



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

Τμήμα Μηχανικών
Περιβάλλοντος
Πολυτεχνική Σχολή

Εργαστηριακές Ασκήσεις Περιβαλλοντικής
Χημείας – Περιβαλλοντικής Γεωχημείας

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΥΛΗΣ ΕΛΑΦΟΥΣ

Αγγελική Απ. Γαλάνη

Χημικός PhD

Εργαστηριακό Διδακτικό Προσωπικό (ΕΔΙΠ)



ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Έδαφος: Πολύπλοκο μείγμα ανόργανων και οργανικών υλικών

- Το $\frac{1}{2}$ έως τα $\frac{2}{3}$ του συνολικού όγκου του εδάφους, αποτελούνται από στερεή ουσία και από αυτή ποσοστό 90% είναι ανόργανο,
- ενώ το υπόλοιπο οργανικό.

Οργανική ουσία

- Το σύνολο του οργανικού άνθρακα ο οποίος προσδιορίζεται εργαστηριακά με την υγρή οξείδωση ή με την καύση, ονομάζεται οργανική ουσία.
- Εναλλακτικά με τον όρο οργανική ουσία, θα μπορούσε κανείς να χρησιμοποιήσει τον όρο χούμο. Η διαφορά ανάμεσα στους δύο όρους είναι ότι ενώ η οργανική ουσία είναι δυνατόν να διασπαστεί περαιτέρω, ο χούμος διασπάται μεν αλλά με πολύ μεγάλη δυσκολία. Οι δύο όροι για λόγους ευκολίας χρησιμοποιούνται συχνά σα να έχουν την ίδια έννοια χωρίς αυτό να ισχύει πλήρως.

- Την οργανική ουσία και τις χουμικές ουσίες γενικότερα, είναι δυνατόν να τις συναντήσουμε τόσο στο έδαφος, όσο και σε υδάτινα οικοσυστήματα, σε λύματα, σε αποθέσεις λιγνιτών, λιθάνθρακα, καθώς και αλλού.
- Είναι μη τοξικές ουσίες και η παρουσία τους στο έδαφος είναι ευπρόσδεκτη, μπορεί όμως να είναι δυσάρεστη στο πόσιμο νερό.



ΜΗ ΧΟΥΜΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

Στην κατηγορία αυτή, ανήκουν οι ενώσεις που δεν έχουν επηρεαστεί από τη διαδικασία της χουμοποίησης, άρα βρίσκονται είτε στην αρχική, είτε στην ελαφρά τροποποιημένη μορφή τους (δεν έχουν αποσυντεθεί).

Αναλυτικότερα εδώ ανήκουν ενώσεις όπως:

- υδατάνθρακες
- οξέα
- λίπη
- πρωτεΐνες
- λιγνίνες
- χρωστικές
- μεγάλη ποικιλία αλειφατικών ή αρωματικών ετεροκυκλικών οξέων
- οξικό οξύ
- αμινοξέα και άλλα οξέα.

ΧΟΥΜΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

Διακρίνονται σε τρία βασικά κλάσματα, με βάση τη διαλυτότητά τους

- Δείγμα εδάφους που περιέχει χουμικές ουσίες, εκχυλίζεται με διάλυμα ισχυρής βάσης και το έδαφος με διήθηση απομακρύνεται από το διάλυμα.
- Στο διάλυμα κατόπιν προστίθεται οξύ.

Οι χουμικές ουσίες ταξινομούνται με βάση τη διαλυτότητα τους ως εξής:

Χουμίνη:

Το οργανικό κλάσμα που δεν εκχυλίστηκε από το εδαφικό δείγμα.

Χουμικό οξύ:

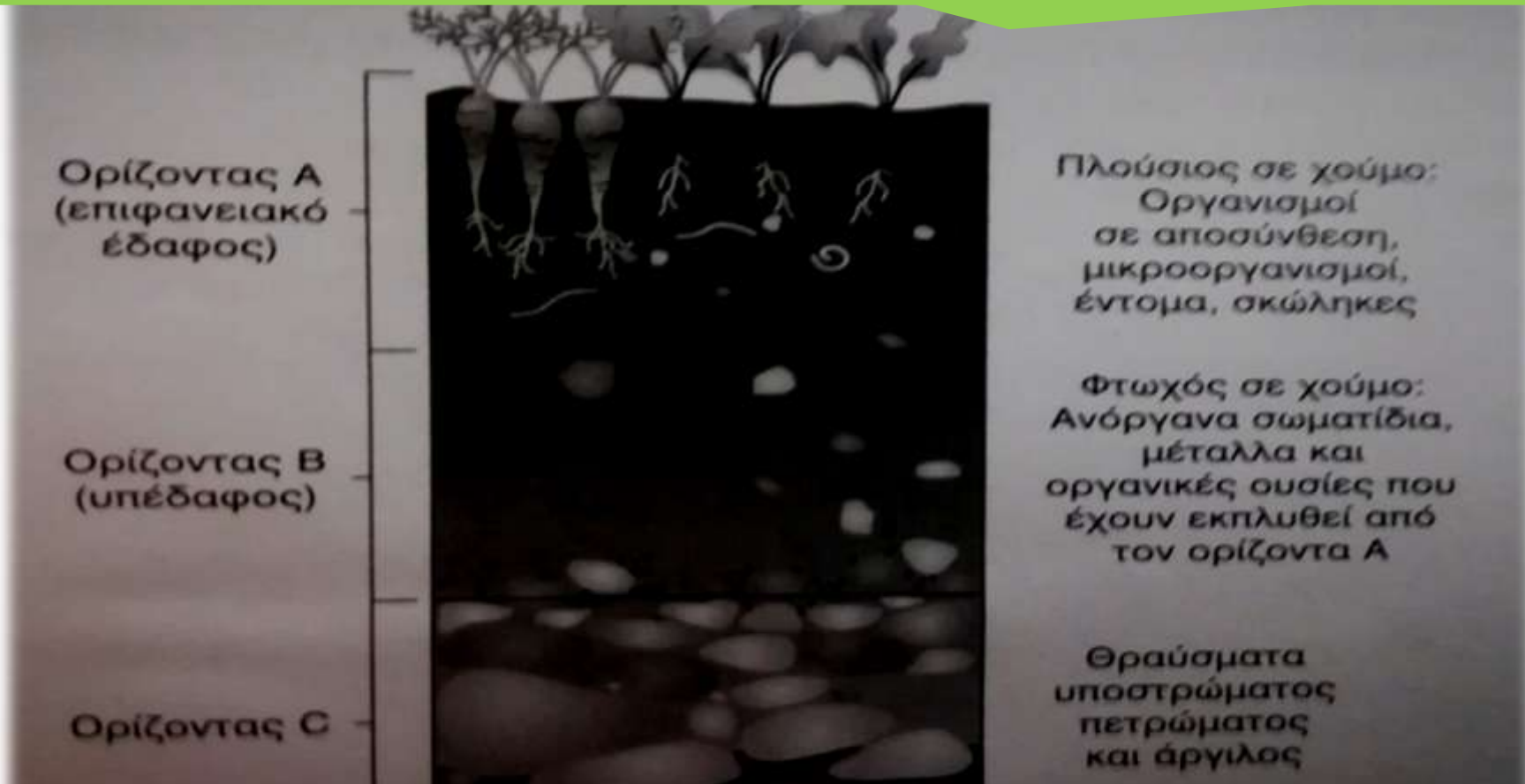
Το οργανικό κλάσμα που καθιζάνει στο διάλυμα μετά από την προσθήκη οξέος σε αυτό.

Φουλβικό οξύ:

Το οργανικό κλάσμα που μένει στο διάλυμα όταν προστίθεται οξύ σε αυτό.

Τυπικό έδαφος:

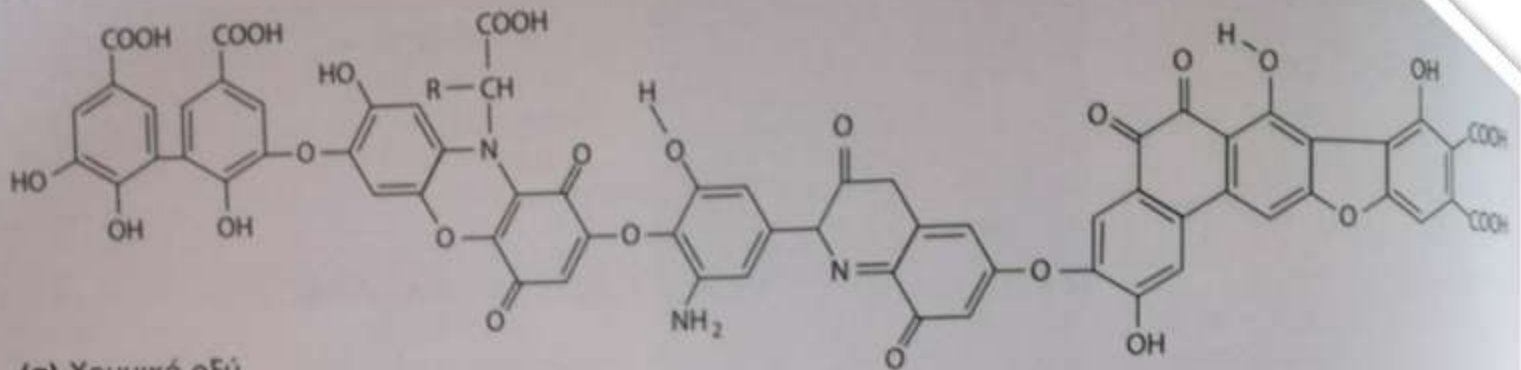
Τρεις κύριες εδαφικές στρώσεις ή ορίζοντες. Το πάχος τους ποικίλλει κατά πολύ ανάλογα με τον εδαφικό τύπο.



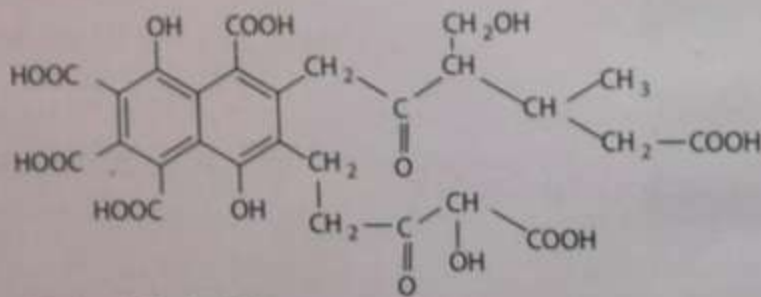
Εικόνα προερχόμενη από το βιβλίο: «Αρχές Περιβαλλοντικής Χημείας», James E. Girard, Επιμέλεια ελληνικής έκδοσης Μόσχος Πολυσίου, Πέτρος Ταραντίλης, Χρήστος Παππάς, Μετάφραση Αικατερίνη Βενετσάνου, Χριστίνα Μήτση, Επιστημονικές Εκδόσεις ΠΑΡΙΣΙΑΝΟΥ Α.Ε., 2018

Ορίζοντας Α, επιφανειακό έδαφος

- Έχει σκούρο χρώμα και περιέχει το μεγαλύτερο ποσοστό του εδαφικού χούμου.
- Αποτελείται από αποσυντιθέμενα φυτικής και ζωικής προέλευσης υλικά και είναι πλούσιος σε μικροοργανισμούς, καθώς και άλλους ζωντανούς οργανισμούς (σκουλήκια, έντομα, μικρά ζώα), που δημιουργούν στοές απαραίτητες για τον αερισμό του εδάφους.



(α) Χουμικό οξύ



(β) Φουλβικό οξύ

Εικόνα προερχόμενη από το βιβλίο: «Αρχές Περιβαλλοντικής Χημείας», James E. Girard, Επιμέλεια ελληνικής έκδοσης Μόσχος Πολυσίου, Πέτρος Ταραντίλης, Χρήστος Παππάς, Μετάφραση Αικατερίνη Βενετσάνου, Χριστίνα Μήτση, Επιστημονικές Εκδόσεις ΠΑΡΙΣΙΑΝΟΥ Α.Ε., 2018

Σπουδαιότητα Οργανικής ουσίας

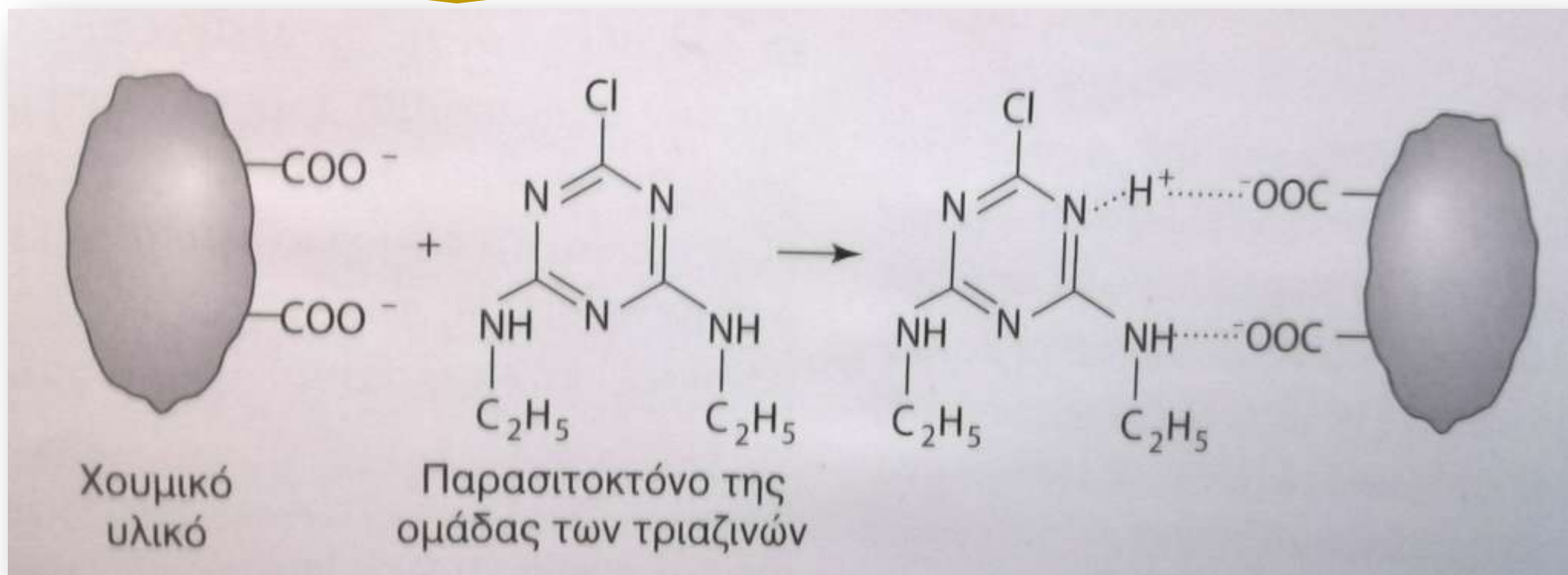
- Η οργανική ουσία επηρεάζει τόσο τις φυσικές όσο και τις χημικές ιδιότητες του εδάφους:
 - συμβάλει στη γονιμότητα των εδαφών,
 - αποτελεί υπόστρωμα ανάπτυξης μικροοργανισμών,
 - συμμετέχει στη δημιουργία της εδαφικής δομής,
 - συμβάλλει στην εξασφάλιση των απαραίτητων συνθηκών αερισμού και ανάπτυξης του ριζικού συστήματος των φυτών,
 - συγκρατεί τα τοξικά μέταλλα και τις οσμές και συμμετέχει με τον τρόπο αυτό στην προστασία του φυσικού περιβάλλοντος,
 - αυξάνει την ιονανταλλακτική ικανότητα των εδαφών,
 - αυξάνει την ρυθμιστική ικανότητα των εδαφών,
 - αυξάνει την ικανότητα συγκράτησης υγρασίας των εδαφών.

Δέσμευση ιόντων μετάλλων: **Από τις πιο σημαντικές διεργασίες στις οποίες διαδραματίζουν ρόλο οι χουμικές ενώσεις**

- Ο χούμος έχει καρβοξυλομάδες και φαινυλομάδες που χάνουν εύκολα H^+ . Με τον τρόπο αυτό ο εδαφικός χούμος σε ουδέτερο περίπου pH, αποκτά αρνητικό φορτίο.
- Λόγω του αρνητικού αυτού φορτίου, ο χούμος δρα ως ανταλλάκτης κατιόντων. Αυτό φυσικά συμβαίνει όταν βρεθούν στο περιβάλλον του οργανικά κατιόντα.

Παρασιτοκτόνα της ομάδας των τριαζινών, διαθέτουν άζωτο και έχουν την ικανότητα να σχηματίσουν κατιόντα τεταρτοταγούς αμμωνίου σε $pH < 8$. Όταν υπόγειο νερό που περιέχει τριαζίνες βρεθεί σε περιβάλλον εδαφικού χούμου, η τριαζίνη λόγω ηλεκτροστατικής έλξης εγκλωβίζεται στην επιφάνεια του χούμου.

Παρασιτοκτόνο ομάδα τριαζινών που μέσω ηλεκτροστατικής έλξης συγκρατείται στην επιφάνεια χουμικού υλικού



Εικόνα προερχόμενη από το βιβλίο: «Αρχές Περιβαλλοντικής Χημείας», James E. Girard, Επιμέλεια ελληνικής έκδοσης Μόσχος Πολυσιού, Πέτρος Ταραντίλης, Χρήστος Παππάς, Μετάφραση Αικατερίνη Βενετσάνου, Χριστίνα Μήτση, Επιστημονικές Εκδόσεις ΠΑΡΙΣΙΑΝΟΥ Α.Ε., 2018



ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Α. Αντιδραστήρια – Σκεύη - Όργανα

- H_3PO_4 85 %, πυκνό H_2SO_4
- Στερεό NaF
- Διάλυμα $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1 N. 49,7 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, διαλύονται σε H_2O (τελικός όγκος 1L).
- Διάλυμα $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,5 N. Σε 139 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, προσθέτονται 7 mL π. H_2SO_4 και ακολουθεί αραίωση μέχρι του 1 L με νερό.
- Δείκτης διφενυλαμίνης. 0,5 g διφενυλαμίνης, (Reagent Grade), διαλύονται σε 20 mL H_2O και 100 mL π. H_2SO_4 .
- Ξηρό έδαφος
- Υδροβολείς
- Κωνική φιάλη 500 mL
- Ογκομετρικοί κύλινδροι 500 και 50 mL
- Σιφόνια μέτρησης 10 mL
- πουάρ
- Προχοΐδα
- Πιπέτες παστέρ
- Ηλεκτρονικός ζυγός

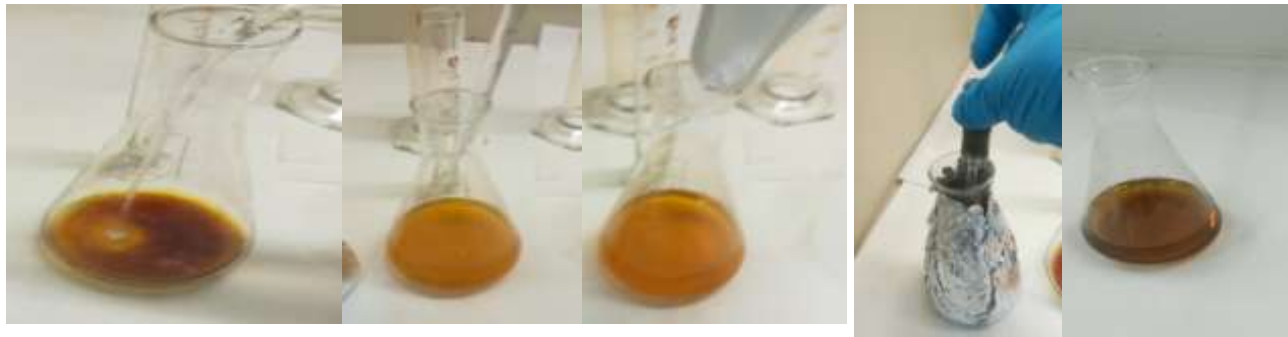
B. Πειραματική πορεία

1. 0,2-0,5 g ξηρού κοσκινισμένου εδαφικού δείγματος, τοποθετούνται σε κωνική φιάλη των 500 mL και σε αυτή προστίθενται με σιφώνι μετρήσεως, 10 mL δ. $K_2Cr_2O_7$ 1 N. Ακολουθεί περιστροφική ανάδευση.
2. Προστίθενται στο δείγμα 20 mL π. H_2SO_4 , μετρημένα με ογκομετρικό κύλινδρο.
3. Ακολουθεί αργή και περιστροφική ανάδευση για περίπου για 1 min. Η διαδικασία πρέπει να γίνει με μεγάλη προσοχή, ώστε να επιτευχθεί πολύ καλή ανάδευση των αντιδραστηρίων με το έδαφος. Επισημαίνεται ότι το έδαφος θα πρέπει να βρίσκεται μέσα στο διάλυμα και όχι στα τοιχώματα της φιάλης.



Η διεξαγωγή των βημάτων 1 έως και 5 γίνεται σε απαισιωγό τόσο για το δείγμα, όσο και για τον τυφλό προσδιορισμό.

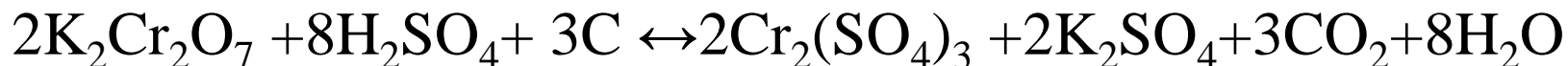
4. Ακολουθεί αναμονή για χρόνο 30min.
5. Στην συνέχεια προστίθενται στο δείγμα 200 mL H₂O, 10 mL (85 %) H₃PO₄, 0,2 g NaF και 15 σταγόνες δείκτη διφενυλαμίνης.



6. Ογκομετρείται το δείγμα με διάλυμα ένυδρου θειικού σιδήρου, (με ταυτόχρονη ΕΝΤΟΝΗ ΑΝΑΔΕΥΣΗ σε όλη τη διάρκεια της ογκομέτρησης), μέχρι το χρώμα να μεταβληθεί σε λαμπρό πράσινο.
7. Η διαδικασία που περιγράφηκε ακολουθείται ακριβώς ίδια και για τον τυφλό προσδιορισμό. (Δηλαδή στην κωνική τα πάντα εκτός εδαφικού δείγματος).

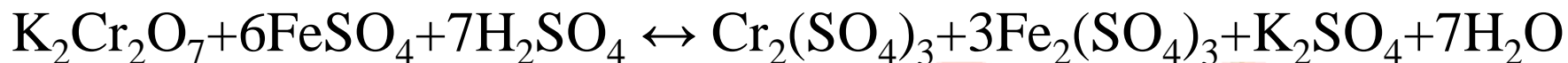
Βήματα 1 έως και 4

A. Οξείδωση οργανικής ύλης με οξειδωτικό μέσο το διχρωμικό κάλιο σε ισχυρά όξινο περιβάλλον (πυκνό H_2SO_4). Το Cr^{6+} ανάγεται σε Cr^{3+} :



Βήμα 6: Ογκομέτρηση

B. Ο Fe^{2+} οξειδώνεται σε Fe^{3+} από τα εναπομείναντα διχρωμικά ανιόντα και το Cr^{6+} ανάγεται σε Cr^{3+}



Στο βήμα 5, η προσθήκη H_3PO_4 , γίνεται διότι αυτό καθιστά φανερή την αλλαγή χρώματος του δείκτη (διφαινουλαμίνη), στο τελικό σημείο της ογκομέτρησης.

Ογκομέτρηση τυφλού



Ογκομέτρηση δείγματος



Τυφλό



Δείγμα

Σ. Μετρήσεις

Εδαφικό Δείγμα

Αρχική ένδειξη προχοΐδας	...mL $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,5 N
Τελική ένδειξη προχοΐδαςmL $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,5 N
Διαφορά: (Δίνει τα mL $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,5 N τα οποία καταναλώθηκαν στην ογκομέτρηση)mL $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,5 N

Τυφλό

Αρχική ένδειξη προχοΐδας	...mL $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,5 N
Τελική ένδειξη προχοΐδας	...mL $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,5 N
Διαφορά: (Δίνει τα mL $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,5 N τα οποία καταναλώθηκαν στην ογκομέτρηση)	...mL $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,5 N

D. Αποτέλεσμα

Δώστε το αποτέλεσμα με βάση το ότι:

Ο οργανικός άνθρακας (%) δίνεται από τον τύπο:

$$\text{Corg \%} = (S - T) \times N \times 0.3 / W$$

όπου:


- **W:** το βάρος του δείγματος σε g,
- **N:** η κανονικότητα του διαλύματος $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, που χρησιμοποιήθηκε ως τιτλοδότης στην ογκομέτρηση, (είναι 0,5 N),
- **T:** τα mL του διαλύματος $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,5 N που καταναλώθηκαν κατά την ογκομέτρηση του εδαφικού δείγματος,
- **S:** τα mL του διαλύματος $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,5 N που καταναλώθηκαν κατά την ογκομέτρηση στον τυφλό προσδιορισμό, (επιτρεπτά όρια: 9,5 - 20,5 mL).

Η % οργανική ουσία του εδάφους δίνεται από τον τύπο

$$(\% \text{ οργ.ουσία}) = (\% \text{ οργανικός C}) \times 1,724$$



ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ



Εξηγήστε τι επίπτωση έχει στην περιεκτικότητά της σε οργανική ουσία, η άρδευση μιας έκτασης από :

- **Λίμνη που δέχεται υγρά αστικά λύματα.**
- **Γεώτρηση μεγάλου βάθους.**

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- «Αρχές Περιβαλλοντικής Χημείας», James E. Girard, Επιμέλεια ελληνικής έκδοσης Μόσχος Πολυσίου, Πέτρος Ταραντίλης, Χρήστος Παππάς, Μετάφραση Αικατερίνη Βενετσάνου, Χριστίνα Μήτση, Επιστημονικές Εκδόσεις ΠΑΡΙΣΙΑΝΟΥ Α.Ε., 2018.
- Καλαβρουζιώτης Ιωάννης, «Εργαστηριακές Ασκήσεις Γεωχημείας», Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος & Φυσικών Πόρων, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Αγρίνιο 2008-2009.
- Γαλάνη Α. Αγγελική, Καλαβρουζιώτης Κ. Ιωάννης, “ Σημειώσεις Εργαστηριακών Ασκήσεων Περιβαλλοντικής Χημείας-Γεωχημείας ”, Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος & Φυσικών Πόρων, Πολυτεχνική Σχολή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Ιούνιος 2017.