

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

**ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ (As), ΧΑΛΚΟΥ  
(Cu), ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ (Hg) ΣΕ ΔΗΜΟΣΙΑ ΔΙΚΤΥΑ ΠΟΣΙΜΟΥ ΝΕΡΟΥ  
ΔΗΜΩΝ ΤΟΥ ΝΟΜΟΥ ΧΑΛΚΙΔΙΚΗΣ**



**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
ΜΠΑΣΙΑΣ ΑΝΤΩΝΙΟΣ – ΚΑΤΣΑΒΡΙΑΣ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ  
ΒΛΑΤΣΙΟΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ**

**ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2010**

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	4
<b>I.ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....</b>	<b>5</b>
<b>II.ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....</b>	<b>6</b>
<b>III. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>	<b>8</b>
A. ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ.....	8
1. ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΑ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ.....	8
2. ΑΠΕΛΕΥΘΕΡΩΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ-ΕΙΣΟΔΟΣ ΣΤΗ ΤΡΟΦΙΚΗ ΑΛΥΣΙΔΑ ΚΑΙ ΤΟ ΝΕΡΟ.....	9
3. ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ.....	10
4. ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ.....	11
B. ΧΗΜΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ.....	11
1. ΑΡΣΕΝΙΚΟ.....	11
1.1 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ - ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ.....	11
1.2 ΜΟΡΦΕΣ - ΧΡΗΣΕΙΣ.....	12
1.3 ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ ΣΤΟ ΝΕΡΟ.....	14
1.4 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ - ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ.....	16
1.4.1 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ.....	16
1.4.2 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ.....	17
2. ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΣ.....	20
2.1 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ – ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ.....	20
2.2 ΜΟΡΦΕΣ - ΧΡΗΣΕΙΣ.....	20
2.3 ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ ΣΤΟ ΝΕΡΟ.....	22
2.4 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ - ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ.....	23
2.4.1 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ.....	23
2.4.2 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ.....	25
3. ΧΑΛΚΟΣ.....	27
3.1 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ – ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ.....	27
3.2 ΜΟΡΦΕΣ - ΧΡΗΣΕΙΣ.....	28
3.3 ΠΡΟΣΛΗΨΗ - ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΕΣ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ.....	29
3.3.1 ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΕΣ ΣΤΟ ΣΩΜΑ - ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΣΗΜΑΣΙΑ.....	29
3.3.1.1 ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΕΣ.....	30
3.3.1.2 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΝΕΠΑΡΚΕΙΑ ΧΑΛΚΟΥ.....	31
3.4 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ-ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ.....	32
3.4.1 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ.....	32
3.4.2 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟΝ ΣΤΟ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ.....	32
Γ. ΝΕΡΟ.....	34

1. ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟ ΝΕΡΟ.....	34
2. ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ.....	37
3. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ.....	39
4. ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΝΕΡΩΝ ΣΕ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΣΕ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ.....	40
Δ. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΝΕΡΟ.....	44
1. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ - ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ.....	44
2. ΕΠΙΛΟΓΗ ΜΕΘΟΔΟΥ ΑΝΑΛΥΣΗΣ.....	45
3. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΕΘΟΔΟΥ ΑΝΑΛΥΣΗΣ – ΟΡΓΑΝΑ.....	47
3.1 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ.....	47
3.2 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ.....	48
3.3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΜΕ ΦΟΥΡΝΟ ΘΕΡΜΑΙΝΟΜΕΝΟΥ ΓΡΑΦΙΤΗ.....	49
3.3.1 ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΤΕΣ.....	50
3.4 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΜΕ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΙΔΙΩΝ.....	51
<b>IV. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>	<b>53</b>
A. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ- ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.....	53
B. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΑΛΚΟΥ, ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ ΚΑΙ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ ΣΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΝΕΡΟΥ ΔΙΚΤΥΩΝ ΥΔΡΕΥΣΗΣ ΜΕ ΦΑΣΜΑΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ.....	55
1. ΓΕΝΙΚΑ.....	55
2. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΑΛΚΟΥ (Cu) ΣΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΝΕΡΟΥ.....	56
3. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ ΣΤΑ (As) ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΝΕΡΟΥ.....	59
4. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ (Hg) ΣΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΝΕΡΟΥ.....	61
<b>V. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>65</b>
A. ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΝΕΡΟΥ ΣΕ ΧΑΛΚΟ.....	65
B. ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΝΕΡΟΥ ΣΕ ΑΡΣΕΝΙΚΟ.....	67
Γ. ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΝΕΡΟΥ ΣΕ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟ.....	70
<b>VI. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....</b>	<b>74</b>
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	77
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι.....	81
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ.....	90

## 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 2009-2010, στα πλαίσια των προπτυχιακών μας σπουδών στο Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης στο τμήμα Διατροφής και Διαιτολογίας. Το πειραματικό μέρος της εργασίας πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ερευνητικής Χημείας του Τμήματος Διατροφής και Διαιτολογίας.*

*Σκοπός της πτυχιακής εργασίας είναι να προσδιοριστεί η συγκέντρωση βαρέων μετάλλων (αρσενικό As, υδράργυρος Hg, χαλκός Cu) στο πόσιμο νερό σε δημόσια δίκτυα διαφόρων δήμων, του νομού Χαλκιδικής.*

*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 όσους μας βοήθησαν με τις πολύτιμες υποδείξεις καθώς και τη συνεργασία τους, όσον αφορά στις κατευθυντήριες γραμμές που θα έπρεπε να ακολουθηθούν για την πραγματοποίηση της εργασίας.*

*Επίσης θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε από καρδιάς τις οικογένειές μας για την αμέριστη συμπαράστασή τους, οικονομική και ηθική, σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μας, καθώς και όλους εκείνους που η βοήθεια τους υπήρξε καταλυτική για να φτάσουμε ως εδώ.*

*Αντώνιος Μπασιάς – Ευάγγελος Κατσαβριάς*

*Αν και δεν συνηθίζεται ιδιαίτερη αναφορά αισθάνομαι την ανάγκη να κάνω, στον καθηγητή μου κύριο Γεώργιο Τσιστράκη για την στήριξη του, την στάση ζωής την οποία μου κατέδειξε, καθώς και την ανθρωπιά με την οποία με περιέβαλε όταν την είχα ανάγκη. Αισθάνομαι πραγματικά τυχερός που βρέθηκα στο δρόμο του. «Γιώργο σ' ευχαριστώ»*

*Αντώνιος Μπασιάς*

## I. ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το ενδιαφέρον της παρούσας διπλωματικής εργασίας επικεντρώνεται στον προσδιορισμό βαρέων μετάλλων στο πόσιμο νερό σε δίκτυα ύδρευσης δήμων του νομού Χαλκιδικής. Στην εργασία παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων σε δείγματα πόσιμου νερού από δημόσια δίκτυα παροχής αυτού, σε διάφορους δήμους του νομού Χαλκιδικής (δήμοι Καλλικράτειας, Μουδανιών, Τρίγλιας).

Για τον προσδιορισμό Βαρέων Μετάλλων (As, Cu, Hg), σε δείγματα πόσιμου νερού σε δίκτυα δήμων του νομού Χαλκιδικής, εφαρμόστηκε η μέθοδος της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης με φούρνο θερμαινόμενου γραφίτη (για τον προσδιορισμό As και Cu) και ψυχρού ατμού με παραγωγή υδριδίων (για τον προσδιορισμό Hg). Η ανάλυση των δειγμάτων γίνεται μετά από όξυνση όλων των δειγμάτων με διάλυμα πυκνού HNO<sub>3</sub> (για τη σωστή συντήρησή τους). Ειδικότερα για τον προσδιορισμό του Hg έγινε επιπλέον επεξεργασία με πυκνό διάλυμα HCl.

Σε 78 δείγματα πόσιμου νερού από 26 δίκτυα ύδρευσης, βρέθηκε ότι η μέση συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων κυμαίνεται στα  $(2,79 \pm 1,37)$  μg/L για το αρσενικό,  $(15,91 \pm 13,23)$  μg/L για τον χαλκό και  $(0,022 \pm 0,027)$  μg/L για τον υδράργυρο. Διαπιστώθηκε επίσης ότι οι τιμές συγκέντρωσης για τα τρία στοιχεία βρίσκονται κάτω από τα ανώτατα όρια που θέτει η Ελληνική νομοθεσία σε εναρμόνιση με οδηγία 98/83/EK της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

## **II. ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Αντικειμενικός σκοπός της παρούσας πτυχιακής εργασίας είναι ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης τριών βαρέων μετάλλων - του χαλκού, του αρσενικού και του υδράργυρου - σε δείγματα πόσιμου νερού από το δίκτυο ύδρευσης τριών όμορων δήμων του Νομού Χαλκιδικής. Η επιλογή του συγκεκριμένου Νομού έγινε λόγω των έντονων προβλημάτων που εμφανίζονται διαχρονικά τόσο στην ποιότητα, όσο και στην επάρκεια του πόσιμου νερού, κυρίως λόγω των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων στην ευρύτερη περιοχή της Χαλκιδικής, καθώς και των ιδιαίτερων γεωμορφολογικών χαρακτηριστικών του υπεδάφους, παραγόντων που επηρεάζουν την ποιότητα των αποθεμάτων του υπόγειου υδροφόρου ορίζοντα. Τα σημεία δειγματοληψίας επιλέχθηκαν, έτσι ώστε να καλύπτουν τις ανάγκες σε πόσιμο νερό ενός, κατά το δυνατό, αντιπροσωπευτικότερου δείγματος πληθυσμού ανά δημοτικό διαμέρισμα, με έμφαση κυρίως στις ευαίσθητες και ευπαθείς ηλικιακές ομάδες (μαθητές, ηλικιωμένοι).

Τα βαρέα μέταλλα που εξετάζονται είναι γνωστά από την αρχαιότητα, αφού χρησιμοποιούνταν στην καθημερινότητα του αρχαίου κόσμου, ενώ από την αρχαιότητα ήταν γνωστές και οι τοξικές τους δράσεις. Ωστόσο μερικά από αυτά, όπως ο χαλκός χρησιμοποιούνταν για τη βελτίωση της ποιότητας της ζωής. Σήμερα η χρήση των βαρέων μετάλλων που αναφέρθηκαν είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από ότι στο παρελθόν με αποτέλεσμα ο άνθρωπος να αποτελεί την κύρια πηγή μόλυνσης του περιβάλλοντος με βαρέα μέταλλα. Ωστόσο, ο

άνθρωπος δεν αποτελεί την μοναδική πηγή μόλυνσης του περιβάλλοντος με βαρέα μέταλλα, αφού αυτά υπάρχουν στο έδαφος και στο εσωτερικό της γης. Μεταφέρονται από τη διάβρωση των πετρωμάτων του εδάφους ή από το νερό της βροχής, και οδηγούνται στον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα ή τις επιφανειακές πηγές πόσιμου νερού που χρησιμοποιεί ο άνθρωπος για να καλύψει τις ανάγκες του.

Σύμφωνα με έρευνας που έχουν πραγματοποιηθεί κατά καιρούς, σχετικά με την περιεκτικότητα του πόσιμου νερού σε βαρέα μέταλλα, παρουσιάζονται αυξημένες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων σε αρκετές περιοχές της Ελλάδας. Στις περιοχές αυτές συμπεριλαμβάνεται και ο νομός Χαλκιδικής, ο οποίος έχει απασχολήσει κατά το παρελθόν, άλλα και συνεχίζει να είναι στο επίκεντρο του ενδιαφέροντος όχι μόνο των τοπικών αλλά και περιφερειακών/κεντρικών αρχών, λόγω των έντονων προβλημάτων τόσο στην ποιότητα όσο και στην επάρκεια του νερού ιδιαίτερα κατά τους θερινούς μήνες. Σε αυτό συμβάλλουν τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του υπεδάφους της περιοχής ( γεωμορφολογία, π.χ. η ύπαρξη γεωθερμικών πεδίων), η λειτουργία μεταλλείων, καθώς και η αλόγιστη (χωρίς σχέδιο) χρήση του νερού, κυρίως για γεωργικούς σκοπούς.

Η συγκέντρωση των μετάλλων προσδιορίστηκε με την μέθοδο της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης, στο Ερευνητικό Εργαστήριο Διατροφής του τμήματος Διατροφής και Διαιτολογίας του Α.Τ.Ε.Ι. Θεσσαλονίκης, ενώ η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων αναφορικά με την καταλληλότητα του νερού έγινε με βάση την κοινοτική οδηγία 98/83/ΕΚ που αναφέρετε στην ποιότητα νερού ανθρώπινης κατανάλωσης.

### **ΙΙΙ. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

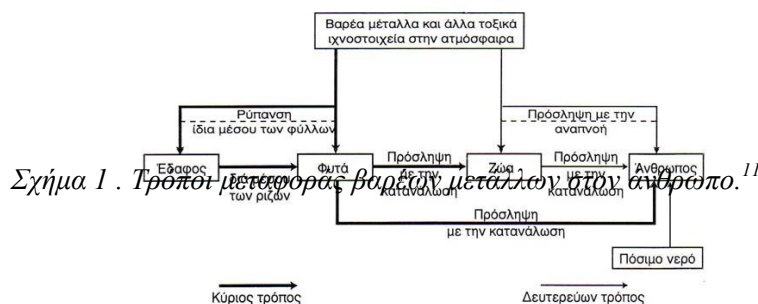
#### **A. ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ**

##### **1. ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΑ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ**

Ένα τέταρτο περίπου του φλοιού της γης αποτελείται από μέταλλα. Βαρέα μέταλλα είναι εκείνα τα οποία έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο από εκείνο του σιδήρου όπως ο χαλκός, ο μόλυβδος, το χρώμιο, το κάδμιο, το αρσενικό, ο υδράργυρος κ.ά., πολλά από τα οποία είναι τοξικά για τον άνθρωπο. Τα βαρέα μέταλλα θεωρούνται από τους πιο επικίνδυνους ρύπους του περιβάλλοντος και αυτό επειδή οι ενώσεις τους σε αντίθεση με τις οργανικές τοξικές ουσίες δεν



αποικοδομούνται, εισέρχονται απλώς σε κάποιο μικρό ή μεγάλο βιογεωχημικό κύκλο και παραμένουν στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα. Τα τοξικά μέταλλα έχουν την ιδιότητα να εισέρχονται στους διάφορους βιοχημικούς κύκλους και να συσσωρεύονται σε ζωντανούς οργανισμούς (άνθρωπο, φυτά, ζώα), προκαλώντας έτσι διαταραχές στις βιολογικές δράσεις, χρόνιες βλάβες ή ακόμη και το θάνατο. Η έκταση στην οποία μια ουσία συσσωρεύεται στον άνθρωπο ή σε οποιονδήποτε άλλο οργανισμό, εξαρτάται από το ρυθμό με τον οποίο προσλαμβάνεται από την πηγή και από το μηχανισμό με τον οποίο αποβάλλεται. Όσο μεγαλύτερη είναι η ημιπερίοδος ζωής του μετάλλου τόσο υψηλότερο είναι το επίπεδο συσσώρευσης. Από τα μέταλλα που εξετάζονται εδώ, ο υδράργυρος παρουσιάζει τη μεγαλύτερη βιοσυσσώρευση. Κανένα μέχρι τώρα μέταλλο δεν έχει διεισδύσει στο περιβάλλον σε τέτοια έκταση, ώστε ν' αποτελέσει εκτεταμένο κίνδυνο. Ωστόσο, το κάθε ένα έχει ανιχνευθεί σε τοξικά επίπεδα σε συγκεκριμένα μέρη τα τελευταία χρόνια. Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται αναλυτικά πως τα βαρέα μέταλλα μπορούν να εισέλθουν στον ανθρώπινο οργανισμό.<sup>11,13</sup>



## 2. ΑΠΕΛΕΥΘΕΡΩΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ-ΕΙΣΟΔΟΣ ΣΤΗ ΤΡΟΦΙΚΗ ΑΛΥΣΙΔΑ ΚΑΙ ΤΟ ΝΕΡΟ

Η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον προέρχεται περισσότερο από ανθρωπογενείς πηγές παρά από φυσικές πηγές. Η κυριότερη πηγή απελευθέρωσης των μετάλλων στο περιβάλλον είναι η σύγχρονη βιομηχανία, καθώς και τα βιομηχανικά και οικιακά απόβλητα. Η εξόρυξη και επεξεργασία των μετάλλων μολύνουν την ατμόσφαιρα σε μεγάλο βαθμό. Ο εμπλουτισμός των μετάλλων σε μεταλλευτικές περιοχές οδηγεί στον εμπλουτισμό του εδάφους σε μέταλλα. Βέβαια σε ορισμένες περιοχές, οι πηγές μόλυνσης της ατμόσφαιρας με τοξικά μέταλλα είναι φυσικές, όπως τα γεωθερμικά πεδία και οι ηφαιστειακές εκρήξεις. Η απόπλυση της περιοχής με τα νερά της βροχής δημιουργεί πρόβλημα ρύπανσης σε μεγάλες εκτάσεις. Χαρακτηριστικό παράδειγμα μόλυνσης του εδάφους από μέταλλα που προέρχονται από βιομηχανική επεξεργασία κοιτασμάτων αποτελεί η περίπτωση της νοτιοδυτικής Αγγλίας όπου για πολλούς αιώνες γίνεται εξόρυξη χαλκού και κασσίτερου. Ανάλογα παραδείγματα μόλυνσης των νερών και του εδάφους από μεταλλευτικές δραστηριότητες αναφέρονται από πολλές περιοχές του κόσμου (π.χ. Η.Π.Α., Αυστραλία, Ιαπωνία, Γερμανία, Πολωνία, κ.α.). Παρακάτω παρατίθενται η διαδικασία απελευθέρωσης των βαρέων μετάλλων και η διαδικασία προσρόφησή τους στα υδάτινα οικοσυστήματα.<sup>2,13,11,16</sup>

Πίνακας 1 .Απελευθέρωση και εναπόθεση βαρέων μετάλλων στα υδάτινα οικοσυστήματα.<sup>42</sup>

ΕΙΣΡΟΗ	Από διάβρωση και απόπλυση με ποτάμια
	Από ηφαίστεια που βρίσκονται στον πυθμένα υδατικών σωμάτων
	Από την ατμόσφαιρα μέσω σκόνης ή σταγονιδίων
	Από ανθρωπογενείς δραστηριότητες (σημειακές και μη σημειακές πηγές ρύπανσης).
ΙΖΗΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ	Ενσωμάτωση σε ορυκτά
	Προσρόφηση επάνω στην επιφάνεια αργιλικών πετρωμάτων
	Κατακρήμνιση με ένυδρα οξείδια Fe, Al, Mn και ανθρακικά άλατα
	Συμπλοκοποίηση με οργανική ύλη
	Παγίδευση στην νεκρή οργανική ύλη.
ΕΠΑΝΑΔΙΑΛΥΣΗ ΕΠΙΣΤΡΟΦΗ ΣΤΗ ΜΑΖΑ ΝΕΡΟΥ	Αυξημένη αλατότητα νερού
	Μεταβολή στις οξειδοαναγωγικές συνθήκες πυθμένα (Fe <sup>+2</sup> , Mn <sup>+2</sup> , Cd <sup>+2</sup> )
	Μείωση του pH → αύξηση διαλυτότητας
	Οργανικά ευδιάλυτα σύμπλοκα
	Μεταφορά των βαρέων μετάλλων μέσω κατανάλωσής τους από ιζηματοφάγους οργανισμούς
	Με μηχανική αναμόχλευση του πυθμένα λόγω κυμάτων ή εργασιών εκβάνθυσης
	Με βιοαναμόχλευση των ιζημάτων από βενθικούς οργάν. Συγκέντρωση μετάλλου Cd, Hg, Pb
	Με διάχυση.

### 3. ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Τα βαρέα μέταλλα είναι επικίνδυνα στη μορφή των κατιόντων τους και όταν είναι συνδεδεμένα με μικρές αλυσίδες ατόμων άνθρακα. Βιοχημικά, ο μηχανισμός της τοξικής δράσης τους οφείλεται στην ισχυρή συγγένεια των μέταλλο-κατιόντων με το θείο. Έτσι οι σουλφυδρυλικές ομάδες, - SH οι οποίες συχνά εμφανίζονται στα ένζυμα που ελέγχουν την ταχύτητα των κρίσιμων μεταβολικών αντιδράσεων στο ανθρώπινο σώμα, ενώνονται εύκολα με τα κατιόντα των βαρέων μετάλλων που προσλήφθηκαν με την τροφή, το νερό ή με μόρια που περιέχουν μέταλλα με αποτέλεσμα να παρεμποδίζουν ή να αναστέλλουν τελείως την δράση των ενζύμων. Επειδή ο δεσμός μετάλλου-θείου που προκύπτει, επηρεάζει τη δράση των ενζύμων, ο ανθρώπινος οργανισμός προσβάλλεται μερικές φορές θανατηφόρα, ανάλογα με τη σπουδαιότητα του ενζύμου. Με δεδομένο τον μεγάλο αριθμό των ενζύμων στα ζωντανά κύτταρα, το εύρος της τοξικής δράσης είναι πολύ μεγάλο. Επίσης σε μεγάλες ποσότητες τα βαρέα

μέταλλα είναι υπεύθυνα για νευροφυσιολογικές διαταραχές, γενετικές αλλοιώσεις των κυττάρων (μεταλλάξεις), επίδραση στην ορμονική δραστηριότητα, επιδράσεις στις βασικές λειτουργίες του οργανισμού, στην αναπαραγωγή, εκδήλωση τερατογένεσης και καρκινογένεσης. Η τοξικότητα για τα βαρέα μέταλλα εξαρτάται ισχυρά από τη χημική μορφή του στοιχείου (Speciation). Εάν σε έναν οργανισμό σχηματιστούν συγχρόνως δυο ή περισσότερες τοξικές ενώσεις τότε η δράση τους είναι συνεργατική (συνέργεια), με αποτέλεσμα η τιμή της τοξικότητας τους να αυξάνεται σε σύγκριση με την δράση ενός μετάλλου. Η σειρά τοξικότητας για τα διάφορα μέταλλα δίνεται ως εξής:  $\text{Hg}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{As}^{3+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Sn}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Mn}^{2+}$ .

Μία συνηθισμένη ιατρική θεραπεία για οξεία δηλητηρίαση από βαρέα μέταλλα είναι η χορήγηση μιας ένωσης που δεσμεύει το μέταλλο ισχυρότερα από το ένζυμο. Στη συνέχεια, ο συνδυασμός μετάλλου ένωσης διαλυτοποιείται και αποβάλλεται από το ανθρώπινο σώμα. Μία ένωση που χρησιμοποιείται στην περίπτωση του As, του Hg και του Cu είναι η BAL (British Anti-Lewisite). Το μόριο της περιέχει δύο SH ομάδες που μαζί δεσμεύουν το μέταλλο. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται επίσης και το άλας του ασβεστίου του EDTA, μιας γνωστής ένωσης που συμπλοκοποιεί και διαλυτοποιεί τα περισσότερα μεταλλικά ιόντα. Επειδή το EDTA είναι αποτελεσματικό για όλα τα δισθενή και τρισθενή ιόντα, συνήθως χορηγείται σαν άλας ασβεστίου, έτσι ώστε να μη συμβεί μείωση του ασβεστίου στον ανθρώπινο οργανισμό κατά τη διάρκεια της θεραπείας. Οι μορφές που είναι σχεδόν πλήρως αδιάλυτες περνούν μέσα από το ανθρώπινο σώμα χωρίς να προκαλέσουν σημαντικά προβλήματα.<sup>13</sup>

#### 4. ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ<sup>7</sup>

Η υπουργική απόφαση Υ2/2600/2001 που σκοπεύει στην προσαρμογή της Ελληνικής νομοθεσίας προς την οδηγία 98/83/ΕΚ του συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης για την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης, με

σκοπό την προστασία της ανθρώπινης υγείας από τις δυσμενείς επιπτώσεις που οφείλονται στην ρύπανση ή μόλυνση του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης διασφαλίζοντας ότι είναι καθαρό, έχει καθορίσει τα αρχικά πρότυπα πόσιμου νερού για τα βαρέα μέταλλα που φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

*Πίνακας 2. Πρότυπα πόσιμου νερού για τα βαρέα μέταλλα σύμφωνα με την Ε.Ε (κοινή υπουργική απόφαση Υ2/2600/2001).*

ΣΤΟΙΧΕΙΟ	ΣΥΜΒΟΛΟ	ΤΙΜΗ	ΜΟΝΑΔΑ
<b>Αρσενικό</b>	<b>As</b>	<b>10</b>	<b>μg/L</b>
Κάδμιο	Cd	5	μg/L
Μόλυβδος	Pb	10	μg/L
Νικέλιο	Ni	20	μg/L
Σελήνιο	Se	10	μg/L
<b>Υδράργυρος</b>	<b>Hg</b>	<b>1</b>	<b>μg/L</b>
<b>Χαλκός</b>	<b>Cu</b>	<b>2</b>	<b>mg/L</b>
Χρώμιο	Cr	50	μg/L

## **B. ΧΗΜΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ**

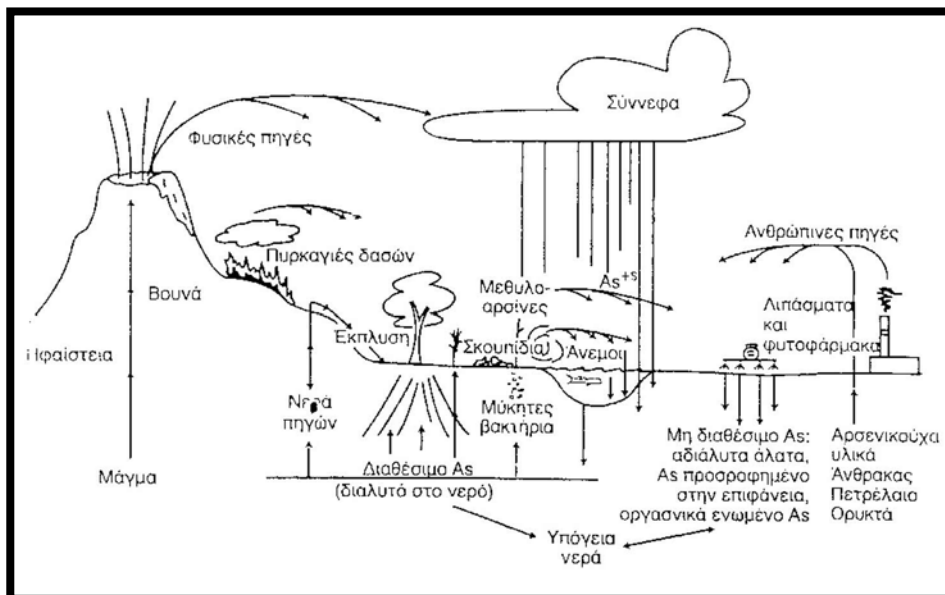
### **1. ΑΡΣΕΝΙΚΟ**

#### **1.1 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ - ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ**

Το αρσενικό ήταν γνωστό από την αρχαιότητα ακόμη, και οι τοξικές του ιδιότητες αναφέρονται από πολλούς αρχαίους συγγραφείς. Ο Αριστοτέλης ανέφερε πρώτος τη σανδαράχη ενώ ο Θεόφραστος τη λέξη αρσενικό<sup>14</sup>. Στη φύση βρίσκεται ελεύθερο σε μικρές ποσότητες, ενώ σαν φυσικές πηγές αρσενικού είναι κυρίως οι ηφαιστιογενείς δράσεις και η σήψη της φυτικής ύλης<sup>13,37</sup>. Καταλαμβάνει την 33<sup>η</sup> θέση του περιοδικού πίνακα, ανήκει στη VA ομάδα στοιχείων, κάτω από το φώσφορο, και στην τέταρτη περίοδο, μετά το γερμάνιο.<sup>6</sup> Έχει ατομικό αριθμό 33 και σχετική ατομική μάζα  $74,92\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  είναι άοσμο, χωρίς ιδιαίτερη γεύση, γεγονός που καθιστά την ανίχνευση του ιδιαίτερα

δύσκολη.<sup>24</sup> Προσβάλλεται εύκολα από τα αλογόνα, καίγεται στον αέρα με κυανή φλόγα και σχηματίζει τριοξείδια του αρσενικού ( $As_2O_3$ ), και αντιδρά εύκολα με τα ανόργανα οξέα. Η συνηθέστερη μορφή του στη φύση είναι ενωμένο με τη μορφή θειούχων κυρίως ενώσεων, όπως είναι η ερυθρή και η κίτρινη σανδαράχη. Περιέχεται σχεδόν σε όλα τα θειούχα ορυκτά του χαλκού, του μολύβδου και του ψευδαργύρου και συνοδεύει τα μέταλλα αυτά στις διαδικασίες εξόρυξης, επεξεργασίας και εμπλουτισμού<sup>14,37</sup>. Τα περισσότερα φυσικά νερά περιέχουν αρσενικό σε συγκεντρώσεις άνω των 5  $\mu\text{g/l}$ . Είναι τοξικό και καρκινογόνο, ενώ η τοξικότητα του εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως για παράδειγμα χημική και φυσική μορφή του αρσενικού, ο χρόνος έκθεσης ή η δόση<sup>35</sup>. Ωστόσο σε μικρές ποσότητες έχει χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν και στην ιατρική, για τη θεραπεία της λευχαιμίας καθώς και στην αντιμετώπιση της σύφιλης. Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται ο κύκλος του αρσενικού στη φύση.

Σχήμα 2. Βιογεωχημικός κύκλος του αρσενικού στη φύση.



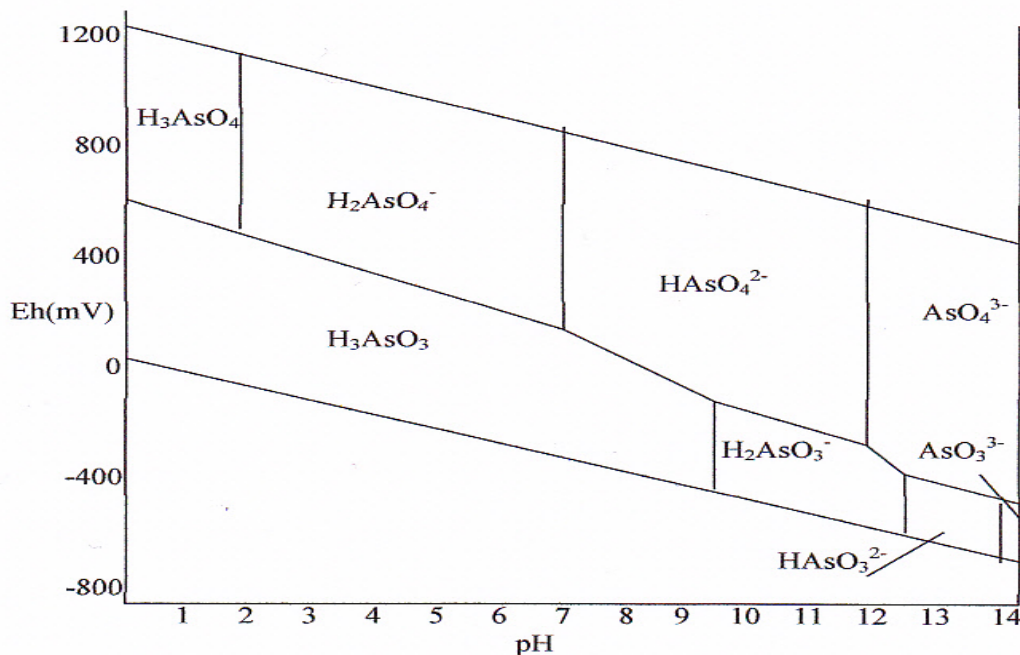
## 1.2 ΜΟΡΦΕΣ - ΧΡΗΣΕΙΣ

Το στοιχειακό αρσενικό απαντάται σε πολλές μορφές από τις οποίες οι περισσότερες χαρακτηριστικές είναι το γ-αρσενικό (μεταλλικό), το καστανόχρωμο ή άμορφο ή β-αρσενικό (μέλαν) και το κίτρινο ή α-αρσενικό το οποίο έχει μορφή κρυσταλλική, ρομβοεδρική. Επίσης μπορεί να υπάρξει σε ανόργανη ή οργανική μορφή. Η κατανόηση της διαφοράς μεταξύ του ανόργανου και οργανικού αρσενικού είναι σημαντική επειδή **οι οργανικές μορφές είναι συνήθως λιγότερο επιβλαβείς από τις ανόργανες μορφές**. Ενώ τα τρόφιμα μπορούν να περιέχουν ανόργανες και οργανικές μορφές αρσενικού, οι πρώτιστα **ανόργανες μορφές είναι παρούσες στο νερό**.<sup>6</sup> Υπάρχουν δύο μορφές ανόργανου αρσενικού που εμφανίζεται στο υπόγειο νερό. Μπορεί να βρεθεί σε αυτό με τη μια ή την άλλη μορφή, ή σε συνδυασμό και των δύο. Αυτές είναι το πεντασθενές αρσενικό (που καλείται επίσης ως As [V] ,(+5) και αρσενικό άλας) και το τρισθενές αρσενικό (που καλείται επίσης όπως και As [III], (+3) και αρσενικόωδη). Αν και οι δύο μορφές είναι ενδεχομένως επιβλαβείς στην ανθρώπινη υγεία, το τρισθενές αρσενικό θεωρείται επιβλαβέστερο από το πεντασθενές. Το τρισθενές είναι γενικά δυσκολότερο να αφαιρεθεί από το πόσιμο νερό απ' ό,τι το πεντασθενές. Παρ' αυτά το  $As^{+3}$  μπορεί να μετατραπεί σε  $As^{+5}$  με την παρουσία ενός αποτελεσματικού οξειδωτικού όπως το ελεύθερο χλώριο.<sup>9</sup>

Πίνακας 3. κυριότερες μορφές αρσενικού σε φυσικά νερά.<sup>8</sup>

Μορφές	Όνομα	Οξειδωτική Βαθμίδα
$AsO_4^{4-}$	Αρσενικά	+5
$AsO_3^{3-}$	Αρσενικόωδη	+3
$CH_3As(CH_3)_2$	MMA	+3
$(CH_3)_2AsOOH$	DMMA	+1
$AsH_3$	Αρσίνη	-3
$(CH_3)_2AsH$	Διμεθυλαρσίνη	-3
$(CH)_3As$	Τριμεθυλαρσίνη	-3

Τα αρσενικόδη και αρσενικά άλατα παρουσιάζουν σημαντικό ενδιαφέρον μιας και σε κατάλληλες οξειδοαναγωγικές συνθήκες και pH μεταβάλουν τη μορφή τους.



Σχήμα 3. Εναλλαγή αρσενικών και αρσενικωδών σε σχέση με το pH και τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες. Σε αναγωγικές συνθήκες  $Eh < 0$  και pH 7-8 παρατηρείται ότι το αρσενικό βρίσκεται υπό μορφή αρσενικωδών αλάτων. Από τις μετρήσεις του pH που έγιναν στο πόσιμο νερό των γεωτρήσεων ευρέθη ότι συνήθως κυμαίνονται μεταξύ 7 και 8. Σε οξειδωτικό περιβάλλον  $Eh > 0$  για το ίδιο pH τα αρσενικόδη άλατα μετατρέπονται σε αρσενικά.<sup>6,8</sup>

### 1.3. ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ ΣΤΟ ΝΕΡΟ

Τα περιβαλλοντικά επίπεδα αρσενικού ποικίλλουν. Συγκεντρώσεις περισσότερο τοξικές (ανόργανες ενώσεις) βρίσκονται στον αέρα κοντά στις βιομηχανικές πηγές, στο υπόγειο νερό στις περιοχές με τη φυσική γεωλογική μόλυνση και στα χώματα ή στα ιζήματα κοντά στις πηγές μόλυνσης. Συγκεντρώσεις λιγότερο τοξικές (οργανικές ενώσεις) βρίσκονται ιδιαίτερα στα ζώα κυρίως στα θαλασσινά. Στον αέρα, τα επίπεδα είναι χαμηλότερα στις απομακρυσμένες αγροτικές περιοχές, υψηλότερα στις αστικές περιοχές και πολύ



υψηλότερα κοντά στις βιομηχανικές πηγές. Οι συγκεντρώσεις αρσενικού στο νερό είναι πολύ χαμηλότερες από ότι στην ιλύ.<sup>14</sup>

Η ανθρώπινη υγεία τίθεται σε μέγιστο κίνδυνο από την πρόσληψη πόσιμου νερού μολυσμένου με αρσενικό λόγω των διάφορων πηγών αυτού στο περιβάλλον. Η μόλυνση αρσενικού μιας πηγής πόσιμου νερού προκύπτει είτε από ανθρωπογενείς, είτε από τις φυσικές πηγές. Ωστόσο κυριότερη πηγή μόλυνσης αποτελούν οι ανθρώπινες δραστηριότητες. Σαν φυσικές πηγές μόλυνσης θεωρούνται κυρίως οι ηφαιστειογενείς δράσεις η σήψη της φυτικής ύλης<sup>13</sup>, καθώς και η ύπαρξη γεωθερμικών πεδίων, ενώ το αρσενικό υπάρχει μέσα στο φλοιό της γης και εισέρχεται μέσα στα στρώματα του νερού λόγω της διάβρωσης και της μετακίνησης του εδάφους.<sup>14,24,6</sup> Οι συγκεντρώσεις του αρσενικού στα υπόγεια νερά ποικίλουν ανάλογα με το είδος του πετρώματος (ιζηματώδη, πυριγενή, κ.α.). Η παρουσία του αρσενικού στο φυσικό υπόγειο νερό οφείλεται συνήθως στο μετάλλευμα αρσενοπυρίτης, το οποίο ανευρίσκεται στα ιζηματώδη πετρώματα.<sup>9</sup> Ανθρωπογενείς πηγές μόλυνσης των υπόγειων νερών θεωρούνται η μεταλλουργία(χαλκού, χρυσού και ασημιού),μέρη όπου γίνονται καύσεις υλικών που εξορύσσονται από τη γη, όπως το κάρβουνο ή το πετρέλαιο<sup>4</sup>, η γεωργία (χρήση και έκχυση στο έδαφος παρασιτοκτόνων, μυκητοκτόνων και λιπασμάτων), η βιομηχανία (βιομηχανικά απόβλητα, συντηρητικά ξυλείας, χρωστικές ουσίες, βαφές, παρασκευή φυτοφαρμάκων μυκητοκτόνων και λιπασμάτων κ.α.)<sup>14,6,13,36</sup>

Το πόσιμο νερό προέρχεται από ποικίλες πηγές. Αυτές οι πηγές περιλαμβάνουν τα νερά επιφάνειας (θάλασσα, ποτάμια, λίμνες, δεξαμενές), τα υπόγεια νερά (υδροφόρα στρώματα) και τα όμβρια ύδατα. Το αρσενικό ρυπαίνει τα νερά, είτε επιφανειακά, είτε υπόγεια. Στα υπόγεια νερά η ύπαρξη του αρσενικού 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 στα νερά το αρσενικό

μπορεί να βρεθεί και λόγω της απόρριψης στερεών και υγρών αποβλήτων, τα οποία περιέχουν αρσενικό, προερχόμενα από ανθρώπινες δραστηριότητες.<sup>6</sup> Μερικοί επιστήμονες κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η εμφάνιση του αρσενικού στο υπόγειο νερό οφείλεται στις μεταβολές του γεωχημικού περιβάλλοντος λόγω της έντονης άρδευσης και της υπερβολικής χρήσης φωσφορικών λιπασμάτων. Η κινητικότητα του στοιχείου σχετίζεται με το **διαλυμένο οξύγονο**, το **pH**, τα **φωσφορικά**, τα **νιτρικά**, κλπ. Επίσης με την αύξηση του πάχους της ζώνης αερισμού λόγω των υπεραντλήσεων, το πάνω μέρος των ένυδρων υδροφορέων γίνεται άνυδρο και με τον τρόπο αυτό συμβάλλει στην απελευθέρωση του αρσενικού και τη μεταφορά του στο υπόγειο νερό.<sup>7</sup> Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τιμές αρσενικού σε υπόγεια νερά ανά τον κόσμο. Τέλος στα τσιγάρα περιέχεται αρσενικό το οποίο προέρχεται από τον ψεκάσμο, με αρσενικούχα παρασιτοκτόνα των καπνών.<sup>14,6</sup>

*Πίνακας 4. Συγκεντρώσεις αρσενικού σε υπόγεια νερά ανά τον κόσμο.<sup>6</sup>*

	<b>Χώρα</b>	<b>μg As/l</b>	<b>Σύσταση υδροφορέα</b>
<b>1</b>	Ταϊβάν	10-1820	Ιζήματα, μαύροι σχιστόλιθοι
<b>2</b>	Μπαγκλαντές	0,5-2500	Ιζήματα δέλτα με οργανικά υλικά
<b>3</b>	Δυτική Βεγγάλη	10-3200	Ιζήματα δέλτα με οργανικά υλικά
<b>4</b>	Μογγολία	1-2400	Αμμώδεις εναποθέσεις και ιζήματα
<b>5</b>	Ταϊλάνδη	1-5000	Αμμώδης
<b>6</b>	Αργεντινή	1-5300	Ηφαιστειακή στάχτη
<b>7</b>	Χιλή	100-1000	Ηφαιστειακές εναποθέσεις
<b>8</b>	Μεξικό	8-620	Ηφαιστειακά ιζήματα
<b>9</b>	ΗΠΑ Αριζόνα	-1300	Αμμώδεις βάσεις
<b>10</b>	ΗΠΑ Καλιφόρνια	1-2600	Γέμισμα ιζημάτων
<b>11</b>	ΗΠΑ Νεβάδα	-2600	
<b>12</b>	ΗΠΑ Αλάσκα	-10000	Αμμώδης, ορυχεία
<b>13</b>	Καναδάς	50-3000	Απόβλητα ορυχείων
<b>14</b>	ΗΠΑ	-1400	Πεδινές εναποθέσεις
<b>15</b>	ΗΠΑ Ντακότα	-2000	Ιζήματα λιμνών
<b>16</b>	Αγγλία	0,5-580	Φλέβες θειούχων ορυκτών
<b>17</b>	Ουγγαρία -Ρουμανία	2-176	Αμμώδης πεδιάδα

## 1.4 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ-ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ

### 1.4.1 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ

Το αρσενικό εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό με την αναπνοή, τις τροφές και την απορρόφηση από το δέρμα. Είναι δηλητήριο των κυττάρων, επειδή εμποδίζει την οξειδωτική τους ικανότητα. Η εισπνοή ενώσεων του αρσενικού προκαλεί καρκίνο του πνεύμονα, ο οποίος έχει παρατηρηθεί σε εργαζομένους σε χυτήρια χαλκού, ορυχεία χρυσού και εργοστάσια παραγωγής παρασιτοκτόνων. Το πόσιμο νερό και ειδικότερα τα υπόγεια νερά αποτελούν σημαντική πηγή αρσενικού για τον πληθυσμό πολλών περιοχών.<sup>14</sup>

Η τοξικότητα των ενώσεων του αρσενικού εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, σπουδαιότεροι των οποίων θεωρούνται α)η **διαλυτότητα** και β)η **ύπαρξη O<sub>2</sub> στο μόριο της ένωσης**. Στην πρώτη περίπτωση οι μη διαλυτές ενώσεις του μετάλλου είναι θεωρητικά απαλλαγμένες τοξικότητας. Γενικότερα, είναι γνωστό ότι τα αδιάλυτα άλατα του αρσενικού και οι οργανικές ενώσεις έχουν μικρότερη τοξικότητα από τις διαλυτές ανόργανες ενώσεις του μετάλλου (αρσενικόδες νάτριο, αρσενικόδες οξύ). Έτσι, οι ενώσεις του πεντασθενούς αρσενικού [As<sup>5+</sup>-αρσενικές] είναι λιγότερο τοξικές από αυτές του τρισθενούς αρσενικού [As<sup>3+</sup> -αρσενικές], προφανώς λόγω της χαμηλότερης διαλυτότητας των πρώτων. Πρέπει να γραφεί ότι απ' όλες τις ενώσεις του αρσενικού εκτός της αρσίνης (AsH<sub>3</sub>), το τριοξείδιο του αρσενικού (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) παρουσιάζει τη μεγαλύτερη τοξικότητα. Στη δεύτερη περίπτωση, πιστεύεται ότι η τοξικότητα μιας αρσενικούχου ένωσης εξαρτάται, κυρίως, από την παρουσία στο μόριό της O<sub>2</sub> με μοναδική εξαίρεση την αρσίνη (AsH<sub>3</sub>) και τα παράγωγά της. Επιπτώσεις από την τοξική δράση του αρσενικού παρουσιάζονται **στο Παράρτημα II (Α)**.

Οι δυσχέρειες για τον καθορισμό του βαθμού τοξικότητας των ενώσεων αρσενικού, είναι κυρίως δυο: η ύπαρξη ατομικής προδιάθεσης, και οι άμεσες αντιδράσεις του πεπτικού συστήματος. Ως μέση θανατηφόρος δόση του αρσενικού θεωρούνται τα **150 mg**, υπάρχουν, παρ' όλα αυτά, περιπτώσεις κατά τις οποίες μετά από λήψη αρκετά υψηλών δόσεων τα άτομα δεν είχαν κακή εξέλιξη.<sup>14,2</sup> Έτσι, αναφέρεται π.χ. περίπτωση κατά την οποία ελήφθησαν 3g  $As_2O_3$  μέσα σε 60ml νερού, παρ' αυτά η υγεία του ασθενή αποκαταστάθηκε μέσα σε δώδεκα ημέρες.

Έτσι δικαιολογείται η ύπαρξη ατομικής προδιάθεσης που προαναφέρθηκε, ενώ σχετικά με τις αντιδράσεις του πεπτικού αναφέρονται παρακάτω με επιφύλαξη κάποιες τιμές κυρίως λόγω των αντιδράσεων (εμετοί, διάρροια) του οργανισμού, μετά από λήψη που έχουν ως αποτέλεσμα την έλλειψη δυνατότητας αναζήτησης σταθερής σχέσης μεταξύ της ληφθείσης και της απορροφηθείσης ποσότητας As, ώστε να είναι δυνατός ο ακριβής προσδιορισμός των "ένοχων" τιμών εμφάνισης των επενεργειών του As (δηλ. αρχικής πρόσληψης As).

*Σε δηλητηρίαση με ( $As_2O_3$ ) τριοξείδιο του αρσενικού, ατόμου βάρους 70Kg\* και σε δόση:*

0,20-0,25g παρατηρείται θάνατος μέσα σε λίγες ώρες

0,15-0,20g παρατηρείται θάνατος μέσα σε ώρες (οξεία δηλητηρίαση)

0,10-0,15g παρατηρείται θάνατος εντός άλλοτε άλλου χρονικού διαστήματος

0,05-0,10g παρατηρείται έκδηλη δηλητηρίαση

0,03-0,04g παρατηρείται εκδήλωση των πρώτων συμπτωμάτων<sup>14</sup>

Γενικά η θανατηφόρος δόση του ( $As_2O_3$ ) υπολογίζεται σε **70-180mg** ή περίπου **1-2mg  $As_2O_3$ /kg Σ.Β.**, ενώ των οργανικών ενώσεων του αρσενικού σε **0,1-0,5gr As/kg Σ.Β.**<sup>14,53</sup> Τέλος, ο βιολογικός χρόνος ημιζωής των οργανικών ενώσεων του αρσενικού είναι περίπου 20 ώρες και των ανόργανων 10 ώρες.<sup>53</sup>

#### 1.4.2 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ

Από την κατάποση αρσενικού προκαλείται καρκίνος του δέρματος, του ήπατος, της ουροδόχου κύστης, του πνεύμονα καθώς και των νεφρών. Επίσης παρατηρούνται επιπτώσεις στο καρδιαγγειακό σύστημα με αποτέλεσμα τη μείωση της συσταλτικότητας του μυοκαρδίου, επιπτώσεις στο γαστρεντερικό σύστημα με αποτέλεσμα την απόπτωση του βλεννογόνου και τη διαφυγή πλάσματος, καθώς και επιπτώσεις στο ανοσοποιητικό σύστημα με αποτέλεσμα την καταστολή παραγωγής αντισωμάτων από αυξημένη ποσότητα αρσενικού<sup>14,24,6</sup>.

Από το γαστρεντερικό σωλήνα απορροφάται το 90% των διαλυτών ανόργανων και των οργανικών ενώσεων του μετάλλου. Έτσι. Μετά την απορρόφησή του, το αρσενικό συνδέεται αρχικά με σφαιρίνες του αίματος και κατανέμεται, μέσα σε 24 ώρες, στο ήπαρ, στους νεφρούς και στους πνεύμονες από τους οποίους και απομακρύνεται ταχέως. Αντίθετα, 30 ώρες μετά τη λήψη του, αρχίζει να συσσωρεύεται, σε ικανή συγκέντρωση 0,113-0,760mg As/100 g στις τρίχες, στο δέρμα και στα νύχια (πίνακας 5), λιγότερο δε στο επιθήλιο του άνω τμήματος του γαστρεντερικού, στο θυρεοειδή και στα οστά. Το αρσενικό ελαττώνει την ένταση των οξειδοαναγωγών, παρεμποδίζει τις ανταλλαγές των αερίων μεταξύ αίματος και ιστών, ενώ παράλληλα ασκεί παραλυτική επενέργεια στις λείες μυικές ίνες. Επίσης αντικαθιστά το φωσφόρο των οστών, όπου μπορεί και παραμένει επί έτη. Το αίμα περιέχει αρσενικό σε συγκεντρώσεις( **0,02-1**)**μg As/mL** περίπου. Μικρές ποσότητες αρσενικού διέρχονται και τον αιματοεγκεφαλικό «φραγμό». Η απέκκριση ακολουθεί διφασικό μοντέλο κινητικής και αρχίζει 4-8 ώρες από τη λήψη. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα νεφρικά σωληνάρια μπορεί να μετατρέψουν το  $As^{5+}$  σε  $As^{3+}$ . Κύρια οδός απέκκρισης είναι τα ούρα, ενώ στα κόπρανα, στον ιδρώτα τη χολή και στο γάλα απεκκρίνεται σε πολύ μικρό ποσοστό (περίπου 10%).<sup>14,6,11</sup>

Πίνακας 5. Συγκεντρώσεις του αρσενικού σε διάφορα όργανα και ιστούς.<sup>6</sup>

	Όργανο ή ιστός	Μέσος όρος (μg As/Kg ξηρού βάρους)
1	Αίμα	40
2	Μυελός	10
3	Μαλλιά	460
4	Καρδιά	20
5	Νεφρά	30
6	Συκώτι	30
7	Πνευμόνια	80
8	Μυς	60
9	Νύχια	280
10	Πάγκρεας	50
11	Προστάτης	40
12	Επιδερμίδα	80
13	Σπλήνας	20
14	Στομάχι	20
15	Δόντια	50
16	Θυρεοειδής	40

Έρευνες έδειξαν ότι υπάρχει σχέση ανάμεσα στις βιοχημικές διεργασίες που παρατηρούνται στη δηλητηρίαση με αρσενικό, με την αβιταμίνωση B<sub>1</sub>. Παράλληλα, είναι γνωστό ότι κατά τη διάρκεια της αβιταμίνωσης B<sub>1</sub>, λόγω καταστροφής του συνενζύμου αυτού της αποκαρβοξυλάσης, παρατηρούνται διαταραχές του διαμέσου μεταβολισμού των γλυκιδίων, με αποτέλεσμα την αναστολή της παραγωγής του ATP και λιπιδίων, χωρίς να επηρεάζεται ο μεταβολισμός των πρωτεϊνών. Η ύπαρξη ισχυρής θετικής συσχέτισης ανάμεσα στον καρκίνο του δέρματος, το αγγειοσάρκωμα και της λήψης νερού μολυσμένου με ανόργανες ενώσεις του τρισθενούς αρσενικού, καθώς επίσης η θετική συσχέτιση μεταξύ της εισπνοής σωματιδίων αρσενικού κατά την επαγγελματική έκθεση και της πρόκλησης καρκίνου του πνεύμονος, καταδεικνύει ότι το αρσενικό πρέπει να χαρακτηριστεί ως καρκινογόνο για τον άνθρωπο.<sup>14,8</sup>

Πίνακας 6 . Πιθανότητα εμφάνισης καρκίνου στον άνθρωπο σε σχέση με τη συγκέντρωση του αρσενικού στο πόσιμο νερό.<sup>6</sup>

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

Οι δραματικές αυξήσεις στη θνησιμότητα από τους εσωτερικούς καρκίνους έχουν αναφερθεί στην Ταϊβάν και τη Χιλή. Στην Ταϊβάν, οι πληθυσμοί που εκτέθηκαν στις υψηλές συγκεντρώσεις του αρσενικού στο πόσιμο νερό τους, μέσο όρο **800 mg As/L**, είχαν ως αποτέλεσμα την εμφάνιση του καρκίνου της ουροδόχου κύστης. Στην περιοχή της βόρειας Χιλής, **5-10%** όλων των θανάτων που εμφανίζονται μεταξύ εκείνων μετά την ηλικία των 30 αποδόθηκαν στους προκαλούμενους από αρσενικό εσωτερικούς καρκίνους, ειδικότερα καρκίνος της ουροδόχου κύστης και καρκίνος πνευμόνων όπου οι μέσες εκθέσεις ήταν της τάξεως **500mg As/L**. Στην Αργεντινή, μια μελέτη θνησιμότητας σε μια περιοχή εκτεθειμένη με αρσενικό βρήκε τους αυξανόμενους κινδύνους καρκίνου αθροιστών και πνευμόνων μεταξύ των ανδρών και των γυναικών από το 1986 ως το 1991, αν και οι συγκεντρώσεις ήταν χαμηλότερες (μέσος όρος 178μg As/L) απ' ότι στην Ταϊβάν και τη Χιλή. Είκοσι ή τριάντα έτη μετά από την έκθεση του αρσενικού, οι εσωτερικοί καρκίνοι (πνεύμονας, νεφρό, συκώτι και κύστη) εμφανίζονται μεταξύ 10%.<sup>14,53</sup>

## 2.ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΣ



### 2.1 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ – ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Ο υδράργυρος ήταν γνωστός στον άνθρωπο πριν από πολλές χιλιάδες χρόνια. Σχεδόν σε κάθε πολιτισμό, υπάρχουν αρκετές μαρτυρίες ότι τον χρησιμοποιούσαν στη βιομηχανική τεχνολογία, καθώς και στην Ιατρική. Ωστόσο γνωστές ήταν από την αρχαιότητα και οι τοξικές επιδράσεις του υδράργυρου σε άτομα επαγγελματικός εκτεθειμένα. Στους Κινέζους φαίνεται να είναι γνωστός από το 3000π.Χ. ενώ έχει βρεθεί σε τάφους που χρονολογούνται από το 1600π.Χ.. Οι αρχαίοι Έλληνες χρησιμοποιούσαν τον υδράργυρο για την παρασκευή αλοιφών ενώ οι Ρωμαίοι ως συστατικό σε καλλυντικά. Ο Αριστοτέλης και ο Θεόφραστος το αναφέρουν ως υγρός άργυρος , ενώ ο Διοσκουρίδης και ο Πλίνιος ως ύδωρ του αργύρου ή υδράργυρο. Στο μεσαίωνα χρησιμοποιήθηκε για τη θεραπεία ασθενειών ενώ οι αλχημιστές τον χρησιμοποίησαν για την παραγωγή χρυσού. Ο υδράργυρος βρίσκεται στη 80<sup>η</sup> θέση του περιοδικού πίνακα, ανήκει στη ΙΒ ομάδα στοιχείων και στη 5<sup>η</sup> περίοδο. Έχει ατομικό αριθμό 80 και ατομική μάζα 200.59g\*mol<sup>-1</sup>. Δεν είναι εύφλεκτος και δεν έχει καμία μυρωδιά. Είναι αδιάλυτος στο νερό (Hg<sup>0</sup>), αντιδρά με πολλά στοιχεία, και αρκετά πτητικός. Εξατμίζεται σε θερμοκρασία δωματίου, και εύκολα εισπνέεται όπως φαίνεται στον πίνακα 7, ενώ είναι το πυκνότερο γνωστό υγρό στοιχείο.<sup>14,33</sup>



Πίνακας 7. Συγκεντρώσεις Hg στον ατμοσφαιρικό αέρα, συναρτήσει της θερμοκρασίας<sup>14</sup>

Θερμοκρασία σε °C	Συγκέντρωση Hg (σε mg/m <sup>3</sup> )
20	15
30	34
40	69
100	3260

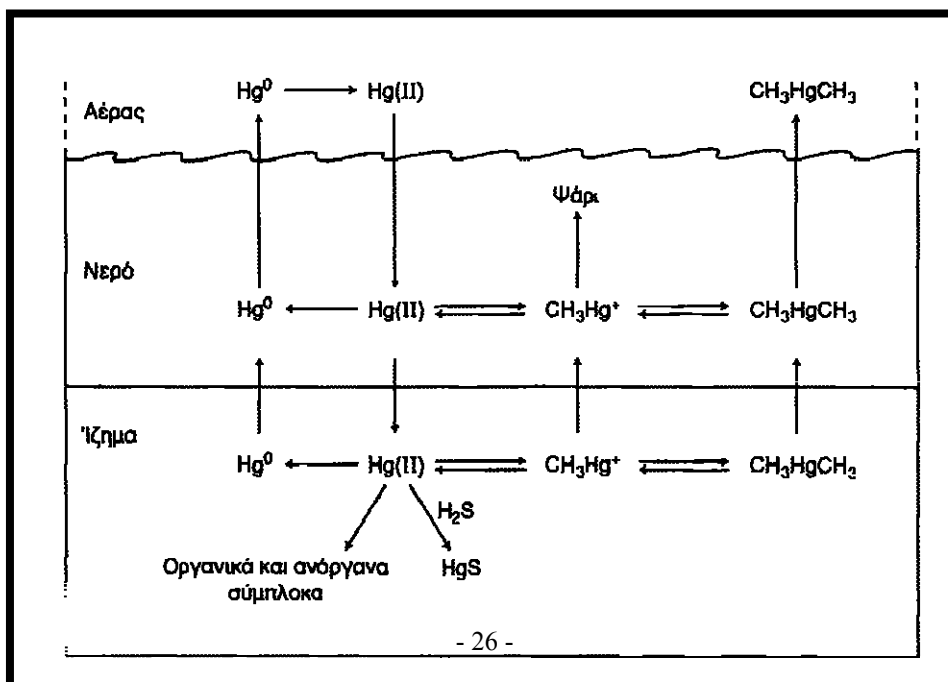
## 2.2 ΜΟΡΦΕΣ - ΧΡΗΣΕΙΣ

Ο στοιχειώδης υδράργυρος, που περιλαμβάνει 95%-99% του υδραργύρου στην ατμόσφαιρα, μπορεί να αιωρείται μέχρι και ένα έτος πριν αποθεθεί στο έδαφος ή στο νερό.<sup>54</sup> Είναι το μόνο μέταλλο το οποίο είναι υγρό σε συνήθη θερμοκρασία και αναδίδει ατμούς οι οποίοι είναι εξαιρετικά δηλητηριώδεις.<sup>14</sup> Απαντάται επίσης υπό μορφή μονοσθενούς (Hg<sup>+</sup>) ή δισθενούς (Hg<sup>+2</sup>) ιόντος, τόσο σε ανόργανες όσο και οργανικές ενώσεις. Στις ανόργανες ενώσεις του σχηματίζει άλατα είτε λιγότερο διαλυτά στο νερό (π.χ. χλωριούχο άλας του μονοσθενή Hg<sup>+</sup> ή ο θειούχος υδράργυρος HgS που είναι εξαιρετικά δυσδιάλυτος), και επομένως λιγότερο τοξικά, είτε ευδιάλυτα άλατα, όπως ο διχλωριούχος υδράργυρος HgCl<sub>2</sub> (δισθενή ιόν του).<sup>53</sup> Άλλες ανόργανες ενώσεις είναι ο κυανιούχος υδράργυρος [Hg(CN)<sub>2</sub>], ο διωδιούχος υδράργυρος (HgI<sub>2</sub>), ο οξυκυανιούχος υδράργυρος [HgO.Hg(CN)<sub>2</sub>] κλπ. Στη μορφή **ανόργανων ενώσεων** ο υδράργυρος παρουσιάζει την τυπική τοξικότητα των ενώσεων των βαρέων μετάλλων, δηλ. είναι ισχυρότατα νεφροτοξικός.<sup>43</sup>

Στις οργανικές ενώσεις του, ο υδράργυρος σχηματίζει τις λεγόμενες οργανομεταλλικές ενώσεις με τον πολύ σταθερό δεσμό (C-Hg). Από αυτές τις ενώσεις, εκείνες που ενδιαφέρουν περισσότερο από άποψη επικινδυνότητας για τον ανθρώπινο οργανισμό, είναι τα αλκυλ-Hg-παράγωγα (R-Hg<sup>+</sup>). Εδώ ανήκουν ο (μεθυλ-) και (αιθυλ-) υδράργυρος, παράγωγα τα οποία με τη μορφή αλάτων (χλωριούχων) χρησιμοποιήθηκαν κατά το παρελθόν ως μυκητοκτόνα.<sup>14</sup> Η

μεθυλίωση του Hg είναι μία πολύπλοκη βιοχημική διαδικασία που περιλαμβάνει πολλούς μηχανισμούς. Εμφανίζεται τόσο στο γλυκό όσο και στο θαλασσινό νερό. Κάτω από αερόβιες συνθήκες βακτήρια (*Pseudomonas spp*) που απομονώθηκαν είτε από το χώμα ή το ίζημα (λιμνών, ποταμών), είτε από σπλάγχνα (βλεννώδης επιφάνεια) ψαριών, διαπιστώθηκε ότι μπορούν να μεθυλιώσουν τον Hg των ανόργανων ενώσεων. Το ίδιο μπορεί να συμβεί και σε αναερόβιες συνθήκες, από κάποια άλλα βακτήρια (μεθανογόνα), επίσης.<sup>53</sup> Τα ένζυμα αυτών των "υδραργυροανθεκτικών" βακτηρίων μπορούν να προκαλέσουν μια ποικιλία χημικών αλλαγών στον υδράργυρο και στις ενώσεις του: οξείδωση/αναγωγή, μεθυλίωση/απομεθυλίωση. Το τελικό αποτέλεσμα όλων αυτών των ενζυμικών αντιδράσεων είναι η απομάκρυνση κάθε μορφής υδραργύρου από τις αποικίες των βακτηρίων, μέσω σχηματισμού πτητικών, δυσδιάλυτων, ή λιποδιαλυτών μορφών (οργανοϋδραργυρικών ενώσεων), που φεύγουν μεν από τα βακτηρίδια, αλλά παραλαμβάνονται και επιβαρύνουν άλλους ανώτερους οργανισμούς (πλαγκτόν, μικρά και μεγάλα ψάρια) και μπορούν μέσω της τροφικής αλυσίδας να φτάσουν μέχρι και τον άνθρωπο.<sup>43</sup>

Εξαιτίας της πτητικότητας του ο  $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ , εξατμίζεται από το νερό σχετικά γρήγορα, εκτός αν μετατραπεί στη μονομεθυλική μορφή ( $\text{HgCH}_3^+$ ) σε όξινη συνθήκες. Ο σχηματισμός και η τύχη του  $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$  και άλλων μορφών του Hg σε μια υδάτινη μάζα δίνεται στο σχήμα 4.



Σχήμα 4. Ο κύκλος του υδράργυρου σε νερό.<sup>13</sup>

Οι διάφορες ενώσεις του υδραργύρου έχουν και διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα να εμφανίζονται και διαφορετικά συμπτώματα στον άνθρωπο.<sup>14,13</sup>

Παρόλο που οι ανόργανες μορφές υδραργύρου δεν βιοσυσσωρεύονται, και αποβάλλονται ταχύτερα από τον οργανισμό σε σχέση με τις οργανικές, όλες οι μορφές του θεωρούνται επικίνδυνες και δηλητηριώδης.<sup>14,38,33</sup>

### **2.3 ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ ΣΤΟ ΝΕΡΟ**

Ο υδράργυρος είναι ένα φυσικά εμφανιζόμενο στοιχείο που μπορεί να βρεθεί σε όλο το περιβάλλον και να καταλήξει τελικά στο έδαφος ή στα ύδατα επιφάνειας, είτε μέσω της ξηράς είτε μέσω της υγρής απόθεσης (βροχή ή χιόνι). Τα όξινα ύδατα επιφάνειας μπορούν να περιέχουν σημαντικά ποσά υδραργύρου. Όταν οι τιμές pH είναι μεταξύ πέντε και επτά, οι συγκεντρώσεις υδραργύρου στο νερό θα αυξηθούν λόγω της κινητοποίησης του από την ιλύ. Απαντάται στο περιβάλλον σε συγκεντρώσεις κάτω του 0,1%, είναι όμως εξαιρετικά τοξικός.<sup>14,9</sup>

Προέρχεται τόσο από φυσικές πηγές ως αυτοφύες μέταλλο (Hg) ή κιννάβαρι (θειούχος υδράργυρος, HgS) όσο και από ανθρωπογενείς. Στις ανθρωπογενείς πηγές συγκαταλέγονται η γεωργία (μυκητοκτόνα), η μεταλλουργία (εξόρυξη χρυσού), η βιομηχανία των πλαστικών, η κατασκευή οργάνων ιατρικής (οδοντιατρικά αμαγάλματα, θερμόμετρα, πιεσόμετρα στήλης υδραργύρου), τα εργοστάσια παραγωγής ενέργειας που χρησιμοποιούν κάρβουνο ή λιγνίτη (υδράργυρος περιέχεται συνήθως σε σημαντική συγκέντρωση στα καυσαέρια αυτών των εργοστασίων), η βιομηχανία πλαστικών, η κατασκευή οργάνων ιατρικής (οδοντιατρικά αμαγάλματα, θερμόμετρα, πιεσόμετρα στήλης υδραργύρου, η βιομηχανία για την παραγωγή βαφών, ηλεκτρικών ειδών, λαμπών

φθορισμού κ.α.), καθώς και η διάθεση ανεπεξέργαστων λυμάτων και απορριμμάτων στις χωματερές. Απ' όλα τα παραπάνω κύριες πηγές επιβάρυνσης θεωρούνται τα εργοστάσια παραγωγής ενέργειας, καθώς και η αποτέφρωση στερεών αποβλήτων που περιέχουν προϊόντα με Hg, όπως π.χ. οι μπαταρίες<sup>14,13</sup>. Αυτή η πηγή ατμοσφαιρικού Hg έχει αυξηθεί σημαντικά στον 20<sup>ο</sup> αιώνα και τώρα συναγωνίζεται την εκπομπή από τα ηφαίστεια. Έχει υπολογιστεί ότι 20.000 τόνοι υδραργύρου περίπου απελευθερώνονται κάθε χρόνο στο περιβάλλον σαν αποτέλεσμα της ανθρώπινης δραστηριότητας. Στις φυσικές πηγές υδραργύρου συγκαταλέγονται η ηφαιστειογενείς δράση, η φυσική εμφάνιση από τα πετρώματα και το χώμα και η αεριοποίηση των ωκεανών. Συγκεντρώσεις υδραργύρου που μετρήθηκαν στο περιβάλλον έδειξαν τιμές **<0.5μg Hg/L** σε επιφανειακά νερά, **<0.0005-0.002μg Hg/L** στον ανοιχτό ωκεανό, **<0.002-0.015μg Hg/L** σε λιμάνια, **<0.2mg Hg/kg** στο έδαφος και **<0.001μg Hg/m<sup>3</sup>** στην ατμόσφαιρα.

Μια από τις μεγαλύτερες περιπτώσεις περιβαλλοντικής ρύπανσης με Hg είναι εκείνη στον κόλπο Minamata. Μεταξύ 1953 και 1960 στον κόλπο Minamata και στη Niigata της Ιαπωνίας προκλήθηκαν πολυάριθμες δηλητηριάσεις από μέθυλο-υδράργυρο, εξαιτίας εργοστασίου παραγωγής βινυλχλωριδίου που χρησιμοποιούσε ως καταλύτη χλωριούχο υδράργυρο. Τα απόβλητα ύδατα του εργοστασίου περιείχαν υψηλές συγκεντρώσεις υδραργύρου ο οποίος με την επίδραση μικροοργανισμών μετατράπηκε σε μέθυλο-υδράργυρο που εισήλθε στη τροφική αλυσίδα (πλαγκτόν) και έτσι με την κατανάλωση κυρίως ψαριών, τα οποία είχαν συγκεντρώσεις ως και 100ppm Hg, προκλήθηκαν 1200 δηλητηριάσεις. Τα συμπτώματα ήταν σοβαρές βλάβες στο νευρικό σύστημα, την όραση, την αφή, την ακοή και την κινητικότητα. Σχετικό φωτογραφικό υλικό υπάρχει στο **Παράρτημα II (B)**. Επίσης μεταξύ 1971 και 1972 στο Ιράκ παρατηρήθηκαν 6000 περιπτώσεις δηλητηριάσεων (από τις οποίες οι 500 ήταν θανατηφόρες) από κατανάλωση ψωμιού το οποίο είχε

παρασκευαστεί με σιτηρά τα οποία είχαν ψεκαστεί με μυκητοκτόνα που περιείχαν ως δραστική ουσία αλκυλ- υδραργυρικά παράγωγα.<sup>14,38,13,33,1,21</sup>

## **2.4 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ-ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ**

### **2.4.1 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ**

Η παρατεταμένη έκθεση σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις υδραργύρου στον αέρα μπορεί να προκαλέσει βλάβη στο νευρικό σύστημα και τα νεφρά, αλλά σπάνια προκαλεί τον θάνατο. Ωστόσο, έχουν αναφερθεί θανατηφόρα συμβάντα μετά από τυχαία έκθεση.<sup>53,56</sup> Η εισπνοή μέτριων ποσοτήτων υδραργύρου για μεγάλα χρονικά διαστήματα μπορεί να προκαλέσει επίσης επιπτώσεις στο ΚΝΣ και τα νεφρά. Η χημική μορφή του υδραργύρου είναι σημαντική για τον προσδιορισμό της πραγματικής τοξικής του επίδρασης.<sup>56</sup> Για παράδειγμα, ο στοιχειακός υδράργυρος δεν διαπερνά τον αιματοεγκεφαλικό φραγμό συνεπώς έχει περιορισμένη δράση στον εγκέφαλο αλλά επιδρά άμεσα στα νεφρά. Ως εκ τούτου, ο στοιχειακός υδράργυρος είναι περισσότερος τοξικός για τα νεφρά από ότι για τον εγκέφαλο. Αντίθετα ο μεταλλικός υδράργυρος, και οι οργανικές μορφές του υδραργύρου, διαπερνούν εύκολα τον αιματοεγκεφαλικό φραγμό και μπορούν να προκαλέσουν εκτός από νεφρική και εγκεφαλική βλάβη.<sup>56</sup> Η έκθεση γίνεται άμεσα μέσω της εισπνοής ατμών, ή έμμεσα από την βρώση ψαριών μολυσμένων με υδράργυρο. Ο μεθυλο υδράργυρος είναι περίπου πέντε φορές πιο επικίνδυνος από τον ανόργανο και τις μεταλλικές του μορφές.<sup>26</sup> Οι χαμηλές συγκεντρώσεις υδραργύρου φαίνεται πως δεν έχουν επιπτώσεις στην υγεία. Έτσι τα σημάδια της τοξικότητας γίνονται αισθητά με τη διαρκή έκθεση σε αυτόν.<sup>56</sup> Υπάρχει μια περίοδος λανθάνουσας κατάστασης μεταξύ της έκθεσης στον υδράργυρο και της εμφάνισης των κλινικών εκδηλώσεων της δηλητηρίασης. Η καθυστέρηση αυτή, οδηγεί στην μη έγκαιρη διάγνωση της βλάβης, και την καθυστερημένη ως εκ τούτου, εφαρμογή της θεραπείας.<sup>53</sup> Η ημιπερίοδος ζωής των ενώσεων του  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  στον άνθρωπο είναι περίπου 70 ημέρες και είναι πολύ μεγαλύτερη απ' αυτή των αλάτων του  $\text{Hg}^{2+}$  (ο βιολογικός

χρόνος ημιζωής των ανόργανων ενώσεων του Hg ανέρχεται σε 40-60 ημέρες). Συνεπώς, ο  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  μπορεί να συσσωρεύεται στο σώμα σε μια πολύ υψηλότερη μόνιμη συγκέντρωση, ακόμη και αν ένα άτομο καταναλώνει σε καθημερινή βάση δόσεις που η κάθε μία ανεξάρτητα δεν θα ήταν επικίνδυνη.<sup>13</sup>

Η επακριβής δόση των ανόργανων ενώσεων του υδραργύρου που προκαλεί δηλητηρίαση δεν είναι γνωστή, οι δε αναφερόμενες τοξικές δόσεις από τους διαφόρους συγγραφείς διαφέρουν σημαντικά.<sup>14</sup> Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας, προτείνεται σαν **ανεκτή εβδομαδιαία πρόσληψη τα 0,3μg Hg** ανά άτομο από τα οποία μόνο τα **0,02μg** μπορούν να είναι **μεθυλικός υδράργυρος** ή πρόσληψη **0,005μg ολικού υδραργύρου/kg** Σ.Β. την εβδομάδα, από τα οποία τα **0,0033μg/kg** Σ.Β. μπορεί να είναι μεθυλδράργυρος.<sup>53</sup>

Γενικά τα **άλατα του  $\text{Hg}^{2+}$**  είναι κατά **πολύ τοξικότερα** αυτών του  **$\text{Hg}^+$** . Ο διχλωριούχος υδράργυρος (καλομέλας) σε δόση **0,15-0,20g** μπορεί να προκαλέσει οξεία δηλητηρίαση και σε δόση **1g** να επιφέρει το θάνατο. Ο διωδιούχος υδράργυρος είναι τοξικός στις ίδιες περίπου δόσεις με το διχλωριούχο. Αντίθετα, ο χλωριούχος υφιδράργυρος ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) επενεργεί τοξικά σε μεγάλες δόσεις, έτσι ώστε η ποσότητα που μπορεί να προκαλέσει το θάνατο να υπολογίζεται σε **10-15g**. Η  $\text{LD}_{50}$  (μέση θανατηφόρος δόση) του κυανιούχου υδραργύρου έχει υπολογισθεί σε **0,15-0,20g** (λήψη από το στόμα).<sup>14</sup>

#### **2.4.2 ΕΠΗΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ**

Όπως αναφέρθηκε, σημαντικό ρόλο στην απορρόφηση και στη κινητική των μορίων υδραργύρου από τον ανθρώπινο οργανισμό παίζει η μορφή του. Ο υδράργυρος που κυκλοφορεί στο αίμα, βρίσκεται σε μικρή αναλογία στο πλάσμα και σε μεγαλύτερη στα ερυθρά αιμοσφαίρια.<sup>14</sup>

Ο **στοιχειακός υδράργυρος** απορροφάται κυρίως από το **αναπνευστικό** σε ποσοστό **περίπου 80%** ενώ από το **γαστρεντερικό** η απορρόφηση είναι αμελητέα (**περίπου 0.01%**). Οι ατμοί του υδραργύρου διαχέονται ευκολότατα

και είναι λιποδιαλυτοί. Εισπνεόμενοι μεταφέρονται στα ερυθρά αιμοσφαίρια όπου υπάρχει ισχυρή συνάφεια. Εκεί μετατρέπεται σε ανόργανη μορφή(οξειδωση), και από εκεί μεταφέρετε σε ολόκληρο το σώμα. Κατακρατείται, πρωτίστως στα νεφρά και το νευρικό ιστό, και έπειτα στο ήπαρ, και στην καρδιά, ενώ απεκκρίνεται κυρίως στα ούρα, στα κόπρανα και από τους πνεύμονες σε μικρότερο ποσοστό.<sup>14,38,34</sup> Συνήθως τα πρώτα συμπτώματα δηλητηρίασης από ατμούς υδραργύρου είναι **πονοκέφαλος, σιελόρροια και μια έντονη μεταλλική γεύση**. Η αποβολή του είναι βραδεία (χρόνος ημιζωής 8 ημέρες). υδραργύρου παρουσιάζεται μια ποικιλία συμπτωμάτων όπως: **αναπνευστική δυσκολία, βήχας, ίλιγγοι, πόνοι στα άκρα, αιμορραγίες στα ούλα, στοματίτιδα, απώλεια δοντιών, μνήμης, και ψυχολογικές διαταραχές, όπως αδυναμία συγκροτημένης σκέψης, άγχος, νευρικότητα και αγοραφοβία (social phobia)**. Η χρόνια δηλητηρίαση με ατμούς υδραργύρου είναι ουσιαστικά ισοδύναμη με την αντίστοιχη δηλητηρίαση από τις οργανοϋδραργυρικές ενώσεις.

43

Τα ιόντα Hg δεσμεύουν τις σουλφυδρυλικές, τις φωσφορικές, τις καρβοξυλικές, τις αμιδικές, και τις αμινομάδες των ενζύμων και πρωτεϊνών. Προκαλούν καθίζηση των πρωτεϊνών των κυττάρων και αναστολή της ενζυμικής δραστηριότητας διαφόρων ενζυμικών συστημάτων όπως των μιτοχονδρίων και των μικροσωματιδίων, οδηγώντας έτσι το κύτταρο σε νέκρωση. Τα ιόντα Hg<sup>+</sup> οξειδώνονται προς Hg<sup>+2</sup> τα οποία έχουν την τάση να ενώνονται με σουλφυδρυλικές ομάδες (-SH) που βρίσκονται σε πρωτεΐνες και ένζυμα. Έτσι, κατανέμονται κυρίως σε όργανα εμπλουτισμένα με τις ουσίες αυτές, όπως τα νεφρά, το ήπαρ, το σπλήνα και τον εγκέφαλο. Οι ενώσεις Hg δεν δρουν εκλεκτικά σε ορισμένα ένζυμα. Στόχο της δράσης τους αποτελεί η κυτταρική μεμβράνη, λόγω των σουλφυδρυλομάδων που συμμετέχουν στη δομή της. Η επίδραση του Hg στο σύστημα Na<sup>+</sup>-K<sup>+</sup>-ATPσης προκαλεί μεταβολές στην εξωκυττάριο και ενδοκυττάριο συγκέντρωση των ιόντων.

Ο **ανόργανος υδράργυρος** απορροφάται δύσκολα από το αναπνευστικό, ενώ ευκολότερα από το γαστρεντερικό (**7-15%**). Η λήψη από το στόμα ανόργανων ενώσεων Hg προκαλεί νέκρωση του βλεννογόνου του γαστρεντερικού. Απεκκρίνεται μέσα από τα ούρα, τα κόπρανα και σε μικρές συγκεντρώσεις στο σίελο και τον ιδρώτα.

Τέλος οι **οργανικές ενώσεις** υδραργύρου απορροφώνται σχεδόν πλήρως από το γαστρεντερικό. Ο μεθυλδράργυρος σε ποσοστό περίπου (**90-95%**), ενώ σε μικρότερο ποσοστό απορροφάται ο φαινυλδράργυρος. Ο μεθυλδράργυρος βρίσκεται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις στο αίμα και τον εγκέφαλο από ότι οι ανόργανες ενώσεις του Hg. Μαζί με τον στοιχειακό υδράργυρο προκαλούν βλάβες στο ΚΝΣ, αλλοιώσεις στον αιματοεγκεφαλικό φραγμό, εξαγγείωση των πρωτεϊνών του πλάσματος, καθώς επίσης και εκφυλιστικές αλλοιώσεις των αισθητικών νεύρων σε μεγαλύτερο βαθμό από αυτές των κινητικών, πιθανόν λόγω διαταραχής του κυτταρικού μεταβολισμού.<sup>14</sup> Εκτός όμως από την ανωμαλία του ΚΝΣ και τη βλάβη στις εγκεφαλικές λειτουργίες, η παρουσία Hg στον οργανισμό είναι υπεύθυνη, για βλάβη στο DNA και χρωμοσωμικές ανωμαλίες, αλλεργικές αντιδράσεις, αρνητικές επιδράσεις στην αναπαραγωγή, όπως βλάβη του σπέρματος, γενετικές ανωμαλίες και αποβολές.<sup>11</sup> Η κυρία οδός απέκκρισης του μεθυλ-υδραργύρου είναι η χολή, μέσω της οποίας μεταφέρεται στο έντερο, σημείο από το οποίο και επαναπορροφάται, σχεδόν εξ ολοκλήρου, μέσω της εντεροηπατικής κυκλοφορίας.

Αξίζει να σημειωθεί ότι ο φαινυλ-υδράργυρος και ο μεθόξυ-αιθύλ-υδράργυρος παρόλο που απορροφώνται με μεγαλύτερη ευκολία σε σχέση με τις ανόργανες ενώσεις, όταν εισέλθουν στον οργανισμό, μεταφέρονται στο αίμα όπου υπάρχει ισχυρή συνάφεια των ερυθροκυττάρων, ο δεσμός Hg-C διασπάται και ο Hg<sup>+</sup> οξειδώνεται προς Hg<sup>2+</sup>. Έτσι εξηγείται και το γεγονός ότι η τοξικότητα των αρύλHg και αλκοξυ-αλκυλ-Hg παραγώγων προσομοιάζει αυτής των ανόργανων ενώσεων υδράργυρου. Επίσης και οι τρεις μορφές του υδράργυρου οφείλουν την τοξική τους δράση στο ότι είναι λιποδιαλυτές, με αποτέλεσμα να



διαπερνούν τις βιολογικές μεμβράνες και να συγκεντρώνονται στους ιστούς. Η συγκέντρωση στο αίμα και τα μαλλιά χρησιμοποιούνται για να εκτιμήσουν τη συγκέντρωση στον οργανισμό.<sup>14,38</sup>

### 3.ΧΑΛΚΟΣ



#### 3.1 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ - ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Ο χαλκός ήταν γνωστός πριν από 6.000 χρόνια περίπου. Η ανακάλυψη του μετάλλου ανάγεται στην τρίτη π.Χ, χιλιετηρίδα (χαλκολιθική περίοδος, 3900- 2500 π.Χ). Η εξόρυξή του πραγματοποιήθηκε στην Κύπρο, από τους Ρωμαίους, από την οποία και πήρε το όνομά του, το οποίο προκύπτει από τη λατινική ονομασία της Κύπρου “Cyprus”. Σύμφωνα με τους αρχαιολόγους ο χαλκός είναι από τα πρώτα μέταλλα που χρησιμοποιήθηκαν από τον άνθρωπο για την κατασκευή όπλων, σκευών, κοσμημάτων, κ.λπ. Έχει χρώμα κόκκινο, με ισχυρή μεταλλική λάμψη, Μετά το χρυσό και τον άργυρο είναι το πιο ελατό και όλκιμο από τα κοινά μέταλλα. Θεωρείται το μέταλλο με τη μεγαλύτερη θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα μετά τον άργυρο. Τηγμένος έχει την ιδιότητα να απορροφά τα αέρια που εκλύονται κατά την ψύξη του. Ο χαλκός εμφανίζει δύο αριθμούς οξείδωσης (+1 και +2). Δεν είναι ιδιαίτερα δραστικό μέταλλο γι' αυτό

και δεν αντιδρά εύκολα με άλλα στοιχεία και δεν χρησιμοποιείται ευρέως ως αναγωγικό. Το οξυγόνο και ο ξερός αέρας δεν τον προσβάλλουν στη συνηθισμένη θερμοκρασία. Αν εκτεθεί στον υγρό αέρα, καλύπτεται από στρώμα πράσινου χρώματος (βασικός ανθρακικός χαλκός).<sup>14,43,40,48,29</sup>

Χαλκός (Cu)				
Αγγλικά	Περίοδος	Ομάδα	Ατομ. Αριθμό	Ατομ. Βάρος
copper	4 <sup>η</sup>	IB	29	63,57
ημείο τήξι (°C)	Σημείο βρασμού (°C)	ιδικό βάρος (g/cm <sup>3</sup> )	Αφθονία στο φλοιό της Γης (ppm)	Αφθονία στη άλασσα (ppm)
<b>1083</b>	<b>2570</b>	<b>8,96</b>	<b>50</b>	<b>0,0009</b>

I : Ag Hg <sup>+</sup> Pb
II : Hg <sup>+</sup> Cu Cd Bi Pb Sn As Sb
III : Fe Mn Ni Co Zn Al Cr
IV : Ca Sr Ba
V : Na K NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> Mg

Πίνακας 8. Ιδιότητες του χαλκού.<sup>43</sup>

### 3.2 ΜΟΡΦΕΣ - ΧΡΗΣΕΙΣ

Ο χαλκός εντοπίζεται κυρίως με τη μορφή καρμάτων παρά ως καθαρός. Μεταξύ των κυριότερων κραμάτων του συμπεριλαμβάνονται οι μπρούντζοι και οι ορείχαλκοι οι οποίοι είναι όροι που χρησιμοποιούνται για πολλά κράματά του. Υπάρχουν 300 είδη ορείχαλκου. Τα νομίσματα που κατασκευάζονται από χρυσό, άργυρο και νικέλιο περιέχουν και χαλκό<sup>48</sup>, ενώ χρησιμοποιείται ευρύτατα στη βιομηχανία λόγω της άριστης ηλεκτρικής και θερμικής αγωγιμότητάς του και της μεγάλης του αντοχής στη διάβρωση. Είναι βιοστατικό στοιχείο, έχει δηλ., την ιδιότητα να παρεμποδίζει την ανάπτυξη μικροοργανισμών στην επιφάνειά του.<sup>14,43</sup>

Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO) Ο περισσότερος χαλκός χρησιμοποιείται για την κατασκευή ηλεκτρικού εξοπλισμού (60%), στην κατασκευή σπιτιών για υδραυλικές εγκαταστάσεις (20%) και για πομπές θερμότητας (15%), καθώς και για διάφορα κράματα (5%).<sup>53</sup> Αξίζει να σημειωθεί ότι σε πειράματα που πραγματοποίησε η Αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος σχετικά με τη χρήση κραμάτων χαλκού και πως αυτή

επηρεάζει τη μικροβιακή ανάπτυξη μικροοργανισμών κατέληξε στο συμπέρασμα ότι καθαρές (αντιμικροβιακές) επιφάνειες κραμάτων χαλκού, αδρανοποιούν πάνω από το 99.9% (των συγκεκριμένων) βακτηριδίων μέσα σε δύο ώρες και μπορούν να μειώσουν την απειλή από δευτερογενή μολυσματικά βακτήρια ή ιούς, οι οποίοι βρίσκονται μέσα σε νοσοκομεία. Τέτοιες επιφάνειες είναι τα πόμολα, τα καροτσάκια φαγητού, τα φορεία των ασθενών, οι βρύσες, ακόμη και τα στυλό των ιατρών, καθώς επίσης τα τραπεζάκια δίπλα από τις κλίνες, οι καρέκλες επισκεπτών, αλλά και τα πληκτρολόγια και ποντίκια υπολογιστών. Επίσης συνεχίζουν να εξοντώνουν περισσότερο από 99% των συγκεκριμένων βακτηριδίων ακόμα και μετά από επαναλαμβανόμενη μόλυνση, και ότι η χρήση μιας επιφάνειας από κράμα χαλκού αποτελεί συμπλήρωμα και όχι υποκατάστατο των τυποποιημένων πρακτικών ελέγχου μόλυνσης. Έτσι ενισχύεται η επιλογή κραμάτων χαλκού για τη χρήση του σε συστήματα ύδρευσης πόσιμου νερού, ακόμα και νοσοκομειακών χώρων.<sup>45,46</sup> Ο χαλκός προσδίδει χρώμα και στυπτική γεύση στο πόσιμο νερό. Σε έρευνες που πραγματοποίησε το Ολλανδικό Ερευνητικό Ίδρυμα Ποιότητας Νερού (KIWA), βρέθηκε ότι η συγκέντρωση βακτηριδίων στο νερό που μεταφέρθηκε μέσα από τους σωλήνες χαλκού ήταν 10 φορές λιγότερη από ότι σε διάφορους πλαστικούς σωλήνες. Επίσης, είναι αδιαπέραστος και προφυλάσσει με τη στεγανότητά του το νερό από επιβλαβείς εξωτερικούς παράγοντες (φυτοφάρμακα, πετρέλαιο, βενζίνη κ.λπ.) και δεν αλλοιώνεται από οργανικούς διαλύτες.<sup>45</sup>

Η μετατροπή του στοιχειακού Cu στο νερό είναι περίπλοκη και επηρεάζεται από το pH, την ποσότητα διαλυμένου οξυγόνου σε αυτό, και την παρουσία οξειδωτικών παραγόντων, χηλικών ενώσεων ή ιόντων. Λόγω επιφανειακής οξείδωσης μπορεί να μετασχηματιστεί είτε σε οξείδιο (CuO), είτε σε υδροξείδιο [Cu(OH)<sub>2</sub>]. Στις περισσότερες όμως περιπτώσεις ο μονοσθενής Cu<sup>+1</sup> μετατρέπεται σε δισθενή Cu<sup>+2</sup>. Επιπλέον τα σύμπλοκα του Cu με αμμώνιο ή χλώριο είναι πολύ σταθερά στα υδατικά διαλύματα. Στο καθαρό νερό ο Cu<sup>+2</sup> (συνηθέστερη μορφή του) δημιουργεί ενώσεις με ανθρακικά ανιόντα (CO<sub>3</sub>)<sup>-2</sup> ή με

υδροξυλιόντα (OH)<sup>-</sup>. Ο σχηματισμός αδιαλυτού μαλαχίτη [Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] αποτελεί παραγοντα ελεγχού των επιπέδων Cu<sup>+2</sup> τόσο στα υδατικά διαλύματα όσο και στο πόσιμο νερό. Σε όξινο νερό (pH≤6) ο χαλκός βρίσκεται ως Cu<sup>+2</sup>, σε τιμές 6≤ pH≤9.3 απαντάται με την μορφή ένωσης ανθρακικού χαλκού (CuCO<sub>3</sub>), ενώ σε τιμές 9.3≤ pH≤10.7 υπερισχύουν τα ανιόντα [Cu(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-1</sup>. Ο χαλκός προσροφάτε έντονα από αργιλώδη υλικά σε κατάλληλο pH και η προσρόφησή του αυξάνετε από την παρουσία συγκεκριμένων οργανικών σωματιδίων. Έτσι τα Cu<sup>+2</sup> μπορούν να απομακρυνθούν από υδατικά διαλύματα ή το νερό με ρόφηση με άργιλο ή άλλα μέταλλα παρουσία οργανικών στερεών ή με την μέθοδο της καθίζησης.<sup>53</sup> Η συγκέντρωση Cu στο πόσιμο νερό μπορεί να διαφέρει σημαντικά από περιοχή σε περιοχή ως αποτέλεσμα των μεταβολών διάφορων παραγόντων όπως το pH, η σκληρότητα, και η ύπαρξη ή μη χαλκοσωλήνων στο σύστημα διαμονής του. Σειρά μελετών σε ΗΠΑ, Καναδά, Ευρώπη, δείχνει ότι τα επίπεδα χαλκού στο πόσιμο νερό μπορεί να κυμαίνονται από **0.005–30mg Cu/L** με πρωταρχική αιτία την διάβρωση στο εσωτερικό των χαλκοσωλήνων του συστήματος διανομής. Οι τιμές συγκέντρωσης χαλκού σε πόσιμο νερό που διέρχεται μέσα από δίκτυα αποτελούμενα από χαλκοσωλήνες, είναι χαμηλές όταν η λειτουργία του δικτύου είναι συχνή και συνεχής. Αντίθετα όταν το δίκτυο μένει σε αχρησία ή υπολειτουργεί με αποτέλεσμα το νερό να μένει στάσιμο όντος του δικτύου, τότε τα επίπεδα συγκέντρωσης του Cu παρουσιάζουν μεγαλύτερο εύρος και σαφώς υψηλότερες τιμές.<sup>53</sup> Αν το νερό μείνει στάσιμο για 12 ώρες στις σωληνώσεις η συγκέντρωση χαλκού μπορεί να υπερβεί τα 20 mg/L. Γι' αυτό το λόγο η υγειονομική διάταξη αναφέρει δυο ενδεικτικά επίπεδα, στην έξοδο των εγκαταστάσεων και μετά από ηρεμία 12 ωρών στις σωληνώσεις.<sup>53,31</sup>

### **3.3 ΠΡΟΣΛΗΨΗ-ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΕΣ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ**

#### **3.3.1 ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΕΣ ΣΤΟ ΣΩΜΑ - ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΣΗΜΑΣΙΑ**

Ο χαλκός στη διατροφή μας είναι απαραίτητος για την καλή υγεία. Η τροφή και το πόσιμο νερό είναι η πρωταρχική πηγή πρόσληψης χαλκού για το άτομο στις αναπτυγμένες χώρες. Σε γενικές γραμμές η διαιτητική πρόσληψη χαλκού για τους ενήλικες κυμαίνεται από **1–3mgCu/24h**. Η χρήση συμπληρωμάτων (π.χ. βιταμινών) , μπορεί να αυξήσει την πρόσληψη χαλκού περίπου κατά **2 mg** επιπλέον. Το πόσιμο νερό συμβάλει ως προς την πρόσληψη χαλκού από **0,1–1mgCu/24h**. Έτσι η ημερησία πρόσληψη χαλκού για ενήλικες υπολογίζεται από **1-5mg/24h**.<sup>53</sup> Ο χαλκός απορροφάται από το λεπτό έντερο και από το στομάχι.<sup>31</sup> Η απορρόφησή του ποικίλλει ανάλογα με την ποσότητα που προσλαμβάνεται. Έτσι σε λήψη **7,5mgCu** απορροφάται το **12%** ενώ σε λήψη **0,8mgCu** απορροφάται το **56%**. Η απορρόφησή του μπορεί να φτάσει και το **71%** αν η λήψη του είναι μεταξύ **0,96–1,2mg/24h**.<sup>44</sup> Το πόσιμο νερό επιτρέπεται να έχει χαλκό, ενώ η περιεκτικότητα του χαλκού στα συντηρημένα τρόφιμα είναι 50-100mgCu/kg. Η συνιστώμενη ημερήσια πρόσληψη (RDA) για ενήλικες και εφήβους υπολογίζεται στα **1,5–3mgCu/24h**. Για τα παιδιά κυμαίνεται μεταξύ **0,7–2mgCu/24h**. Για τα νεογέννητα μέχρι 6 μηνών η πρόσληψη είναι **0,4–0,6mgCu/24h** και από 6 – 12 μηνών **0,6 – 0,7mgCu/24h**.<sup>44</sup> Το RDA της Ευρωπαϊκής Ένωσης για το γενικό πληθυσμό υπολογίζεται στα **1.15mgCu/24h**.<sup>41</sup>

### 3.3.1.1 ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΕΣ <sup>40, 41,44</sup>

Ο χαλκός είναι απαραίτητο συστατικό ορισμένων ενζύμων, του ανθρώπινου οργανισμού, γνωστά σαν χαλκοένζυμα. Μερικές από τις φυσιολογικές λειτουργίες που είναι γνωστές ότι είναι εξαρτώμενες από το χαλκό παρουσιάζονται παρακάτω. Επίσης ο χαλκός που περιέχει το πρωτεολυτικό ένζυμο του ορού λειτουργεί ως αντιοξειδωτικό στον ορό αίματος, απομακρύνοντας τις ελεύθερες ρίζες, ενώ οι παράγοντες μεταγραφής που εξαρτώνται από το χαλκό ρυθμίζουν τη μεταγραφή συγκεκριμένων

γονιδίων. Κατά συνέπεια, τα κυτταρικά επίπεδα χαλκού μπορούν να έχουν επιπτώσεις στη σύνθεση των πρωτεϊνών με την ενίσχυση ή την παρεμπόδιση της μεταγραφής συγκεκριμένων γονιδίων.

Τέλος, οι υψηλές από διατροφικά συμπληρώματα, προσλήψεις ψευδάργυρου **Zn $\geq$ 50 mg/24h** για εκτεταμένες χρονικές περιόδους μπορούν να οδηγήσουν στην ανεπάρκεια χαλκού. Ο σε υψηλή περιεκτικότητα διατροφικός ψευδάργυρος αυξάνει τη σύνθεση μιας εντερικής πρωτεΐνης κυττάρων αποκαλούμενης μεταλλοθειονίνη, η οποία δεσμεύει ορισμένα μέταλλα (μεταξύ άλλων και του χαλκού) και αποτρέπει την απορρόφησή τους με την παγίδευση τους στα εντερικά κύτταρα. Η υψηλή πρόσληψη χαλκού δεν έχουν βρεθεί για να έχει επιπτώσεις στη θρεπτική θέση του ψευδάργυρου.<sup>40,41,44,45,47</sup>

Πίνακας 9. Δράση ενζύμων στον ανθρώπινο οργανισμό εξαρτώμενα από χαλκό.

40,41,45,47

ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ	ΕΝΖΥΜΟ	ΔΡΑΣΗ ΕΝΖΥΜΟΥ
Ενεργειακή παραγωγή	Οξειδάση c	Διαδραματίζει έναν κρίσιμο ρόλο στην παραγωγή της κυτταρικής ενέργειας. Με την κατάλυση της αναγωγής του μοριακού οξυγόνου (O <sub>2</sub> ) σε νερό (H <sub>2</sub> O), η οξειδάση των κυτοχρωμάτων παράγει μια ηλεκτρική τάση που χρησιμοποιείται από τα μιτοχόνδρια για να δημιουργήσει το ζωτικής σημασίας μόριο που αποθηκεύει ενέργεια, το ATP .
Σχηματισμός συνδετικού ιστού	Λυσική Οξειδάση	Απαιτείται για τη διασύνδεση του κολλαγόνου και της ελαστίνης, τα οποία είναι απαραίτητα για το σχηματισμό του ισχυρού και εύκαμπτου συνδετικού ιστού. Η δράση της λυσικής οξειδάσης βοηθά να διατηρηθεί η ακεραιότητα του συνδετικού ιστού στην καρδιά και τα αιμοσφαίρια του αίματος
Μεταβολισμός σιδήρου	Σιδηροοξειδάση I και Σιδηροοξειδάση II	Έχουν την ικανότητα να οξειδώσουν το σιδηρούχο σίδηρο (Fe <sup>2+</sup> ) στο σιδηρικό σίδηρο(Fe <sup>3+</sup> ), τη μορφή σιδήρου που μπορεί να φορτωθεί επάνω στην πρωτεϊνική τρασφερίνη για τη μεταφορά του στην περιοχή του σχηματισμού ερυθρών αιμοσφαιρίων του αίματος.
Κεντρικό νευρικό σύστημα	Διάφορες αντιδράσεις ουσιαστικές για την κανονική λειτουργία του εγκεφάλου και του νευρικού συστήματος καταλύονται από τα ένζυμα του χαλκού	
Σύνθεση νευροδιαβιβαστών	Ντοπαμίνη-β-Μονοοξυγενάση	Καταλύει τη μετατροπή της ντοπαμίνης στη νευροδιαβιβαστική νορεπινεφρίνη (νοραδρεναλίνη).
Μεταβολισμός των νευροδιαβιβαστών	Μονοαμινική Οξειδάση (ΜΑΟ)	Διαδραματίζει ρόλο στο μεταβολισμό των νευροδιαβιβαστών νορεπινεφρίνης, της επινεφρίνης (αδρεναλίνη) και της ντοπαμίνης. Η ΜΑΟ λειτουργεί επίσης στην υποβάθμιση της νευροδιαβιβαστικής σεροτονίνης, η οποία είναι η βάση για τη χρήση των ανασταλτικών παραγόντων ΜΑΟ ως αντικαταθλιπτικά χάπια.
Μελανίνη	Τυροσινάση	Απαιτείται για το σχηματισμό της χρωστικής ουσίας μελανίνη. Η μελανίνη σχηματίζεται στα κύτταρα αποκαλούμενα μελανοκύτταρα και παίζει ρόλο στη χρώση της τρίχας, του δέρματος και των ματιών.
Υπεροξειδική δισμουτάση.	Υπεροξειδική Δισμουτάση (SOD)	Λειτουργεί ως αντιοξειδωτικό με την κατάλυση της μετατροπής των υπεροξειδίων των ριζών (ελεύθερες ρίζες ή ROS) σε υπεροξείδιο του υδρογόνου, το οποίο μπορεί στη συνέχεια να αναχθεί σε νερό από άλλα αντιοξειδωτικά ένζυμα. Δύο μορφές (SOD) περιέχουν χαλκό: 1) το (SOD) χαλκού/ψευδάργυρου βρίσκεται μέσα στα περισσότερα κύτταρα του σώματος, συμπεριλαμβανομένων των ερυθρών αιμοσφαιρίων και 2) το εξωκυτταρικό (SOD) είναι ένα ένζυμο που περιέχει χαλκό και που βρίσκεται σε υψηλά επίπεδα στους πνεύμονες και σε χαμηλά επίπεδα στο πλάσμα του αίματος.

### 3.3.1.2 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΝΕΠΑΡΚΕΙΑ ΧΑΛΚΟΥ

Κλινικά η εμφανής ανεπάρκεια χαλκού είναι σχετικά ασυνήθιστη. Τα επίπεδα χαλκού του ορού και τα επίπεδα του πρωτεολυτικού ενζύμου του ορού μπορούν να μειωθούν στο 30% του κανονικού σε περιπτώσεις σοβαρής ανεπάρκειας χαλκού. Ένα από τα πιο κοινά κλινικά σημάδια της ανεπάρκειας χαλκού είναι η **μικροκυτταρική αναιμία**, μια αναιμία που δεν ανταποκρίνεται στη θεραπεία σιδήρου αλλά διορθώνεται από τη συμπλήρωση χαλκού. Η ανεπάρκεια χαλκού μπορεί επίσης να οδηγήσει σε μη ομαλούς χαμηλούς αριθμούς λευκών αιμοσφαιρίων γνωστών ως φαγοκύτταρα (**φαγοκυτταρική πενία**), μια πάθηση που μπορεί να συνοδευθεί από την αυξανόμενη ευαισθησία στη μόλυνση και κατά συνέπεια αυξημένη ευαισθησία σε λοιμώξεις. Η **οστεοπόρωση** και άλλες **ανωμαλίες της ανάπτυξης των οστών** σχετικές με την ανεπάρκεια χαλκού είναι οι πιο κοινές στα ανεπαρκή σε χαλκό νήπια με χαμηλό βάρος γέννησης και τα μικρά παιδιά. Τέλος ανεπάρκεια χαλκού επιφέρει **διαταραχές στο χρώμα του δέρματος**.<sup>41,44,47</sup>

## 3.4 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ- ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ

### 3.4.1 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ

Η τοξικότητα από χαλκό είναι σπάνια στο γενικό πληθυσμό. Τα συμπτώματα της οξείας δηλητηρίασης από χαλκό περιλαμβάνουν τους **κοιλιακούς πόνους, τη ναυτία, τον εμετό, ιλίγγους και τη διάρροια**, τα οποία βοηθούν στο να αποτραπεί η πρόσθετη κατάποση και η απορρόφηση του χαλκού. Σοβαρότερες κλινικές εκδηλώσεις περιλαμβάνουν την **ανεπάρκεια συκωτιού και νεφρών, το κώμα και το θάνατο**. Θέμα περισσότερης ανησυχίας από θρεπτική σκοπιά είναι η δυνατότητα της βλάβης του συκωτιού ως αποτέλεσμα της μακροπρόθεσμης έλλειψης χαλκού.

Γενικά, στα υγιή άτομα, δόσεις μέχρι 10mg καθημερινά δεν έχουν οδηγήσει σε βλάβη του συκωτιού.<sup>32</sup> Η μακροπρόθεσμη έκθεση (περισσότερο από



14 ημέρες) χαλκού στο πόσιμο νερό που είναι πολύ υψηλότερη από 1.000µgCu/L έχει βρεθεί ότι προκαλεί ζημία νεφρών και συκωτιού στα νήπια. Πρέπει να σημειωθεί ότι άτομα με κληρονομικές παθήσεις(ασθένεια Wilson, ινδική κίρρωση παιδικής ηλικίας και ιδιοπαθής τοξίνωση χαλκού) που σχετίζονται με τον μεταβολισμό του χαλκού, μπορούν να διατρέξουν μεγαλύτερο κίνδυνο από τα δυσμενή αποτελέσματα της χρόνιας τοξικότητας του, μιας και αυτά μπορούν να εκδηλωθούν με σημαντικά χαμηλότερα επίπεδα πρόσληψης.<sup>14,41,44</sup>

### 3.4.2. ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ<sup>14,40,41,47</sup>

Εκτός από τις τροφές και το νερό, ο χαλκός, μπορεί να εισαχθεί στο σώμα μέσω της αναπνοής του αέρα ή της σκόνης που περιέχει χαλκό. Ο χαλκός και οι ενώσεις του εισέρχονται στον οργανισμό μέσω, κυρίως, του γαστρεντερικού σωλήνα και ειδικότερα του δωδεκαδάκτυλου με μηχανισμό ενεργού μεταφοράς, ενώ σπανιότερα μέσω του αναπνευστικού βλεννογόνου. Μετά την απορρόφησή του το μέταλλο κατανέμεται κυρίως στο ήπαρ, στα νεφρά και στο μυελό των οστών όπου βρίσκεται συνδεδεμένο με μία μεταλλοπρωτεΐνη, τη μεταλλοθειονεΐνη. Βρίσκεται ακόμη στους μύς, στην καρδιά, στον εγκέφαλο και στα οστά. Οι υψηλότερες μάλιστα συγκεντρώσεις έχουν βρεθεί στο ήπαρ, στον εγκέφαλο, στην καρδιά και στα νεφρά. Στον πίνακα 10 παρατίθεται αναλυτικά η περιεκτικότητα σε χαλκό των κυριότερων οργάνων του ανθρώπου.<sup>1</sup>

*Πίνακας 10. Περιεκτικότητα σε χαλκό διαφόρων οργάνων.<sup>14</sup>*

<b>Όργανα</b>	<b>Περιεκτικότητα σε mgCu/100g ιστού</b>
Ήπαρ	0,7
Ήπαρ σε Wilson	15-60
Καρδιά	0,2
Εγκέφαλος	0,2-0,6
Νεφρά	0,15
Σπλήνας, πνεύμονες, μύες στόμαχος και μακρά οστά	0,1

Κυρία οδός αποβολής του Cu θεωρούνται τα κόπρανα, μετά την απέκκριση του μετάλλου από τη χολή (**0,7-1,7mgCu/24h**) η οποία θεωρείται ως η κατ' εξοχήν απεκκριτική οδός. Μια άλλη σημαντική οδός απέκκρισης είναι αυτή μέσω των ούρων. Υπολογίζεται ότι οι συγκεντρώσεις στα κόπρανα είναι δέκα έως είκοσι φορές μεγαλύτερες των αντιστοίχων των ούρων. Στα ούρα, έχει υπολογισθεί ότι οι φυσιολογικοί ενήλικες απεκκρίνουν ποσότητες μικρότερες των **100μgCu/24h** (συνήθως, περίπου στα **20μgCu/24h**). Σε παθολογικές καταστάσεις, όπως σε αιμοχρωμάτωση, λοιμώξεις, κίρρωση του ήπατος και νόσο του Wilson, οι συγκεντρώσεις αυτές βρίσκονται αυξημένες. Στα ούρα, έχουν βρεθεί συγκεντρώσεις μέχρι και **900μgCu/24h**, τιμή η οποία μπορεί να φθάσει μέχρι και **1mgCu/24h**, μετά την έναρξη θεραπείας με φάρμακα. Στην ίδια περίπτωση, οι συγκεντρώσεις του μετάλλου στο ήπαρ ανέρχονται σε **150-600mgCu/KgΣ.Β.**, έναντι των **5-10mgCu/KgΣ.Β.**, σε φυσιολογικές καταστάσεις. Σε μικρότερες, τέλος, ποσότητες απεκκρίνεται από το έντερο και το σάλιο.

Ο μηχανισμός της τοξικής δράσης του χαλκού δεν έχει πλήρως διευκρινισθεί. Έχει όμως βρεθεί ότι ο χαλκός καταστρέφει την ακεραιότητα της κυτταρικής μεμβράνης και ειδικότερα ότι τα ιόντα του χαλκού ( $\text{Cu}^{2+}$ ) ανάγονται από τις θειολομάδες της κυτταρικής μεμβράνης προς  $\text{Cu}^+$ . Ο τελευταίος οξειδώνεται στη συνέχεια από το μοριακό οξυγόνο προς  $\text{Cu}^{2+}$ , ενώ το οξυγόνο μετατρέπεται στην τοξική υπεροξειδική ρίζα ( $\text{R}^+\text{O}_2 \rightarrow \text{ROO}^\cdot$ ) η οποία προκαλεί υπεροξειδωση των λιπιδίων της κυτταρικής μεμβράνης. Υπάρχουν δύο κληρονομικές διαταραχές στο μεταβολισμό του χαλκού που μπορεί να θεωρηθούν ως «μορφές τοξικότητας». Η **πρώτη** είναι η νόσος του Wilson που χαρακτηρίζεται από υπερβολική εναπόθεση χαλκού στο ήπαρ, στον εγκέφαλο, στα νεφρά και στον κερατοειδή. Η άθροιση χαλκού στο ΚΝΣ προκαλεί καταστροφή των νευρικών κυττάρων του κελύφους, του φακοειδούς, του κερκοφόρου πυρήνα, καθώς και του εγκεφαλικού φλοιού, και εκδηλώνεται εξωπυραμιδικά σε σημεία όμοια με αυτά της νόσου του Parkinson. Η εναπόθεση

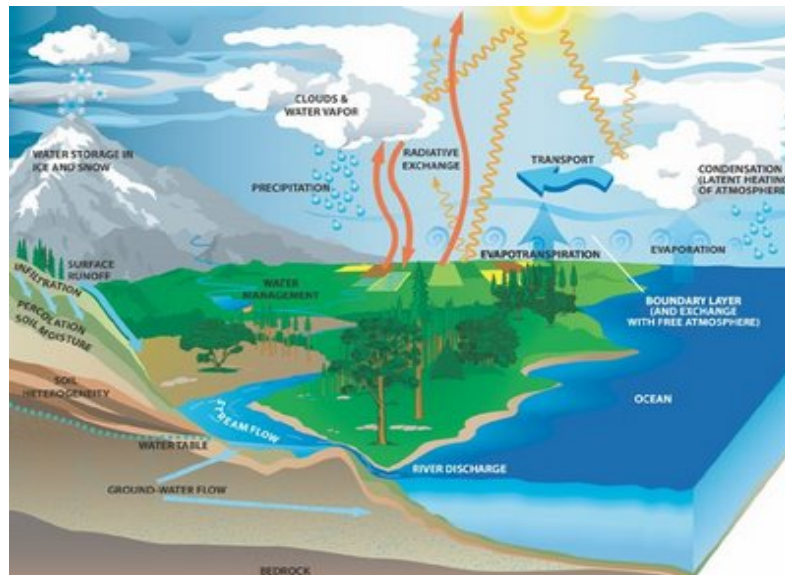
χαλκού στο ήπαρ προκαλεί κίρρωση. Η διάγνωση οφείλεται σε εναπόθεση αλάτων του χαλκού στον κερατοειδή και παρατηρείται στο 50% των ασθενών με νόσο του Wilson. Η **δεύτερη** γενετική διαταραχή στην απορρόφηση του χαλκού είναι η νόσος του Menke (σύνδρομο των βοστρυχοειδών τριχών) που χαρακτηρίζεται από βοστρύχωση (έντονο κατσάρωμα) των τριχών, σοβαρή διανοητική καθυστέρηση, εκτεταμένες εκφυλιστικές αλλοιώσεις του εγκεφαλικού φλοιού και της λευκής ουσίας, καθώς και νευρολογικές διαταραχές, ενώ οι πάσχοντες συνήθως πεθαίνουν, πριν συμπληρώσουν το 30 έτος της ηλικίας.

## **Γ. ΝΕΡΟ**

### **1. ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟ ΝΕΡΟ**

Το νερό και τα υδάτινα συστήματα στον πλανήτη, αποτελούν τη σημαντικότερη πηγή ζωντανών οργανισμών και ο ρόλος τους είναι ακρογωνιαίος για την βιοποικιλότητα, την διατήρηση ευαίσθητων οικοσυστημάτων και των βιογεωλογικών κύκλων. Υπολογίστηκε ότι η ποσότητα νερού (υγρό, στερεό πάγος, και σε αέρια μορφή) στην επιφάνεια του πλανήτη μας είναι περίπου  $14.000 \cdot 10^{21}$  Kg, εκ των οποίων το 98% βρίσκεται υπό μορφή θαλάσσιου νερού και το μεγαλύτερο μέρος του υπολοίπου με μορφή πάγων και χιονιού. Η ποσότητα των γλυκών νερών (ποτάμια, λίμνες, υγρότοποι) υπολογίζεται σε  $2.5 \cdot 10^{18}$  kg, ενώ το νερό υπό μορφή υδρατμών στην ατμόσφαιρα υπολογίζεται σε  $1.7 \cdot 10^{16}$  kg. Επίσης, υπάρχουν σημαντικά αποθέματα υπόγειων νερών που έχουν εγκλωβισθεί εδώ και αιώνες σε στεγανά υπόγεια διαμερίσματα του εδάφους της γης και υπολογίζονται σε  $250.000 \cdot 10^{17}$  kg. Το θαλάσσιο νερό είναι η μεγάλη πλειοψηφία των αποθεμάτων νερού στον πλανήτη και καλύπτουν το 71% της

επιφάνειας της Γης, ενώ το ποσοστό κάλυψης από τα εσωτερικά γλυκά νερά δεν ξεπερνάει το 2% της επιφάνειας.<sup>29,17</sup>



Σχήμα 5. Κύκλος του νερού.

Τα υδάτινα συστήματα εκφράζονται συνδέονται και αλληλοεξαρτώνται από τον υδρολογικό κύκλο του νερού, που περιλαμβάνει αρκετές χωριστές υδάτινες μάζες που υποδιαιρούνται σε μικρότερες ανάλογα με τα φυσικά τους χαρακτηριστικά: ωκεανοί, θάλασσες, λίμνες, ποταμοί, χείμαρροι, λιμνοθάλασσες, παράκτιες περιοχές, υγρότοποι, υδρατμοί της ατμόσφαιρας και υπόγεια νερά. Υπάρχει σημαντική διασύνδεση της λιθόσφαιρας με την υδρόσφαιρα και μετατροπές ή επεμβάσεις (μετατροπές δασών ή υγροτόπων σε αγροτικές εκτάσεις) που μειώνουν την εξάτμιση των νερών επηρεάζει το μικροκλίμα της περιοχής, με αποτέλεσμα τη διάβρωση των εδαφών, τη συσσώρευση ιζημάτων και την αλλαγή των χημικών και βιολογικών χαρακτηριστικών των υδατινών συστημάτων.<sup>34</sup>

Το νερό από την αρχή της ιστορίας του πλανήτη μας έπαιξε πρωτεύοντα ρόλο στην ανάπτυξη της ζωής. Στα πρώτα βήματα της εξέλιξης της πρωτόγονης ζωής το νερό έπαιξε σημαντικό ρόλο υποστρώματος για τις μεταβολικές διεργασίες και με την απορρόφηση της υπερϊώδους ηλιακής ακτινοβολίας (UV-

B) προστάτευσε τα ευαίσθητα έμβια όντα. Οι πρώτοι ανθρώπινοι οικισμοί δημιουργήθηκαν κοντά σε λίμνες και ποτάμια για να χρησιμοποιήσουν το πόσιμο νερό τους. Το νερό αποτέλεσε τον καθοριστικό πόλο σταθερότητας των κοινωνιών αυτών, τόσο για την ανθρώπινη διατροφή και υγιεινή όσο και για τις γεωργικές καλλιέργειες και το πότισμα των ζώων. Πολλοί πολιτισμοί εξαφανίσθηκαν από έλλειψη κυρίως νερού.<sup>27,28</sup>

Η σπουδαιότητα του καθαρού νερού για τον άνθρωπο ήταν βασικά για το πόσιμο νερό. Η υγιεινή του νερού συνδέθηκε κυρίως με τη μικροβιακή μόλυνση από μικροοργανισμούς που προκαλούσαν λοιμώδη και παρασιτικά νοσήματα και αποτέλεσαν τη βασική αιτία της υψηλής βρεφικής και παιδικής θνησιμότητας, της περιοδικής εμφάνισης μαζικών θανάτων και επιδημιών και του εξαιρετικά χαμηλού μέσου όρου ζωής του ανθρώπου, ακόμη και μέχρι τα τέλη του 19<sup>ου</sup> αιώνα. Η διάθεση καθαρού πόσιμου νερού με σύστημα υδροδότησης και εγκατάσταση αποχετευτικού συστήματος υγρών αποβλήτων σε αστικές περιοχές αποτέλεσε τον κυριότερο παράγοντα δραματικής μείωσης της θνησιμότητας από λοιμώδη νοσήματα και αύξηση του προσδόκιμου επιβίωσης κατά 30 χρόνια.<sup>25,30</sup>

Ωστόσο η κατανάλωση του νερού για τις διάφορες ανάγκες του ανθρώπου διαφέρει από χώρα σε χώρα, τόσο όσον αφορά τη ποσότητα, όσο και τις χρήσεις.

*Πίνακας 11. κατανάλωση νερού σε διάφορες χώρες.<sup>19</sup>*

ΧΩΡΑ	ΑΤΟΜΟ/ΧΡΟΝΟ (γαλόνια)	ΟΙΚΙΑΚΗ ΧΡΗΣΗ %	ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ/ ΓΕΩΡΓΙΑ %
<b>ΗΠΑ</b>	525000	10	90
<b>Βέλγιο</b>	221000	6	94
<b>Ινδία</b>	132000	3	97
<b>Κίνα</b>	122000	6	94
<b>Νικαράγουα</b>	72000	14	86
<b>Μάλτα</b>	16000	100	0

Τα περισσότερα προβλήματα στην ποιότητα του πόσιμου νερού, κυρίως στις μικρές κοινότητες, απορρέουν από μολύνσεις κοπρανόδους προέλευσης. Αρκετές φορές όμως, παρουσιάζονται σοβαρά προβλήματα από χημική ρύπανση, που οφείλεται σε φυσικές ή ανθρώπινες πηγές. Για τη διερεύνηση αυτών των περιπτώσεων πρέπει να γίνουν χημικές αναλύσεις. Ωστόσο θα ήταν πολύ δαπανηρό και χρονοβόρο να προσδιορισθούν πολλές παράμετροι και σε συνεχή βάση, ιδίως σε υδρεύσεις μικρών πληθυσμών. Γι' αυτό το λόγο οι παράμετροι που συνιστώνται για την παρακολούθηση της ποιότητας του πόσιμου νερού, είναι εκείνες που θα καθορίσουν την υγιεινή και ασφάλεια του συστήματος ύδρευσης.

Η Υγειονομική Διάταξη αναφέρει τις παρακάτω παραμέτρους, που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη για τους ελέγχους:

- Ο Ελάχιστος έλεγχος, E1 περιλαμβάνει: Οσμή, Γεύση, Αγωγιμότητα, Υπολειμματικό χλώριο, Μικροβιολογικά.
- Ο Έλεγχος ρουτίνας, E2 περιλαμβάνει: Οσμή, Γεύση, Θολρότητα, Αγωγιμότητα, pH, Υπολειμματικό χλώριο, Νιτρικά, Νιτρώδη, Αμμωνία, Μικροβιολογικά.
- Ο Περιοδικός έλεγχος, E3 περιλαμβάνει: τον E2 και άλλες παραμέτρους.
- Ο Έκτακτος έλεγχος, E4 γίνεται σε ειδικές περιπτώσεις ή ατυχήματα. Η αρμόδια αρχή καθορίζει τις παραμέτρους ανάλογα με τις συνθήκες.<sup>7</sup>

## **2. ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ**

Το νερό αποτελεί το βασικότερο συστατικό στον ανθρώπινο οργανισμό. Η καθημερινή και συνεχής πρόσληψη νερού είναι απολύτως απαραίτητη και ζωτικής σημασίας. Ο άνθρωπος μπορεί να επιβιώσει 70 μέρες χωρίς τροφή αλλά όχι πάνω από 15 μέρες χωρίς νερό. Ως ποσοστό επί του σωματικού βάρους, το νερό ποικίλει από άνθρωπο σε άνθρωπο, ανάλογα με την αναλογία μυϊκού προς

λιπώδη ιστό και συνήθως αποτελεί το 60% του σωματικού βάρους σ' έναν ενήλικα άντρα και το 50% σε μία γυναίκα. Από αυτό τα 2/3 περίπου βρίσκονται ενδοκυτταρικά, μέσα δηλαδή στα κύτταρα μας και το υπόλοιπο εξωκυτταρικά (20% του βάρους του σώματος). Το εξωκυττάριο υγρό βρίσκεται σε διαρκή κίνηση σε όλη την έκταση του ανθρώπινου σώματος. Αναμιγνύεται γρήγορα με την κυκλοφορία του αίματος, οπότε διαχέεται ανάμεσα στο αίμα και το υγρό των ιστών. Επίσης περιέχει ιόντα και τις θρεπτικές ουσίες που χρειάζονται τα κύτταρα για τη διατήρηση της λειτουργίας τους. Χωρίζεται σε τρία επιμέρους υγρά που καταλαμβάνουν τους ανάλογους χώρους σώματος:

1. Το διάμεσο ή κυρίως εξωκυττάριο υγρό, ή μεσοκυττάριο υγρό το οποίο αποτελεί το 15% του βάρους σώματος.
2. Το πλάσμα το οποίο αποτελεί το 4,5% του βάρους σώματος και
3. Τα διακυτταρικά υγρά, όπως το εγκεφαλικό, το αρθρικό, ορισμένα αδενικά εκκρίματα, ενδοφθάλμιο, περικαρδιακό υγρό κ.α., τα οποία αποτελούν το 0,5% του βάρους σώματος.

Οι διαφορές μεταξύ διαμέσου υγρού και πλάσματος οφείλονται στις συγκεντρώσεις των πρωτεϊνών στο πλάσμα. Γενικά μέσα στο νερό είναι διαλυμένες διάφορες οργανικές και ανόργανες ουσίες. Από αυτές άλλες είναι ηλεκτρολύτες και άλλες όχι (όπως το σάκχαρο, οι πρωτεΐνες των ούρων κ.α.), και το φορτίο των ιόντων τους επηρεάζει την φυσικοχημική κατάσταση του οργανισμού. Η ποσότητα του νερού στο σώμα των υγιών ανθρώπων μένει σταθερή (γύρω στο 75% του όγκου του σώματος), αφού το ποσό που προσλαμβάνεται εξισώνεται με αυτό που αποβάλλεται και οι επί μέρους χώροι που αναφέραμε παραπάνω βρίσκονται σε δυναμική ισορροπία. Το νερό επίσης είναι απαραίτητο για τις φυσιολογικές διεργασίες της **πέψης**, της **απορρόφησης** των θρεπτικών συστατικών και της **αποβολής** άλλων μη χρήσιμων ουσιών, της εγκεφαλικής λειτουργίας όπως προαναφέραμε, αφού τα 3/4 του εγκεφάλου είναι νερό, ενώ βοηθά και στη ρύθμιση της θερμοκρασίας του σώματος. Επιπλέον διαδραματίζει σπουδαίο ρόλο στη δομή και λειτουργία του κυκλοφορικού

συστήματος. Το σώμα δεν έχει την ικανότητα να δημιουργεί αποθήκες νερού, συνεπώς, η ποσότητα νερού που χάνεται μέσα σε ένα εικοσιτετράωρο θα πρέπει να αναπληρώνεται μέσα στην ημέρα. Υπό φυσιολογικές συνθήκες, μια λογική σύσταση βασισμένη στις ενεργειακές ανάγκες είναι **1ml H<sub>2</sub>O/Kcal** πρόσληψης. Δηλαδή αν κάποιος ενήλικας καταναλώνει 2500 χιλιοθερμίδες σε μια ημέρα, οι ημερήσιες ανάγκες του σε νερό θα είναι 2,5lit. Με άλλον τρόπο, αυτό μεταφράζεται σε **35ml H<sub>2</sub>O/Kg Σ.Β.** σε ενήλικους και σε **50-60ml H<sub>2</sub>O/Kg** σε παιδιά. Αξίζει να σημειωθεί ότι το νερό μπορεί να προσληφθεί επίσης είτε μέσω των τροφών οι οποίες ανάλογα την προέλευσή τους έχουν και την ανάλογη ποσότητα νερού, είτε μέσω ροφημάτων ποτών, αναψυκτικών κ.α. Επομένως ένας ενήλικος με σωματικό βάρος 70kg χρειάζεται καθημερινά περίπου **2450ml** υγρών, ενώ για ένα παιδί 30kg απαιτούνται περίπου **1500-1800ml** υγρών. Οι ανάγκες των νεογνών είναι ακόμα μεγαλύτερες και κυμαίνονται περίπου σε **150ml H<sub>2</sub>O/Kg Σ.Β.**, λόγω της μειωμένης ικανότητας των νεφρών τους να χειρίζονται μεγάλο όγκο νερού και της υψηλής περιεκτικότητας νερού στο σώμα τους.<sup>18,50,51,52,10</sup>

Κάτω από φυσιολογικές συνθήκες ο άνθρωπος αποβάλλει περίπου 2-2,5L/24h. Από αυτά τα 1,4L είναι τα πόσιμα υγρά, το 0,7L από τις τροφές και περίπου 0,2L από το νερό που προέρχεται από τις καύσεις των τροφών. Η κύρια οδός αποβολής είναι τα ούρα και σε μικρότερο βαθμό τα κόπρανα και ο ιδρώτας. Φυσικά τα δεδομένα αλλάζουν σε ένα ιδιαίτερο θερμό περιβάλλον όπου ο ιδρώτας παίζει σημαντικότερο ρόλο στην αποβολή νερού καθώς είναι κυρίας σημασίας για τη διαδικασία της θερμορύθμισης. Από την αύξηση της θερμοκρασίας του σώματος λόγω υψηλών εξωτερικών θερμοκρασιών ή έντονης άσκησης προκαλείται εφίδρωση. 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.

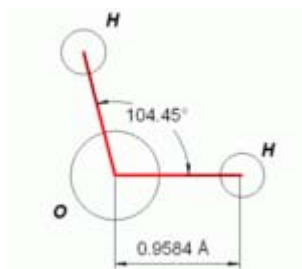
Σε περιπτώσεις που δεν καλύπτονται οι ανάγκες του οργανισμού σε νερό επέρχεται σταδιακή αφυδάτωση τα συμπτώματα της οποίας είναι:

- Μείωση του όγκου του αίματος
- Μείωση της αρτηριακής πίεσης
- Αύξηση του καρδιακού ρυθμού
- Μείωση της καρδιαγγειακής λειτουργίας
- Μείωση του ενδοκυτταρικού υγρού
- Μείωση στα επίπεδα της ενέργειας και
- Αύξηση της θερμοκρασίας του σώματος<sup>50,51</sup>

Αντίθετα υπερβολική κατανάλωση μπορεί να προκαλέσει κράμπες, και μπορεί να οδηγήσει τελικά σε ανισορροπία ηλεκτρολυτών εξαιτίας της όσμωσης, προκαλώντας πονοκέφαλο, σύγχυση και πιθανόν κώμα.<sup>49</sup>

### 3. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ

Το νερό εκτός από την κοινή του ονομασία είναι γνωστό και ως ύδωρ, οξείδιο του υδρογόνου, και οξάνιο(κατά IUPAC). Είναι υγρό, ενώ έχει εμφάνιση διαυγής, δηλαδή είναι άχρωμο. Παρουσιάζει σημείο τήξεως στους 0 °C στο οποίο και στερεοποιείται και σημείο ζέσεως στους 100 °C. Ο Χημικός του τύπος είναι H<sub>2</sub>O.<sup>49</sup>



Σχήμα 6. Γεωμετρική διάταξη του μορίου νερού στο χώρο.

Στη διαμοριακή σύνδεση των μορίων του νερού μέσω δεσμών υδρογόνου οφείλονται κάποιες από τις πιο χαρακτηριστικές του ιδιότητες, όπως το υψηλό σημείο βρασμού, το υψηλό σημείο τήξης, ο υψηλός συντελεστής επιφανειακής τάσης, κ.ά. Η μεγάλη διηλεκτρική σταθερά του κάνει το νερό ιδανικό διαλύτη των ουσιών που βρίσκονται με μορφή ιόντων, αλλά και των ενώσεων που φέρουν πολικές ομάδες (-OH, -NH<sub>2</sub>, -COOH). Λόγω αυτών των ιδιοτήτων το νερό έχει την τάση να δεσμεύεται σε μεγάλο ή μικρό βαθμό από συστατικά των τροφίμων και να χάνει σε μεγάλο (ισχυρά δεσμευμένο) ή μικρό (ασθενώς δεσμευμένο) βαθμό την ανεξαρτησία του. Στην πράξη μειώνεται η ευκινησία του και η ικανότητα του να δρα ως διαλύτης. Μέτρο της ανεξαρτησίας του είναι η **ενεργότητα του νερού** (water activity, *a<sub>w</sub>*), που ορίζεται ως το κλάσμα της τάσης (μερικής πίεσης) των υδρατμών του τροφίμου (P), προς την τάση των υδρατμών του καθαρού νερού (P<sub>0</sub>), μετρημένες στην ίδια θερμοκρασία.<sup>15</sup>

Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των νερών είναι αποτέλεσμα σημαντικών ισορροπιών που επήλθαν μετά από αιώνες. Τα νερά αλληλεπιδρούν με την ατμόσφαιρα και τα εδάφη. Ανάλογα με την αλατότητα των νερών, τα θρεπτικά υλικά και την θερμοκρασία, τα υδάτινα συστήματα χαρακτηρίζονται από μεταβολικές και φυσικοχημικές αλλαγές που έχουν μελετηθεί επισταμένα από την χημεία του νερού, την ωκεανογραφία και άλλες εξειδικευμένες περιβαλλοντικές επιστήμες.<sup>19</sup> Όπως γίνεται αντιληπτό πολλοί από τους φυσικοχημικούς παράγοντες του νερού, αποτελούν και δείκτες ποιότητας του νερού, οι οποίοι, μαζί με τις παραμέτρους που αφορούν στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά και τις ανεπιθύμητες ουσίες (σύμφωνα με την ισχύουσα νομοθεσία), παρουσιάζονται στο **Παράρτημα I**.

#### **4. ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΝΕΡΩΝ ΣΕ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΣΕ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ**

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, φέρνει στο φως αποκαλυπτικά ευρήματα:

Στο νερό ύδρευσης της Καλαμάτας ανιχνεύθηκε νικέλιο σε οριακές τιμές (**20 $\mu\text{g Ni/L}$** ). Στον δήμο Ασωπού Λακωνίας εντοπίζεται συγκέντρωση μολύβδου (**30 $\mu\text{g Pb/L}$** ) τριπλάσια της οριακής τιμής. Δηλητήριο και στο νερό της Χίου, όπου οι αναλύσεις ανίχνευσαν οριακές (**1 $\mu\text{g Hg/L}$** ) πλην όμως υψηλές τιμές συγκέντρωσης σε υδράργυρο.

Χαρακτηριστικό στοιχείο των νερών ύδρευσης δημοτικών διαμερισμάτων της Θήβας αποτελεί όχι μόνο η παρουσία εξασθενούς χρωμίου από (**3,00-12,80 $\mu\text{g Cr}^{+6}/\text{L}$** ) αλλά και οι εξαιρετικά υψηλές τιμές υδραργύρου. Από τα διαθέσιμα στοιχεία προέκυψε ότι η παρουσία τοξικών βαρέων μετάλλων γίνεται αισθητή σε όλα σχεδόν τα εξεταζόμενα πόσιμα νερά. Αν και τα περισσότερα δείγματα παρουσιάζουν τιμές συγκέντρωσης που βρίσκονται χαμηλότερα από την παραμετρική τιμή η οποία ορίζεται μέσω της Οδηγίας 98/83 Ε.Ε., οι επιστήμονες κρούουν τον κώδωνα του κινδύνου: «Μπορεί οι συγκεντρώσεις να είναι χαμηλές και να μην υπερβαίνουν τα όρια, όμως τα βαρέα μέταλλα όταν εισέλθουν στον οργανισμό δρουν σωρευτικά», τονίζουν.

Στην Πάτρα ανιχνεύθηκαν νικέλιο, ολικό χρώμιο, μόλυβδος και αρσενικό (στο Ν. Σούλι) σε τιμές που κυμαίνονται εντός ορίων. Το ίδιο κοκτέιλ βαρέων μετάλλων, πάλι εντός ορίων, ανιχνεύθηκε στα πόσιμα ύδατα Ορεστιάδας, Ν. Βύσσας και Άρδα. Χαμηλές συγκεντρώσεις εντοπίζονται στις λίμνες Μαραθώνα, Υλίκης, Μόρνου. Τα νερά κρίνονται κατάλληλα για ύδρευση και άρδευση. Σίδηρος και μαγγάνιο σε υψηλές συγκεντρώσεις -κατά περίπτωση πάνω από τα όρια- βρέθηκε στο νερό του νομού Έβρου. Στην Ορεστιάδα το αρσενικό κυμαίνεται από **6,03 $\mu\text{g As/L}$**  έως **9,69 $\mu\text{g As/L}$** . Αν και οι τιμές δεν ξεπερνούν 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.

Τα υπόγεια νερά στο Λαύριο είναι έντονα επιβαρυνμένα σε μόλυβδο (**83,30µg Pb/L**), νικέλιο (**77µg Ni/L**), κάδμιο (**28,30µg 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.

Ακατάλληλα για κατανάλωση είναι και τα υπόγεια ύδατα στα Μεσόγεια. Κατά τόπους η επιβάρυνση είναι τόσο έντονη που κρίνονται ακατάλληλα και για άρδευση. Στην περιοχή μεταξύ Κορωπίου-Μαρκοπούλου-Παιανίας εντοπίζεται ολικό χρώμιο που κατά τόπους ξεπερνά τα **100µg Cr/L** (με όριο τα **50µg Cr/L**). Όπως υπογραμμίζουν οι ερευνητές «το μεγαλύτερο ποσοστό της συγκέντρωσης αυτής βρίσκεται προφανώς στην εξασθενή μορφή». Εκτός ορίων καταγράφεται ο μόλυβδος και το κάδμιο. Σε Ωρωπό και Οινόφυτα εκτός από το γνωστό πρόβλημα με το εξασθενές που εντοπίζεται σε τιμές μέχρι και **80µg Cr<sup>+6</sup>/L**, όλα τα τοξικά βαρέα μέταλλα υπερβαίνουν τα όρια. Προβληματικός και ο υδροφόρος ορίζοντας της Πτολεμαΐδας, κυρίως λόγω της έντονης εκμετάλλευσης λιγνιτών, της καύσης και της αιωρούμενης τέφρας. Παρατηρούνται υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού (**20µg As/L**), υδραργύρου (**5µg Hg/L**), μόλυβδου (**20µg Pb/L**) και καδμίου (**5µg Cd/L**).

Εξίσου εκτεταμένη ρύπανση χαρακτηρίζει τους υδροφορείς στο Αλιβέρι και τη Μεγαλόπολη. Έντονη είναι η τοξικότητα σε υπόγεια ύδατα της Ορεστιάδας, της Κομοτηνής, της Ξάνθης και του Πύργου Ηλείας, όπου ανιχνεύεται κοκτέιλ μεταλλικών ιχνοστοιχείων. Ειδικότερα στον Πύργο το νερό περιέχει μαγγάνιο 50 φορές πάνω από το όριο και σίδηρο σχεδόν τριπλάσιο του επιτρεπτού. Τα υπόγεια ύδατα είναι ακατάλληλα για ανθρώπινη χρήση και κατά περίπτωση ακατάλληλα για άρδευση.

Όσον αφορά τους ποταμούς, τα αναμενόμενα «πρωτεία» στη ρύπανση κατέχει ο Ασωπός, καθώς όλα τα μεταλλικά ιχνοστοιχεία υπερβαίνουν τα όρια.

Χρώμιο **65μg Cr/L** (όριο 50), εξασθενές χρώμιο μέχρι και **148μg Cr<sup>+6</sup>/L**, μόλυβδος 20 φορές πάνω, κάδμιο 12πλάσιο του επιτρεπτού. Ο Πηνειός παρουσιάζει υψηλές συγκεντρώσεις σε νικέλιο και χρώμιο. Ο Έβρος εμφανίζει τη μεγαλύτερη τιμή όσον αφορά τον υδράργυρο. Λιγότερο επιβαρημένοι, Βοιωτικός Κηφισός και Αλφειός. Στο «κόκκινο» βρίσκεται ο υδράργυρος στη λίμνη Πετρών νομού Φλώρινας. Με όριο το **1μg Hg/L** η μέση τιμή φτάνει τα **112μg Hg/L**. Η λίμνη δέχεται τα απόβλητα των εργοστασίων της Πτολεμαΐδας. Δοϊράνη και Κορώνεια παρουσιάζουν υψηλές τιμές αρσενικού. Γενικότερα, όλα τα λιμναία συστήματα της Βόρειας Ελλάδας εμφανίζουν επιβαρύνσεις σε αρσενικό μόλυβδο και νικέλιο.<sup>55</sup>

Πίνακας 12. Μέσες τιμές συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων σε περιοχές της Ελλάδας.<sup>55</sup>

<b>Μέσες τιμές συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων</b>						
	Αρσενικό (Οριακή τιμή 10mg/l)	Υδράργυρος (Ο.Τ. 1mg/l)	Μόλυβδος (Ο.Τ. 10mg/l)	Νικέλιο (20mg/l)	Κόβαν (Ο.Τ. 5mg/l)	Χρώμιο (Ο.Τ. 50mg/l)
<b>ΣΕ ΠΟΤΑΜΙΑ</b>						
Εβρος	1,10	0,70	3,80	2,70	0,50	2,70
Νέστος	0,50	0,10	1,50	2,70	0,50	2,50
Στρυμόνας	1,90	0,10	1,70	5,60	0,50	2,40
Αλιάκμονας	0,50	0,10	1,80	2,90	0,50	2,40
Αιγιός	1,00	0,12	2,20	3,10	0,60	6,00
Λουδίας	1,60	0,20	1,60	3,70	0,80	4,50
Πηνειός	0,05	0,10	4,40	9,50	0,50	13,10
Κηφισός	2,00	-	1,00	1,30	0,04	2,00
Ασωπός	10,00	-	222,70	13,00	61,30	65,00
Αλφειός	0,37	0,58	0,88	4,82	0,01	0,82
<b>ΣΕ ΛΙΜΝΕΣ</b>						
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. Βόλβη	4,20	0,10	1,80	4,50	0,50	2,50
Μικρή Βόλβη	4,20	0,10	6,90	2,50	0,60	3,90
Δοϊράνη	30,90	0,10	1,90	5,10	0,60	11,90
Κορώνια	20,80	0,70	5,70	7,80	2,70	3,90
Βεγορίτιδα	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. Πράσσα	0,60	0,40	1,00	3,20	0,50	2,00
Μικρή Πράσσα	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
<b>ΣΕ ΥΠΟΓΕΙΑ ΝΕΡΑ</b>						
Ορεστιάδα	2,20	0,10	1,00	8,70	0,50	3,60
Κομοτηνή	7,10	0,10	1,80	5,40	0,50	5,30
Ξάνθη	1,40	0,10	3,70	2,60	0,80	9,50
Προλιμεριάδα	20,00	5,00	20,00	10,00	5,00	13,80
Λαύριο	1,00	0,10	83,30	77,00	28,30	31,80
Μεσσηνία	6,20	0,10	12,80	1,70	9,50	17,50
Θριάσιο	5,40	0,50	14,70	5,00	0,80	17,00
Ωρωπός	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
<b>ΣΕ ΠΟΣΙΜΑ ΝΕΡΑ</b>						
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
Θήβα	0,30	0,10	0,10	0,10	0,10	16,10*
Βόγια	1,20	2,80	0,30	2,30	0,30	18,20*
Θεοπίες	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
Ασωπός 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

\* Σε Θήβα, Βόγια και Θεοπίες βρέθηκαν τιμές εξασθενούς χρωμίου 10,2, 12,80 και 3 μg/l αντίστοιχα, όταν το όριο είναι 0, σύμφωνα με απόφαση του Πρωτοδικείου Θήβας.



Όσον αφορά τα δίκτυα πόσιμοι νερού στους Δήμους Μουδανιών, Καλλικρατειας, και Τρίγλιας του Νομού Χαλκιδικής παρόλο που η γενική εικόνα που σχηματίζεται είναι σαφώς θετικότερη σε σχέση με παλαιότερα, υπάρχουν ορισμένες τοποθεσίες όπου χρήζουν προσοχής, αναφορικά με κάποιες μεμονωμένες παραμετρικές τιμές (κυρίως του αρσενικού). Σύμφωνα με μετρήσεις που διεξήγαγε το Κέντρο Περιβαλλοντικής Αναβάθμισης Μονάδων Αντιρρύπανσης Χαλκιδικής( ΚΕ.Π.Α.ΜΑ.Χ.) για λογαριασμό των παραπάνω δήμων του νομού τη διετία 2008-2009, βρέθηκαν σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού σε ορισμένες περιοχές, ενώ οι συγκεντρώσεις χαλκού και υδράργυρου ήταν χαμηλές.

Πιο συγκεκριμένα, στο Δήμο **Καλλικράτειας**, και στο αντίστοιχο Δ/Τ Ν. Καλλικράτειας, το έτος 2008 οι τιμές συγκέντρωσης αρσενικού κυμανθήκαν από **6-8μg As/L**, ενώ το έτος 2009, η συγκέντρωσή του κυμάνθηκε από **3-8μg As/L**. Επιπλέον για το έτος 2009 παρατηρείται συγκέντρωση **11μg As/L** στη γεώτρηση Καλλιμανέικα η οποία ξεπερνά το όριο των **10μg As/L** που έχει ορίσει η Ε.Ε. για το αρσενικό, χωρίς όμως αυτό να φαίνεται ότι επηρεάζει αρνητικά την ποιότητα του νερού στο δίκτυο ύδρευσης της περιοχής. Στο Δ/Τ Ν. Συλλατών του ίδιου δήμου η συγκέντρωση κυμάνθηκε από **4-7μg As/L** και τις δυο χρονικές περιόδους. Στους επί μέρους οικισμούς του ίδιου δημοτικού διαμερίσματος παρατηρήθηκε ίδιο εύρος τιμών συγκεντρώσεων αρσενικού, με εξαίρεση των οικισμό Σωζόπολης και Ροδόκηπου όπου σε μεμονωμένες μετρήσεις οι τιμές ήταν είτε οριακές (**8μg As/L** Σωζόπολη ) είτε ξεπερνούσαν το ανώτερο θεσπισμένο όριο (**11μg As/L** Ροδόκηπος). Στα υπόλοιπα δημοτικά διαμερίσματα του δήμου, δηλ. στη Γωνιά τον Άγιο Παύλο(συμπεριλαμβανομένου του οικισμού Ν.Ηράκλειας) και το Λάκκωμα οι τιμές συγκέντρωσης του As παρουσιάζονται χαμηλές και κυμαίνονται σε επίπεδα από **1-5μg As/L** τη διετία 2008-2009.

Στο Δήμο **Τρίγλιας**, στο αντίστοιχο Δ/Τ Ν.Τρίγλιας, το 2008 παρατηρούνται σταθερά χαμηλές συγκεντρώσεις **3 μg As/L**, ενώ το 2009 οι

συγκεντρώσεις είναι από **2-7 As $\mu$ g/L**. Στο Δ/Τ Κρήνης του ίδιου δήμου οι τιμές συγκέντρωσης αρσενικού για τις χρονιές '08-'09 κυμαίνονται περίπου στα ίδια επίπεδα, δηλ. **3-5 $\mu$ g As/L** και **3-6  $\mu$ g As/L** αντίστοιχα. Στο Δ/Τ Πετραλώνων το ίδιο διάστημα ('08-'09) οι συγκεντρώσεις είναι **4-5 $\mu$ g As/L** και **4-7 $\mu$ g As/L**. Στο Δ/Τ Τένεδου παρατηρούνται σταθερά οι χαμηλότερες τιμές συγκεντρώσεων As για ολόκληρο το Δήμο Τρίγλιας, και είναι **1 $\mu$ g As/L** και τις δύο χρονιές. Ίδια εικόνα παρατηρείται και στο Δ/Τ Ελαιοχωρίου **1 $\mu$ g As/L** για το '09 ενώ το '08 οι τιμές συγκέντρωσης κυμαίνονται από **1-5 $\mu$ g As/L**. Τέλος στο Δ/Τ Ν. Πλάγια οι τιμές συγκέντρωσης για το '08 είναι από **3-5 $\mu$ g As/L** ενώ για το '09 είναι από **3-9 $\mu$ g As/L**.

Στο Δήμο **Μουδανιών**, σε όλα τα δημοτικά διαμερίσματα οι τιμές συγκέντρωσης αρσενικού δεν ξεπερνούν τα **4 $\mu$ g As/L** για το έτος '09 ενώ τα διαθέσιμα στοιχεία για το '08 αφορούν τις γεωτρήσεις και όχι το δίκτυο του δήμου. Πιο συγκεκριμένα οι τιμές συγκεντρώσεων αρσενικού των δημοτικών διαμερισμάτων είναι: Δ/Τ Αγ. Μάμα **1 $\mu$ g As/L**, Δ/Τ Αγ. Παντελεήμονα **3 $\mu$ g As/L**, Δ/Τ Ζωγράφου **2 $\mu$ g As/L**, Δ/Τ Σημάντρων **4 $\mu$ g As/L**, Δ/Τ Ν. Μουδανιών **2 $\mu$ g As/L**, Δ/Τ Πορταριάς **2 $\mu$ g As/L**, Δ/Τ Ποτίδαιας **1 $\mu$ g As /L** και **<1 $\mu$ g As/L** Δ/Τ Διονυσίου **2 $\mu$ g As /L**, και Δ/Τ Φλογητών **4 $\mu$ g As/L** για το '08.

Όσον αφορά τις τιμές συγκέντρωσης χαλκού, στους εν λόγω Δήμους του Νομού Χαλκιδικής, τη διετία 2008-2009, αυτές δεν ξεπερνούν τα **20 $\mu$ g Cu/L** σε όλα τα δημοτικά διαμερίσματα. Τα στοιχεία τέλος που αφορούν τη συγκέντρωση Hg δείχνουν τιμές **<0,2 $\mu$ g Cu/L** και αναφέρονται στα Δ/Τ Αγ. Παύλου (συμπεριλαμβανομένου του οικισμού Ν. Ηράκλειας), Λακκόματος, Ν. Καλλικράτειας, Ν. Γωνίας, και Σύλλατων (συμπεριλαμβανομένων των οικισμών Ν. Σύλλατων, Σωζόπολης, Ροδόκηπου) του Δήμου Καλλικράτειας για το έτος '08, ενώ για το '09 τα στοιχεία αφορούν γεωτρήσεις του δήμου και όχι το δίκτυο ύδρευσης. Στους άλλους δυο Δήμους δεν υπάρχουν διαθέσιμα στοιχεία για την διετία ('08-'09).<sup>12</sup>



## **Δ. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΝΕΡΟ**

### **1. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ – ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ**

Η δειγματοληψία αποτελεί σημαντικό κομμάτι της πειραματικής διαδικασίας και πρέπει να δοθεί προσοχή ώστε να ληφθεί ένα δείγμα που πραγματικά αντιπροσωπεύει τις υπάρχουσες συνθήκες και να χειριστεί με τέτοιο τρόπο ώστε να μην αλλοιωθεί ή μολυνθεί πριν φτάσει στο εργαστήριο. Πριν σφραγίσουμε το δείγμα, πλένουμε τη φιάλη του δείγματος 2 ή 3 φορές με το νερό που συλλέχθηκε. Αντιπροσωπευτικά δείγματα από κάποιες πηγές μπορούν να αντληθούν μόνο φτιάχνοντας συνδυασμούς δειγμάτων που έχουν συλλεχθεί σε μια χρονική περίοδο ή σε περισσότερες διαφορετικές. Οι λεπτομέρειες της συλλογής ποικίλουν τόσο πολύ με τις τοπικές συνθήκες που δεν υπάρχουν γενικές θεωρίες που εφαρμόζονται παντού. Μερικές φορές είναι πιο κατατοπιστικό να αναλύουμε μεγάλο αριθμό διαφορετικό δειγμάτων αντί ενός συνδυασμού.

Τα δείγματα χαρακτηρίζονται είτε σαν μιας μόνο λήψης δείγματα, είτε σαν σύνθετα δείγματα. Τα δείγματα που χαρακτηρίζονται σαν μιας μόνο λήψης δείγματα και αναφέρονται σε ένα δείγμα που συλλέγεται σε συγκεκριμένο χρόνο και τόπο μπορεί να αντιπροσωπεύει τη σύνθεση της πηγής του στο συγκεκριμένο χρόνο και τόπο. Όμως όταν μια πηγή είναι γνωστό ότι είναι σταθερή σε σύνθεση για αρκετά μεγάλο διάστημα ή για σημαντικές αποστάσεις προς όλες τις κατευθύνσεις, τότε το δείγμα μπορεί να ειπωθεί ότι αντιπροσωπεύει μια μεγαλύτερη χρονική περίοδο ή έναν μεγαλύτερο όγκο ή και τα δυο. Σε τέτοιες περιπτώσεις κάποιες πηγές μπορούν να αντιπροσωπευτούν αρκετά καλά με μίας μόνο λήψης δείγματα. Παραδείγματα είναι κάποια δείγματα νερού, κάποια δείγματα νερού επιφάνειας και σπάνια κάποια δείγματα βοθρολυμάτων, τα οποία συλλέγονται σαν σύνθετα δείγματα.

Κάποιοι υπολογισμοί είναι περισσότερο πιθανοί από άλλους να επηρεαστούν από την αποθήκευση των δειγμάτων πριν την ανάλυση. Κάποια κατιόντα υπόκεινται σε απώλεια από τη προσρόφηση ή την αλλαγή των ιόντων με τα τοιχώματα των γυάλινων δοχείων. Αυτά περιέχουν αλουμίνιο, κάδμιο, χρώμιο, χαλκό, σίδηρο, μόλυβδο, μαγγάνιο, άργυρο, και ψευδάργυρο που είναι καλύτερα να συλλέγονται σε ξεχωριστά καθαρά φιαλίδια και να οξειδώνονται με συμπυκνωμένο υδροχλωρικό ή νιτρικό οξύ σε pH κάτω από 2 για να ελαχιστοποιηθεί η καθίζηση και η προσρόφηση στα τοιχώματα του δοχείου.

Γενικά όσο μικρότερο είναι το διάστημα μεταξύ της συλλογής και της ανάλυσης ενός δείγματος, τόσο πιο αξιόπιστα είναι τα αποτελέσματα. Για συγκεκριμένα συστατικά και φυσικές τιμές απαιτείται άμεση ανάλυση στην περιοχή συλλογής για να πάρουμε αξιόπιστα αποτελέσματα καθώς η σύνθεση του δείγματος μπορεί να αλλάξει πριν φτάσει στο εργαστήριο για ανάλυση.

Η συντήρηση των δειγμάτων είναι δύσκολη γιατί σχεδόν όλα τα προϊόντα συντήρησης επηρεάζουν κάποιους ελέγχους. Η άμεση ανάλυση είναι ιδανική. Η αποθήκευση σε χαμηλή θερμοκρασία ( $4^{\circ}\text{C}$ ) είναι κάποιες φορές ο καλύτερος τρόπος να διατηρήσουμε τα περισσότερα δείγματα μέχρι την επόμενη μέρα. Χρησιμοποιούμε χημικά προϊόντα συντήρησης μόνο όταν έχει αποδειχτεί ότι δεν επηρεάζουν την εξέταση που επιθυμούμε να κάνουμε. Όταν χρησιμοποιούνται τα βάζουμε στη φιάλη του δείγματος από την αρχή ώστε όλα τα μέρη του δείγματος να συντηρούνται από την ώρα που συλλέγονται. Καμία μέθοδος συντήρησης είναι πλήρως ικανοποιητική. Επιλέγουμε το προϊόν συντήρησης με βάση τους υπολογισμούς που θέλουμε να πραγματοποιήσουμε. Αυτό μπορεί να είναι πυκνό  $\text{HNO}_3$  μέχρι ένα pH ίσο με 2 ή λιγότερο με το οποίο οξειδώνουμε το δείγμα μας. Συνήθως 1.5ml δείγματος συμπυκνωμένου  $\text{HNO}_3$ /l θα είναι αρκετό για πόσιμο νερό χωρίς ξεχωριστά υλικά. Αυτά τα δείγματα μπορούν να αναλυθούν χωρίς περαιτέρω επεξεργασία.<sup>23</sup>

## 2.ΕΠΙΛΟΓΗ ΜΕΘΟΔΟΥ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

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:

- ❖ Ευαισθησία, εκλεκτικότητα και ακρίβεια
- ❖ Ταχύτητα ανάλυσης και ευκολία λειτουργίας
- ❖ Δυνατότητα αυτοματισμού της μεθόδου – επαναληψιμότητα
- ❖ Αξιοπιστία αποτελεσμάτων
- ❖ Χαμηλό κόστος λειτουργίας και ύπαρξη κατάλληλου εξοπλισμού<sup>46</sup>

Οι τρεις κύριοι τομείς της ατομικής φασματοσκοπίας που έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιούνται ευρέως στην αναλυτική χημεία είναι:

- Η Φασματοσκοπία Ατομικής Εκπομπής (Atomic Emission Spectroscopy, AES)
- Η Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS)
- Η Φασματοσκοπία Φθορισμού (Atomic Fluorescence Spectroscopy, AFS)

Η ατομική φασματοσκοπία βασίζεται στη κβαντική θεωρία του Max Planck. Δύο σπουδαία αξιώματα της κβαντικής θεωρίας περιλαμβάνουν:

- Σωματίδια, όπως άτομα, ιόντα και μόρια μπορούν να βρίσκονται σε καθορισμένες, διακριτές καταστάσεις, που χαρακτηρίζονται από ορισμένα ποσά ενέργειας. Όταν ένα σωματίδιο αλλάζει την κατάστασή του, απορροφάει ή εκπέμπει μια ποσότητα ενέργειας, ακριβώς ίση &μ τη διαφορά ενεργειών των δύο καταστάσεων (κβάντωση).
- Όταν άτομα, ιόντα ή μόρια απορροφούν ή εκπέμπουν ακτινοβολία, για να μεταβούν από μια ενεργειακή κατάσταση σε άλλη, η συχνότητα  $\nu$  ή το μήκος κύματος  $\lambda$  της ακτινοβολίας σχετίζεται με τη διαφορά των ενεργειών στις δύο καταστάσεις και υπολογίζεται από τη σχέση:

$$E_1 - E_0 = h\nu = hc/\lambda$$

Όπου  $E_1$  η ενέργεια της υψηλότερης και  $E_0$  η ενέργεια της χαμηλότερης κατάστασης,  $c$  η ταχύτητα του φωτός και  $h$  η σταθερά του Planck. Τα ατομικά φάσματα που προκύπτουν και στους τρεις τομείς της ατομικής φασματοσκοπίας εντοπίζονται στο ορατό τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος (160 – 880 nm), δηλαδή στο τμήμα που περιλαμβάνει την υπεριώδη (UV), ορατή και εγγύς υπέρυθη ακτινοβολία.

Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία εκπέμπεται, όταν διεγερμένα άτομα επανέρχονται σε χαμηλότερα ενεργειακά επίπεδα αποδίδοντας την περίσσεια της ενέργειάς τους ως φωτόνια. Όταν η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία διέρχεται μέσα από ένα νέφος ατόμων, είναι δυνατόν να αποσβεστούν εκλεκτικά με απορρόφηση μερικές συχνότητες ως αποτέλεσμα της μεταφοράς ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας στα άτομα, τα οποία συνθέτουν το δείγμα. Η απορρόφηση διεγείρει τα άτομα αυτά από τη θεμελιώδη κατάσταση σε μία ή περισσότερες διεγερμένες καταστάσεις υψηλότερης ενέργειας. Σύμφωνα με τη κβαντική θεωρία, τα άτομα, όπως και τα άλλα σωματίδια, έχουν περιορισμένο αριθμό διακριτών ενεργειακών επιπέδων. Για το λόγο αυτό το φωτόνιο που θα προκαλέσει τη διέγερση, θα πρέπει να έχει ακριβώς την ενέργεια που αντιστοιχεί στη διαφορά μεταξύ των δύο ενεργειακών καταστάσεων. Επειδή αυτές οι διαφορές ενεργειών είναι μοναδικές για κάθε άτομο, η μελέτη των συχνοτήτων της απορροφούμενης ακτινοβολίας παρέχει ένα μέσο χαρακτηρισμού των συστατικών ενός δείγματος μιας ουσίας. Για το σκοπό αυτό την απορρόφηση τη μετράμε πειραματικά ως συνάρτηση του μήκους κύματος ή της συχνότητας. Τέλος, κατά τους μηχανισμούς αποδιέργησης, τα άτομα επανέρχονται στην αρχική τους κατάσταση (θεμελιώδης κατάσταση).<sup>3,5</sup>

Η μέθοδος που κρίνεται απαραίτητη για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας είναι η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης η οποία θα χρησιμοποιηθεί με την τεχνική του ηλεκροθερμικού συστήματος απορρόφησης

με φούρνο γραφίτη, για τον προσδιορισμό του As και του Cu, και ψυχρού ατμού για τον προσδιορισμό Hg.

### 3. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΑΝΑΛΥΣΗΣ – ΟΡΓΑΝΑ

#### 3.1 Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης

Όπως ήδη έχει αναφερθεί, 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 πύλη 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<sup>52</sup> του οποίου η μαθηματική έκφραση στην Αναλυτική Χημεία είναι:

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

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

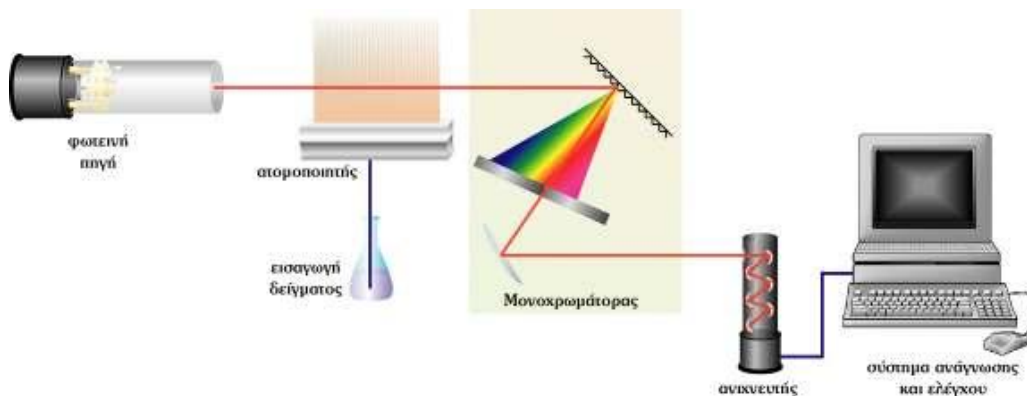
C: η συγκέντρωση του διαλύματος

$\epsilon$ : 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.<sup>3,5,20</sup>

### 3.2 Οργανολογία ατομικής απορρόφησης<sup>5</sup>

Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης πραγματοποιείται με τη βοήθεια του φασματόμετρου ατομικής απορρόφησης, η διάταξη του οποίου παρατίθεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 7. κύρια μέρη διάταξης φασματόμετρου ατομικής απορρόφησης.<sup>5</sup>

Τα μέρη του φασματόμετρου ατομικής απορρόφησης αποτελούν:

- Η πηγή της ακτινοβολίας, που στην ατομική απορρόφηση, είναι συνήθως μία λάμπα κοίλης καθόδου χαρακτηριστικού μήκους κύματος για κάθε στοιχείο.
- Ο ατομοποιητής, στον οποίο γίνεται η ατομοποίηση κάθε στοιχείου. Η ατομοποίηση μπορεί να γίνει είτε με υψηλές θερμοκρασίες (φλόγα,

φούρνο γραφίτη), είτε ψυχρό ατμό(τεχνική ψυχρού ατμού – συνεχούς ροής).

- Ο μονοχρωμάτορας, ο οποίος λειτουργεί σαν φίλτρο για τις ακτινοβολίες που δεν προέρχονται από το υπό ανάλυση στοιχείο.
- Ο ανιχνευτής, οποίος χρησιμοποιείται για τη μετατροπή της ακτινοβολίας σε ηλεκτρικό σήμα, καθώς και για την ενίσχυση του σήματος αυτού.
- Το σύστημα ανάγνωσης και ελέγχου, το οποίο δεν είναι άλλο από έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή, ο οποίος έχει εγκατεστημένο πρόγραμμα καταγραφής και επεξεργασίας των αποτελεσμάτων.

### **3.3 Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φούρνο θερμαινόμενου γραφίτη**

Ο φούρνος θερμαινόμενου γραφίτη είναι γνωστός και ως ηλεκτροθερμικός ατομοποιητής, οπότε η τεχνική συμβολίζεται ως ET-AAS (electro thermal atomic absorption spectrometry). Στη συνήθη μορφή της τεχνικής το δείγμα, μερικών μόλις  $\mu\text{L}$  (5 – 50 $\mu\text{L}$ ), 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. Κατά τη θέρμανση της κυψελίδας το δείγμα υπόκειται στις παρακάτω μεταβολές:

1. **Ξήρανση.** Αρχικά γίνεται απομάκρυνση του διαλύτη, στην περίπτωση των υγρών δειγμάτων ή απομάκρυνση της υγρασίας και των πτητικών συστατικών στην περίπτωση των στερεών δειγμάτων.
2. **Πυρόλυση.** Το δείγμα τεφροποιείται, δηλαδή γίνεται αποσύνθεση των συστατικών που συνυπάρχουν στο δείγμα, και τα προϊόντα της οργανικής ύλης απομακρύνονται με την παροχή αερίου.

3. **Ατομοποίηση.** Τα προσδιοριζόμενα μεταλλικά συστατικά μετατρέπονται σε άτομα λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται.
4. **Καθαρισμός.** Προκειμένου να απομακρυνθούν τα όποια υπολείμματα από την πλατφόρμα πραγματοποιείται αύξηση της θερμοκρασίας στον υψηλότερο βαθμό για μερικά δευτερόλεπτα.

Τα στάδια που αναφέρθηκαν 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 πάντως 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 (holdtime). Συνήθως, οι χρόνοι μεταβολής και παραμονής κυμαίνονται από 5 - 20 s, 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 s και η μέτρηση μπορεί να γίνει με αποτίμηση τόσο του μέγιστου ύψους της κορυφής απορρόφησης ή του εμβαδού της καμπύλης απορρόφησης με το χρόνο. Επειδή 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. Για το λόγο αυτό και ο φούρνος θερμαινόμενου γραφίτη παρουσιάζει πολύ καλύτερα όρια ανίχνευσης.<sup>5</sup>



### 3.3.1 Παρεμποδιστές<sup>5</sup>

Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης παρουσιάζει μεγάλο αριθμό παρεμποδίσεων, οι οποίες μπορεί να οφείλονται τόσο στο υπόβαθρο του συστήματος, όσο σε χημικά και φυσικά αίτια. Οι σημαντικότερες παρεμποδίσεις που παρατηρούνται στην ατομική απορρόφηση είναι:

**α. Φυσικές παρεμποδίσεις:** Οποιαδήποτε φυσική ιδιότητα του δείγματος, η οποία μπορεί να επηρεάσει το σχήμα ή τη θέση του δείγματος στο εσωτερικό της κυψελίδας, καθώς και η απότομη αύξηση της θερμοκρασίας προκαλούν μεταβολές στην απορρόφηση. Η χρήση του εμβადού της καμπύλης απορρόφησης, καθώς και η ισόθερμη λειτουργία του φούρνου περιορίζουν σημαντικά την επίδραση αυτών των παρεμποδίσεων. Επίσης, η χρήση κυψελίδων γραφίτη καθώς και άλλων καινοτομιών βελτίωσης της ακρίβειας και της επαναληψιμότητας της τεχνικής επέδρασαν θετικά στην εφαρμογή της μεθόδου σε διάφορα δείγματα.

**β. Φασματοσκοπικές παρεμποδίσεις:** Λόγω του πολύ μικρού εύρους των γραμμών που εκπέμπονται από τις λυχνίες κοίλης καθόδου οι παρεμποδίσεις, οι οποίες οφείλονται σε επικαλυπτόμενες γραμμές είναι σπάνιες. Για να υπάρξει παρεμπόδιση αυτού του είδους, θα πρέπει η απόσταση μεταξύ των δύο γραμμών να είναι μικρότερη από 0,1 E περίπου. Φασματικές παρεμποδίσεις οφείλονται επίσης στην παρουσία προϊόντων από το υπόστρωμα του δείγματος, τα οποία έχουν πλατιές ζώνες απορρόφησης, ή σωματιδιακών προϊόντων, που σκεδάζουν την ακτινοβολία. Και τα δύο φαινόμενα μειώνουν την ισχύ της δέσμης και οδηγούν σε θετικά αναλυτικά σφάλματα.

**γ. Χημικές παρεμποδίσεις:** Εξαιτίας των υψηλών θερμοκρασιών που επιτυγχάνονται στο φούρνο γραφίτη συχνό φαινόμενο είναι η απώλεια πτητικών συστατικών. Συχνά, η συνύπαρξη σε ένα δείγμα ορισμένων μετάλλων με ιόντα αλογόνου π.χ. χλωριούχα, έχει ως αποτέλεσμα τη μετατροπή μεταλλικών ιόντων π.χ. κάδμιο, μόλυβδος κλπ. σε πιο πτητικές

αλογονούχες ενώσεις τους και την απομάκρυνση αυτών σε στάδιο προγενέστερο της ατομοποίησης του δείγματος. Η προσθήκη μεγάλης ποσότητας νιτρικού οξέος είναι δυνατόν να μετατρέψει τις αντίστοιχες χλωριούχες ενώσεις στα αντίστοιχα οξείδια των μετάλλων. Ο βαθμός επίδρασης αυτών των παρεμποδίσεων εξαρτάται από τη θερμοκρασία της πυρόλυσης και το χημικό περιβάλλον στο εσωτερικό του γραφίτη κατά την πυρόλυση λόγω της μήτρας του δείγματος. Σε ορισμένες περιπτώσεις οι απώλειες είναι δυνατό να προσδιοριστούν με χρήση της ανάκτησης προσθήκης πρότυπου διαλύματος. Επίσης, ο σχηματισμός καρβιδίων μπορεί να προκαλέσει παρεμποδίσεις στον προσδιορισμό ορισμένων μετάλλων. Για την αποφυγή τέτοιων προβλημάτων συχνά γίνεται ταχεία θέρμανση της κυψελίδας γραφίτη με πυρολυτική επιφάνεια.

**δ. Απορρόφηση σήματος υποβάθρου:** Συχνά, κατά την ατομοποίηση του δείγματος παραμένουν στο χώρο της κυψελίδας και άλλα μόρια εκτός του προσδιοριζόμενου συστατικού, τα οποία υπάρχει περίπτωση να απορροφήσουν μέρος της μονοχρωματικής ακτινοβολίας και να παρεμποδίσουν τον προσδιορισμό. Η απορρόφηση αυτή οφείλεται στο υπόστρωμα του δείγματος και γι' αυτό πρέπει να ληφθεί υπόψη πριν από την αποτίμηση της απορρόφησης και τη λήψη ποσοτικών αποτελεσμάτων. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται πάντα διορθωτής θορύβου στο φούρνο θερμαινόμενου γραφίτη. Επίσης, για την αποφυγή της παρεμπόδισης από την απορρόφηση του υποβάθρου καλό είναι να χρησιμοποιείται η μέθοδος της προσθήκης προτύπου. Τέλος, η χρήση προσομοιωμένων προτύπων διαλυμάτων προς τα αντίστοιχα πραγματικά δείγματα μπορούν να μειώσουν την επίδραση της παρεμπόδισης.

### 3.4 Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης με παραγωγή υδριδίων<sup>5, 22</sup>

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης ορισμένων στοιχείων, όπως αντιμόνιο, αρσενικό, βισμούθιο, σελήνιο, τελλούριο και κασσίτερος, χρησιμοποιείται η τεχνική της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης με παραγωγή υδριδίων. Συγκεκριμένα, τα παραπάνω στοιχεία αφίπτανται ως υδρίδια από τα διαλύματά τους μετά από αναγωγή (π.χ. με  $\text{NaBH}_4$ ) 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.

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 °C). Στη συγκεκριμένη περίπτωση, όλες οι μορφές του υδραργύρου ενός δείγματος μετατρέπονται σε ιόντα  $\text{Hg(II)}$  με επίδραση κατάλληλου οξειδωτικού και τελικά με χρήση κατάλληλης αναγωγικής ουσίας (π.χ.  $\text{NaBH}_4$ ) 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 και θεωρείται σήμερα η πλέον αξιόπιστη για τον προσδιορισμό του Hg, με όριο ανίχνευσης της τάξης  $10^{-2} \mu\text{gL}^{-1}$  σε διάλυμα, ενώ φτάνει σε σχετικό όριο της τάξης  $10^{-3} \mu\text{gL}^{-1}$ , όταν χρησιμοποιείται κάποια μέθοδος προσυγκέντρωσης.

#### **IV. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

Οι διαδικασίες που πραγματοποιήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία για τον προσδιορισμό βαρέων μετάλλων (αρσενικού, χαλκού και υδράργυρου) σε δείγματα πόσιμου νερού είναι:

- Συλλογή και συντήρηση των δειγμάτων νερού
- Προσδιορισμός συγκεντρώσεων χαλκού, αρσενικού και υδράργυρου σε δείγματα πόσιμου νερού, δικτύων ύδρευσης του νομού Χαλκιδικής, με την εφαρμογή φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη (για τον προσδιορισμό As και Cu) και με παραγωγή υδριδίων (για τον προσδιορισμό του Hg).

##### **A. Συλλογή και συντήρηση των δειγμάτων**

Όλα τα δείγματα που αναλύσαμε στο εργαστήριο ελήφθησαν από δίκτυα ύδρευσης των δήμων Καλλικράτειας, Μουδανιών και Τρίγλιας του νομού Χαλκιδικής. Σύμφωνα με στοιχεία που συγκεντρώθηκαν από την Διεύθυνση Υδάτων του νομού Χαλκιδικής που εδρεύει στη Θεσσαλονίκη, καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι όχι μόνο κάθε δήμος αλλά και κάθε δημοτικό διαμέρισμα και οικισμός χρησιμοποιούσε το δικό του αυτόνομο δίκτυο ύδρευσης. Σε μερικές περιπτώσεις βέβαια τύχαινε ένας οικισμός να υδροδοτείται από δύο διαφορετικά δίκτυα ύδρευσης. Τα στοιχεία αυτά χρησιμοποιήθηκαν και για αποφυγή τυχών πρόσληψης δείγματος. Έτσι από κάθε δίκτυο ύδρευσης ελήφθησαν 3 δείγματα, με αποτέλεσμα να συγκεντρωθούν 78 δείγματα από 26 δίκτυα ύδρευσης.

Η πρόσληψη του κάθε δείγματος έγινε σε πλαστικές φιάλες χωρητικότητας 500ml, αφού αυτά είχαν ξεπλυθεί προηγουμένως τουλάχιστον 3 φορές με το δείγμα. Η ποσότητα δείγματος νερού που ελήφθη είναι ίδια για όλα

τα δείγματα (περίπου 500ml). Αμέσως μετά την πρόσληψη κάθε δείγματος προστέθηκε, σε κάθε ένα από αυτά, περίπου 1ml πυκνού διαλύματος HNO<sub>3</sub> 65% υπερκάθαρο (suprapure) της εταιρίας Carlo Erba Reagents SpA (Rodano, Italy). Έτσι κάθε δείγμα έχει συγκέντρωση περίπου 0,2% σε HNO<sub>3</sub>.

Μετά την δειγματοληψία τα δείγματα μεταφέρθηκαν σε ψυχρό περιβάλλον (ψυγείο), σε θερμοκρασίες 3-4 °C, όπου και παρέμειναν για διάστημα 4 εβδομάδων, μέχρι τη στιγμή της ανάλυσής τους. Η ονομασία των δειγμάτων ανά περιοχή και σημείο συλλογής παρουσιάζεται στον πίνακα 13.

*Πίνακας 13. Ονομασία δειγμάτων σε σχέση με το δήμο, το δημοτικό διαμέρισμα, τον οικισμό και το σημείο δειγματοληψίας.*

<b>a/ a</b>	<b>ΔΗΜΟΣ</b>	<b>ΔΗΜΟΤΙΚΟ ΔΙΑΜΕΡΙΣΜΑ</b>	<b>ΟΙΚΙΣΜΟΣ</b>	<b>ΣΗΜΕΙΟ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙ ΑΣ</b>	<b>ΟΝΟΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (Δήμος, αρ. δείγματος)</b>
1	Μουδανιών	Μουδανιών	Ν. Μουδανιά	Δημοτικό Σχολείο	M1
2	Μουδανιών	Μουδανιών	Ν. Μουδανιά	Δημοτικό Σχολείο	M2
3	Μουδανιών	Μουδανιών	Ν. Μουδανιά	Κ.Α.Π.Η.	M3
4	Μουδανιών	Διονυσίου	Διονυσίου (Μουριές)	Ταβέρνα	M4
5	Μουδανιών	Διονυσίου	Διονυσίου (Μουριές)	Σπίτι	M5
6	Μουδανιών	Διονυσίου	Διονυσίου (Μουριές)	Σπίτι	M6
7	Μουδανιών	Αγ. Παντελεήμονα	Αγ. Παντελεήμονας	Καφενείο	M7
8	Μουδανιών	Αγ. Παντελεήμονα	Αγ. Παντελεήμονας	Δημοτική βρύση	M8
9	Μουδανιών	Αγ. Παντελεήμονα	Αγ. Παντελεήμονας	Σπίτι	M9
10	Μουδανιών	Φλογητών	Φλογητά(Χαρά)	Σπίτι	M10
11	Μουδανιών	Φλογητών	Φλογητά(Χαρά)	Σπίτι	M11
12	Μουδανιών	Φλογητών	Φλογητά(Χαρά)	Σπίτι	M12
13	Μουδανιών	Πορταριάς	Πορταριά	Δημοτικό Σχολείο	M13
14	Μουδανιών	Πορταριάς	Πορταριά	Καφενείο	M14
15	Μουδανιών	Πορταριάς	Πορταριά	Καφενείο	M15
16	Μουδανιών	Σημάντρων	Σήμαντρα	Σπίτι	M16
17	Μουδανιών	Σημάντρων	Σήμαντρα	Μαγαζί	M17
18	Μουδανιών	Σημάντρων	Σήμαντρα	Σπίτι	M18

19	Μουδανιών	Αγ. Μάμα	Αγ. Μάμας	Καφενείο	M19
20	Μουδανιών	Αγ. Μάμα	Αγ. Μάμας	Δημοτικό Σχολείο	M20
21	Μουδανιών	Αγ. Μάμα	Αγ. Μάμας	Ταβέρνα	M21
22	Μουδανιών	Ποτήδαιας	Ν. Ποτήδαιας	Κ.Α.Π.Η.	M22
23	Μουδανιών	Ποτήδαιας	Ν. Ποτήδαιας	Δημοτική βρύση	M23
24	Μουδανιών	Ποτήδαιας	Ν. Ποτήδαιας	Δημοτικό Σχολείο	M24
25	Μουδανιών	Ζωγράφου	Ζωγράφου	Σπίτι	M25
26	Μουδανιών	Ζωγράφου	Ζωγράφου	Ταβέρνα	M26
27	Μουδανιών	Ζωγράφου	Ζωγράφου	Δημοτική βρύση	M27
28	Μουδανιών	Φλογητών	Φλογητά	Κ.Α.Π.Η.	M28
29	Μουδανιών	Φλογητών	Φλογητά	Δημοτικό Σχολείο	M29
30	Μουδανιών	Φλογητών	Φλογητά	Δημοτική βρύση	M30
31	Μουδανιών	Διονυσίου	Διονυσίου	Κ.Α.Π.Η.	M31
32	Μουδανιών	Διονυσίου	Διονυσίου	Δημοτική βρύση	M32
33	Μουδανιών	Διονυσίου	Διονυσίου	Δημοτικό Σχολείο	M33
34	Καλλικράτειας	Καλλικράτειας	Καλλικράτεια	Καφενείο	K1
35	Καλλικράτειας	Καλλικράτειας	Καλλικράτεια	Καφενείο	K2
36	Καλλικράτειας	Καλλικράτειας	Καλλικράτεια	Καφενείο	K3
37	Καλλικράτειας	Αγ. Παύλου	Ν. Ηράκλεια	Καφενείο	K4
38	Καλλικράτειας	Αγ. Παύλου	Ν. Ηράκλεια	Ζαχαροπλαστείο	K5
39	Καλλικράτειας	Αγ. Παύλου	Ν. Ηράκλεια	Δημοτικό Σχολείο	K6
40	Καλλικράτειας	Αγ. Παύλου	Αγ. Παύλος	Καφενείο	K7
41	Καλλικράτειας	Αγ. Παύλου	Αγ. Παύλος	Κ.Α.Π.Η.	K8
42	Καλλικράτειας	Αγ. Παύλου	Αγ. Παύλος	Ζαχαροπλαστείο	K9
43	Καλλικράτειας	Λάκκωμα	Λάκκωμα	Κ.Α.Π.Η.	K10
44	Καλλικράτειας	Λάκκωμα	Λάκκωμα	Δημοτικό Σχολείο	K11
45	Καλλικράτειας	Λάκκωμα	Λάκκωμα	Ταβέρνα	K12
46	Καλλικράτειας	Γωνιάς	Ν. Γωνιά	Κ.Α.Π.Η.	K13
47	Καλλικράτειας	Γωνιάς	Ν. Γωνιά	Δημοτικό Σχολείο	K14
48	Καλλικράτειας	Γωνιάς	Ν. Γωνιά	Καφενείο	K15
49	Καλλικράτειας	Σύλλατα	Σύλλατα	Κ.Α.Π.Η.	K16
50	Καλλικράτειας	Σύλλατα	Σύλλατα	Δημοτικό Σχολείο	K17

	ιας				
51	Καλλικράτε ιας	Σύλλατα	Σύλλατα	Καφενείο	K18
52	Καλλικράτε ιας	Σύλλατα	Βεργιά	Σπίτι	K19
53	Καλλικράτε ιας	Σύλλατα	Βεργιά	Παραλία	K20
54	Καλλικράτε ιας	Σύλλατα	Βεργιά	Παραλία	K21
55	Καλλικράτε ιας	Σύλλατα	Σωζόπολη	Δημοτική βρύση	K22
56	Καλλικράτε ιας	Σύλλατα	Σωζόπολη	Ζαχαροπλαστείο	K23
57	Καλλικράτε ιας	Σύλλατα	Σωζόπολη	Σπίτι	K24
58	Καλλικράτε ιας	Σύλλατα	Ροδόκηπος	Δημοτική βρύση	K25
59	Καλλικράτε ιας	Σύλλατα	Ροδόκηπος	Σπίτι	K26
60	Καλλικράτε ιας	Σύλλατα	Ροδόκηπος	Σπίτι	K27
61	Τρίγλιας	Ελαιοχωρίου	Ελαιοχωρίων	Εκκλησία	T1
62	Τρίγλιας	Ελαιοχωρίου	Ελαιοχωρίων	Κ.Α.Π.Η.	T2
63	Τρίγλιας	Ελαιοχωρίου	Ελαιοχωρίων	Εστιατόριο	T3
64	Τρίγλιας	Κρήνης	Κρήνης	Κ.Α.Π.Η.	T4
65	Τρίγλιας	Κρήνης	Κρήνης	Δημοτική βρύση	T5
66	Τρίγλιας	Κρήνης	Κρήνης	Δημοτικό Σχολείο	T6
67	Τρίγλιας	Ν. Τρίγλιας	Ν. Τρίγλια	Ταβέρνα	T7
68	Τρίγλιας	Ν. Τρίγλιας	Ν. Τρίγλια	Καφενείο	T8
69	Τρίγλιας	Ν. Τρίγλιας	Ν. Τρίγλια	Φούρνος	T9
70	Τρίγλιας	Ν. Τένεδου	Ν. Τένεδος	Δημοτική βρύση	T10
71	Τρίγλιας	Ν. Τένεδου	Ν. Τένεδος	Ταβέρνα	T11
72	Τρίγλιας	Ν. Τένεδου	Ν. Τένεδος	Δημοτικό Σχολείο	T12
73	Τρίγλιας	Ν. Πλάγια	Ν. Πλάγια	Εκκλησία	T13
74	Τρίγλιας	Ν. Πλάγια	Ν. Πλάγια	Σπίτι	T14
75	Τρίγλιας	Ν. Πλάγια	Ν. Πλάγια	Δημοτικό Σχολείο	T15
76	Τρίγλιας	Πετραλώνων	Πετράλωνα	Σπίτι	T16
77	Τρίγλιας	Πετραλώνων	Πετράλωνα	Καφενείο	T17
78	Τρίγλιας	Πετραλώνων	Πετράλωνα	Δημοτική βρύση	T18

## **B. Προσδιορισμός συγκέντρωσης χαλκού, αρσενικού και υδράργυρου στα δείγματα νερού δικτύων ύδρευσης με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης.**

### **1. Γενικά**

Για την ανάλυση του χαλκού και του αρσενικού χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης (AAS) M Series-Solaar AA System του οίκου Thermo Electron Corporation (Cambridge, UK) που διαθέτει φούρνο θερμαινόμενου γραφίτη, διόρθωση σήματος υποβάθρου Zeeman GF95Z και αυτόματο δειγματολήπτη FS95.

Για την ανάλυση του υδραργύρου χρησιμοποιήθηκε το ίδιο μοντέλο φασματοφωτόμετρου ατομικής απορρόφησης με σύστημα φλόγας, συνδεδεμένο με συσκευή παραγωγής υδριδίων (VP100 Vapour System).

Το χρησιμοποιούμενο φέρον αδρανές αέριο είναι Αργό υψηλής καθαρότητας (99,999%).

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).

Η παρασκευή των πρότυπων διαλυμάτων για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς προσδιορισμού του κάθε μετάλλου έγινε με κατάλληλες αραιώσεις των πυκνών προτύπων διαλυμάτων της εταιρίας Panreac Quimica SA (Barcelona, Spain) με συγκέντρωση  $1000 \pm 2$  mg μετάλλου /L (ppm).

Οι μετρήσεις όλων των αγνώστων διαλυμάτων λαμβάνονται από το φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης σε  $\mu\text{g}$  μετάλλου/L διαλύματος (ppb).



## 2. Προσδιορισμός χαλκού (Cu) στα δείγματα νερού

Για τον προσδιορισμό του χαλκού χρησιμοποιήθηκε λάμπα κοίλης καθόδου χαλκού για απορρόφηση στα 324,8 nm και χαμηλή σχισμή (band pass) 0,5 nm. Έγινε χρήση γραφίτη τύπου ELC (Extended Lifetime Cuvette), ενώ κατά τη διαδικασία ανάλυσης δεν χρησιμοποιήθηκε διάλυμα για τη βελτίωση της ατομοποίησης του μετάλλου (matrix modifier). Για τη διόρθωση σήματος υποβάθρου χρησιμοποιήθηκε η τεχνική Zeeman. Το σήμα της απορρόφησης καταγράφεται με βάση το ύψος της κορυφής (transient height) στο στάδιο της ατομοποίησης.

Ο αυτόματος δειγματολήπτης λαμβάνει κάθε φορά ποσότητα 20  $\mu\text{L}$  διαδοχικά από το δείγμα Blank (διάλυμα  $\text{HNO}_3$  0,2% v/v), από το κάθε χρησιμοποιούμενο πρότυπο διάλυμα Cu και από το κάθε δείγμα νερού, κατάλληλα αραιωμένου – όπου ήταν απαραίτητο – με διαλύτη αραιώσεως  $\text{HNO}_3$  0,2% v/v και την εγχύει στο γραφίτη, μέσω του οποίου διέρχεται η ακτινοβολία από τη λυχνία. Τότε λαμβάνει χώρα αυτόματα, το πρόγραμμα θέρμανσης του φούρνου γραφίτη, το οποίο διεξάγεται στα εξής 4 στάδια:

1. *Ξήρανση δείγματος:* Γίνεται εξάτμιση του διαλύτη (νερό) και απομάκρυνσή του από το γραφίτη με παροχή αδρανούς φέροντος αερίου (αργό).
2. *Απανθράκωση υποστρώματος δείγματος:* Το δείγμα τεφροποιείται, δηλαδή γίνεται αποσύνθεση των συστατικών που συνυπάρχουν στο δείγμα, και τα προϊόντα της οργανικής ύλης απομακρύνονται με παροχή αργού.
3. *Ατομοποίηση δείγματος:* Στο στάδιο αυτό διακόπτεται η ροή του φέροντος αερίου (αργό) 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.

4. Καθαρισμός γραφίτη: Τα όποια υπολείμματα απομακρύνονται από το γραφίτη, με αύξηση της θερμοκρασίας στον υψηλότερο βαθμό για μερικά δευτερόλεπτα και με συνεχή ροή αργού.

Το πρόγραμμα λειτουργίας του φούρνου θερμαινόμενου γραφίτη που εφαρμόστηκε για την ατομοποίηση και μέτρηση της απορρόφησης δίνεται αναλυτικά στον πίνακα 14.

*Πίνακας 14. Πρόγραμμα φούρνου θερμαινόμενου γραφίτη για τον προσδιορισμό του Cu*

Στάδιο	Διαδικασία Ηλεκτροθερμικής Ατομοποίησης	Θερμοκρασία (°C)	Ρυθμός Ανύψωσης Θερμοκρασίας (Ramp, °C/s)	Χρόνος Παραμονής (Time, sec)	Ροή αερίου αργού (L/min)
1 <sup>ο</sup>	Ξήρανση δείγματος	100	10	30	0,2
2 <sup>ο</sup>	Απανθράκωση υποστρώματος δείγματος	850	150	20	0,2
3 <sup>ο</sup>	Ατομοποίηση	2100	0	3	0
4 <sup>ο</sup>	Καθαρισμός γραφίτη	2500	0	3	0,2

Για τη μετατροπή των μονάδων απορρόφησης σε τιμές συγκέντρωσης (μg/L) κατασκευάστηκαν καμπύλες αναφοράς με πρότυπα διαλύματα συγκεντρώσεων 2, 5, 10, 15 και 20μg Cu /L, τα οποία παρασκευάστηκαν με διαδοχικές αραιώσεις από πρότυπο διάλυμα 1000mg Cu/L. Ως διαλύτης αραιώσεως χρησιμοποιήθηκε διάλυμα HNO<sub>3</sub> 0,2% v/v, το οποίο παρασκευάστηκε σε ογκομετρική φιάλη των 1000 mL, με προσθήκη 2 mL πυκνού διαλύματος HNO<sub>3</sub> 65%, suprapur της εταιρίας Carlo Erba Reagents SpA (Rodano, Italy) σε 200mL υπερκάθαρου νερού και συμπλήρωση της φιάλης μέχρι τη χαραγή με υπερκάθαρο νερό. Συγκεκριμένα, 1mL διαλύματος 1000mg Cu/L αραιώθηκε σε τελικό όγκο 100mL (10ppm Cu). 1mL του τελευταίου διαλύματος,

συγκέντρωσης 10mg Cu/L, αραιώθηκε σε τελικό όγκο 100mL (100ppb Cu). Από το τελευταίο αυτό διάλυμα, συγκέντρωσης 100μg Cu/L, μεταφέρθηκαν σε ογκομετρικές φιάλες των 100 mL διαδοχικά 2, 5, 10, 15 και 20 mL και οι φιάλες συμπληρώθηκαν μέχρις όγκου με το διαλύτη αραιώσης. Έτσι, παρασκευάστηκαν αντίστοιχα πρότυπα διαλύματα συγκεντρώσεων 2, 5, 10, 15 και 20 μg Cu /L.

Λόγω του μεγάλου όγκου των δειγμάτων χρειάστηκε να κατασκευαστούν οι ακόλουθες τρεις καμπύλες αναφοράς, που ακολουθούν τον νόμο του Beer:

$$1^{\text{η}} \text{ καμπύλη αναφοράς: } y = 0,02702x + 0,0280, R^2=0,9973$$

$$2^{\text{η}} \text{ καμπύλη αναφοράς: } y = 0,02579x + 0,0252, R^2=0,9963$$

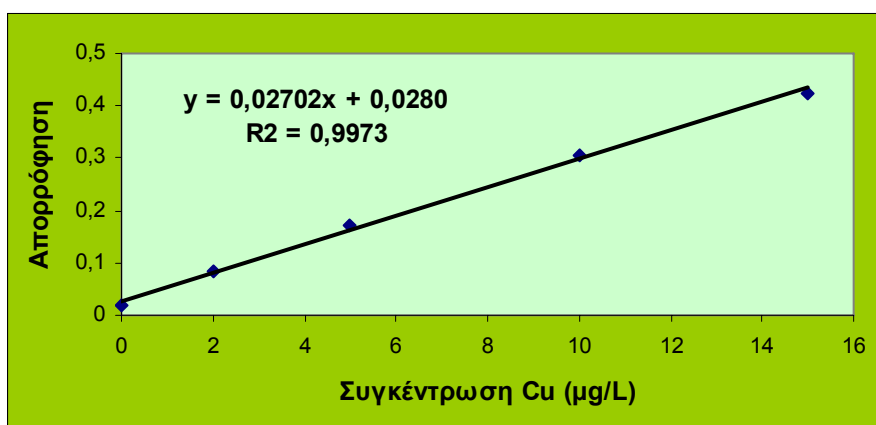
$$3^{\text{η}} \text{ καμπύλη αναφοράς: } y = 0,02613x + 0,0231, R^2=0,9966$$

Στον πίνακα 15 δίνονται οι τιμές των απορροφήσεων που λαμβάνονται από τα πρότυπα διαλύματα του Cu, για να προκύψουν οι τρεις παραπάνω καμπύλες αναφοράς, ενώ στο σχήμα 8 παρουσιάζεται γραφικά μια από τις τρεις καμπύλες αναφοράς.

*Πίνακας 15. Τιμές των απορροφήσεων από τα πρότυπα διαλύματα Cu.*

Συγκέντρωση Cu (μg/L)	Απορρόφηση		
	1 <sup>η</sup> καμπύλη	2 <sup>η</sup> καμπύλη	3 <sup>η</sup> καμπύλη
<b>0,0000</b>	0,018	0,011	0.008
<b>2,0000</b>	0,083	0,077	0.078
<b>5,0000</b>	0,172	0,162	0,160
<b>10,0000</b>	0,306	0,296	0,295
<b>15,0000</b>	0,425	0,421	0,424
<b>20,0000</b>	-	0,531	0,531

Σχήμα 8. Γραφική απεικόνιση 1<sup>ης</sup> καμπύλης αναφοράς.



Το διάλυμα Blank, το κάθε πρότυπο διάλυμα και το κάθε δείγμα αναλύθηκαν εις διπλούν, αφού προηγουμένως είχε λάβει χώρα δοκιμή επαναληψιμότητας της μεθόδου σε τυχαίο δείγμα πόσιμου νερού ( $C \pm RSD$  ή  $CV\% = 8,9450 \pm 1,5\%$ ,  $n=6$ , όπου  $C$  ο μέσος όρος της συγκέντρωσης Cu ( $\mu\text{g/L}$ ) του δείγματος νερού,  $RSD$  ή  $CV\%$  η % σχετική τυπική απόκλιση και  $n$  ο αριθμός των επαναλήψεων της ανάλυσης).

### 3. Προσδιορισμός αρσενικού (As) στα δείγματα νερού

Για τον προσδιορισμό του αρσενικού χρησιμοποιήθηκε λάμπα κοίλης καθόδου αρσενικού για απορρόφηση στα 193,7 nm και χαμηλή σχισμή (band pass) 0,5 nm. Έγινε χρήση γραφίτη τύπου Normal Electrographite Cuvette, ενώ χρησιμοποιήθηκε **διάλυμα**  $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$  σε  $\text{HNO}_3$  0,5N (Panreac) ως τροποποιητής σήματος συνυπαρχόντων ουσιών (matrix modifier) για τη βελτίωση της ατομοποίησης του μετάλλου. Για τη διόρθωση σήματος υποβάθρου χρησιμοποιήθηκε η τεχνική Zeeman. Το σήμα της απορρόφησης καταγραφόταν με βάση το ύψος της κορυφής (transient height) στο στάδιο της ατομοποίησης.

Ο αυτόματος δειγματολήπτης λαμβάνει κάθε φορά ποσότητα 20  $\mu\text{L}$  από το δείγμα Blank (διάλυμα  $\text{HNO}_3$  0,2% v/v) ή από το κάθε χρησιμοποιούμενο πρότυπο διάλυμα As ή από το κάθε δείγμα νερού και 20 $\mu\text{L}$  από το διάλυμα του

τροποποιητή σήματος  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  σε  $\text{HNO}_3$  0,5N, που αντιστοιχεί σε 20 $\mu\text{g}$  Ni, και την εγχύει στο γραφίτη, μέσω του οποίου διέρχεται η ακτινοβολία από τη λυχνία. Τότε λαμβάνει χώρα αυτόματα, το πρόγραμμα θέρμανσης του φούρνου γραφίτη, το οποίο διεξάγεται σε 4 στάδια, όπως ακριβώς αυτά περιγράφηκαν για τον προσδιορισμό του Cu (βλ. Παράγραφο 2.1).

Το πρόγραμμα λειτουργίας του φούρνου θερμαινόμενου γραφίτη που εφαρμόστηκε για την ατομοποίηση και μέτρηση της απορρόφησης του As δίνεται αναλυτικά στον πίνακα 16.

*Πίνακας 16. Πρόγραμμα φούρνου θερμαινόμενου γραφίτη για τον προσδιορισμό του As.*

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

Για τη μετατροπή των μονάδων απορρόφησης σε τιμές συγκέντρωσης ( $\mu\text{g}/\text{L}$ ) κατασκευάστηκαν καμπύλες αναφοράς με πρότυπα διαλύματα συγκεντρώσεων 2, 5, 8, 10 και 15 $\mu\text{g}$  As/L, τα οποία παρασκευάστηκαν με διαδοχικές αραιώσεις από πρότυπο διάλυμα 1000 $\text{mg}$  As/L. Ως διαλύτης αραιώσεως χρησιμοποιήθηκε διάλυμα  $\text{HNO}_3$  0,2% v/v. Συγκεκριμένα, 1mL διαλύματος 1000 $\text{mg}$  As/L αραιώθηκε σε τελικό όγκο 100mL (10ppm As). 1mL του τελευταίου διαλύματος, συγκέντρωσης 10 $\text{mg}$  Cu/L, αραιώθηκε σε τελικό όγκο 100mL (100ppb As). Από το τελευταίο αυτό διάλυμα, συγκέντρωσης 100 $\mu\text{g}$

As/L, μεταφέρθηκαν σε ογκομετρικές φιάλες των 100mL διαδοχικά 2, 5, 8, 10 και 15 mL και οι φιάλες συμπληρώθηκαν μέχρις όγκου με το διαλύτη αραίωσης. Έτσι, παρασκευάστηκαν αντίστοιχα πρότυπα διαλύματα συγκεντρώσεων 2, 5, 8, 10 και 15μg As/L.

Λόγω του μεγάλου όγκου των δειγμάτων χρειάστηκε να κατασκευαστούν οι ακόλουθες τρεις καμπύλες αναφοράς που ακολουθούν τον νόμο του Beer:

$$1^{\text{η}} \text{ καμπύλη αναφοράς: } y = 0,00706x + 0,0136, R^2=0,9953$$

$$2^{\text{η}} \text{ καμπύλη αναφοράς: } y = 0,00710x + 0,0107, R^2=0,9936$$

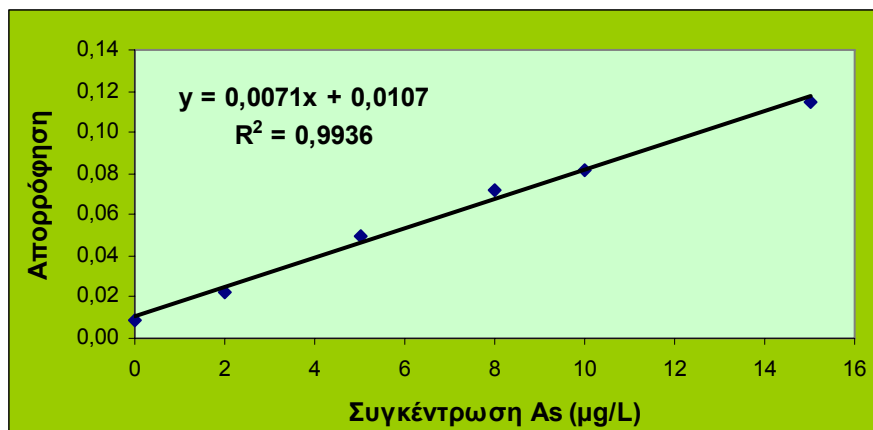
$$3^{\text{η}} \text{ καμπύλη αναφοράς: } y = 0,00691x + 0,0131, R^2=0,9970$$

Στον παρακάτω πίνακα, δίνονται οι τιμές των απορροφήσεων που λαμβάνονται από τα πρότυπα διαλύματα του As, για να προκύψουν οι τρεις παραπάνω καμπύλες αναφοράς, ενώ στο σχήμα 9 παρουσιάζεται γραφικά μια από τις τρεις καμπύλες αναφοράς.

*Πίνακας 17. Τιμές των απορροφήσεων από τα πρότυπα διαλύματα As.*

Συγκέντρωση As (μg/L)	Απορρόφηση		
	1 <sup>η</sup> καμπύλη	2 <sup>η</sup> καμπύλη	3 <sup>η</sup> καμπύλη
0,0000	0,011	0,009	0.012
2,0000	0,027	0,022	0.028
5,0000	0,050	0,050	0,049
8,0000	0,073	0,072	0,065
10,0000	0,086	0,082	0,084
15,0000	0,116	0,115	0,117

Σχήμα 9. Γραφική απεικόνιση 2<sup>ης</sup> καμπύλης αναφοράς.



Το διάλυμα Blank, το κάθε πρότυπο διάλυμα και το κάθε δείγμα αναλύθηκαν εις διπλούν, αφού προηγουμένως είχε λάβει χώρα δοκιμή επαναληψιμότητας της μεθόδου σε τυχαίο δείγμα πόσιμου νερού ( $C \pm RSD$  ή  $CV\% = 3,3451 \pm 4,8\%$ ,  $n=6$ , όπου  $C$  ο μέσος όρος της συγκέντρωσης As ( $\mu\text{g/L}$ ) του δείγματος νερού,  $RSD$  ή  $CV\%$  η % σχετική τυπική απόκλιση και  $n$  ο αριθμός των επαναλήψεων της ανάλυσης).

#### 4. Προσδιορισμός υδραργύρου (Hg) στα δείγματα νερού

Ειδικά για τον προσδιορισμό του Hg, ποσότητα του ήδη οξυνισμένου με  $\text{HNO}_3$  δείγματος νερού οξυνίστηκε περαιτέρω με διάλυμα πυκνού υδροχλωρικού οξέος HCl 37%, αναλυτικής καθαρότητας, της εταιρίας Panreac Quimica SA (Barcelona, Spain), έτσι ώστε η τελική συγκέντρωση του δείγματος νερού σε HCl να είναι 1,2M. Πιο συγκεκριμένα, εντός ογκομετρικής φιάλης των 100 mL προστέθηκαν περίπου 50 mL δείγματος νερού. Κατόπιν, με τη βοήθεια σιφωνίου πλήρώσεως, μεταφέρθηκαν στη φιάλη 10 mL πυκνού διαλύματος HCl και τέλος η φιάλη συμπληρώθηκε μέχρι τη χαραγή με το δείγμα νερού. Ακολούθησε ανακίνηση της φιάλης και μεταφορά του περιεχομένου της σε πλαστικό φιαλίδιο όγκου 100 mL. Όλα τα φιαλίδια αποθηκεύτηκαν σε θερμοκρασία ψύξης μέχρι την ανάλυσή τους.

Για τον προσδιορισμό του υδραργύρου χρησιμοποιήθηκε λάμπα κοίλης καθόδου υδραργύρου για απορρόφηση στα 253,7 nm και χαμηλή σχισμή (band pass) 0,5 nm. Η καταγραφή της απορρόφησης ήταν συνεχής κατά τη διάρκεια της ανάλυσης. Η ροή του φέροντος αερίου αργού ρυθμίστηκε στα 200 mL/min και η ταχύτητα της περισταλτικής αντλίας της γεννήτριας υδριδίων στις 40 στροφές ανά λεπτό (rpm). Το ύψος του καυστήρα, πάνω στον οποίο τοποθετήθηκε η ειδική κυψελίδα Hg, ρυθμίστηκε στα 14,0 mm. Για τη διόρθωση σήματος υποβάθρου έγινε χρήση λυχνίας δευτερίου (D2 Quadline).

Για τον προσδιορισμό του υδραργύρου στα δείγματα νερών χρησιμοποιήθηκε η συσκευή γεννήτριας υδριδίων, η οποία συνδέεται με το φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης.

Σε ειδικό σωλήνα ανάμειξης της συσκευής γεννήτριας υδριδίων προωθούνται μέσω πλαστικών σωλήνων μικρής διαμέτρου, με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας, τα ακόλουθα:

- διάλυμα HCl συγκέντρωσης 3% v/v (μέσο όξυνσης) (μεταφορά 30 mL διαλύματος HCl 37% w/w σε ογκομετρική φιάλη των 1000 mL, η οποία περιέχει περίπου 200 mL υπερκάθαρου νερού, και συμπλήρωση μέχρι όγκου με υπερκάθαρο νερό)
- διάλυμα NaBH<sub>4</sub> (αναλυτικής καθαρότητας, της εταιρίας Panreac) 0,7% w/v σε NaOH (αναλυτικής καθαρότητας, της εταιρίας Panreac) 0,5% w/v (αναγωγικό μέσο). Για την παρασκευή του διαλύματος αυτού ζυγίστηκαν  $7 \pm 0,0001$  g NaBH<sub>4</sub> και  $5 \pm 0,0001$  g NaOH σε πλαστικό καψίδιο και διαλύθηκαν σε 800 mL υπερκάθαρου νερού. Το διάλυμα αυτό μεταφέρθηκε ποσοτικά σε ογκομετρική φιάλη των 1000 mL και η φιάλη συμπληρώθηκε μέχρι τη χαραγή με υπερκάθαρο νερό.
- διάλυμα Blank ή πρότυπο διάλυμα υδραργύρου ή οξιτισμένο με HCl δείγμα νερού. Το διάλυμα Blank ήταν υδατικό διάλυμα HCl 1,2 M, δηλ. 10 φορές αραιωμένο διάλυμα HCl 37% w/w, το οποίο παρασκευάζεται με μεταφορά



100 mL διαλύματος HCl 37% w/w σε ογκομετρική φιάλη των 1000 mL, η οποία περιέχει περίπου 200 mL υπερκάθαρου νερού, και συμπλήρωση μέχρι τη χαραγή με υπερκάθαρο νερό).

Ρυθμίζεται κατάλληλα η ροή των παραπάνω, έτσι ώστε να μη συγκεντρώνεται μεγάλη ποσότητα μίγματος στο χώρο πάνω από το σωλήνα ανάμειξης.

Από ένα άλλο σωληνάκι διοχετεύεται ρεύμα αερίου αργού (Ar) στο σωλήνα ανάμειξης. Εκεί, με τη βοήθεια υάλινων σφαιριδίων, γίνεται η ανάμειξη των τριών παραπάνω διαλυμάτων και παράγεται ατομικός υδράργυρος, ο οποίος, μέσω ενός πλαστικού σωλήνα, και με τη βοήθεια του ρεύματος αργού μεταφέρεται σε ειδική κυψελίδα μέτρησης Hg, η οποία είναι τοποθετημένη επάνω στον καυστήρα της ατομικής απορρόφησης και με κατάλληλο προσανατολισμό, ώστε να διασφαλίζεται η πάροδος της ακτινοβολίας της λυχνίας εντός της κυψελίδας. Δεν χρησιμοποιείται φλόγα, διότι ο υδράργυρος είναι από μόνος του πολύ πτητικός και ατομοποιείται εύκολα.

Δημιουργείται έτσι ένα νέφος ατόμων Hg, που είναι υπεύθυνο για την απορρόφηση σε συγκεκριμένο μήκος κύματος της ακτινοβολίας από τη λάμπα κοίλης καθόδου του Hg. Το σήμα μεταφέρεται και καταγράφεται στον υπολογιστή, με τη βοήθεια του κατάλληλου λογισμικού.

Η μετατροπή των μονάδων απορρόφησης σε συγκέντρωση  $\mu\text{g/L}$  πραγματοποιείται με μετρήσεις προτύπων διαλυμάτων Hg, συγκεντρώσεων 1, 2, 5, 10 και 15  $\mu\text{g/L}$  και κατασκευή των ακόλουθων δύο καμπύλων αναφοράς που ακολουθούν τον νόμο του Beer:

$$1^{\text{η}} \text{ καμπύλη αναφοράς: } y = 0,00738x + 0,0048, R^2=0,9926$$

$$2^{\text{η}} \text{ καμπύλη αναφοράς: } y = 0,00752x + 0,0014, R^2=0,9996$$

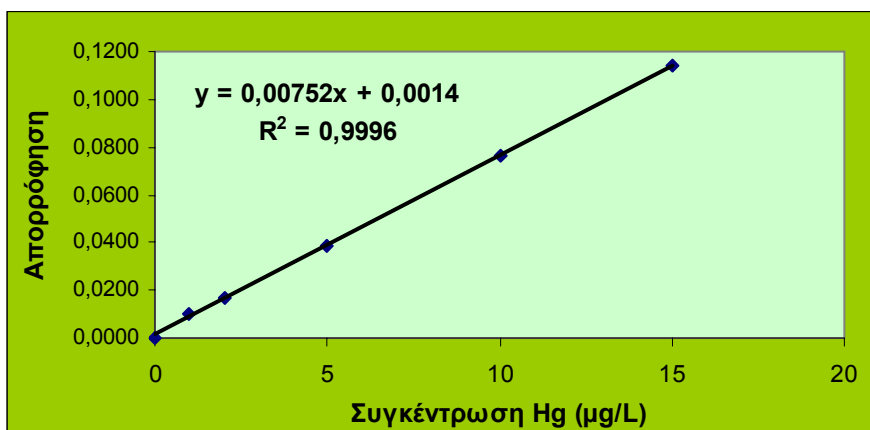
Τα πρότυπα διαλύματα Hg συγκεντρώσεων 1, 2, 5, 10 και 15  $\mu\text{g/L}$  παρασκευάστηκαν με διαδοχικές αραιώσεις από πρότυπο διάλυμα 1000mg Hg/L. Ως διαλύτης αραιώσης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα HCl 1,2M. Συγκεκριμένα, 1mL διαλύματος 1000mg Hg/L αραιώθηκε σε τελικό όγκο 100 mL (10ppm Hg). 1mL του τελευταίου διαλύματος, συγκέντρωσης 10mg Hg/L, αραιώθηκε σε τελικό όγκο 100mL (100ppb Hg). Από το τελευταίο αυτό διάλυμα, συγκέντρωσης 100 $\mu\text{g}$  Hg/L, μεταφέρθηκαν σε ογκομετρικές φιάλες των 100 mL διαδοχικά 1, 2, 5, 10 και 15 mL και οι φιάλες συμπληρώθηκαν μέχρις όγκου με το διαλύτη αραιώσης. Έτσι, παρασκευάστηκαν αντίστοιχα πρότυπα διαλύματα συγκεντρώσεων 1, 2, 5, 10 και 15 $\mu\text{g}$  Hg /L.

Στον παρακάτω πίνακα, δίνονται οι τιμές των απορροφήσεων που λαμβάνονται από τα πρότυπα διαλύματα του Hg, για να προκύψουν οι δύο παραπάνω καμπύλες αναφοράς, ενώ στο σχήμα 10 παρουσιάζεται γραφικά μια από τις δύο καμπύλες αναφοράς. Το κάθε δείγμα μετρήθηκε εις τριπλούν.

Πίνακας 18. Τιμές των απορροφήσεων από τα πρότυπα διαλύματα Hg.

Συγκέντρωση Hg ( $\mu\text{g/L}$ )	Απορρόφηση	
	1 <sup>η</sup> καμπύλη	2 <sup>η</sup> καμπύλη
0,0000	-0,002	0,000
1,0000	0,015	0,012
2,0000	0,023	0,019
5,0000	0,042	0,041
10,0000	0,079	0,079
15,0000	0,114	0,114

Σχήμα 10. Γραφική απεικόνιση 2<sup>ης</sup> καμπύλης αναφοράς.



## Υ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

### Α. Περιεκτικότητα δειγμάτων νερού σε χαλκό

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τον προσδιορισμό του χαλκού στα δείγματα πόσιμου νερού παρουσιάζονται στον πίνακα 19.

*Πίνακας 19. Αποτελέσματα των μετρήσεων για τον προσδιορισμό του χαλκού στα δείγματα νερού*

α/α	ΔΕΙΓΜΑ	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ( $\mu\text{g Cu/L}$ )	ΑΡΑΙΩΣΗ	ΤΕΛΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ( $\mu\text{g Cu/L}$ )
1	M1	0,108	3,3067	1	3,31
2	M2	0,150	4,8666	1	4,87
3	M3	0,124	3,8840	1	3,88
4	M4	0,380	13,3748	1	13,37
5	M5	0,080	2,2779	1	2,28
6	M6	0,499	18,7107	10	187,11
7	M7	0,384	13,5210	1	13,52
8	M8	0,074	2,0373	1	2,04
9	M9	0,268	9,2225	1	9,22
10	M10	0,315	10,9804	1	10,98
11	M11	0,335	12,4170	10	124,17
12	M12	0,272	10,0270	10	100,27
13	M13	0,415	14,6756	1	14,68
14	M14	0,319	11,1006	1	11,10
15	M15	0,439	16,7355	2	33,47
16	M16	0,056	1,3712	1	1,37
17	M17	0,174	5,7363	1	5,74
18	M18	0,085	2,4518	1	2,45
19	M19	0,469	17,9239	2	35,85
20	M20	0,437	16,6541	2	33,31
21	M21	0,306	10,6399	1	10,64
22	M22	0,260	9,8013	4	39,21
23	M23	0,069	1,8504	1	1,85

24	M24	0,344	13,0600	2	26,12
25	M25	0,518	19,8043	1	19,80
26	M26	0,321	12,1722	4	48,69
27	M27	0,152	4,9295	1	4,93
28	M28	0,295	10,2161	1	10,22
29	M29	0,407	15,2032	10	152,03
30	M30	0,251	8,5822	1	8,58
31	M31	0,086	2,5055	1	2,51
32	M32	0,373	13,0954	1	13,10
33	M33	0,292	10,0977	1	10,10
34	K1	0,237	8,9057	4	35,62
35	K2	0,511	19,5271	1	19,53
36	K3	0,496	18,9610	4	75,84
37	K4	0,473	17,7042	10	177,04
38	K5	0,327	12,2951	4	49,58
39	K6	0,245	9,2411	1	9,24
40	K7	0,162	5,9959	1	6,00
41	K8	0,241	9,0589	1	9,06
42	K9	0,336	12,4725	10	124,73
43	K10	0,380	14,4539	1	14,45
44	K11	0,241	9,0550	1	9,06
45	K12	0,413	15,4136	25	385,34
46	K13	0,147	5,4357	1	5,44
47	K14	0,175	6,5116	1	6,51
48	K15	0,291	11,0032	1	11,00
49	K16	0,350	13,0102	4	52,04
50	K17	0,299	11,5566	4	44,19
51	K18	0,199	7,4363	1	7,44
52	K19	0,212	7,7307	1	7,73
53	K20	0,350	13,9964	25	325,16
54	K21	0,370	13,7795	10	137,80
55	K22	0,260	9,5505	1	9,55
56	K23	0,209	7,5911	10	75,91
57	K24	0,229	8,3775	1	8,38
58	K25	0,261	9,5850	4	38,34
59	K26	0,098	3,3468	1	3,35
60	K27	0,279	10,3006	1	10,30
61	T1	0,052	1,5806	1	1,58
62	T2	0,261	9,5792	1	9,58
63	T3	0,167	5,9798	25	149,50

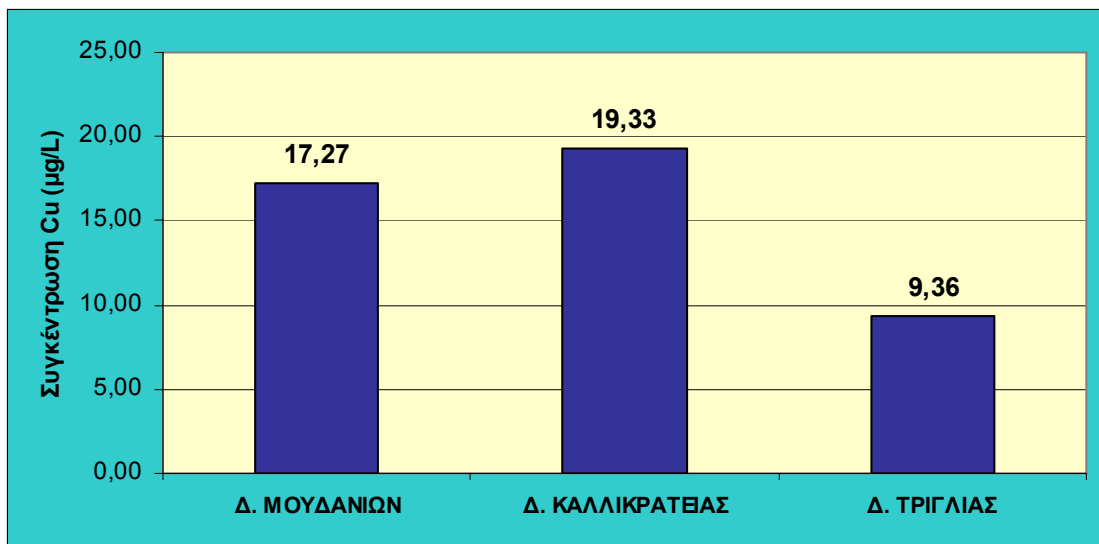
64	T4	0,409	15,2414	1	15,24
65	T5	0,153	5,4460	1	5,45
66	T6	0,067	2,1585	1	2,16
67	T7	0,195	7,0840	1	7,08
68	T8	0,207	7,5279	1	7,53
69	T9	0,190	6,8773	1	6,88
70	T10	0,076	2,5010	1	2,50
71	T11	0,103	3,5343	1	3,53
72	T12	0,037	1,0161	1	1,02
73	T13	0,421	15,7256	1	15,73
74	T14	0,509	19,0743	1	19,07
75	T15	0,343	12,7500	1	12,75
76	T16	0,217	7,9259	1	7,93
77	T17	0,146	5,1800	25	129,50
78	T18	0,418	15,6107	1	15,61

Από τον πίνακα 19 προκύπτει η μέση συγκέντρωση χαλκού για το σύνολο των δειγμάτων καθώς και για κάθε δήμο ξεχωριστά. Έτσι η μέση συγκέντρωση χαλκού στο σύνολο των δειγμάτων είναι  $15,91 \pm 13,23$  (μέσος όρος  $\pm$  τυπική απόκλιση). Ωστόσο, στον πίνακα 19 παρατηρούνται και κάποιες ακραίες τιμές στις συγκεντρώσεις χαλκού, οι οποίες δεν ελήφθησαν υπόψη στον υπολογισμό της μέσης συγκέντρωσης χαλκού. Οι τιμές αυτές ανήκουν στα δείγματα M6, M11, M12, M16, M23, M29, K3, K4, K9, K12, K20, K21, K23, T1, T3, T12 και T17, τα οποία απείχαν κατά πολύ από τον μέσω όρο, είτε προς τα πάνω, είτε προς τα κάτω. Έτσι η μέση συγκέντρωση χαλκού για τον κάθε δήμο ξεχωριστά διαμορφώνεται στα  $17,27 \pm 12,89\mu\text{g/L}$  για το δήμο Μουδανιών (μέσος όρος  $\pm$  τυπική απόκλιση), στα  $19,33 \pm 16,36\mu\text{g/L}$  για το δήμο Καλλικράτειας, και στα  $9,36 \pm 5,44\mu\text{g/L}$  για το δήμο Τρίγλιας, όπως παριστάνεται γραφικά στο σχήμα 11. Η μέση συγκέντρωση χαλκού και για τους τρεις δήμους είναι κάτω από το ανώτερο όριο ( $2000\mu\text{g/L}$ ) που έχει θεσπίσει η Ευρωπαϊκή Ένωση και ισχύει για την Ελληνική νομοθεσία.

Η μεγαλύτερη συγκέντρωση χαλκού σε πόσιμο νερό παρατηρείται, στον

οικισμό Λάκκωμα του δήμου Καλλικράτειας (Κ45), ενώ ακολουθούν ο οικισμός Βεργιάς (Κ20) και Ν. Ηράκλειας (Κ4) του ίδιου δήμου. Η τιμή συγκέντρωσης χαλκού και στις τρεις περιπτώσεις απέχουν κατά πολύ από το όριο (2000μg/L) που έχει θέσει η Ευρωπαϊκή Ένωση. Έτσι σε καμιά περιοχή δεν παρατηρείται αυξημένη συγκέντρωση χαλκού στο πόσιμο νερό. Στον αντίποδα τις μικρότερες συγκεντρώσεις χαλκού παρουσιάζουν οι οικισμοί Σήμαντρα (Μ16) και Ν. Ποτήδαια (Μ23) του δήμου Μουδανιών, και οι οικισμοί Ν. Τένεδος (Τ12) και Ελαιοχωρίων (Τ1) του δήμου Τρίγλιας.

Σχήμα 11 . Μέση περιεκτικότητα πόσιμου νερού σε χαλκό, ανά δήμο.



## Β. Περιεκτικότητα δειγμάτων νερού σε αρσενικό

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τον προσδιορισμό του αρσενικού στα δείγματα πόσιμου νερού παρουσιάζονται στον πίνακα 20.

Πίνακας 20. Αποτελέσματα των μετρήσεων για τον προσδιορισμό του αρσενικού στα δείγματα νερού.

α/α	ΔΕΙΓΜΑ	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (μg As/L)
1	M1	0,029	2,13
2	M2	0,029	2,03
3	M3	0,029	2,13

4	M4	0,032	2,54
5	M5	0,023	1,27
6	M6	0,031	2,41
7	M7	0,034	2,78
8	M8	0,035	2,98
9	M9	0,038	3,33
10	M10	0,032	2,52
11	M11	0,027	1,88
12	M12	0,024	1,33
13	M13	0,022	1,11
14	M14	0,021	1,03
15	M15	0,023	1,25
16	M16	0,026	1,64
17	M17	0,023	1,32
18	M18	0,024	1,35
19	M19	0,024	1,33
20	M20	0,029	2,08
21	M21	0,023	1,31
22	M22	0,020	0,80
23	M23	0,018	0,55
24	M24	0,021	0,90
25	M25	0,031	2,31
26	M26	0,029	2,10
27	M27	0,032	2,45
28	M28	0,023	1,18
29	M29	0,026	1,68
30	M30	0,022	1,11
31	M31	0,030	2,24
32	M32	0,029	2,03
33	M33	0,035	2,87
34	K1	0,015	0,06
35	K2	0,048	4,70
36	K3	0,053	5,41
37	K4	0,023	1,18
38	K5	0,022	1,04
39	K6	0,021	0,97
40	K7	0,021	0,90
41	K8	0,023	1,18
42	K9	0,021	0,90
43	K10	0,047	4,56

44	K11	0,040	3,61
45	K12	0,044	4,14
46	K13	0,030	2,17
47	K14	0,030	2,17
48	K15	0,034	2,87
49	K16	0,057	5,97
50	K17	0,039	3,43
51	K18	0,041	3,72
52	K19	0,053	5,41
53	K20	0,072	8,08
54	K21	0,059	6,25
55	K22	0,055	5,76
56	K23	0,055	5,69
57	K24	0,040	3,77
58	K25	0,049	5,06
59	K26	0,032	2,63
60	K27	0,051	5,35
61	T1	0,016	0,18
62	T2	0,018	0,57
63	T3	0,017	0,38
64	T4	0,042	3,99
65	T5	0,019	0,66
66	T6	0,044	4,30
67	T7	0,032	2,62
68	T8	0,035	3,02
69	T9	0,033	2,77
70	T10	0,020	0,88
71	T11	0,020	0,76
72	T12	0,022	1,10
73	T13	0,041	3,91
74	T14	0,022	3,23
75	T15	0,044	4,13
76	T16	0,043	4,60
77	T17	0,035	3,02
78	T18	0,044	4,24

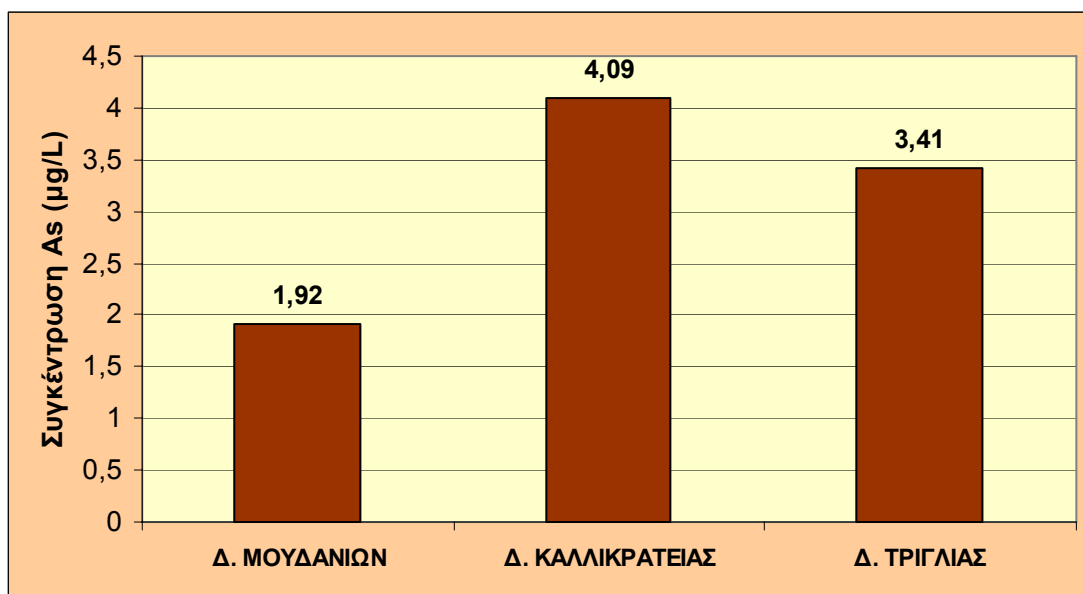
Από τον πίνακα 20 προκύπτει η μέση συγκέντρωση αρσενικού για το σύνολο των δειγμάτων καθώς και για κάθε δήμο ξεχωριστά. Έτσι η μέση



συγκέντρωση αρσενικού στο σύνολο των δειγμάτων είναι  $2,79 \pm 1,37$  (μέσος όρος  $\pm$  τυπική απόκλιση). Ωστόσο, στον πίνακα 20 παρατηρούνται και κάποιες ακραίες τιμές στις συγκεντρώσεις αρσενικού, οι οποίες δεν ελήφθησαν υπόψη στον υπολογισμό της μέσης συγκέντρωσης αρσενικού. Οι τιμές αυτές αναφέρονται στα δείγματα M22, M23, M24, K1, K6, K7, K9, K20, K21, K22, T1, T2, T3, T10 και T11, τα οποία απείχαν αρκετά από τον μέσω όρο, είτε προς τα πάνω, είτε προς τα κάτω. Έτσι η μέση συγκέντρωση αρσενικού για τον κάθε δήμο ξεχωριστά διαμορφώνεται στα  $17,27 \pm 12,89\mu\text{g/L}$  για το δήμο Μουδανιών (μέσος όρος  $\pm$  τυπική απόκλιση), στα  $19,33 \pm 16,36\mu\text{g/L}$  για το δήμο Καλλικράτειας, και στα  $9,36 \pm 5,44\mu\text{g/L}$  για το δήμο Τρίγλιας, όπως παριστάνεται γραφικά στο σχήμα 12. Η μέση συγκέντρωση και για τους τρεις δήμους είναι κάτω από το ανώτατο όριο ( $10\mu\text{g/L}$ ) που έχει θεσπίσει η Ευρωπαϊκή Ένωση και ισχύει για την Ελληνική νομοθεσία.

Η μεγαλύτερη συγκέντρωση αρσενικού σε πόσιμο νερό παρατηρείται, στον οικισμό Βεργιά του δήμου Καλλικράτειας (K20-K21), ενώ ακολουθεί ο οικισμός Σωζόπολης (K22-K23) του ίδιου δήμου. Η τιμή συγκέντρωσης αρσενικού και στις τέσσερις περιπτώσεις απέχουν από το όριο ( $10\mu\text{g/L}$ ) που έχει θέσει η Ευρωπαϊκή Ένωση, ωστόσο μπορούν να χαρακτηριστούν ως υψηλές. Έτσι σε καμιά περιοχή δεν ξεπέρνιονται το ανώτερο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης αρσενικού στο πόσιμο νερό. Αντίθετα, τις μικρότερες συγκεντρώσεις χαλκού παρουσιάζουν οι οικισμοί Ελαιοχωρίων (T1), Κρήνης (T5) και Ν. Τένεδος (T11) του δήμου Τρίγλιας, ενώ τη μικρότερη συγκέντρωση παρουσιάζει ο οικισμός Καλλικράτεια του δήμου Καλλικράτειας (K1).

Σχήμα 12. Μέση περιεκτικότητα πόσιμου νερού σε αρσενικό, ανά δήμο.



### Γ. Περιεκτικότητα δειγμάτων νερού σε υδράργυρο

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τον προσδιορισμό του υδράργυρου στα δείγματα πόσιμου νερού παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα 21.

Πίνακας 21. Αποτελέσματα των μετρήσεων για τον προσδιορισμό του υδράργυρου στα δείγματα νερού.

Για τον προσδιορισμό του Hg τα δείγματα είχαν υποστεί επεξεργασία με διάλυμα πυκνού HCl. Η τελική συγκέντρωση νερού αναφέρεται στην συγκέντρωση των δειγμάτων νερού, η οποία προκύπτει πολλαπλασιάζοντας την Συγκέντρωση Οξιμισμένου Δ/τος με Συντελεστή Διόρθωσης ( $\Sigma\Delta=1,1111$ ).

α/α	ΔΕΙΓΜΑ	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΞΙΝΙΣΜΕΝΟΥ Δ/ΤΟΣ (μg Hg/L)	ΤΕΛΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΝΕΡΟΥ (μg Hg/L)
1	M1	0,000	0,000	0,000
2	M2	0,001	0,057	0,063
3	M3	0,001	0,057	0,063
4	M4	0,000	0,000	0,000

5	M5	0,000	0,000	0,000
6	M6	0,000	0,000	0,000
7	M7	0,002	0,193	0,214
8	M8	0,000	0,000	0,000
9	M9	0,000	0,000	0,000
10	M10	0,000	0,000	0,000
11	M11	0,000	0,000	0,000
12	M12	0,000	0,000	0,000
13	M13	0,001	0,057	0,063
14	M14	0,000	0,000	0,000
15	M15	0,000	0,000	0,000
16	M16	0,001	0,057	0,063
17	M17	0,001	0,012	0,013
18	M18	0,000	0,000	0,000
19	M19	0,000	0,000	0,000
20	M20	0,001	0,000	0,000
21	M21	0,000	0,000	0,000
22	M22	0,000	0,000	0,000
23	M23	0,001	0,057	0,063
24	M24	0,001	0,012	0,013
25	M25	0,002	0,238	0,264
26	M26	0,002	0,193	0,214
27	M27	0,001	0,012	0,013
28	M28	0,001	0,057	0,063
29	M29	0,001	0,057	0,063
30	M30	0,000	0,000	0,000
31	M31	0,000	0,000	0,000
32	M32	0,002	0,193	0,214
33	M33	0,000	0,000	0,000
34	K1	0,003	0,038	0,042
35	K2	0,001	0,023	0,026
36	K3	0,001	0,072	0,080
37	K4	0,001	0,058	0,064
38	K5	0,001	0,046	0,051
39	K6	0,001	0,050	0,056
40	K7	0,001	0,014	0,016
41	K8	0,001	0,054	0,060
42	K9	0,001	0,057	0,063
43	K10	0,001	0,066	0,073
44	K11	0,001	0,019	0,021

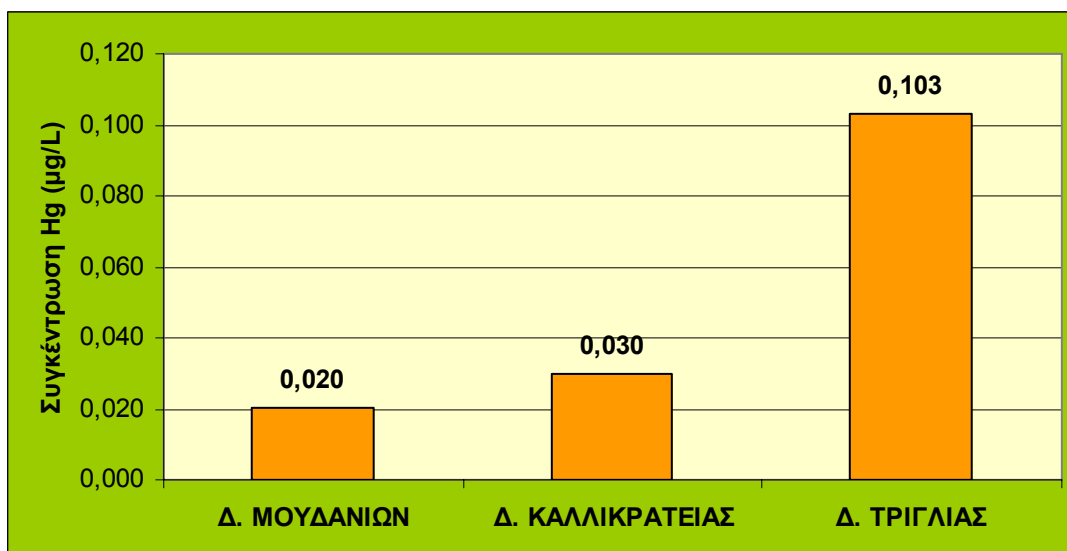
45	K12	0,000	0,000	0,000
46	K13	0,000	0,000	0,000
47	K14	0,001	0,011	0,012
48	K15	0,001	0,036	0,040
49	K16	0,001	0,004	0,005
50	K17	0,001	0,053	0,059
51	K18	0,000	0,000	0,000
52	K19	0,000	0,000	0,000
53	K20	0,001	0,001	0,001
54	K21	0,001	0,035	0,038
55	K22	0,001	0,009	0,010
56	K23	0,001	0,004	0,005
57	K24	0,002	0,169	0,187
58	K25	0,000	0,000	0,000
59	K26	0,001	0,009	0,010
60	K27	0,000	0,000	0,000
61	T1	0,000	0,000	0,000
62	T2	0,000	0,000	0,000
63	T3	0,002	0,182	0,202
64	T4	0,002	0,138	0,153
65	T5	0,001	0,049	0,054
66	T6	0,002	0,182	0,202
67	T7	0,002	0,138	0,153
68	T8	0,000	0,000	0,000
69	T9	0,000	0,000	0,000
70	T10	0,000	0,000	0,000
71	T11	0,001	0,004	0,005
72	T12	0,001	0,049	0,054
73	T13	0,001	0,049	0,054
74	T14	0,002	0,182	0,202
75	T15	0,002	0,169	0,187
76	T16	0,001	0,049	0,054
77	T17	0,000	0,000	0,000
78	T18	0,002	0,138	0,153

Από τον πίνακα 21 προκύπτει η μέση συγκέντρωση υδραργύρου για το σύνολο των δειγμάτων καθώς και για κάθε δήμο ξεχωριστά. Έτσι η μέση συγκέντρωση υδραργύρου στο σύνολο των δειγμάτων είναι  $0,022 \pm 0,027$  (μέσος όρος  $\pm$  τυπική απόκλιση). Ωστόσο, στον πίνακα 20 παρατηρούνται και κάποιες

ακραίες τιμές στις συγκεντρώσεις υδραργύρου, οι οποίες δεν ελήφθησαν υπόψη στον υπολογισμό της μέσης συγκέντρωσης αρσενικού. Οι τιμές αυτές αναφέρονται στα δείγματα M7, M8, M9, M10, M11, M12, M25, M26, M32, K3, K10, K16, K17, K20, K23, K24, T3, T4, T6, T7, T11, T14, T15, T18 τα οποία απείχαν από τον μέσω όρο, είτε προς τα πάνω, είτε προς τα κάτω. Έτσι η μέση συγκέντρωση υδραργύρου για τον κάθε δήμο ξεχωριστά διαμορφώνεται στα  $17,27 \pm 12,89\mu\text{g/L}$  για το δήμο Μουδανιών (μέσος όρος  $\pm$  τυπική απόκλιση), στα  $19,33 \pm 16,36\mu\text{g/L}$  για το δήμο Καλλικράτειας, και στα  $9,36 \pm 5,44\mu\text{g/L}$  για το δήμο Τρίγλιας, όπως παριστάνεται γραφικά στο σχήμα 13. Η μέση συγκέντρωση υδραργύρου και για τους τρεις δήμους είναι κάτω από το ανώτατο όριο ( $1\mu\text{g/L}$ ) που έχει θεσπίσει η Ευρωπαϊκή Ένωση και ισχύει για την Ελληνική νομοθεσία.

Η μεγαλύτερη συγκέντρωση υδραργύρου σε πόσιμο νερό παρατηρείται, στον οικισμό Ζωγράφου του δήμου Μουδανιών (M25-M26), ενώ ακολουθούν οι οικισμοί Διονυσίου (M32) και Αγ. Παντελεήμονας (M7) του ίδιου δήμου. Η τιμή συγκέντρωσης υδραργύρου και στις τέσσερις περιπτώσεις απέχουν κατά πολύ από το όριο ( $1\mu\text{g/L}$ ) που έχει θέσει η Ευρωπαϊκή Ένωση. Έτσι σε καμιά περιοχή δεν παρατηρείται αυξημένη συγκέντρωση υδραργύρου στο πόσιμο νερό. Αντίθετα, σε αρκετούς οικισμούς από τους δήμους που εξετάστηκαν παρατηρείται μηδενική ή κοντά στο μηδέν, συγκέντρωση υδραργύρου στο πόσιμο νερό.

Σχήμα 13. Μέση περιεκτικότητα πόσιμου νερού σε υδράργυρο, ανά δήμο.





## VI. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Παρατηρώντας τις τιμές συγκέντρωσης, αυτό που προκαλεί εντύπωση είναι η μεγάλη τυπική απόκλιση που εμφανίζουν τα δείγματα σε σχέση με το μέσο όρο, κυρίως όσον αφορά τη συγκέντρωσή τους σε χαλκό και υδραργύρο. Στην περίπτωση του χαλκού αυτό πιθανόν να οφείλεται στην διαφορετική παλαιότητα τόσο των δικτύων ύδρευσης ανά δημοτικό διαμέρισμα όσο και των υδραυλικών εγκαταστάσεων των επιμέρους σημείων από τα οποία έγινε η δειγματοληψία. Όπως προαναφέρθηκε, ο χαλκός είναι ένα μέταλλο που χρησιμοποιείται για την κατασκευή των σωληνώσεων δικτύων ύδρευσης, αλλά και σωληνώσεων ύδρευσης για σπίτια. Έτσι σπίτια ή δίκτυα ύδρευσης που χρησιμοποιούν παλαιωμένες σωληνώσεις, ενδέχεται να έχουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, λόγω αλλοιώσεων στο εσωτερικό τους, που διευκολύνει την μετακίνηση ιόντων χαλκού στο νερό. Στην περίπτωση του υδραργύρου σε πολλά δείγματα η συγκέντρωση υδραργύρου βρέθηκε μηδενική, ενώ στις περισσότερες περιοχές οι τιμές συγκέντρωσης κυμάνθηκαν σε πολύ χαμηλά επίπεδα (κοντά στο μηδέν). Η μεγάλη διακύμανση στην περίπτωση του υδραργύρου, πιθανόν να οφείλεται στις πολύ χαμηλές τιμές συγκέντρωσής του στο πόσιμο νερό καθώς και στην ευαισθησία του οργάνου μετρήσεων όταν οι συγκεντρώσεις που μετρώνται είναι πολύ κοντά στο μηδέν. Επίσης ο μεγάλος αριθμός δειγμάτων μπορεί να επηρέασε αρνητικά τη τιμή της διακύμανσης, αυξάνοντας την, πράγμα που ισχύει και στην περίπτωση του χαλκού.

Αναφορικά με τις συγκεντρώσεις, οι συγκεντρώσεις του αρσενικού, είναι αυτές που πλησιάζουν περισσότερο από τα άλλα στοιχεία τα ανώτερα επιτρεπτά όρια. Στο δήμο Καλλικράτειας παρατηρούνται οι μεγαλύτερες τιμές συγκέντρωσης αρσενικού. Παρόλο που οι τιμές συγκέντρωσης σε όλους τους δήμους είναι εντός ορίων, οι διαφορές ανά δήμο χρίζουν κάποιας αναφοράς. Πιθανοί λόγοι στους οποίους οφείλεται το διαφορετικό εύρος τιμών ανά δήμο είναι, η γεωμορφολογία των εδαφών, οι συνθήκες που επικρατούν στον υπόγειο

υδροφόρο ορίζοντα στα σημεία άντλησης (γεωτρήσεις), καθώς και οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες ανά περιοχή (π.χ. ύπαρξη βιομηχανικών μονάδων ή μεταλλείων, συγκεκριμένων αγροτικών καλλιεργειών κ.α.).

Συγκεντρωτικά και για τους τρεις δήμους που εξετάστηκαν η μέση συγκέντρωση αρσενικού βρέθηκε  $2,79 \pm 1,37\mu\text{g/L}$  (μέσος όρος  $\pm$  τυπική απόκλιση), η μέση συγκέντρωση χαλκού βρέθηκε  $15,91 \pm 13,23\mu\text{g/L}$  και η μέση συγκέντρωση υδράργυρου βρέθηκε  $0,022 \pm 0,027\mu\text{g/L}$ . Έτσι, τα δείγματα στο σύνολό τους βρίσκονται μέσα στα επιτρεπτά όρια. Από τους τρεις δήμους, κανένας δεν βρέθηκε με αυξημένα επίπεδα συγκέντρωσης αναφορικά με τα βαρέα μέταλλα που εξετάστηκαν. Έτσι το νερό μπορεί να κριθεί κατάλληλο προς κατανάλωση, όσον αφορά τις συγκεκριμένες χημικές παραμέτρους.

*Πίνακας 22. Μέση συγκέντρωση και τυπική απόκλιση, αρσενικού, χαλκού και υδράργυρου, για τους δήμους Μουδανιών, Καλλικράτειας, Τρίγλιας, καθώς και στο σύνολο των δειγμάτων.*

ΔΗΜΟΣ ΜΟΥΔΑΝΙΩΝ			ΔΗΜΟΣ ΚΑΛΛΙΚΡΑΤΕΙΑΣ			ΔΗΜΟΣ ΤΡΙΓΛΙΑΣ			ΣΥΝΟΛΟ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ		
<b>Cu</b>	ave	17,27	<b>Cu</b>	ave	19,33	<b>Cu</b>	ave	9,36	<b>Cu</b>	ave	15,91
	stdev	12,89		stdev	16,36		stdev	5,44		stdev	13,23
<b>As</b>	ave	1,92	<b>As</b>	ave	4,09	<b>As</b>	ave	3,41	<b>As</b>	ave	2,79
	stdev	0,64		stdev	1,84		stdev	0,99		stdev	1,37
<b>Hg</b>	ave	0,02	<b>Hg</b>	ave	0,03	<b>Hg</b>	ave	0,103	<b>Hg</b>	ave	0,022
	stdev	0,029		stdev	0,026		stdev	0,078		stdev	0,027

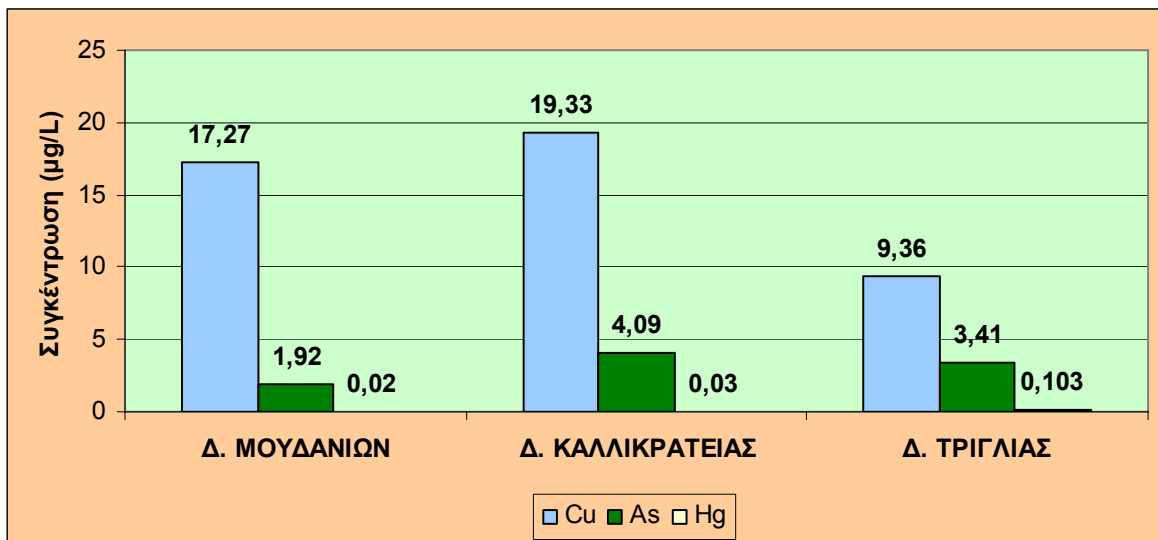
Από τα δείγματα πόσιμου νερού που εξετάστηκαν, πιο κοντά στα ανώτερα επίπεδα που θέτει η Ευρωπαϊκή Ένωση, είναι αυτό που αφορά την συγκέντρωση του αρσενικού. Ο χαλκός και ο υδράργυρος απέχουν σημαντικά



από τα αντίστοιχα όρια ανώτερων τιμών πράγμα θετικό για την υγεία των τοπικών κοινωνιών.

Η σύγκριση μεταξύ των δήμων μας δίνει τα παρακάτω στοιχεία: ο δήμος Καλλικράτειας παρουσιάζει την υψηλότερη συγκέντρωση χαλκού, ενώ ακολουθεί, ο δήμος Μουδανιών και ο δήμος Τρίγλιας. Επίσης ο δήμος Καλλικράτειας έχει τα πρωτεία και στη συγκέντρωση αρσενικού με δεύτερο το δήμο Τρίγλιας και τρίτο το δήμο Μουδανιών. Τέλος ο δήμος Τρίγλιας παρουσιάζει την υψηλότερη συγκέντρωση υδράργυρου, με τους δήμους Καλλικράτειας και Μουδανιών να ακολουθούν. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται αναλυτικά η μέση συγκέντρωση και η τυπικά απόκλιση για το χαλκό, το αρσενικό και τον υδράργυρο ανά δήμο καθώς και στο σύνολο των δειγμάτων, ενώ στο σχήμα 14 συγκρίνεται η συγκέντρωση αρσενικού, χαλκού και υδράργυρου μεταξύ των δήμων.

Σχήμα 14. Μέση περιεκτικότητα νερού σε χαλκό αρσενικού και υδράργυρου ανά δήμο.





## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### ΕΛΛΗΝΙΚΗ

1. Αλεξανδρόπουλος Θ., 1993, Θέματα Υγιεινής Τροφίμων & Διατροφής, Εκδόσεις «ΙΩΝ».
2. Βιολογία Τεχνολογία και Περιβάλλον, Γενική Τεχνική Βιβλιοθήκη, ΕΤΕ
3. Βλάτσιος Γ., 2003, Αναλυτική Χημεία και Ενόργανη Ανάλυση στον Τομέα της Διατροφής, Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης.
4. Γιαννοπούλου Ε., Εταιρίδου Κ., 2005, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Χρήση Προσροφητικών Υλών Μικρού Κόστους Για Την Απομάκρυνση Cd & Cu, Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών «Περιβαλλοντική & Οικολογική Μηχανή», Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Τμήμα Περιβάλλοντος, Μυτιλήνη.
5. 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.
6. Δουγλέρης Γ. Χρήστος, 2007, Προσδιορισμός Συγκεντρώσεων Αρσενικού σε Υπόγεια Νερά της Ευρύτερης Περιοχής Θεσσαλονίκης. Ενδεχόμενες Επιπτώσεις στη Δημόσια Υγεία, Διδακτορική Διατριβή, Α.Π.Θ., Ιατρική Σχολή, Θεσσαλονίκη.
7. Ελλάδα, Βουλή, Νόμος υπ' αριθμό 3119 Εφημερίς της Κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας, Τεύχος Δεύτερο, Ποιότητα νερού ανθρώπινης κατανάλωσης -Εναρμόνιση με την Οδηγία 98/83/ΕΚ του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης της 3<sup>ης</sup> Νοεμβρίου 1998.
8. Εργαστήριο Ελέγχου Ρύπανσης Περιβάλλοντος Α.Π.Θ., 2000, (συλλογικό όργανο), Περιβάλλον και Υγεία, Θεσσαλονίκη.
9. Ηλιοπούλου-Γεωργουδάκη Ι., 2002, Ρύπανση περιβάλλοντος, Εκδόσεις Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα βιολογίας.

- 10.Καραγκιόζογλου – Λαμπούδη Θ., Εισαγωγή Στην Επιστήμη Της Διατροφής, Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης, σελ.53.
- 11.Καταφιώτη Μαλαμάτη,2008, Εκτίμηση Των Περιβαλλοντικών Συνθηκών Στο Ν. Χαλκιδικής όσον Αφορά τα Βαρέα Μέταλλα., Μεταπτυχιακή Εργασία., Πανεπιστήμιο Πατρών, Μεταπτυχιακό Τμήμα : Γεωεπιστήμες & Περιβάλλον\ Τομέας Περιβαλλοντική & Θαλάσσια Γεωχημεία., Πάτρα..
- 12.Κέντρο Περιβαλλοντικής Αναβάθμισης Μονάδων Αντιρρύπανσης Χαλκιδικής (ΚΕΠΑΜΑΧ).
- 13.Κουϊμτζή Θ., Φυτιάνου Κ., Σαμαρά – Κωνσταντίνου Κ., 1998, Χημεία Περιβάλλοντος, Εκδόσεις Επιστημονικών βιβλίων και περιοδικών University Studio Press, Θεσσαλονίκη.
- 14.Κουτσελίνη Αν., 1997, Τοξικολογία , Εκδόσεις Παρισιάνος, Αθήνα.
- 15.Κυρανάς Ε., 2004, Επιστήμη Τροφίμων Ι, Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης, σελ.4
- 16.Κωμαίτη Μ., 2002, Θέματα Χημείας Τροφίμων.
- 17.Παπούτσογλου ΣΕ., 1996, Το Υδάτινο Περιβάλλον Και οι Οργανισμοί. Έκδ. Α, Σταμούλη, Αθήνα, σελ. 34-58.
18. Πυρογιάννη Β.,01-07-06, Σωστή Υδάτωση Το Καλοκαίρι. Ε Ιατρικά, Ελευθεροτυπία. Τεύχος 45.
- 19.Μαυρίδου Αθ., 17-01-2006, Κίνδυνοι Από Την Μόλυνση Του Πόσιμου Νερού- Μέτρα Προστασίας- Ενημέρωση Καταναλωτών, ΤΕΙ Αθήνας.
- 20.Σαμανίδου Φ. Βικτώρια, Παπαδογιάννης Ν. Ιωάννης, 2001, Ενόργανη Χημική Ανάλυση, Εκδόσεις Πήγασος 2000, 2<sup>η</sup> έκδοση, Θεσσαλονίκη
- 21.Σαμαρτζή Α.Σ. & Μεθενίτου Α.Γ., Ο Υδράργυρος ως περιβαλλοντικός ρυπαντής και η επίδρασή του στην υγεία του ανθρώπου. Μέθοδοι ανάλυσης σε τρόφιμα ζωικής προέλευσης, πρακτικά 3<sup>ου</sup> Πανελληνίου Συμποσίου Υγιεινής & Τεχνολογίας, Αθήνα 2004.

22. Georg Schwedt, 1996, Εγχειρίδιο των φυσικών και χημικών μεθόδων ανάλυσης, Μετάφραση από Δ. Κ. Υφαντή, εκδόσεις Παρισιάνος, Αθήνα, σελ. 84.

## **ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ**

23. Andrew D. Eaton, Lenone S. Clesceri, Eugene W. Rice, Arnold E. Greenberg, Mary Ann H. Franson, 2005, Standard Methods For The Examination of Water And Waste Water, 21<sup>st</sup> edition, Amer public health Assn.

24. Arsenic - Related Chromosomal Alterations in Bladder Cancer Journal of the National Cancer Institute.

25. Benjamin MM., 2001, Water Chemistry, Mc Graw-Hill, New York.

26. Casarett & Doull, 1990, Toxicology: The Basic Science of Poison

27. Colderson RL, 2000, The epidemiology of chemical contaminants of drinking water. Food Chem Toxicol, p: 513-520.

28. Doyle R., 1997, Access to safe drinking water, Scientific Am. p:19-25.

29. Environmental Chemistry of water In: Manahan SE., 1993, Fundamentals of Environmental Chemistry, Lewis Publishers, Boca Raton, FL, p:374-413

30. Howard AG., 1998, Aquatic Environmental Chemistry. Oxford University Press, Oxford.

31. Jerry A. Nathanson, 1964, Basic environmental technology, Water supply-waste management and pollution control ,third edition by R. R. Donnelley & Sons Company, Pages 484

32. Roberts E. Alley, 2001, Water quality control handbook, Edition by Companies McGraw - Hill, Pages 572.

33. Skyllberg U, Bloom PR, Qian J, Lin CM, Bleam WF, 2006, Complexation of mercury (II) in soil organic matter: EXAFS evidence for linear two-

coordination with reduced sulfur groups. Environmental Science & Technology 40: 4174-4180

34. Spiro TG, 2002, Stigliani WM. Chemistry of the environment, second edition, Pentice-Hall, New York.

### **ΠΗΓΕΣ ΑΠΟ ΔΙΑΔΙΚΤΥΟ**

35. Ποιότητα Νερού Και Υγεία: Οι επικίνδυνες ουσίες στο νερό, 27-08-09, <http://www.healthview.gr>

36. Ριτζαλέου Μ., 28/09/05, ΚΙΝΔΥΝΟΣ ΑΠΟ ΑΡΣΕΝΙΚΟ, Εφημερίδα 'Το Έθνος',. Εφημερίδα on – line, Διαθέσιμο από [www.ethnos.gr](http://www.ethnos.gr)

37. 24-06-07, Αρσενικό και παλιά... αδιαφορία / Το δηλητήριο στη βόρεια Ελλάδα., Εφημερίδα Το Βήμα., Διαθέσιμο από [www.tovima.gr](http://www.tovima.gr)

38. Αμύγδαλος Γ., Κοσμίδης Ι., Γεραζούνης Σ., Ζούντας Α., Μελέκος Ι., Ρουμελιώτης Α., 11-12-09, Ο Υδράργυρος Στο Αίμα Των Κατοίκων Της Κεντρικής Χίου. Ο καθ' Ιπποκράτην Ιατρός Medicus Hippocraticus, Τεύχος 6, < <http://www.chios-medical.gr/teuxos6.htm>>

39. paratiritis. Εφημερίδα Παρατηρητής , Αρ. φ. 776. 25-02-09, Διαθέσιμο από <http://www.paratiritis-news.gr/index.php> Διαδύκτιο. Πρόσβαση 11-12-09.

40. <http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A7%CE%B1%CE%BB%CE%BA%CF%8C%CF%82>

41. <http://www.food-info.net/gr/min/copper.htm>

42. Κόντας Δ., Ζούλφος Κ., Μακρίδης Χ., Δημοσίου Κ., 2004, Βαρέα Μέταλλα Στη Διατροφή, 3<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συμπόσιο Υγιεινής και Τεχνολογίας Τροφίμων. Αθήνα, (πρακτικά).

43. [http://www.chem.uoa.gr/quali/quali\\_C02\\_Cu.htm](http://www.chem.uoa.gr/quali/quali_C02_Cu.htm)

44. Φοντόρ Χ., Ίσαρη Γ., 02.04.2007, Χαλκός Cu., Διαθέσιμο από <http://www.mednutrition.gr/content/view/1133/146/>

45. Αντιμικροβιακός παράγοντας ο χαλκός, 9-05-2008, Διαθέσιμο από [http://www.iatronet.gr/newsarticle.asp?art\\_id=4831](http://www.iatronet.gr/newsarticle.asp?art_id=4831)

46. Dr. Harold Michels, 18.11.2008, Χαλκός: ασπίδα στην απειλή των μικροβίων, με επιστημονικές αποδείξεις! Χαλκός ο αντιμικροβιακός, Εφημερίδα Ελευθεροτυπία. Εφημερίδα on-line. Διαθέσιμο από [www.enet.gr](http://www.enet.gr).
47. <http://www.vitamigen.gr/gr/Main/Product/TraceElements/copper/copperful1.htm>
48. <http://www.livepedia.gr/index.php/%CE%A7%CE%B1%CE%BB%CE%BA%CF%8C%CF%82#column-one#column-one>
49. [www.wikiptediagr/watermoleculedimensions.png](http://www.wikiptediagr/watermoleculedimensions.png)
50. Παπαλαζάρου ΑΝ., 9-01-2008, Πρέπει Να Πίνουμε 8 Ποτήρια Νερό Την Ημέρα;. Ανακτήθηκε 03/06/2010.< [www.iatronet.gr](http://www.iatronet.gr)>
51. Κέντρο Εφαρμοσμένης Διαιτητικής και Διατροφής, Το νερό - πηγή ζωής, Ανακτήθηκε από <[http:// www. Diet-net.gr/main php? p=97](http://www.Diet-net.gr/main.php?p=97)>.
52. Βαραγιάννης ΠΑ., 28-08-2008, Νερό...ο Λευκός Χρυσός, Ανακτήθηκε από < [www. Iatronet.gr](http://www.Iatronet.gr)>
53. [www.who.int](http://www.who.int) , World health organization.
54. [www.epa.gov](http://www.epa.gov) , Environment Protection Agency
55. [http://s.enet.gr/resources/2010-06/47\\_2fmeses-thum-lange.jpg](http://s.enet.gr/resources/2010-06/47_2fmeses-thum-lange.jpg)
56. [www.atsdr.gov](http://www.atsdr.gov)

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι <sup>7,9</sup>

### Α. Οργανοληπτικός έλεγχος

#### - Χρώμα (Color)

Το χρώμα είναι ανεπιθύμητο στο πόσιμο νερό. Το χρώμα οφείλεται σε διαλυμένες ή κolloειδείς οργανικές ύλες, ή ανόργανες ουσίες. Παρουσία χρώματος στο νερό δεν σημαίνει ότι είναι πάντοτε επικίνδυνο. Πρέπει να εξεταστεί χημικά για να αναζητηθεί η προέλευση του χρώματος.

Η παραμετρική τιμή για το χρώμα είναι «αποδεκτό από τους καταναλωτές» και «άνευ ασυνήθους μεταβολής».

#### - Οσμή και Γεύση (Odor - Taste)

Το πόσιμο νερό πρέπει να είναι άοσμο και άγευστο. Όλα τα νερά έχουν την ιδιαίτερη γεύση τους που οφείλεται στα διαλυμένα άλατα (ασβεστίου, νατρίου, μαγνησίου κ.λ.π.) και διαλυμένα αέρια (οξυγόνο ή CO<sub>2</sub>) που περιέχουν. Οσμή και γεύση που οφείλονται σε χημικές ουσίες όπως φαινόλες, χλώριο, αμμωνία, υδρόθειο, κ.λ.π., είτε σε μικροοργανισμούς, είναι ανεπιθύμητες. Νερό με έντονη οσμή πιθανόν να είναι ρυπασμένο, οπότε πρέπει να εξετασθεί για να βρεθεί η αιτία.

Η παραμετρική τιμή είναι να είναι «αποδεκτό από τους καταναλωτές» και «άνευ ασυνήθους μεταβολής».

### Β. Σκληρότητα (Hardness)

Η σκληρότητα εκφράζει το σύνολο των διαλυμένων αλάτων ασβεστίου και μαγνησίου. Διακρίνεται σε:

α) ανθρακική (ή παροδική) σκληρότητα που οφείλεται στα όξινα ανθρακικά (διττανθρακικά) άλατα και

β) μη ανθρακική (μόνιμη) σκληρότητα που οφείλεται στα υπόλοιπα άλατα (χλωριούχα, θειικά, νιτρικά, ανθρακικά).



Μεγάλες τιμές σκληρότητας δεν αποτελούν κίνδυνο για την υγεία αντιθέτως έχει βρεθεί σημαντική συσχέτιση μεταξύ αυξημένης σκληρότητας και μείωσης των καρδιαγγειακών παθήσεων. Επίσης η σκληρότητα είναι επιθυμητή στην ζυθοποιία και αρτοποιία γιατί βοηθάει την ενζυματική δράση. Το σκληρό νερό δεν έχει καλή γεύση, εμποδίζει το καλό βράσιμο των τροφίμων και δεν κάνει αφρό με το σαπούνι, ενώ δημιουργεί επικαθήματα στις σωληνώσεις και στις οικιακές συσκευές. Επίσης σε ορισμένες βιομηχανίες (βυρσοδεψεία, βαφεία, χημικών και φαρμακευτικών προϊόντων) το σκληρό νερό είναι επιζήμιο στην κατεργασία και στο τελικό προϊόν.

Νερό με σκληρότητα μέχρι και 500 mg/L CaCO<sub>3</sub> μπορεί να χρησιμοποιηθεί για πόσιμο, αλλά οι πιο καλές τιμές είναι μεταξύ 80 και 150.

### **Γ. Συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου (pH)**

Το pH δείχνει αν το νερό είναι όξινο ή αλκαλικό. Νερά με pH>10 ή με pH<4 προκαλούν ερεθισμό στα μάτια και στο δέρμα. Τα περισσότερα νερά στη φύση έχουν pH μεταξύ 6 και 9. Επομένως το pH δεν έχει άμεση επίπτωση στην υγεία, αλλά επηρεάζει τη διαβρωτικότητα του νερού.

Η παραμετρική τιμή για το pH είναι: 6,5<pH<9,5.

### **Δ. Αγωγιμότητα (Conductivity)**

Η αγωγιμότητα είναι η αριθμητική έκφραση της ικανότητας ενός υδατικού διαλύματος να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα. Αυτή η ικανότητα εξαρτάται από την παρουσία ιόντων, την ολική τους συγκέντρωση, το σθένος καθώς και την θερμοκρασία μέτρησης. Η αγωγιμότητα στα νερά αυξάνει με την θερμοκρασία. Μετράται σε microsiemens ανά εκατοστό (μS/cm).

Η παραμετρική τιμή είναι 2500 μS/cm στους 20°C

### **E. Θολότητα (Turbidity)**

Οφείλεται σε κολλοειδείς ανόργανες ή οργανικές ύλες που αιωρούνται. Νερό που είναι θολό πρέπει να ελεγχθεί για ρύπανση. Το πόσιμο νερό πρέπει να είναι διαυγές όταν φτάσει στον καταναλωτή. Κατανάλωση θολού νερού μπορεί να είναι επικίνδυνη για την υγεία, επειδή η απολύμανση του πόσιμου νερού δεν είναι αποτελεσματική αν υπάρχει θολότητα, (οι παθογόνοι οργανισμοί εγκλωβίζονται στα σωματίδια που αιωρούνται και προστατεύονται από το απολυμαντικό). Επίσης τα σωματίδια μπορεί να απορροφήσουν επιβλαβείς οργανικές ή ανόργανες ουσίες.

Η παραμετρική τιμή για τη θολότητα είναι να είναι «αποδεκτό από τους καταναλωτές» και «άνευ ασυνήθους μεταβολής».

### **ΣΤ. Χλωριούχα (Chlorides, Cl<sup>-</sup>)**

Είναι ευρέως διαδεδομένα στη φύση σαν άλατα νατρίου, καλίου και ασβεστίου. Προέρχονται από τη διάβρωση των πετρωμάτων. Επειδή είναι πολύ ευκίνητα και ευδιάλυτα εισδύουν στα υπόγεια νερά. Μπορεί όμως να προκύψουν από τη χρήση λιπασμάτων, από λύματα και βιομηχανικά απόβλητα ή διείσδυση θαλασσινού νερού σε παράκτιες περιοχές. Δεν έχουν επιβλαβή επίδραση στον ανθρώπινο οργανισμό, αλλά σε υψηλές συγκεντρώσεις δίνουν στο πόσιμο νερό γλυφή γεύση. Η απότομη αύξηση των χλωριούχων στο νερό, αν δεν οφείλεται στην είσοδο θαλασσινού νερού, δείχνει πιθανή ρύπανση από λύματα και απαιτείται άμεση επιτόπια υγειονομική εξέταση. Η ρύπανση πρέπει να επιβεβαιωθεί και με άλλες μετρήσεις (μικροβιολογικές, αμμωνία, νιτρώδη).

Η ενδεικτική παραμετρική τιμή είναι 250 mg/L.

### **Z. Θειικά (Sulphates, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)**

Αποτελούν συστατικό πολλών ορυκτών και υπάρχουν σε μεγάλες ποσότητες στα φυσικά νερά. Χρησιμοποιούνται σε πολλές βιομηχανίες (χημικές, γυαλιού, χάρτου, υφαντουργίες), στα λιπάσματα, στα εντομοκτόνα και σαν κροκιδωτικά στην επεξεργασία του νερού. Ακόμη υπάρχουν στην ατμόσφαιρα σαν δευτερογενής ρύπος και αποτίθενται στο έδαφος και τα νερά σαν "όξινη βροχή". Τα θειικά άλατα του νατρίου, ασβεστίου και μαγνησίου σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 700 mg/L δίνουν στο πόσιμο νερό δυσάρεστη γεύση. Ειδικότερα το θειικό μαγνήσιο σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 600 mg/L έχει καθαρτική δράση. Τα θειικά άλατα συμβάλλουν στη διάβρωση των σωληνώσεων.

Η παραμετρική τιμή είναι 250 mg/L.

#### **H. Νάτριο (Sodium, Na)**

Είναι βασικό στοιχείο για τον άνθρωπο. Τα άλατα νατρίου βρίσκονται σε όλες τις τροφές και το πόσιμο νερό. Λόγω της αφθονίας του στη φύση (έκτο κατά σειρά ) περιέχεται σε όλα τα φυσικά νερά σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από (1-500) mg/L.

Η παραμετρική τιμή είναι 200 mg/L.

#### **Θ. Αμμώνιο (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)**

Τα υπόγεια νερά περιέχουν συνήθως αμμωνία λιγότερο από 0.2 mg/L. Η αμμωνία δεν επηρεάζει άμεσα την υγεία στις συγκεντρώσεις που ενδέχεται να υπάρχει στα πόσιμα νερά, αποτελεί όμως σημαντικό δείκτη ρύπανσης από κοπρανώδεις ουσίες. Σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 0.2 mg/l δημιουργεί προβλήματα οσμής και γεύσης στο νερό και ελαττώνει την αποτελεσματικότητα της απολύμανσης. Επίσης συμβάλλει στο σχηματισμό νιτρωδών στα συστήματα ύδρευσης.

Η παραμετρική τιμή είναι 0,50 mg/L.

## **H. Σίδηρος ( Iron, Fe )**

Υπάρχει κυρίως σε υπόγεια νερά, που διέρχονται από πετρώματα πλούσια σε άλατα σιδήρου. Συνεχής κατανάλωση νερού με υψηλές συγκεντρώσεις σιδήρου, μπορεί να προκαλέσει στον άνθρωπο, και ιδιαίτερα στα παιδιά, βλάβες στους ιστούς (αιμοχρωμάτωση). Ο σίδηρος δίνει στο νερό γεύση που είναι ανιχνεύσιμη σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Προκαλεί προβλήματα στα πλυντήρια και υφαντήρια (δημιουργούνται λεκέδες στα υφάσματα) και στους αγωγούς διανομής νερού (ευνοείται η ανάπτυξη βακτηριδίων και δημιουργούνται αποθέσεις).

Η παραμετρική τιμή είναι 200 µg/L.

## **I. Μαγγάνιο ( Manganese, Mn )**

Θεωρείται από τα στοιχεία, τα οποία είναι, λιγότερο τοξικά για τον άνθρωπο. Η απορρόφησή του στον οργανισμό συνδέεται άμεσα με την απορρόφηση του σιδήρου. Υψηλές συγκεντρώσεις στο νερό προκαλούν δυσάρεστη γεύση. Δεν έχουν διαπιστωθεί βλαβερές συνέπειες στην υγεία από υψηλές συγκεντρώσεις μαγγανίου. Το μαγγάνιο προκαλεί λεκέδες στα υφάσματα σε πλυντήρια και υφαντήρια. Διευκολύνει την ανάπτυξη μικροοργανισμών στα δίκτυα με αποτέλεσμα αύξηση της θολότητας, δημιουργία οσμών και αποθέσεων.

Η παραμετρική τιμή είναι 50 µg/L.

## **ΙΑ. Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)**

Τα οργανικά συστατικά στο νερό προέρχονται από τρεις πηγές:

- i) Τη διάσπαση των οργανικών ενώσεων που υπάρχουν στη φύση
- ii) Τις οικιακές, γεωργικές και βιομηχανικές απορροές
- iii) Τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την επεξεργασία και μεταφορά του νερού

*i) Διάσπαση των οργανικών ενώσεων:*

Η μεγαλύτερη ομάδα αποτελείται από χουμικά υλικά και τους μεταβολίτες τους και υψηλού μοριακού βάρους αλειφατικούς και αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Οι ενώσεις αυτές προέρχονται από τη διαδικασία χουμοποίησης διαφόρων συστατικών του εδάφους, όπως είναι τα προϊόντα αποικοδόμησης και αποσύνθεσης των βιολογικών οργανισμών (φυτικοί και ζωικοί), τα οποία εκπλένονται από το νερό. Η χημική σύσταση των χουμικών ενώσεων του νερού δεν είναι πλήρως διευκρινισμένη. Επιπλέον, οι χουμικές ενώσεις είναι πρόδρομοι

σηματισμού των τριαλογονομένων μεθανίων και άλλων αλογονομένων υδρογονανθράκων που σχηματίζονται κατά την χλωρίωση

*ii) Απορροές βιομηχανικής, γεωργικής και αστικής προέλευσης:*

Χημικές ενώσεις που έχουν αρνητικές συνέπειες στην υγεία και περιλαμβάνουν τα φυτοφάρμακα, διαλύτες, πλαστικοποιητές, απορρυπαντικά κ.α.

*iii) Οι οργανικές ενώσεις που δημιουργούνται κατά την επεξεργασία του νερού είναι:*

Τριαλογονομένα μεθάνια και αλογοακετονιτρίλια, πολυηλεκτρολύτες (ακρυλαμίδιο) ή χρωμάτων, επικαλύψεων, εσωτερικών επενδύσεων στις σωληνώσεις

Η παράμετρος αυτή δε χρειάζεται να μετράται για παροχές κάτω των 10.000 m<sup>3</sup> ημερισίως, ενώ η παραμετρική της τιμή είναι «άνευ ασυνήθους μεταβολής».

## **ΙΒ, Οξειδωσιμότητα**

Η παράμετρος αυτή δεν χρειάζεται να μετράται εφόσον αναλύεται η παράμετρος ολικού οργανικού άνθρακα, ενώ η παραμετρική της τιμή είναι 5 mg/L O<sub>2</sub>.

### **ΙΓ. Νιτρικά ( NO<sub>3</sub> )**

Αποτελούν τμήμα του κύκλου του αζώτου στη φύση, επομένως υπάρχουν στα φυσικά νερά, αλλά η συγκέντρωσή τους είναι συνήθως χαμηλή. Σε αερόβιες συνθήκες διεισδύουν στον υδροφόρο ορίζοντα. Τα νιτρικά αποτελούν το τελικό στάδιο οξείδωσης της αμμωνίας και παρουσία τους στα νερά δείχνει παλαιά ρύπανση. Υψηλές συγκεντρώσεις οφείλονται σε λιπάσματα, απορρίμματα και ζωικά ή ανθρώπινα απόβλητα. Υπάρχουν ακόμη και στον αέρα, λόγω της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, με αποτέλεσμα να παρασύρονται από τη βροχή ή να αποτίθενται στο έδαφος. Τα πόσιμα νερά που περιέχουν μεγάλες ποσότητες νιτρικών υπάρχει κίνδυνος να προκαλέσουν στα παιδιά την ασθένεια μεθαιμογλοβιναιμία, λόγω της αναγωγής τους σε νιτρώδη. Τα νιτρώδη και νιτρικά, στο περιβάλλον του στομάχου, σχηματίζουν N-νιτροζοενώσεις, που είναι καρκινογόνες.

Η παραμετρική τιμή για τα νιτρικά είναι και 50 mg/L.

### **ΙΔ. Νιτρώδη ( NO<sub>2</sub> )**

Τα νιτρώδη αποτελούν ενδιάμεσο στάδιο οξείδωσης της αμμωνίας και είναι ασταθή στο περιβάλλον. Η παρουσία τους στα νερά δείχνει πρόσφατη ρύπανση.

Η παραμετρική τιμή για τα νιτρώδη είναι 0,50 mg/L.

### **ΙΕ. Κάδμιο ( Cadmium, Cd )**

Είναι ένα από τα τοξικότερα μέταλλα. Συναντάται στη φύση σε θειούχα ορυκτά με το μόλυβδο και τον ψευδάργυρο. Στα φυσικά νερά βρίσκεται κυρίως στα ιζήματα των βυθών και σε αιωρούμενα σωματίδια. Σε μη ρυπασμένα νερά η συγκέντρωση του καδμίου είναι κάτω από 1 µg/L. Πηγές του καδμίου στο νερό είναι τα βιομηχανικά απόβλητα και η διάβρωση των γαλβανισμένων σωλήνων. Σε συστήματα ύδρευσης, που τροφοδοτούνται με νερό μαλακό χαμηλού pH, μπορεί να βρεθούν ψηλές συγκεντρώσεις καδμίου, επειδή αυτά τα νερά είναι πιο διαβρωτικά και η διαλυτότητά του καδμίου στο νερό εξαρτάται από το pH και τη σκληρότητα. Το κάδμιο προσβάλλει το συκώτι, τα νεφρά, το σπλήνα και το θυρεοειδή αδέν, εναποτίθεται στα οστά, όπου αντικαθιστά το ασβέστιο προκαλώντας τη νόσο ΙΤΑΙ-ΙΤΑΙ. Έχει βρεθεί ότι προκαλεί καρκίνο σε πειραματόζωα και ορισμένες επιδημιολογικές μελέτες το συνδέουν με καρκίνο στον άνθρωπο.

Η παραμετρική τιμή είναι 5 µg/L.

### **ΙΣΤ. Χαλκός ( Copper, Cu )**

Είναι βασικό στοιχείο στον ανθρώπινο μεταβολισμό. Τα άλατα του χαλκού είναι τοξικά στα υδρόβια φυτά και χρησιμοποιούνται (κυρίως ο θειϊκός χαλκός) για να ανασταλεί η ανάπτυξη των φυκών. Λόγω της διάβρωσης των χάλκινων σωληνώσεων, που εξαρτάται από τη σκληρότητα, το pH, το διαλυμένο οξυγόνο και τη θερμοκρασία του νερού, σημαντικές ποσότητες χαλκού διαλύονται στο πόσιμο νερό. Αν το νερό μείνει στάσιμο 12 ώρες στις σωληνώσεις, η συγκέντρωση χαλκού μπορεί να υπερβεί τα 20 mg/L. Ο χαλκός προσδίδει χρώμα και στυπτική γεύση στο πόσιμο νερό. Δημιουργεί λεκέδες στα υφάσματα και στα είδη υγιεινής. Δεν υπάρχουν ενδείξεις ότι προκαλεί βλάβες στην υγεία.

Η παραμετρική τιμή είναι 2 mg/L.

### **ΙΖ. Φθοριούχα ( Fluoride, F )**

Το φθόριο συναντάται στα νερά σαν φθοριούχα άλατα, που προέρχονται από ηφαιστειογενή πετρώματα. Χρησιμοποιείται στην παραγωγή αλουμινίου, σε βιομηχανίες χάλυβα και γυαλιού, στα λιπάσματα και στα κεραμικά. Συχνότερα βρίσκεται στα υπόγεια νερά παρά στα επιφανειακά. Δεν βρίσκεται σε στοιχειακή μορφή στη φύση, επειδή είναι πολύ δραστικό. Είναι βασικό στοιχείο για τον άνθρωπο. Το φθόριο σε μικρά ποσά στο νερό (μέχρι 1 mg/L) είναι ωφέλιμο, γιατί εμποδίζει τη δημιουργία τερηδόνας στα δόντια, ενώ σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις προκαλεί τη φθορίαση (μαύρες κηλίδες στην αδαμαντίνη των δοντιών) ή και βλάβες στα οστά. Σε νερά που δεν περιέχουν φθόριο γίνεται φθορίωση με προσθήκη φθοριούχων και φθοριοπυριτικών ενώσεων. Σ' αυτές τις περιπτώσεις πρέπει να ελέγχεται συχνά η περιεκτικότητα του νερού σε φθόριο, ώστε να μην υπερβεί το επιτρεπτό όριο.

Η παραμετρική τιμή είναι 1,5 mg/L.

### **ΙΗ. Αρσενικό ( Arsenic, As )**

Τα περισσότερα φυσικά νερά περιέχουν αρσενικό σε συγκεντρώσεις πάνω από 5 μg/L. Το αρσενικό φθάνει στους υδάτινους αποδέκτες από τα μεταλλεία, αφού υπάρχει σχεδόν σε όλα τα θειούχα ορυκτά, από τα εντομοκτόνα και την καύση ορυκτών καυσίμων. Οι φυσικές πηγές αρσενικού στο περιβάλλον είναι οι ηφαιστειογενείς δράσεις και η αποσύνθεση της φυτικής οργανικής ύλης. Είναι τοξικό και καρκινογόνο. Η τοξικότητα του αρσενικού εξαρτάται από τη χημική και φυσική του μορφή, τη δόση, το χρόνο έκθεσης και τον τρόπο που εισάγεται στον ανθρώπινο οργανισμό. Προκαλεί βλάβες στο γαστρικό, νευρικό και αναπνευστικό σύστημα και διάφορες αλλοιώσεις στο δέρμα. Δόσεις μεταξύ 70 και 180 mg As είναι θανατηφόρες.

Η παραμετρική τιμή είναι 10 μg/L.

### **ΙΙ. Μόλυβδος (Lead, Pb)**



Είναι πολύ τοξικό μέταλλο. Τα φυσικά νερά συνήθως περιέχουν μέχρι 5 µg/L μόλυβδο. Μεγαλύτερες συγκεντρώσεις οφείλονται σε απόβλητα ορυχείων, βιομηχανιών, στη διάβρωση μολύβδινων υδραυλικών εγκαταστάσεων. Επίσης χρησιμοποιείται για την παραγωγή μπαταριών, κραμάτων, χρωστικών, αντισκωριακών. Μεγάλες ποσότητες μολύβδου υπάρχουν στην ατμόσφαιρα από τον τετρααιθυλιούχο μόλυβδο που προστίθεται στη βενζίνη σαν αντικροτικό. Για το λόγο αυτό στις περισσότερες χώρες έχει απαγορευθεί η χρήση μολύβδου στη βενζίνη και χρησιμοποιείται αμόλυβδη βενζίνη. Οι επιπτώσεις του μολύβδου στην υγεία μελετήθηκαν πριν πολλά χρόνια, γιατί υπήρξαν δηλητηριάσεις από μόλυβδο στο πόσιμο νερό, που προήλθε από διάβρωση των μολύβδινων υδραυλικών εγκαταστάσεων. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα να εγκαταλειφθούν οι μολύβδινοι σωλήνες για το νερό και να απαγορευθεί η χρήση χρωμάτων με βάση το μόλυβδο για εσωτερική διακόσμηση. Είναι δηλητήριο με συσσωρευτική δράση. Προκαλεί βλάβες στο συκώτι, τον εγκέφαλο και το νευρικό σύστημα.

Η παραμετρική τιμή είναι 10 µg/L.

### **IIA. Νικέλιο (Nickel, Ni)**

Το νικέλιο απαντά σε επιφανειακά ορυκτά. Υποκαθιστά το σίδηρο σε σιδηρομαγνητούχα πετρώματα ηφαιστειακής προέλευσης και τείνει να συγκαθιζάνει με οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου. Το νικέλιο χρησιμοποιείται εκτεταμένα για την παρασκευή ανοξειδωτων αντικειμένων και μέσω αυτής της οδού βρίσκει διέξοδο στα επιφανειακά και τα υπόγεια νερά.

Η παραμετρική τιμή είναι 20 µg/L.

### **IIΒ. Υδράργυρος (Mercury, Hg)**

Ο Υδράργυρος στα φυσικά νερά εμφανίζεται σε τρία στάδια οξείδωσης, στοιχειακός υδράργυρος  $HgO$ ,  $Hg^{1+}$ ,  $Hg^{2+}$ . Οι φυσικές τιμές του υδραργύρου σε υπόγεια και επιφανειακά νερά είναι κάτω των 0,5 µg/L. Εν τούτοις έχουν

(αναφερθεί περιπτώσεις όπου η συγκέντρωση του υδραργύρου ξεπερνά τα 5,5 µg/L σε περιοχές με έντονη ηφαιστειακή δραστηριότητα στην Ιαπωνία.

Η παραμετρική τιμή είναι 1 µg/L.

### **III. Χρώμιο (Chromium, Cr)**

Υπάρχει στο φλοιό της γης και εμφανίζεται σαν τρισθενές και εξασθενές χρώμιο. Στα νερά βρίσκονται κυρίως άλατα του εξασθενούς χρωμίου, επειδή είναι ευδιάλυτα, ενώ σπάνια υπάρχει σαν τρισθενές, γιατί οι ενώσεις του είναι αδιάλυτες και καθιζάνουν. Στην ατμόσφαιρα βρίσκεται στα αεροζόλ και παρασύρεται από τη βροχή ή εναποτίθεται στο έδαφος ρυπαίνοντας τα επιφανειακά νερά. Η μέση συγκέντρωση στο νερό της βροχής είναι (0,2-1) µg/L, στο θαλασινό 0,05 µg/L και στα φυσικά νερά (0,5-2) µg/L, ενώ στα υπόγεια είναι πολύ χαμηλή. Μεγαλύτερες συγκεντρώσεις οφείλονται σε ρύπανση από βιομηχανικά απόβλητα. Χρησιμοποιείται στις βιομηχανίες χρωμάτων και δέρματος, στα επιμεταλλωτήρια, στην παρασκευή κραμάτων και καταλυτών. Συχνά προστίθενται σε νερά ψύξης χρωμικές ενώσεις για έλεγχο της διάβρωσης. Οι επιδράσεις του χρωμίου στην υγεία εξαρτώνται από τη μορφή του. Το εξασθενές χρώμιο είναι πολύ τοξικό. Προκαλεί βλάβες στο δέρμα και το συκώτι και θεωρείται καρκινογόνο. Το τρισθενές χρώμιο δεν έχει βρεθεί ότι προκαλεί βλάβες στην υγεία. Η παραμετρική τιμή είναι 50 µg/L.

### **IIA. Σελήνιο (Selenium, Se)**

Σε μεγάλες συγκεντρώσεις το σελήνιο προκαλεί σελήνωση κατά την οποία παρουσιάζονται γαστρεντερικές διαταραχές, νευρική ψυχική κατάπτωση, ηπατικές και νεφρικές βλάβες ενώ η στέρηση του προκαλεί συμπτώματα έλλειψης που εμφανίζονται με προβλήματα στο μυοκάρδιο και είναι πιθανόν να οδηγήσουν τελικά στο θάνατο. Το σελήνιο αποτελεί

απαραίτητο στοιχείο στη διατροφή μας και προσλαμβάνεται από την τροφή ενώ στο πόσιμο νερό βρίσκεται σε μικρές ποσότητες. Αντιδρά, εντός οργανισμού, με άλλα στοιχεία προστατεύοντάς τον από την τοξικότητα των βαρέων μετάλλων όπως του υδράργυρου, του καδμίου, του σιδήρου και του θάλιου

Η παραμετρική τιμή είναι 10 µg/L.

### **ΠΕ. Βενζόλιο**

Παράγεται κυρίως από το πετρέλαιο και χρησιμοποιείται ευρύτατα στη χημική βιομηχανία για την παραγωγή απορρυπαντικών, πλαστικών καθώς επίσης και για τη βελτίωση των καυσίμων. Λόγω της πτητικότητας του, οι συγκεντρώσεις του στα επιφανειακά νερά είναι μικρές. Θεωρείται ύποπτο για πρόκληση καρκίνου, επειδή συνδέεται με τη λευχαιμία. Γι' αυτό το λόγο το βενζόλιο αντικαθίσταται από το τολουόλιο που είναι σχετικά μη τοξικό και δεν προκαλεί καρκίνο.

Η παραμετρική τιμή είναι 1 µg/L.

### **ΠΖ. Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (PAHs)**

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι οργανικές ενώσεις που έχουν στο μόριο τους δύο ή περισσότερους αρωματικούς δακτυλίους. Αποτελούν μια από τις πιο επικίνδυνες κατηγορίες ρύπων του περιβάλλοντος γιατί έχουν μεταλλαξιογόνες και καρκινογόνες ιδιότητες. Οι PAHs απορροφώνται εύκολα από το έντερο και τους πνεύμονες, απομακρύνονται ταχύτατα από το αίμα και το συκώτι και συγκεντρώνονται στους λιπώδεις ιστούς του σώματος και το γάλα, επειδή είναι λιποδιαλυτοί. Η κυριότερη πηγή ρύπανσης των φυσικών νερών είναι οι διαρροές αργού πετρελαίου ή προϊόντων διύλισης. Η διαλυτότητα των PAHs στο νερό είναι σχετικά μικρή γιατί έχουν μεγάλο μοριακό βάρος. Εξαιτίας της προσρόφησης των PAHs στα αιωρούμενα στερεά, η επεξεργασία του νερού που μειώνει τα αιωρούμενα στερεά κατεβάζει

και το επίπεδο των PAHs σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Κύρια ένωση το βενζο-α-πυρένιο, το οποίο έχει παραμετρική τιμή 0,010 µg/L.

### **ΠΗ. Παρασιτοκτόνα**

Σαν παρασιτοκτόνα νοούνται οργανικά εντομοκτόνα, οργανικά ζιζανιοκτόνα, οργανικά μυκητοκτόνα, οργανικά νηματοδοκτόνα, οργανικά ακαριοκτόνα, οργανικά φυκοκτόνα, οργανικά τρωκτικοκτόνα, οργανικά γλινοκοκτόνα, συναφή προϊόντα καθώς και οι σχετικοί μεταβολίτες αυτών, προϊόντα υποβάθμισης και αντίδρασης. Κατατάσσονται σε 4 κατηγορίες ανάλογα με τη μοριακή τους δομή: χλωριωμένους υδρογονάνθρακες, οργανοφωσφορικές ενώσεις, καρβαμίδια και χλωροφαινόξυ ενώσεις.

Η παραμετρική τιμή είναι 0,10 µg/L και ισχύει για κάθε επιμέρους παρασιτοκτόνο.

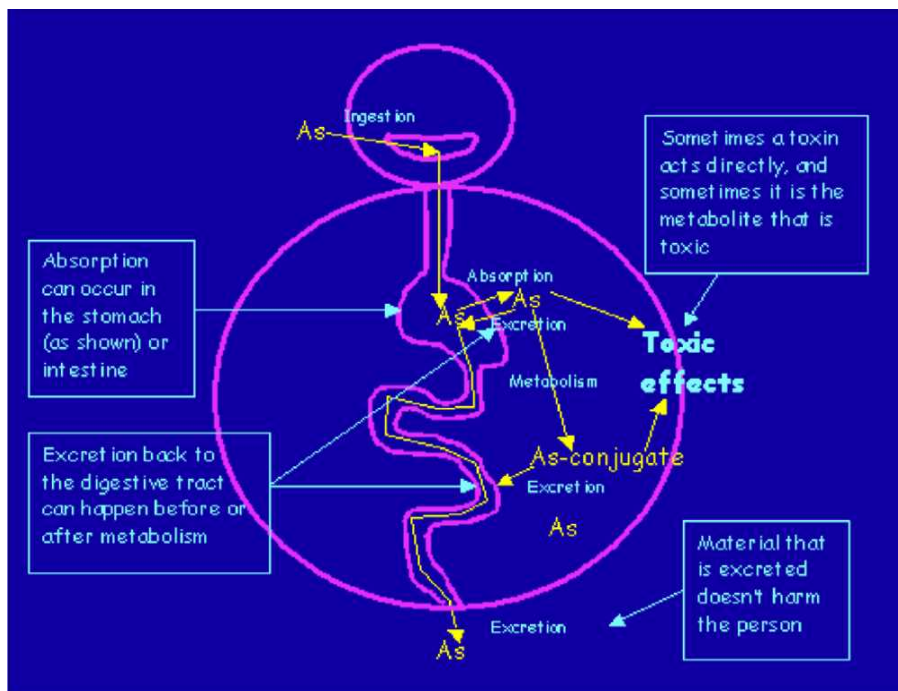
### **ΠΘ. Συνολικά Παρασιτοκτόνα**

Σαν συνολικά παρασιτοκτόνα νοείται το άθροισμα όλων των επιμέρους παρασιτοκτόνων που ανιχνεύονται και προσδιορίζονται ποσοτικός κατά τη διαδικασία παρακολούθησης.

Η παραμετρική τιμή είναι 0,50 µg/L

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

### Α. ΕΙΚΟΝΕΣ ΑΠΟ ΤΙΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΟΥ As ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ



Τοξικά αποτελέσματα του αρσενικού στην ανθρώπινη υγεία  
([www.umcciv.maine.edu](http://www.umcciv.maine.edu))



Δερματικές επιπτώσεις από την έκθεση αρσενικού ([www.asia-arsenic.net](http://www.asia-arsenic.net))



Επιπτώσεις αρσενικού από οξεία έκθεση ([www.bangladeshinfo.com](http://www.bangladeshinfo.com))



Συμπτώματα αρσενικού, hyperkeratosis και hyperpigmentation ([www.cimmyt.org](http://www.cimmyt.org))

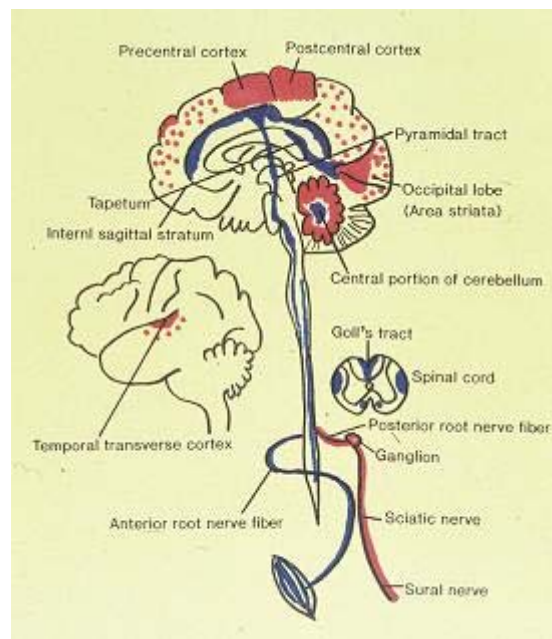


Καρκίνος του δέρματος. ([www.ens-newswire.com](http://www.ens-newswire.com))



Ασθένεια blackfoot. ([www.ens-newswire.com](http://www.ens-newswire.com))

## Β. ΕΙΚΟΝΕΣ ΑΠΟ ΤΙΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΟΥ Hg ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ





Φωτογραφίες από το δράμα της Μίναματα. ([http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem\\_Me2Hg.htm](http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_Me2Hg.htm) )



Φωτογραφίες από το δράμα της Μίναματα ([www.soshisha.org](http://www.soshisha.org))





Παιδιά νοσούντα από την ασθένεια Minamata που οφείλετε σε ενδομητριακή δηλητηρίαση από μεθυλδράγγυρο. Photo credit: Harada 1986. (<http://www.terraily.com>)