



Universidad del País Vasco Euskal Herriko Unibertsitatea

KIMIKA FAKULTATEA
FACULTAD DE QUÍMICA

Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea

Facultad de Química/Kimika Fakultatea

Kimikako Gradua

GRADU AMAIERAKO LANA

Metal astunen determinazioa erraustegiaren inguruko goroldio laginetan

Egilea: Malen Azpiazu Zubeldia

Zuzendaria(k): Miren Ostra Beldarrain eta Rosa Garcia Arrona

Donostia, 2022ko ekainaren 14a

GIPUZKOAKO CAMPUSA
CAMPUS DE GIPUZKOA
P^o. Manuel de Lardizabal, 3
20018 DONOSTIA-SAN SEBASTIAN
GIPUZKOA

AURKIBIDEA

LABURPENA	3
ABSTRACT	3
1. SARRERA	5
1.1 ERRAUSTEGIAK	7
1.1.1 ZUBIETAKO ERRAUSTEGIA	11
1.2 METAL ASTUNAK DETERMINATZEKO METODO ANALITIKOAK	12
1.2.1 SUGAR ESPEKTROSKOPIA ATOMIKOA	12
1.2.2 INDUKTIBOKI AKOPLATUTAKO PLASMA ESPEKTROSKOPIA	15
1.3 METODO ANALITIKOEN BALIDAZIOA	16
1.3.1 LINEALTASUNA	16
1.3.2 ZEHAZTASUNA ETA PREZISIOA	17
1.3.3 DETEKZIO ETA KUANTIFIKAZIO MUGAK	17
2. HELBURUAK ETA AURREKARIAK	19
3. ATAL ESPERIMENTALA	25
3.1 LAGINKETA	26
3.2 GARBIKETA ETA LEHORKETA	30
3.3 DIGESTIOA	33
3.4 EMAITZAK ETA EZTABAIDA	36
3.4.1 SUGAR ESPEKTROSKOPIA ATOMIKOAREN BALIDAZIOA	36
3.4.2 ICP-MS METODOAREN BALIDAZIOA	40
3.4.3 GOROLDIO LAGINEN ANALISIA	41
3.4.4 EMAITZEN EZTABAIDA	52
4. ONDORIOAK	63
CONCLUSIONS	65
5. ERREFERENTZIAK	69

LABURPENA

2020an inauguratu zen Zubietako erraustegiak kezka handiak sorrarazi ditu inguruko biztanleengan. Hau honela izanik, Zubieta Lantzen elkarteak ikerketa proiektu bat bideratu zuen 2019an, ToxicoWacht fundazioaren laguntzaz. Bertan, hainbat lagin bildu eta hauen azterketa burutu zen, horien artean goroldioaren analisia zegoelarik. Goroldioa biomonitorrea da, eta bertan metatzen diren metal astunei esker ingurunearen kutsaduraren berri izan dezakegu. Lan honen helburua beraz, Zubietako erraustegiaren inguruan metatzen den goroldioa aztertu eta honen metal astunen kontzentrazioa determinatzea da,ugar espektroskopia atomikoa eta ICP-MS bidez. Honela, ToxicoWacht-ek 2019an bildutako datuekin alderatu eta erraustegiak ingurunean izandako inpaktuaren berri izango dugu.

Ikerketa honetan hainbat metalen analisia burutu da, manganesoa, zinka, nikela, kromoa, kobrea, titanioa, barioa, burdina eta aluminioa ditugularik horien artean esanguratsuenak. Aluminio, burdin eta manganesoaren kontzentrazioak izan dira altuen agertu direnak. Horrez gain, 2019ko datuak kontuan hartuz, ikusi da hainbat metalen kontzentrazio igoera bat egon dela, horien artean aipagarrienak zinka eta manganesoa izanik. Laginen eboluzioa zein kokalekua ikusiz, erraustegiaren inpaktua azalean gelditu da.

ABSTRACT

The incinerator in Zubieta, inaugurated in 2020, has generated major concerns among the population of the area. In 2019, Zubieta Lantzen led a research project in collaboration with ToxicoWacht. Several samples were collected and analyzed, including the analysis of moss. Moss is a biomonitor containing heavy metals that allows us to know the contamination of the environment. The aim of this study is, therefore, to analyze the moss that accumulates around the incinerator in Zubieta and determine its concentration of heavy metals by flame atomic spectroscopy and ICP-MS. Thus, we compare our results with data collected by ToxicoWacht in 2019 and we know the impact of the incinerator on the environment.

In this study, several metals have been analyzed, including manganese, zinc, nickel, chromium, copper, titanium, barium, iron and aluminum. Highest concentrations of aluminum, iron and manganese were obtained. In addition, considering the 2019 data, an increase in the concentration of various metals has been observed, including especially zinc and manganese. Looking at the evolution of the samples and their location, the impact of the incinerator has been surpassed.

1. SARRERA

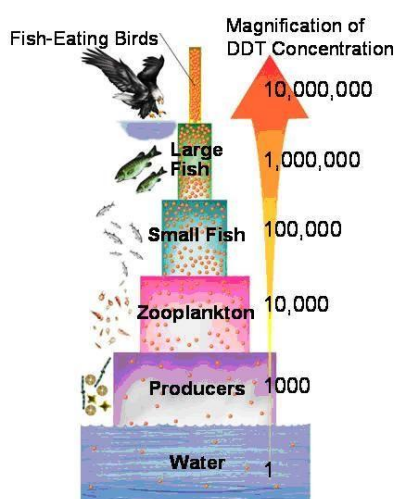
Munduko Osasunaren Erakundearen (MOE) arabera, gaur egun munduko biztanleriaren %99 PM_{2,5} kontzentrazioek 10 mg/m³ gainditzen duten eskualdeetan bizi da.⁽¹⁾ Kontzentrazio hori da MOEk gizakiaren osasunerako ezarritako muga-balioa bere Aire Kalitatearen Gidan.⁽²⁾ PM_{2,5} airean esekita aurkitzen diren eta 2,5 mikrako edo gutxiagoko diametroa duten partikulak dira. Hauek produktu kimikoak, hautsa, kedarra eta metalak izaten dituzte eta mota guztietako errekuntzatik etor daitezke.⁽³⁾

Kutsaduraren zati handi bat metal astunak dira. Metalak oso erabiliak izan dira industrian, nahiz eta gaur egun erregulatuago egon. Hauen erabilerak kezka handia sortu du gizakiongan, oso kutsakorrek eta kaltegarriak baitira. Izan ere, metal astunek sakabanatzeko ahalmen handia dute, ekosistema jakinetan kutsatzeko arriskua areagotuz. Sistema biologiko askotan, metal astunak eukariotoetara itsasten dira eta endomintza eta sistema entzimatiakoan kalte estrukturalak eragin ditzakete. Azken hauek zuzenki erlazionatuta daude zelularen hazkundearekin, metabolisi eta energia produktuekin, detoxifikazioarekin eta kalteen konponketa prozesuekin. Horrez gain, metal astunek DNAREN mutazioak, ziklo zelularreko mekanismoen alterazioak, tumoreen progresioa edo apoptosia ere eragin ditzakete.⁽²⁾

Esan beharra dago metal bakoitzak bere eragina izango duela izaki bizidunen osasunean. Metalaren arabera izango da bioakumulazioaren eremua eta erasotzeko mekanismoa. Esate baterako, berunari dagokionez, sistema asko erasotzen ditu, horien artean nerbio sistema dugularik. Izan ere, metal honek burmuineko neuronak erasotzen ditu gehienbat. Beste eraginetako bat hezur-muina kaltetzea da, baita giltzurruna ere. Berunak eragindako intoxikazioak hainbat sintoma ekar ditzake, horien artean esklerosiaren sintomak.⁽⁴⁾ Beste metal batzuetaz hitz eginuz, artsenikoa, kadmioa, kromoa eta nikela kantzerraren eragile diren sustantzien artean 1.taldean kokatzen ditu Kantzerraren Ikerketarako Nazioarteko Agentziak.

Metal astunek ingurunean duten eragina ere aipagarria da. Hauen kontzentrazio altuetan, lurraren eta uraren alkalinitatea aldatzera iritsi gaitzke. Alkalinitatea, azidotasuna da, eta pH bidez neurtzen da. Honen aurrean, landare zein lurren alterazioak gerta daitezke, kantitate handietara iritsiz gero lurraren eraginkortasuna asko jaitsi daitekeelarik, basamortutzera iritsiz. Gainera, kutsadura hau ikusten ez den kutsadura da, hau da, fisikoa ez dena, beraz, konturatzen garenerako kaltea egina dago eta ezin izango da atzera bota.⁽⁴⁾

Kutsadura honek iturri asko izan ditzake. Horien artean esanguratsuenak industriak dira, bertatik metal astun asko isurtzen baitira ingurunera. Behin ingurunera isurita, kate batean sartzen gara. Arestian aipatu dugu bioakumulazioa; sustantzia kimikoak organismo bizidunetan metatzearen prozesuari deritzogu bioakumulazioa. Organismo bizidun batek inguruetik, iturri abiotiko (ura, airea edo lurra) edo biotiko (beste organismo batzuk) batetik sustantzia kimikoak metatzen ditu bere barnean eta ondoren biomagnifikazioa gertatzen da, non konposatu toxikoen kontzentrazioa kate trofikoaren zehar transmititzen eta handitzen joaten den, 1.irudian ikus daitekeen bezala, honela gizakionganaino iritsiz.



1.irudia. Biomagnifikazioa.

Esaterako, oiloen arrautzen adibidea aipatuko dugu. Inguruko industria edo sustantzia toxikoen beste edozein iturritatik lurra kutsatu daiteke isurketaren ondorioz. Eredu horren inguruan dauden baserrietako oiloek beraien lurretatik jaten dutenez, lurrian metatuta dauden sustantzia toxikoak jango dituzte, beraien barnean hauek metatuz. Oiloa kutsatuta egonik, honek sortutako arrautzak ere sustantzia toxikoz kutsatuta egongo dira, eta guk arrautza horiek jaterakoan, geure barnean metatuko ditugu sustantzia horiek. Ondorioz, arestian aipatu bezala, hainbat kalte sortuko lirarteke gure sistemetan.

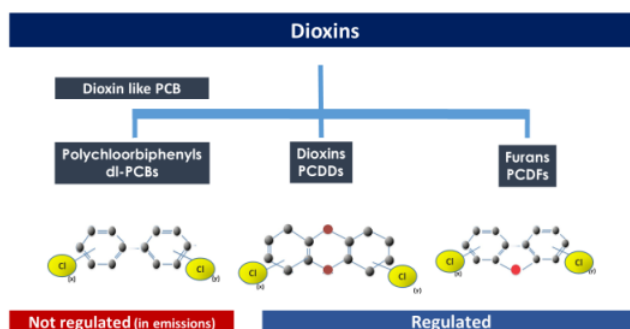
1.1 ERRAUSTEGIAK

Kezka handia sortzen duen beste faktore bat da hondakinen kudeaketa, honek inguruan sortzen duen inpaktuagatik. Gaur egun, hondakinak kudeatzeko nahiko erabilia den metodo bat da errausketa. Bertan hondakinak erretzen dira errauts bihurtu arte. Erraustegian, temperatura altuak erabiltzen dira, birziklatu ezin diren hondakinak erre ahal izateko eta hauetatik energia lortzeko. Erraustegian erretako hondakin organikoak dira beroa sortzen dutenak, hemendik energia elektrikoa lortuz. Aldiz hondakin inorganikoak, errauts bihurtu besterik ez dira egingo.

Prozesu honetan, ingurumena kutsatzen duten hainbat sustantzia kanporatzen dira. Horien artean aurki ditzakegu dioxinak, PCDDak, dibenzofuranoak (PCDF), dioxinen antzekoak diren dl-PCBak eta metal astunak. Dioxinak, POP (Persistent Organic Pollutants) bezala ere ezagunak, eta metal astunak askatzen direnean, hauek airera, lurzorura, uretara, biota ezberdinetara eta baita gizakien osasunera ere iristen dira. Dioxinek eragin ditzaketen kalteak ezagunak dira gizartean, eta beraz hau da larritasuna eta kezka eragiten duena.

Metal astunek sor ditzaketen hainbat kalte aipatu dira aurretik, berunaren adibidea emanez. Dioxinak aldiz ez ditugu aipatu eta hauek ere oso kaltegarriak izan daitezke. Dioxina hitzak barne hartzen ditu hurrengo

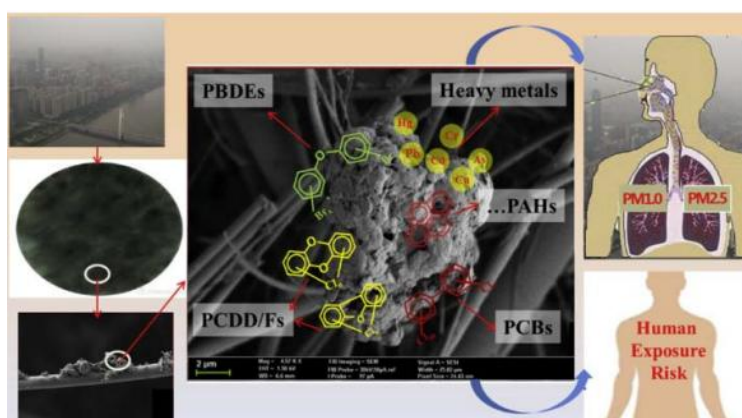
sustantziak ere: PCDDak, dibenzofuranoak (PCDF) eta dioxinen antzekoak diren dl-PCBak, 2. irudian ikus daitekeen moduan.



2.irudia. Dioxinen taldekatze eskematikoa.⁽⁵⁾

2.irudian ikus daitezkeen borobil beltzak karbonoei dagozkie, gorriak oxigeno atomoei eta horiak kloroei. Sustantzia hauek, eraztunen kantitatean eta atomoen posizioetan bereizten dira. Kloroaren konbinazio posibleak direla eta, sustantzia bakoitzetik hainbat kongenero azal daitezke. Horietatik 7 PCDD, 10 furano eta 12 dl-PCB dira toxikoak. Ikus daitekeen bezala, erraustegian furanoak eta PCDDak bakarrik daude erregulatuta. Dioxinak hainbat kalte eragin ditzake gizakiongan, kantzerra, ugalketa arazoak, immunologia sistema eta hormonetan ere interferitu dezake.⁽⁵⁾

Erraustegiak metal astunak eta dioxinak elkarrekin emititzen ditu, hauek partikula batzuei lotuta daudelarik. Honela, biriketan oso erraz sar daitezke, osasunari kalte handiak eraginez (ikus 3.irudia).



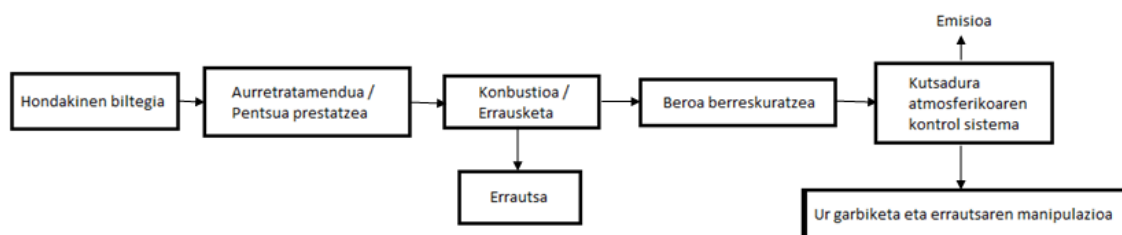
3.irudia. Airearen kutsaduraren, POP, metal astunen, PM_{2,5} partikulen eta biriketako osasun arazoaren arteko erlazioa.⁽⁵⁾

Erraustegi bat diseinatzerakoan, kontuan hartzen diren hiru parametroak denbora, temperatura eta turbulentzia dira. Errekuntza gasek sistema sekundarioan pasatzen duten denborari egiten dio erreferentzia lehen parametroak. Temperaturari dagokionez, ganberetan eduki beharreko temperatura egokiari dagokio, hondakin organikoen konbustio osoa eman dadin. Orokorrean, erraustegietan 900-1100°C-tan egiten da lan. Azkenik, hirugarren parametroa, ganberetan egon beharreko agitazioari dagokio, konbustioaren eraginkortasuna ahalik eta handiena izan dadin. Erraustegi batean ematen diren erreakzio nagusiak 1.taulan aipatutakoak dira.⁽⁶⁾

1.taula. Erraustegian gehienbat ematen diren erreakzioa.

Elementua (konbustiblea)	Erreakzioa
Karbonoa	$C + O_2 \rightarrow CO_2$
Hidrogenoa	$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$
Sufrea	$S + O_2 \rightarrow SO_2$
Karbono monoxidoa	$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$
Nitrogenoa	$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$
Nitrogenoa	$N_2 + 2O_2 \rightarrow 2NO_2$
Nitrogenoa	$N_2 + 3O_2 \rightarrow 2NO_3$
Kloroa	$4Cl + 2H_2O \rightarrow 4HCl + O_2$

Argi dago erraustegiaren eraginkortasuna parametro askoren menpekoa izango dela, baina orokorrean esanda, hiri hondakin solidoen tona bakoitzeko, 2,5 tona lurrun eta 500kWh lortzen dira.⁽⁷⁾ 4.irudian ikus daiteke errausketa prozesu baten azalpen orokor bat.



4.irudia. Errausketa prozesu baten diagrama orokorra.

Erraustegiak hainbat modutan sailkatu daitezke. Erraustu beharreko hondakinaren arabera sailkapena eginez gero, lau motatako erraustegiak aurkituko genituzke: hiri hondakin solidoentzako erraustegiak, hondakin industrialentzako erraustegiak, hondakin biomedikoentzako erraustegiak eta azkenik errefusetik eratorritako erregaientzako erraustegiak.

Hiri hondakinen eta hondakin industrialen errausketan, helburu nagusia hondakinen bolumena txikitzea da eta bigarren mailan jartzen den helburua, energia lortzea. Aldiz, hondakin biomedikoen kasuan, helburu nagusia bolumena erreduzitzeaz gain esterilizazioa egitea da. Azkenik, errefus hondakinen kasuan helburu printzipala energia lortzea da, aldi berean bolumena erreduzitzen delarik.⁽⁶⁾

Hasieran aipatu bezala, ingurugiroko kutsadura denon ahoetan dagoen gai bat da azken urteotan, honek izaki bizidunongan eta ekosistemarengan kalte izugarriak eragiten baititu. Beraz, arestian esandakoagatik, begibistakoa da erraustegiak larritasuna sortzen duela inguruan bizi direnengan.

Gaur egun herrialde askotan dago onartua organismo bizidunen analisia ingurumeneko kutsadura aztertu ahal izateko, aurretik aipatu bezala kutsadura honela transmititu daitekeelako. Hauen artean, goroldioa oso ohikoa da. Izan ere, goroldioa aireaz baliatzen da elikatu ahal izateko, eta beraz, honekin batera bertako kutsatzaileak metatzen dira landarean. Beste hitz batzuetan esanda, goroldioa biomonitorre bat da, hau da, bertan bioakumulazioa ematen da. Bioakumulatzaileek ekosistemako kutsatzaileak pilatzen dituzte, honela ingurugiroaren kutsaduraren berri emanez. Honegatik, goroldioa aztertzea, inguruan dagoen kutsadura determinatzeko modu egokia da.⁽⁸⁾

Metalak forma ionikoan daudenean, goroldioaren zelulaz kanpoko anioi trukera itsasten dira eta beraz hauek analiza ditzakegu ingurugiroko kutsadura neurtu ahal izateko.⁽⁸⁾

1.1.1 ZUBIETAKO ERRAUSTEGIA

Proiektu honetan, Usurbilgo Zubieta auzoan ezarritako erraustegiak eragindako kutsadura aztertuko da, 5. Irudian ikus daiteke erraustegi hau. Erraustegi hau 2019an eraiki eta 2020an inauguratu zen. Hasiera batean hiri hondakinak erretzeko planteamendua zuen baina, inaugurazioko urte berean industriako hondakinen erreketa egiteko planteamendua mahaigaineratu zen.



5.irudia. Zubietako erraustegia.⁽⁵⁾

Hasieratik eman ditu ingurumen arazoak, haien arten, inguruko erreken kutsatzaile nagusi izendatu zelarik. Adibide gisa, hasieran gertatutako gertaera dugu. Hasieran, erraustegitik gertu dagoen Arkaitzerreka errekastoan hainbat arrain agertu ziren hilda. Hainbat analisisren ostean, ondorioztatu zen erraustegitik isuritako amoniakoak hil zituela bizidun horiek.⁽⁹⁾

Herri mugimenduak bultzatuta, erraustegiak eragiten dituen kalteak aztertzeko inizatiba hartu zen 2019an. Urte horretan bertan egin zen O.laginketa. Horretarako, Zubietako Lantzen elkarteak ToxicoWatch fundazio holandarrari biomonitorizazio ikerketa egiteko eskatu zion. Ikerketa hau

urteetan zehar eman nahi da, baina hasteko, abiapuntu gisa ToxicWatch-ek burutu zuen lehen ikerketa, erraustegia martxan jarri aurretikoa.

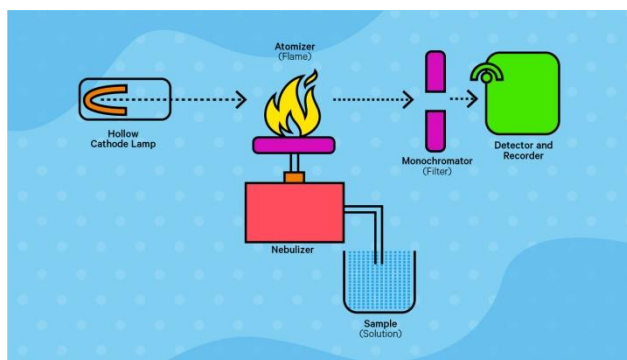
Bertan, hainbat matrize erabili dira kutsadura aztertu ahal izateko, hain zuzen, emakume-amen esnea, oilategietako oiloen arrautzak, landare eta hostoak, goroldioa, lurra, erreka sedimentua eta ura. O.laginketa ostean, ondorengo urteetan, erraustegiaren produkzio urteetan, kokapen berdinetan ikerketa bera errepikatu nahi da.

Lan honetan, goroldioan metatzen diren metal astunen kontzentrazioa determinatu nahi da, ondoren aurreko laginketetako balioekin alderatu ahal izateko.

1.2 METAL ASTUNAK DETERMINATZEKO METODO ANALITIKOAK

1.2.1 SUGAR ESPEKTROSKOPIA ATOMIKOA

Metal astunak determinatu ahal izateko, metodo egokia izan daitekeugar espektroskopia atomikoa. Orokorrean,ugar espektroskopia atomiko tipiko batek lau elementu nagusi izaten ditu: argi-iturria, automatizazio-sistema, monokromadorea eta detekzio-sistema. 6.irudian ikus daiteke diseinu orokorra.



6.irudia. ugar espektroskopia atomikoaren eskema.

Laginak instrumentu honen bidez analizatu ahal izateko, disoluzio egoki batean egon behar dute, hau lortzeko beharrezko tratamenduak eginez.

Behin disoluzioak izanik, sugar espektroskopia atomikoan sartu eta instrumentuaren arabera sugar edo plasma batera eramango da disoluzioa, xurgapen bidez. Bertan, analitoa atomo gaseosoan bihurtuko da, automatizatu egingo da. Ondoren, normalean katodo hutsezko lanpara batek sortutako argia ematen zaie eta orduan atomo askeek trantsizio elektronikoak jasaten dituzte oinarrizko egoeratik egoera kitzikatueta.

Metal bakoitza analizatu ahal izateko, lanpara berezi bat beharko da, hau da, metal bakoitzak lanpara espezifiko bat du. Hala ere, badaude metal bat baina gehiago analizatzeko gai diren lanparak.

Detektagailuaren eta laginaren artean monokromadore bat egoten da, atzeko interferentziak ezabatu eta intereseko uhin-luzera bakarrik pasatzen uzteko.

Beer-Lambert legean oinarrituz, metal bakoitzarentzat espezifikoa den uhin luzera batean laginaren absorbantzia neurtuta, laginean dagoen metal kantitatearen informazioa lor dezakegu. Horretarako, lehenik eta behin, kontzentrazio ezaguneko patroien absorbantzia neurtu behar da, horrela, absorbantziak kontzentrazioarekin duen erlazioa determinatu ahal izateko. Behin hori eginda, laginen absorbantzia neurtuz eta proportzio horretan oinarrituz, laginean dagoen metal horren kontzentrazioa determina daiteke.

Metodo honek hainbat abantaila ditu. Hasteko, esan dezakegu, erraz maneiatzeko instrumentu bat dela eta gai dela hainbat elementu detektatzeko mg/L edo gutxiagoko kontzentrazioetan. Gainera, orokorrean zehaztasun handiko kalibrazio kurbak lor daitezke eta metal baten atomoak, uhin-luzera definitu batean eta banda-zabalera estuan xurgatzen dute. Honela, elementu bereko isotopoak ez dute elkarren erradiazioa xurgatuko.⁽¹⁰⁾

Hala eta guztiz ere,ugar espektroskopia atomikoak hainbat desabantaila ditu. Lehenik eta behin, prozesu honetan lagina suntsitzen da. Hasteko, lagina disolbatu ahal izateko, askotan azido kontzentratu batekin tratatzen da hau eta ondoren, espektrometroan hau xurgatzen da gas bihurtuz. Bigarrenik, lagina prestatzerako garaian disoluzioak prestatzen direnez, metalak modu homogeneo batean agertzen dira bertan eta instrumentua ez da gai banaketa espazialaren inguruko informaziorik emateko, ezta laginean aurki daitezkeen konposatuei buruzko informaziorik ere. Hirugarrenik, digestioa egiterako garaian, kutsatzaileek metalekin batera egingo dute prozesu hau eta beraz, emaitzetan eragin dezakete. Laugarrenik, metal batzuk laginean aztarna moduan egonez gero, batzuetan sugar espektroskopia atomikoa ez da gai hauek detektatzeko. Azkenik, aipatu beharra dago metodo honen bidez ezin dela metal bat baino gehiago aldi berean determinatu, banan-banan joan behar da metalak analizatzen.⁽¹¹⁾

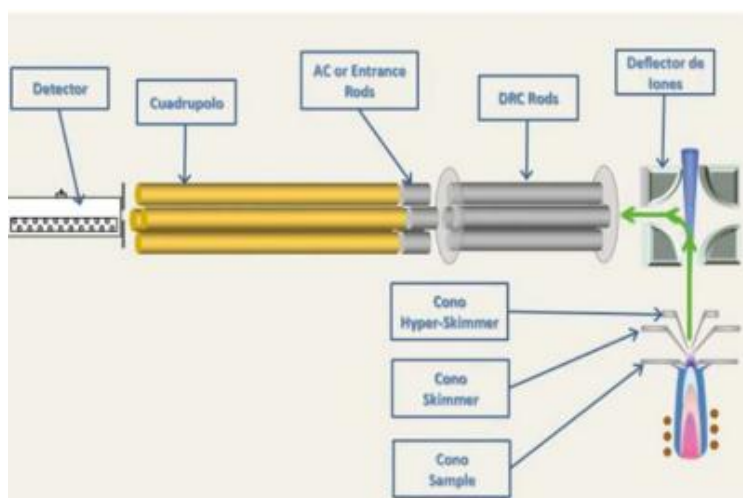
Hau guztia kontuan hartuta, aipagarria da sugar espektroskopia atomikoak aplikazio zabala duela. Horien artean aurkitzen dira analisi farmazeutikoak, ingurumen kontrolak eta kontrol agrikulturalak. Izan ere, lehen aipatu bezala, metal asko oso toxikoak baitira, eta metodo honen bidez erraz analizatu baitaitezke. Era berean, elikagaien eta osasun osagarrien hainbat industrietan ere metodo honetaz baliatzen dira, beraien produktuak kontsumitzeko egokiak diren ziurtatzeko.

Meataritzaren kasuan ere sugar espektroskopia atomikoa erabili ohi da. Izan ere, meataritzan foku handi bat dago meategi zaharretako urrea bezain preziatuak diren metalen berreskurapenean. Beraz, metodo honetaz baliatzen dira urre kopurua kuantifikatu ahal izateko eta hau ateratzea errentagarria izango litzakeen aztertzeke. Azkenik, sugar espektroskopia atomikoaren aplikazio garrantzitsuenetariko bat, ur edangarriaren analisisa dela esan genezake.⁽¹⁰⁾

1.2.2 INDUKTIBOKI AKOPLATUTAKO PLASMA ESPEKTROSKOPIA

Sugar espektroskopia atomikoaz gain, ICP izeneko teknika ere oso erabilia da metal astunak analizatzerako garaian. Indukzio bidez akoplatutako plasma espektroskopia gai da lagin biologikoetan aztarnak detektatzeko, hau da, oso kontzentrazio txikian dauden elementuen kontzentrazioaren berri ematen digu.

Instrumentu honen elementu nagusiak 7.irudian ikus daitezke. Hasteko, lagina instrumentura sartzeko sistema daukagu, non ponpa peristaltiko bat eta nebulizatzaile bat dauden. Ondoren, Antortxa izeneko sistema dago, plasmaren iturria dena. Honen helburua laginaren atomoak ioi bihurtzea da. Behin ioiak ditugularik, interfasean presio atmosferiko egoki batera eramaten dira, ondoren masa espektrometroan izango dute hutsunera doitzeko. Aipatutako hutsunearen helburua ioiak lente ionikoetarako, kuadrupolorako eta detektorerako prestatzea da. Honen ostean, ioiak lente ionikoetara iristean, izpi baten bitartez kuadrupolora bideratzen dira eta bertan hauek beraien masa-karga erlazioaz bereizten dira. Beraz, kuadrupoloak filtro gisa jokatu du, ondoren masa-kargaz ordenatuta ioiak detektorera eramanez, bertan hauek kuantifikatzen direlarik. Azkenik aipatzekoak dira kontrol sistema eta datuen kudeaketa. Hauek, prozesu osoan zehar instrumentuaren parametro guztiak kontrolatzen eta kudeatzen dituzte kontzentrazioaren informazioa lortu arte.



7.irudia. ICP-MS baten eskema orokorra.

Metodo honek hainbat abantaila ditu. Laborategi mailan duen abantaila handienetarikoa elementu bat baino gehiago aldi berean analizatu daitekeela da. Horrez gain, laginaren bolumen txikia behar da analisi bakoitzerako eta detekzio muga oso txikia da. Laginaren prestaketa ere oso sinplea izan ohi da.

Desabantailei dagokienez, garrantzitsuenak aipatuko ditugu, eta horien artean kostuaren inguruan hitz egin dezakegu. Hasteko, instrumentua bera garestia da eta horrez gain, analisi bakoitza ere ez da merkea, argon gasa erabiltzen baita. Gainera, interferentziak sor daitezke, beraz, hauek kontrolpean eduki behar dira.

ICP-ak hainbat aplikazio ditu, esparru askotako laginak analiza ditzake. Horien artean aurkitzen dira elikagaiak, farmakoak, semikonduktoreak, ura, metalak, auzitegiko laginak eta material klinikoak.⁽¹²⁾

1.3 METODO ANALITIKOEN BALIDAZIOA

Metodo analitiko baten balidazioa ea metodoa finkatu den helbururako egokia den baieztatzen duen analisisa da. Analisi honetan hainbat parametro hartzen dira kontuan.

1.3.1 LINEALTASUNA

Linealtasunak seinale analitikoa analitoaren kontzentrazioarekiko zein gradutan egokitzen den adierazten du. Hau adierazteko erabiltzen den ohiko neurri bat korrelazio koefizientearen karratua da, R^2 moduan adierazten dena. Honen balioa 1 zenbakira gerturatzen denen heinean, ekuazioaren linealtasuna hobetuko da. Linealtasunean kontuan hartu beharreko beste faktore bat jatorriarekiko ordenatua da, non hau 0 izatea den egokiena.⁽¹³⁾

1.3.2 ZEHAZTASUNA ETA PREZISIOA

Zehaztasunak neurri bat bere balio onartutik gertu dagoen adierazten du, eta errore terminoetan adierazten da. Zehaztasunaren eta prezisioaren artean dagoen funtsezko aldea azpimarratu behar da. Zehaztasunak benetako balioarekin alderatzea esan nahi du, edo horrela onartutakoarekin, eta prezisioak, berriz, modu berean egindako zenbait neurketaren arteko konkordantzia adierazten du. Azken hau desbideratze estandar absolutu eta erlatibo bidez adierazten da.⁽¹⁴⁾

1.3.3 DETEKZIO ETA KUANTIFIKAZIO MUGAK

Kontzentrazio tartea linealtasuna, zehaztasuna eta prezisioa onartzen diren tartea da. Hau finkatu ahal izateko, detekzio eta kuantifikazio mugaz baliatzen gara.

Detekzio muga (Limit of Detection), metodoak fidagarritasunez zuritik bereiz dezakeen kontzentrazio txikienak finkatzen du.⁽¹³⁾ Metodoa gai izan daiteke substantzia kimikoaren mailarik baxuenak detektatzeko, baina hain maila baxuetan, emaitza positibo faltsu bat gertatzeko probabilitatea onartezina izatera irits daiteke. Benetako positiboak eta ausazko sakabanatuak bereiztea zaila den lerroa detekzio-muga da.⁽¹⁵⁾ Balio hau kalkulatu ahal izateko, 1.ekuazioaz baliatu gara lan honetan.

$$C_{LOD} = \frac{3,3 \times S_{YX}}{\text{malda}}$$

non S_{yx} desbideratze estandarra eta malda zuzenetik lortutako balioa den.

1.ekuazioa. LOD balioa kalkulatzeko ekuazioa.

Aipatu bezala, detekzio mugako kontzentrazioa zuritik bereizteko gai da metodoa, baina zehaztasuna ez da handia izango. Beraz, zehaztasun handiz detekta daitekeen kontzentrazio baxuenak kuantifikazio muga finkatuko du (Limit of Quantification). Detekzio eta kuantifikazio mugen artean aurkitzen diren kontzentrazioak detekzio tartean daudela esaten da, eta ez kuantifikazio tartean.⁽¹³⁾ Orokorrean, $LOQ = 3 \times LOD$ moduan kalkulaten da.

2. HELBURUAK ETA AURREKARIAK

Lan honen helburua Usurbilgo Zubieta auzoko erraustegiak eragindako kutsadura neurtzea da, horretarako goroldioan metatzen diren metal astunak neurtuz, hau biomonitorrea denez geroztik. Behin metal astunen kontzentrazioa neurtuta, ToxikoWatch fundazioak 2019an lortutako datuekin alderatuko dira, erraustegiaren inpaktua aztertzeko. Metal astunen determinaziorakougar espektroskopia atomikoaz zein induktiboki akoplatutako plasmaz baliatuko gara.

2.taulako emaitzetan ikus daitekeen moduan, Zubietako erraustegiaren kutsadura analizatzerako garaian, 2019.urtean egindako laginketan (0.laginketa), bederatzi metal astun analizatu ziren goroldioan: artsenikoa, kadmioa, kromoa, kobrea, merkurioa, beruna, nikela, zinka eta manganesoa.⁽⁵⁾ 2.taulan ageri diren puntuen kokaleku zehatza 10 eta 11.irudietan ikus daiteke.

2.taula. 2019an Zubietako erraustegian egindako 0.laginketa lortutako emaitzak.⁽⁵⁾

Results vegetation/ leaf Heavy Metals (HM), Zubieta 2019								
	Location	A (1.2)	B (2.2)	C (3.2)	C1 (3.3) Moss	D (4.2)	E (5.2)	Usurbil
	ug/g							
As	Arsenic	0,050	0,050	0,050	0,600	0,050	0,050	1,900
Cd	Cadmium	0,400	0,310	0,090	0,040	0,020	0,740	0,160
Cr	Chromium	0,160	0,420	0,330	5,200	0,820	0,290	11,000
Cu	Copper	1,800	2,200	1,900	1,700	1,700	3,900	5,400
Hg	Mercury	0,009	0,003	0,003	0,018	0,003	0,011	0,003
Pb	Lead	0,080	0,050	0,025	2,200	0,025	0,210	4,200
Ni	Nickel	0,300	1,400	1,200	1,300	1,200	1,900	4,200
Zn	Zinc	120,000	68,000	12,000	14,000	7,500	89,000	31,000
Mn	Manganese	210,000	1400,000	22,000	83,000	25,000	270,000	160,000

Ikus daitekeenez, Usurbilgo goroldioaren kasuan, metal printzipalak manganesoa eta zinka dira, ondoren, kantitate txikiagoan kromoa, kobrea, beruna eta nikela ditugu eta azkenik aztarna gisa artsenikoa, kadmioa eta merkurioa agertzen dira.

Metalen determinazioa egin ahal izateko, lehenik eta behin laginketa eremua eta irizpideak zehaztu dira. Ondoren aipatuak izango diren arauak goroldioaren laginketa eskuliburutik hartuak izan dira.

Goroldioak oso kontzentrazioa altuan metatzen ditu metal astunak. Honegatik, laginketa egiterako garaian lagina kutsatzea oso zaila da, eta hau metodo sinpleak erabiliz egin daiteke.⁽¹⁶⁾

Laginketa egiterako garaian, metal astunen kontzentrazio aldaketa aztertu nahi bada, gure kasuan bezala, aurreko laginketaren leku berdinetan egin beharko da, baldintza berdinetan egoteko laginak. Eguraldia ere kontuan hartu behar da. Orokorrean, goroldio espezieari dagokionez, "pleurocarpous" izenekoa aztertuko da, gomendagarrienak *Hylocomium splendens* eta *Pleurozium schreberi* espezieak direlarik. Goroldio espezie hau aukeratzen da denbora tarte txikian katioiak trukatzeko ahalmen handia duelako.⁽¹⁷⁾ Gure kasuan, hala eta guztiz ere, oraindik ez dago identifikatua hartu beharreko espezie zehatza, beraz, kokalekuaz baliatuko gara, goroldio talde horrek jasan ahal izan duen kutsaduran zentratuz.

Europako goroldioen metal astunen determinazioko jarraipen eskuliburuaren arabera, goroldioa hartu ahal izateko, inguruan dauden zuhaitzetatik gutxienez hiru metro tara burutu behar da laginketa. Basoan egonez gero, zuhaitzetik 10 metroko diametroko distantziara. Hartuko den goroldioa lurzoruan edo zuhaitzeko sustraietan dagoena izango da. Aldiz, laginketa txilardietan edo belardietan egonez gero, goroldioa zuhaitz zein hosto handien azpitik hartzea saihestu behar da, baita ur korrante handiko zona aldapatsuetatik ere.

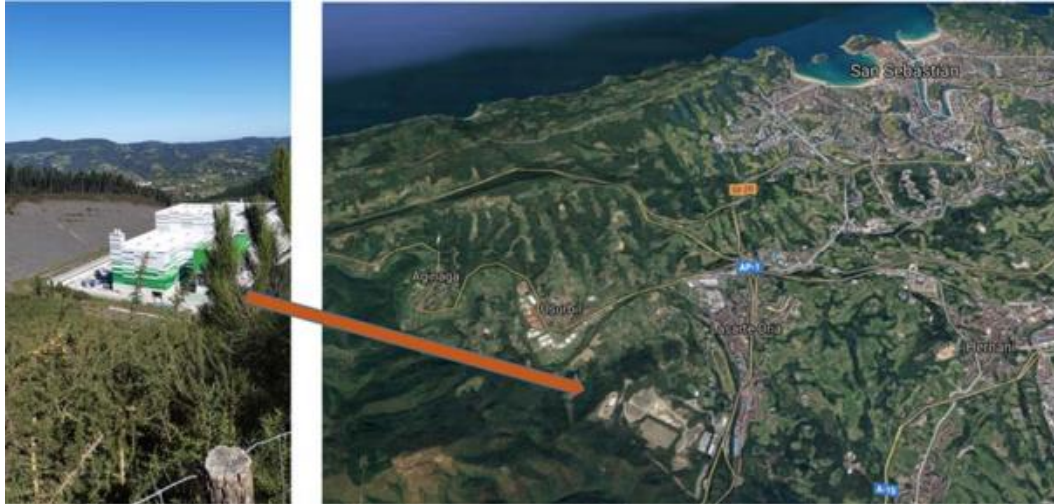
Horrez gain, hartutako laginak hondakinak edo lurzoruko animaliak izanez gero, kontu handiz kendu behar dira. Kutsadura saihesteko, goroldio leku hareatsuetatik edo/eta inurriz betetako lekuetatik hartzea ekidingo da.

Bestalde, kontuan hartu behar da guk aukeratutako kutsadura puntua ez dela zertan kutsatzaile bakarra izan, hau da, inguruan kutsatzaile gehiago egon daitezkeela. Esaterako, industriak, errepideak zein etxebizitzek ingurugiroa kutsa dezakete, bertatik metal astunak zein beste sustantzia batzuk isurtzen direlarik. Hau dela eta, laginketa hiri-eremutik kanpo egin behar da, industria zein errepide handietatik gutxienez 300 metrotara. Esan bezala, etxe bizitzetatik ere kutsadura isurtzen da, beraz, laginketa etxebizitza zein errepide txikietatik gutxienez 100 metrotara egiten saiatuko gara.

Laginketa eremu bakoitzeko lagin bat baino gehiago hartzea gomendagarria da, bost-hamar lagin artean; eta lagin hauek 50m x 50m-ko eremu batean hartuko dira. Gogoan izan behar dugu hartutako goroldio guztia espezie berekoa izan behar dela. Hartutako laginak paperean edo plastikozko poltsetan gordeko dira, ondoren analizatu ahal izateko.

Lagina ukitzera goazenean, goroldioa maneiatzeko zein plastikora sartzeko, talkorik gabeko eskularruak erabiliko dira, izan ere honek lagina kutsa baitezake. Laginketako egunari dagokionez, gomendagarriena apirilaurria bitartean egitea da. Hala ere, Europako eskualde lehorretan, laginketa urtaro hezeetan egitea gomendatzen da.⁽¹⁶⁾

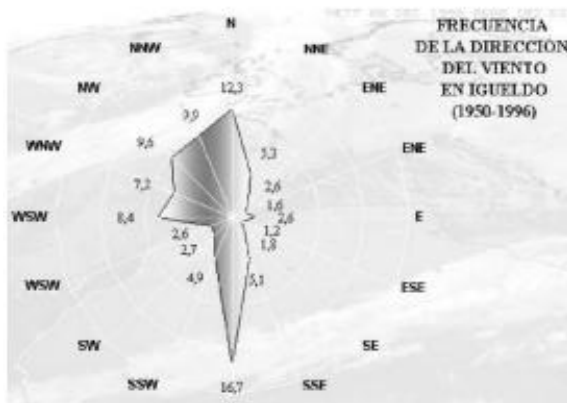
Azkenik, gomendagarria da kutsadura handiko eta oso txikiko gunetatik lagin batzuk hartzea, modu honetara aldakortasuna hobeto aztertua ahal izateko.



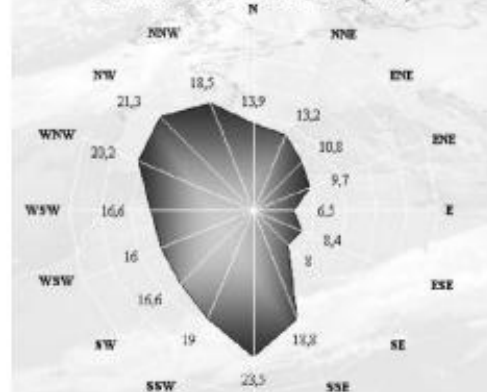
8.irudia. Zubietako erraustegiaren kokalekua.⁽⁵⁾

Zubietako erraustegiari dagokionez (8.irudian ikus daiteke honen kokalekua), laginketa egiterako garaian kontuan hartutako puntu bat haize arrosa eremua izan da. Haize arrosa 9.irudian ikus daiteke. Eremu honetan, haizeak gehienbat Ipar-Ekialdetik Hego-Mendebalderantz ematen du, inguruan dituen mendien eraginagatik. Kokagune honetan, Atlantiar Ozeanoaren eragina eta arestian aipatutako mendien distribuzioaren eragina nabari da. Horien ondorio da haizearen birziklazioa, izan ere, Zubietako erraustegia zulo batean egongo balitz bezala kokatua baitago. Gainera, erraustegi honen tximinia txikia da, efektua handiagotzen duelarik honek. Ondorioz, erraustegitik isurtzen diren sustantzien jokabide desberdina izango da.

Fig. 7. Rosa de los vientos indicando la frecuencia de la dirección entre los años 1950-1996

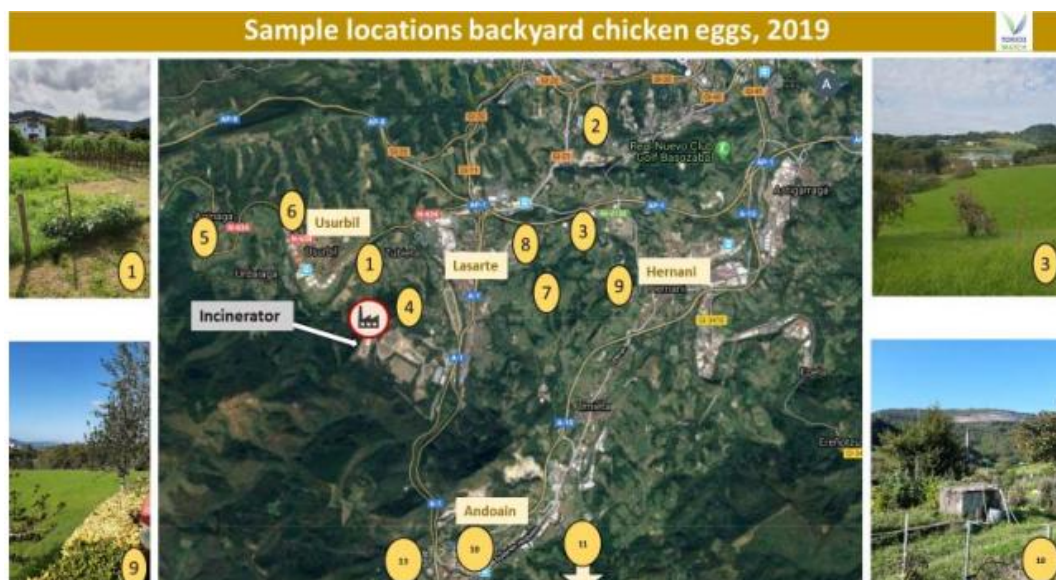


VELOCIDAD MEDIA DEL VIENTO POR RUMBOS EN EL OBSERVATORIO DE IGUELDO (Km/h)

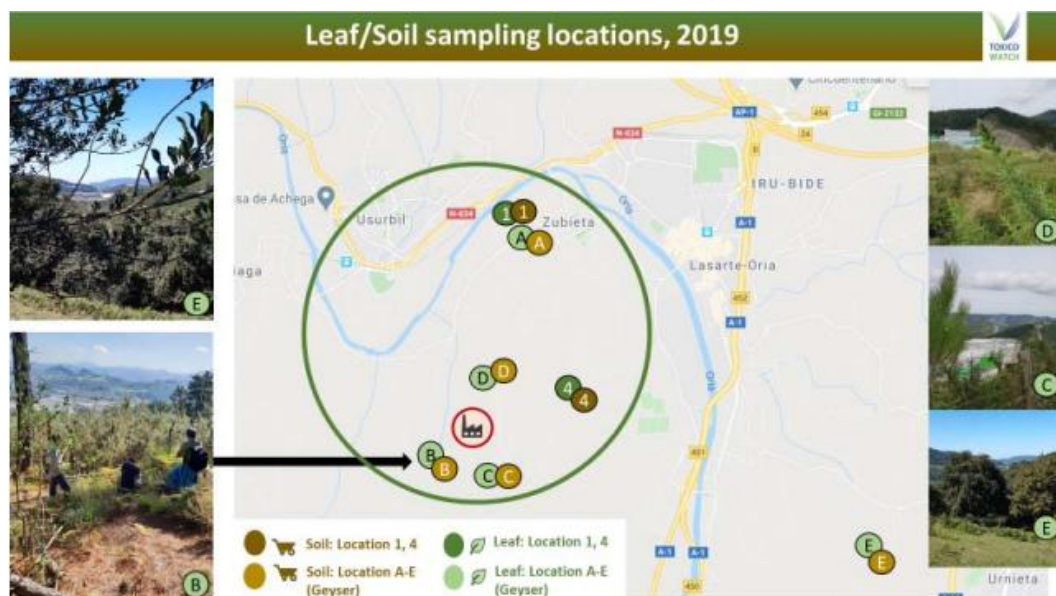


9.irudia. Erraustegiaren emisioan eragina duen haize arrosa.⁽⁵⁾

Zubietako erraustegiaren kutsaduraren analisisan, 0. laginketan, erraustegiaren inguruko 5 kilometroko kokagunea hartu da eta honetan zazpi gune hautatu dira (1,4,A,B,C,D eta E) landare eta hostoen laginak hartzeko, 10 eta 11.irudietan ikus daitekeen bezala.




10.irudia. Laginketa guztien eremuak.⁽⁵⁾



11.irudia. Landare eta hostoen laginketa eremuak.⁽⁵⁾

Landare eta hostoen laginketa gunetatik goroldioari dagokiona C eremua da. Hau erraustegitik gertu dagoen eremu bat da, beraz bere eragina ikustea espero da.⁽⁵⁾

3.taula. Landare eta hosto bakoitzaren eremu zehatza.⁽⁵⁾

Leaf/Vegetations	Species 	locatie
Ilex	Holy - <i>Ilex aquifolium</i> (Pooled)	A, B, 1, 4
Ulex	Gorse - <i>Ulex europaeus</i> (Pooled)	B, C, D
Pinus	Monterey pine - <i>Pinus radiata</i>	C
Moss	MOSS (TW Back-up)	C
Ilex	Old Holy - <i>Ilex aquifolium</i>	E

3.taulan ikus daitekeen bezala, C eremuan Pinus eta Ulex izeneko landareak zein goroldioa aurki ditzakegu, baina proiektu honetarako goroldioaz bakarrik baliatuko gara.

3. ATAL ESPERIMENTALA

Proiektu honetan metal astunen kontzentrazioa determinatu da goroldioan, bi metodoren laguntzaz. Hasteko, goroldioaren laginketa burutu da Zubietako erraustegiaren inguruan eta hau laborategira eramatean analisirako prestatu da, modu egokian garbituz eta lehortuz.

Analisia bi metodoren bidez burutu da. Hasteko, sugar espektroskopia atomikoaz baliatu gara zinkaren eta manganesoaren kontzentrazioa determinatzeko. Hemen bi digestio mota ezberdin erabili dira, digestio lehorra eta mikrouhin bidezko digestioa deiturikoak.

Bigarren metodoa ICP-MS izan da. Bertan, sugar espektroskopia atomiko bidez determinatu ezin izan diren beste hainbat metalen neurketa burutu da, zinkaren eta manganesoaren analisiarekin batera. Analisi honetan mikrouhin bidezko digestioa bakarrik erabili da, aurreko metodoarekin ondorioztatu baita hau dela digestio metodorik egokiena.

Sugar espektroskopia atomiko bidez C1, C3 zein C´ eremuetako laginak analizatu dira (ikus 3.1 atala). Hasiera batean C3 eta C´ laginekin aritu gara lanean, digestioa aukeratu eta diluzio egokiak aurkitzeko. Ikerketan zehar, hainbat proba egin dira azkenik diluzio egokia aukeratu eta C1 laginean hura aplikatzeko. ICP-MS bidez C1 lagina bakarrik determinatu da, honetarako digestio egokia aukeratuta baikenuen dagoeneko eta C1 lagina baita interes handieneko lagina.

Ikerketan zehar hainbat errektibo eta material erabili dira, 4.taulan ikus daitezkeelarik hauek zerrendatuta.

4.taula. Erabilitako erreaktibo eta materiala.

ERREAKTIBO eta MATERIALAK	EZAUGARRIAK
Eskularruak	ToxicoWatch fundazioak utzitakoak.
Laginketarako botreak eta plastikoa	Esterilizatuak. Boteen tapa aluminiozko paperaren bidez estaliak, inolako zikinkeriarik sar ez dadin.
Labea	P Selecta.
Mufla eta arragoak	Carbolite.
Mikrouhina	Speedwave. BERGHOF.
Absortzio atomikoko espektroskopia	Agilent. 55 AA Atomic Absorption Spectrometer.
ICP-MS	Agilent Technologies. 7700 Series ICP-MS
Azido nitrikoa (HNO ₃)	%69ko aberastasuna. PanReac AppliChem (ITW Reagents).
Sugar espektroskopia atomikorako patroiak	1g/L Panreac.
ICP-MS bidezko analisirako patroiak	ICP Analytical Mixture 12 in 4% HNO ₃ + Tr HF (Sol A only) Vol. 100ml (ICP-AM-12-A-100) Hg 10 g/mL in 5% HNO ₃ Vol. 100ml (1033-1-100) Internal Standard Kit (Ge,Ir,Rh,Sc) · Conc. 20 ug/g · Vol. 100 mL. (ISK020100)

3.1 LAGINKETA

Lan honetarako laginketa egiterako garaian, Zubietako Lantzen elkartearen laguntza izan dugu. Laginak erraustegi ondoko hiru puntutan hartu dira, hauei C1 puntua (43,25601° N, 2,03929° O), C´ puntua (43,25579° N, 2,03934° O) eta C3 puntua (43,25585° N, 2,03945° O) deituko diegularik, hau baita ToxicoWatch-ek erabilitako izendapena. Lehenengo laginketa 2022ko

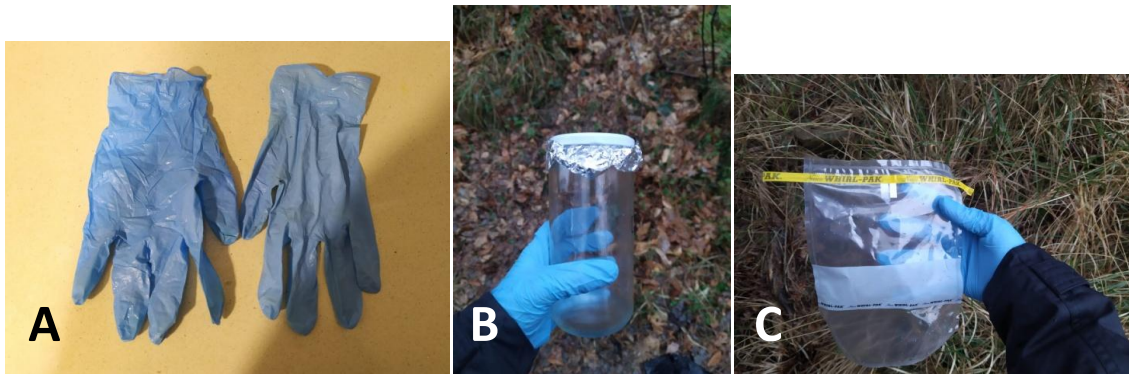
martxoaren 3ko arratsaldeko 18:00tan egin da, eguraldi oso euritsua zegoelarik. Erraustegia kea botatzen zebilen laginketa egiterako orduan, 12.irudian ikus daitekeen moduan. Laginketa hau probako laginak hartzeko erabili da, hau da C´ eta C3 puntuetako laginak hartzeko eta ondoren hauekin metodo egokia aukeratu ahal izateko, beraz eguraldiari ez zaio garrantzi handirik eman.



12.irudia. Erraustegia laginketaren egunean.

Aldiz, C1 puntuko laginak 2022ko apirilaren 6an hartu dira, arratsaldeko 18:00tan, euririk gabeko egun batean. Beraz, hezetasuna txikiagoa izan da laginak hartu eta tratatzerako garaian.

Laginak hartzeko garaian eskularru berezi batzuk erabili dira, ToxicoWatch fundazioak utzitakoak hain zuzen. Laginak ukitu ditugun momentu oroetan eskularru horiek erabili dira. Hartutako laginak kristalezko pote estelizitatuetan gorde dira, tapa zilarrezko paperarekin barrutik estalita duelarik eta ToxicoWatch-ek emandako plastikozko poltsa batean ere. Material hau 13.irudian ikus daiteke.



13.irudia. Laginketarako erabilitako A) eskularruak, B) pote estelizitatua eta B) plastikozko poltsa.

Interes handieneko puntua C1 puntua da, kokalekuagatik erraustegiaren kutsaduraren inguruko informazio gehien emango baitugu. Arazoa ordea, bertan goroldio kantitate txikia dagoela da. Beraz, probak egin ahal izateko eta konparaketarako lagin gehiago edukitzeko, C´ eta C3 puntuetatik lagin gehiago hartu dira, bi gune hauek goroldioz beterik baitaude.

C1 puntuan, kristalezko pote estelizitatuaren ordez ToxicWatch-ek utzitako plastikozko poltsa berezi bat erabili da.

Aipatu bezala, C1 gunea izan da interes handieneko gunea, kokalekuagatik. Bertan, erraustegia gertu izateaz gain, haizearen eragina ere kontuan hartu da. Izan ere, erraustegiak isuritako kea noranzko horretan joaten baita. Gainera, laginketa egin den leku ez dago zuhaitzez estalita. Egia da gertu zuhaitz bat dagoela, baina honen estaldurak ez du laginaren eremua estaltzen.

C´ puntuari dagokionez, goroldio askoz ere gehiago aurkitzen da bertan. Hartutako goroldio espeziea ez da izango C1 gunean hartutakoaren bera, baina eragina berdina izan daitekeela esango genuke. Eremu hau zuhaitzez

estalia dago, izan ere goroldioa zuhaitz baten enborretik hartu baitugu. Hala ere, laginketaren egunean zuhaitzak hostorik gabe zeudenez estaldura horren efektua deuseztatuta egon da.

Azkenik, C3 puntuari dagokionez, hau ur isuri baten ondoan aurkitzen da, erraustegiaz kutsatuta dagoena. Puntu honetan ere goroldio kantitate handia dago eta beraz probak egiteko hainbat lagin hartzeko gai izan gara. Aipatutako kokaleku guztiak, laginketa prozesuak eta laginen itsura 14, 15 eta 16.irudietan ikus daitezke.



14.irudia. Laginketarako C1, C' eta C3 eremuak.



15.irudia. Laginketa prozesua, a) C1 eremuan eta b) C' eremuan.



16.irudia. C1, C' eta C3 laginak.

Behin laginak jasota hozkailuan jaso dira, hurrengo egunean laborategira eraman ahal izateko.

3.2 GARBIKETA ETA LEHORKETA

Behin laginketa eginda laborategira eraman dira laginak, bitartean hozkailuan jaso direlarik. Prozedura analitikoa egiterako garaian, laginketan bezalaxe, ez da talkozko ezer erabili, ezta metalezko tresnarik ere. Laginak analizatzen hasi aurretik, giro tenperaturan lehortzen utzi dira. Behin lehortuta kontu handiz garbitu da goroldioa. Garbitzerako garaian, laginketan nahi gabe hartutako hosto zatiak, makiltxoak... kendu dira, baina horrez gain goroldioaren zati marroiak ere. Garbiketa ostean goroldioaren zati berde eta marroi-berdeekin bakarrik gelditu beharko dugu. Laginak eskuz eta banan-banan garbitu dira, 17.irudian ikus daitekeen moduan.⁽¹⁶⁾



17.irudia. Garbiketa prozesua.

Gure kasuan, probako laginen laginketa eguna oso hezea zenez, laginak oso bustita iritsi dira laborategira. Beraz, hauek kristalezko potetik atera eta

mahai ganean lehortzen utzi dira kontu handiz. C´ laginari gehiago kostatu zaio lehortzea. C3 nahiko azkar lehortu da eta beraz garbiketa burutzea ez da hain zaila izan. C1 laginaren kasuan, laginketa egunean euririk ez zuenez egiten, garbiketa erraza izan da eta ez da aldaketa handirik nabaritu garbiketa egin ostean. 18 eta 19.irudietan ikus daiteke C´ eta C3 laginen itxura garbiketa egin aurretik eta ondoren.



18.irudia. C´ lagina A) laborategira ekarri orduko eta B) garbiketa egin ondoren.



19.irudia. C3 lagina A) laborategira ekarri orduko eta B) garbiketa egin ondoren.

Behin lagin guztiak garbi edukita, probarako laginak kristalezko poteetan mantendu dira giro tenperaturan, baina aurreko urteetako datuekin konparatu ahal izateko laginak (C1) hozkailuan mantendu dira, metodo egokiak aukeratu arte ondo mantendu ahal izateko.

Garbiketa egin ondoren, berriz lehortu dira laginak, metal astunen determinazioa goroldio lehorrean egiten baita. Lehorketa burutzeko, goroldio zati bat hartu eta berotzen joango gara, 20.irudian ikus daitekeen moduan. Helburua 40°C-tan pisu konstante batean mantentzen den goroldioa lortzea da, guztiz lehorra dagoena. Hau lortzerakoan, gomendagarria da hasierako pisuaren eta goroldio lehorraren pisuaren diferentzia determinatzea, aurrerago egin daitezkeen kalkuluetarako. Lan honetan, goroldioa 24 orduz 40°C-tara mantendu da berogailuan, ondo lehortu dadin.⁽¹⁸⁾



20.irudia. C´ eta C3 laginak berogailuan.

5.taula. Laginen pisua lehortu aurretik eta ondoren.

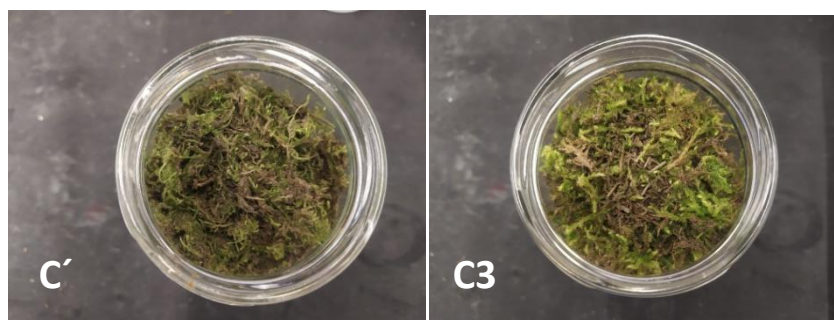
LAGINA	C´	C3	C1
Pisua lehortu aurretik (g)	75,2	26,6	19,3
Pisua lehortu ondoren (g)	21,3	21,5	14,8
Hezetasuna (%)	71,7	19,2	23,3

5.taulan ikus daitekeenez, C´ lagina oso bustia zegoen laborategira iritsi aurretik eta beraz bere pisua ere askoz ere handiagoa izan da. Hala ere, guztiz lehortu ostean pisua asko jaitsi zaio. Lagin bakoitzaren hezetasun ehunekoa kalkulatu ahal izateko, 2. ekuazioa erabili da.

$$\text{Hezetasuna \%} = 100 - \left(\frac{100 \times \text{Pisua lehortu ondoren}}{\text{Pisua lehortu aurretik}} \right)$$

2. ekuazioa. Hezetasunaren ehunekoaren kalkulua.

5.taulan argi ikus daitekeen moduan, C´ eremuko laginak hezetasun handia izan du laborategira iristerako garaian, %71,1 izan baita bere hezetasuna. Aldiz, C3 eta C1 eremuetako laginen hezetasuna %20 ingurukoa besterik ez da izan.



21.irudia. C´ , C1 eta C3 laginak guztiz lehortua.

21.irudian ikus daiteke lagin bakoitzak lehortzerako garaian hartutako itxura.

3.3 DIGESTIOA

Laginak analizatu aurretik, analisirako prestatu dira, digestio bidez. Digestioa, esan bezala, laginak metodo analitiko ezberdinetarako prestatzeko erabiltzen da. Digestioaren oinarritzko printzipioa laginaren matrizea oxidazioz suntsitzea da, ondoren aztertzeko zehaztu beharreko substantzia erauzteko. Horretarako, laginak irakitera eraman ohi dira temperatura altuko azido batekin.⁽¹⁹⁾ Goroldioaren digestioa egiteko hainbat metodo aurkitu dira,

horien arten metodo lehorra, metodo hezea eta mikrouhinezko pare bat metodo. 6.taulan ikus daiteke hauen azalpen labur bat.

6.taula. Digestio metodo ezberdinen alderapena.

ERREFERENTZIA	IZENDAPENA	AZALPENA
<i>Comparative Study of Two Digestion Methods for Heavy Metal Analysis in a Moss Species Collected in Ado-Ekiti, Nigeria.</i> ⁽²⁰⁾	1.metodoa	Lagina arragoetan sartu eta hau kiskaldu arte berotu. Errautsa HNO ₃ -kin disolbatu eta azkenik uretan diluitu.
<i>Comparative Study of Two Digestion Methods for Heavy Metal Analysis in a Moss Species Collected in Ado-Ekiti, Nigeria.</i> ⁽²⁰⁾	2.metodoa	Lagina HNO ₃ eta HClO ₄ -rekin nahastu eta ondoren berotu, nitriko guztia lurrundu arte. Behin lurrunduta, iragazi eta urez diluitu.
<i>A Comparison of Heavy Metal Deposition in two Metropolitan Areas in Western Province of Sri Lanka Using the Moss Biomonitoring Methods.</i> ⁽²¹⁾	3.metodoa	Lagina HNO ₃ -rekin mikrouhinetan berotu. Hau disolbatu denean, iragazi eta urez diluitu.
<i>Comparison of Wet and Microwave Sample Digestion Method for the FAAS and GFAAS Determination of Heavy Metal Concentrations in Moss and Lichen Samples.</i> ⁽²²⁾	4.metodoa	Lagina HNO ₃ , H ₂ O ₂ eta uretan nahastu eta mikrouhinetan tratatu.

1.metodoari dagokionez, metodo lehorra deiturikoa, arrago bat hartu eta mufla labe batean sartu behar da 550°C-tan pisu konstantea eduki arte. Ondoren, atera, eta beroa dagoelarik, lehorgailu aktiboa duen lehorgailu batera pasa behar da, hoztu dadin. Behin hoztuta, arragoa pisatu eta 1 g lagin gehitu behar zaizkio. Arragoa mufla labera sartu behar da berriz ere, 550°C-ra,

eta bertan eduki konposatu organiko guztiak errauts bihurtu arte. Goroldioa erre ez dadin eta ke asko atera ez dadin, lehenik eta behin hau are bainu batean berotuko da, kanpai batean. Honela, hasierako ke guztiak bertan kanporatuko dira, eta modu homogeneo eta mantso batean berotuko da. Bainu horren ostean, arragoa muflan sartuko da, lehen aipatu bezala hau errauts bihurtu arte. Behin errautsa dugularik labearen tenperatura 200°C-tara jaitsiko da eta arragoa lehorgailu batera pasa behar da hoztu dadin. Ondoren, errautsa edalontzi batera pasa eta HNO₃ 20 mL gehitu. Errautsa guztiz disolbatzeko disoluzioa berotu daiteke. Lagina guztiz disolbatua dagoenean, giro tenperaturan hozten utzi eta ondoren, iragaziz, 100 mL-ko matraze aforatu batera pasa eta hau ur distilatuaz goraino bete.⁽²⁰⁾

2.metodoan aldiz, metodo hezea, lurreko goroldioaren zehatz pisatutako 1 g zuzenean ontzi batean ipini eta HNO₃ kontzentratuaren 10 mL gehitu behar dira. Hau 30 minutuz utziko da goroldioa ondo busti dadin. Ondoren, %60 den azido perklorikoaren 3 mL gehitu behar zaizkio. Nahaste hau edalontzi bero batera pasa eta 350°C-tara berotu behar da, aparra ateratzeari uzten dion arte. Honela, HNO₃ guztia lurruntzea lortuko da. Aparra ateratzeari uzterakoan, erloju-beira bat edalontzi gainean jarri behar da, laginak kolore argia hartu arte. Azkenik, erloju-beira laginarekin garbitu eta hau iragaziz, 100 mL-ko edalontzi batera pasa behar da. Edalontzia ur distilatuz goraino bete.⁽²⁰⁾

Hirugarrenik, mikrouhina erabiltzen dituen bi metodo aipatuko ditugu, 3 eta 4.metodoak. 3.metodoan, goroldio lehorraren 500 mg hartu eta HNO₃ kontzentratuaren 10 mL gehituko zaizkio. Hau 200°C-tara berotuko da 15 minutuz. Erreakzioa azkartzeko, mikrouhinen sistema bat erabiliko da. Mikrouhinen sistema honela erabiliko da: 20 minutuko arrapala-denbora, 15 minutu berotzen mantendu 200°C-tara eta hozte-denbora 20 minutu. Hau burututakoan, lagina iragaz paper bidez iragazi eta lortutako likidoa 25 mL-ko matraze aforatu batera pasa behar da. Matraze aforatua ionizatu gabeko urez bete goraino. Ondoren, lagina 50 mL-ko polipropilenoazko botilatara pasa eta frigorifikoan gorde 4°C-tara analisisa hasi aurretik.⁽²¹⁾

4.metodoari dagokionez, laginari %65 den HNO_3 6 mL eta %30 den H_2O_2 2 mL gehitu behar zaizkio. Hau mikrouhinetara sartu eta 25 mL arte ionizatu gabeko urez beteko da. Mikrouhinetan sartzekoan, presio maximoa 1450 psi eta tenperatura maximoa 300°C izango dira. Modu berean burutuko da digestio hutsa. Mikrouhin sistemako baldintzak hurrengo hauek dira: 2 minutu 250 W-ra, 2 minutu 0 W-ra, 6 minutu 250 W-ra, 5 minutu 400 W-ra, 8 minutu 550 W-ra eta aireratu 8 minutuz. ⁽²²⁾

Lau metodoetatik, bi aukeratu dira laborategian lantzeko, 1.metodoa, digestio lehorra hain zuzen, eta 3.metodoa, mikrouhinen bidezkoa. Izan ere, 2.metodoaren kasuan, digestio hezea, azido perklorikoa erabiltzen da, eta substantzia hau lehegarria izan daitekeenez, ez zaigu metodo egokia iruditu, beraz baztertu egin da. Bestalde, 4.metodoari dagokionez, mikrouhinen bidezkoa, bertan ur oxigenatua erabiltzen denez berotan, eta honek laginean arazoak eman ditzakeenez ere, gure lanetik kanpo utzi da.

Beste bi metodoak alderatu ahal izateko, laginketan proba gisa erabiltzeko hartutako goroldioak (C eta C3) erabili dira. Honela, digestio metodo egokiena aukeratu eta lagin egokiei aplikatu ahal izango da.

3.4 EMAITZAK ETA EZTABAIDA

3.4.1 SUGAR ESPEKTROSKOPIA ATOMIKOAREN BALIDAZIOA

Neurketak sugar espektroskopia atomikoaren bidez burutu dira eta horretarako metal bakoitzaren kontzentrazio tarreak bildu dira. Kontzentrazio tarrea ezarri aurretik, aurreko urteetako datuak erreparatuz, zein metal determinatuko diren erabaki da. 2. taulan ikus daiteke metal ugarietak manganesoa, zinka, nikela, beruna, kromoa eta kobrea direla. Kobrearen lanketa ezberdina denez alde batera utziko da eta beste bostak analizatuko dira. Izan ere, sugar espektroskopia atomikoa ez da gai horren

kontzentrazio baxuak detektatzeko, beraz, kontzentrazio altueneko metalak hautatu dira analisi honetarako.

Laborategiko tresnarekin izandako hainbat arazogatik, nikelaren eta kromoaren determinazioa ere alde batera utzi behar izan dira. Izan ere, kromoa determinatzeko erabili beharreko sugarra ez baitzegoen eskuragarri. Nikelari dagokionez, hau determinatzea ere ez da posible izan, honetarako erabili beharreko lanpara apurtua baitzegoen.

Laborategiko liburutik, metal bakoitzerako behar diren kontzentrazio tarteak eta uhin luzerak hartu dira, 7. taulan ikus daitekeen bezala:⁽²³⁾

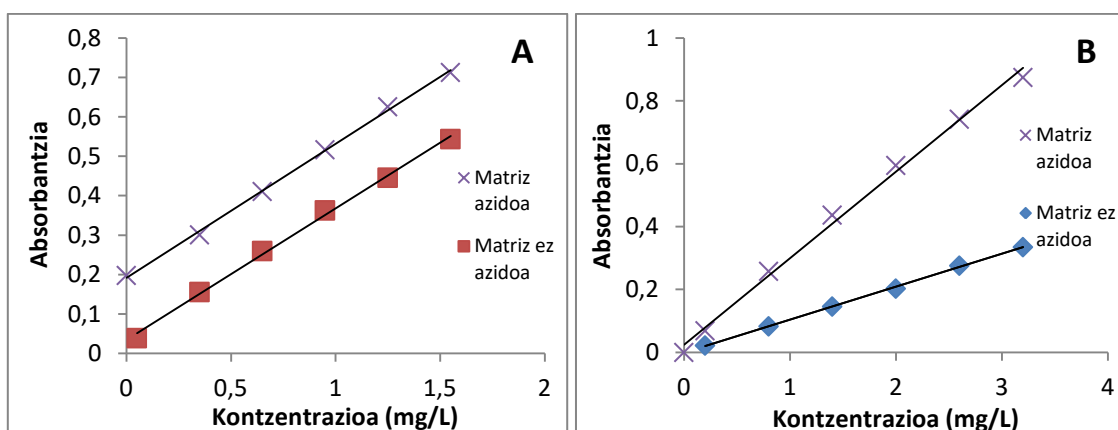
7.taula. Metal bakoitzaren determinaziorako uhin luzerak eta kontzentrazio tarteak.

METALA	Mn	Zn	Pb
Uhin luzera (nm)	279,5	213,9	217
Kontzentrazio tarteak ($\mu\text{g/mL}$)	0,2-5	0,01-2	0,1-30
Erabilitako tarte lineala ($\mu\text{g/mL}$)	0,2-3,2	0,05-1,55	0,1-27,6

Analisirako nahiko kantitate eduki ahal izateko, 50 mL-ko patroiak prestatu dira. Horretarako, laborategiko disoluzio estandarretatik abiatu da prestaketa, hauek 1 g/L edukia dutelarik.

Hala eta guztiz ere, kontuan hartu behar da digestioa egin ondoren laginak ingurune azidoan egongo direla, beraz, ea honek eragina duen ikusi ahal izateko patroi batzuk ingurune azidoan prestatu dira eta hauen kalibrazio kurbak alderatu dira.

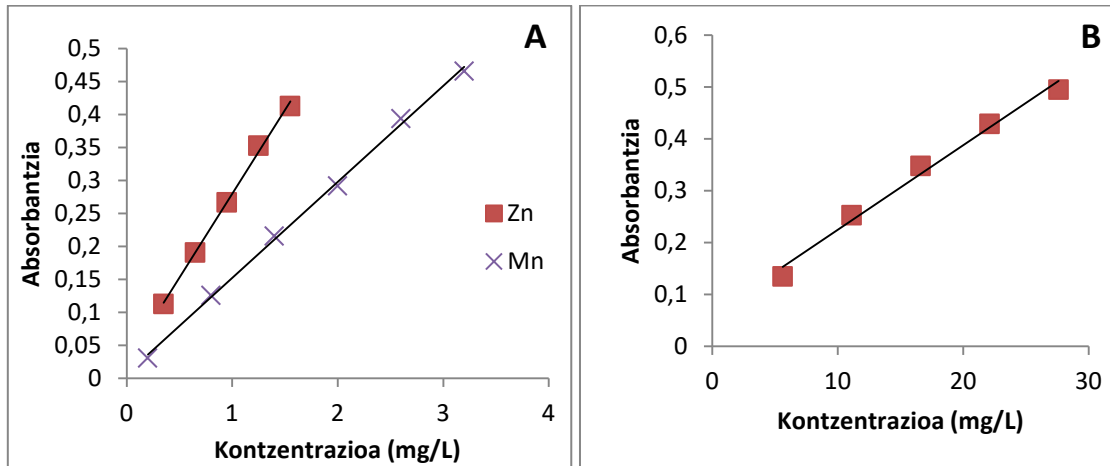
Horretarako, patroiak modu berean prestatu dira baina guztiz urez bete aurretik bakoitzari 2 mL azido nitriko gehitu zaizkie. Manganesoaren eta zinkaren patroiaren kalibrazio kurbak alderatu dira aldaketak dauden ikusi ahal izateko. Matriz azidoen kasuan, lagin zuria ere ura eta azidoaren arteko nahasketaz prestatu da, matriz ez azidoan ez bezala, bertan zuria soilik ura izan baita.



22.irudia. A) Zn eta B) Mn kalibrazio kurben alderaketa matriz azidoarekin eta ez azidoarekin.

22.irudian ikus daitekeen moduan azidotasunak aldaketak erakusten ditu kalibrazio kurban. Zinkaren kasuan aldaketa proportzionala dela ikusten da, baina aldiz manganesoaren kasuan ez da hori gertatzen. Ondorioz, laginen neurketak egiterako garaian digestioan erabilitako azido kantitatea kontuan hartu beharko da eta horren arabera patroiaren azidotasuna definitu.

Horrez gain, kalibrazioak egiterako garaian LOD balioa ere kontuan izan behar da. Horretarako, metal bakoitzarentzat kalibrazio kurba bat egin eta balio hori neurtu da.



23.irudia. A) Zn eta B) Pb kalibrazio kurba.

8.taula. Kalibrazio kurben LOD balioak.

METALA	Mn	Zn	Pb
Erabilitako kontzentrazio tartekak (mg/L)	0,2-3,2	0,35-1,55	5,6-27,6
Zuzenaren ekuazioa	$y = 0,1455x + 0,0069$	$y = 0,254x + 0,0261$	$y = 0,0163x + 0,0616$
R ²	0,9984	0,9976	0,9877
LOD (mg/L)	0,17	0,13	4,69

1.ekuazio bidez kalkulaturako LOD balioak erreparatuz, 8.taulan ikus daiteke zinkaren eta berunaren lehen puntuak baztertu behar izan direla. Beraz, laginetan burutu beharreko kalkuluak egiteko, lehen balio horiek kendu dira, 23.irudiko kalibrazio zuzenak lortuz. Hau, beraz, kalibrazio kurbak egiteko momentu guztietan aplikatu da.

Balidazioa eginda neurketa guztietan aplikatu dira ateratako ondorioak. Aurrerago aipatuko diren emaitzetarako, arestian ipinitako grafikoak erabili dira, 23.irudikoak. Hala ere, kontuan hartu behar da sugar espektroskopia atomikoa pizten den bakoitzean egin behar dela kalibrazioa. Hori eginda ere, ikusi da kalibratuen arteko ezberdintasuna ez dela adierazgarria izan, beraz, atal honetan ipinitako kalibratuetan oinarrituko gara.

3.4.2 ICP-MS METODOAREN BALIDAZIOA

Induktiboki akoplatutako plasma bidezko analisisan, laginak pare bat baldintza bete behar ditu. Lehenik eta behin, analizatu nahi diren laginen kontzentrazioa oso baxua izan behar dira, 1 eta 100 µg/L artekoa hain zuzen. Bestalde, azidotasuna %1-ekoa izan behar da gehienez. Hau, beraz, kontuan hartu da laginak prestatzerako garaian. Goroldioaren digestioa sugar espektroskopia atomikorako erabilitako bera izan da, hau da, mikrouhin bidezko digestioa.

Horrez gain, sugar espektroskopia atomikoan bezala, hemen ere estandar batzuk ipini dira, hauen seinalea neurtuz eta kontzentrazioa ezaguna izanez seinale-kontzentrazio erlazioa ezagutzeko. Estandar hauetan barne patroi batzuk erabili dira, Sc (Li-Cu), Ge (Zn-Se), Rh (Mo-Ba) eta Ir (Hg - Pb) hain zuzen ere.

Metodo honetan erabilitako estandarrek zazpi izan dira. Bertan, metal ezberdinen kontzentrazio tarte ezberdinak prestatu dira, 9.taulan ikus daitezkeen moduan.

9.taula. ICP-MS-rako erabilitako estandarren kontzentrazio tarteak.

Metala	Hg	Ag	Ba	Ti	Li	Fe
Kontzentrazio tarteak (µg/L)	0.02-1.69	0.02-1.53	0.10-207.60	0.10-208.01	0.10-207.68	10,62-842.58
Zuzenaren ekuazioa	$y = 11138x + 63,324$	$y = 65372x + 1571,3$	$y = 108201x + 298429$	$y = 6194x + 3260,2$	$y = 43910x + 14110$	$y = 2178,5x + 122205$
R ²	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9998
LOD (µg/L)	0,02	0,02	1,97	3,13	2,93	13,26

Hauetaz gain, zuria ere erabili da analisisan, 0 balioa definitzeko. Gainera, laginak prestatzerako garaian ere lagin zuria prestatu da, egon daitezkeen kontzentrazio igoerak ikusi ahal izateko. 9.taulan ikus daiteke barioaren, titanioaren, litioaren eta burdinaren kasuan LOD balioa

kontzentrazio baxuena baina altuagoa dela, beraz, kontuan hartu beharko da hau emaitzaren bat balio honen azpitik geldituz gero.

3.4.3 GOROLDIO LAGINEN ANALISIA

3.4.3.1 SUGAR ESPEKTROSKOPIA ATOMIKO BIDEZKO EMAITZAK

Laginetako metal astunen kontzentrazioa determinatzeko, sugar espektroskopia atomikoa erabili da. Espektroskopia honetan metal bakoitza neurtu ahal izateko, lanpara bereziak erabili behar dira, bakoitzari dagokion lanpara espezifiko erabiliz. Aurretik aipatu bezala manganesoa, zinka eta berunaren neurketak egin dira eta hauek oxidatzaileak direnez, hurrengo parametroak aplikatu dira: azetilenaren isuria 1-2 tartean jarri da eta sugarraren altuera 6-8 tartean. Parametro hauek ezartzeaz gain, sugarretik pasatzen den argia ea zuzen norabidetua dagoen aztertu behar da. Horretarako, espektroskopiak berarekin dakartzan txartel batzuk erabili dira. Behin parametro guztiak ondo ezarrita daudenean, analisisia egin ahal izan da.

Metal bakoitza neurtzerako garaian, hasteko 0 balioa zehaztu da eta ondoren kalibraketa egin da patroien bidez. Ondoren, hurrengo metalera pasa aurretik laginetan metal horren determinazioa burutu da.

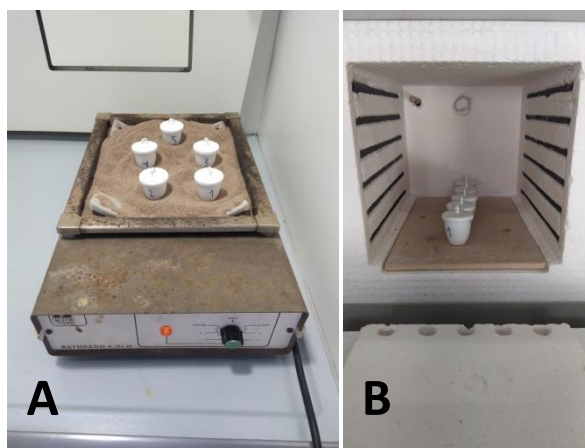
Behin neurketa guztiak egiterakoan, ekuazioak kalkulatu dira, lagin bakoitzaren kontzentrazioa kalkulatu ahal izateko hauetako bakoitzaren absorbantziarekiko erlazioa erreparatuz.

3.4.3.1.1 DIGESTIO LEHORRA

Digestio lehorrari dagokionez, arragoen pisu konstantea lortzea ez da zaila izan, izan ere muflan 550°C-tan bi orduz edukita dagoeneko pisua konstante mantendu baita. Pisu aldaketa esanguratsua 3mg-tik gorakoa hartuko da.

Digestioetako 1.metodoan aipatu bezala, arrago hauek hoztean, 1g lagin gehitu zaizkie. Digestioen aukeraketa prozesua izan denez hau, C3 eta C´ laginak erabili dira soilik, ea digestio egokia den aztertzeko. Hiru lagin hartu dira C3 taldetik eta bi C´ taldetik.

Behin laginak arragoan prest daudelarik, hauek berotzeari ekin zaio. Horretarako, zuzenean muflan 550°C-tara sartu beharrean, lehenik eta behin are bainuan berotu dira, 24.irudian ikusten den bezala, lagina erretzea eta ke asko askatzea ekiditeko.



24.irudia. Arragoak A) are bainuan eta B) muflan.

Aipatu bezala, laginak pixkanaka berotzen joan dira. Goroldioa berdea izatetik, beltz izatera pasa da eta ondoren bolumena asko jaitsi eta kolore marroi-zuria hartu du. Denbora pasa ahala errautsa egiten ez zela ikusitakoan, temperatura igo da. Hala ere, nahiz eta temperatura oso altuan izan, lagina ez da guztiz errauts bihurtu. Ondorioz, laginak lehenago atera dira, marroi-zuri zeuden momentuan, eta hauekin egin dira probako analisiak, ez baita lortu errauts bihurtzea. Goroldioa muflatik atera eta hozten utzi da, ondoren hau pisatzeko. 10.taulan ageri dira bildutako pisu guztiak.

10.taula. Laginaren pisu aldaketa erre ondoren.

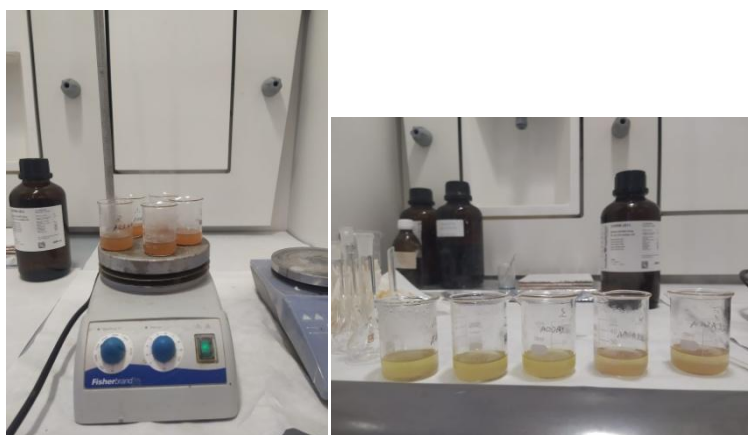
ARRAGOA	1	2	3	4	5
Gehitutako lagina	C3	C3	C3	C´	C´
Gehitutako lagin pisua (g)	1,0016	0,9940	1,0418	1,0249	0,9934
Lagina muflatik atera ondoren (g)	0,1934	0,2668	0,2561	0,1021	0,0914
Errautsa (%)	19,3	26,8	24,6	10,0	9,2

Errautsaren ehunekoa kalkulatu ahal izateko 3.ekuazioaz baliatu gara.

$$Errautsa (\%) = \frac{100 \times \text{lagina muflatik atera ondoren}}{\text{Gehitutako lagin pisua}}$$

3.ekuazioa. Errautsaren ehunekoaren kalkulua.

Digestio honetarako aplikatu beharreko diluzioa aldatu da. Izan ere, aurreko urteetako datuak erreparatuz eta tarte lineala kontuan hartuz, metalen kontzentrazioa honen barruan sar dadin beste diluzio bat aplikatu behar izan da. Horretarako, laginak 15 mL azido nitrikorekin nahastu dira eta disolbatzen laguntzeko berotu egin dira. 25.irudian ikus daitekeen bezala, C3 laginek eta C´ laginek kolore ezberdina aurkezten dute azidoarekin nahastean.



25. irudia. Laginak azidoan disolbatzen, beroaren laguntzaz.

Behin laginak disolbatuta, inbutuaren eta iragaz paperaren laguntzaz, 25 mL -ko matraxe aforatuetara pasa dira, eta ondoren hauek ur distilatuz bete dira.

Lagin hauek sugar espektroskopia atomikoaren bidez neurtu aurretik, manganesoaren kontzentrazioa altuagoa izatea espero denez, hau neurtzeko beste diluzio bat aplikatu da, 1:3 diluzioa hain zuzen.

Lagin bakoitzaren metalen determinazioa egiteko, sugar espektroskopia atomikoa burutu da, lehen aipatutako prozeduraz baliatuz. Lehenengo patroien bidez metal baten kalibrazioa burutu da eta zuzenean metal hori analizatu da lagin bakoitzean. Hainbat kalkulu egin ostean, 11.taulan adierazitako kontzentrazioak lortu dira.

11.taula. Laginen lortutako kontzentrazioak

LAGINAK		1	2	3	4	5
Kontzentrazioak (mg/L)	Mn	1,272	1,843	1,513	2,001	2,392
	Zn	2,279	2,708	2,771	2,988	3,133
	Pb	<0	<0	<0	<0	<0

Argi eta garbi ikus daiteke beruna ezin dela metodo honen bidez neurtu, izan ere kontzentrazioa txikiegia da detektatu ahal izateko eta beraz, balio ez fidagarriak lortu dira. Ondorioz, berunaren determinazioa baztertu egin da metodo honen bidez.

Behin datu guztiak izanda, goroldioko metalen kontzentrazioa $\mu\text{g/g}$ kalkulatu da, aurreko urteetako datuekin alderatu ahal izateko.

12.taula. Bataz besteko Mn eta Zn kontzentrazioa eta desbideratze estandarra goroldioan digestio lehorren bidez.

Lagina	[Mn] ($\mu\text{g/g}$)	[Zn] ($\mu\text{g/g}$)
C3	112 \pm 23	64 \pm 6
C'	160 \pm 24	76 \pm 4

12.taulan ikus daitekeen moduan, lortutako emaitzak espero baina altuagoak izan dira. Hala ere, laginen errepliken artean ez dago diferentzia

esanguratsurik. Manganesoaren kasuan lortutako kontzentrazio guztiak tarte linealaren barruan lortu dira, aldiz zinkari dagokionez kontzentrazioak gainetik gelditu dira, hau da esperotakoak baina askoz ere altuagoak izan dira emaitzak.

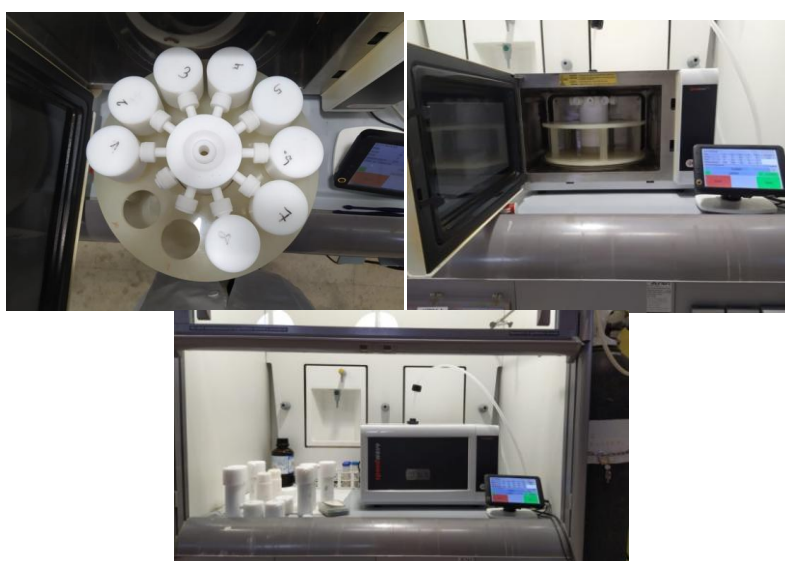
3.4.3.1.2 MIKROUHIN BIDEZKO DIGESTIOA

Mikrouhinen bidezko metodoari dagokionez aldiz, lagin lehorrak hartu eta mikrouhineko aparatuko tubo bakoitzean 500 mg gehitu dira. 13.taulan adierazten dira hartutako pisu zehatzak.

13.taula. Hartutako laginen pisu zehatza.

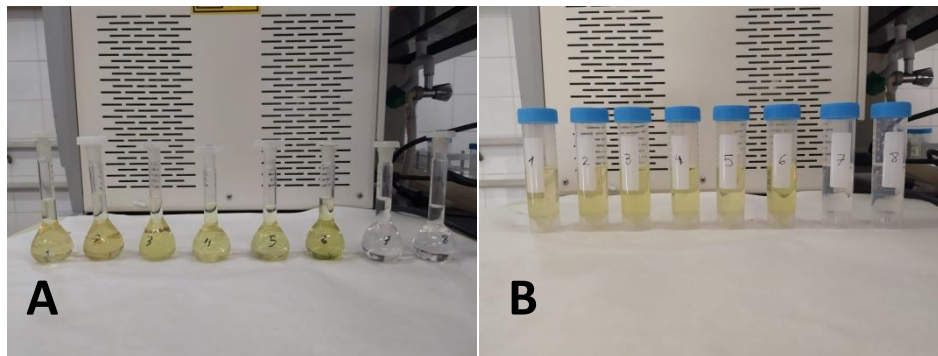
Lagina	1	2	3	4	5	6
Hartutako lagina	C3	C3	C3	C'	C'	C'
Hartutako pisu zehatza (g)	0,5016	0,5019	0,5001	0,5060	0,5066	0,5049

Ondoren lagin bakoitzari 10 mL HNO₃ gehitu zaizkio eta aurretik aipatutako denbora tarteak erabiliz 26.irudiko mikrouhinean sartu dira. Laginez gain, lagin zuria deituriko bat ere prestatu da, non tuboan azidoa besterik ez den gehitu. Honako honen bi erreplika prestatu dira.



26.irudia. Mikrouhina.

Mikrouhinak amaitzean, bertako disoluzioa 25 mL-ko matraxe aforatuetara iragazi eta marraraino ur destilatuaz bete dira. Ondoren, hauek polipropilenoazko ontzietara pasa dira, 27. irudian agertzen den moduan, eta hozkailuan jaso dira analisia egin arte.



27. irudia. Mikrouhinetako disoluzioa A) 25 mL-ko matraxe aforatuetan eta B) polipropilenoazko botetetan..

Hainbat neurketa egin ostean, metodo honetan aplikatu beharreko diluzio egokiak aukeratu dira. Manganesoa analizatu ahal izateko 2:5 diluzio bat aplikatu da, non 2 mL lagin 5 mL-tara diluitu den. Zinkaren kasuan berriz, 1:2 diluzioa aplikatu da, 2,5 mL lagin 5 mL-tara eramanez. Behin disoluzio guztiak prest izanda, neurketei ekin zaie. 14. taulan adierazten dira lortutako emaitzak.

14. taula. Batz besteko Mn eta Zn kontzentrazioa eta desbideratze estandarra goroldioan.

Lagina	[Mn] ($\mu\text{g/g}$)	[Zn] ($\mu\text{g/g}$)
C3	142 ± 21	111 ± 21
C'	209 ± 8	124 ± 12

Emaitza hauetan ikus daiteke desbideratzeak ez direla oso esanguratsuak eta beraz digestio mota hau fidagarria dela. Gainera, metodo azkarra eta eroso izanik egokia dela esan genezake.

Horrez gain, aipatu beharra dago beruna, lagin hauetan, sugar espektroskopia atomikoaren bidez determinatzea ez dela egokia izan, detektaezina izan baita. Beraz, honen neurketak beste metodo baten bidez burutu beharko dira.

3.4.3.1.2.1 C1 LAGINAREN EMAITZAK

C¹ eta C³ laginekin hainbat analisi egin ostean, aurretik aipatutako metodoa erabili da C1 laginaren analisia egiteko. Bertan, ondorioztatu da mikrouhin bidezko digestioa izan dela egokiena, beraz lagin honen analisiari metodo horrekin ekin da.

Hasteko, pare bat laginen analisia egin da ikusteko ea lagin honetarako aplikatu beharreko diluzioak ere berdinak diren hala lekuaren aldaketak metalen kontzentrazioan eragin handia izan duen.

Analisia egin ostean ikusi da manganesoaren kasuan lagin honetan kontzentrazioa altuagoa dela, beraz aplikatu beharreko diluzioa handiagoa da, datu hauek ez baitira fidagarriak. Hau kontuan izanda eta gutxi gorabehera kalibrazio tartearen erdialdean gelditu dadin kontzentrazioa, aplikatu zaion diluzioa, 2:5 izan beharrean, 14:100 izango da. Zinkaren kasuan diluzioa berdin mantendu da, 1:2. Orain, kontuan hartu behar da bi diluzioetatik lortzen diren laginek ez dutela azidotasun bera, ondorioz, metal bakoitzarentzat bere patroiak prestatu dira.

Behin hau izanda, analisiari ekin zaio. Horretarako, C1 lagin lehorra hartu eta bost erreplika pisatu dira. Erreplika bakoitza 500 mg-koa izan da, 15.taulan azaltzen direlarik hartutako pisu zehatzak, eta hauek mikrouhinetakotako tuboetara pasa dira. Ondoren, lagin bakoitzari %69 den azido nitrikoaren 10 mL gehitu zaizkio. Azkenik, laginik gabeko tubo batean ere 10 mL HNO₃ gehitu dira, lagin zuri gisa erabiltzeko.

15.taula. C1 laginen pisu zehatza.

LAGINA	1	2	3	4	5
PISUA (g)	0.5078	0.5000	0.5021	0.5064	0.5048

Mikrouhinetan tratatu ostean, 25 mL-tara eraman dira eta analisirako hozkailuan jaso dira polipropilenoazko ontzietan.

Hurrengo egunean, laginen analisia burutu da, beharrezko diluzioak aplikatuz. 16.taulan adierazten dira lortutako zink eta manganeso kontzentrazioak.

16.taula. Batz besteko Mn eta Zn kontzentrazioa eta desbideratze estandarra C1 laginean.

Lagina	[Mn] (µg/g)	[Zn] (µg/g)
C1	318 ± 20	76 ± 5

Ikus daitekeen moduan, datuak esperotakoak izan dira eta desbideratzea erreparatuz, esan daiteke datuek nahiko errepikakortasun ona azaldu dutela. Beraz, metodo hau egokia dela ikusi da, emaitzak egokitzat jo direlarik.

Azkenik, esan beharra dago nahiz eta C1 eta C3 laginen analisisetan berunaren determinazioa metodo honen bidez baztertu egin den, bada ez bada ere lagin honetan analizatu egin dela ikusteko ea manganesoaren kasuan bezala honen kontzentrazioa handiagoa den C1 laginean. Horretarako, pare bat lagin mikrouhinetatik ateratzean genituen bezala, hau da, diluzio gehiagorik gabe, 25 mL-ko bolumenean, analizatu dira, ea seinalea ematen duten ikusteko. Hau egiterakoan, ikusi da laginaren absorbantzia patroienaren azpitik gelditze dela. Beraz, esan dezakegu, C1 laginean ere, beruna detektaezina dela sugar espektroskopia atomikoaren bidez.

3.4.3.2 ICP-MS BIDEZKO EMAITZAK

3.4.3.2.1 MIKROUHIN BIDEZKO DIGESTIOA

Sugar espektroskopia atomikoaren bidez zinkaren eta manganesoaren kontzentrazioak determinatu ahal izan dira, baina beste metalen kontzentrazioak oso baxuak izanik ezin izan da horien neurketa burutu. Hau honela izanik, ICP-MS bidezko neurketa burutu da. Izan ere, metodo hau askoz ere kontzentrazio baxuagoak determinatzeko gai da eta gainera neurketa bakarrean hainbat metalen analisia burutzen da. Beraz, azken neurketa gisa, laginak prestatu eta ahalik eta metal gehienen kontzentrazioa neurtu da ICP-MS bidez.

Metodo honen balidazioan aipatutako baldintzak kontuan hartuta, aplikatutako laginen prestaketa hurrengoa izan da. Lehenik eta behin 0,5 g lagin hartu dira, 17.taulan agertzen direlarik hartutako pisu zehatzak, eta mikrouhinetan sartu ahal izateko erabiltzen diren tuboetan sartu dira. Hurrengo taulan ikus daitezke hartutako laginen pisu zehatzak.

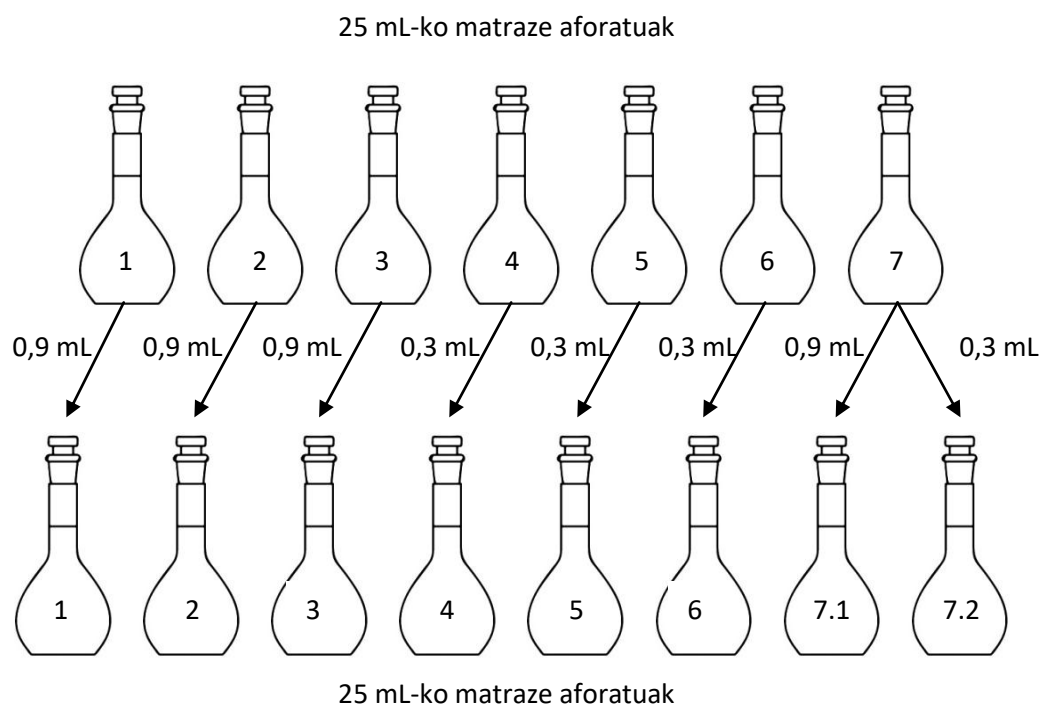
17.taula. ICP analisirako hartutako C1 errepliken pisu zehatzak.

LAGINA	1	2	3	4	5	6
Hartutako pisu zehatza (g)	0,5007	0,5007	0,5044	0,5059	0,5030	0,5049

Ondoren, laginei 10 mL azido nitriko %69 gehitu eta mikrouhinetan sartu dira. Laginez gain, zuri bat ere prestatu da, azidoa soilik gehituz tubora. Mikrouhinetan landu ostean, iragaziz, 25 mL-ko matraxe aforatuetara pasa eta ondoren polipropilenoazko botetetara pasa dira.

Behin laginak prest izatean hozkailuan sartu eta analisisiko egunera arte mantendu dira bertan. Analisisiko egunean, hozkailutik atera eta diluzioak aplikatu dira. Lagin hauei bi diluzio mota aplikatu zaizkie, 28.irudian adierazten den moduan. 1, 2 eta 3 laginei lehen diluzioa aplikatu zaie, 0,9 mL hartuz eta 25 mL-tara eramanez eta aldiz, 4, 5 eta 6 laginen kasuan 0,3 mL hartu eta 25 mL-tara eraman dira, manganesoaren kontzentrazioa altuagoa

espero denez hau neurtu ahal izateko. Honela, azidotasunaren baldintza betetzen da, eta metalak nahiko diluituta daude ICP-MS bidez neurtu ahal izateko. Horrez gain, lagin zuriari bi diluzioak aplikatu zaizkio, lehenengo diluzioarekin 7.1 disoluzioa lortuz eta bigarren diluzioarekin 7.2 disoluzioa lortuz.



28.irudia. ICP bidezko analisirako aplikatutako diluzioen eskema orokorra.

Diluzioak prestatuta izanik, induktiboki akoplatutako plasma bidezko analisiari ekin zaio. Horretarako, disoluzio estandarrak ipini dira lehenik eta behin instrumentuan eta ondoren prestatutako lagin bakoitzaren disoluziotik pixka bat hartu, kubeta batzuetara pasa eta instrumentuan ezarri dira, 29.irudian ikus daitekeen bezala.



29.irudia. Laginak ICP-MS instrumentuan.

Datu guztiak lortutakoan, kontzentrazio esanguratsuenak bildu dira. 18.taulan ikus daiteke metal horietan lortutako kontzentrazioa, dagoeneko diluzioak aplikatuta. Esan beharra dago, metal horiez gain beste metal batzuk ere agertu direla emaitzetan, baina ez balio esanguratsu batean. Aipagarria da aluminioaren kasua. Metal honek oso kontzentrazio altua erakutsi du. Kontzentrazio zehatza ezin dugu eman, tarte linealetik kanpo gelditu baita, baina bai esan dezakegula aluminioaren kontzentrazioa altua dela C1 laginean. Aldiz, artsenikoaren, kadmioaren, berunaren eta merkurioaren kasuan aurkakoa gertatzen da. Hauen kontzentrazioa hain da baxua, tarte linealaren azpitik gelditzen dela. Beraz, esan genezake metal horien kontzentrazioa laginean ez dela esanguratsua.

18.taula. C1 laginean ICP bidez lortutako metal ezberdinen kontzentrazioa.

	METALA							
	Mn	Zn	Cr	Ni	Cu	Ti	Fe	Ba
Kontzentrazioa ($\mu\text{g/g}$)	266 ± 25	61 ± 10	$3,1 \pm 1,9$	$4,8 \pm 1,0$	$11,5 \pm 0,8$	$13,0 \pm 1,1$	1035 ± 37	67 ± 10

18.taulan ikus daitekeen moduan, kuantifikatutako metal esanguratsuenak burdina eta manganesoa izan dira. Aldiz, kromoa eta nikela oso kontzentrazio baxuetan agertu dira C1 laginean, kromoaren kasuan desbideratzea nahiko altua izan delarik. Ikus daitekeen bezala, goroldioak metal asko metatzen ditu beregan, baina eboluzioa jakin ahal izateko hauek aurreko urteetako datuekin alderatu behar dira.

3.4.4 EMAITZEN EZTABAIDA

Behin datu guztiak ditugularik, metal bakoitzaren kontzentrazioa alderatu dezakegu, metodo ezberdinetan oinarrituz zein aurreko urteetako datuetan oinarrituz. Analisi guztiak goroldio lehorrean burutu direla aipagarria da (ikus 3.2 atala).

Hasteko, digestio metodoaren aukeraketa prozesuaz hitz egingo dugu. Ikerketan zehar bi digestio ezberdin aipatu dira, digestio lehorra eta mikrouhin bidezko digestioa. Digestio lehorrari dagokionez, prozedura ikusita eta eman dituen zailtasunak kontuan hartuta, metodo hau baztertzea erabaki da. Izan ere, hasieratik eman ditu arazoak, ezin izan baita errauts bihurtu lagina eta honek emaitzetan eragin ahal izan du. Denbora aldetik ere digestioa luze joan da, errauts bihurtzeko ahaleginak egin nahian denbora asko igaro da. Lortutako emaitzak ere ez dira guztiz fidagarriak izan, tarte linealetik kanpo gelditu baitira batzuk. Beraz, mikrouhin bidezko digestioan zentratzea erabaki da.

Mikrouhinen bidezko digestioari dagokionez aldiz, metodo egokia dela ondorioztatu da, azkarra eta erraza baita. Hala ere, laginetan dagoen metal kontzentrazioa uste baino altuagoa izan denez, diluzio egokia aukeratu behar izan da, honetarako hainbat froga eginez. Bolumen ezberdinak erabiliz diluzio egoki bat aurkitu da C3 zein C⁻ laginentzat. Aldiz, C1 laginera pasatzerakoan, honen manganeso kontzentrazioa altuagoa dela ikusi eta diluzio handiago bat aplikatu behar izan da.

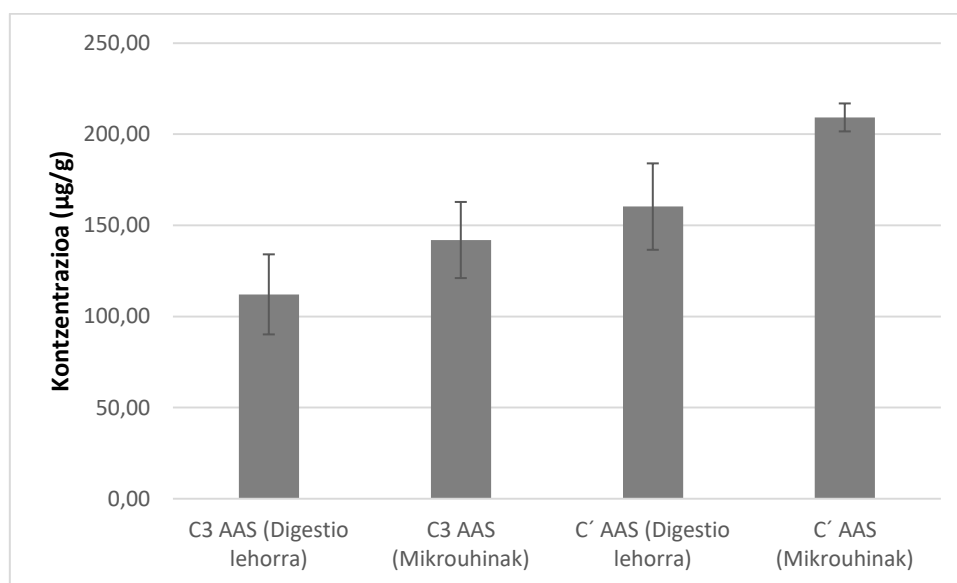
Ikusirik mikrouhin bidezko digestioa dela egokiena bai denbora bai praktikotasun aldetik, ICP-MS bidezko analisirako digestio mota hau bakarrik erabiltzea erabaki da.

Datu guztiak izanik, emaitzen eztabaidari emango diogu bidea. Hasteko zinka eta manganesoaren kontzentrazioak alderatuko dira, hauek izan baitira,

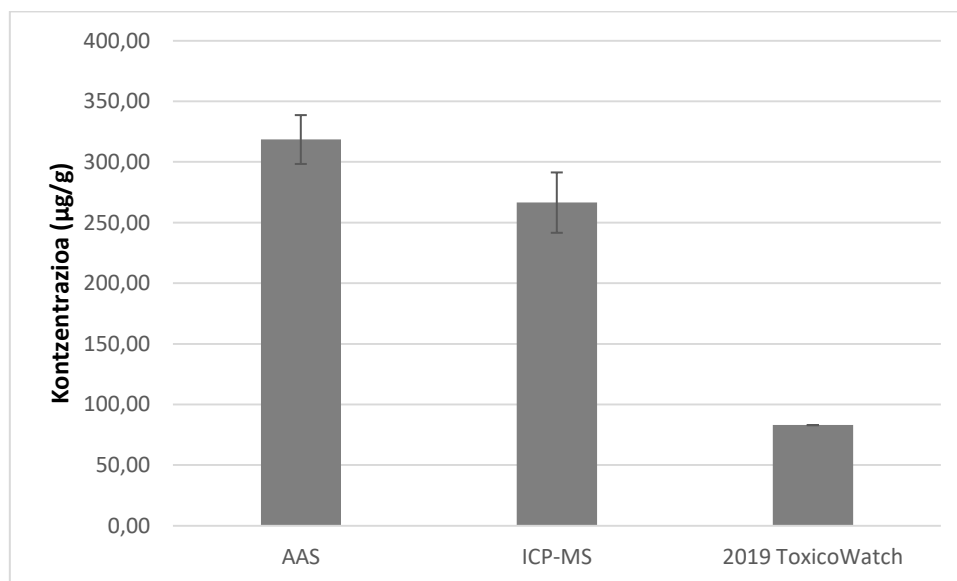
C1 laginaren kasuan, bi metodoen bidez analizatu direnak eta horrez gain 2019ko datuekin alderatu ditzakegunak. Gainera, goroldio ezberdinetan dagoen kontzentrazio ezberdinak alderatu ditzakegu.

Mn aztergai

Hasteko, manganeso kontzentrazioaren eztabaida burutuko da. 30.irudian ikus daitezke C3 zein C´ laginetan lortutako datuak, bi digestio ezberdin erabilita, baina ondoren biak sugar espektroskopia atomiko bidez neurtuta. 31.irudian aldiz, C1 laginaren datuak bildu dira, hauek denak mikrouhin bidezko digestio bidez tratatuak izan direlarik. Bertan, sugar espektroskopia atomikoa, ICP-MS eta 2019ko ToxicWatch fundazioaren datuak ikus daitezke.



30.irudia. C3 eta C´-ren Mn kontzentrazioak digestio lehorra eta mikrouhin bidezko digestioa erabiliz sugar espektroskopia atomikoan.



31.irudia. C1 laginaren Mn kontzentrazioaugar espektroskopia atomikoa eta ICP-MS erabiliz eta 2019ko ToxicoWatch fundazioaren datua.

C3 eta C´ laginei dagokienez, hauekugar espektroskopia atomiko bidez neurtu dira, digestio lehor zein mikrouhinen digestio bidez tratatu direlarik. Hauen emaitzak, 30.irudian ikus daitezkeenak, nahiz eta ez oso urruti egon, ezberdinak dira. Arestian aipatu dugun bezala, digestio lehorreko prozesua ez da oso egokia izan, zailtasun eta oztopo asko egon baitira bidean. Beraz, esan genezake galdu den metal kontzentrazioa prozesuaren ondorioz izan dela. Hala ere, esan bezala, diferentzia ez da oso handia, eta C3 laginean eta C´ laginean galdutakoa nahiko antzekoa da. Beraz, ondoriozta dezakegu digestio lehorreko kontzentrazio galera errautes bihurtzeko prozesuan galdu dela eta lagingaren kontzentrazio egokiak mikrouhinen digestio bidez lorturikoak direla.

C1 laginaren kasuan aldiz,ugar espektroskopia atomikoa zein ICP-MS bidez neurtu da manganesoa. Bietan mikrouhin bidezko digestioaz tratatu da lagina, baina instrumentuan neurtzeko aplikatu beharreko diluzioa ezberdina izan da. 31.irudian ikus daiteke, bi metodoen bidez lortutako kontzentrazioak oso altuak izan direla. Hala ere, ICP-MS bidezko analisisian lortutako kontzentrazioa baxuagoa izan da. Hemen diluzio handiagoekin ibili gara

lanean, eta beraz, galdutako kontzentrazioa agian prozesu horretan eman dela ondoriozta dezakegu.

Bi metodoen alderaketaz gain, datuak 2019an ToxicWatch fundazioak lortutakoekin aldera ditzakegu. Argi eta garbi ikusten da metal honen kontzentrazioak gora egin duela azken urteotan. Beraz, ingurunean manganeso isuri garrantzitsu bat dagoela esan dezakegu, Zubietako erraustegiarena izan daitekeena.

C1, C3 eta C´ laginen artean ikus daiteke lehenengoak duela manganeso kontzentrazioarik altuena. Lanaren hasieran aipatu bezala, interes handieneko lagina C1 lagina da, izan ere, erraustegiaren inpaktua hemen ikusiko baita gehien. Hain zuzen ere, C1 lagina hartutako lekuan erraustegitik isuritako kea zuzenean iristen da, aurrean ez baitago zuhaitzik hau tapatuko duena. Hau izan daiteke C1 laginak kontzentrazio altuena eman izanaren arrazoietakoa bat.

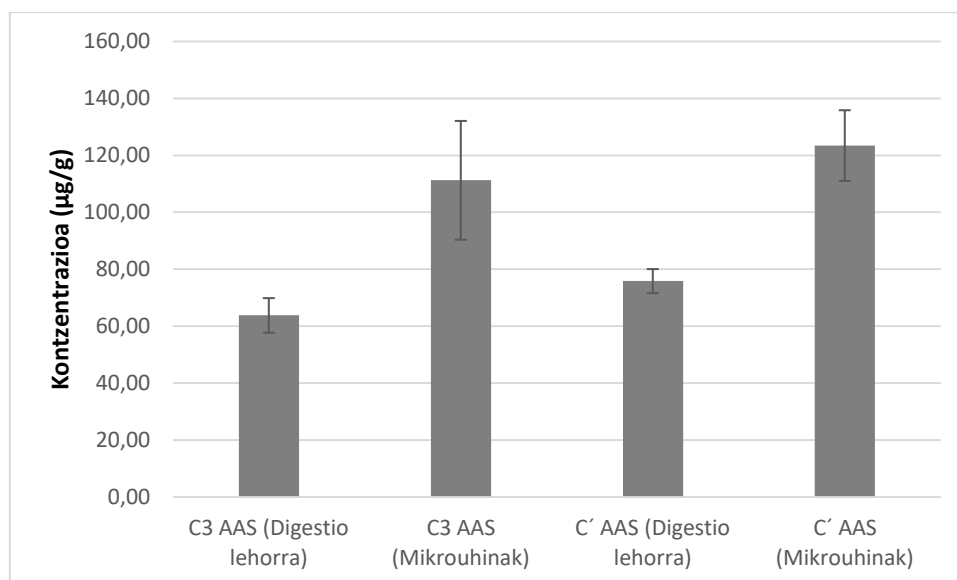
C3 eta C´ laginen artean diferentzia ez da hain esanguratsua, baina hala ere ikus daiteke C´ laginak metalaren akumulazio altuago bat pairatu duela. C3 lagina C´ baino leku ezkutuago batean dago kokatua, beraz, aurretik aipatutako arrazoia izan daiteke kontzentrazio diferentziaren iturria. Hala ere, C3 laginaren lekuan ur zikin isuri bat dago eta honen eragina aztertu nahi zen ere. Beraz, ondoriozta dezakegu isuri honen eragina ez dela aire bidezko kutsadurarena bezain garrantzitsua.

Poloniako Kampinos Parke Nazionalean egindako ikerketa batean hainbat metal determinatu ziren, beraz, gure datuak aldera ditzakegu horiekin. Bertan, kutsadura iturri gisa burdinola bat zegoen eta honen eragina aztertu nahi zen. Manganesoaren kasuan, nahiko balio antzekoak agertzen dira Poloniako goroldioan, honek 284 µg/g kontzentrazioa erakutsi duelarik

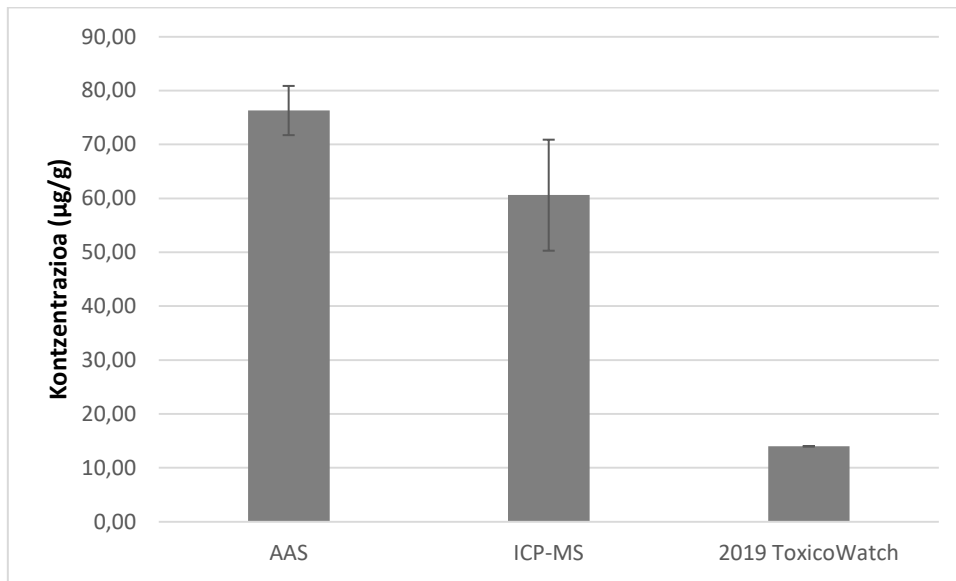
bataz bestez. Beraz, esan genezake Zubietako erraustegiaren inguruko goroldioak kutsatutako goroldio baten manganeso kontzentrazioa duela.⁽²⁴⁾

Zn aztergai

Zinka ere C3, C' eta C1 laginean aztertu da. 32.irudian alderatzen dira C3 eta C' laginak, biak sugar espektroskopia atomiko bidez neurtuak, bi digestio mota ezberdin erabiliz. 33.irudian berriz, C1 laginaren datuak bildu dira, batetik 2019ko ToxicoWatch fundazioaren datua eta bestetik sugar espektroskopia atomikoaren eta ICP-MS-ren bidez lortutako emaitzak ditugularik.



32.irudia. C3 eta C'-ren Zn kontzentrazioak digestio lehorra eta mikrouhin bidezko digestioa erabiliz sugar espektroskopia atomikoan.



33.irudia. C1 laginaren Zn kontzentrazioaugar espektroskopia atomikoa eta ICP-MS erabiliz eta 2019ko ToxicoWatch fundazioaren datua.

32.irudian ikus daiteke digestio lehorraren eta mikrouhinen digestioaren artean ezberdintasuna dagoela. Izan ere, digestio lehorreko kontzentrazioa baxuagoa izan da C3 zein C' laginetan. Hau manganesoaren kontzentrazio galeraren arrazoi beragatik izan daiteke. Gainera, kontuan hartu beharra dago zinka zein manganesoa prozesu berean aztertu direla, beraz, prozesuan metal baten kontzentrazioa galduz gero, bestearna ere galduko litzake, eta hori hemen argi ikus dezakegu.

C1 laginaren kasuan,ugar espektroskopia atomiko bidez lortutako emaitzak eta ICP-MS bidez lorturikoak nahiko antzekoak direla esan dezakegu. Hala ere, 2019ko ToxicoWatch-en datuekin alderatuta, kontzentrazio igoera garrantzitsu bat egon dela ikus daiteke. Beraz, manganesoaren kasuaren antzera, zink isuri bat dago inguru horretan, iturri hau Zubietako erraustegia izan daitekeelarik.

Hemen, hiru laginen arteko diferentzia ez da hain garbia izan, baina C1 laginak aurkeztu du kontzentrazio baxuena. Diferentzia horren handia ez

denez, ezin dugu argi esan zein izan den honen oinarria, hau da, lekuak zinkaren kontzentrazio diferentzian eragin handia ez duela izan esan genezake.

Poloniako ikerketa datuekin alderatuz, esan genezake C1 laginean lortutako datuak Poloniako parkean aurkitutakoak baina altuagoak izan direla orokorrean, hauek 59 µg/g kontzentrazioa dutelarik bataz bestez. Beraz, diferentzia argi honen aurrean, aipatutako erraustegiaren eragina ikus daiteke.⁽²⁴⁾

Beste metal batzuk

Azken hauek ICP-MS bidez bakarrik neurtu dira,ugar espektroskopia atomikoaz ezin baitira neurtu, kontzentrazio baxuak direla medio. 19.taulan ikus daitezke lortutako datuak goroldio lehorrean neurtuak, 2019an ToxicWatch fundazioak lortutakoekin alderatuta.

19.taula. Cr, Ni, Cu, Ti, Fe eta Ba metalen kontzentrazioak C1 laginean.

Metala	Kontzentrazioa (µg/g)	
	ICP-MS	2019 ToxicWatch
Cr	3,1 ± 1,9	5,2
Ni	4,8 ± 1,0	1,3
Cu	11,5 ± 0,8	1,7
Ti	13,0 ± 1,1	x
Fe	1035 ± 37	x
Ba	67 ± 10	x

Nikel zein kobrean lortutako emaitzak desbideratze estandar nahiko txikia aurkeztu dute. Kromoaren kasuan aldiz, laginen arteko diferentzia esanguratsuagoa dela esan dezakegu. Ni eta Cu metalen kontzentrazioan iguera bat ikus daiteke azken urteotan. C1 laginaren kokalekua aztertuz eta

beste metaletan aurkeztu den igoera ere kontuan hartuta, inguruan kutsadura iturri bat dagoela ondoriozta dezakegu.

Aldiz, kromoaren kasuan ezin da argi eta garbi esan zein izan den aldaketa, laginen arteko errepikakortasuna ez baita horren argia izan. Hala ere, ikus dezakegu metal honen kasuan, kontzentrazio igoera esanguratsurik ez dela egon.

Hiru metal hauez gain, aipatu beharra dago beruna, kadmioa, merkurioa eta artsenikoaren kasua. Lau metal hauek detektaezinak izan dira ICP-MS bidez. Agian, aplikatutako diluzioak handiegiak izan dira metal hauentzat. 2019ko datuetan oinarrituta metal astun hauen kontzentrazioa orokorrean oso baxua zen, beraz, esan genezake, metal hauek ehuneko txikietan aurkitzen direla oraindik goroldioan, beste metalekin alderatuz.

Burdinaren kontzentrazioa C1 laginean, oso esanguratsua da beste metalekiko. Hala ere, ezin dezakegu guztiz esan honen eragilea inguruko kutsatzaile bat izan den hala berez datorkion burdin kontzentrazio altu hau, aurreko urteetako daturik ez baitugu honen inguruan. Barioaren kontzentrazioa ere ez da oso baxua izan, zinkaren kontzentrazio antzekoan dagoela esan dezakegu. Azkenik, titanioa kobreakin alderatu dezakegu, baina burdin zein barioan bezalaxe ezin dezakegu ziurtatu azken urteotan egon denik honen igoera, ez baitugu aurreko daturik.

Atal honetan aztertutako hainbat metal, manganeso zein zinka bezala, Poloniako parke nazionalako datuekin aldera daitezke. Burdinari dagokionez, Zubietako erraustegiko laginean agertutako kontzentrazioa altuagoa izan da aipatutako ikerketakoan baino. Izan ere, Poloniako ikerketan aurkitutako burdin kontzentrazioa 663,6 µg/g izan da batz bestez. Aldiz, kobrea zein nikelaren kontzentrazioa Poloniako parkeko goroldioan altuagoa izan da C1 laginean baino. Bi metal horiek izan dira 2019tik igoera bat aurkeztu dutena

atal honetan, baina ikus daitekeenez, beste herrialdeetako kontzentrazioak alderatuz, ez da oso esanguratsua balio hau.⁽²⁴⁾ Honekin, esan genezake, Zubietako erraustegiak eragindako kobre eta nikelaren kutsadura ez dela horren esanguratsua Kampinos Parke Nazionalarekin alderatuta. Aldiz, burdinaren isuria aipagarriagoa da lan honetako kasuan.

Titanioa ere aldera dezakegu beste herrialde batzuetako ikerketekin. Belgikako eta Alemaniako bost eskualde ezberdinetako zortzi zohikaztegietan ikerketa bat burutu zen, titanioaren akumulazioa goroldioan aztertzeko. Ikerketa horretako kontzentrazioak erreparatuz, argi eta garbi esan dezakegu gure goroldioan aurkitzen den titanio kontzentrazioa ez dela esanguratsua. Izan ere, lan horretan landutako goroldio gehienak 20-50 mg/L kontzentrazio tartean aurkitzen baitziren, denak gurearen gainetik daudelarik.⁽²⁵⁾

Barioaren kasuan aldiz, Italia eta Antartika kontinentalean burututako ikerketa batekin alderatu ditzakegu kontzentrazioak. Aipatutako ikerketan ikusten da barioaren kontzentrazioak aldakortasun handia duela goroldio batetik bestera. Gainera, Italian aurkitutako kontzentrazioak askoz baxuagoak izan dira, beraz, klimaren aldaketak metal hauen kontzentrazioan eragiten duela ondorioztatu dute. Hau kontuan izanik, gure datuak Italian lortutako kontzentrazioekin alderatuko ditugu eta ikusi da gure laginak bario gehiago aurkezten duela.⁽²⁶⁾ Hau kontuan izanik, esan genezake bario isuriren bat egon daitekeela erraustegiaren inguruan, baina hau ziurtatzeko urte ezberdinetako analisisian egin eta alderatu beharko liriteke.

Azkenik, aluminioaz hitz egingo dugu. Honen kontzentrazioa C1 laginean oso altua izan da. Ezin dugu kontzentrazio zehatza eman, tarte linealetik kanpo gelditu baita hau, baina bai esan dezakegu burdina zein manganesoa baino kontzentrazio altuagoetan aurkitzen dela. Honen arrazoia, aurreko metaletan bezala, ezin daiteke determinatu, aurreko urteetan jasotako daturik ez baitugu eskuragarri. Hala ere, beste ikerketa batzuekin aldera daiteke lortutako datua. Serbian egindako ikerketa batean, hainbat

herrietako goroldioa analizatu eta bertako aluminio kontzentrazioa determinatu zen. Lan horretan lortutako aluminio kantitatea gurean baino askoz ere baxuagoa dela ziurtatu dezakegu. Honekin ondoriozta dezakegu seguruenik aluminio isuriren bat dagoela inguruan.⁽²⁷⁾

4. ONDORIOAK

Lan honen helburua Zubietako erraustegiaren inguruan metatzen den goroldioaren metal astunen kontzentrazioa determinatzea izan da. Horretarako,ugar espektroskopia atomikoa zein ICP-MS erabili dira. Hiru goroldio mota zeuden, lekuan zein espezia ezberdintzen zirenak. Horietatik bat izan da interes handieneko goroldioa, C1 izenekoa, hau baita erraustegiaren inpakturik handiena jasango duen eremuko goroldioa.

Ikerketa burutzeko, digestio metodo egokia aukeratzetik abiatu gara. Honen ondorio gisa, ikusi da mikrouhin bidezko digestioa izan dela egokiena, denbora zein praktikotasun aldetik abantaila gehiago aurkeztu baititu. Aldiz, digestio lehorra mantsoa izan da eta prozesuan oztopo asko agertu dira. Beraz, lehen probaren ostean, analisi guztiak mikrouhin bidez burutzea erabaki da.

Sugar espektroskopia atomiko bidez zinkaren eta manganesoaren analisia burutu da. Honetarako, hainbat frogaren ostean, diluzio egokia aukeratu da, kontzentrazioak esperotakoak baino altuagoak izan baitira. Honela, digestio zein diluzio egokiak izanik, C1 laginaren analisia burutu da.

Manganesoari dagokionez, argi ikusi da C1 laginak duela honen kontzentrazio altuena. Gainera, 2019ko datuekin alderatuz, gorakada nabarmen bat ikusi da, erraustegiaren inpaktua azaleratuz. Zinkaren kasuan ere berdin ikusi da, gorakada nabarmenak kutsaduraren berri emanez. Hala ere, kasu honetan ez da C1 lagina izan kontzentrazio altuena azaleratu duena. Gainera, ikusi da, beste ikerketa batzuk oinarritzat hartuz, beste herrialde batzuetan baina kontzentrazio altuagoa aurkeztu duela gure laginak.

Hau honela ikusirik eta kontuan hartuz lagin bakoitzaren kokalekua, ondorioztatu da aire bidezko kutsadura nabariagoa izan dela manganesoaren kasuan zinkaren kasuan baino. Izan ere, zinkaren kontzentrazioa ez baita

asko aldatzen zuzeneko aire transmisiotik (C1), tapatuago dauden guneeetako goroldioetara (C3 eta C').

ICP-MS bidez aldiz, askoz ere metal gehiagoren analisia burutu da. Honetarako, azidotasun zein kontzentrazio ezberdinak erabili behar izan dira, baina metal guztiak analisi bakarrean determinatu dira.

Analisi honetan, nikel zein kobrearen kontzentrazio igoera bat ikusi da. Beraz, erraustegiak metal hauen isuria ere burutzen duela ondorioztatu da. Horrez gain, sugar espektroskopia atomiko bidez lortutako ondorioak ziurtatu dira, manganesoaren eta zinkaren kontzentrazio igoerak azaleratu baitira metodo honen bidez ere.

Aldiz, merkurio, kromo, artseniko, kadmio eta beruna metal astunen aldaketa esanguratsurik ez da nabaritu. Kromoaren kasuan kontzentrazio mantentze bat zein jaitsiera bat nabaritu baita. Beste hiru metalak detektaezinak izan dira erabilitako baldintzetan, beraz, oso kontzentrazio baxuan, aztarna gisa, jarraitzen dutela ondorioztatu da.

Azkenik, aurreko urteetan analizatu ez diren baina ikerketa honetan agertu diren hainbat metal ditugu. Aluminio eta burdinaren kontzentrazioak oso aipagarriak izan dira, izugarritzko balioak aurkeztu baitituzte. Barioa eta titanioa ere agertu dira, nahiz eta ez izan beste bi metalak bezain kontzentrazio altuan. Hala ere, aipatu beharra dago titanioaren kontzentrazioa ez dela aipagarria izan beste herrialdeetako datuekin alderatuta.

Azken metal horien arrazoia ezin izan da zehaztu, izan ere ez baitugu aurreko urteetako hauen daturik. Beraz, ezin dugu esan goroldioak berezko dituen metal horiek hala kutsadura iturri baten ondorio izan diren.

Laburbilduz, ondoriozta dezakegu Zubietako erraustegiak ingurunean inpaktua sortu duela dagoeneko, batez ere manganeso metalaren igoera bat azalduz. Metal honen transmisioa aire bidez horren zuzena izanik eta kontuan hartuz erraustegia zulo batean egongo balitz bezala dagoela kokatua, inguruko herrietan izan dezakeen inpaktua altua da, honela bertako biztanleengan osasun arazoak ekarriz.

CONCLUSIONS

The aim of this study was to determine the concentration of heavy metals in the accumulated moss near the incinerator in Zubieta. For this purpose, both flame atomic spectroscopy and ICP-MS have been used. There were three types of moss that differed in both place and species. One of them was the moss of greatest interest, C1, which is the area most affected by the incinerator.

In order to carry out the research we have chosen the appropriate digestive method. As a result, it has been observed that microwave digestion has been the most appropriate since it has had the greatest advantages in both time and practicality. On the contrary, dry digestion has been slow and there have been many obstacles in the process. Therefore, after the first test it was decided to perform all analyses by microwave.

Zinc and manganese have been analyzed by flame atomic spectroscopy. For this purpose, after several tests, an appropriate dilution was chosen, as the concentrations were higher than expected. Thus, an analysis of sample C1 was carried out, both in digestive conditions and in dilutions.

As for manganese, it has been shown that C1 has the highest concentration. In addition, a significant increase has been observed compared to 2019, with the impact of the incinerator showing. Zinc also showed a significant increase indicating contamination. However, in this case it is not

the sample C1 that shows the highest concentration. In addition, it has been observed that, from other studies, our sample presents a higher concentration than in other countries.

Considering the location of each sample, it has been concluded that air pollution has been more evident in the case of manganese than zinc. Because the zinc concentration does not vary much from the direct transmission of air (C1) to the mosses of the most covered areas (C3 and C').

By contrast, ICP-MS has been used to analyze many more metals. Different acidity and concentrations have been used, but all metals have been determined in a single analysis.

This analysis shows an increase in both nickel and copper concentrations. It has therefore been concluded that the incinerator also discharges these metals. In addition, the effects obtained by atomic absorption have been ensured, as increases in concentrations of manganese and zinc have also emerged by this method.

On the contrary, there are no significant changes in heavy metals such as mercury, chromium, arsenic, cadmium and lead. In the case of chromium, both concentration maintenance and decrease were noted. The other three metals have been undetectable under the conditions used and it has been concluded that they remain in very low concentration as indications.

Finally, we have a series of metals not analyzed in previous years but which have appeared in this study. The concentrations of aluminum and iron have been very high, as they have presented immense values. Barium and titanium have also appeared, although at a lower concentration than the other

two metals. However, it should be noted that the concentration of titanium has not been significant compared to other countries.

The reason for these latter metals could not be determined because data from previous years are not available. We cannot therefore say that these moss metals are caused by a source of contamination.

In summary, it can be concluded that incinerator from Zubieta has already generated an impact on the environment, especially with an increase in manganese metal. As the transmission of this metal is so direct through the air and considering that the incinerator is located as if it were in an orifice, its impact on the surrounding populations is high, giving rise to health problems on the local population.

5. ERREFERENTZIAK

⁽¹⁾ *El 99% de la población mundial respiramos aire contaminada.* (2022, abril 4). Noticias ONU. <https://news.un.org/es/story/2022/04/1506592>

⁽²⁾ Gallego-Cartagena, E., Morillas, H., Carrero, J. A., Madariaga, J. M., & Maguregui, M. (2021). Naturally growing grimmiaceae family mosses as passive biomonitors of heavy metals pollution in urban-industrial atmospheres from the Bilbao Metropolitan area. *Chemosphere*, 263, 2.

⁽³⁾ PM2.5. (2021, 10 de marzo). *Wikipedia, La enciclopedia libre.* <https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=PM2.5&oldid=133875900>.

⁽⁴⁾ Revilla, C. P. E. (2009). Contaminación por metales pesados (K. P. R. Ledezma) [Interview]. En *Revista Científica Ciencia Médica*.

⁽⁵⁾ ToxicWatch. (2020). *Biomonitoring research Zubieta Gipuzkoa Basque Country, 2019.*

⁽⁶⁾ Moharir, R. V., Gautam P., & Kumar, S. (2019). Waste treatment processes/technologies for energy recovery. En *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*, 4, 53-77.

⁽⁷⁾ Jayarama Reddy, P. (2011). *Municipal Solid Waste Management: Processing - Energy Recovery - Global Examples: Energy from Waste.*

⁽⁸⁾ Basile, A., Sorbo, S., Pisani, T., Paoli, L., Munzi, S., & Loppi, S. (2012). Bioaccumulation and ultrastructural effects of Cd, Cu, Pb and Zn in the moss *Scorpiurum circinatum* (Brid.) Fleisch. & Loeske. *Environmental Pollution*, 166, 208-211.

⁽⁹⁾ Zubietako erraustegia (2021, 30 de junio). *Wikipedia, La enciclopedia libre.* https://eu.wikipedia.org/w/index.php?title=Zubietako_erraustegia&oldid=8594479

⁽¹⁰⁾ Oti Wilberforce J.O. (2016). Review of Principles and Application of AAS, PIXE and XRF and Their Usefulness in Environmental Analysis of Heavy Metals. *IOSR Journal Of Applied Chemistry (IOSR-JAC)*, 9(6), 15-17.

⁽¹¹⁾ R.F. Lim, S.W. Lewis, (2013) in *Encyclopedia of Forensic Sciences* (Second Edition). Academic Press.

⁽¹²⁾ Zamora, R. D. (2017). Ventajas y desventajas del análisis por ICP-MS de metales pesados en muestras biológicas. *Boletín Institucional. Instituto Nacional de la Salud*, 23, 54-59.

⁽¹³⁾ Harris, D. C. (2016). *Análisis químico cuantitativo (3ª ed.)*. Reverté. 723-729.

⁽¹⁴⁾ Álvarez, J. M. F. (2001). *La Estadística en Química Analítica. Universidad de Navarra*.

⁽¹⁵⁾ J. C. Miller, James N. Miller (2002) *Estadística y Quimiometria para Química Analítica*. (4ª edición). Pearson Educación.

⁽¹⁶⁾ Harmens H. and the participants of the European Moss Survey, Heavy metals in European mosses: 2010 survey Monitoring manual, ICP Vegetation, CEH Project Number: C03077, 9 (2009)

⁽¹⁷⁾ Stefanut, S., Öllerer, K., Manole, A., Ion, M. C., Constantin, M., Banciu, C., Maria, G. M., & Florescu, L. I. (2019). National environmental quality assessment and monitoring of atmospheric heavy metal pollution - A moss bag approach. *Environmental Management*, 248, 3.

⁽¹⁸⁾ Ares, A., Aboal, J. R., Carballeira, A., Giordano, S., Adamo, P., & Fernández, J. A. (2012). Moss bag biomonitoring: a methodological review. *Science of The Total Environment*, 432, 143-158.

⁽¹⁹⁾ Productos y soluciones para la digestión química. (s/f). Gerhardt. de. <https://www.gerhardt.de/es/analisis-metodos/digestion-quimica/>

⁽²⁰⁾ Tedela, P. O., & Adebisi, A. O. (2020). Comparative Study of Two Digestion Methods for Heavy Metal Analysis in a Moss Species Collected in Ado-Ekiti, Nigeria. *Scholars Academic Journal of Biosciences*, 8(6), 177-178.

⁽²¹⁾ Jayalath, K., de Silva, R. C. L., & Deeyamulla, M. (2021). A Comparison of Heavy Metal Deposition in two Metropolitan Areas in Western Province of Sri Lanka Using the Moss Biomonitoring Methods. *Research Journal of Chemistry and Environment*, 25, 2.

⁽²²⁾ Mendil, D., Uzun, F., & Tuzen, M. (2017). Comparison of Wet and Microwave Sample Digestion Method for the FAAS and GFAAS Determination of Heavy Metal Concentrations in Moss and Lichen Samples. *Atomic Spectroscopy*, 38(1), 19.

⁽²³⁾ Agilent Technologies Australia. (2017). *Flame Atomic Absorption Spectroscopy Analytical Methods (14a ed.)*.

⁽²⁴⁾ E. Stryjewska, B. Krasnodębska-Ostręga, H. Biata, J. Teperk, S. Rubel. (1994). Heavy Metal Determination in Moss Samples from the Kampinos National Park. *Chemia Analityczna*, 39(483), 484–490.

⁽²⁵⁾ Kempter, H., & Frenzel, B. (2008). Titanium in ombrotrophic Sphagnum mosses from various peat bogs of Germany and Belgium. *The Science of the Total Environment*, 392(2–3), 324–334.

⁽²⁶⁾ Bargagli, R., Brown, D. H., & Nelli, L. (1995). Metal biomonitoring with mosses: procedures for correcting for soil contamination. *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)*, 89(2), 169–175.

⁽²⁷⁾ Sabovljevic, M., Vukojevic, V., Mihajlovic, N., Drazic, G., & Vucinic, Z. (2005). Determination of heavy metal deposition in the county of Obrenovac (Serbia) using mosses as bioindicators: I. Aluminum (Al), arsenic (As), and boron (B). *Archives of Biological Sciences*, 57(3), 205–212.