

ΑΛΕΞΑΝΔΡΕΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΚΑΙ ΔΙΑΙΤΟΛΟΓΙΑΣ

**ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ (As),
ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ (Mn), ΜΟΛΥΒΔΟΥ (Pb), ΣΙΔΗΡΟΣ (Fe) ΣΕ ΔΙΚΤΥΑ ΠΟΣΙΜΟΥ
ΝΕΡΟΥ ΤΟΥ ΝΟΜΟΥ ΗΡΑΚΛΕΙΟΥ ΚΡΗΤΗΣ**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΑΠΑΤΑΞΙΑΡΧΗΣ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ-ΤΥΡΑΚΗΣ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΒΛΑΤΣΙΟΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2013

Περιεχόμενα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	4
I. ΠΕΡΙΛΗΨΗ	4
II. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	6
1. ΝΕΡΟ.....	6
1.1 ΓΕΝΙΚΑ	6
1.2 Σύσταση και δομή του μορίου	8
1.3. Κύκλος του νερού	10
1.4 Φυσικοχημικές ιδιότητες	13
1.5 Σημασία του νερού για τον άνθρωπο	17
1.6 Νομοθεσία για το πόσιμο νερό.....	19
2. ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ.....	21
2.1 Γενικά για τα βαρέα μέταλλα.....	21
2.2 Τα βαρέα μέταλλα στους οργανισμούς	22
2.3 Τοξικότητα των βαρέων μετάλλων	22
2.4 Αναλύσεις νερού σε βαρέα μέταλλα σε περιοχές της Ελλάδας	24
3. ΜΟΛΥΒΔΟΣ.....	28
3.1 Ιστορία και χρήσεις	28
3.2 Πηγές μόλυνσης και χημικά χαρακτηριστικά.....	29
3.3 Έκθεση στο μόλυβδο και απορρόφησή του	29
3.4 Τοξικότητα του μολύβδου στον άνθρωπο	31
4. ΑΡΣΕΝΙΚΟ.....	33
4.1 Ιστορία και χρήσεις	33
4.2 Πηγές μόλυνσης και χημικά χαρακτηριστικά.....	34
4.3 Έκθεση στο αρσενικό και απορρόφησή του	36
4.4 Τοξικότητα του αρσενικού στον άνθρωπο.....	36
5. ΜΑΓΓΑΝΙΟ	38
5.1 Ιστορία και χρήσεις	38
5.2 Πηγές μόλυνσης και χημικά χαρακτηριστικά.....	39
5.3 Πρόσληψη μαγγανίου και η σημασία του για τον άνθρωπο.....	40
5.4 Τοξικότητα του μαγγανίου στον άνθρωπο	41
6. ΣΙΔΗΡΟΣ.....	42
6.1 Ιστορία και χρήσεις	42
6.2 Πηγές μόλυνσης και χημικά χαρακτηριστικά.....	42

6.3 Η σημασία του σιδήρου για τον ανθρώπινο οργανισμό	44
6.4 Τοξικότητα του σιδήρου στον άνθρωπο	45
7. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΡΙΣΜΟΥ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΝΕΡΟ.....	46
7.1 Εισαγωγή – Ατομική Φασματοσκοπία	46
7.2 Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (AAS)	47
7.3 Ατομοποίηση με Χρήση Φλόγας (FAAS).....	49
7.4 Ατομοποίηση σε Ηλεκτροθερμαινόμενο Φούρνο Γραφίτη (ETAAS ή GFAAS).....	51
7.5 Ατομοποίηση με Σχηματισμό Υδριδίων (HGAAS)	54
III. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	56
8. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ – ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.....	56
8.1 Προέλευση – Δειγματοληψία – Συντήρηση δειγμάτων.....	56
9. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	58
9.1 Συσκευές – όργανα.....	58
9.2 Αντιδραστήρια.....	59
9.3 Αναλυτική Μέθοδος.....	60
9.4 Προσδιορισμός μαγγάνιου στα δείγματα νερών.....	62
9.5 Προσδιορισμός μολύβδου (Pb) στα δείγματα νερού	65
9.6 Προσδιορισμός σιδήρου (Fe) στα δείγματα νερών	69
9.7 Προσδιορισμός αρσενικού (As) στα δείγματα νερών.....	74
IV. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	78
10.1 Περιεκτικότητα δειγμάτων νερού σε μαγγάνιο	78
10.2 Περιεκτικότητα δειγμάτων νερού σε μόλυβδο.....	81
10.3 Περιεκτικότητα δειγμάτων νερού σε σίδηρο.....	84
V. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	89

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα πτυχιακή εργασία μας ανατέθηκε από τον Καθηγητή κ. Βλάτσιο Γεώργιο, ο οποίος είχε και την εποπτεία, κατά τη διάρκεια του εκπαιδευτικού έτους 2011-2012, στα πλαίσια των προπτυχιακών μας σπουδών στο Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης στο τμήμα Διατροφής και Διαιτολογίας.

Σκοπός της πτυχιακής εργασίας είναι να προσδιοριστεί η συγκέντρωση βαρέων μετάλλων (αρσενικό (As), μόλυβδος (Pb), μαγγάνιο (Mn), σίδηρος (Fe)) στο πόσιμο νερό σε δημόσια δίκτυα οικισμών, του νομού Ηρακλείου.

Θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε θερμά τον κ. Γεώργιο Βλάτσιο, επόπτη καθηγητή της εργασίας για την υπόδειξη του θέματος, τη συνεχή παρακολούθηση της πορείας της εργασίας και τη διόρθωσή της. Ευχαριστούμε πολύ τον κ. Καλαντζάκη Γεώργιο, διδάκτορα Χημικό και Εργαστηριακό Συνεργάτη του Τμήματος για τη συμβολή του στη διεξαγωγή των αναλύσεων στο φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης, αλλά και στην συνεχή του βοήθεια με τις πολύτιμες υποδείξεις του.

I. ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία επικεντρώνεται στον προσδιορισμό βαρέων μετάλλων στο πόσιμο νερό σε δίκτυα ύδρευσης οικισμών του νομού Ηρακλείου. Στην εργασία παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων σε δείγματα πόσιμου νερού από δημόσια δίκτυα παροχής, στους ακόλουθους οικισμούς του νομού Ηρακλείου: Δαμάστας, Φόδελε, Γαζίου, Ηρακλείου, Αλικαρνασού, Καρτερού, Γουβών, Μαλίων, Χερσονήσου, Αγ. Βαρβάρας, Γέργερης, Αγ. Δέκα, Τυμπακίου, Μοιρών και Ζαρού.

Για τον προσδιορισμό Βαρέων Μετάλλων (Mn, Pb, Fe, As), σε δείγματα πόσιμου νερού σε δίκτυα οικισμών του νομού Ηρακλείου, εφαρμόστηκε η μέθοδος της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης με φούρνο θερμαινόμενου γραφίτη. Η ανάλυση των δειγμάτων γίνεται μετά από όξυνση όλων των δειγμάτων με διάλυμα πυκνού HNO₃ (για τη σωστή συντήρησή τους).

Σε 45 δείγματα πόσιμου νερού από 15 δίκτυα ύδρευσης, βρέθηκε ότι η μέση συγκέντρωση του μαγγανίου είναι 0,44 μg/L, του μολύβδου 0,69 μg/L, του σιδήρου 4,12 μg/L και του αρσενικού 0,27 μg/L.

Διαπιστώθηκε έτσι ότι οι συγκεντρώσεις των δειγμάτων βρίσκονται κάτω από τα ανώτατα όρια που θέτει η Ελληνική νομοθεσία σε εναρμόνιση με οδηγία 98/83/ΕΚ της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

II. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΝΕΡΟ

«Ποτέ δεν ξέρουμε την αξία του νερού, μέχρι το πηγάδι να στερέψει»

Τόμας Φούλερ

Βρετανός ιστορικός και ιεροκήρυκας (1608-1661)

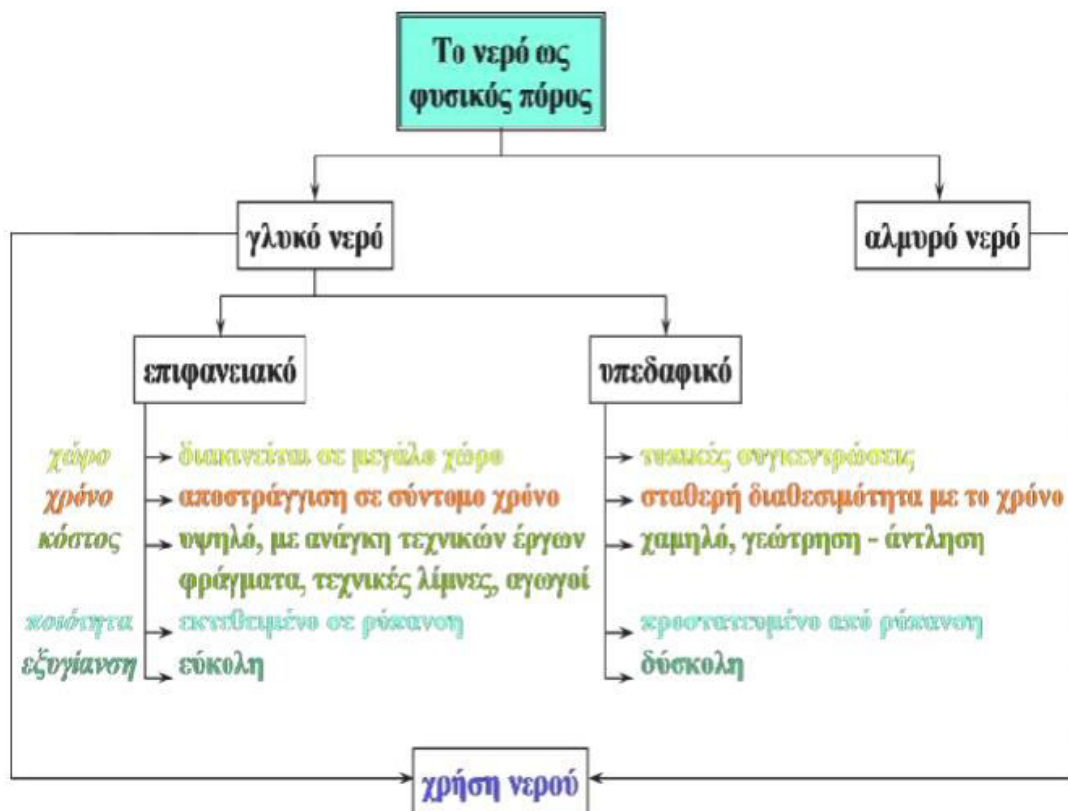
1.1 ΓΕΝΙΚΑ

Νερό (στην καθαρεύουσα ύδωρ), λέξη από την οποία προέρχονται και πολλοί παράγωγοι όροι (υδατικό, ένυδρο κλπ.). Είναι η περισσότερο διαδεδομένη χημική ένωση και είναι απαραίτητη σε όλες τις γνωστές μορφές ζωής στον πλανήτη. Το νερό μπορεί να θεωρηθεί ως φυσικός πόρος, ως οικονομικό αγαθό και ως περιβαλλοντικό στοιχείο, ανάλογα με το κύριο κριτήριο και το είδος της διαχείρισης. Σε σχέση πάντως με άλλους φυσικούς πόρους και με άλλα οικονομικά αγαθά έχει μία ιδιαιτερότητα: είναι μοναδικό και αναντικατάστατο. Ένα μέταλλευμα π.χ. μπορεί να αντικατασταθεί από κάποιο άλλο (φυσικό ή συνθετικό υλικό) στην καθημερινή χρήση και στην οικονομική ανάπτυξη. Το νερό όμως όχι, αφού αποτελεί προϋπόθεση της ανθρώπινης ύπαρξης και ζωής στον πλανήτη και δεν έχει υποκατάστατο στην ανάπτυξη. Η βιώσιμη (αιεφόρος) διαχείριση των υδατικών πόρων είναι η βασική παράμετρος της βιώσιμης ανάπτυξης (1).

Απαντάται και στις τρεις μορφές: στερεή (πάγος, χιόνι), υγρή (νερό πηγών, ποταμών, θαλασσών, λιμνών, γεωτρήσεων) και αέρια (υδρατμοί στην ατμόσφαιρα). Μερικές φορές προσκολλάται σε διάφορες χημικές ουσίες και σχηματίζει με αυτές ένυδρες ενώσεις, συνήθως κρυσταλλικές, όπως είναι ο ένυδρος θειικός χαλκός, το θειικό ασβέστιο κ.α. το νερό αυτό ονομάζεται «κρυσταλλικό νερό». Άλλοτε πάλι το νερό ενώνεται σταθερά με τα μόρια των χημικών ενώσεων και σχηματίζεται νέα χημική ένωση. Έτσι π.χ. το τριοξείδιο του θείου και το πεντοξείδιο του φωσφόρου

ενώνονται με το νερό και δίνουν νέες χημικές ενώσεις, το θειικό οξύ και το φωσφορικό οξύ. Το νερό αυτό ονομάζεται «χημικό» και δεν είναι δυνατό να απομακρυνθεί με θέρμανση όπως το κρυσταλλικό νερό (2).

Ως πόσιμο χαρακτηρίζεται το νερό που είναι καθαρό από φυσική, βιολογική και μικροβιολογική άποψη και μπορεί να καταναλώνεται χωρίς να θέτει σε κίνδυνο την υγεία του ανθρώπου. Το νερό πρέπει να είναι άχρωμο, άοσμο, δροσερό και με ευχάριστη γεύση. Δεν πρέπει να έχει μεγάλη σκληρότητα γιατί αυτή προκαλεί δυσκολίες στην καθημερινή αλλά και τη βιομηχανική του χρήση. Δεν πρέπει να περιέχει οργανικές ουσίες, βαρέα μέταλλα ούτε και παθογόνα παράσιτα ή μικρόβια. Η θερμοκρασία του πόσιμου νερού πρέπει να είναι σταθερή στους 10-15 °C (3).



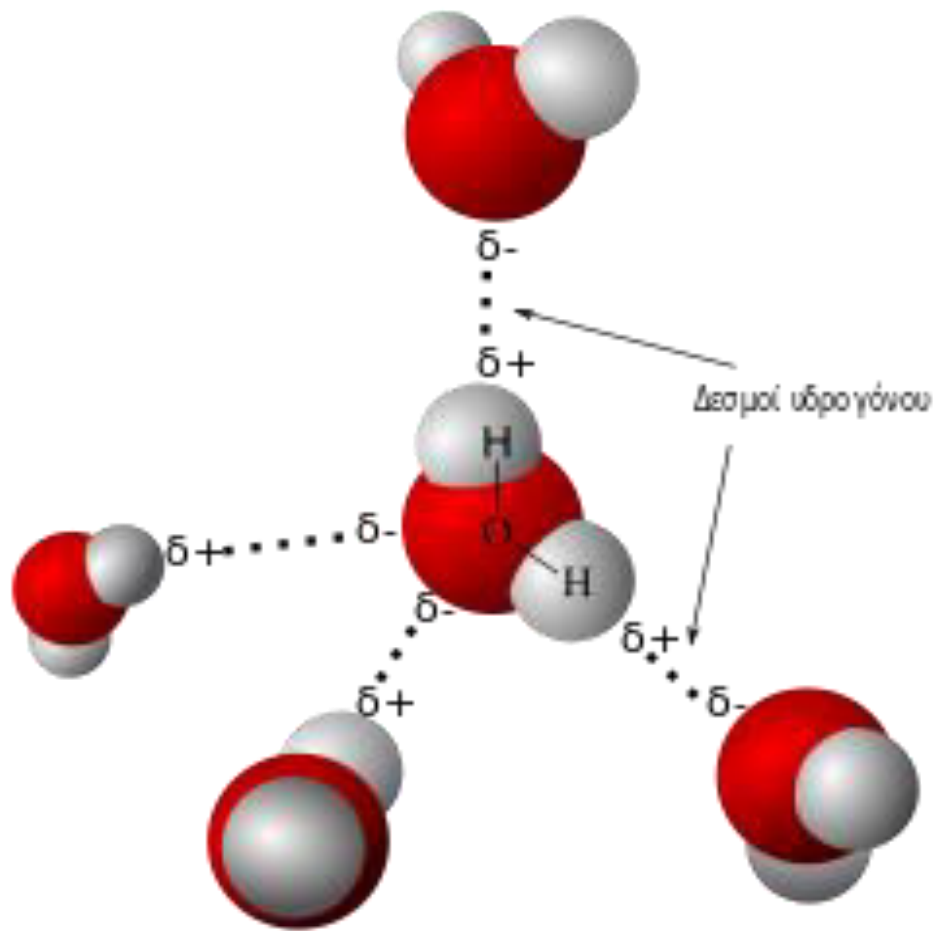
Εικόνα: Το νερό ως φυσικός πόρος(4)

Η έλλειψη του νερού κατά τη διάρκεια της ιστορίας του, συνδέθηκε με πολλά δεινά. Σήμερα ο κίνδυνος της έλλειψής του έγινε πιο ορατός σε όλες τις

χώρες. Τα επόμενα 25 χρόνια προβλέπεται ότι η χρήση νερού θ' αυξηθεί κατά 40% και θα χρειαστεί 17% περισσότερο νερό για την αγροτική παραγωγή, για να καλυφθούν οι ανάγκες του πληθυσμού σε τρόφιμα, σύμφωνα με τον FAO (Παγκόσμιος Οργανισμός Τροφίμων και Γεωργίας) (5).

1.2 Σύσταση και δομή του μορίου

Το νερό μέχρι το 18ο αιώνα θεωρούνταν ως στοιχείο. Πρώτος ο πατέρας της νεότερης χημείας Λαβουαζιέ απέδειξε ότι είναι ένωση του υδρογόνου και του οξυγόνου. Κάθε μόριο νερού περιέχει δύο άτομα υδρογόνου και ένα άτομο οξυγόνου. Έτσι ο χημικός τύπος του νερού είναι H_2O και η σχετική αναλογία βαρών του υδρογόνου και του οξυγόνου είναι 2,016: 16,000. Το μόριο του νερού δεν είναι γραμμικό, δηλαδή οι δεσμοί O-H δε βρίσκονται πάνω στην ίδια ευθεία, αλλά σχηματίζουν γωνία 104,5 μοιρών. Το μήκος του δεσμού O-H είναι 0,96 Å (Άγκστρεμ, 1 Å = 10⁻⁸ cm). Λόγω της γωνιακής διάταξης του δεσμού O-H, το μόριο του νερού είναι ασύμμετρο και έχει υψηλή διπολική ροπή. Το κέντρο του θετικού φορτίου βρίσκεται προς την πλευρά του υδρογόνου και του αρνητικού προς την πλευρά του οξυγόνου. Ο υψηλός πολικός χαρακτήρας του μορίου εξηγεί τη μεγάλη του διηλεκτρική σταθερά (78 στους 25°C) και άλλες ιδιότητες αυτού, όπως είναι η διάλυση ετεροπολικών ενώσεων στο νερό, ιδιότητα που το καθιστά ένα από τα καλύτερα διαλυτικά μέσα. Το νερό παρουσιάζει έντονα το φαινόμενο της σύζευξης, με τη δημιουργία δεσμών διά γέφυρας υδρογόνου. Τα μόρια δηλαδή του νερού σχηματίζουν δεσμούς μεταξύ του ηλεκτροθετικού υδρογόνου του ενός μορίου και του ηλεκτροαρνητικού οξυγόνου του άλλου μορίου. Δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των μορίων του νερού εξακολουθούν να υπάρχουν και σε υψηλή σχετικά θερμοκρασία. Έτσι, στους 25°C ο αριθμός των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μορίων του νερού έχει τέτοια τιμή, ώστε ο στοιχειομετρικός τύπος του, στους 25°C, δεν είναι ο γνωστός H_2O , αλλά **H180O90** (6).



1.3. Κύκλος του νερού

Το σύνολο των φυσικών νερών του πλανήτη αποτελούν τον υδροφόρο ορίζοντα. Το νερό και τα υδάτινα συστήματα στον πλανήτη Γη αποτελούν τη σημαντικότερη πηγή ζωντανών οργανισμών και ο ρόλος τους είναι ακρογωνιαίος για την βιοποικιλότητα και την διατήρηση ευαίσθητων οικοσυστημάτων και των βιογεωλογικών κύκλων. Υπολογίστηκε ότι η ποσότητα του νερού βρίσκεται στην επιφάνεια της Γης σε διαφορετικά περιβάλλοντα και μορφές.

Πίνακας 1.1: Ποσοστά κατανομής του νερού στη Γη

Πηγές νερού	Ποσοστό (%) επί του συνολικού όγκου του νερού στη Γη
Ωκεανοί	96
Πάγοι	3
Υπόγειοι υδροφορείς	1
Λίμνες και ποτάμια	0,01
Ατμοσφαιρικοί υδρατμοί	0,001

Τα υδάτινα συστήματα ανάλογα με τα φυσικά τους χαρακτηριστικά διακρίνονται σε: ωκεανούς θάλασσες, λίμνες, ποταμούς, χείμαρροι, λιμνοθάλασσες, παράκτιες περιοχές, υγροτόπους, υδρατμοί της ατμόσφαιρας και υπόγεια νερά. Υπάρχει σημαντική διασύνδεση της Λιθόσφαιρας με την Υδρόσφαιρα καθώς και μετατροπές ή επεμβάσεις (μετατροπές δασών ή υγροτόπων σε αγροτικές εκτάσεις) που μειώνουν την εξάτμιση των νερών επηρεάζοντας το μικροκλίμα της περιοχής με αποτέλεσμα τη διάβρωση των εδαφών, τη συσσώρευση ιζημάτων και την αλλαγή των χημικών και βιολογικών χαρακτηριστικών των υδάτινων συστημάτων.



Το φυσικό νερό καλύπτει το 75% της επιφάνειας της γης και το περισσότερο είναι αλμυρό, μόνο το 3% είναι γλυκό νερό και ένα μέρος αυτού είναι παγωμένο σε παγετώνες και παγόβουνα.

Σαν κύκλος που είναι, ο υδρολογικός κύκλος δεν έχει αρχή, αλλά είναι βολικό να ξεκινήσει κανείς απ' τη θάλασσα. Ο ήλιος, που κινεί τον κύκλο του νερού, θερμαίνει το νερό στη θάλασσα (στους ωκεανούς) το οποίο εν μέρει εξατμίζεται και ανυψώνεται με τη μορφή ατμού στον αέρα. Νερό εξατμίζεται ακόμα από τις λίμνες, τα ποτάμια και το έδαφος. Κατά την εξάτμιση του νερού από την επιφάνεια της γης απορροφάται το 30% της ενέργειας του ήλιου που φτάνει στην επιφάνεια της γης με μορφή ακτινοβολίας. Σε αυτό οφείλονται μετεωρολογικά φαινόμενα όπως τυφώνες και τροπικές καταιγίδες (7).

Η διαπνοή των φυτών είναι μια ακόμη λειτουργία που αποδίδει υδρατμούς στην ατμόσφαιρα. Η εξάτμιση και η διαπνοή από την ξηρά συχνά δεν διακρίνονται και έτσι μιλούμε για εξατμοδιαπνοή. Μια μικρή ποσότητα υδρατμών στην ατμόσφαιρα προέρχεται από την εξάχνωση, μέσω της οποίας μόρια από πάγους και χιόνια μετατρέπονται απευθείας σε υδρατμούς χωρίς να περάσουν από την υγρή μορφή. Ανοδικά ρεύματα αέρα ανεβάζουν τους υδρατμούς στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας, όπου οι μικρότερες πιέσεις που επικρατούν έχουν αποτέλεσμα τη μείωση της θερμοκρασίας. Επειδή όμως σε χαμηλή θερμοκρασία ο αέρας δεν μπορεί πια να συγκρατεί όλη τη μάζα των υδρατμών, ένα μέρος τους συμπυκνώνεται και σχηματίζει τα σύννεφα. Τα ρεύματα του αέρα κινούν τα σύννεφα γύρω απ' την υδρόγειο. Παράλληλα τα σταγονίδια νερού που σχηματίζουν τα σύννεφα συγκρούονται και μεγαλώνουν, και τελικά πέφτουν απ' τον ουρανό ως κατακρημνίσματα, η συχνότερη μορφή των οποίων είναι η βροχή. Το νερό της βροχής διαλύει διάφορα συστατικά της ατμόσφαιρας, π.χ. διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), λίγο οξυγόνο και άζωτο, συμπαρασύρει σκόνη, αιθάλη και άλλες αιωρούμενες ουσίες. Φτάνει στη γη ως αραιότατο οξύ, λόγω του διαλυμένου διοξειδίου του άνθρακα. Για τον λόγο αυτό, το φυσικό νερό διαλύει τα δυσδιάλυτα ανθρακικά άλατα του ασβεστίου και του μαγνησίου και τα μετατρέπει σε ευδιάλυτα όξινα ανθρακικά άλατα των στοιχείων. Μια μορφή κατακρημνίσματος είναι το χιόνι, το οποίο όταν συσσωρεύεται σχηματίζει πάγους και παγετώνες. Σε σχετικά

θερμότερα κλίματα, όταν έρχεται η άνοιξη, το χιόνι λιώνει και το ξεπαγωμένο νερό ρέει, σχηματίζοντας την απορροή από λιώσιμο του χιονιού. Η μεγαλύτερη ποσότητα κατακρημνισμάτων πέφτει απευθείας στους ωκεανούς. Από την ποσότητα που πέφτει στη στεριά, ένα σημαντικό μέρος καταλήγει και πάλι στους ωκεανούς ρέοντας υπό την επίδραση της βαρύτητας, ως επιφανειακή απορροή. Η μεγαλύτερη ποσότητα της επιφανειακής απορροής μεταφέρεται στους ωκεανούς από τα ποτάμια, με τη μορφή ροής σε υδατορεύματα. Η επιφανειακή απορροή μπορεί ακόμη να καταλήξει στις λίμνες, που αποτελούν, μαζί με τους ποταμούς, τις κυριότερες αποθήκες γλυκού νερού. Ωστόσο, το νερό των κατακρημνισμάτων δεν ρέει αποκλειστικά μέσα στους ποταμούς. Κάποιες ποσότητες διαπερνούν το έδαφος με τη λειτουργία της διήθησης και σχηματίζουν το υπόγειο νερό. Μέρος του νερού αυτού μπορεί να ξαναβρεί το δρόμο του προς τα επιφανειακά υδάτινα σώματα (και τους ωκεανούς) ως εκφόρτιση υπόγειου νερού. Όταν βρίσκει διόδους προς της επιφάνεια της γης εμφανίζεται με τη μορφή πηγών. Ένα άλλο μέρος του υπόγειου νερού πηγαίνει βαθύτερα και εμπλουτίζει τους υπόγειους υδροφορείς, οι οποίοι μπορούν να αποθηκεύσουν τεράστιες ποσότητες νερού για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Ακόμα και το νερό αυτό όμως συνεχίζει να κινείται και με τη πάροδο του χρόνου μέρος του ξαναμπάνει στους ωκεανούς όπου ο κύκλος του νερού "τελειώνει" ... και "ξεκινάει" (7).

1.4 Φυσικοχημικές ιδιότητες

Το νερό είναι υγρό, διαυγές, άχρωμο σε λεπτά στρώματα, κυανίζον σε μεγάλους όγκους. Η καθαρή ουσία είναι άγευστη, ενώ το καλό πόσιμο νερό έχει ευχάριστη γεύση, που οφείλεται στα διαλυμένα άλατα και αέρια. Η πυκνότητα του νερού είναι διαφορετική σε διάφορες θερμοκρασίες, με μέγιστη στους 4°C. Στον πίνακα 1 δίνονται οι τιμές της πυκνότητας του νερού σε διάφορες θερμοκρασίες.

Πίνακας 1.2: Πυκνότητα νερού σε διάφορες θερμοκρασίες

Θερμοκρασία σε °C	Πυκνότητα (gr/cm ³)
100	0.9586
80	0.9719
60	0.9833
40	0.9923
20	0.9982
10	0.9997
5	0.9999
3	1.0000
0(νερό)	0.9998
0(πάγος)	0.9170

Από τον πίνακα 2 φαίνεται πως το νερό σε στερεή κατάσταση έχει μικρότερη πυκνότητα απ' ότι στην υγρή. Αυτό έχει μεγάλη σημασία για την οικονομία της φύσης: Οι πάγοι επιπλέουν στο νερό και δρουν ως μονωτικά, εμποδίζοντας το νερό που βρίσκεται από κάτω να παγώσει, μ' όλες τις ευεργετικές συνέπειες στη ζωή του υδρόβιου κόσμου. Χωρίς την "ανωμαλία" αυτή της πυκνότητας του νερού, η ζωή στον πλανήτη μας δε θα υπήρχε, τουλάχιστον με τη σημερινή της μορφή, εξαιτίας της βαθμιαίας ψύξης του νερού της επιφάνειας της Γης. Η ιδιορρυθμία της πυκνότητας του νερού είναι η αιτία της αποσάθρωσης των βράχων. Το νερό που εισέρχεται στις ρωγμές των βράχων στερεοποιείται κατά τη διάρκεια του χειμώνα και προκαλεί την αποσάθρωσή τους. Ακόμα, το σπάσιμο των σωλήνων διανομής του νερού κατά το χειμώνα οφείλεται στην αύξηση του όγκου του νερού κατά τη μετάβαση από την υγρή στη στερεή κατάσταση.

Το νερό έχει ειδική θερμότητα (θερμοχωρητικότητα) πολύ μεγάλη (1cal/gr x deg). Χρησιμοποιείται ευρύτατα ως ψυκτικό μέσο και ως φορέας θερμότητας στα καλοριφέρ. Επίσης, έχει ποικίλη χημική δράση. Σχηματίζει "ενώσεις διά προσθήκης" με πολλά άλατα, καθώς και με πολλά μόρια άλλων ουσιών. Οι ενώσεις αυτές

ονομάζονται υδρίτες ή ένυδρες ενώσεις. Οι δυνάμεις που ενώνουν τα μόρια των ουσιών και του νερού είναι:

1. Ελκτικές δυνάμεις μεταξύ του θετικού ιόντος του μετάλλου και του αρνητικού οξυγόνου του πεπολωμένου μορίου του νερού.
2. Σχηματισμός ημιπολικού δεσμού μεταξύ του ατόμου του οξυγόνου και του ιόντος του μετάλλου με ένα ζεύγος ηλεκτρονίων.
3. Σχηματισμός γέφυρας υδρογόνου μεταξύ του μορίου του νερού και της ουσίας.

Άλλος σημαντικός τύπος αντίδρασης του νερού είναι η υδρόλυση. Το νερό επιτελεί αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, όπου δρα άλλοτε ως οξειδωτικό και άλλοτε ως αναγωγικό μέσο.

Πίνακας 1.3: Ιδιότητες του νερού (8)

Ιδιότητα	Συγκρίσεις με άλλες ενώσεις	Σημασία για το φυσικό βιολογικό περιβάλλον
Θερμοχωρητικότητα	Μεγαλύτερη από όλα τα στερεά και υγρά (πλην του NH ₃)	Εμποδίζει μεγάλες διακυμάνσεις θερμοκρασίας
Λανθάνουσα θερμότητα τήξης	Μεγαλύτερη όλων (πλην του NH ₃)	Θερμοστατικά αποτελεσματικό σημείο πήξης λόγω απορρόφησης ή απελευθέρωσης λανθάνουσας θερμότητας
Λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης	Μεγαλύτερη από όλες τις ενώσεις	Δρα ρυθμιστικά στη μεταφορά θερμότητας και νερού στην ατμόσφαιρα
Θερμική διαστολή	Η θερμοκρασία της μέγιστης πυκνότητας ελαττώνεται με την	Τα γλυκά νερά και το αραιό θαλασσινό νερό αποκτούν τη μέγιστη

	αύξηση της αλατότητας. (για καθαρό νερό αυτό είναι στους 40C)	πυκνότητα τους σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από το σημείο πήξης. Η ιδιότητα αυτή παίζει σημαντικό ρόλο στην κατανομή της θερμοκρασίας και τη στρωματοποίηση των υδάτινων μαζών στις λίμνες.
Επιφανειακή τάση	Μεγαλύτερη όλων των υγρών	Ιδιότητα σημαντική για την φυσιολογία του κυττάρου. Ελέγχει ορισμένα επιφανειακά φαινόμενα και το σχηματισμό σταγόνων
Διαλυτική ικανότητα	Γενικά διαλύει τις περισσότερες ουσίες και σε μεγαλύτερες ποσότητες από όλα τα άλλα υγρά	Αποτέλεσμα είναι η εμφάνιση διαφόρων φυσικών και χημικών φαινομένων
Διηλεκτρική σταθερά	Το καθαρό νερό έχει την υψηλότερη διηλεκτρική σταθερά και σε μεγαλύτερες ποσότητες από όλα τα υγρά	Ιδιότητα υψίστης για την συμπεριφορά των εν διαλύσει ανόργανων ουσιών, επειδή έχει σαν αποτέλεσμα την διάσταση τους σε μεγάλο βαθμό
Ηλεκτρολυτική διάσταση	Πολύ μικρή	Είναι μια ουδέτερη ένωση που περιέχει τόσο H ⁺ όσο και OH ⁻ .
Διαύγεια	Σχετικά μεγάλη	

1.5 Σημασία του νερού για τον άνθρωπο

Ο άνθρωπος χρειάζεται για 3 κύριες χρήσεις το νερό : για τον εαυτό του, για τη βιομηχανία και για την γεωργία. Σπουδαία θέση έχει η χρήση του νερού στην γεωργία. Σε χώρες όπως για παράδειγμα το Πακιστάν το χαμηλό ύψος ετήσιας βροχόπτωσης επιτρέπει την καλλιέργεια πολύ λίγων ειδών γεωργικών φυτών , γι' αυτό και είναι απαραίτητη η τεχνητή άρδευση. Σκοπός αυτής της τεχνικής είναι να συμπληρώσει την βροχόπτωση για να επιτευχθεί η μεγαλύτερη δυνατόν παραγωγή. Ακόμα, μεγάλες ποσότητες νερού χρησιμοποιούνται από τη βιομηχανία. Μερικοί βιομηχανικοί κλάδοι δεν είναι πολύ σημαντικοί για την επιβίωση, αλλά χρησιμεύουν για να προσφέρουν στον άνθρωπο υπηρεσίες και αγαθά που θεωρούνται σήμερα σαν ένα "σήμα κατατεθέν" του πολιτισμού μας. Άλλοι κλάδοι, βέβαια είναι σημαντικοί όπως για παράδειγμα η βιομηχανία ειδών αγροτικού εξοπλισμού και παραγωγής καυσίμων.

Το 5-20% του νερού, που καταναλώνεται καθημερινά, χρησιμοποιείται από τα νοικοκυριά. Η εύκολη πρόσβαση και η αυξημένη χρήση του, κυρίως, στον τομέα της προσωπικής υγιεινής έχει σαν αποτέλεσμα να αυξάνεται χρόνο με το χρόνο η κατανάλωσή του. Το νερό, που τρέχει από τη βρύση του σπιτιού μας, είναι καθαρό πόσιμο νερό, που όμως χρησιμοποιείται και για χρήσεις, που δεν απαιτείται η τροφοδότηση με καθαρό πόσιμο νερό. Το 40% του νερού απορρίπτεται από την τουαλέτα. Η υπόλοιπη ποσότητα χρησιμοποιείται ως εξής: το 25% χρησιμοποιείται στο ντους και στο μπάνιο, το 20% στο πλύσιμο των ρούχων και των πιάτων, το 10% στην κουζίνα και το 5% στο καθάρισμα. Περίπου 145 λίτρα νερού καταναλώνονται καθημερινά στην τουαλέτα, το μπάνιο, την περιποίηση του σώματος, το πλύσιμο ρούχων ή πιάτων, την καθαριότητα του σπιτιού, το πότισμα των λουλουδιών. Όσον αφορά τις χρήσεις του νερού στη χώρα μας, η γεωργία καταναλώνει το 87%, τα νοικοκυριά (αστική χρήση) και ο τουρισμός το 10% και η βιομηχανία το 3%. Οι υψηλές αρδευτικές ανάγκες, ο τουρισμός που αυξάνεται την ξηρή καλοκαιρινή περίοδο, και οι οικιακές ανάγκες ασκούν σημαντική πίεση στα αποθέματα γλυκού νερού (9).



Το νερό έχει τεράστιο βιολογικό ρόλο για τον ανθρώπινο οργανισμό. Μολονότι δεν είναι θρεπτική ουσία, το νερό, είναι ουσιώδες για τη ζωή. Στα βρέφη αποτελεί περίπου το 75% του σωματικού βάρους και μειώνεται κατά 15 – 20% στους ενήλικες αντιστοιχώντας στο 60% του σωματικού βάρους ενός άνδρα και το 50% περίπου του σωματικού βάρους μιας γυναίκας, ενώ στα άτομα της 3ης ηλικίας παρατηρείται περαιτέρω μείωση. Το νερό του ανθρώπινου σώματος χωρίζεται σε δύο μεγάλα τμήματα. Αυτό που βρίσκεται εντός των κυττάρων (ενδοκυττάριο) και αποτελεί το 50% του σωματικού βάρους και αυτό που βρίσκεται εκτός κυττάρων (εξωκυττάριο), αντιστοιχώντας στο περίπου 20% του σωματικού βάρους. Το νερό που υπάρχει στο αίμα μας είναι εξωκυττάριο και αντιπροσωπεύει το 5% του βάρους μας. Οι μύες και τα εσωτερικά όργανα περιέχουν 75% περιεκτικότητα σε νερό, ο λιπώδης ιστός 10% και ο σκελετός περίπου 30% (10).

Η παρουσία του νερού στον οργανισμό είναι απαραίτητη για τις βιοχημικές αντιδράσεις και τις φυσιολογικές διαδικασίες. Συγκεκριμένα μεταφέρει θρεπτικές ουσίες και βασικά στοιχεία στα όργανα και τους ιστούς που τις χρειάζονται. Διατηρεί επίσης τον όγκο του αίματος και βοηθά στη ρύθμιση της θερμοκρασίας

του σώματος, ενώ παίζει καθοριστικό ρόλο στην αποβολή των άχρηστων προϊόντων του μεταβολισμού. Δύο τρίτα περίπου του νερού περιέχονται στα κύτταρα του σώματος. Ένα τρίτο περίπου βρίσκεται στα αιμοφόρα αγγεία και μία μικρή ποσότητα βρίσκεται μεταξύ των κυττάρων και παρέχει ελαστικότητα στους ιστούς (11).

Το νερό παρέχεται με τη λήψη τροφίμων και ποτών. Το γάλα περιέχει 87%, οι πατάτες 78%, τα αυγά 74%, τα λαχανικά και τα φρούτα μέχρι 93% με νερό. Επί πλέον, οι μεταβολικές διαδικασίες που εμπλέκονται στην παραγωγή ενέργειας δημιουργούν στον οργανισμό 0.5 περίπου λίτρα νερού καθημερινά. Γύρω στα δύο λίτρα νερού απαιτούνται καθημερινά για την αναπλήρωση της απώλειας που προκαλείται από την αναπνοή, την εφίδρωση και την αποβολή υγρών και στερεών. Η εφίδρωση προκαλείται από την αύξηση της σωματικής θερμοκρασίας λόγω υψηλών εξωτερικών θερμοκρασιών ή έντονης σωματικής άσκησης. Τα κύτταρα του εγκεφάλου που ελέγχουν την εφίδρωση ενεργοποιούνται και οι ιδρωτοποιοί αδένες εκκρίνουν νερό στο δέρμα όπου και εξατμίζεται, μειώνοντας τη θερμοκρασία του σώματος. Η διαδικασία αυτή αυξάνει τη συγκέντρωση αλατιού στο αίμα, προκαλώντας την αίσθηση της δίψας. Αν δεν αναπληρωθεί το νερό οι κανονικές σωματικές λειτουργίες καταρρέουν. Οι επιστήμονες δεν έχουν κατανοήσει πλήρως τη δίψα, αλλά φαίνεται ότι και ο εγκέφαλος ανταποκρίνεται σε μηνύματα από το στόμα, το λάρυγγα, το στομάχι και πιθανώς το έντερο όσον αφορά στην ποσότητα και το είδος των υγρών που έχουν ληφθεί. Τα μηνύματα αυτά ακυρώνουν την αίσθηση της δίψας. Στους ηλικιωμένους ανθρώπους οι μηχανισμοί που δημιουργούν την αίσθηση αυτή είναι λιγότερο αποτελεσματικοί, επομένως έχει σημασία να λαμβάνουν τακτικά υγρά για πρόληψη της αφυδάτωσης (10,11).

1.6 Νομοθεσία για το πόσιμο νερό

Στη χώρα μας ο χαρακτηρισμός της ποιότητας των πόσιμων υδάτων καθορίζεται με τη Κοινή Υπουργική Απόφαση, με αριθμό Υ2/2600/2001 (ΦΕΚ 892/Β/11-07-2001) «για την ποιότητα του πόσιμου νερού, σε συμμόρφωση προς την Οδηγία του Συμβουλίου των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων, με αριθμό 98/83/ΕΚ της

03-11-1998». Η οδηγία αποσκοπεί στην προστασία της υγείας του κοινού με την καθιέρωση κριτηρίων υγιεινής και καθαριότητας στα οποία πρέπει να ανταποκρίνεται το πόσιμο νερό στην Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ) (12).

Η Κοινή Υπουργική Απόφαση ορίζει ως νερό ανθρώπινης κατανάλωσης το νερό που:

α) είτε στη φυσική του κατάσταση είτε μετά από επεξεργασία, που προορίζεται για πόση, μαγείρεμα, προπαρασκευή τροφής ή άλλες οικιακές χρήσεις, ανεξάρτητα από την προέλευσή του και από το εάν παρέχεται από δίκτυο διανομής, από βυτίο, ή σε φιάλες ή δοχεία.

β) χρησιμοποιείται στις επιχειρήσεις παραγωγής τροφίμων για την παρασκευή, επεξεργασία, συντήρηση ή εμπορία προϊόντων ή ουσιών, που προορίζονται για ανθρώπινη κατανάλωση (13).

Τα αρχικά πρότυπα του πόσιμου νερού για τα βαρέα μέταλλα σύμφωνα με την οδηγία φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 1.4: Όρια βαρέων μετάλλων στο πόσιμο νερό

ΣΤΟΙΧΕΙΟ	ΣΥΜΒΟΛΟ	ΤΙΜΗ	ΜΟΝΑΔΑ
Αρσενικό	As	10	μg/l
Κάδμιο	Cd	5	μg/l
Μαγγάνιο	Mn	50	μg/l
Μόλυβδος	Pb	10	μg/l
Νικέλιο	Ni	20	μg/l
Σελήνιο	Se	10	μg/l
Σίδηρος	Fe	200	μg/l
Υδράργυρος	Hg	1	μg/l
Χαλκός	Cu	2	mg/l
Χρώμιο	Cr	50	μg/l

2. ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

2.1 Γενικά για τα βαρέα μέταλλα

Ο όρος βαρέα μέταλλα (heavy metals) αναφέρεται στα μεταλλικά στοιχεία που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο από αυτό του σιδήρου ή της τιμής των 5 g/cm³. Τα βαρέα μέταλλα, αν και συνιστούν μαζί με τις ραδιενεργές και τις συνθετικές ουσίες τις τρεις κύριες ομάδες ρύπων στο περιβάλλον, είναι φυσικά συστατικά του στερεού φλοιού της Γης. Συνήθως τα ανευρίσκουμε στη φύση είτε διαλυμένα ως ιόντα στο νερό είτε ως μεταλλεύματα στους βράχους είτε ακόμα, προσκολλημένα σε μόρια του αέρα. Η επιβάρυνση της τροφικής αλυσίδας με βαρέα μέταλλα οφείλεται στη ρύπανση του περιβάλλοντος από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες, όπως η διάθεση ανεπεξέργαστων λυμάτων στους υδάτινους αποδέκτες, η καύση στερεών απορριμμάτων, η ανεξέλεγκτη διάθεση στερεών απορριμμάτων στο έδαφος, η καύση συμβατικών καυσίμων κ.α. Δεδομένου ότι τα βαρέα μέταλλα δεν αποδομούνται, συσσωρεύονται στο έδαφος και τα ύδατα (γλυκά και αλμυρά), με αποτέλεσμα να διεισδύουν στην τροφική αλυσίδα.

Στο παρακάτω σχήμα παριστάνονται οι σπουδαιότεροι τρόποι διακίνησης με τους οποίους καταλήγουν τα βαρέα μέταλλα στον άνθρωπο.



Εικόνα: Τρόποι μεταφοράς των βαρέων μετάλλων στον άνθρωπο (8)

2.2 Τα βαρέα μέταλλα στους οργανισμούς

Στο περιβάλλον έχουν ανιχνευθεί άνω των σαράντα στοιχεία που ανήκουν στην κατηγορία των μετάλλων. Ορισμένα από αυτά είναι χρήσιμα για την ανάπτυξη των βιολογικών οργανισμών. Το ασβέστιο, το μαγνήσιο, ο σίδηρος, το κάλιο και το νάτριο είναι απαραίτητα για την διατήρηση της ζωής, αλλά σε αυξημένες συγκεντρώσεις καθίστανται τοξικά. Ιχνοστοιχεία όπως το χρώμιο, το κοβάλτιο, ο χαλκός, ο σίδηρος, το μαγγάνιο, το νικέλιο, το σελήνιο και ο ψευδάργυρος αποτελούν το ενεργό κέντρο σημαντικών ενζύμων σε μεταβολικές διεργασίες (φωτοσύνθεση, αντιοξειδωτική δράση, κλπ).

2.3 Τοξικότητα των βαρέων μετάλλων

Μερικά από τα βαρέα μέταλλα όχι μόνο δεν είναι απαραίτητα για τη ζωή αλλά δρουν βλαπτικά και επικίνδυνα στον άνθρωπο, στα ζώα και στα φυτά (14). Μέταλλα όπως ο μόλυβδος, το κάδμιο και ο υδράργυρος είναι τοξικά στους βιολογικούς ιστούς σε οποιαδήποτε συγκέντρωση (15,16). Η τοξικότητα εκφράζεται με νευροφυσιολογικές διαταραχές, γενετικές αλλοιώσεις των κυττάρων (μεταλλάξεις), επιδράσεις στην ενζυμική και ορμονική δραστηριότητα, στις βασικές λειτουργίες του οργανισμού, στην αναπαραγωγή, τερατογένεση και καρκινογένεση (17,18). Ο ψευδάργυρος, για παράδειγμα, μπορεί να προκαλέσει σοβαρά γαστρεντερικά και αναπνευστικά προβλήματα καθώς και καρδιακά, εγκεφαλικά και νεφρικά προβλήματα (19). Το κάδμιο συσσωρεύεται κατά προτίμηση στους νεφρούς, ο υδράργυρος στο ήπαρ και ο μόλυβδος στο σκελετό. Η συσσώρευση μπορεί να συνεχιστεί σε όλη τη ζωή του οργανισμού και είναι η σημαντικότερη αιτία χρόνιας τοξικότητας. Σε αντίθεση με τους οργανικούς ρύπους, τα μέταλλα είναι υδρόφοβα και έτσι συσσωρεύονται στους πρωτεϊνικούς ιστούς και στα οστά και όχι στο λίπος (20,21). Όσον αφορά στην καρκινογένεση, σύμφωνα με τα επιστημονικά δεδομένα του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (WHO) και της επιτροπής που ασχολείται με τον καρκίνο (IARC), στα πιο κοινά βαρέα μέταλλα που εμπλέκονται στην ανάπτυξη καρκίνου στον ανθρώπινο οργανισμό συμπεριλαμβάνονται ο μόλυβδος, το αρσενικό, το νικέλιο και το χρώμιο (22).

Η τοξική επίδραση ενός μετάλλου μπορεί να εκδηλωθεί με οξεία ή χρόνια συμπτώματα. Οξεία τοξικότητα προέρχεται από υψηλή δόση και προκαλεί αιφνίδια συμπτώματα, συχνά οφειλόμενα σε μη αντιστρεπτή βλάβη. Συσσωρευτική επίδραση ή χρόνια δηλητηρίαση προκύπτει από μακροχρόνια έκθεση σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις μετάλλου και μπορεί να αντιστραφεί με διακοπή της έκθεσης (23). Τα ιόντα βαρέων μετάλλων αποτελούν τις πιο τοξικές μορφές μεταλλικών ρύπων αφού έχουν τη δυνατότητα να συμμετέχουν σε αντιδράσεις δραστικών οξυγονούχων ενώσεων (Reactive Oxygen Species - ROS), όπως της ρίζας υδροξυλίου [HO[•]], που έχουν καταστροφική επίδραση στα βιολογικά συστήματα των κυττάρων. Παρ' όλο που οι ακριβείς μηχανισμοί τοξικότητας των μετάλλων στους βιολογικούς οργανισμούς παραμένουν, εν γένει, αδιευκρίνιστοι, πολυάριθμες μελέτες δείχνουν ότι οι οξειδωτικές βλάβες των ιστών αποτελούν την κύρια αιτία τοξικότητας, με το μηχανισμό άμεσης προσθήκης στο κυτταρικό DNA με μεταλλαξιογόνο δράση να είναι δευτερεύουσας σημασίας (24,25).

Από περιβαλλοντική άποψη, δύο παράγοντες έχουν ιδιαίτερη σημασία για την ταξινόμηση των μετάλλων: η τοξικότητα και η βιοδιαθεσιμότητα, η οποία καθορίζει την ευκολία με την οποία προσλαμβάνονται από τους οργανισμούς. Με βάση αυτά τα κριτήρια, τα στοιχεία μπορούν να ταξινομηθούν σε: α' Μη επικίνδυνα, β' Τοξικά, αλλά πολύ δυσδιάλυτα ή πολύ σπάνια και γ' Πολύ τοξικά και διαθέσιμα (26).

Συνοπτικά, η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων εξαρτάται από (27):

- Τη συγκέντρωσή τους
- Το είδος του μετάλλου
- Την ύπαρξη και τη συνεργική δράση άλλων μετάλλων
- Το είδος του οργανισμού

Η τοξικότητα των μετάλλων εμπίπτει γενικά σε τρεις κατηγορίες: σε όσα που παρεμποδίζουν τις ουσιώδεις βιολογικές λειτουργίες των βιομορίων (π.χ. πρωτεΐνες, ένζυμα), σε όσα που εκτοπίζουν τα ιόντα μετάλλων στα βιομόρια και σε εκείνα που τροποποιούν τη στερεοδομή των βιομορίων (δηλαδή τη διαμόρφωσή τους στο χώρο).

Η τοξική δράση των βαρέων μετάλλων μπορεί να προκαλέσει:

1. Παράλυση των τριχοειδών αγγείων
2. Βλάβες στους νεφρούς και στο παχύ έντερο κατά την αποβολή τους
3. Εκφυλισμό της καρδιάς των κυττάρων, των ερυθρών αιμοσφαιρίων, του ήπατος και ενίοτε του κεντρικού νευρικού συστήματος
4. Καρκινογενέσεις, μεταλλάξεις στο γενετικό υλικό και επιδράσεις στην ορμονική και ενζυμική δραστηριότητα.

Παρακάτω δίδεται η σειρά τοξικότητας για τα διάφορα βαρέα μέταλλα:

$\text{Hg}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{As}^{3+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Sn}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Mn}^{2+}$

2.4 Αναλύσεις νερού σε βαρέα μέταλλα σε περιοχές της Ελλάδας

Το ζήτημα της ύπαρξης αυξημένων συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων στο πόσιμο νερό έχει απασχολήσει και στο παρελθόν φορείς δημόσιας υγείας και ερευνητές. Σχετικώς, έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες, οι οποίες, συχνά έχουν φωτογραφήσει ακατάλληλα, προς πόση νερά, σε διάφορες περιοχές της Ελλάδας. Το αρσενικό είναι το στοιχείο που πρωταγωνιστεί στις περισσότερες περιπτώσεις ενώ και ο μόλυβδος συναντάται συχνά σε μεγαλύτερη του επιτρεπτού συγκέντρωση στο νερό που έχει αναλυθεί.

Σε πρόσφατη μελέτη (2013) εντοπίστηκε αυξημένη ποσότητα αρσενικού στο δίκτυο ύδρευσης του Δήμου Παγγαίου Καβάλας και συγκεκριμένα στο τμήμα που υδροδοτεί τους οικισμούς Νικήσιανης, Γεωργιανής και Αγίου Χριστοφόρου. Επίσης, αυξημένη ποσότητα αρσενικού βρέθηκε στο πόσιμο νερό του δήμου Φερών, στο Βόλο. Σε διεπιστημονική έρευνα, που πραγματοποιήθηκε στο νομό Θεσσαλονίκης και προκάλεσε έντονες αντιδράσεις, διαπιστώθηκαν συγκεντρώσεις αρσενικού, στις τρίχες της κεφαλής μαθητών, σε σχολεία πέριξ της Θεσσαλονίκης, από τις βρύσες των οποίων τρέχει ακατάλληλο νερό, που περιέχει αρσενικό, μαγγάνιο και νιτρικά ιόντα. Στην έρευνα συμμετείχαν τα εργαστήρια Χημείας του ΤΕΙ Θεσσαλονίκης, Υγιεινής της Ιατρικής Σχολής του ΑΠΘ και Ιατροδικαστικής και Τοξικολογίας του ΑΠΘ. Ελήφθησαν δείγματα τρεχούμενου νερού από τις βρύσες των σχολείων στους δήμους Χαλάστρας, Αξιού, Εχεδώρου, Λαγκαδά, Θερμαϊκού, Αγίου Αθανασίου και Βασιλικών. Το ανησυχητικότερο αποτέλεσμα ήταν η ανίχνευση αρσενικού στο πόσιμο νερό πέντε σχολείων, σε συγκέντρωση μεγαλύτερη των 10μg/L που είναι το ανώτερο επιτρεπτό όριο. Η ίδια έρευνα έδειξε ότι στη περιοχή της Χαλάστρας βρέθηκαν συγκεντρώσεις αρσενικού δύο έως δέκα φορές πάνω από τα ανώτερα επιτρεπτά όρια, όπως και σε δείγματα από τρίχες μαθητών της ίδιας περιοχής. Σε οκτώ από τα 32 σχολεία που εξετάστηκαν το πόσιμο νερό περιείχε μαγγάνιο σε συγκέντρωση μεγαλύτερη των 50μg/L και σε δύο σχολεία του Δήμου Λαγκαδά περιείχε νιτρικά ιόντα σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από το όριο των 50μg/L. Από τη στατιστική ανάλυση των παραπάνω δεδομένων προέκυψε θετική συσχέτιση των συγκεντρώσεων στις τρίχες των μαθητών και στο νερό. Διαπιστώθηκε επίσης ότι περισσότερο επιβαρυμένα είναι τα μικρότερα παιδιά, γεγονός το οποίο οφείλεται στο ότι πίνουν περισσότερο νερό από τις βρύσες των σχολείων (28).

Επίσης, σε άλλη πρόσφατη μελέτη (2013), στο νομό Ηρακλείου Κρήτης, προσδιορίστηκε αυξημένη συγκέντρωση μολύβδου στο νερό που κατέληγε στις βρύσες των καταναλωτών. Ο κίνδυνος ήταν μεγαλύτερος για σπίτια με παλαιωμένες σωληνώσεις (κυρίως σε χωριά του νησιού). Όπως τονίστηκε συγκεκριμένα «από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων προέκυψε ότι η χημική κατάσταση των υπόγειων υδάτων του υδατικού διαμερίσματος της Κρήτης είναι καλή στην πλειονότητα των

παραμέτρων. Υπερβάσεις των οριακών τιμών παρατηρούνται ωστόσο σε μεμονωμένες περιπτώσεις στις παραμέτρους του αργιλίου και του μολύβδου» (29).

Έρευνα που διενήργησε διεπιστημονική επιτροπή από το Γεωπονικό και το Πανεπιστήμιο Αθηνών για λογαριασμό του ΕΦΕΤ και παραδόθηκε τον Σεπτέμβριο του 2009 στην πολιτική ηγεσία του υπουργείου Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, έφερε στο φως αποκαλυπτικά ευρήματα: Στον δήμο Ασωπού Λακωνίας εντοπίστηκε συγκέντρωση μολύβδου της τάξεως των 30 $\mu\text{g Pb/L}$, δηλαδή τριπλάσια της οριακής τιμής. Στην Πάτρα ανιχνεύθηκαν νικέλιο, ολικό χρώμιο, μόλυβδος και αρσενικό (στο Ν. Σούλι) σε αυξημένες τιμές που ωστόσο κυμαίνονται εντός ορίων. Τα ίδια βαρέα μέταλλα, **επίσης**, σε αυξημένες συγκεντρώσεις, αλλά εντός ορίων, ανιχνεύθηκαν στα πόσιμα ύδατα Ορεστιάδας, Ν. Βύσσας και Άρδα. Στην Ορεστιάδα συγκεκριμένα, το αρσενικό κυμαίνεται από 6,03 $\mu\text{g As/L}$ έως 9,69 $\mu\text{g As/L}$. **Μολονότι, οι τιμές δεν υπερβαίνουν** τις παραμετρικές (10 $\mu\text{g As/L}$), χαρακτηρίζονται υψηλές. Ιδιαίτερα στην κοινότητα Μπάκι παρατηρούνται τιμές ενίοτε διπλάσιες του επιτρεπτού, με αποτέλεσμα το νερό να κρίνεται ακατάλληλο. Σίδηρος και μαγγάνιο σε υψηλές συγκεντρώσεις -κατά περίπτωση πάνω από τα όρια- βρέθηκε στο νερό του νομού Έβρου. Τα υπόγεια νερά στο Λαύριο βρέθηκε πως είναι έντονα επιβαρυμένα σε μόλυβδο (83,30 $\mu\text{g Pb/L}$), νικέλιο (77 $\mu\text{g Ni/L}$), κάδμιο (28,30 $\mu\text{g Cd/L}$) και διάφορα άλλα στοιχεία των οποίων οι συγκεντρώσεις υπερβαίνουν κατά πολύ τα ανώτατα επιτρεπτά όρια. Οι ερευνητές τονίζουν ότι η χρήση των νερών αυτών είναι απαγορευτική τουλάχιστον για ανθρώπινη κατανάλωση. Μόλυβδος και κάδμιο βρέθηκαν εκτός ορίου και στα Μεσόγεια και ιδιαίτερα στην περιοχή μεταξύ Κορωπίου, Μαρκοπούλου και Παιανίας. Υπέρβαση των επιτρεπόμενων ορίων για όλα τα τοξικά βαρέα μέταλλα παρατηρήθηκε σε Ωρωπό και Οινόφυτα. Στον Πύργο το νερό βρέθηκε πως περιέχει μαγγάνιο 50 φορές πάνω από το όριο και σίδηρο σχεδόν τριπλάσιο του επιτρεπτού (30).

Πίνακας 2.1

Μέσες τιμές συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων

	Αρσενικό (Οριακή τιμή 10mg/l)	Υδράργυρος (Ο.Τ. 1mg/l)	Μόλυβδος (Ο.Τ. 10mg/l)	Νικέλιο (20mg/l)	Κόβαντο (Ο.Τ. 5mg/l)	Χρυσό (Ο.Τ. 50mg/l)
ΣΕ ΠΟΤΑΜΙΑ						
Εβρος	1,10	0,70	3,80	2,70	0,50	2,70
Νέσος	0,50	0,10	1,50	2,70	0,50	2,50
Στυρμόνας	1,90	0,10	1,70	5,60	0,50	2,40
Αλιόκμονας	0,50	0,10	1,80	2,90	0,50	2,40
Αζός	1,00	0,12	2,20	3,10	0,60	6,00
Λαυδίας	1,60	0,20	1,60	3,70	0,80	4,50
Πιπνιάς	0,05	0,10	4,40	9,50	0,50	13,10
Κηφισός	2,00	-	1,00	1,30	0,04	2,00
Ασπιός	10,00	-	222,70	13,00	61,30	65,00
Αλφειός	0,37	0,58	0,88	4,82	0,01	0,82
ΣΕ ΛΙΜΝΕΣ						
Βιστωνίδα	0,99	0,14	2,10	4,20	2,60	2,30
Κερκίνη	1,70	0,10	1,90	4,89	0,50	2,10
Μεγ. Βάλξη	4,20	0,10	1,80	4,50	0,50	2,50
Μικρή Βάλξη	4,20	0,10	6,90	2,50	0,60	3,90
Δοίρανη	30,90	0,10	1,90	5,10	0,60	11,90
Κορώνεια	20,80	0,70	5,70	7,80	2,70	3,90
Βεγορίδα	0,92	0,12	1,80	5,80	0,50	2,10
Πετρών	0,50	112,00	2,10	3,20	0,50	1,90
Μεγ. Πρέσπα	0,60	0,40	1,00	3,20	0,50	2,00
Μικρή Πρέσπα	0,50	0,10	1,20	2,00	0,50	2,10
Καστοριάς	3,60	0,10	1,70	2,00	0,60	2,00
Υλίκη	1,00	0,15	0,20	1,00	0,20	1,00
Μαραθώνα	1,70	0,20	0,20	1,00	0,10	1,00
Μόρνου	0,50	0,20	0,10	1,00	0,10	1,00
ΣΕ ΥΠΟΓΕΙΑ ΝΕΡΑ						
Ορεστιάδα	2,20	0,10	1,00	8,70	0,50	3,60
Καρσινή	7,10	0,10	1,80	5,40	0,50	5,30
Σάνθη	1,40	0,10	3,70	2,60	0,80	9,50
Προκλιμάδα	20,00	5,00	20,00	10,00	5,00	13,80
Λαύρα	1,00	0,10	83,30	77,00	28,30	31,80
Μεσόγεια	6,20	0,10	12,80	1,70	9,50	17,50
Θριάσια	5,40	0,50	14,70	5,00	0,80	17,00
Ορμιότις	2,80	0,50	51,30	27,60	56,00	74,90
Οινόφυτα	13,50	1,00	13,10	20,80	48,70	40,50
Πύργος Ηλείας	1,20	0,40	0,40	4,00	0,10	5,40
Ερμιόνη	2,60	0,10	0,80	5,30	0,10	7,90
Μεσσήνη Κρήτης	5,00	0,20	0,20	0,10	0,20	5,00
ΣΕ ΠΟΣΙΜΑ ΝΕΡΑ						
Ορεστιάδα	6,80	0,14	1,20	3,30	0,55	5,10
Αρόα	1,00	0,10	1,40	5,50	0,54	2,10
Ν. Βύσσα	1,50	0,10	1,30	5,40	0,50	2,40
Θάβρα	0,30	0,10	0,10	0,10	0,10	16,10*
Βάγια	1,20	2,80	0,30	2,30	0,30	18,20*
Θεσπιάς	2,40	2,70	1,40	6,30	1,30	4,10*
Πάτρα	0	0	1,40	4,40	0	4,50
Καλαμάτα	0	0	0	20,00	0	0
Ασπιός Λακ.	5,00	0	30,00	0	3,00	30,00
Χανιά	1,00	0,40	1,00	1,00	1,00	1,00
Χίος	0	1,00	2,10	3,40	0,05	1,60
Ρόδος	1,00	0,20	1,50	5,00	0,50	10,00

3. ΜΟΛΥΒΔΟΣ



3.1 Ιστορία και χρήσεις

Ο Μόλυβδος είναι χημικό μεταλλικό στοιχείο με σύμβολο Pb (Λατινική ονομασία: plumbum). Εξάγεται από το γαληνίτη και είναι ένα από τα παλαιότερα μέταλλα που χρησιμοποιήθηκαν από την ανθρωπότητα. Η συστηματική και εντατική εκμετάλλευση των αργυρομολυβδούχων μεταλλευμάτων ξεκινά κατά τη διάρκεια της Αθηναϊκής Δημοκρατίας το 508 π.Χ. Ο μόλυβδος ήταν επίσης γνωστός στους αρχαίους Αιγυπτίους και Βαβυλώνιους. Οι Ρωμαίοι τον χρησιμοποιούσαν για κατασκευή σωλήνων και συγκολλήσεις υλικών. Ο μόλυβδος ήταν, επίσης, ένα από τα πρώτα μεταλλεύματα που εξορύχτηκαν στη Βόρεια Αμερική. Με ειδική επεξεργασία τον χρησιμοποιούσαν για την κατασκευή σφαιριδίων.

Η παγκόσμια παραγωγή μολύβδου για το έτος 2002 υπολογίστηκε πως ήταν περίπου 2.829.000 μετρικοί τόνοι. Η παραγωγή μολύβδου στην Ελλάδα για την αντίστοιχη περίοδο ήταν 29.300 μετρικοί τόνοι, δηλαδή αποτελεί περίπου το 1% της παγκόσμιας παραγωγής (31). Στις ΗΠΑ, ο μόλυβδος αποτελεί το πέμπτο κοινότερα χρησιμοποιούμενο μέταλλο. Εξορύσσεται ευρέως από το Μιζούρι, το Κολοράντο, το Αϊντάχο και την Γιούτα και χρησιμοποιείται για την παραγωγή πυρομαχικών, μεταλλικών στοιχείων φερόντων οργανισμών, υλικών ορείχαλκου/σωληνώσεων, σταθεροποιητικών υλών συγκολλήσεως, εμπορευματοκιβωτίων, προϊόντων βενζίνης, κεραμικής και βαρών (32).

3.2 Πηγες μόλυνσης και χημικά χαρακτηριστικά

Ο μόλυβδος στα υδατικά διαλύματα απαντάται τόσο με τη μορφή του δισθενούς ιόντος (Pb^{+2}) όσο και διάφορων υδροξειδίων. Οι σταθερές διαλυτότητας των περισσοτέρων αλάτων του μολύβδου είναι πολύ μικρές και ως εκ τούτου σε ουδέτερες τιμές pH δεν έχει μεγάλη κινητικότητα. Εισέρχεται στο περιβάλλον από πολυάριθμες ανθρωπογενείς πηγές. Κύριες πηγές μολύβδου αποτελούν τα απόβλητα επιμεταλλωτηρίων, βιομηχανιών παραγωγής μπαταριών και χρωμάτων καθώς και τα οργανικά παράγωγα του μολύβδου, όπως το τετραμεθύλιο και το τετρααιθύλιο, που χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα στα καύσιμα (33).

Στο περιβάλλον, ο μόλυβδος έχει ιδιαίτερα μεγάλο χρόνο παραμονής, συγκρινόμενος με άλλους ρυπαντές. Επειδή έχει μεγάλη διαλυτότητα και δεν αποικοδομείται με μικροβιακή δραστηριότητα, έχει εξαιρετικά μεγάλη τάση συσσώρευσης στο έδαφος. Επίσης, παρουσιάζει μεγάλη αντοχή έναντι των οξέων και λόγω της υψηλής του πυκνότητας, χρησιμοποιείται στη θωράκιση κατά των ακτινών X. Οι μορφές με τις οποίες ο μόλυβδος απαντάται στο περιβάλλον είναι: PbS , PbO , $PbSO_4$ και $PbOPbSO_4$ (34).

Πίνακας 3.1: Οι ιδιότητες του μολύβδου (35):

Σημείο τήξης (οC)	Σημείο βρασμού (οC)	Ειδικό βάρος (g/cm ³)	Αφθονία στο φλοιό της Γης (ppm)	Αφθονία στη θάλασσα (ppm)
327	1740	11,3	14	3x10 ⁻⁵

3.3 Έκθεση στο μόλυβδο και απορρόφησή του

Ο μόλυβδος απορροφάται από τον οργανισμό έπειτα από εισπνοή ή από κατάποση. Η ανθρώπινη έκθεση στο μόλυβδο προκύπτει, κυρίως, από την κατάποση νερού. Επίσης, από μόρια που περιέχουν μόλυβδο τα οποία διακινούνται μέσα στην ατμόσφαιρα καθώς και από βαφές που περιέχουν μόλυβδο. Ο καπνός από τα τσιγάρα αποτελεί επίσης μια σημαντική πηγή έκθεσης στο μόλυβδο. Άτομα

τα οποία καπνίζουν ή εισπνέουν καπνό από τσιγάρα είναι πιθανώς περισσότερο εκτεθειμένα σε μεγαλύτερα επίπεδα μολύβδου απ' ότι άτομα που δεν εκτίθενται στον καπνό (36).

Τα παιδιά απορροφούν το μόλυβδο με πολύ μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα απ' ότι οι ενήλικες έπειτα από έκθεση σε αυτόν, ενώ ο μόλυβδος ο οποίος έχει εισέλθει στον οργανισμό μετά από κατάποση είναι πολύ ευκολότερα απορροφήσιμος σε άτομα τα οποία διανύουν περίοδο νηστείας. Ποσοστό μεγαλύτερο του 90% από μόλυβδο ο οποίος έχει εισαχθεί στον οργανισμό με την εισπνοή απορροφάται άμεσα από το αίμα και στη συνέχεια εφόσον ο μόλυβδος έχει απορροφηθεί, εισέρχεται στην κυκλοφορία. Μέσω της ροής του αίματος διανέμεται πρωταρχικά στους μαλακούς ιστούς (νεφροί, εγκέφαλος και μύες) και στα οστά. Οι ενήλικες διανέμουν περί το 95% του ποσοστού μολύβδου στον οργανισμό τους στα οστά, ενώ, αντιθέτως, τα παιδιά ένα μικρότερο ποσοστό, της τάξης του 73% (37).

Οι οργανικές ενώσεις του μολύβδου απορροφώνται από το δέρμα. Ο ανόργανος μόλυβδος απορροφάται από το έντερο κατά ένα ποσοστό περίπου 10% και η απορρόφησή του εξαρτάται από την παρουσία άλλων μετάλλων στο έντερο, όπως το ασβέστιο και ο σίδηρος. Η απορρόφησή του από τους πνεύμονες είναι μεγαλύτερη και εξαρτάται από τη μορφή των χημικών ενώσεών του και το μέγεθος των σωματιδίων. Οι οργανικές ενώσεις του μολύβδου απορροφώνται από το δέρμα.

Στον ανθρώπινο οργανισμό, μετά την απορρόφησή του ο μόλυβδος ανευρίσκεται σε τρία μέρη - "δεξαμενές":

- Στο αίμα και τους μαλακούς ιστούς.
- Στο δέρμα και τους μύες. .
- Στον σκελετό, όπου ανευρίσκεται σε ποσοστό 90%.

Η αποβολή του μολύβδου γίνεται από τους νεφρούς, τη χολή, τον ιδρώτα και το μητρικό γάλα.

3.4 Τοξικότητα του μολύβδου στον άνθρωπο

Ο μόλυβδος αποτελεί ένα από τα πιο τοξικά στοιχεία, που εμφανίζονται επάνω στην Γη. Οι ενώσεις του είναι τοξικές και έχουν τάση συσσώρευσης στον οργανισμό. Υπερβολική πρόσληψη μολύβδου προκαλεί δηλητηρίαση, γνωστή και ως μολυβδίαση. Υψηλές συγκεντρώσεις μολύβδου μπορούν να οδηγήσουν σε αμετάκλητη εγκεφαλική βλάβη (εγκεφαλοπάθεια), ανακοπή, κώμα, ακόμη και θάνατο εφόσον δεν αντιμετωπιστούν άμεσα (37).

Η βλάβη που προκαλείται στο Κεντρικό Νευρικό Σύστημα (ΚΝΣ) λαμβάνεται ως ιδιαίτερα σοβαρή εφόσον η συγκέντρωση μολύβδου στο αίμα ξεκινά από 40 mcg/dL, αφού τότε δύναται να προκαλέσει μείωση των ταχυτήτων διεξαγωγής των νεύρων και νευρίτιδα. Άτομα τα οποία εκτίθενται σε μέτρια επίπεδα μολύβδου έχουν εμφανίσει νευροψυχολογική αδυναμία. Υπάρχουν στοιχεία τα οποία αποδεικνύουν ότι ο μόλυβδος μπορεί να προκαλέσει οξυθυμία, κούραση, δυσκολία στην επεξεργασία πληροφοριών, προβλήματα μνήμης, μείωση των χρόνων αίσθησης και μηχανικής αντίδρασης, βλάβη στην διαδικασία λήψης αποφάσεων καθώς και μειωμένη ικανότητα συγκέντρωσης (38). Συγκεντρώσεις μολύβδου στο αίμα μεγαλύτερες από 70 mcg/dL προκαλούν αναιμία, η οποία χαρακτηρίζεται από μείωση των επιπέδων αιμοσφαιρίνης και ερυθροποιητίνης - καθώς και μικρότερη διάρκεια ζωής των ερυθρών αιμοσφαιρίων (37,39). Σε συγκεντρώσεις μολύβδου στο αίμα περί των 80-100 mcg/dL, προκύπτει ιδιαίτερα σοβαρή εγκεφαλοπάθεια. Παιδιά τα οποία καταφέρνουν να επιζήσουν έπειτα από εγκεφαλοπάθεια προκαλούμενη από το μόλυβδο, συνήθως υποφέρουν από μόνιμη εγκεφαλική βλάβη, η οποία χαρακτηρίζεται από νοητική καθυστέρηση και διάφορες βλάβες συμπεριφοράς. Τα παιδιά αυτά επίσης εμφανίζουν μειωμένες ταχύτητες διεξαγωγής νεύρων, περιφερική νευροπάθεια, γνωστική εξασθένιση και διαταραχές προσωπικότητας (37). Έρευνες έχουν δείξει ότι νεαρά άτομα τα οποία εκτίθενται στο μόλυβδο ενδέχεται να παρουσιάσουν νοητική καθυστέρηση, δυσκολία εκμάθησης, μειωμένη συγκέντρωση, προβλήματα συμπεριφοράς (επιθετικότητα) και μειωμένη φυσική ανάπτυξη (40,41).

Τα βιοχημικά αποτελέσματα του μολύβδου στον οργανισμό μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις ομάδες (42):

- ❖ Ο μόλυβδος είναι θετικά φορτισμένος και ως εκ τούτου παρουσιάζει μεγάλη συγγένεια με τις αρνητικά φορτισμένες θειοϋδρικές ομάδες. Δρα εξουδετερώνοντας τα ένζυμα εκείνα που εξαρτώνται από τις θειοϋδρικές ομάδες, όπως είναι η δεϋδράση του δ - αμινολεβουλινικού οξέος και η σιδηροτσελατάση, σημαντικά ένζυμα για τη βιοσύνθεση της αίμης.
- ❖ Ο δισθενής μόλυβδος συμπεριφέρεται όπως το ασβέστιο, μιμούμενος τη δράση του σε διάφορα συστήματα, όπως είναι η αναπνοή των μιτοχονδρίων και η λειτουργία των νευρικών ινών. Οι ομοιότητες μεταξύ του ασβεστίου και του μολύβδου εξηγούν και το γεγονός γιατί ο μόλυβδος ανευρίσκεται στα οστά σε ποσοστό 90%.
- ❖ Ο μόλυβδος επηρεάζει τα δύο νουκλεϊνικά οξέα DNA και RNA με μηχανισμούς, οι οποίοι αν και δεν είναι πλήρως γνωστοί δύναται να έχουν σχέση με το δισθενές ιόν του μολύβδου. Η δράση του μετάλλου επί των νουκλεϊνικών οξέων είναι δυνατόν να έχει βιολογικές επιπτώσεις. Είναι γνωστό ότι τόσο ο ανόργανος όσο και ο οργανικός μόλυβδος έχουν καρκινογόνο δράση στα πειραματόζωα, χωρίς όμως αυτό να έχει αποδειχθεί επαρκώς για τον άνθρωπο.

4. ΑΡΣΕΝΙΚΟ



4.1 Ιστορία και χρήσεις

Αν και οι ενώσεις του αρσενικού (As) ήσαν γνωστές από την αρχαιότητα, η απομόνωσή του σε στοιχειακή μορφή αποδίδεται στον αλχημιστή Albertus Magnus κατά το 1250. Η ονομασία του προέρχεται από το "αρσενικόν" των αρχαίων Ελλήνων (κίτρινη σανδαράχη, As_2S_3), που χρησίμευε ως χρώμα. (43) Οι φυσικές πηγές αρσενικού στο περιβάλλον είναι οι ηφαιστειογενείς δράσεις και η αποσύνθεση της φυτικής οργανικής ύλης. Καταλήγει στους αποδέκτες από τα μεταλλεία, αφού υπάρχει σχεδόν σε όλα τα θειούχα ορυκτά, από τα εντομοκτόνα και από την καύση ορυκτών καυσίμων (44). Το κύριο αυθιγενές ορυκτό του αρσενικού είναι ο αρσενοπυρίτης ($FeAsS$) (45).

Παγκοσμίως παράγονται περίπου 59.000 τόνοι αρσενικού το χρόνο (κυρίως στη μορφή As_2O_3) ως παραπροϊόν επεξεργασίας θειούχων ορυκτών άλλων μετάλλων, όπως σιδήρου, μολύβδου και χαλκού. Κυριότερες παραγωγί χώρες είναι η Κίνα, η Χιλή, το Μαρόκο, το Περού, το Μεξικό και η Ρωσία. Το αρσενικό χρησιμοποιείται για να παραχθούν κράματα, εντομοκτόνα, μυοκτόνα, συντηρητικά ξυλείας, ημιαγωγοί και ηλεκτρονικά εξαρτήματα (το αρσενίδιο του γαλλίου, $GaAs$, χρησιμοποιείται επίσης στις διόδους εκπομπής φωτός, γνωστές ως LED). Επίσης, στην υαλουργία, την κεραμική και για παρασκευή φαρμακευτικών σκευασμάτων (νεοσαλβασάνη, ατοξύλη κ.α.) τα περισσότερα των οποίων έχουν σήμερα αντικατασταθεί με δραστικότερες και λιγότερο επικίνδυνες ουσίες.

4.2 Πηγές μόλυνσης και χημικά χαρακτηριστικά

Το αρσενικό ρυπαίνει τα ύδατα, είτε επιφανειακά, είτε υπόγεια. Η ύπαρξη του αρσενικού στα νερά οφείλεται στη διαλυτότητα που παρουσιάζουν ορισμένες ενώσεις του, καθώς το νερό περνά μέσα από πετρώματα που περιέχουν αρσενικό. Στα επιφανειακά νερά η ύπαρξη του αρσενικού μπορεί να οφείλεται και στην πτώση από την ατμόσφαιρα των πτητικών οξειδίων του. Επίσης, το αρσενικό μπορεί να βρεθεί στα νερά και λόγω της απόρριψης στερεών και υγρών αποβλήτων, τα οποία περιέχουν αρσενικό προερχόμενο από ανθρώπινες δραστηριότητες. Σε πολλές δραστηριότητές του ο άνθρωπος χρησιμοποιεί ενώσεις του αρσενικού οι οποίες με διάφορους τρόπους ρυπαίνουν το περιβάλλον του και κατ' επέκταση και το πόσιμο νερό, κατά την παραγωγική διαδικασία των ενώσεων αυτών. Οι ενώσεις αρσενικού που περιέχονται στο πόσιμο νερό είναι ανόργανες και οι συγκεντρώσεις τους ολίγων μικρογραμμαρίων ανά λίτρο. Σε ορισμένες περιοχές ωστόσο έχουν μετρηθεί πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις, που ξεπερνούν το 1 mg/L και οφείλονται σε βιομηχανική ρύπανση.

Το πόσιμο νερό μπορεί να μολυνθεί με αρσενικό από τις εξής ανθρώπινες δραστηριότητες (46):

- Παραγωγή μετάλλων και κραμάτων αυτών (μεταλλεία, χυτήρια)
- Βιομηχανίες και βιοτεχνίες φαρμάκων
- Μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας που χρησιμοποιούν για καύσιμη ύλη τον άνθρακα
- Μονάδες παραγωγής (υάλων)γυαλιών, χρωμάτων και τσιμέντου
- Νοσοκομειακά απόβλητα

Πίνακας 4.1: Μέση συγκέντρωση αρσενικού σε διάφορους τύπους νερού (45)

Τύπος νερού	Συγκέντρωση As ($\mu\text{g l}^{-1}$)
Βρόχινο νερό	<0.005 - 16
Ποτάμιο νερό	<0.02 - 21800
Λιμναίο νερό	<0.2 - 1000
Θαλασσινό νερό	0.5 - 3.7
Υπόγειο νερό	<0.5 - 480000
Όξινη απορροή	<1 - 850000
Νερό από πετρελαιοφόρα περιοχή και συσχετιζόμενες άλμες	230 - >243000
Νερό από πόρους ιζημάτων	1.3 - 100000

Από χημικής απόψεως, το αρσενικό είναι ένα μεταλλοειδές που βρίσκεται σε πολλές αλλοτροπικές μορφές, από τις οποίες η πιο συνηθισμένη είναι η γκρίζα μεταλλική α-μορφή. Η μορφή αυτή είναι εύθρυπτη, οξειδώνεται επιφανειακά και καίγεται στον αέρα. Το αρσενικό ανήκει στα επαμφοτερίζοντα στοιχεία, παρουσιάζοντας είτε όξινη είτε βασική συμπεριφορά.

Πίνακας 4.2: Οι ιδιότητες του αρσενικού(43):

Σημείο τήξης (oC)	Σημείο βρασμού (oC)	Ειδικό βάρος (g/cm^3)	Αφθονία στο φλοιό της Γης (ppm)	Αφθονία στη θάλασσα (ppm)
817	617 (εξαχν.)	5,70 (α-μορφή)	1,5	0,0026

4.3 Έκθεση στο αρσενικό και απορρόφησή του

Οι ενώσεις του αρσενικού μπορούν να εισέλθουν στον ανθρώπινο οργανισμό κυρίως με τρεις τρόπους: δια του στόματος, της αναπνευστικής οδού και δια της επιδερμίδας. Το αρσενικό, εισβάλλοντας στον οργανισμό του ανθρώπου, αναστέλλει τη δράση δύο, κυρίως, στοιχείων, του φωσφόρου και του σεληνίου. Με το φώσφορο ανταγωνίζεται στην οξειδωτική διαδικασία φωσφορυλίωσης με αποτέλεσμα την αντικατάσταση του φωσφόρου από αρσενικό στα οστά. Κατ' αυτό τον τρόπο, το αρσενικό μπορεί να παραμείνει στα οστά για μεγάλο χρονικό διάστημα, γεγονός που επιβαρύνει την υγεία των οστών. (47) Με το σελήνιο, το αρσενικό σχηματίζει σύμπλοκα, προκαλώντας μείωση του, ενζυματικά ενεργού σεληνίου, που βρίσκεται αποθηκευμένο στο σώμα (46).

Μετά την απορρόφηση των ενώσεων του αρσενικού είτε από του στόματος, είτε μέσω εισπνοής είτε μέσω επιδερμίδας, οι ενώσεις του μεταφέρονται στο αίμα. Το αρσενικό συνδέεται με την αιμοσφαιρίνη, τα λευκά αιμοσφαίρια και τις πρωτεΐνες του πλάσματος. Μέσω του αίματος, το αρσενικό μεταφέρεται στα διάφορα όργανα του ανθρώπινου σώματος και τους ιστούς. Με τη διαδικασία αυτή οι ενώσεις του αρσενικού απομακρύνονται από τα αγγεία. Ο χρόνος απομάκρυνσης του αρσενικού από τα αγγεία είναι περίπου 24 ώρες.

4.4 Τοξικότητα του αρσενικού στον άνθρωπο

Το αρσενικό και οι ενώσεις του παρουσιάζουν ιδιαίτερα μεγάλη τοξικότητα. Το οξείδιό του (As_2O_3), παλαιότερα γνωστό και ως "ποντικοφάρμακο" (έχει αντικατασταθεί ως προς αυτήν την εφαρμογή προ πολλού από άλλες ουσίες), όπως και τα άλατά του, αποτελούν "ιστορικά" δηλητήρια (43). Η τοξικότητα του αρσενικού συνδέεται με το διαλυτό ανόργανο τρισθενές αρσενικό (arsenite). Η τοξικότητα του πεντασθενούς αρσενικού (arsenate) θεωρείται δεδομένη μόνο σε περίπτωση που επικρατούν συνθήκες αναγωγής ώστε το πεντασθενές αρσενικό να μετατραπεί σε τρισθενές (48). Οι ανόργανες ενώσεις του αρσενικού αναχαιτίζουν την κυτταρική διαδικασία της αναπνοής αντιδρώντας με τις σουλφυδρυλομάδες των πρωτεϊνών των κυττάρων (49). Με παρόμοιο τρόπο οι ενώσεις του αρσενικού

αναχαιτίζουν τη δράση των ενζύμων που περιέχουν στο μόριο τους σουλφυδρυλομάδα. Η τοξικότητα του αρσενικού προκαλεί, επίσης, καταστροφή των τριχοειδών σωληναρίων και υποξεία των ιστών. Κατ' αυτό τον τρόπο προκαλείται διαστολή των αγγείων και διάνοιξη πόρων μέσω των οποίων κυκλοφορεί το πλάσμα του αίματος.

Η δηλητηρίαση από το αρσενικό (arsenicosis) δύναται να είναι οξεία ή χρόνια. Κατά την οξεία μορφή δηλητηρίασης προκληθούν γαστρεντερικές διαταραχές, καρδιακές δυσλειτουργίες (π.χ. υπόταση, καρδιακή ανεπάρκεια, κώμα) (44), αλλοιώσεις της επιδερμίδας, νεφρικές διαταραχές (π.χ. λεύκωμα, αιματοουρία, νεφρική ανεπάρκεια) (50), συρρίκνωση των οστών, διαταραχές στο κεντρικό νευρικό σύστημα (π.χ. τοξικό ντελίριο, σπασμοί) (51), ηπατικές κακώσεις και αναπνευστικές διαταραχές (52). Τα συμπτώματα της χρόνιας δηλητηρίασης από αρσενικό είναι παρόμοια αυτών της οξείας δηλητηρίασης. Τα χαρακτηριστικά συμπτώματα της χρόνιας δηλητηρίασης από ενώσεις αρσενικού είναι η υπερκεράτωση και η μελάνωση των ποδιών συνεπεία της δυσλειτουργίας της καρδιάς (53).

Μείζονος σημασίας για τη δημόσια υγεία είναι το γεγονός ότι το αρσενικό έχει κατηγορηθεί πολλάκις για καρκινογένεση. Το αμερικανικό κυβερνητικό συνέδριο των υγειονολόγων βιομηχανίας (ACGIH), σε συνεδρίασή του, το 1995 απεφάνθη ότι οι ανόργανες ενώσεις του αρσενικού είναι καρκινογόνες (54). Το 1996 η οργάνωση για την προστασία του περιβάλλοντος (EPA) όρισε ως μικρότερη ποσότητα ανόργανου αρσενικού που μπορεί να δεχθεί εβδομαδιαία ο ανθρώπινος οργανισμός, τα 15 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Σωματικού Βάρους και ως δόση αναφοράς για την περίπτωση λήψης ανόργανου αρσενικού από το στόμα τα 0,3 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ (55). Ο παγκόσμιος οργανισμός υγείας (WHO) όρισε το 1996 τη μέγιστη περιεκτικότητα ανόργανου αρσενικού που μπορεί να περιέχει το νερό, ώστε να θεωρείται πόσιμο, τα 10 μg As ολικό / λίτρο νερού.

Πίνακας 4.3: Πιθανότητα θανάτου από καρκίνο σε σχέση με τη συγκέντρωση του αρσενικού στο πόσιμο νερό (46):

Α/Α	Συγκέντρωση αρσενικού στο πόσιμο νερό (μg/l)	Πιθανότητα θανάτου από καρκίνο
1	0,5	1 στους 10000
2	1	1 >> 5000
3	3	1 >> 1667
4	4	1 >> 1250
5	5	1 >> 1000
6	10	1 >> 500
7	20	1 >> 250
8	25	1 >> 200
9	50	1 >> 100

5. ΜΑΓΓΑΝΙΟ



5.1 Ιστορία και χρήσεις

Το μαγγάνιο (Mn) ανακαλύφθηκε το 1774 από τον Σουηδό χημικό, Carl Wilhem Scheele. Την ίδια χρονιά ο στενός συνεργάτης του, Johan Gottlieb Gahn, κατάφερε να το απομονώσει. Στις αρχές του εικοστού αιώνα (1922), ο McHargue ανακάλυψε ότι το μαγγάνιο αποτελεί απαραίτητο θρεπτικό στοιχείο για την αύξηση και ανάπτυξη των φυτών (56). Σήμερα γνωρίζουμε, επίσης, ότι το μαγγάνιο είναι απαραίτητο στον άνθρωπο και τα ζώα. Συμμετέχει μάλιστα, ως συστατικό, στον σχηματισμό και στη διατήρηση της καλής κατάστασης του δέρματος, των οστών και των χόνδρων (57).

Το μαγγάνιο είναι μια πολύ κοινή ένωση η οποία μπορεί να βρεθεί παντού στη γη. Ο στερεός φλοιός της γης περιέχει, κατά μέσο όρο, 650 mg Mn/Kg. Το μαγγάνιο αυτό δεν είναι ελεύθερο αλλά βρίσκεται ενωμένο με διάφορα άλλα στοιχεία, αποτελώντας έτσι δομικό συστατικό σε μεγάλο αριθμό χημικών ενώσεων. Με βάση την ποσότητα των διαφόρων μεταλλευμάτων που εξορύσσονται κάθε χρόνο, το μαγγάνιο κατατάσσεται στην τέταρτη θέση μετά από τον σίδηρο, το αργίλιο και τον χαλκό. Συγκεκριμένα, η συνολική ποσότητα του μαγγανίου που εξορύσσεται ανά έτος ανέρχεται στα είκοσι εκατομμύρια τόνους. Το 90% αυτής της ποσότητας χρησιμοποιείται στη μεταλλουργία, ενώ το υπόλοιπο σε διάφορες άλλες χρήσεις, όπως στις φορητές μπαταρίες, στην υαλουργία και στη γεωργία. Το μαγγάνιο συμβάλλει, επίσης, στη βελτίωση της αγροτικής παραγωγής, καθώς αποτελεί συστατικό, όχι μόνο πολλών λιπασμάτων, που προορίζονται για την κάλυψη των αναγκών του στις καλλιέργειες, αλλά και άλλων αγροχημικών, που χρησιμοποιούνται για την αντιμετώπιση διαφόρων φυτικών εχθρών και ασθενειών (57).

5.2 Πηγές μόλυνσης και χημικά χαρακτηριστικά

Το μεταλλικό μαγγάνιο και τα άλατά του χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία. Ως εκ τούτου, η υψηλή συγκέντρωσή του στο νερό, μπορεί ορισμένες φορές να οφείλεται σε βιομηχανική ρύπανση. Ωστόσο, η συχνότερη αιτία αυξημένης συγκέντρωσης μαγγανίου στο νερό αφορά στη διάλυση ορυκτών που περιέχουν μαγγάνιο, με αποτέλεσμα τη μόλυνση των υδάτων.

Το μαγγάνιο ανήκει στην ομάδα της πρώτης κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης. Μπορεί να βρεθεί σε ελεύθερη μορφή στη φύση (συνήθως σε συνδυασμό με το σίδηρο) και σε πολλά μεταλλεύματα (58). Το χρώμα του είναι γκριζωπό προς λευκό. Απαντάται κυρίως σε δισθενή (Mn^{2+}) ή τετρασθενή (Mn^{4+}) μορφή. Συνήθως η συγκέντρωσή του (δισθενής μορφή) στα υπόγεια ύδατα δεν υπερβαίνει τα 2 mg/L. Υψηλές συγκεντρώσεις μαγγανίου στο νερό προκαλούν δυσάρεστη γεύση. Το μαγγάνιο διευκολύνει την ανάπτυξη μικροοργανισμών στα

δίκτυα ύδρευσης, με αποτέλεσμα την αύξηση της θολότητας και τη δημιουργία αποθέσεων και οσμών.

Πίνακας 5.1: Οι ιδιότητες του μαγγανίου(59):

Σημείο τήξης (οC)	Σημείο βρασμού (οC)	Ειδικό βάρος (g/cm ³)	Αφθονία στο φλοιό της Γης (ppm)	Αφθονία στη θάλασσα (ppm)
1244	1962	7,44	955	0,0004

5.3 Πρόσληψη μαγγανίου και η σημασία του για τον άνθρωπο

Η μεγαλύτερη ποσότητα μαγγανίου στον άνθρωπο εισέρχεται μέσω των τροφών, ενώ σε χαμηλότερο ποσοστό συνεισφέρουν ο αέρας και το νερό. Από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας έχει εκτιμηθεί ότι ημερήσια πρόσληψη μαγγανίου από το νερό κυμαίνεται στο 0,5 έως 2 μg, ενώ μέσω των τροφών, σε μια τυπική δυτικοευρωπαϊκή διαίτα, κυμαίνεται μεταξύ 2.700 και 4600 μg ημερησίως.

Το μαγγάνιο είναι ένα από τα τρία απαραίτητα “τοξικά ιχνοστοιχεία”, Δηλαδή, ενώ είναι απαραίτητο στον ανθρώπινο οργανισμό, είναι συγχρόνως, τοξικό σε παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων του στο ανθρώπινο σώμα. Το μαγγάνιο ενεργοποιεί διάφορα ένζυμα συναγωνιζόμενο τη δράση του μαγνησίου. Μεταφέρεται στο πλάσμα του αίματος με τη μορφή τρανσμαγγανίνης. Συγκεντρώνεται στο ήπαρ, το πάγκρεας και τους νεφρούς και συμμετέχει σε πολλές διεργασίες, όπως στο σχηματισμό συνδετικού, νευρικού ιστού, τη σύνθεση της χοληστερόλης, το μεταβολισμό των λιπών, πρωτεϊνών, υδατανθράκων κλπ. Η απορρόφησή του από τον οργανισμό συνδέεται άμεσα με την απορρόφηση του σιδήρου. Η έλλειψη του προκαλεί πόνους στα μάτια, κακή μνήμη, ζάλη και μακροχρόνιες διαταραχές αναπαραγωγής. Το μαγγάνιο βρίσκεται στο ανθρώπινο σώμα σε ποσότητα 12-30 mg (60,61).

5.4 Τοξικότητα του μαγγανίου στον άνθρωπο

Το μαγγάνιο είναι λιγότερο τοξικό σε σχέση με άλλα βαρέα μέταλλα. Η Εθνική Ακαδημία Επιστημών των ΗΠΑ (National Academy of Sciences, 1989), αναφέρει ότι η ασφαλής ημερησία πρόσληψη μαγγανίου, στους ενήλικες, είναι 2.500 έως 5000 μg την ημέρα, ενώ, σύμφωνα με έρευνα του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας το 1981, ο μέσος όρος της ημερησίας πρόσληψης μαγγανίου για τους ενήλικες κυμαίνεται από 2.000 έως 9.000 μg ανά ημέρα.

Η τοξικότητα του μαγγανίου δεν προκύπτει από τα τρόφιμα, αλλά κυρίως από την εισπνοή και την κατάποση. Η τοξική δράση του μέσω της εισπνοής δύναται να οδηγήσει σε πολλαπλά νευρολογικά προβλήματα. Αντίθετα από το μαγγάνιο που προσλαμβάνεται από τα τρόφιμα, το εισπνεόμενο μαγγάνιο μεταφέρεται άμεσα στον εγκέφαλο, προτού να μπορέσει να μεταβολιστεί στο συκώτι (62). Στη βαρύτερη μορφή της, η τοξικότητα του μαγγανίου μπορεί να οδηγήσει σε μόνιμη νευρολογική διαταραχή, με συμπτώματα παρόμοια με εκείνα της ασθένειας του Πάρκινσον, π.χ. τρέμουλο, δυσχέρεια στο βάδισμα και συσπάσεις των μυών του προσώπου. Αυτό το σύνδρομο προηγείται ενίοτε ψυχιατρικών συμπτωμάτων, όπως οξυθυμία, επιθετικότητα ή και παραισθήσεις (63). Πρόσφατες έρευνες αναφέρουν πως υψηλές συγκεντρώσεις μαγγανίου στο πόσιμο νερό σχετίζονται με αυξημένη διανοητική ανεπάρκεια και μειωμένη ικανότητα νοημοσύνης σε παιδιά σχολικής ηλικίας (64).

6. ΣΙΔΗΡΟΣ



6.1 Ιστορία και χρήσεις

Ο σίδηρος (Fe) ήταν γνωστός από τους προϊστορικούς χρόνους, καθώς σηματοδότησε μια ολόκληρη περίοδο, την Εποχή του Σιδήρου. Υπάρχουν ευρήματα σιδήρου από το 3500 π.Χ. ωστόσο η μαζική παραγωγή του ξεκίνησε μεταξύ 1500-1200 π.Χ. Είναι το αφθονότερο, κατά μάζα, χημικό στοιχείο του πλανήτη και τέταρτο σε σειρά στον στερεό φλοιό της Γης, μετά το οξυγόνο, το πυρίτιο και το αργίλιο. Επίσης, είναι το μέταλλο με την πιο ευρεία χρήση, κυρίως με τη μορφή των δύο σημαντικότερων κραμάτων του, του χάλυβα (ασάλι) και του χυτοσιδήρου (65,66).

Παγκοσμίως, παράγονται περισσότεροι από 700.000.000 τόνοι σιδήρου κάθε χρόνο, σχεδόν σε όλες τις χώρες. Την κύρια παραγωγή του όμως, την κατέχουν οι ΗΠΑ, ο Καναδάς, η Σουηδία, η Νότια Αφρική, η Ρωσία, η Ινδία και η Ιαπωνία (67).

6.2 Πηγές μόλυνσης και χημικά χαρακτηριστικά

Η μόλυνση του νερού από σίδηρο συναντάται κυρίως στα βαθειά υπόγεια νερά που διέρχονται από πετρώματα πλούσια στο μέταλλο. Τα επιφανειακά νερά δεν περιέχουν συνήθως καθόλου διαλυμένο σίδηρο. Ακόμη και μικρή ποσότητά του στο πόσιμο νερό δίνει άσχημη γεύση κατά την κατανάλωσή του. Χαρακτηριστικές πηγές μόλυνσης του πόσιμου νερού από σίδηρο είναι τα απόβλητα, που προέρχονται από μεταλλευτικές δραστηριότητες και μονάδες επιφανειακής κατεργασίας μετάλλων, ενώ η παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων δισθενούς σιδήρου είναι ένδειξη έντονα μολυσμένων νερών (π.χ. βιομηχανική μόλυνση).

Το πόσιμο νερό δυνατόν να περιέχει αυξημένη συγκέντρωση σιδήρου για έναν από τους παρακάτω λόγους:

- Ελλιπής επεξεργασία (με αποτέλεσμα τη μη σωστή απομάκρυνση του φυσικά περιεχομένου σιδήρου στο νερό).
- Διάβρωση των σιδηρών σωλήνων του δικτύου διανομής.
- Λανθασμένη δοσολογία pH και αλάτων σιδήρου, κατά τις διαδικασίες διαύγασης ή προβληματικός διαχωρισμός υγρών στερεών.

Ο σίδηρος στο πόσιμο νερό ευρίσκεται συνήθως στην τρισθενή μορφή του. Όταν υπάρχει σε υψηλές συγκεντρώσεις και σε pH ίσο ή μεγαλύτερο από το ουδέτερο (7) λαμβάνει τη μορφή καφετί ιζήματος, που χρωματίζει τα ρούχα στο πλύσιμο και τα υδραυλικά εξαρτήματα. Αν υπάρχει σίδηρος στην δισθενή του μορφή, προσδίδει μία δυσάρεστη μεταλλική γεύση στο νερό. Η συγκέντρωση που η γεύση αυτή γίνεται αντιληπτή είναι 0.1 - 0.2 mg/l β, ενώ στα 0.3 mg/l δεν είναι αποδεκτή από τους περισσότερους ανθρώπους. Η ύπαρξη δισθενούς σιδήρου μέσα στο δίκτυο διανομής διευκολύνει την ανάπτυξη σιδηροβακτηριδίων που εμφανίζονται σαν ζελατινώδεις αποθέσεις στο εσωτερικό των αγωγών. Όταν ο σίδηρος κατακάθεται στο εσωτερικό του δικτύου τείνει να συσσωρεύεται σαν κρούστα. Σε πιθανή απότομη μεταβολή της πίεσης του δικτύου και της ταχύτητας του νερού, οι επικαθήσεις αυτές αποκολλώνται από τα τοιχώματα και εμφανίζουν μια χαρακτηριστική, καφετί, θολότητα στις βρύσες των καταναλωτών.

Ο σίδηρος ανήκει στην πρώτη κύρια σειρά των στοιχείων μετάπτωσης, με σχετικά, μεγάλο εύρος αριθμών οξειδωσης (-2 έως +6). Είναι στοιχείο ιδιαίτερα ευαίσθητο στην παρουσία οξυγόνου και νερού. Επιφάνειες πρόσφατα σχηματισμένου στοιχειακού σιδήρου έχουν χρωματισμό γκρίζο προς ασημί. Οξειδώνονται στον ατμοσφαιρικό αέρα σχηματίζοντας οξείδια του σιδήρου, τη λεγόμενη «σκουριά». Αντίθετα από πολλά άλλα μέταλλα, που δημιουργούν μόνο ένα προστατευτικό στρώμα οξειδίου, το οξείδιο του σιδήρου καταλαμβάνει

μεγαλύτερο όγκο σε σύγκριση με το κομμάτι μεταλλικού (δηλαδή στοιχειακού) σιδήρου από το οποίο προήλθε. Έτσι, κατά διαστήματα «ανοίγει», εκθέτοντας νέες επιφάνειες μεταλλικού σιδήρου για διάβρωση.

Πίνακας 6.1: Οι ιδιότητες του σιδήρου (67):

Σημείο τήξης (οC)	Σημείο βρασμού (οC)	Ειδικό βάρος (g/cm ³)	Αφθονία στο φλοιό της Γης (ppm)	Αφθονία στη θάλασσα (ppm)
1538	2862	7,87	41000 (4,1%)	0,0034

6.3 Η σημασία του σιδήρου για τον ανθρώπινο οργανισμό

Ο σίδηρος αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά στοιχεία για την εύρυθμη λειτουργία όλων των οργανισμών, καθώς απαντάται στο ενεργό κέντρο ενζύμων που κατέχουν κομβικό ρόλο στη διεκπεραίωση μιας σειράς βασικών βιοχημικών διεργασιών απαραίτητων για τη ζωή, όπως, για παράδειγμα, η μεταφορά οξυγόνου, η μεταφορά των ηλεκτρονίων στην αναπνευστική αλυσίδα, η σύνθεση του DNA και ο μεταβολισμός των ξενοβιοτικών ουσιών (68). Η βιολογική δράση του σιδήρου είναι απόρροια της χημικής του ικανότητας, ως στοιχείο μετάπτωσης, να λειτουργεί ταυτόχρονα ως δέκτης και ως δότης ηλεκτρονίων, μεταβάλλοντας, με τον τρόπο αυτό, την οξειδοαναγωγική του κατάσταση κυρίως μεταξύ της δισθενούς (Fe²⁺) και της τρισθενούς (Fe³⁺) μορφής. Ωστόσο, έχει τη δυνατότητα κάτω από ορισμένες συνθήκες να εμφανίζει ακόμη τις οξειδωτικές βαθμίδες +4, +5 και +6 (69). Στους ενήλικες η φυσιολογική ποσότητα σιδήρου (που βρίσκεται), στον οργανισμό είναι περίπου 4 γραμμάρια, εκ των οποίων, το 75% είναι δεσμευμένο στην αιμοσφαιρίνη. Ο σίδηρος που βρίσκεται στον οργανισμό ανακυκλώνεται, όμως μικρή ποσότητα αποβάλλεται με τα ούρα, τα κόπρανα, την έμμηνο ρύση στις γυναίκες και μέσω του δέρματος. Αυτή η απώλεια αντισταθμίζεται με την απορρόφηση σιδήρου που προέρχεται από τη διατροφή και συντελείται στο λεπτό έντερο. Η έλλειψη σιδήρου (σιδηροπενία) είναι η πιο κοινή διατροφική έλλειψη στις Ηνωμένες Πολιτείες (70),

ενώ το πρόβλημα είναι ιδιαίτερα έντονο στις αναπτυσσόμενες χώρες. Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας, 600 με 700 εκατομμύρια άνθρωποι παγκοσμίως έχουν σιδηροπενία (71).

6.4 Τοξικότητα του σιδήρου στον άνθρωπο

Παρ' όλο που ο σίδηρος αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για ένα υγιή οργανισμό, η υπερβολική ποσότητά του μπορεί να καταστεί επιζήμια. Μελέτες επισημαίνουν ότι συνεχής κατανάλωση νερού με υψηλές συγκεντρώσεις σιδήρου μπορεί να προκαλέσει βλάβη στους ιστούς όπως αιμοχρωμάτωση (72). Ο άνθρωπος δεν διαθέτει μηχανισμούς απομάκρυνσης του πλεονάζοντος σιδήρου. Η υπερφόρτωση του οργανισμού με σίδηρο μπορεί να προκαλέσει βλάβες στο κυκλοφορικό σύστημα, την καρδιά και εγκεφαλικά επεισόδια. Επίσης έχει διαπιστωθεί ότι προκαλεί ανωμαλίες και σε άλλα όργανα όπως το ήπαρ, οι πνεύμονες, ο μυελός των οστών και ενδοκρινή όργανα, με κίνδυνο εκδήλωσης θανάσιμων ασθενειών, όπως η κίρρωση του ήπατος και η καρδιακή ανεπάρκεια, ως αποτέλεσμα της οξειδωτικής του δράσης (73).

7. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΡΙΣΜΟΥ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΝΕΡΟ

7.1 Εισαγωγή – Ατομική Φασματοσκοπία

Η αρχή των ατομικών φασματοσκοπικών μεθόδων περιλαμβάνει την ατομοποίηση του δείγματος σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες και τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ατόμων με μέτρηση της απορρόφησης, της εκπομπής ή του φθορισμού στο χαρακτηριστικό μήκος κύματος του κάθε στοιχείου. Οι ατομικές φασματοσκοπικές μέθοδοι ανάλυσης χαρακτηρίζονται από υψηλή ευαισθησία, μεγάλη ταχύτητα και ευκολία στην ανάλυση και γι' αυτό το λόγο βρίσκονται στις πρώτες θέσεις των κυριοτέρων αναλυτικών τεχνικών για συγκεντρώσεις της τάξης των ppm και των ppb. Διακρίνονται τρία είδη ατομικής φασματοσκοπίας, η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης, η φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής και η φασματοσκοπία ατομικού φθορισμού. Η ατομική φασματοσκοπία βασίζεται στη κβαντική θεωρία του Max Planck.

Τα άτομα που βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση είναι δυνατόν να διεγερθούν με απορρόφηση ακτινοβολίας, η οποία παράγεται από μια εξωτερική πηγή και αντιστοιχεί ακριβώς στην απαιτούμενη ενέργεια για μια ηλεκτρονική μετάπτωση από τη θεμελιώδη κατάσταση στη διεγερμένη κατάσταση. Η ακτινοβολία που θα απορροφηθεί εξαρτάται από τον αριθμό των ατόμων στη θεμελιώδη κατάσταση, ο οποίος είναι ανάλογος της συγκέντρωσης της ουσίας στο εκνεφούμενο διάλυμα. Πάνω σε αυτή την αρχή στηρίζεται η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης. Οι ατομικές φασματοσκοπικές μέθοδοι ανάλυσης στηρίζονται στο γεγονός ότι τα φάσματα των ατόμων, σε αντίθεση με αυτά των μορίων, έχουν μορφή οξείας κορυφής εύρους μικρότερου από 0,01 nm, σε συνδυασμό με το ότι κάθε στοιχείο έχει το δικό του χαρακτηριστικό φάσμα με αποτέλεσμα τη μικρή πιθανότητα αλληλοεπικάλυψης των φασματικών γραμμών διαφόρων στοιχείων του ίδιου δείγματος.

Η επιλογή της κατάλληλης αναλυτικής μεθόδου γίνεται με την πληρότητα κάποιων βασικών προϋποθέσεων έτσι ώστε αυτή να μπορεί αρχικά να εφαρμοστεί και έπειτα να είναι αξιόπιστη. Οι βασικότερες προϋποθέσεις είναι (74):

- Ευαισθησία, εκλεκτικότητα και ακρίβεια
- Ταχύτητα ανάλυσης και ευκολία λειτουργίας
- Δυνατότητα αυτοματισμού της μεθόδου – επαναληψιμότητα
- Αξιοπιστία αποτελεσμάτων
- Χαμηλό κόστος λειτουργίας και ύπαρξη κατάλληλου εξοπλισμού

Η μέθοδος που κρίνεται απαραίτητη για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας είναι η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης. Κατά την εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου η ατομοποίηση μπορεί να επιτευχθεί με χρήση φλόγας ή με χρήση θερμαινόμενου φούρνου γραφίτη (ηλεκτροθερμική ατομοποίηση) ή μέσω σχηματισμού υδριδίων (χημική ατομοποίηση). Εν προκειμένω, για την ανάλυση και τον προσδιορισμό των τεσσάρων στοιχείων που εξετάστηκαν (As, Mn, Pb, Fe) χρησιμοποιήθηκε η τεχνική του ηλεκτροθερμικού συστήματος ατομοποίησης με φούρνο γραφίτη.

7.2 Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (AAS)

Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης βασίζεται στην απορρόφηση μέρους της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που προσπίπτει σε ένα νέφος ατόμων, τα οποία προέρχονται από το προς ανάλυση δείγμα μετά από κατάλληλη μέθοδο ατομοποίησής του. Η ατομοποίηση του δείγματος μπορεί να γίνει είτε με τη βοήθεια της φλόγας, είτε με ηλεκτροθερμική ατομοποίηση η οποία λαμβάνει χώρα σε κυλινδρικό σωλήνα γραφίτη συνδεδεμένο με ηλεκτρική πυγή ισχύος. Πολλά από τα άτομα αυτά που βρίσκονται σε διεγερμένη κατάσταση εκπέμπουν φωτόνια και επανέρχονται στη βασική κατάσταση. Η ακτινοβολία αυτή είναι της ίδιας συχνότητας με αυτή που απορροφούν τα άτομα που προσδιορίζομεν συστατικού στη φλόγα ή στο φούρνο θερμαινόμενου γραφίτη. Το δε εύρος της φασματικής γραμμής είναι αρκετά στενό, ώστε να θεωρείται μονοχρωματική, οπότε και ισχύει ο

Νόμος του Beer του οποίου η μαθηματική έκφραση στην Αναλυτική Χημεία είναι (75):

$$A = \log I_0/I = \epsilon \cdot C \cdot d$$

Όπου:

- A: απορρόφηση
- I_0 : ένταση εξερχόμενης ακτινοβολίας από τον καθαρό διαλύτη
- I: ένταση εξερχόμενης ακτινοβολίας από το διάλυμα
- D: το πάχος της στοιβάδας του διαλύματος
- C: η συγκέντρωση του διαλύματος
- ϵ : συντελεστής μοριακής απόσβεσης (σταθερά)

Η τεχνική αυτή είναι η πλέον δημοφιλής, αφού καλύπτει ένα τεράστιο εύρος εφαρμογών με αξιόπιστα αποτελέσματα. Είναι από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους γιατί χαρακτηρίζεται από υψηλή ευαισθησία, μεγάλη ταχύτητα και ευκολία στην ανάλυση και για το λόγο αυτό βρίσκεται στις πρώτες θέσεις των κυριότερων αναλυτικών τεχνικών για συγκεντρώσεις της τάξης των ppm και των ppb. Ωστόσο τα μειονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι η αδυναμία ταυτόχρονου προσδιορισμού πολλών στοιχείων, με αποτέλεσμα να καθίσταται ως χρονοβόρα, καθώς και η χρήση πολλών αντιδραστηρίων (75,76).

Κατά την εφαρμογή φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης ο αναλυτής μπορεί να έρθει αντιμέτωπος με φυσικές ή χημικές παρεμποδίσεις της μεθόδου (77).

Στις φυσικές εντάσσονται οι παρακάτω:

- ▲ Διαφορετικές φυσικές ιδιότητες του πρότυπου διαλύματος και του δείγματος (ιξώδες, επιφανειακή τάση, πυκνότητα).
- ▲ Άλατα ή οργανικοί διαλύτες στο δείγμα.

- ▲ Μεταβολή στην ταχύτητα εκνέφωσης και στη διάμετρο των σωματιδίων του αερολύματος (FAAS).
- ▲ Διαφορά στην τοποθέτηση του δείγματος στην επιφάνεια του γραφίτη (ETAAS).

Οι χημικές παρεμποδίσσεις που μπορεί να συμβούν είναι:

- Σχηματισμός ενώσεων χαμηλής πτητικότητας.
- Αντιστρεπτές ισορροπίες διάστασης.
- Παρεμποδίσσεις ιοντισμού (αλκάλια και αλκαλικές γαίες).

7.3 Ατομοποίηση με Χρήση Φλόγας (FAAS)

Κατά την ατομοποίηση με χρήση φλόγας η φλόγα εφαρμόζεται με σκοπό να φέρει το μελετούμενο στοιχείο σε ατομική μορφή. Η ατομοποίηση εξαρτάται από τη θερμοκρασία και από το χημικό περιβάλλον της φλόγας. Οι λύχνοι που χρησιμοποιούνται στην ατομοποίηση με φλόγα βασίζονται στην αρχή της προανάμιξης στρωτής ροής κατά την οποία το δείγμα, το κατάλληλο καύσιμο αέριο και το οξειδωτικό αναμειγνύονται προς την εισαγωγή τους στη φλόγα. Το δείγμα του αερολύματος αναμειγνύεται με τα αέρια πριν την καύση. Κατά τη διάρκεια της καύσης το αέριο έχει ατομοποιηθεί και τότε μπορεί να απορροφήσει ακτινοβολία. Το υγρό δείγμα αναρροφάται στον ψεκαστήρα με ταχεία ροή οξειδωτικού, συνήθως αέρα, και μετατρέπεται σε λεπτής υφής νέφος στην έξοδο. Το νέφος κατευθύνεται με μεγάλη ταχύτητα σε διάταξη στην οποία σταγονίδια διασπώνται σε ακόμα μικρότερα σωματική ύλη. Η διεργασία αποτελεί τον ψεκασμό. Στην συνέχεια το νέφος του δείγματος, το οξειδωτικό και το καυστικό αέριο διέρχονται από μια σειρά εμποδίων που έχουν ως αποτέλεσμα την ανάμιξη και την δέσμευση των σταγόνων μεγαλύτερου μεγέθους. Το υγρό που συγκεντρώνεται στον πυθμένα του θαλάμου ψεκασμού απομακρύνεται στην αποχέτευση. Έτσι ένα νέφος που περιέχει 10-15% του αρχικού δείγματος φτάνει

στην φλόγα. Τα σταγονίδια πρέπει να έχουν όσο το δυνατόν μικρότερο μέγεθος και να είναι ομοιόμορφα.

Οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα από τη στιγμή που φτάνει το δείγμα στη φλόγα είναι συνήθως οι ακόλουθες:

- Εξάτμιση του διαλύτη.
- Εξάχνωση-Μετατροπή του στερεού σε αέρια κατάσταση.
- Διάσπαση των μορίων σε ουδέτερα άτομα ή ρίζες.
- Θερμική διέγερση μέρους των ουδέτερων ατόμων λόγω συγκρούσεων ή ιονισμός τους.
- Πιθανός σχηματισμός οξειδίων των μετάλλων που οδηγεί σε χημικές παρεμποδίσεις.

Οι ατομοποιητές φλόγας μπορούν να χρησιμοποιηθούν για ανάλυση υγρών. Σήμερα οι πηγές της φλόγας ατομοποίησης επιτυγχάνουν υψηλό βαθμό αξιοπιστίας. Ωστόσο, απ' τη στιγμή που τα αέρια για τη φλόγα αραιώνουν το δείγμα, ένα σχήμα μακριάς φλόγας είναι επιθυμητό για να επιτευχθούν υψηλές ευαισθησίες. Η απορρόφηση αυξάνεται όσο επιμηκύνεται η φωτεινή διαδρομή διαμέσου του δείγματος (78).

Όλες οι κοινές πηγές φλόγας, παραμένουν σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες σε σχέση με το πλάσμα αργού. Εκτός από ειδικές εφαρμογές, οι ευρέως χρησιμοποιούμενοι τύποι φλόγας είναι:

- Ακετυλένιο – Αέρας. Είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη φλόγα. Δεν απορροφά πάνω από τα 230 nm. Ως μειονέκτημα παρουσιάζεται ο συχνός σχηματισμός δύστηκτων οξειδίων για 30 στοιχεία.
- Ακετυλένιο – Υποξείδιο του Αζώτου. Είναι φλόγα ιδιαίτερα υψηλής θερμοκρασίας (2600-2800 °C) και γι' αυτό χρησιμοποιείται για την ατομοποίηση στοιχείων που παράγουν σταθερά οξείδια (refractory elements). Μειονεκτήματα της αποτελούν η ισχυρή εκπομπή της σε πολλές

περιοχές (335, 350-390 nm) και το γεγονός ότι πολλά στοιχεία ιοντίζονται κατά την καύση τους.

- Υδρογόνο – Αέρας: παρουσιάζει υψηλή διαπερατότητα ως τα 200 nm και υψηλότερη ευαισθησία για τον προσδιορισμό αλκαλίων και κασσίτερου. Μειονεκτήματά της αποτελούν η σχετικά χαμηλή της θερμοκρασία (2000-2100 oC) και η υψηλή ταχύτητα καύσης των στοιχείων (79).

7.4 Ατομοποίηση σε Ηλεκτροθερμαινόμενο Φούρνο Γραφίτη (ETAAS ή GFAAS)

Ο ηλεκτροθερμαινόμενος φούρνος γραφίτη είναι γνωστός και ως ηλεκτροθερμικός ατομοποιητής, οπότε η τεχνική συμβολίζεται ως ET-AAS (Electro thermal atomic absorption spectrometry) ή ως GF-AAS (Graphite furnace atomic absorption spectrometry). Είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη τεχνική από τις τεχνικές ατομικής απορρόφησης χωρίς φλόγα. Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης χωρίς φλόγα είναι ιδιαίτερα χρήσιμη όταν το μέγεθος του δείγματος είναι περιορισμένο, όταν το χαμηλότερο όριο ανίχνευσης είναι απαραίτητο ή όταν συμβαίνουν και τα δυο. Στη συνήθη μορφή της τεχνικής το δείγμα, μερικών μόλις μL (5 – 50 μL), εγχύεται στην κυψελίδα του γραφίτη με τη βοήθεια μικροπιπέτας ή αυτόματου δειγματολήπτη. Η μορφή της κυψελίδας είναι κυλινδρική με οριζόντια εσωτερική πλατφόρμα, κατασκευασμένη από γραφίτη για να είναι ηλεκτρικά αγωγίμη, οπότε να θερμαίνεται ηλεκτρικά και να αναπτύσσει υψηλές θερμοκρασίες.

Τα τέσσερα βασικά στάδια της ηλεκτροθερμικής ατομοποίησης είναι:

1. **Ξήρανση.** Το σύστημα θερμαίνεται επί 20-30 sec στους 110-125 oC για την εξάτμιση των διαλυτών και την απομάκρυνση των πτητικών συστατικών.
2. **Πυρόλυση.** Εξατμίζονται τα συστατικά με μεγαλύτερο σημείο ζέσεως, πυρολύονται τα συστατικά του υποστρώματος π.χ. λίπη, έλαια, τα οποία στη συνέχεια θα διασπασθούν και θα απανθρακωθούν. Πολλές φορές στο στάδιο αυτό τα συστατικά μετατρέπονται σε διαφορετική χημική κατάσταση. Αν η θερμοκρασία αποτέφρωσης είναι πολύ υψηλή ή η διάρκεια είναι μεγάλη, υπάρχει πιθανότητα απώλειας του συστατικού.

3. **Ατομοποίηση.** Εφαρμόζεται η μέγιστη και βέλτιστη ισχύς για να αυξηθεί η θερμοκρασία του ατομοποιητή στην επιθυμητή θερμοκρασία ατομοποίησης. Το προσδιοριζόμενο συστατικό διασπάται σε άτομα που εξατμίζονται, ώστε να δημιουργηθεί νέφος ατόμων υπεύθυνο για την ατομική απορρόφηση. Στο στάδιο αυτό ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας παίζει σημαντικό ρόλο γιατί πρέπει να επιτρέπει την ατομοποίηση κατά το δυνατό μεγαλύτερου ποσοστού ατόμων, ώστε να παρέχεται η βέλτιστη ευαισθησία. Συνήθως χρησιμοποιείται ακαριαία άνοδος της θερμοκρασίας, δηλαδή ο χρόνος που παρέχεται για τη μεταβολή της θερμοκρασίας είναι μηδενικός. Ο χρόνος ατομοποίησης κυμαίνεται μεταξύ 3-8 sec, η δε μέγιστη θερμοκρασία ανέρχεται σε 3000 οC.
4. **Καθαρισμός φούρνου.** Πραγματοποιείται αύξηση της θερμοκρασίας στον υψηλότερο βαθμό για μερικά δευτερόλεπτα με σκοπό την απομάκρυνση των συστατικών του υποστρώματος και την προετοιμασία του γραφίτη για την επόμενη ανάλυση.

Τα παραπάνω στάδια είναι τα ελάχιστα δυνατά για μία σωστή μέτρηση, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι δεν μπορούν να συμπεριληφθούν και άλλα, τόσο όταν το δείγμα το απαιτεί ή όταν χρειάζεται καλύτερος καθαρισμός της κυψελίδας. Σε κάθε στάδιο υπάρχει η δυνατότητα από το πρόγραμμα ελέγχου του οργάνου να καθοριστεί η θερμοκρασία που θα επιτευχθεί στην κυψελίδα, ο χρόνος στον οποίο θα μεταβληθεί η θερμοκρασία αυτή (ramp time), καθώς και ο χρόνος για τον οποίο η θερμοκρασία αυτή θα μείνει σταθερή (hold time). Συνήθως, οι χρόνοι μεταβολής και παραμονής κυμαίνονται από 5 - 20 sec, εκτός από το στάδιο της ατομοποίησης, στο οποίο φθάνει το δείγμα, θεωρητικά, σε χρόνο μηδέν από το προηγούμενο στάδιο. Κατά τη διάρκεια όλων των σταδίων μέσα από την κυψελίδα διέρχεται ρεύμα αργού, ώστε να περιορισθεί η φθορά του γραφίτη από οξείδωση του άνθρακα, εκτός από το στάδιο της ατομοποίησης, αν και σε επιβαρυμένα δείγματα συχνά και στο στάδιο της ατομοποίησης διέρχεται αργό με μικρότερη όμως παροχή. Το στάδιο της ατομοποίησης διαρκεί 1 - 5 sec και η μέτρηση μπορεί να γίνει με αποτίμηση τόσο του μέγιστου ύψους της κορυφής απορρόφησης ή του εμβαδού της καμπύλης απορρόφησης με το χρόνο. Ο φούρνος θερμαινόμενου γραφίτη

παρουσιάζει πολύ καλύτερα όρια ανίχνευσης καθώς το όλο σύστημα είναι κλειστό, ο αριθμός των ατόμων μέσα από τα οποία διέρχεται η μονοχρωματική ακτινοβολία είναι μεγάλος με αποτέλεσμα και το σήμα απορρόφησης που λαμβάνεται να είναι μεγάλο (80).

Τα κύρια πλεονεκτήματα της ατομοποίησης σε ηλεκτροθερμαινόμενο φούρνο γραφίτη είναι (77):

- ✓ Υψηλή ευαισθησία λόγω αυξημένης παραμονής του ατομικού ατμού στην οπτική διαδρομή και ατομοποίηση του συνόλου του δείγματος.
- ✓ Δυνατότητα αναλύσεως μικρών δειγμάτων (5-50 μL).
- ✓ Δυνατότητα αναλύσεως στερεών δειγμάτων χωρίς ιδιαίτερη προκατεργασία.

Μειονεκτήματα της μεθόδου αποτελούν η σχετικά χαμηλή επαναληψιμότητα (5%), το γεγονός πως η τεχνική είναι χρονοβόρα (μέσος χρόνος ανάλυσης δείγματος περί τα 3 min) και η στενή αναλυτική περιοχή δύο τάξεων.

Είναι απαραίτητο ο φούρνος γραφίτη να διατηρείται σε αδρανή ατμόσφαιρα (με ήλιο ή αργό) κατά τη διάρκεια της θέρμανσης για να ελαχιστοποιηθούν ανεπιθύμητες χημικές αντιδράσεις. Οι φούρνοι γραφίτη επιτρέπουν στα υλικά του δείγματος να παραμείνουν στο φωτεινό θάλαμο λίγο παραπάνω απ' ό,τι στη φλόγα, ωστόσο, τα σήματα υπόβαθρου τείνουν να είναι μεγαλύτερα και τα υλικά του δείγματος μπορεί να χαθούν λόγω αλληλεπιδράσεων με τα τοιχώματα του φούρνου. Αυτά τα φαινόμενα μπορούν να κατασταλούν με την προσθήκη τροποποιητών: Οι τροποποιητές σχηματίζουν ενώσεις με το δείγμα με αποτέλεσμα να ανεβάζουν την θερμοκρασία εξάτμισης. Σαν αποτέλεσμα οι ατομοποίηση του δείγματος συμβαίνει με μεγαλύτερη καθυστέρηση μετά την εξάτμιση των διαλυτών ελαττώνοντας το υπόβαθρο. Οι τροποποιητές τείνουν να μειώνουν τις διαφορές στις επιδράσεις των διαλυτών μεταξύ του δείγματος και των προτύπων και είναι συγκεκριμένοι για δεδομένα στοιχεία. Οι τροποποιητές

συμπεριλαμβάνονται σε πρότυπα πρωτόκολλα για κάθε στοιχείο και συνήθως περιγράφονται από τον κατασκευαστή του οργάνου (81).

Συνοπτικά, κατά την ηλεκτροθερμική ατομοποίηση δύναται να παρουσιαστούν χημικές παρεμποδίσεις τόσο κατά το στάδιο της πυρόλυσης όσο και κατ' αυτό της ατομοποίησης. Αυτές μπορεί να είναι (78):

- Παρεμποδίσεις στη στερεά φάση (επιφάνεια γραφίτη).
- Παρεμποδίσεις στην αέρια φάση.
- Σχηματισμός σταθερών, δύστηκτων ενώσεων.

Οι παραπάνω επιπλοκές της μεθόδου μπορούν να τεθούν σε έλεγχο με (78):

- ▲ Προσεκτική επιλογή προγράμματος θερμοκρασιών.
- ▲ Απομάκρυνση της μήτρας με διαχωρισμό (π.χ. εκχύλιση).
- ▲ Εφαρμογή STPF (Stabilized Temperature Platform Furnace) συνθηκών με χρήση πλατφόρμας L'νόν και προσθήκη χημικών τροποποιητών.

7.5 Ατομοποίηση με Σχηματισμό Υδριδίων (HGAAS)

Η τεχνική αυτή εφαρμόζεται για το σχηματισμό πτητικού προϊόντος με χημική αντίδραση. Στοιχεία όπως As, Bi, Ge, Sb, Se, Sn, Te, Pb, Zn, Cd που σχηματίζουν πτητικά υδρίδια μπορούν να προσδιοριστούν με την τεχνική αυτή. Συγκεκριμένα, τα παραπάνω στοιχεία αφίπτανται ως υδρίδια από τα διαλύματά τους μετά από αναγωγή (π.χ. με NaBH_4) οπότε κατά αυτό τον τρόπο απελευθερώνονται από παρεμποδίζοντα στοιχεία. Στη συνέχεια επιτυγχάνεται η ατομοποίησή τους σε θερμαινόμενη κυψελίδα χαλαζία, η οποία τοποθετείται ομοαξονικά με λυχνία που εκπέμπει μονοχρωματική ακτινοβολία μήκους κύματος αντίστοιχου με το προσδιοριζόμενο κάθε φορά στοιχείο και λαμβάνεται τελικά το σήμα απορρόφησης (82).

Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με παραγωγή υδριδίων είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τον προσδιορισμό του ατομικού υδραργύρου (Hg). Ο υδράργυρος είναι το μοναδικό στοιχείο που μπορεί να προσδιοριστεί σε μεταλλική μορφή εξαιτίας της υψηλής τάσης ατμών που παρουσιάζει (0,0016 kPa στους 20 0C). Στη συγκεκριμένη περίπτωση, όλες οι μορφές του υδραργύρου ενός δείγματος μετατρέπονται σε ιόντα Hg(II) με επίδραση κατάλληλου οξειδωτικού και τελικά με χρήση κατάλληλης αναγωγικής ουσίας (π.χ. NaBH₄) τα ιόντα αυτά μετατρέπονται σε στοιχειακό υδράργυρο, ο οποίος μεταφέρεται σε ειδική μη θερμαινόμενη κυψελίδα, τοποθετημένη ομοαξονικά με λυχνία Hg που εκπέμπει μονοχρωματική ακτινοβολία. Τέλος, καταγράφεται, με τη βοήθεια ανιχνευτή, το σήμα της απορρόφησης. Η παραπάνω μέθοδος ονομάζεται μέθοδος ψυχρού ατμού (CVAAS) και θεωρείται σήμερα η πλέον αξιόπιστη για τον προσδιορισμό του Hg, με όριο ανίχνευσης της τάξης 10⁻² μgL⁻¹ σε διάλυμα, ενώ φτάνει σε σχετικό όριο της τάξης 10⁻³ μgL⁻¹, όταν χρησιμοποιείται κάποια μέθοδος προσυγκέντρωσης.

ΙΙΙ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

8. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ – ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

8.1 Προέλευση – Δειγματοληψία – Συντήρηση δειγμάτων

Τα δείγματα που αναλύσαμε στο εργαστήριο συλλέχθηκαν από δίκτυα ύδρευσης του νομού Ηρακλείου. Συγκεκριμένα, ελήφθησαν δείγματα πόσιμου νερού από τους δήμους Γόρτυνας, Ηρακλείου, Μαλεβιζίου, Φαιστού και Χερσονήσου. Από κάθε δίκτυο ύδρευσης λάβαμε 3 δείγματα με αποτέλεσμα να συγκεντρώσουμε 45 δείγματα από 15 διαφορετικά δίκτυα.

Η πρόσληψη των δειγμάτων έγινε σε πλαστικές φιάλες των 500ml , αφού αυτές είχαν ξεπλυθεί προηγουμένως 3 φορές με το δείγμα. Με την ολοκλήρωση της δειγματοληψίας, τοποθετήσαμε τα δείγματα σε ψυγείο με θερμοκρασία 6 0C μέχρι την στιγμή της ανάλυσης τους.

Παρατίθεται ο πίνακας προέλευσης των δειγμάτων. Τα δείγματα έχουν ταξινομηθεί με βάση το δήμο, τον οικισμό, καθώς και το σημείο δειγματοληψίας όπου τα παραλάβαμε.

Πίνακας 8.1: Προέλευση και ονομασία των δειγμάτων πόσιμου νερού

α/α	ΔΗΜΟΣ	ΟΙΚΙΣΜΟΣ	ΣΗΜΕΙΟ ΣΥΛΛΟΓΗΣ	ΟΝΟΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ
1	ΜΑΛΕΒΙΖΙΟΥ	ΔΑΜΑΣΤΑ	ΚΑΦΕΝΕΙΟ	ΔΑ1
2	ΜΑΛΕΒΙΖΙΟΥ	ΔΑΜΑΣΤΑ	ΠΛΑΤΕΙΑ	ΔΑ2
3	ΜΑΛΕΒΙΖΙΟΥ	ΔΑΜΑΣΤΑ	ΑΡΤΟΠΟΙΕΙΟ	ΔΑ3
4	ΜΑΛΕΒΙΖΙΟΥ	ΦΟΔΕΛΕ	ΣΠΙΤΙ	Φ04
5	ΜΑΛΕΒΙΖΙΟΥ	ΦΟΔΕΛΕ	ΣΠΙΤΙ	Φ05
6	ΜΑΛΕΒΙΖΙΟΥ	ΦΟΔΕΛΕ	ΚΑΦΕΝΕΙΟ	Φ06
7	ΜΑΛΕΒΙΖΙΟΥ	ΓΑΖΙ	ΣΠΙΤΙ	ΓΑ7
8	ΜΑΛΕΒΙΖΙΟΥ	ΓΑΖΙ	ΣΠΙΤΙ	ΓΑ8
9	ΜΑΛΕΒΙΖΙΟΥ	ΓΑΖΙ	ΣΠΙΤΙ	ΓΑ9

10	ΗΡΑΚΛΕΙΟΥ	ΗΡΑΚΛΕΙΟ	ΚΑΦΕΝΕΙΟ	ΗΡ10
11	ΗΡΑΚΛΕΙΟΥ	ΗΡΑΚΛΕΙΟ	ΚΑΦΕΝΕΙΟ	ΗΡ11
12	ΗΡΑΚΛΕΙΟΥ	ΗΡΑΚΛΕΙΟ	ΣΧΟΛΕΙΟ	ΗΡ12
13	ΗΡΑΚΛΕΙΟΥ	ΑΛΙΚΑΡΝΑΣΣΟΣ	ΚΑΦΕΝΕΙΟ	ΑΛ13
14	ΗΡΑΚΛΕΙΟΥ	ΑΛΙΚΑΡΝΑΣΣΟΣ	ΣΧΟΛΕΙΟ	ΑΛ14
15	ΗΡΑΚΛΕΙΟΥ	ΑΛΙΚΑΡΝΑΣΣΟΣ	ΚΑΦΕΝΕΙΟ	ΑΛ15
16	ΗΡΑΚΛΕΙΟΥ	ΚΑΡΤΕΡΟΣ	ΚΑΦΕΝΕΙΟ	ΚΑ16
17	ΗΡΑΚΛΕΙΟΥ	ΚΑΡΤΕΡΟΣ	ΚΑΦΕΝΕΙΟ	ΚΑ17
18	ΗΡΑΚΛΕΙΟΥ	ΚΑΡΤΕΡΟΣ	ΣΧΟΛΕΙΟ	ΚΑ18
19	ΧΕΡΣΟΝΗΣΟΥ	ΓΟΥΒΕΣ	ΚΑΦΕΝΕΙΟ	ΓΟ19
20	ΧΕΡΣΟΝΗΣΟΥ	ΓΟΥΒΕΣ	ΣΠΙΤΙ	ΓΟ20
21	ΧΕΡΣΟΝΗΣΟΥ	ΓΟΥΒΕΣ	ΚΑΦΕΝΕΙΟ	ΓΟ21
22	ΧΕΡΣΟΝΗΣΟΥ	ΧΕΡΣΟΝΗΣΟΣ	ΚΑΦΕΝΕΙΟ	ΧΕ22
23	ΧΕΡΣΟΝΗΣΟΥ	ΧΕΡΣΟΝΗΣΟΣ	ΑΡΤΟΠΟΙΕΙΟ	ΧΕ23
24	ΧΕΡΣΟΝΗΣΟΥ	ΧΕΡΣΟΝΗΣΟΣ	ΚΑΦΕΝΕΙΟ	ΧΕ24
25	ΧΕΡΣΟΝΗΣΟΥ	ΜΑΛΙΑ	ΚΑΦΕΝΕΙΟ	ΜΑ25
26	ΧΕΡΣΟΝΗΣΟΥ	ΜΑΛΙΑ	ΚΑΦΕΝΕΙΟ	ΜΑ26
27	ΧΕΡΣΟΝΗΣΟΥ	ΜΑΛΙΑ	ΣΧΟΛΕΙΟ	ΜΑ27
28	ΓΟΡΤΥΝΑΣ	ΑΓ.ΒΑΡΒΑΡΑ	ΠΛΑΤΕΙΑ	ΑΓ28
29	ΓΟΡΤΥΝΑΣ	ΑΓ.ΒΑΡΒΑΡΑ	ΣΧΟΛΕΙΟ	ΑΓ29
30	ΓΟΡΤΥΝΑΣ	ΑΓ.ΒΑΡΒΑΡΑ	ΣΠΙΤΙ	ΑΓ30
31	ΓΟΡΤΥΝΑΣ	ΓΕΡΓΕΡΗ	ΠΛΑΤΕΙΑ	ΓΕ31
32	ΓΟΡΤΥΝΑΣ	ΓΕΡΓΕΡΗ	ΣΧΟΛΕΙΟ	ΓΕ32
33	ΓΟΡΤΥΝΑΣ	ΓΕΡΓΕΡΗ	ΚΑΦΕΝΕΙΟ	ΓΕ33
34	ΓΟΡΤΥΝΑΣ	ΑΓ.ΔΕΚΑ	ΠΛΑΤΕΙΑ	ΑΔ34
35	ΓΟΡΤΥΝΑΣ	ΑΓ.ΔΕΚΑ	ΣΧΟΛΕΙΟ	ΑΔ35
36	ΓΟΡΤΥΝΑΣ	ΑΓ.ΔΕΚΑ	ΚΑΦΕΝΕΙΟ	ΑΔ36
37	ΦΑΙΣΤΟΥ	ΜΟΙΡΕΣ	ΚΑΦΕΝΕΙΟ	ΜΟ37
38	ΦΑΙΣΤΟΥ	ΜΟΙΡΕΣ	ΚΑΦΕΝΕΙΟ	ΜΟ38
39	ΦΑΙΣΤΟΥ	ΜΟΙΡΕΣ	ΣΧΟΛΕΙΟ	ΜΟ39
40	ΦΑΙΣΤΟΥ	ΤΥΜΠΑΚΙ	ΠΛΑΤΕΙΑ	ΤΥ40

41	ΦΑΙΣΤΟΥ	ΤΥΜΠΑΚΙ	ΣΠΙΤΙ	ΤΥ41
42	ΦΑΙΣΤΟΥ	ΤΥΜΠΑΚΙ	ΣΧΟΛΕΙΟ	ΤΥ42
43	ΦΑΙΣΤΟΥ	ΖΑΡΟΣ	ΠΛΑΤΕΙΑ	ΖΑ43
44	ΦΑΙΣΤΟΥ	ΖΑΡΟΣ	ΣΧΟΛΕΙΟ	ΖΑ44
45	ΦΑΙΣΤΟΥ	ΖΑΡΟΣ	ΣΠΙΤΙ	ΖΑ45

8.2 Προκατεργασία δειγμάτων

Αμέσως μετά την μεταφορά των δειγμάτων νερού στο εργαστήριο, τα δείγματα νερού οξινίστηκαν με διάλυμα πυκνού νιτρικού οξέος 65%, έτσι ώστε η τελική συγκέντρωση του δείγματος νερού σε HNO₃ να είναι 0,2% v/v. Πιο συγκεκριμένα, μέσα σε ογκομετρική φιάλη των 50 mL προστέθηκαν περίπου 10 mL δείγματος νερού. Κατόπιν, με τη βοήθεια αυτόματης πιπέτας, μεταφέρθηκαν στη φιάλη 0,1 mL διαλύματος πυκνού νιτρικού οξέος 65%, και τέλος η φιάλη συμπληρώθηκε μέχρι τη χαραγή με το δείγμα νερού. Ακολούθησε ανακίνηση της φιάλης και μεταφορά του περιεχομένου της σε πλαστικά φιαλίδια των 100 mL.

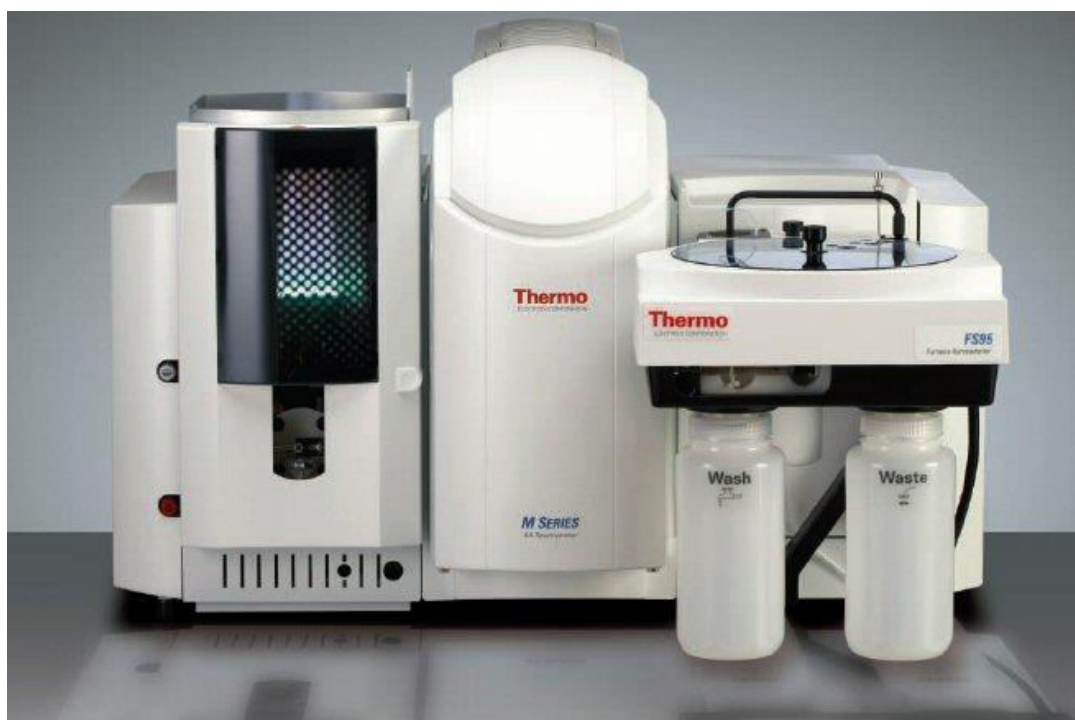
9. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

9.1 Συσκευές – όργανα

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης M Series-Solaar AA System του οίκου Thermo Electron Corporation (Cambridge, UK) με φούρνο θερμαινόμενου γραφίτη, συνδεδεμένο με φούρνο Zeeman GF95Z και με αυτόματο δειγματολήπτη FS95. Η συσκευή ατομικής απορρόφησης συνδεόταν με ηλεκτρονικό υπολογιστή, εφοδιασμένο με κατάλληλο λογισμικό (Solaar Series Software, 2003) για τις ρυθμίσεις του οργάνου και την καταγραφή των αποτελεσμάτων.

Για την παραγωγή νερού υψηλής καθαρότητας και αγωγιμότητας 0,055 $\mu\text{S}/\text{cm}$ χρησιμοποιήθηκε συσκευή υπερκάθαρου νερού SG Ultra Clear TWF UV του οίκου SG Wasseraufbereitung und Regenerierstation GmbH (Barsbüttel, Germany).

Εικόνα: Το όργανο της ατομικής απορρόφησης που χρησιμοποιήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία (83)



9.2 Αντιδραστήρια

Κατά την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω αντιδραστήρια:

- Πυκνό πρότυπο διάλυμα σιδήρου (Fe) συγκέντρωσης $1,000 \pm 0,002 \text{ g/L}$ (1000ppm)[$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ διαλυμένο σε HNO_3 0,5N) για ατομική απορρόφηση της εταιρίας Panreac Quimica SA (Barcelona, Spain),
- Πυκνό πρότυπο διάλυμα μαγγανίου (Mn) συγκέντρωσης $1,000 \pm 0,002 \text{ g/L}$ (1000ppm)[$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ διαλυμένο σε HNO_3 1N) για ατομική απορρόφηση της εταιρίας Panreac Quimica SA,

- Πυκνό πρότυπο διάλυμα μολύβδου (Pb) συγκέντρωσης $1,000 \pm 0,002$ g/L (1000ppm)[Pb(NO₃)₂ διαλυμένο σε HNO₃ 0,5N] για ατομική απορρόφηση της εταιρίας Panreac Quimica SA,
- Πυκνό πρότυπο διάλυμα αρσενικού (As) συγκέντρωσης $1,000 \pm 0,002$ g/L (1000ppm)(As₂O₅ σε H₂O) για ατομική απορρόφηση της εταιρίας Panreac Quimica SA (Barcelona, Spain),
- Πυκνό πρότυπο διάλυμα νικελίου (Ni) συγκέντρωσης $1,000 \pm 0,002$ g/L [Ni(NO₃)₂ · 9H₂O σε HNO₃ 0,5N] για ατομική απορρόφηση της εταιρίας Panreac Quimica SA,
- Πυκνό νιτρικό οξύ (HNO₃) 69% HIPERPUR, υψηλής καθαρότητας, της εταιρίας Panreac.
- Διάλυμα HNO₃ 0,2% v/v ως διαλύτης αραίωσης

9.3 Αναλυτική Μέθοδος

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την ανάλυση των τριών μετάλλων (Mn, Pb, Fe) περιελάμβανε σε κάθε περίπτωση τα εξής στάδια:

- i. Τοποθέτηση της κατάλληλης λάμπας κοίλης καθόδου (hollow cathode lamp) του προσδιοριζόμενου συστατικού και στη συνέχεια καθορισμός, μέσω χρήσης ηλεκτρονικού υπολογιστή, των κατάλληλων συνθηκών και παραμέτρων για τον προσδιορισμό του κάθε μετάλλου ξεχωριστά (επιλογή κατάλληλης μεθόδου, προγράμματος θέρμανσης, σειράς ανάλυσης κλπ).
- ii. Τοποθέτηση των πρότυπων διαλυμάτων, του λευκού (Blank) καθώς και των δειγμάτων νερού στους πλαστικούς περιέκτες του περιστρεφόμενου υποδοχέα δειγμάτων (carousel).
- iii. Με την έναρξη της ανάλυσης ο αυτόματος δειγματολήπτης λαμβάνει ποσότητα 20 μL από το δείγμα Blank και την εγχύει στο γραφίτη, μέσω του οποίου διέρχεται η ακτινοβολία από τη λάμπα καθόδου.
- iv. Ακολουθώς, λαμβάνει χώρα αυτόματα, το πρόγραμμα θέρμανσης του φούρνου γραφίτη, το οποίο διεξάγεται σε 4 στάδια, ενώ αδρανές φέρον

αέριο αργό ρέει μέσα από το γραφίτη και παρασύρει τα ανεπιθύμητα συστατικά.

- v. Κατά το τρίτο κρίσιμο στάδιο της ατομοποίησης η ροή του αερίου διακόπτεται αυτόματα, ενώ εφαρμόζεται η μέγιστη και βέλτιστη ισχύς, ούτως ώστε να επιτευχθεί ή ατομοποίηση του προσδιοριζόμενου συστατικού. Δημιουργείται ένα νέφος ατόμων, που είναι υπεύθυνο για την ατομική απορρόφηση. Το σήμα μεταφέρεται και καταγράφεται στον υπολογιστή.
- vi. Μετά το πέρας της ατομοποίησης ο γραφίτης καθαρίζεται αυτόματα και το ακροφύσιο του δειγματολήπτη ξεπλένεται, ούτως ώστε να λάβει το επόμενο δείγμα.
- vii. Κατόπιν, ο δειγματολήπτης λαμβάνει και εγχύει στο γραφίτη διαδοχικά 20 μL από το κάθε πρότυπο διάλυμα και στη συνέχεια από το κάθε δείγμα νερού (αραιωμένο ή μη) και επαναλαμβάνεται η διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω.

Κατά την ανάλυση του αρσενικού (As) επειδή χρειάζεται ανάλυση ενός δείγματος τροποποιητή σήματος, η διαδικασία διαφοροποιούνταν στα στάδια iii και vii ως εξής:

- iii. Με την έναρξη της ανάλυσης ο αυτόματος δειγματολήπτης λαμβάνει ποσότητα 20 μL από το δείγμα Blank και 10 μL από το διάλυμα του τροποποιητή σήματος $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ σε HNO_3 0,5N] και την εγχύει στο γραφίτη, μέσω του οποίου διέρχεται η ακτινοβολία από τη λάμπα καθόδου.
- vii. Ο δειγματολήπτης λαμβάνει και εγχύει στο γραφίτη διαδοχικά μίγμα του κάθε προτύπου διαλύματος (20 μL) και από το διάλυμα του τροποποιητή σήματος (20 μL) και στη συνέχεια μίγμα από το κάθε δείγμα νερού (20 μL)

και από το διάλυμα του τροποποιητή σήματος (20 µL) και ακολούθως επαναλαμβάνεται η διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω.

9. 4 Προσδιορισμός μαγγανίου στα δείγματα νερών δικτύων ύδρευσης

Στις κατάλληλες θέσεις του περιστρεφόμενου υποδοχέα δειγμάτων (carousel) του αυτόματου δειγματολήπτη τοποθετήθηκαν στους αντίστοιχους πλαστικούς περιέκτες:

- Πρότυπα διαλύματα μαγγανίου συγκεντρώσεων 0,5, 1, 2, 3 και 4 µg Mn/L διαλυμένα σε διάλυμα νιτρικού οξέος 0,2% v/v,
- Διάλυμα Blank (τυφλού προσδιορισμού), το οποίο ήταν διάλυμα HNO₃ 0,2 % v/v,
- Τα οξιμισμένα με HNO₃ δείγματα νερού ή δείγματα, τα οποία προέκυψαν από αραιώση των αρχικών δειγμάτων νερού.

Για τον προσδιορισμό του μαγγανίου στα νερά που εξετάστηκαν ακολουθήθηκε η διαδικασία που περιγράφηκε στο κεφάλαιο 9.2. Το διάλυμα Blank, το κάθε πρότυπο διάλυμα και το κάθε δείγμα αναλύθηκαν εις διπλούν, αφού προηγουμένως η μέθοδος ανάλυσης αξιολογήθηκε ως αρκετά επαναλήψιμη (RSD% < 5%), μετά από δοκιμή επαναληψιμότητας της μεθόδου, η οποία έγινε σε τυχαίο δείγμα πόσιμου νερού ($C \pm RSD$ ή $CV\% = 0,545 \pm 2,2\%$, $n=6$, όπου C ο μέσος όρος της συγκέντρωσης Mn (µg/L) του δείγματος νερού, RSD ή $CV\%$ η % σχετική τυπική απόκλιση και n ο αριθμός των επαναλήψεων της ανάλυσης).

Το πρόγραμμα λειτουργίας του φούρνου θερμαινόμενου γραφίτη για τον προσδιορισμό του Mn δίνεται στον παρακάτω Πίνακα:

Πίνακας 9.1: Πρόγραμμα λειτουργίας φούρνου θερμαινόμενου γραφίτη

Στάδιο	Διαδικασία Ηλεκτροθερμικής Ατομοποίησης	Θερμοκρασία (°C)	Ρυθμός Ανύψωσης Θερμοκρασίας (Ramp, °C/s)	Χρόνος Παραμονής (Time, sec)	Ροή αερίου αργού (L/min)
1ο	Ξήρανση δείγματος	100	10	30	0,2
2ο	Απανθράκωση υποστρώματος δείγματος	900	150	20	0,2
3ο	Ατομοποίηση	1800	0	3	0
4ο	Καθαρισμός γραφίτη	2500	0	3	0,2

Διάρκεια προγράμματος θέρμανσης: 71,3 sec

Οι συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του Mn οι οποίες ελήφθησαν μέσω του προγράμματος Η/Υ δίνονται παρακάτω:

Πίνακας 9.2: Συνθήκες προσδιορισμού Mn

Μήκος κύματος (nm):	279,5
Ποσοστό (%) ρεύματος λάμπας Mn:	80
Χαμηλή σχισμή (band pass)(nm):	0,2

Τύπος σήματος (signal):	Ύψος κορυφής (transient height)
Διόρθωση σήματος υποβάθρου:	Χρήση φούρνου Zeeman
Θερμοκρασία πυρόλυσης (°C):	900
Θερμοκρασία ατομοποίησης (°C):	1800
Εγχυόμενος όγκος δείγματος:	20 μ L
Τύπος γραφίτη	Extended Lifetime Cuvette (ELC)

Η καμπύλη αναφοράς προέκυψε από πρότυπα διαλύματα συγκεντρώσεων 0,5, 1, 2, 3 και 4 μ g Mn/L, τα οποία παρασκευάστηκαν με διαδοχικές αραιώσεις από πρότυπο διάλυμα 1g Mn/L. Ως διαλύτης αραιώσεως χρησιμοποιήθηκε διάλυμα HNO₃ 0,2 % v/v. Συγκεκριμένα, 1 mL διαλύματος 1g Mn /L αραιώθηκε σε τελικό όγκο 100 mL. 1 mL του τελευταίου διαλύματος, συγκέντρωσης 10 mg/L, αραιώθηκε σε τελικό όγκο 100 mL. Από το τελευταίο αυτό διάλυμα, συγκέντρωσης 100 μ g/L, μεταφέρθηκαν σε ογκομετρικές φιάλες των 100 mL διαδοχικά 0,5, 1, 2, 3 και 4 mL και οι φιάλες συμπληρώθηκαν μέχρι τη χαραγή με το διαλύτη αραιώσεως. Έτσι, παρασκευάστηκαν αντίστοιχα πρότυπα διαλύματα συγκεντρώσεων 0,5, 1, 2, 3 και 4 μ g Mn/L.

Στον παρακάτω πίνακα, δίνονται οι τιμές των απορροφήσεων που λαμβάνονται από τα πρότυπα διαλύματα του Mn, για να προκύψει η καμπύλη αναφοράς.

Πίνακας 9.3: Απορρόφηση πρότυπων διαλυμάτων Mn

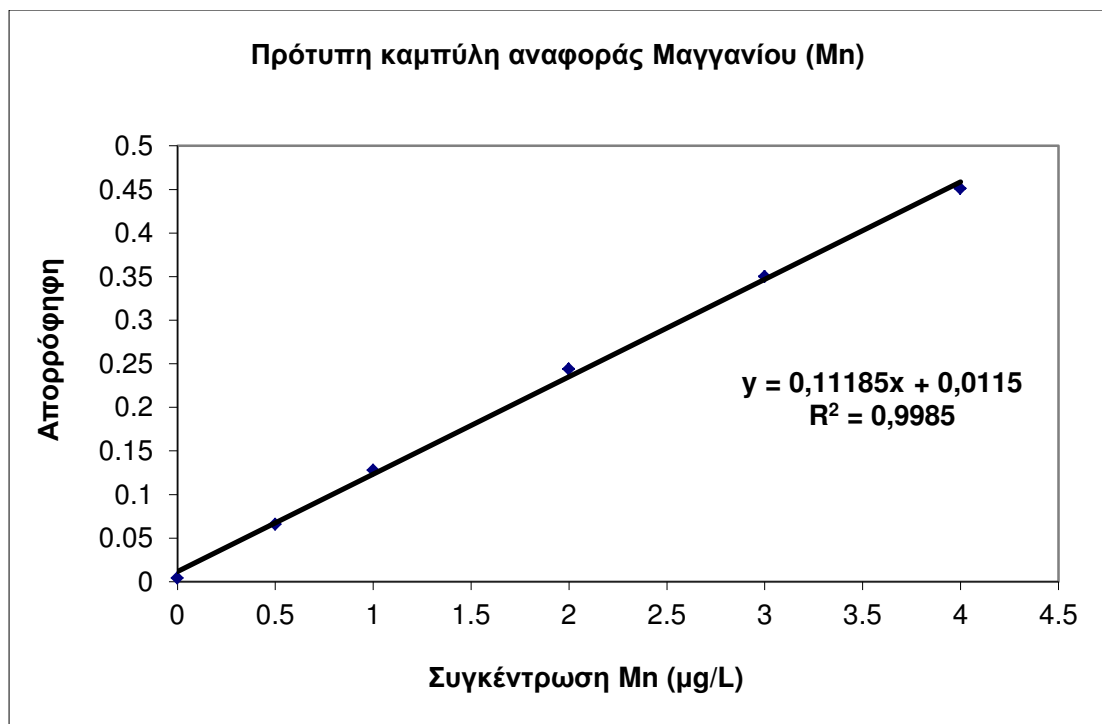
Συγκέντρωση Mn (μ g/L)	Απορρόφηση
0,000	0,004
0,500	0,066
1,000	0,128
2,000	0,244

3,000	0,350
4,000	0,451

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων ελήφθησαν με τη βοήθεια της ακόλουθης καμπύλης αναφοράς μαγγανίου:

$$y = 0,11185 x + 0,0115, R^2 = 0,9985$$

Παρακάτω δίνεται η πρότυπη καμπύλη αναφοράς μαγγανίου:



9.5 Προσδιορισμός μολύβδου (Pb) στα δείγματα νερού δικτύων ύδρευσης

Στις κατάλληλες θέσεις του περιστρεφόμενου υποδοχέα δειγμάτων (carousel) του αυτόματου δειγματολήπτη τοποθετήθηκαν στους αντίστοιχους πλαστικούς περιέκτες:

- Πρότυπα διαλύματα μαγγανίου συγκεντρώσεων 0,5, 0,8, 1, 2 και 3 $\mu\text{g Pb/L}$ διαλυμένα σε διάλυμα νιτρικού οξέος 0,2% v/v,
- Διάλυμα Blank (τυφλού προσδιορισμού), το οποίο ήταν διάλυμα HNO_3 0,2 % v/v,
- Τα οξιτισμένα με HNO_3 δείγματα νερού.

Για τον προσδιορισμό του μολύβδου στα νερά που εξετάστηκαν ακολουθήθηκε η διαδικασία που περιγράφηκε στο κεφάλαιο 9.2. Το διάλυμα Blank, το κάθε πρότυπο διάλυμα και το κάθε δείγμα αναλύθηκαν εις διπλούν, αφού προηγουμένως η μέθοδος ανάλυσης αξιολογήθηκε ως αρκετά επαναλήψιμη ($\text{RSD}\% < 5\%$), μετά από δοκιμή επαναληψιμότητας της μεθόδου, η οποία έγινε σε τυχαίο δείγμα πόσιμου νερού ($C \pm \text{RSD}$ ή $\text{CV}\% = 1,064 \pm 4,7\%$, $n=6$, όπου C ο μέσος όρος της συγκέντρωσης Pb ($\mu\text{g/L}$) του δείγματος νερού, RSD ή $\text{CV}\%$ η % σχετική τυπική απόκλιση και n ο αριθμός των επαναλήψεων της ανάλυσης).

Το πρόγραμμα λειτουργίας του φούρνου θερμαινόμενου γραφίτη για τον προσδιορισμό του Pb δίνεται στον παρακάτω Πίνακα:

Πίνακας 9. 4: Πρόγραμμα λειτουργίας φούρνου θερμαινόμενου γραφίτη

Στάδιο	Διαδικασία Ηλεκτροθερμικής Ατομοποίησης	Θερμοκρασία ($^{\circ}\text{C}$)	Ρυθμός Ανύψωσης Θερμοκρασίας (Ramp, $^{\circ}\text{C/s}$)	Χρόνος Παραμονής (Time, sec)	Ροή αερίου αργού (L/min)
1ο	Ξήρανση δείγματος	100	10	30	0,2
2ο	Απανθράκωση υποστρώματος δείγματος	800	150	20	0,2
3ο	Ατομοποίηση	1200	0	3	0

4ο	Καθαρισμός γραφίτη	2500	0	3	0,2
----	-----------------------	------	---	---	-----

Διάρκεια προγράμματος θέρμανσης: 70,7 sec

Οι συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του Pb οι οποίες ελήφθησαν μέσω του προγράμματος H/Y δίνονται παρακάτω:

Πίνακας 9.5: Συνθήκες προσδιορισμού Pb

Μήκος κύματος (nm):	217,0
Ποσοστό (%) ρεύματος λάμπας Pb:	90
Χαμηλή σχισμή (band pass)(nm):	0,5
Τύπος σήματος (signal):	Ύψος κορυφής (transient height)
Διόρθωση σήματος υποβάθρου:	Χρήση φούρνου Zeeman
Θερμοκρασία πυρόλυσης (°C):	800
Θερμοκρασία ατομοποίησης (°C):	1200
Εγχυόμενος όγκος δείγματος:	20 μ L
Τύπος γραφίτη	Normal Electrographite Cuvette

Η καμπύλη αναφοράς προέκυψε από πρότυπα διαλύματα συγκεντρώσεων 0,5, 0,8, 1, 2 και 3 μ g Pb/L, τα οποία παρασκευάστηκαν με διαδοχικές αραιώσεις από πρότυπο διάλυμα 1g Pb//L. Ως διαλύτης αραιώσεως χρησιμοποιήθηκε διάλυμα HNO₃ 0,2% v/v. Συγκεκριμένα, 1 mL διαλύματος 1g Pb/ /L αραιώθηκε σε τελικό όγκο 100 mL. 1 mL του τελευταίου διαλύματος, συγκέντρωσης 10 mg/L, αραιώθηκε σε τελικό όγκο 100 mL. Από το τελευταίο αυτό διάλυμα, συγκέντρωσης 100 μ g/L, μεταφέρθηκαν σε ογκομετρικές φιάλες των 100 mL διαδοχικά 0,5, 0,8, 1, 2 και 3 mL

Pb και οι φιάλες συμπληρώθηκαν μέχρις όγκου με το διαλύτη αραίωσης. Έτσι, παρασκευάστηκαν αντίστοιχα πρότυπα διαλύματα συγκεντρώσεων 0,5, 0,8, 1, 2 και 3 µg Pb/L.

Στον παρακάτω πίνακα, δίνονται οι τιμές των απορροφήσεων που λαμβάνονται από τα πρότυπα διαλύματα του Pb, για να προκύψει η καμπύλη αναφοράς.

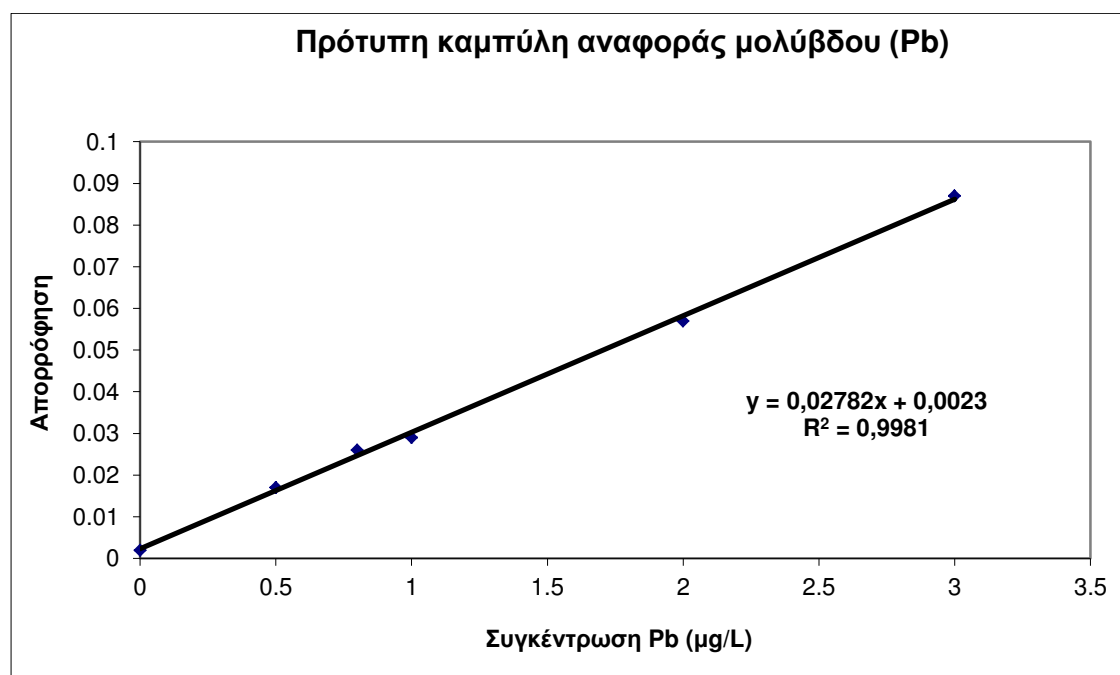
Πίνακας 9.6: Απορρόφηση πρότυπων διαλυμάτων Pb

Συγκέντρωση Pb (µg/L)	Απορρόφηση
0,000	0,002
0,500	0,017
0,800	0,026
1,000	0,029
2,000	0,057
3,000	0,087

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων λήφθηκαν με τη βοήθεια της ακόλουθης καμπύλης αναφοράς μολύβδου:

$$y = 0,02782 x + 0,0023, R^2 = 0,9981$$

Παρακάτω δίνεται η πρότυπη καμπύλη αναφοράς μολύβδου:



9.6 Προσδιορισμός σιδήρου (Fe) στα δείγματα νερών δικτύων ύδρευσης

Στις κατάλληλες θέσεις του περιστρεφόμενου υποδοχέα δειγμάτων (carousel) του αυτόματου δειγματολήπτη τοποθετήθηκαν στους αντίστοιχους πλαστικούς περιέκτες:

- Πρότυπα διαλύματα σιδήρου συγκεντρώσεων 1, 2, 4, 6 και 8 μg Fe/L διαλυμένα σε διάλυμα νιτρικού οξέος 0,2% v/v (μεταφορά 2 mL διαλύματος νιτρικού οξέος 69% σε ογκομετρική φιάλη των 1000 mL, που περιέχει μικρή ποσότητα υπερκάθαρου νερού και πλήρωση της φιάλης με υπερκάθαρο νερό μέχρι τη χαραγή).
- Διάλυμα Blank (τυφλού προσδιορισμού), το οποίο ήταν διάλυμα HNO₃ 0,2% v/v,
- Τα οξινισμένα με HNO₃ δείγματα νερού ή δείγματα, τα οποία προέκυψαν από αραίωση των αρχικών δειγμάτων νερού.

Για τον προσδιορισμό του σιδήρου στα νερά που εξετάστηκαν ακολουθήθηκε η διαδικασία που περιγράφηκε στο κεφάλαιο 9.2. Το διάλυμα Blank, το κάθε πρότυπο διάλυμα και το κάθε δείγμα αναλύθηκαν εις διπλούν, αφού προηγουμένως η

μέθοδος ανάλυσης αξιολογήθηκε ως αρκετά επαναλήψιμη ($RSD\% < 5\%$), μετά από δοκιμή επαναληψιμότητας της μεθόδου, η οποία έγινε σε τυχαίο δείγμα πόσιμου νερού ($C \pm RSD$ ή $CV\% = 5,143 \pm 4,9\%$, $n=6$, όπου C ο μέσος όρος της συγκέντρωσης Fe ($\mu\text{g/L}$) του δείγματος νερού, RSD ή $CV\%$ η % σχετική τυπική απόκλιση και n ο αριθμός των επαναλήψεων της ανάλυσης).

Το πρόγραμμα λειτουργίας του φούρνου θερμαινόμενου γραφίτη για τον προσδιορισμό του Fe δίνεται στον παρακάτω Πίνακα:

Πίνακας 9.7: Πρόγραμμα λειτουργίας φούρνου θερμαινόμενου γραφίτη

Στάδιο	Διαδικασία Ηλεκτροθερμικής Ατομοποίησης	Θερμοκρασία ($^{\circ}\text{C}$)	Ρυθμός Ανύψωσης Θερμοκρασίας (Ramp, $^{\circ}\text{C/s}$)	Χρόνος Παραμονής (Time, sec)	Ροή αερίου αργού (L/min)
1ο	Ξήρανση δείγματος	100	10	30	0,2
2ο	Απανθράκωση υποστρώματος δείγματος	1100	150	20	0,2
3ο	Ατομοποίηση	2100	0	3	0
4ο	Καθαρισμός γραφίτη	2500	0	3	0,2

Διάρκεια προγράμματος θέρμανσης: 72,7 sec

Οι συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του Fe οι οποίες ελήφθησαν μέσω του προγράμματος H/Y δίνονται παρακάτω:

Πίνακας 9.8: Συνθήκες προσδιορισμού Fe

Μήκος κύματος (nm):	248,3
Ποσοστό (%) ρεύματος λάμπας Fe:	100
Χαμηλή σχισμή (band pass)(nm):	0,2
Τύπος σήματος (signal):	Ύψος κορυφής (transient height)
Διόρθωση σήματος υποβάθρου:	Χρήση φούρνου Zeeman
Θερμοκρασία πυρόλυσης (°C):	1100
Θερμοκρασία ατομοποίησης (°C):	2100
Εγχυόμενος όγκος δείγματος:	20 μ L
Τύπος γραφίτη	Extended Lifetime Cuvette (ELC)

Οι καμπύλες αναφοράς προέκυψαν από πρότυπα διαλύματα συγκεντρώσεων 1, 2, 4, 6 και 8 μ g Fe/L, τα οποία παρασκευάστηκαν με διαδοχικές αραιώσεις από πρότυπο διάλυμα 1g Fe/L. Ως διαλύτης αραιώσης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα HNO₃ 0,2% v/v. Συγκεκριμένα, 1 mL διαλύματος 1g Fe/L αραιώθηκε σε τελικό όγκο 100 mL. 1 mL του τελευταίου διαλύματος, συγκέντρωσης 10 mg/L, αραιώθηκε σε τελικό όγκο 100 mL. Από το τελευταίο αυτό διάλυμα, συγκέντρωσης 100 μ g/L, μεταφέρθηκαν σε ογκομετρικές φιάλες των 100 mL διαδοχικά 1, 2, 4, 6 και 8 mL και οι φιάλες συμπληρώθηκαν μέχρι τη χαραγή με το διαλύτη αραιώσης. Έτσι, παρασκευάστηκαν αντίστοιχα πρότυπα διαλύματα συγκεντρώσεων 1, 2, 4, 6 και 8 μ g Fe/L. Στον παρακάτω πίνακα, δίνονται οι τιμές των απορροφήσεων που λαμβάνονται από τα πρότυπα διαλύματα του Fe, για να προκύψουν οι δύο καμπύλες αναφοράς.

Πίνακας 9.9: Απορρόφηση πρότυπων διαλυμάτων Fe

Συγκέντρωση Fe (μg/L)	Απορρόφηση	
	1η καμπύλη	2η καμπύλη
0,000	0,023	0,013
1,000	0,063	0,068
2,000	0,107	0,103
4,000	0,215	0,181
6,000	0,263	0,263
8,000	0,332	0,319

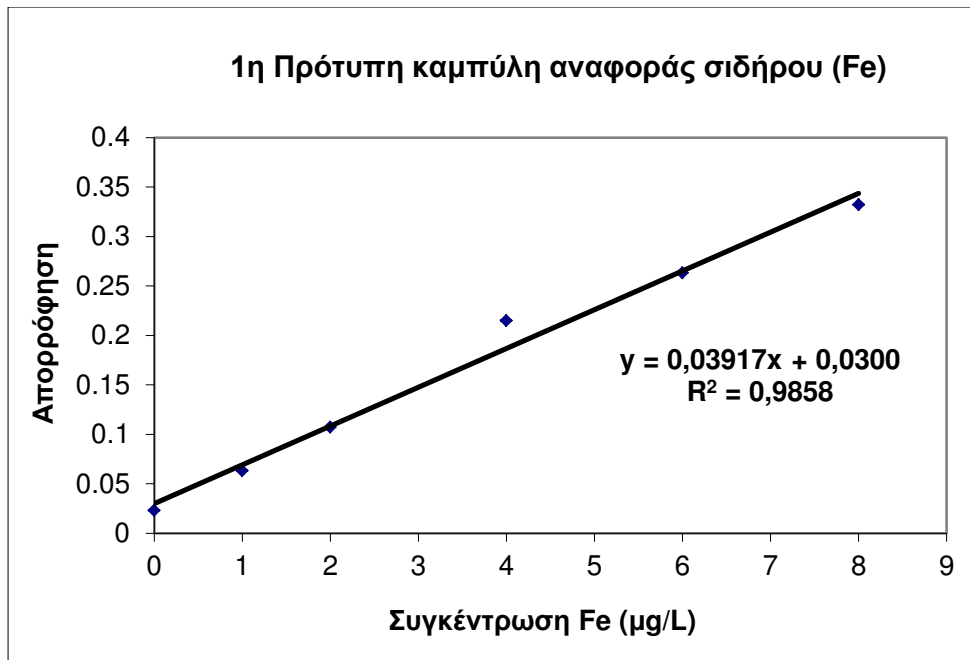
Τα αποτελέσματα των αναλύσεων λήφθηκαν με τη βοήθεια των ακόλουθων πρότυπων καμπυλών αναφοράς σιδήρου:

1η καμπύλη αναφοράς: $y = 0,03917 x + 0,0300$, $R^2 = 0,9858$

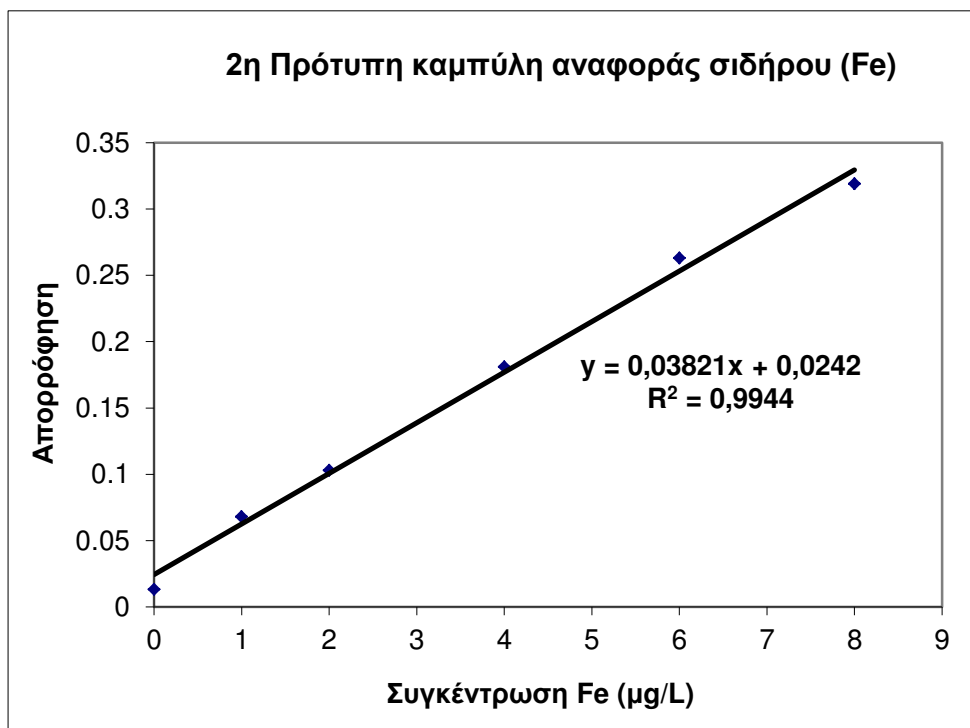
2η καμπύλη αναφοράς: $y = 0,03821 x + 0,0242$, $R^2 = 0,9944$

Στη συνέχεια παρατίθενται οι δύο πρότυπες καμπύλες αναφοράς του σιδήρου.

1η πρότυπη καμπύλη αναφοράς σιδήρου:



2η πρότυπη καμπύλη αναφοράς σιδήρου:



9.7 Προσδιορισμός αρσενικού (As) στα δείγματα νερών δικτύων ύδρευσης

Στις κατάλληλες θέσεις του περιστρεφόμενου υποδοχέα δειγμάτων (carousel) τοποθετήθηκαν στους αντίστοιχους πλαστικούς περιέκτες:

- Πρότυπα διαλύματα αρσενικού συγκεντρώσεων 1, 2, 4, 6 και 10 $\mu\text{g As/L}$ διαλυμένα σε διάλυμα νιτρικού οξέος 0,2% v/v,
- Διάλυμα Blank (τυφλού προσδιορισμού), το οποίο ήταν διάλυμα HNO_3 0,2% v/v,
- Τα οξιμισμένα με HNO_3 δείγματα νερού,
- Διάλυμα $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ σε HNO_3 0,5N, το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως τροποποιητής σήματος συνυπαρχόντων ουσιών (matrix modifier).

Για τον προσδιορισμό του αρσενικού στα νερά που εξετάσθηκαν ακολουθήθηκε η διαδικασία που περιγράφηκε στο κεφάλαιο 9.2. Το διάλυμα Blank, το κάθε πρότυπο διάλυμα και το κάθε δείγμα αναλύθηκαν εις διπλούν, αφού προηγουμένως η μέθοδος ανάλυσης αξιολογήθηκε ως ικανοποιητικά επαναλήψιμη ($\text{RSD}\% < 10\%$), μετά από δοκιμή επαναληψιμότητας της μεθόδου, η οποία έγινε σε τυχαίο δείγμα πόσιμου νερού ($C \pm \text{RSD}$ ή $\text{CV}\% = 0,483 \pm 8,7\%$, $n=6$, όπου C ο μέσος όρος της συγκέντρωσης As ($\mu\text{g/L}$) του δείγματος νερού, RSD ή $\text{CV}\%$ η % σχετική τυπική απόκλιση και n ο αριθμός των επαναλήψεων της ανάλυσης).

Το πρόγραμμα λειτουργίας του φούρνου θερμαινόμενου γραφίτη για τον προσδιορισμό του As δίνεται στον παρακάτω Πίνακα:

Πίνακας 9.10: Πρόγραμμα λειτουργίας φούρνου θερμαινόμενου γραφίτη

Στάδιο	Διαδικασία Ηλεκτροθερμικής Ατομοποίησης	Θερμοκρασία (°C)	Ρυθμός Ανύψωσης Θερμοκρασίας (Ramp, °C/s)	Χρόνος Παραμονής (Time, sec)	Ροή αερίου αργού (L/min)
1ο	Ξήρανση δείγματος	100	10	30	0,2
2ο	Απανθράκωση υποστρώματος δείγματος	1200	150	20	0,2
3ο	Ατομοποίηση	2600	0	3	0
4ο	Καθαρισμός γραφίτη	2700	0	3	0,2

Διάρκεια προγράμματος θέρμανσης: 73,3 sec

Οι συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του As οι οποίες ελήφθησαν μέσω του προγράμματος Η/Υ δίνονται παρακάτω:

Πίνακας 9.11: Συνθήκες προσδιορισμού As

Μήκος κύματος (nm):	193,7
Ποσοστό (%) ρεύματος λάμπας As:	90
Χαμηλή σχισμή (band pass)(nm):	0,5
Τύπος σήματος (signal):	Ύψος κορυφής (transient height)

Διόρθωση σήματος υποβάθρου:	Χρήση φούρνου Zeeman
Θερμοκρασία πυρόλυσης (°C):	1200
Θερμοκρασία ατομοποίησης (°C):	2600
Τροποποιητής σήματος συνυπαρχόντων ουσιών (matrix modifier)	20 μg Ni ως $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ σε HNO_3 0,5N
Εγχυόμενος όγκος δείγματος:	20 μL
Εγχυόμενος όγκος matrix modifier:	20 μL
Τύπος γραφίτη	Normal Electrographite Cuvette

Η καμπύλη αναφοράς προέκυψε από πρότυπα διαλύματα συγκεντρώσεων 1, 2, 4, 6 και 10 μg As/L, τα οποία παρασκευάστηκαν με διαδοχικές αραιώσεις από πρότυπο διάλυμα 1g As /L. Ως διαλύτης αραιώσης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα HNO_3 0,2% v/v. Συγκεκριμένα, 1 mL διαλύματος 1g As /L αραιώθηκε σε τελικό όγκο 100 mL. 1 mL του τελευταίου διαλύματος, συγκέντρωσης 10 mg/L, αραιώθηκε σε τελικό όγκο 100 mL. Από το τελευταίο αυτό διάλυμα, συγκέντρωσης 100 μg/L, μεταφέρθηκαν σε ογκομετρικές φιάλες των 100 mL διαδοχικά 1, 2, 4, 6 και 10 mL και οι φιάλες συμπληρώθηκαν μέχρις όγκου με το διαλύτη αραιώσης. Έτσι, παρασκευάστηκαν αντίστοιχα πρότυπα διαλύματα συγκεντρώσεων 1, 2, 4, 6 και 10 μg As/L.

Στον παρακάτω πίνακα, δίνονται οι τιμές των απορροφήσεων που λαμβάνονται από τα πρότυπα διαλύματα του As, για να προκύψει η καμπύλη αναφοράς.

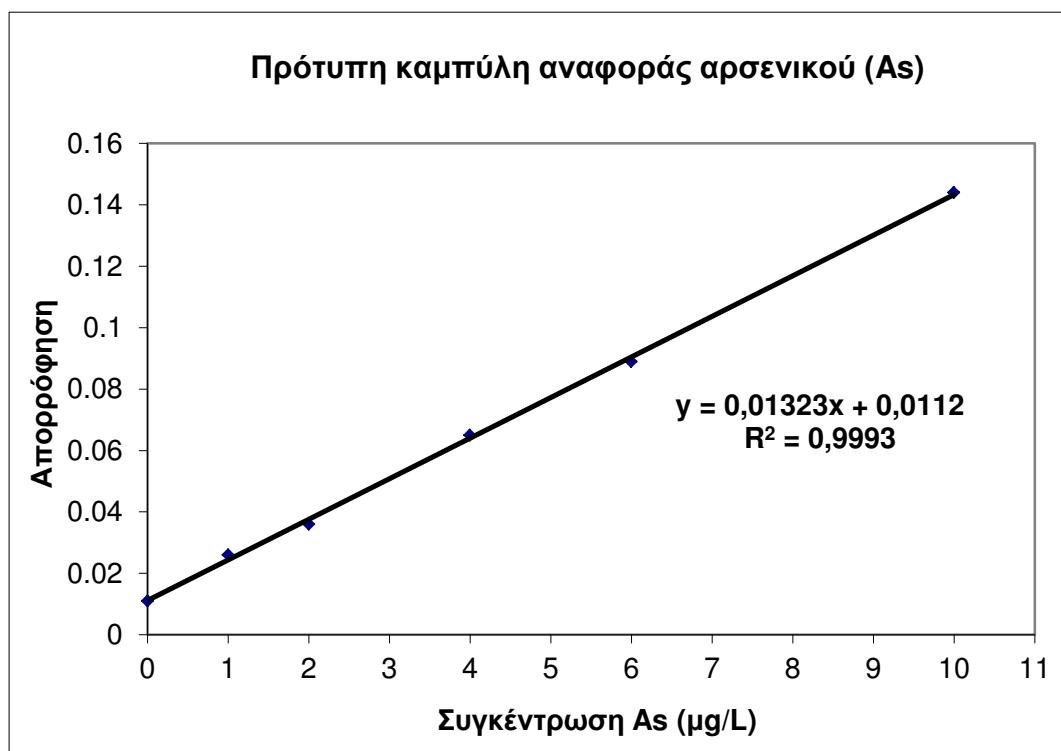
Πίνακας 9.12: Απορρόφηση διαλυμάτων As

Συγκέντρωση As (μg/L)	Απορρόφηση
0,000	0,011
1,000	0,026
2,000	0,036
4,000	0,065
6,000	0,089
10,000	0,144

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων λήφθηκαν με τη βοήθεια της ακόλουθης καμπύλης αναφοράς αρσενικού:

$$y = 0,01323x + 0,0112, R^2 = 0,9993$$

Παρακάτω δίνεται η πρότυπη καμπύλη αναφοράς αρσενικού:



IV. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

10.1 Περιεκτικότητα δειγμάτων νερού σε μαγγάνιο

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των δειγμάτων ποτίσιμου νερού σε μαγγάνιο παρουσιάζονται στον πίνακα 10.1

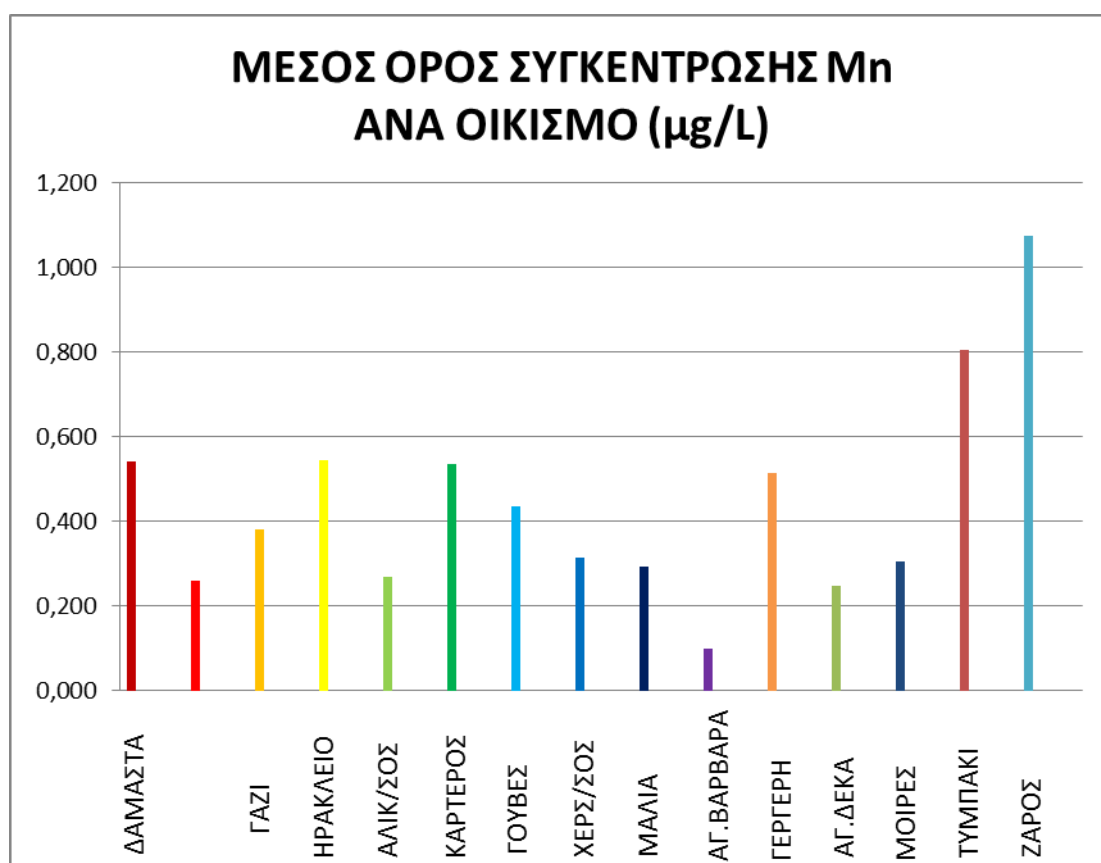
Πίνακας 10.1: Συγκεντρώσεις Mn σε δείγματα πόσιμου νερού

α/α	ΔΕΙΓΜΑ	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ	ΔΙΟΡΘΩΜΕΝΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (μg/L)	ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΑΝΑ ΟΙΚΙΣΜΟ
1	ΔΑ1	0.081	0,684	
2	ΔΑ2	0,072	0,597	0,54
3	ΔΑ3	0,043	0,343	
4	ΦΟ4	0,035	0,271	
5	ΦΟ5*	0,101	0,857	0,26
6	ΦΟ6	0,032	0,247	
7	ΓΑ7*	0,115	0,982	
8	ΓΑ8	0,047	0,375	0,38
9	ΓΑ9	0,048	0,384	
10	ΗΡ10	0,078	0,655	
11	ΗΡ11	0,060	0,498	0,55
12	ΗΡ12	0,058	0,481	
13	ΑΛ13	0,057	0,465	
14	ΑΛ14	0,026	0,187	0,27
15	ΑΛ15	0,021	0,149	
16	ΚΑ16	0,048	0,390	
17	ΚΑ17	0,069	0,572	0,53
18	ΚΑ18	0,076	0,641	
19	ΓΟ19	0,062	0,511	
20	ΓΟ20	0,045	0,363	0, 43

21	Г021	0,053	0,428	
22	XE22	0,067	0,556	
23	XE23	0,038	0,296	0,32
24	XE24	0,015	0,093	
25	MA25	0,034	0,258	
26	MA26	0,036	0,284	0,29
27	MA27	0,042	0,338	
28	АГ28	0,023	0,162	
29	АГ29	0,009	0,037	0,10
30	АГ30**	0,155	5,376	
31	ГЕ31	0,045	0,363	
32	ГЕ32	0,075	0,631	0,52
33	ГЕ33	0,066	0,551	
34	АΔ34	0,027	0,202	
35	АΔ35	0,034	0,259	0,25
36	АΔ36	0,036	0,278	
37	МО37	0,042	0,338	
38	МО38	0,020	0,134	0,30
39	МО39	0,054	0,438	
40	ТΥ40	0,095	0,805	
41	ТΥ41	0,091	0,771	0,81
42	ТΥ42	0,099	0,840	
43	ЗА43	0,110	0,940	
44	ЗА44	0,151	1,306	1,07
45	ЗА45	0,114	0,974	

Από τον πίνακα 10.1 προκύπτει η μέση συγκέντρωση μαγγανίου για κάθε οικισμό ξεχωριστά. Στον πίνακα παρατηρούνται και κάποιες ακραίες τιμές στις συγκεντρώσεις μαγγανίου, οι οποίες δεν ελήφθησαν υπόψη στον υπολογισμό της μέσης συγκέντρωσης. Οι τιμές αυτές αναφέρονται στα δείγματα Φ05,ΓΑ7 και ΑΓ30, τα οποία απείχαν αρκετά από τον μέσω όρο των οικισμών τους, είτε προς τα πάνω, είτε προς τα κάτω. Επίσης η συγκέντρωση στο δείγμα ΑΓ30 βρισκόταν πάνω απ'την καμπύλη αναφοράς και γι'αυτό αραιώθηκε 4 φορές και υπολογίστηκε εκ νέου.

Η μεγαλύτερη συγκέντρωση μαγγανίου σε πόσιμο νερό παρατηρείται, στον οικισμό Ζαρού (ΖΑ43-ΖΑ45) ενώ η μικρότερη στον οικισμό Αγ.Βαρβάρας (ΑΓ28-ΑΓ29). Η μέση συγκέντρωση για όλους τους οικισμούς είναι κάτω από το ανώτατο όριο (50μg/L) που έχει θεσπίσει η Ευρωπαϊκή Ένωση και ισχύει για την Ελληνική νομοθεσία.



10.2 Περιεκτικότητα δειγμάτων νερού σε μόλυβδο

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των δειγμάτων ποτίσιμου νερού σε μόλυβδο παρουσιάζονται στον πίνακα 10.2

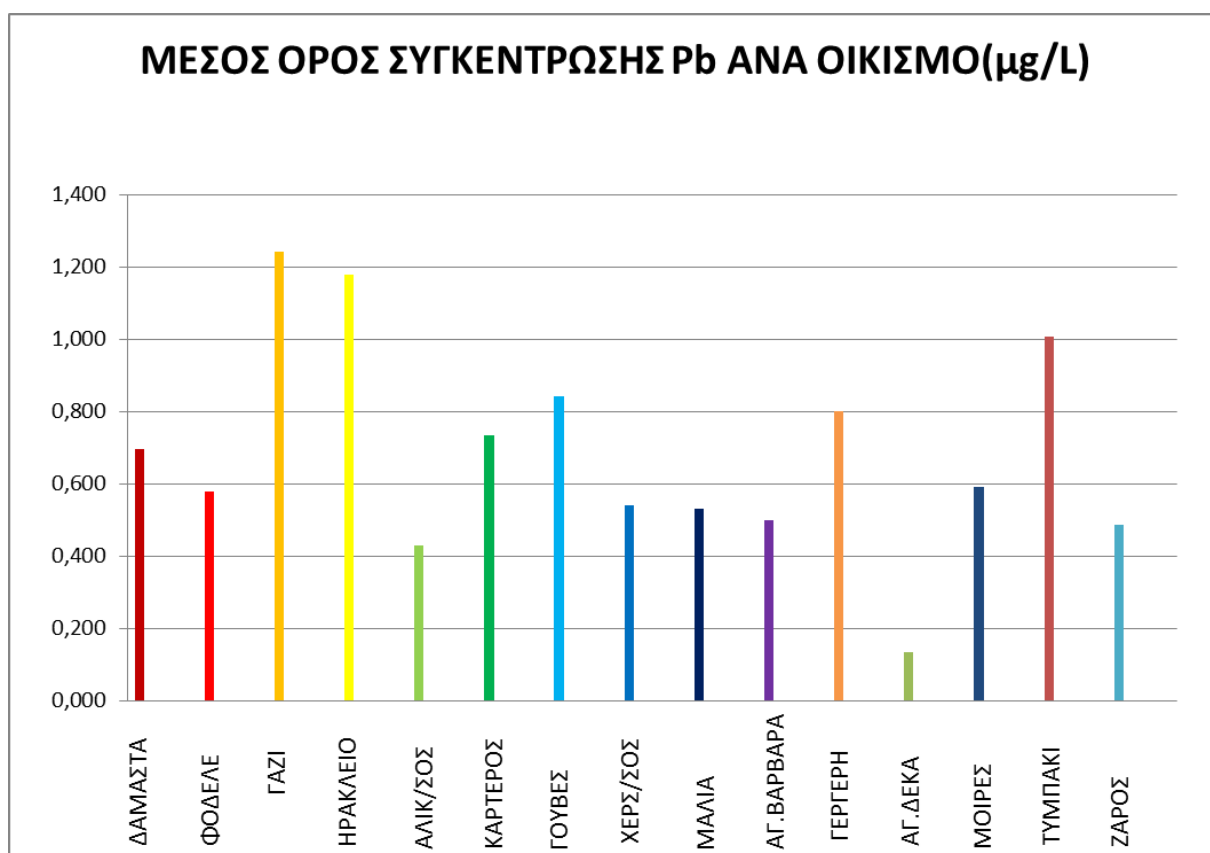
Πίνακας 10.2: Συγκεντρώσεις Pb σε δείγματα πόσιμου νερού

α/α	ΔΕΙΓΜΑ	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ	ΤΕΛΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (μg/L)	ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΑΝΑ ΟΙΚΙΣΜΟ(μg/L)
1	ΔΑ1	0,021	0,645	
2	ΔΑ2	0,020	0,613	0,70
3	ΔΑ3	0,026	0,830	
4	ΦΟ4	0,020	0,606	
5	ΦΟ5	0,020	0,615	0,58
6	ΦΟ6	0,017	0,516	
7	ΓΑ7	0,037	1,237	
8	ΓΑ8	0,045	1,521	1,24
9	ΓΑ9	0,030	0,963	
10	ΗΡ10	0,038	1,287	
11	ΗΡ11	0,034	1,107	1,18
12	ΗΡ12	0,034	1,141	
13	ΑΛ13	0,009	0,228	
14	ΑΛ14	0,021	0,672	0,43
15	ΑΛ15	0,013	0,383	
16	ΚΑ16	0,023	0,741	
17	ΚΑ17	0,022	0,703	0,73
18	ΚΑ18	0,024	0,753	
19	ΓΟ19	0,029	0,933	
20	ΓΟ20	0,025	0,800	0,84

21	ΓΟ21	0,025	0,796	
22	ΧΕ22	0,018	0,532	
23	ΧΕ23	0,021	0,658	0,54
24	ΧΕ24	0,015	0,431	
25	ΜΑ25	0,024	0,764	
26	ΜΑ26*	0,078	2,712	0,53
27	ΜΑ27	0,011	0,298	
28	ΑΓ28	0,013	0,361	
29	ΑΓ29	0,020	0,615	0,50
30	ΑΓ30	0,017	0,518	
31	ΓΕ31*	0,049	1,655	
32	ΓΕ32	0,025	0,814	0,80
33	ΓΕ33	0,025	0,787	
34	ΑΔ34*	0,018	0,548	
35	ΑΔ35	0,006	0,124	0,13
36	ΑΔ36	0,007	0,144	
37	ΜΟ37	0,012	0,347	
38	ΜΟ38	0,016	0,482	0,59
39	ΜΟ39	0,015	0,945	
40	ΤΥ40	0,016	1,003	
41	ΤΥ41	0,029	0,958	1,01
42	ΤΥ42	0,032	1,061	
43	ΖΑ43	0,010	0,268	
44	ΖΑ44	0,013	0,367	0,49
45	ΖΑ45	0,026	0,823	

Από τον πίνακα 10.2 προκύπτει η μέση συγκέντρωση μολύβδου για κάθε οικισμό ξεχωριστά. Στον πίνακα παρατηρούνται και κάποιες ακραίες τιμές στις συγκεντρώσεις μολύβδου, οι οποίες δεν ελήφθησαν υπόψη στον υπολογισμό της μέσης συγκέντρωσης μολύβδου. Οι τιμές αυτές αναφέρονται στα δείγματα ΜΑ26, ΓΕ31 και ΑΔ34, τα οποία απείχαν αρκετά από τον μέσω όρο των οικισμών τους, είτε προς τα πάνω, είτε προς τα κάτω.

Η μεγαλύτερη συγκέντρωση μολύβδου σε πόσιμο νερό παρατηρείται, στον οικισμό Γαζίου (ΓΑ7-ΓΑ9) ενώ η μικρότερη στον οικισμό Αγ.Δέκα (ΑΔ35-ΑΔ36). Η μέση συγκέντρωση για όλους τους οικισμούς είναι κάτω από το ανώτατο όριο (10μg/L) που έχει θεσπίσει η Ευρωπαϊκή Ένωση και ισχύει για την Ελληνική νομοθεσία.



10.3 Περιεκτικότητα δειγμάτων νερού σε σίδηρο

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των δειγμάτων ποσίμου νερού σε σίδηρο παρουσιάζονται στον πίνακα 10.3

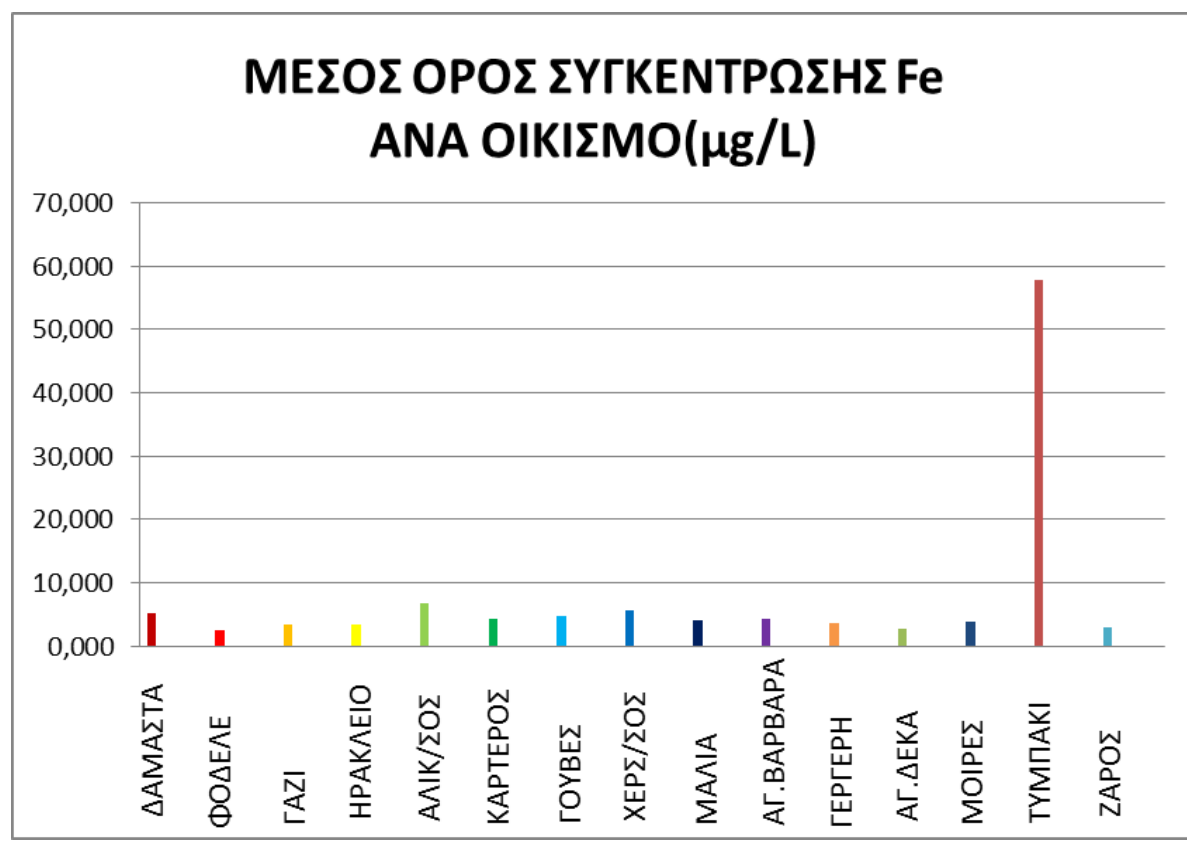
Πίνακας 10.3: Συγκεντρώσεις Fe σε δείγματα πόσιμου νερού

α/α	ΔΕΙΓΜΑ	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ	ΔΙΟΡΘΩΜΕΝΗΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (μg/L)	ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΑΝΑ ΟΙΚΙΣΜΟ
1	ΔΑ1	0,293	6,693	
2	ΔΑ2	0,196	4,202	5,18
3	ΔΑ3	0,213	4,650	
4	Φ04	0,126	2,418	
5	Φ05*	0,238	5,278	2,45
6	Φ06	0,128	2,480	
7	ΓΑ7	0,180	3,808	
8	ΓΑ8	0,169	3,508	3,36
9	ΓΑ9	0,140	2,770	
10	ΗΡ10	0,200	4,313	
11	ΗΡ11	0,157	3,218	3,53
12	ΗΡ12	0,150	3,046	
13	ΑΛ13	0,278	6,950	
14	ΑΛ14	0,212	5,226	6,72
15	ΑΛ15	0,318	7,982	
16	ΚΑ16	0,195	4,768	
17	ΚΑ17	0,197	4,835	4,43
18	ΚΑ18	0,153	3,688	
19	ΓΟ19	0,092	2,076	
20	ΓΟ20	0,205	5,044	4,88
21	ΓΟ21	0,301	7,538	

22	XE22	0,251	6,232	
23	XE23	0,208	5,119	5,67
24	XE24	0,228	5,643	
25	MA25	0,164	3,975	
26	MA26	0,155	3,734	4,05
27	MA27	0,182	4,446	
28	AG28	0,162	3,899	
29	AG29	0,184	4,483	4,26
30	AG30	0,181	4,411	
31	GE31	0,160	3,622	
32	GE32*	0,089	1,878	3,59
33	GE33	0,157	3,551	
34	AD34	0,124	2,746	
35	AD35	0,118	2,591	2,67
36	AD36*	0,198	4,541	
37	MO37	0,096	2,059	
38	MO38	0,228	5,266	3,95
39	MO39	0,198	4,536	
40	TY40*	0,174	3,950	
41	TY41**	0,072	29,42	57,89
42	TY42**	0,189	86,36	
43	ZA43	0,151	3,398	
44	ZA44	0,110	2,401	2,90
45	ZA45**	0,076	31,44	

Από τον πίνακα 10.3 προκύπτει η μέση συγκέντρωση σιδήρου για κάθε οικισμό ξεχωριστά. Στον πίνακα παρατηρούνται και κάποιες ακραίες τιμές στις συγκεντρώσεις σιδήρου, οι οποίες δεν ελήφθησαν υπόψη στον υπολογισμό της μέσης συγκέντρωσης. Οι τιμές αυτές αναφέρονται στα δείγματα Φ05, ΓΕ32, ΑΔ36, ΤΥ40 και ΖΑ45, τα οποία απείχαν αρκετά από τον μέσω όρο των οικισμών τους, είτε προς τα πάνω, είτε προς τα κάτω. Επίσης η συγκέντρωση στα δείγματα ΤΥ41, ΤΥ42 και ΖΑ45 βρισκόταν πάνω απ'την καμπύλη αναφοράς και γι'αυτό τα δείγματα αραιώθηκαν 20 φορές και υπολογίστηκαν εκ νέου.

Η μεγαλύτερη συγκέντρωση σιδήρου σε πόσιμο νερό παρατηρείται, στον οικισμό Τυμπακίου (ΤΥ41-ΤΥ42) ενώ η μικρότερη στον οικισμό Φόδελε (Φ05-Φ07). Η μέση συγκέντρωση για όλους τους οικισμούς είναι κάτω από το ανώτατο όριο (200μg/L) που έχει θεσπίσει η Ευρωπαϊκή Ένωση και ισχύει για την Ελληνική νομοθεσία.



10. 4 Περιεκτικότητα δειγμάτων νερού σε αρσενικό

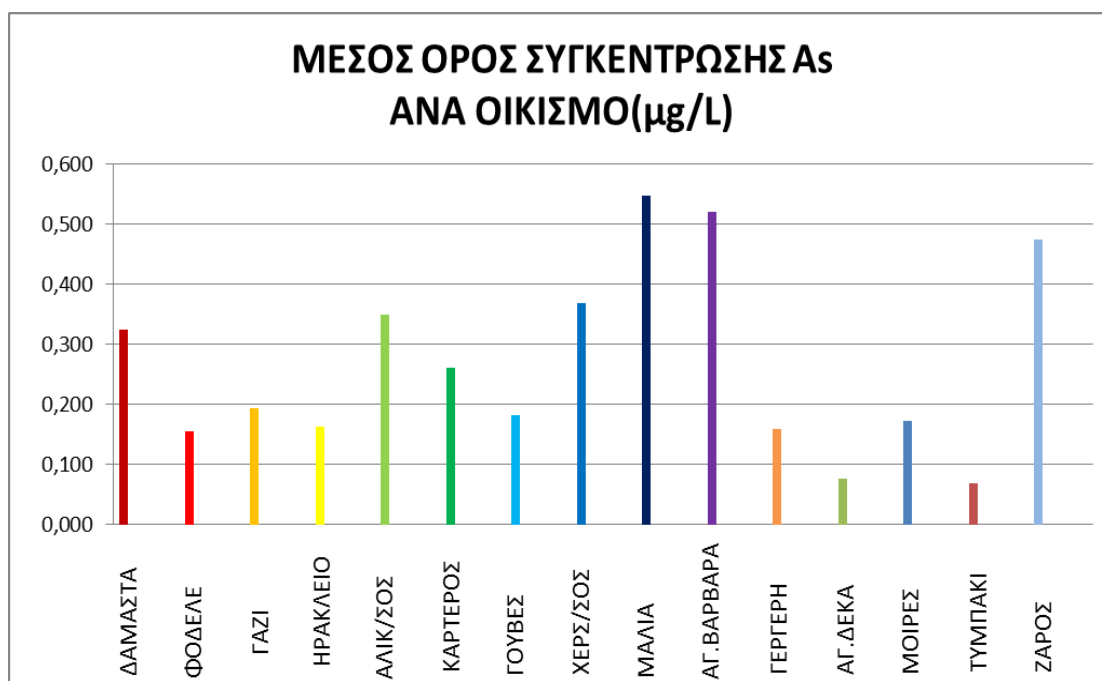
Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των δειγμάτων ποτίσιμου νερού σε αρσενικό παρουσιάζονται στον πίνακα 10. 4

Πίνακας 10. 4: Συγκεντρώσεις As σε δείγματα πόσιμου νερού

α/α	ΔΕΙΓΜΑ	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ	ΔΙΟΡΘΩΜΕΝΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (μg/L)	ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΑΝΑ ΟΙΚΙΣΜΟ(μg/L)
1	ΔΑ1	0,016	0,412	
2	ΔΑ2	0,016	0,435	0,33
3	ΔΑ3	0,012	0,128	
4	ΦΟ4	0,013	0,204	
5	ΦΟ5	0,012	0,098	0,16
6	ΦΟ6	0,013	0,162	
7	ΓΑ7	0,013	0,170	
8	ΓΑ8	0,014	0,283	0,19
9	ΓΑ9	0,012	0,128	
10	ΗΡ10	0,013	0,204	
11	ΗΡ11	0,012	0,128	0,16
12	ΗΡ12	0,013	0,155	
13	ΑΛ13	0,016	0,397	
14	ΑΛ14	0,013	0,189	0,35
15	ΑΛ15	0,017	0,465	
16	ΚΑ16	0,014	0,261	
17	ΚΑ17	0,015	0,344	0,26
18	ΚΑ18	0,013	0,181	
19	ΓΟ19	0,012	0,098	
20	ΓΟ20	0,014	0,223	0,18

21	ΓΟ21	0,014	0,227	
22	ΧΕ22	0,014	0,276	
23	ΧΕ23	0,014	0,242	0,37
24	ΧΕ24	0,019	0,586	
25	ΜΑ25	0,017	0,499	
26	ΜΑ26	0,019	0,612	0,55
27	ΜΑ27	0,018	0,533	
28	ΑΓ28	0,018	0,559	
29	ΑΓ29	0,017	0,484	0,52
30	ΑΓ30*	0,011	0,026	
31	ΓΕ31	0,012	0,106	
32	ΓΕ32	0,012	0,128	0,16
33	ΓΕ33	0,014	0,246	
34	ΑΔ34	0,013	0,140	
35	ΑΔ35	0,011	0,031	0,08
36	ΑΔ36	0,012	0,057	
37	ΜΟ37	0,012	0,098	
38	ΜΟ38	0,013	0,195	0,17
39	ΜΟ39	0,014	0,223	
40	ΤΥ40	0,011	0,042	
41	ΤΥ41	0,012	0,128	0,07
42	ΤΥ42	0,011	0,038	
43	ΖΑ43	0,017	0,442	
44	ΖΑ44	0,017	0,469	0,47
45	ΖΑ45	0,018	0,510	

Από τον πίνακα 10. 4 προκύπτει η μέση συγκέντρωση αρσενικού για κάθε οικισμό ξεχωριστά .Στον πίνακα παρατηρούνται και μια ακραία τιμή στις συγκεντρώσεις αρσενικού, η οποία δεν ελήφθη υπόψη στον υπολογισμό της μέσης συγκέντρωσης και πρόκειται για το δείγμα ΑΓ30. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση αρσενικού σε πόσιμο νερό παρατηρείται, στον οικισμό Μαλίων (ΜΑ25-ΜΑ27) ενώ η μικρότερη στον οικισμό Τυμπακίου (ΤΥ40-ΤΥ41). Η μέση συγκέντρωση για όλους τους οικισμούς είναι κάτω από το ανώτατο όριο (10μg/L) που έχει θεσπίσει η Ευρωπαϊκή Ένωση και ισχύει για την Ελληνική νομοθεσία.



V. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. www.geo.auth.gr
2. Χρυσικοπούλου Στυλιανή, Η σκληρότητα ως ποιοτικό χαρακτηριστικό του πόσιμου νερού και η επίδραση στην ανθρώπινη υγεία, 2006.
3. www.eydap.gr
4. www.blogs.sch.gr
5. www.kepka.org
6. Χαλβαδάκης Κ.Π., Υδατική Χημεία, 2004.
7. <http://ga.water.usgs.gov>

8. Κουιμτζής Θ., Φυτιανός Κ., Σαμαράς Κωνσταντίνου Κ., Χημεία Περιβάλλοντος, 1998.
9. <http://www.slideshare.net>
10. <http://www.3comma14.gr>
11. www.webelements.com
12. www.europa.eu
13. ΦΕΚ 630/26-4-07
14. Savvidis T., Chettri K., Zachariadis A., Stratis A., Heavy metal bioaccumulation in lichens from Macedonia in northern Greece, Toxicological and Environmental Chemistry, 1995.
15. Chang LW, Cockerham LG. Toxic metals in the environment. In: Cockerham LG, Shane BS, eds. Basic Environmental Toxicology. CRC Press, Boca Raton, FL, 1994, p: 109-132.
16. Hayes JA. Metal toxicity. In: Marquis JA, ed. A Guide to General Toxicology. Karger, New York, 1989, p: 179-189.
17. Kasprzak, K.S., Free Rad Biol Med, 2002.
18. Chang LW, ed. Toxicology of Metals. CRC Lewis Publishing, Boca Raton, FL, 1996, p: 299-314.
19. Schmidt U., Enhancing Phytoextraction: The Effect Of Chemical Soil Manipulation on Mobility, Plant Accumulation, and Leaching of heavy Metals. Journal of Environmental Quality, 2003, p: 1939-1954.
20. Beer E.: Minerals and Toxic Elements, Science Pirman Ltd, 1984.
21. Aboulrous S. A., Holah, Babawy S. H.: Influence of prolonged use of sewage effluent in irrigation on heavy metal accumulation in soils and plants, Z. Pflanzenemahr, Bodenkd, 1988.
22. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol100C/index.php>
23. Van Loon J. C., Selected methods of trace metal analysis-biological and environmental samples, J Wiley & Sons, New York, 1985.
24. Wang S, Shi X. Molecular mechanisms of metal toxicity and carcinogenesis. Molecular Cell Biochemistry, 2001, p: 3-9.

25. Βαλαβανίδης Α. Ο ρόλος των μετάλλων σε μηχανισμούς οξειδωτικών βλαβών στο DNA των κυττάρων και προαγωγής των κακοήθων νεοπλασιών. Ελληνική Ογκολογία, 1999, σ: 110-120.
26. Λεωνίδας Αρβανίτης, Γεωχημική μελέτη σε επιφανειακά ιζήματα του επιβατικού τμήματος του Λιμένα Πειραιώς, Μεταπτυχιακή Διατριβή, 2006.
27. G. Miller Jr.: Αρχές Περιβαλλοντικών Επιστημών, Εκδόσεις ΙΩΝ, 1999.
28. http://news.kathimerini.gr/4dcgi/w_articles_ell_1_13/10/2009_333143
29. <http://www.neakriti.gr/?page=newsdetail&DocID=1026775&srv=364>
30. <http://www.enet.gr/?i=news.el.article&id=169806>
31. <http://diocles.civil.duth.gr/links/home/museum/mater/metal/metal3.html>
32. ATSDR (Agency for Toxic Substances and disease Registry). Toxicological Profile for Lead. Update. Prepared by Clement International Corporation 1993.
33. Παπαγεωργίου, Σέργιος, Μελέτη ρόφησης βαρέων μετάλλων από αλγινικό ασβέστιο προερχόμενο από το φαιοφύκος *Laminaria digitata*, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών (ΕΚΠΑ), Διδακτορική διατριβή, 2008.
34. Μήτσιος Ι.: Γονιμότητα εδαφών (θρεπτικά στοιχεία φυτών και βαρέα μέταλλα) Μέθοδοι και Εφαρμογές, 2004.
35. http://www.chem.uoa.gr/quali/quali_C01_Pb.htm
36. RAIS Toxicity Profile for Lead, 1994.
<http://risk.lsd.ornl.gov/tox/profiles/lead.shtml> .
37. U.S. Environmental Protection Agency (EPA). Lead effects on cardiovascular function, early development, and stature: an addendum to EPA Air Quality Criteria for Lead (1986). In: Air Quality Criteria for Lead, Vol. I. Environmental Criteria and Assessment Office, Research Triangle Park, NC. 1986.
38. Ehle, A.L.; McKee, D.C. Neuropsychological effect of lead in occupationally exposed workers: a critical review. Crit. Rev. Toxicol. 1990, p: 237-255.
39. Goyer, R.A. Lead. In: Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds. H.G. Seiler and H. Sigel, eds. Marcel Dekker, Inc.: New York, 1988, p: 359-382.
40. Bellinger, D.; Leviton, A.; Sloman, J. Antecedents and correlates of improved cognitive performance in children exposed in utero to low levels of lead. Environ. Health Perspect, 1990, p: 5-11.

41. Bellinger, D.C.; Stiles, K.M.; Needleman, H.L. Low-level lead exposure, intelligence and academic achievement: A long-term follow-up study. *Pediatrics*, 1992.
42. http://www.iatronet.gr/article.asp?art_id=346
43. http://www.chem.uoa.gr/quali/quali_C02_As.htm
44. Beckman k.J., Bauman J.L., Pimental P.A., Garrard C., Hariman R.J., Arsenic-induced torsade de pointes, *Critical Care Med*, 1991, p: 290-292.
45. Smedley P.L. and Kinniburgh D.G., A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters, *Applied Geochemistry*, 2002, p:517-568.
46. Δούλγερης, Χρήστος, Προσδιορισμός συγκέντρωσης αρσενικού σε υπόγεια ύδατα της ευρύτερης περιοχής Θεσσαλονίκης: ενδεχόμενες επιπτώσεις στη δημόσια υγεία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (ΑΠΘ), Διδακτορική Διατριβή, 2007.
47. Ellenhorn M.J., Barcloux D.G., *Arsenic in medical toxicology, diagnosis and treatment of human poisoning*, Elsevier, New York, 1988, p: 1012-1016.
48. ATSDR (Agency for Toxic Substances and disease Registry). *Toxicological Profile for arsenic*, Atlanta, Georgia, 1989, p: 125.
49. Arena J. M., Drew R. H., *Poisoning*, Fifth Edition, Charles C. Thomas, Springfield, 1986, p: 1128.
50. Prasad G.V.R, Rossi N.F., Arsenic intoxication associated with tubulointerstitial nephritis, *American Journal of Kidney Diseases*, 1995, p: 373-376.
51. Bansal S.K., Haldar N., Dhang U.K., Phrenic neuropathy in arsenic poisoning, *International Journal of Dermatology*, 1991, p: 304-306.
52. Pedersen G.A., Mortensen G.K., Larsen E.H., Beverages as a source of toxic trace element intake, *Fd Additives Contaminants*, 1994, p: 351-363.
53. Chen S.L., Yeh S.J., Yang M.H., Lin T.H., Trace element concentration and arsenic speciation in the well water of a Taiwan area with endemic Blackfoot disease, *Biol. Trace Elem. Res*, 1995, p: 263-274.
54. American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH), threshold limit values for chemical substances and physical agents and biological exposure indices, Second printing, Cincinnati, 1995, p: 139.
55. U.S. Environmental Protection Agency, Proposed guidelines for carcinogen risk assessment, 1996.

56. Jones J.B. (Jr.), Plant Nutrition – Manual, CCR Press LLC, Florida, 1998.
57. Παπαδάκης Ι.Ε., 2004. Η Συμπεριφορά των Εσπεριδοειδών στο Μαγγάνιο. Διδακτορική Διατριβή. Τμήμα Γεωπονίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Σελ. 245.
58. <http://el.wikipedia.org/wiki/Μαγγάνιο>
59. http://www.chem.uoa.gr/quali/quali_C03_Mn.htm
60. http://www.ecodonet.gr/metals_heavy_mn_greek.php
61. Μανουσάκης Γ., Γενική και Ανόργανη Χημεία, 1999.
62. Ursel A., Natural care – Vitamins and Minerals Handbook, Dorling Kindersley, London, 2001.
63. Li M.S., Luo Y.P, Su Z.Y., Heavy metal concentration in soils and plant accumulation in a restored manganese mineland in Guangxi, South China, Environmental Pollution, 2007, p:168-175.
64. Normandin, Louise; Hazell, A.S., Manganese neurotoxicity: an update of pathophysiologic mechanisms. Metabolic Brain Disease, 2002, p: 375–87.
65. http://dspace.lib.ntua.gr/bitstream/123456789/4753/3/varelasv_polyethylene.pdf
66. <http://el.wikipedia.org/wiki/Σίδηρος>
67. http://www.chem.uoa.gr/quali/quali_C03_Fe.htm
68. Aisen P., Enns C., Wessling-Resnick M., Chemistry and biology of eukaryotic iron metabolism, International Journal of Biochemistry and Cell Biology, 2001, 33: 940-959.
69. Galaris and Pantopoulos, Oxidative stress and iron homeostasis: mechanistic and health aspects, Critical Reviews in Clinical Laboratory Sciences, 2008, 45(1): 1-23.
70. <http://www.cdc.gov/mmwr/preview/mmwrhtml/00051880.html>
71. <http://www.eufic.org/article/el/artid/iron-common-deficiency>
72. Νταρακάς Ε., Ποιοτικά χαρακτηριστικά και διεργασίες επεξεργασίας νερού, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2010, σ: 43.
73. http://www.medlook.net.cy/article.asp?item_id=2239

74. Dr. Harold Michels, Χαλκός: ασπίδα στην απειλή των μικροβίων, με επιστημονικές αποδείξεις, Χαλκός ο αντιμικροβιακός, Εφημερίδα Ελευθεροτυπία, 2008, Εφημερίδα on-line. Διαθέσιμο από www.enet.gr.
75. Βλάτσιος Γ., Αναλυτική Χημεία και Ενόργανη Ανάλυση στον Τομέα της Διατροφής, Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης, 2003.
76. Σαμανίδου Φ. Βικτώρια, Παπαδογιάννης Ν. Ιωάννης, Ενόργανη Χημική Ανάλυση, 2001, Εκδόσεις Πήγασος 2000, 2η έκδοση, Θεσσαλονίκη.
77. Skoog, Holler, Nieman, Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης, 2007.
78. <http://www.files.chem.vt.edu/chem-ed/spec/atomic/aa.html>
79. Ευσταθίου, Χατζηγιάννου, Ενόργανες Τεχνικές Ανάλυσης, Τόμος Α, 2004.
80. Δαυτσής Ι. Εμανουήλ, 2007, Διδακτορική Διατριβή, Ανάπτυξη Μεθόδων Προσδιορισμού Ιόντων Μετάλλων & Μορφών Τους Συμπλεγμένων Με Βιομόρια, Με Τεχνικές Της Ατομικής Φασματομετρίας & Χρήση Χημειομετρικών Μεθόδων Βελτιστοποίησης, Θεσσαλονίκη.
81. <http://www.cup.gr/Files/files/chapters/xhmikh%20analsi%20II.pdf>
82. Schwedt G., Εγχειρίδιο των φυσικών και χημικών μεθόδων ανάλυσης, Παρισιάνος, 1996.
83. <http://www.shkeylab-ceh.org/navigation.asp?id=100>

ΠΕΙΡΑΞΑ ΤΙΣ ΛΕΖΑΝΤΕΣ ΣΤΙΣ ΕΙΚΟΝΕΣ Κ ΣΤΟΥΣ ΠΙΝΑΚΕΣ. Είναι λιγα για να τα εχουμε 1.1, 1.2 κλπ. Συνολικα οι εικονες είναι 4 οποτε το εβγαλα τελειως ένα στους πινακες μετρησα ως το 6 που είναι. ΤΣΕΚΑΡε Τα κ εσυ μια κ αποφασισε ότι θες. ΕΒΑΛΑ ΜΠΟΛΝΤ ΣΤΟ ΠΙΝΑΚΑΣ Η ΕΙΚΟΝΑ, ΑΝΩ ΚΑΤΩ ΤΕΛΙΑ ΚΛΠ. ΕΛΕΓΞΕ ΤΑ. ΚΑΝΕ Κ ΟΡΘΟΓΡΑΦΙΚΟ ΕΛΕΓΧΟ ΜΙΑ ΦΟΡΑ ΑΚΟΜΑ.

Σελίδα 7 τι είναι το κοκκινο, τσεκαρε το.

An boreis tin pigi 13 sti vivliografia= fek na tin grapseis kalytera tha itan kalytero

Το κείμενο πρέπει να το κάνουμε με διάστημα 1,5 η με αυτό π έχουμε???

Με 1,5 θα ανοίγε αρκετά παντως θα γινόταν κτηνος. Κανε ότι σ ειπε.

Εχω 5 μπολντ στις βιβλιογραφικές πηγές που θα τα ψαξω σήμερα. Αν γίνει μαλακία με κάποιο απλως θα το βγάλω από πηγή (αν δν το βρισκω δλδ, αν κ υπάρχουν)

Η αρίθμηση των σελιδων εχει αλλαξει οποτε κανε προσεκτικα τις αλλαγες του βλατσιου τσεκαροντας το παλιο.

Εβαλα 1,5 διάστημα στις λέξεις που το έχουν όλες οι πτυχιακές κ πάμε στις 89 σελίδες! Να βαλούμε μηπως times new roman η καμια άλλη γραμματοσειρα??