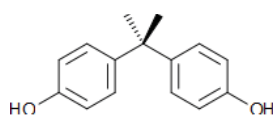
Plastikoak polimero organiko sintetikoak dira. 1907. urtean sortu ziren lehen aldiz, ordutik aurrera industria asko garatu da plastikoak modu erraz eta merkean sortzeko asmoarekin. Material honen iraunkortasunak oso erakargarri bilakatzen du hainbat aplikazio izan dezakeelarik, baina, horrek bere alde txarra ere badu, ingurumenean degradaezin bilakatzen baitu. Plastikoen zati bat birziklatzen den

arren, gainontzeko guztiak ingurumenean botata amaitzen du eta mendeak behar ditu berez deskonposatzeko. Mikroplastikoak azken urteetan garatu dira, batez ere kosmetikoetan (makillajea kentzeko produktuetan) eta medikuntzan farmako batzuen bektore moduan erabiltzen dira. Bigarren mailako mikroplastikoak ere bereiz ditzakegu, makroplastikoen degradazioaren ondorioz sortzen diren plastiko zati txikiak hain zuzen.

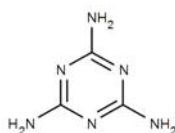
Mikroplastikoak analizatzeko, beraien tamainaren arabera analisi-teknika desberdinak erabili daitezke, batzuetan mikroskopiaarekin aztertzea nahiko izan daiteke, beste batzuetan isotopikoki markatutako partikulak erabil daitezke.

Beste kutsatzaile batzuk

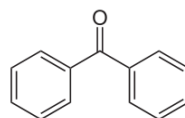
6.10. irudian bildutako konposatuak denetariko multzo honetan sartu dira. Batzuk galarazita daude (koumarina adibidez) edo toki batzuetan bai eta beste batzuetan ez; beste batzuk erabil daitezke baina oso mugatuak (lehen aipatutako sulfitoak edo bentzenoa); beste batzuk nahita gehitu direlako (melamina) edo gehitzeko baimena izan arren kezkatzeko arrazoiak daude (glutamatoa); eta, azkenik, ekoizpenean sortutakoak (akrilamidak eta furanoak).



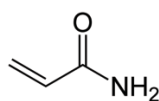
Bisfenol A



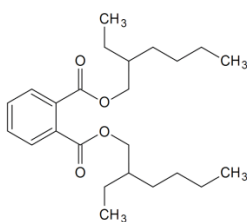
Melamina



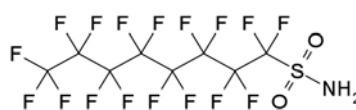
Benzofenona



Akrilamida



DEHP



PFOSA



PFOS

6.10. irudia. Jakietan agertzen diren beste kutsatzaile batzuk.

- Melamina. Janari-aizunketan erabilitako konposatua da proteinaren edukia faltsutzeko (berez, melaminak % 66 N du eta). Melaminak erabilera industrialak ditu eta pestizida baten eratorri metabolikoa da (kriomazinarena). FDAk (AEBko Food and Drug Administration) LC-MS/MS teknikan oinarritutako bi metodo ditu melamina eta azido zianurikoa determinatzeko.

- Bisfenol A (BPA) batez ere karbonoz osatutako konposatu kimiko artifiziala da, plastiko polikarbonatuak, epoxi erretxinak, produktu itsaskorrek egiteko eta larrukigintzan erabiltzen da. 1891. urtean sintetizatu zen lehen aldiz eta ordutik plastikozko botiletan, umeen jostailuetan, kirol-ekipamenduetan eta CD eta DVD-etan erabili zen, baina 1997. urtean saguetan egindako ikerketa baten ondorioz osasunerako kaltegarria izan zitekeela aurkitu zen hormonon ezaugarri antzeoak zituelako. BPA irenstearen bidez sartzen da giza gorputzean batez ere, plastiko eta metalezko jaki-gordailuetatik kanporatzen denean.
- *Ftalatoak* produktu kimikoak dira eta plastikoen industrian erabiltzen dira (bereziki PVCaren produkzioan) plastikoari ematen dioten malgutasuna, maneia-egarritasuna eta erdibizitza luzea dela-eta. Bestalde, margogintzan, farmakoetan, kosmetikoetan, intsektuak uxatzeko produktuetan, etab. erabiltzen dira. Gehien erabiltzen dena di-2-etilhexil ftalatoa (DEHP) da, mundu mailan erabiltzen diren ftalatoen % 50 osatzen duenak. Jakiak erraz kutsatzen dira prozesatzen direnean, garraioan edota prestatzen direnean. Gaur egunean paketatzea murrizten saiatu diren arren, jakiak prozesatzeko erabiltzen diren hainbat makina mota honetako plastikoz eginda daude eta kutsadura-iturri izan daitezke.
- *Konposatu perfloratuak (PFC)* ez dira naturan ageri, sintetikoak dira. Produktu komertzial eta prozesu industrialetan erabiliak izan dira azken 60 urteetan euren ezaugarri bereziengatik: uraren eta olioaren uxagarri dira, beroarekiko eta erreazio kimikoekiko erresistenteak dira. Ezaugarri berezi horiek haien kimika bereziari dagozkio, fluorrez betetako kate karbonatu luze bat daukate, zeinak ezaugarri hidrofobiko eta oleofobikoak ematen dizkien. Bestalde, talde funtzional polar bat ere badute, molekularen alde bat hidrofobiko bilakatzen duena. Haien karbono-fluoro lotura sendoen ondorioz ez dira erraz degradatzen ingurugiroan eta mundu osoan zehar sakabanatuta topa daitezke. Oro har, kutsatzaile egonkorak dira eta giza gorputzean metatzen dira, odolean, gibelean eta giltzurrunetan, haien erdibizitza zenbait urtetakoa delarik. Gizakiontzako PFCen iturri nagusiak botilako ura, paketatutako janaria, etxeko hautsa, eskiatzeko argizaria, etab. dira.

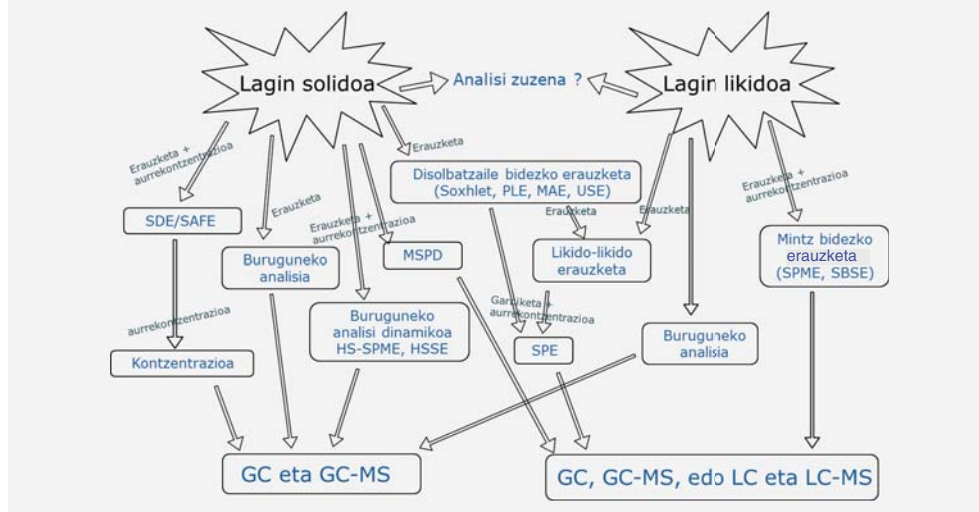
Analisiari dagokionez, konposatu hauen guztien analisia burutu ahal izateko lehen urratsean erauzketa baten beharra egoten da analitoak matrizek erauzteko. Kasuak kasu, SPEaren bidezko garbiketara egitea beharrezkoa izaten da. PFC eta pestizidak hasiera batean GC-EDCaren bidez determinatzen ziren, ondoren GC-MSak erabiltzen hasi ziren eta selektibitate hobe baten bila HPLC/MS/MS analisi-teknika egokiena zela erabaki zen. PCB eta ftalatoen determinazioarako GC-MSa da erabiliena.

6.4. adibidea. a) Zeintzuk dira kutsatzaile ohikoenak jakietan? Plagizidak, metal astunak, ftalatoak eta industria-aztarnak. b) Nola heltzen dira kutsatzaile horiek jakietara? Elikagaietan topa daitezke zuzenean nekazaritzan erabiltzen diren pestiziden ondorioz. Baita ontzi industrialen ondorioz ere, adibidez, kortxo egindako erretiluak, kontserba-ontziak edota plastikozko film gardena.

6.5. adibidea.

(i) Demagun kafe-lagin batean dauden PAHak aztertu nahi direla, zein da burutuko zenukeen laginaren tratamendua PAHak erauzi eta GC-MS bidez aztertzeko?

(ii) Ur-botila bat erosi dugu supermerkatuan eta bertan pestizidarik dagoen determinatu nahi dugu, zein tratamendu burutuko zenuke konposatu organikoak kuantifikatzeko? Kontuan eduki horien kontzentrazioa oso txikia izan daitekeela.



5. ARIKETAK ETA GALDERAK

1. Demagun kolesterolik gabeko gurina ekoizteko prozedura garatu duzula eta halaxe egin ahal izateko identifikatu behar dituzula aurki daitezkeen 5 kutsatzaile eraginkorrenak. Eman ezazu zeintzuk izan daitezkeen kutsatzaile horiek eta nola analizatuko zenituzkeen ekoiztutako gurinean.
2. Prozedura analitiko orokorrari dagokionez, eman ezazu zertan datzan hurrengo urratsen garrantzia jakien kutsatzaileen analisian.
 - a) Ehoketa eta homogeneizazioa.
 - b) Erauzketa.

- c) Garbiketa eta purifikazioa.
- d) Deribatizazioa.
3. Jakietan aurki daitezkeen botiken hondarren analisiari dagokionez, konpara itzazu hurrengo teknikak eta esan zein diren bakoitzaren abantailak eta mugak.
- a) GC eta LC.
- b) MS eta MS/MS.
- c) LC fluoreszentzia-detektagailua edo UV-Vis.
- d) TLC eta LC.
4. Analizatu behar dituzu hurrengo taulan zerrendatu diren jakiak, ea kutsatzailerik dagoen. Alde batetik, identifikatu behar duzu egon daitekeen kutsatzailereren bat (egon behar ez zuena), proposatu hondar anitzeko analisi-metodo bat eta analizatzeko metodo kuantitatibo bat.

	Identifikatu behar den kutsatzailea	Hondar anitzeko metodoa	Metodo kuantitatibo bat
Jogurta			
Ardoa			
Corn Flakes			
Eztia			
Tomatea			

6. INFORMAZIO-ITURRI NAGUSIAK

Ingurumeneko analisia

Picó, Y. (ed.) (2012): *Chemical Analysis of Food: Techniques and Applications*, Elsevier.

Suzanne, S. (ed.) (2010): *Food Analysis*, 4. edizioa, Springer.

Webguneak

- AOAC International (metodo analitiko ofizialen bilduma) <www.aoac.org>.
- Codex Alimentarius Commission <www.codexalimentarius.net>.
- European Food Safety Authority <www.efsa.europa.eu>.

Glosarioa

A

- AAS: *Atomic Absorption Spectrometry* / Xurgapen atomikoko espektroskopia
AES: *Auger Emission Spectroscopy* / Auger igorpeneko espektroskopia
AFM: *Atomic Force Microscopy* / Indar atomikoko mikroskopia
AFS: *Atomic Fluorescence Spectrometry* / Fluoreszentzia atomikoko espektrometria
AMAP: *Arctic Monitoring and Assessment Programme* / Artikoko Monitorizazio eta Ebaluzio Programa
ASE: *Accelerated Solvent Extraction* / Disolbatzailearen bidezko erauzketa azeleratua
ATP: *Adenosine Triphosphate* / Adenosina trifosfatoa
ATR: *Attenuated Total Reflectance spectroscopy* / Moteldutako erreflektantzia osoko espektroskopia

B

- BCF: *Bioconcentration Factor* / Biokontzentrazio-faktorea
BCR: *Community Bureau of Reference* / Erreferentziazko Erkidego Agentzia
BOD: *Biological Oxygen Demand* / Oxigeno-eskari biologikoa
BPA: *Bisphenol-A* / Bisfenol A
BSAF: *Biota-to-Sediment Accumulation Factor* / Biota-sedimentua metatze-faktorea

C

- C₈: *Octyl* / Oktil
C₁₈: *Octadecyl* / Oktadezil
CAR/PDMS: *Carboxen/Polidimethylsiloxane* / Carboxen/Polidimetilsiloxanoa
CE: *Capillary Electrophoresis* / Elektroforesi kapilarra
CEN: *European Committee for Standardization* / Europako Estandarizazio Batzordea
CI-MS: *Chemical Ionization – Mass Spectrometry* / Ionizazio kimikoa – Masa-espektrometria

COD: *Chemical Oxygen Demand* / Oxigeno-eskari kimikoa
 CRM: *Certified Reference Material* / Erreferentziako material egiaztatua
 CTD: *Conductivity, Depth, Temperature* / Eroaletasuna, sakonera, tenperatura
 CW/DVB: *Carbowax/Divinylbencene* / Carbowax/Dibinilbentzenoa
 CW/TPR: *Carbowax/Templated resin* / Carbowax/Txantioidun erretxina

D

DAD: *Diode Array Detector* / Diodo ildaxka detektagailua
 DDT: *Dichloro Diphenyltrichloroetane* / Diklorodifeniltrikloroetanao
 DEHP: *Di-2-ethylhexylphthalate* / Di-2-etilhexilftalatoa
 DGT: *Diffusive Gradient in Thin film* / Geruza fineko difusio-gradienteak
 DHS: *Dynamic HeadSpace* / Buru-gune dinamikoa
 DNA: *Desoxyribonucleic acid* / Azido desoxirribonukleikoa
 DO: *Disolved Oxygen* / Disolbatutako oxigenoa
 DQOs: *Data Quality Objectives* / Datuen Kalitatearen Helburuak
 DVB/CAR/ PDMS: *Divinyl Bencene/Carboxen/Polidimethylsiloxane* /
 Dibinilbentzenoa/Carboxen/Polidimetilsiloxanoa

E

ECD: *Electron Capture Detector* / Elektroi-harrapaketa bidezko detektagailua
 EDC: *Endocrine Disrupting Compounds* / Disrupzio endokrinoko konposatuak
 EDDP: *2-ethyliden-1,5-dimethyl-3,3-diphenylpyrrolidine* / 2-etilideno-1,5-dimetil-3,3-difenilpirrolidina
 EDS: *Energy Dispersive Spectroscopy* / Energia dispertsiboko espektroskopia
 EDTA: *Ethylenediaminetetraacetic Acid* / Azido etilendiaminotetrazetikoa
 ED-XRF: *Energy Dispersive X-ray Fluorescence* / Energia dispertsiboko X izpien fluoreszentzia
 EI-MS: *Electron Ionization – Mass Spectrometry* / Elektroi-ionizazioa - Masa-espektrometria
 ELISA: *Enzyme-Linked Immunosorbent Assays* / Inmunoabsorbatzaileen bidezko entzimei batutako saiakuntza
 EPA (edo US-EPA): *United State Environmental Protection Agency* / Estatu Batuetako Ingurumeneko Babes Agentzia
 EPTox: *Extraction Procedure Toxicity* / Erauzketa-prozeduraren arabeko toxikotasuna

ESCA: *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis* / Analisi kimikorako
elektroi-espektroskopia

ESI-MS: *Electrospray Ionization – Mass Spectrometry* / Elektrospray ionizazioa –
Masa-espektrometria

F

FAB-MS: *Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry* / Atomo azkarren
bonbardaketa - Masa-espektrometria

FDA: *Food and Drug Administration* / Elikagai eta Drogen Administrazioa

FID: *Flame Ionization Detector* / Garraren bidezko ionizazio-detektagailua

FIR: *Far Infrared Spectroscopy* / Infragorri urrutiko espektroskopia

FPD: *Flame Photometric Detector* / Garraren bidezko detektagailu
fotometrikoa

FT-MS: *Fourier Transform – Mass Spectrometry* / Fourier-en transformatua –
Masa-espektrometria

FT-IR: *Fourier Transform – InfraRed* / Fourier-en transformatua – Infragorria

G

GC: *Gas Chromatography* / Gas-kromatografia

GC-ECD: *Gas Chromatography Electron Capture Detector* / Gas-kromatografia –
Elektroi-harrapaketa detektagailua

GC-FTIR: *Gas Chromatography Fourier Transform InfraRed* / Gas-kromatografia –
Fourier-en transformatu-infragorria

GC-FID: *Gas Chromatography Flame Ionization Detector* / Gas-kromatografia –
Garraren bidezko ionizazio-detektagailua

GC-IR: *Gas Chromatography–Infrared Spectroscopy* / Gas-kromatografia –
Infragorri-espektroskopia

GC-MS: *Gas Chromatography – Mass Spectrometry* / Gas-kromatografia – Masa-
espektrometria

GCxGC: *Bidimensional Gas Chromatography* / Bi dimentsioko gas-kromatografia

GF-AAS: *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometry* / Grafito-
ganberako xurgapen atomikoko espektroskopia

GLC: *Gas Liquid Chromatography* / Gas-likido kromatografia

GMO: *Genetically Modified Organisms* / Genetikoki eraldatutako organismoak

GSC: *Gas Solid Chromatography* / Gas-solido kromatografia

H

HELCOM: *Helsinki Convention* / Helsinkiko Hitzarmena

HPLC: *High Performance Liquid Chromatography* / Bereizmen handiko likido-kromatografia

HS: *Head-Space* / Buru-gunea

HS-SBSE: *Head Space Stir Bar Sorptive Extraction* / Buru-gunea – Hagatxo birakarien bidezko erauzketa

HS-SPME: *Head Space-Solid Phase Microextraction* / Buru-gunea – Fase solidoko mikroerauzketa

HG-AAS: *Hydride Generation - Atomic Absorption Spectrometry* / Hidrurororrera – Xurgapen atomikoko espektroskopia

I

IC: *Ion Chromatography* / Kromatografia ionikoa (ioi-kromatografia)

ICP-AES: *Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry* / Induktiboki akoplatutako plasma – Igorpen atomikoko espektroskopia

ICP-OES: *Inductively Coupled Plasma – Optic Emission Spectrometry* / Induktiboki akoplatutako plasma – Igorpen optikoko espektroskopia

ICP-MS: *Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry* / Induktiboki akoplatutako plasma – Masa-espektrometria

ICR-MS: *Ion Cyclotron Resonance – Mass Spectrometry* / Ioi ziklotroiko erresonantzia – Masa-espektrometria

IR: *Infrared* / Infragorria

ISE: *Ion Selective Electrode* / Ioi selektiboko elektrodoa

ISO: *International Organization for Standardization* / Estandarizaziorako Nazioarteko Erakundea

K

K_d : *Distribution Coefficient* / Banaketa-koefizientea

L

LC-ICP-MS: *Liquid Chromatography Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry* / Induktiboki akoplatutako plasma – Masa-espektrometriako likido-kromatografia

LC-MS: *Liquid Chromatography – Mass Spectrometry* / Likido-kromatografia – Masa-espektrometria

LCxLC: *Bidimensional Liquid Chromatography* / Bi dimentsioko likido-kromatografia

- LD₅₀: *Lethal Dose, 50%* / Dosi letala, % 50
 LDPE: *Low Density Polyethylene* / Dentsitate baxuko polietilenoa
 LGC: *Laboratory of the Government Chemist* / Gobernu Kimikoko Laborategia
 LLE: *Liquid-Liquid Extraction* / Likido-likido erauzketa
 LOEC: *Lowest Observed Effects Concentrations* / Eragin baxuenak antzemandako kontzentrazioak

M

- MAE *Microwave-Assisted Extraction* / Mikrouhinen bidezko erauzketa
 MALDI-MS: *Matrix Assisted Laser Desorption Ionization – Mass Spectrometry* / Matrizez lagundutako laser desortzioko ionizazioa – Masa-espektrometria
 MED POL: *Mediterranean Action Plan* / Mediterraneoko Eragin Plana
 MESCO: *Membrane Enclosed Silicone Collector* / Mintzean gordetako silikonazko biltzailea
 MHE: *Multiple Headspace Extraction* / Buru-guneko askotariko erauzketa
 MRM: *Multiresidue Method* / Hondakin anitzeko metodoa
 MS: *Mass Spectrometry* / Masa-espektrometria
 MSD: *Marine Strategy Directive* / Itsas Estrategiaren Zuzentaraua
 MS/MS: *Tandem Mass Spectrometry* / Tandem Masa-espektrometria

N

- NAA: *Nuclear Activation Analysis* / Aktibazio nuklearreko analisia
 NBS: *National Bureau of Standards* / Estandarren Nazioarteko Agentzia
 NIR: *Near Infrared Spectroscopy* / Infragorri hurbileko espektroskopia
 NPD: *Nitrogen Photoionization Detector* / Nitrogenoaren fotoionizaziozko detektagailua
 NOEC: *No Observed Effects Concentrations* / Eraginik gabeko kontzentrazioak
 NMR: *Nuclear Magnetic Resonance* / Erresonantzia magnetiko nuklearra

O

- OECD: *Organisation for Economic Cooperation and Development* / Ekonomia Lankidetzeta eta Garapenerako Antolakundea
 OGK: *Acceptable and Maximun Concentration* / Onargarria eta gehienezko kontzentrazioa
 OM *Organic Matter* / Materia organikoa
 OSPAR: *Oslo-Paris Convention* / Oslo – Paris Hitzarmena

P

- PA: *Poliacrylate* / Poliakrilatoa
- PAH: *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* / Hidrokarburo polizikliko aromatikoak
- PAN: *Peroxyacetyl Nitrate* / Peroxiazetil nitratoa
- PBB: *Polybrominated Biphenyls* / Bifenilo polibrominatua
- PBT: *Polybutylene Terephthalate* / Polibutilen tereftalatoa
- PCB: *Polychlorinated Biphenyl* / Poliklorobifeniloa edo bifenilo (poli-)kloratua
- PCDD: *Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins* / Dibentzo-p-dioxina polikloratua
- PCDF: *Polychlorinated Dibenzofuranes* / Dibenzofurano polikloratua
- PDMS: *Polidimethylsiloxane* / Polidimetilsiloxanoa
- PDMS/DVB: *Polidimethylsiloxane/Divinylbenzene* / Polidimetilsiloxanoa/ Dibinilbentzenoa
- PES: *Poliethersulfone* / Polietersulfona
- PFC: *Perfluorinated Chemicals* / Konposatu perflorinatua
- PFOS: *Perfluorooctane Sulfonate* / Perfluorooktano sulfonatua
- PID: *Photoionization Detector* / Fotoionizazio-detektagailua
- PM: *Particulate Matter* / Partikula
- PM₁₀: *Less than 10 µm in diameter Particulate Matter* / 10 µm baino diametro txikiagoko partikulak
- PM_{2.5}: *Less than 2.5 µm in diameter Particulate Matter* / 2,5 µm baino diametro txikiagoko partikulak
- PM₁: *Less than 1 µm in diameter Particulate Matter* / 1 µm baino diametro txikiagoko partikulak
- POC: *Particulated Organic Carbon* / Karbono organikoko partikulak
- PON: *Particulated Organic Nitrogen* / Nitrogeno organikoko partikulak
- POCIS: *Polar Organic Compounds Integrative Sampler* / Konposatu organiko polarren lagin-biltze integrala
- POEA: *Polyethoxylated Tallow Amine* / Amina polietoxilatua
- POP: *Persistent Organic Pollutant* / Kutsatzaile organiko iraunkorra
- PCR: *Polymerase Chain Reaction* / Polimerasaren kate-erreakzioa
- PSA: *Primary Secondary Amine* / Amina primario eta sekundarioa
- PS-DVB: *Poliestierene-Divinylbenzene* / Poliestireno-dibinilbentzenoa
- PTFE: *Polytetrafluoroethylene (Teflon)* / Politetrafluoroetilenoa (tefloia)
- PVDF: *Polyvinylidene Fluoride* / Polibinilideno fluoruroa
- PVC: *Polyvinyl Chloride* / Polibinil kloruroa

Q

q-TOF: *Quadrupole Time-of-Flight* / Kuadrupolo – Hegaldi-denbora

QuEChERS: *Quick Easy Cheap Effective Rugged Safe* / Azkarra, erraza, merkea, eraginkorra, sendoa, segurua

R

REACH: *Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals* / Konposatu kimikoen izen-ematea, ebaluazioa, baimena eta murrizketa

RNA: *Ribonucleic acid* / Azido erribonukleikoa

RPLC: *Reverse Phase Liquid Chromatography* / Alderantzizko faseko likido-kromatografia

RSD: *Relative Standard Deviation* / Desbideratze estandar erlatiboa

S

SB: *Stir Bar* / Hagatxo birakariak

SBSE: *Stir Bar Sorptive Extraction* / Hagatxo birakariaren bidezko erauzketa

SDB-RPS: *Styrenedivinybenzene-Reverse Phase Sulfonated* / Estireno-dibinilbentzeno - Alderantzizko fase sulfonatua

SEM-EDS: *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive Spectroscopy* / Ekorketa elektronikoko mikroskopia - Energia dispertsiboko espektroskopia

SFC: *Supercritical Fluid Chromatography* / Jariakin gainkritikoen bidezko kromatografia

SFE: *Supercritical Fluid Extraction* / Jariakin gainkritikoen bidezko erauzketa

SIMS: *Secondary ion mass spectrometry* / Ioi sekundarioaren masa-espektrometria

SPE: *Solid Phase Extraction* / Fase solidoko erauzketa

SPMD: *Semi-Permeable Membrane Device* / Mintz erdi-iragazkorreko tresna

SPME: *Solid Phase MicroExtraction* / Fase solidoko mikroerauzketa

SR: *Silicone Rod* / Silikonazko hagatxoa

STM: *Scanning Tunneling Microscopy* / Tunel-efektuko mikroskopia

T

TBT: *TriButylTin* / Tributitil eztainua

TCD: *Thermal Conductivity Detector* / Eroaletasun termikoko detektagailua

TCLP: *Toxicity characteristic leaching procedure* / Toxikotasuna zehazteko lixibiazio-prozedura

TKN: *Total Kjeldahl Nitrogen* / Kjeldahl nitrogenu totala

TLC: *Thin-Layer Chromatography* / Geruza fineko kromatografia

TOC: *Total Organic Carbon* / Karbono organiko osoa

U

UPLC: *Ultra High Performance Liquid Chromatography* / Bereizmen oso altuko likido-kromatografia

UNEP: *United Nations Environment Program* / Nazio Batuen Ingurumen Programa

US: *Ultrasound* / Ultrasoinua

US-EPA: *United State Environmental Protection Agency* / Estatu Batuetako Ingurumeneko Babes Agentzia

USE: *UltraSound Extraction* / Ultrasoinuen bidezko erauzketa

UV-Vis: *Ultraviolet-Visible Spectrophotometry* / Ultramore-ikusgai espektroskopia

UV: *UltraViolet* / Ultramorea

V

Vis: *Visible* / Ikusgaia

VOCs: *Volatile Organic Compounds* / Konpostatu organiko lurrunkorrak

W

WD-XRF: *Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence* / Uhin-luzera dispertsiboraren X izpien fluoresentzia

WFD: *Water Framework Directive* / Uraren Zuzentaraua

WHO: *World Health Organization* / Osasunaren Mundu Erakundea

WRU *Waste Research Unit* / Hondarrak ikertzeko unitatea

X

XPS: *X-ray Photoelectron Spectroscopy* / X izpien bidezko espektroskopia fotoelektronikoa

XRF: *X-Ray Fluorescence Spectroscopy* / X izpien fluoresentzia-espektroskopia

μ -XRF: *Micro X-ray fluorescence* / mikro X izpien fluoresentzia-espektroskopia

Kimika sailean argitaratu diren beste liburu batzuk

Etxean egiteko perfumeri produktuak

Louis Wapniarski, Juan Selva
Fernando Mijangos (itzul.)
1987an argitaratua
ISBN: 84-404-0999-0

Termodinamika makroskopikoa

Jose Mari Elorza
1991n argitaratua
ISBN: 84-86967-34-1

Erreologia. Teoria eta praktika

Antxon Santamaria eta Elias Untzueta
1998an argitaratua
ISBN: 84-86967-64-3

Kimika orokorra

Kimika Saila
1998an argitaratua
ISBN: 84-86967-71-6

Kimikako problemak

Itxiar Urretxa eta Jazinto Iturbe
1999an argitaratua
ISBN: 84-86967-97-X

Usainak eta perfumeak: literaturatik kimikara

Fernando Mijangos
2001ean argitaratua
ISBN: 84-8438-022-X

Elikagaiak, elikadura eta dietetika

Edurne Simón, Bittor Rodríguez eta Idoia Labayen
2007an argitaratua
ISBN: 978-84-8438-092-4

Sukaldaritza-teknologia: sukaldaritza-prozesuen oinarri zientifikoak

Encarnación Goikoetxea Osés
2010ean argitaratua
ISBN: 978-84-8438-331-4

Transesterifikazioak. Biodieselak. Nola lortu biodiesela sukaldeko olioak erabiliz?

Eneritz Anakabe Iturriaga, Sonia Arrasate Gil, Gorka Bueno Mendieta,

Fernando Mijangos Ugarte, Estibaliz Olivares Esteban

2011n argitaratua

ISBN: 978-84-8438-340-6

Ingurugiroa: prozesuak eta kimika fisikoa

Juan E. Figueruelo, Martin Marino Dávila. Itzul.: Jazinto Iturbe Barrenetxea

2013n argitaratua

ISBN: 978-84-8438-474-8