

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ – ΤΜΗΜΑ ΙΑΤΡΙΚΗΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ

ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΔΗΜΟΣΙΑ ΥΓΕΙΑ & ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ

ΥΓΙΕΙΝΗ:

**ΠΟΙΟΤΗΤΑ – ΑΣΦΑΛΕΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ & ΥΔΑΤΩΝ
& ΔΗΜΟΣΙΑ ΥΓΕΙΑ**



**Χρήση χουμικών και φουλβικών οξέων για τον καθαρισμό του
νερού από βαρέα μέταλλα**

ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ Χ. ΑΘΑΝΑΣΙΑΔΗΣ

Τεχνολόγος Τροφίμων - Τ.Ε.Ι. Λάρισας (Παράρτημα Καρδίτσας)

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

ΛΑΡΙΣΑ 2013

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ – ΤΜΗΜΑ ΙΑΤΡΙΚΗΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ

ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΔΗΜΟΣΙΑ ΥΓΕΙΑ & ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ

ΥΓΙΕΙΝΗ:

**ΠΟΙΟΤΗΤΑ – ΑΣΦΑΛΕΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ & ΥΔΑΤΩΝ
& ΔΗΜΟΣΙΑ ΥΓΕΙΑ**



**Χρήση χουμικών και φουλβικών οξέων για τον καθαρισμό του
νερού από βαρέα μέταλλα**

ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ Χ. ΑΘΑΝΑΣΙΑΔΗΣ

Τεχνολόγος Τροφίμων - Τ.Ε.Ι. Λάρισας (Παράρτημα Καρδίτσας)

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

ΛΑΡΙΣΑ 2013

ΜΕΛΗ ΤΡΙΜΕΛΟΥΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ:

Δρ. Σταύρος Λαλάς, Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων, Τ.Ε.Ι. Λάρισας (Παράρτημα Καρδίτσας) – Επιβλέπων Καθηγητής.

Δρ. Όλγα Γκορτζή, Επίκουρη Καθηγήτρια, Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων, Τ.Ε.Ι. Λάρισας (Παράρτημα Καρδίτσας).

Δρ. Τσακάλωφ Ανδρέας, Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Ιατρικής, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας.

Copyright © Αθανασιάδης Βασίλειος, 2013

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος, All rights reserved

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Χρήση χουμικών και φουλβικών οξέων για τον καθαρισμό του νερού από βαρέα μέταλλα

Λέξεις κλειδιά: Χουμικά και φουλβικά οξέα, Βαρέα μέταλλα, Συμπλοκοποίηση, Λιγνίτης, ICP-OES

Χουμικά και φουλβικά οξέα, που απομονώθηκαν από λιγνίτη με μια απλή και ταχεία μέθοδο, δοκιμάστηκαν ως προς την ικανότητα δέσμευσης βαρέων μετάλλων σε νερό. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκε η επίδραση των συστατικών αυτών σε νερό επιμολυσμένο με Cd, Cr, Cu, Ni και Pb (ατομικά ή σε σύστημα δύο μετάλλων). Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με χρήση ICP-OES. Η μέγιστη ικανότητα δέσμευσης παρουσιάστηκε από τα χουμικά οξέα με την ακόλουθη σειρά: Pb>Ni>Cr>Cu>Cd. Τα φουλβικά οξέα έδειξαν να δρουν μόνο με το Cr και τον Pb (Cr>Pb).

ABSTRACT

Use of humic and fulvic acids for the purification of drinking water from heavy metals

Keywords: Humic and fulvic acids; Heavy metals; Complexation; Lignite; ICP-OES

Humic and fulvic acids, isolated from lignite with a simple and rapid method, were studied for their ability to bind heavy metals (Cd, Cr, Cu, Ni and Pb - individually or in combination of two metals) dissolved in water. The determination was carried out using an ICP-OES. The maximum binding capacity was presented by humic acids in the following order: Pb>Ni>Cr>Cu>Cd. Fulvic acids showed binding ability only for Cr and Pb (Cr>Pb).

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	i
ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΠΙΝΑΚΩΝ	iii
ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	iv
I. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
II. ΣΚΟΠΟΣ	3
III. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	4
1. Νερό	4
2. Βαρέα μέταλλα & Δημόσια Υγεία	5
2.1. Γενικά.....	5
2.2. Ιδιότητες βαρέων μετάλλων	6
2.2.1. Κάδμιο (Cd).....	6
2.2.2. Χρόμιο (Cr).....	8
2.2.3. Χαλκός (Cu).....	10
2.2.4. Νικέλιο (Ni).....	11
2.2.5. Μόλυβδος (Pb)	12
2.3. Συνοπτικά	14
3. Απορρόπηση του νερού	15
3.1. Διάφορες επεξεργασίες.....	15
3.1.1. EDTA και DTPA.....	15
3.1.2. K_2FeO_4	16
3.1.3. Ενεργός άνθρακας.....	17
3.2. Χουμικά & Φουλβικά οξέα	17
4. Λιγνίτης	20
IV. ΥΛΙΚΑ & ΜΕΘΟΔΟΙ.....	21
α. Δείγμα Λιγνίτη	21
β. Αντιδραστήρια	21
γ. Μέθοδος Απομόνωσης	22

δ. Προσδιορισμός υγρασίας του λιγνίτη.....	22
ε. Προετοιμασία των Δειγμάτων.....	23
στ. Προσδιορισμός της Συγκέντρωσης των Βαρέων Μετάλλων με ICP-OES....	24
ζ. Στατιστική Ανάλυση	24
V. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	25
VI. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	39
VII. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	40
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ.....	44

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η διπλωματική μελέτη «Χρήση χουμικών και φουλβικών οξέων για τον καθαρισμό του νερού από βαρέα μέταλλα» εκπονήθηκε από τον κ. Αθανασιάδη Βασίλειο, Τεχνολόγο Τροφίμων και μεταπτυχιακό φοιτητή του τμήματος Ιατρικής. Το ερευνητικό τμήμα της μελέτης διεκπεραιώθηκε στο Εργαστήριο Ενόργανης Αναλυτικής Χημείας και στο Εργαστήριο Κυτταρικών Καλλιεργειών & Επιμολυντών Τροφίμων του Τμήματος Τεχνολογίας Τροφίμων του ΤΕΙ Λάρισας (Παράρτημα Καρδίτσας) καθώς και στο Εργαστήριο Χημείας του Τμήματος Φυτικής Παραγωγής του ΤΕΙ Δυτικής Μακεδονίας (Παράρτημα Φλώρινας), κατά το Ακαδημαϊκό Έτος 2011-2012 υπό την επίβλεψη του Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Τεχνολογίας Τροφίμων, Δρ. Σταύρου Λαλά.

Στον κ. Λαλά οφείλω τις θερμές μου ευχαριστίες για το αμείωτο ενδιαφέρον, την πολύτιμη καθοδήγηση και την αμέριστη υποστήριξη του καθ' όλη τη διάρκεια πραγματοποίησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω στην Δρ. Όλγα Γκορτζή, Επίκουρη Καθηγήτρια του Τμήματος Τεχνολογίας Τροφίμων για τις συμβουλές και την ηθική υποστήριξη που μου έδειξε κατά τη διάρκεια της παρούσας μελέτης.

Επίσης, θέλω να ευχαριστήσω τον Δρ. Ευστάθιο Ταμουτσίδα, Καθηγητή του Τμήματος Φυτικής Παραγωγής για την παραχώρηση του εργαστηρίου του και το Φασματοφωτόμετρο Οπτικής Εκπομπής - Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος Αργού (ICP-OES) για την διεκπεραίωση της ανάλυσης των δειγμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Ευχαριστώ επίσης, τον κ. Δημήτρη Παπαδόπουλο που μας απέστειλε το δείγμα του λιγνίτη από λιγνιτωρυχείο της Πτολεμαΐδας (περιοχή Μαυροπηγής).

Τέλος, ευχαριστώ από καρδιάς την φίλη μου Αντωνία Κουβάτση, τους γονείς μου, την αδερφή μου και όλη μου την οικογένεια καθώς και τους φίλους και συμφοιτητές μου για τη συνεχή συμπαράσταση, την αγάπη και την κατανόηση που έδειξαν όλο αυτόν τον καιρό, γιατί συνέβαλαν, ο καθένας με τον δικό του τρόπο, στην ολοκλήρωση της προσπάθειάς μου.

Αθανασιάδης Βασίλειος

Τεχνολόγος Τροφίμων

Λάρισα, Φεβρουάριος 2013

ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΠΙΝΑΚΩΝ

<i>Πίνακας 1. Συγκεντρώσεις πρότυπων διαλυμάτων.....</i>	<i>23</i>
<i>Πίνακας 2. Παρασκευή μειγμάτων με δύο βαρέα μέταλλα.....</i>	<i>23</i>
<i>Πίνακας 3. Συνθήκες λειτουργίας του ICP-OES</i>	<i>24</i>
<i>Πίνακας 4. Περιεκτικότητες βαρέων μετάλλων στα χουμικά και φουλβικά οξέα που απομονώθηκαν από λιγνίτη</i>	<i>25</i>

ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1. EDTA	16
Σχήμα 2. DTPA	16
Σχήμα 3. Χουμικό οξύ	18
Σχήμα 4. Φουλβικό οξύ	18
Σχήμα 5. Μέθοδος απομόνωσης χουμικών και φουλβικών οξέων	22
Σχήμα 6. % Μείωση του Cd μετά την προσθήκη 100, 200, 400 και 600 ppm χουμικών και φουλβικών οξέων	26
Σχήμα 7. Δέσμευση (σε µg/L) του Cd σε σχέση με τη συγκέντρωση χουμικών οξέων.....	26
Σχήμα 8. % Μείωση του Cr μετά την προσθήκη 100, 200, 400 και 600 ppm χουμικών και φουλβικών οξέων	27
Σχήμα 9. Δέσμευση (σε µg/L) του Cr σε σχέση με τη συγκέντρωση χουμικών οξέων	28
Σχήμα 10. Δέσμευση (σε µg/L) του Cr σε σχέση με τη συγκέντρωση φουλβικών οξέων ...	28
Σχήμα 11. % Μείωση του Cu μετά την προσθήκη 100, 200, 400 και 600 ppm χουμικών και φουλβικών οξέων	29
Σχήμα 12. Δέσμευση (σε mg/L) του Cu σε σχέση με τη συγκέντρωση χουμικών οξέων.....	30
Σχήμα 13. % Μείωση του Ni μετά την προσθήκη 100, 200, 400 και 600 ppm χουμικών και φουλβικών οξέων	31
Σχήμα 14. Δέσμευση (σε µg/L) του Ni σε σχέση με τη συγκέντρωση χουμικών οξέων.....	31
Σχήμα 15. % Μείωση του Pb μετά την προσθήκη 100, 200, 400 και 600 ppm χουμικών και φουλβικών οξέων	32
Σχήμα 16. Δέσμευση (σε µg/L) του Pb σε σχέση με τη συγκέντρωση χουμικών οξέων.....	33
Σχήμα 17. Δέσμευση (σε µg/L) του Pb σε σχέση με τη συγκέντρωση φουλβικών οξέων...	33
Σχήμα 18. % Μείωση μετά την προσθήκη 600 ppm χουμικών οξέων σε μείγματα με δύο βαρέα μέταλλα τα οποία παρασκευάστηκαν σε συγκέντρωση του 150%.....	35
Σχήμα 19. % Μείωση μετά την προσθήκη 600 ppm φουλβικών οξέων σε μείγματα με δύο βαρέα μέταλλα τα οποία παρασκευάστηκαν σε συγκέντρωση του 150%.....	36
Σχήμα 20. Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης του Cd	44
Σχήμα 21. Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης του Cr.....	44
Σχήμα 22. Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης του Cu	45
Σχήμα 23. Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης του Ni	45
Σχήμα 24. Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης του Pb	46

I. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο άνθρωπος, προμηθεύεται πόσιμο νερό είτε από επιφανειακά νερά, όπως είναι οι γλυκές λίμνες, τα ποτάμια, υγρότοποι και τεχνητοί ταμιευτήρες νερού, είτε από υπόγεια νερά που συγκεντρώνονται σε βαθιά στρώματα μέσα στη γη, στους υπόγειους υδροφόρους ορίζοντες. Η προμήθεια του νερού χρειάζεται για διάφορες καθημερινές δραστηριότητες, όπως είναι η βιομηχανική χρήση, η οικιακή χρήση, και η γεωργική χρήση.

Στη σύγχρονη εποχή όμως, λόγω της βιομηχανικής και τεχνολογικής ανάπτυξης, το πόσιμο νερό εκτίθεται όλο και περισσότερο σε υψηλά επίπεδα βαρέων μετάλλων (Lim and Kim, 2010). Τα βαρέα τοξικά μέταλλα αποτελούν μια ομάδα μετάλλων για τα οποία οι μηχανισμοί δράσης στον άνθρωπο δεν είναι απόλυτα γνωστοί και συνεχώς διερευνώνται. Τα μέταλλα που παρουσιάζουν το μεγαλύτερο περιβαλλοντικό κίνδυνο είναι ο υδράργυρος (Hg), ο μόλυβδος (Pb), το κάδμιο (Cd), το αρσενικό (As), το χρώμιο (Cr), το νικέλιο (Ni) και ο χαλκός (Cu), εξαιτίας της εκτεταμένης χρήσης τους, της τοξικότητάς τους και της ευρείας κατανομής τους στο περιβάλλον (Pentari *et al.*, 2009, Koopmans and Groenenberg, 2011).

Η μακροπρόθεσμη πρόσληψη πόσιμου νερού που περιέχει ακόμη και σε μικρές συγκεντρώσεις βαρέα μέταλλα μπορεί να προκαλέσει θανατηφόρες ασθένειες από τη συσσώρευση βαρέων μετάλλων στα εσωτερικά όργανα του ανθρώπινου σώματος (Malik, 2004). Έτσι είναι πλέον απαραίτητο το καθάρισμα του νερού με διάφορες επεξεργασίες όπως η χρήση EDTA και DTPA (Sorvari and Sillanpää, 1996), με K_2FeO_4 (Lim and Kim, 2010), με ενεργό άνθρακα (Petronio *et al.*, 2012) και με χουμικά και φουλβικά οξέα (Mak and Lo, 2011, Kang *et al.*, 2011, Pentari *et al.*, 2009, Pehlivan and Arslan, 2006).

Τα χουμικά και φουλβικά οξέα αποτελούν ένα σημαντικό μέρος της οργανικής ύλης του εδάφους και η δεσμευτική ικανότητά τους επηρεάζει την τύχη των μεταλλικών ιόντων παίζοντας σημαντικό ρόλο στην κινητικότητά τους (Quan and Yan, 2010). Τα φουλβικά οξέα σχηματίζουν ευδιάλυτα σύμπλοκα μετάλλων, επειδή είναι διαλυτά στο νερό ενώ τα χουμικά οξέα έχουν την τάση να σχηματίζουν αδιάλυτα σύμπλοκα μετάλλων (Lubal *et al.*, 1998) σε χαμηλό pH. Τα χουμικά οξέα, λόγω του υψηλού μοριακού βάρους και της χαμηλής περιεκτικότητας σε όξινες λειτουργικές ομάδες είναι λιγότερο διαλυτά, κινητά και βιοδιαθέσιμα από τα φουλβικά οξέα (Xiong *et al.*, 2010). Οι χουμικές ουσίες είναι μακρομοριακές ετερογενούς μεγέθους που αποτελούν το κύριο μέρος του φυσικού οργανικού άνθρακα στα εδάφη, νερά και ιζήματα (Janoš, 2003). Ο μεγάλος αριθμός των ιονιζόμενων λειτουργικών ομάδων σε χουμικές ουσίες (κυρίως καρβοξύλια και φαινολικές ομάδες) οδηγεί σε αυξημένη ικανότητα να σχηματίσουν σταθερά σύμπλοκα με τα κατιόντα των βαρέων μετάλλων (Lubal *et al.*, 1998, Mak and Lo, 2011). Επιπλέον, οι διαφορετικές θέσεις πρόσδεσης μπορεί να παρουσιάζουν διάφορους βαθμούς αστάθειας, δηλαδή, διάφορες ταχύτητες διάσπασης. Αυτό δεν εξαρτάται μόνο από το είδος των μεταλλικών ιόντων και της οργανικής ύλης που υπάρχουν στο διάλυμα, αλλά και τη συγκέντρωσή τους (Quan and Yan, 2010). Ωστόσο, υπάρχει μια μεγάλη συζήτηση σχετικά με τον τρόπο που οι ουσίες αυτές δεσμεύουν τα βαρέα μέταλλα.

Ο λιγνίτης, ο νεότερος τύπος του άνθρακα που βρίσκεται μεταξύ της τύρφης και του λιθάνθρακα (Doskočil and Pekař, 2012), περιέχει μεγάλες ποσότητες από τα χουμικά και φουλβικά οξέα (Pehlivan and Arslan, 2006). Το γεγονός ότι ο λιγνίτης είναι άφθονος και φθηνός τον κάνει αυτόματα μια ελκυστική πηγή χουμικών και φουλβικών οξέων για την επεξεργασία του νερού και την εξυγίανση υπογείων υδάτων (Mizera *et al.*, 2007).

II. ΣΚΟΠΟΣ

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν να βρεθεί ένας χαμηλού σχετικά κόστους και υψηλής αποδοτικότητας τρόπος για την μείωση των επιπέδων των βαρέων μετάλλων στο νερό. Γι' αυτό τον λόγο απομονώθηκαν χουμικά και φουλβικά οξέα από λιγνίτη, με απώτερο σκοπό την δέσμευση των βαρέων μετάλλων με την προσθήκη τους σε πόσιμο νερό. Πρωτοτυπία της παρούσας εργαστηριακής μελέτης ήταν ότι σύμφωνα με τις βιβλιογραφικές αναφορές τα χουμικά και φουλβικά οξέα δεν έχουν ξαναχρησιμοποιηθεί σε νερό ανθρώπινης κατανάλωσης ιδίως αυτά που έχουν απομονωθεί από λιγνίτη. Η, δε, πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε (λιγνίτης από την περιοχή της Πτολεμαΐδας), επίσης δεν έχει αναφερθεί στο παρελθόν. Τέλος, η συμπλοκοποίηση και η επιλεκτικότητα των ενώσεων με ταυτόχρονη ύπαρξη δύο βαρέων μετάλλων και η συνεπακόλουθη αλληλεπίδραση δεν έχει μελετηθεί, απ' όσο γνωρίζουμε, μέχρι σήμερα.

III. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Νερό

Το νερό είναι από τους σπουδαιότερους παράγοντες για την ανάπτυξη και διατήρηση της ζωής στον πλανήτη μας. Είναι ανανεώσιμος φυσικός πόρος και η βιώσιμη διαχείριση του συμβάλλει στην αειφορία του Περιβάλλοντος και την Προαγωγή της Υγείας. Αποτελεί το 60% περίπου της μάζας του σώματος και είναι βασικός παράγοντας της κυκλοφορίας και της ηλεκτρολυτικής ισορροπίας του οργανισμού μας. Ποσοστό περίπου 0,5% από την ολική ποσότητα του νερού στη φύση (υπογείου και επιφανειακού) προορίζεται για ανθρώπινη κατανάλωση.

Το πόσιμο νερό αποτελεί το υπ' αριθμόν ένα είδος διατροφής και είναι υψίστης σημασίας για την ικανοποίηση των κοινωνικών αναγκών του ανθρώπου.

Το νερό προοριζόμενο για ανθρώπινη κατανάλωση πρέπει να είναι από κάθε άποψη αβλαβές για την υγεία του ανθρώπου, οργανοληπτικά άμεμπτο και απολύτως καθαρό, απαλλαγμένο από παθογόνους μικροοργανισμούς και οποιεσδήποτε ουσίες σε αριθμούς και συγκεντρώσεις που αποτελούν ενδεχόμενο κίνδυνο για τη Δημόσια Υγεία.

Η προστασία του πόσιμου νερού αποτελεί στόχο Εθνικής και Κοινοτικής πολιτικής και υπόκειται σε συμφωνίες υποχρεωτικού χαρακτήρα με σκοπό τη διατήρηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών του, ώστε να διασφαλίζεται η προστασία της Δημόσιας Υγείας. Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης θα πρέπει να κυμαίνονται μεταξύ ορισμένων αποδεκτών ορίων, που αποτελούν και τα πρότυπα ποιότητας του νερού, θεσπίζονται δε νομοθετικά.

Τα πρότυπα αυτά έχουν καθορισθεί με την Οδηγία 98/83/EK και αναφέρονται στην Κοινή Υπουργική Απόφαση (ΚΥΑ) Υ2/2600/2001 (ΦΕΚ 892/Β'/11-7-2001).

Η Οδηγία αυτή υιοθετήθηκε για την αναπροσαρμογή της οδηγίας 80/778/ΕΟΚ (Υ.Δ. Α5/288/86, ΦΕΚ 53/Β'/20-2-1986) που ίσχυε μέχρι τις 25/12/03 στην επιστημονική και τεχνολογική πρόοδο με βάση την εμπειρία που αποκτήθηκε με την εφαρμογή της και με στόχο να καταστεί εφικτή η τήρηση των απαραίτητων βασικών ποιοτικών και υγειονομικών παραμέτρων. Σύμφωνα με την ΚΥΑ Υ2/2600/2001 ως «πόσιμο» νερό νοείται το νερό που χρησιμοποιείται για ανθρώπινη κατανάλωση, είτε στη φυσική του κατάσταση, είτε μετά από επεξεργασία, ανεξάρτητα από την προέλευση του και από το εάν παρέχεται από δίκτυο διανομής, από βυτίο ή συσκευασμένο σε φιάλες ή δοχεία και περιλαμβάνει:

- Το νερό που διατίθεται για ανθρώπινη κατανάλωση (πόση, μαγείρεμα, προπαρασκευη τροφής ή άλλες οικιακές χρήσεις).
- Το νερό που χρησιμοποιείται στις βιομηχανίες τροφίμων και ποτών για την παρασκευή, επεξεργασία, συντήρηση ή εμπορία προϊόντων ή ουσιών που προορίζονται για ανθρώπινη κατανάλωση.
- Το νερό που επηρεάζει τον τελικό βαθμό υγιεινής των τροφίμων και ποτών.

Με την Νέα Οδηγία οι παράμετροι και οι τιμές αυτών επανεξετάστηκαν και καθορίστηκαν νέες τιμές και ανώτατα επιτρεπτά όρια λαμβάνοντας υπ' όψη, μεταξύ άλλων, τους εξής παράγοντες:

- Τις πιο πρόσφατες καθοδηγητικές τιμές του Π.Ο.Υ (Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας) για κάθε παράμετρο.
- Τις γνωμοδοτήσεις της συμβουλευτικής επιτροπής της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τις χημικές ουσίες.
- Την επιστημονική γνώση, εξέλιξη και εμπειρία.

Με βάση τα παραπάνω υιοθετήθηκαν οι εξής τροποποιήσεις σε σχέση με την παλιά οδηγία:

- Προστέθηκαν νέες παράμετροι.
- Τροποποιήθηκαν τα ανώτατα επιτρεπτά όρια για ορισμένες παραμέτρους.
- Καταργήθηκε σημαντικός αριθμός παραμέτρων.
- Άλλαξε ο τρόπος κατάταξης των παραμέτρων και δημιουργήθηκαν πίνακες παραμέτρων ως εξής:
 - ✓ Παράμετροι που έχουν άμεση σημασία για την προστασία της ανθρώπινης υγείας – Μικροβιολογικές & Χημικές.
 - ✓ Ενδεικτικές παράμετροι
- Καθιερώθηκαν νέα επίπεδα ελέγχων και απαιτήσεων κατ' αυτούς.

2. Βαρέα μέταλλα & Δημόσια Υγεία

2.1. Γενικά

Ο όρος βαρέα μέταλλα περιγράφει μια ομάδα μετάλλων που σχετίζονται με ρύπανση και δυνητική τοξικότητα. Θεωρούνται τοξικά, καθώς έχουν δυσμενείς επιπτώσεις στους οργανισμούς ακόμη και όταν βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Στα τρόφιμα οι κίνδυνοι από τις τοξικές αυτές ουσίες γίνονται μεγαλύτεροι λόγω της ιδιότητάς τους να συσσωρεύονται στον οργανισμό καθώς οι εν λόγω ουσίες είναι μη βιοδιασπώμενες, δηλαδή δεν διασπώνται και δεν αποβάλλονται από τον οργανισμό, με αποτέλεσμα να συσσωρεύονται και να βρίσκονται τελικά σε υψηλές συγκεντρώσεις (Duffus, 2002). Βαρέα μέταλλα είναι τα στοιχεία που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο του σιδήρου (πυκνότητα είναι $>6 \text{ g/cm}^3$ ή έχουν ειδικό βάρος >5) και ορισμένα από αυτά όπως ο χαλκός (Cu), το μαγνήσιο (Mn), το κοβάλτιο (Co) είναι απαραίτητα στον ανθρώπινο οργανισμό, ενώ άλλα όπως ο μόλυβδος (Pb), το κάδμιο (Cd), το αρσενικό (As), ο υδράργυρος (Hg) είναι τοξικά και επικίνδυνα για τον άνθρωπο και τα ζώα, εισέρχονται δε στον άνθρωπο μέσω της τροφικής αλυσίδας, από τον αέρα, το νερό και το έδαφος (Kang *et al.*, 2011).

Έτσι τα τοξικά στοιχεία που συνήθως ανιχνεύονται στα τρόφιμα και αποτελούν κίνδυνο για τη Δημόσια Υγεία είναι τα: Pb, Cd, As, Hg, Cu και Zn, αυτά τα στοιχεία βρίσκονται στο περιβάλλον, το έδαφος, το νερό και τον εξοπλισμό που χρησιμοποιείται στην επεξεργασία των τροφίμων (Cu και Zn). Ο χαλκός και ο ψευδάργυρος αν και σε μικρές ποσότητες είναι απαραίτητα για την ομαλή λειτουργία του οργανισμού, εντούτοις όταν η συγκέντρωση των ιόντων τους υπερβαίνει τα ανώτατα όρια, μπορεί να προκαλέσουν

βλάβες και να γίνουν επικίνδυνα για τη Δημόσια Υγεία (Kang *et al.*, 2011). Ορισμένοι ρυπαντές όπως το Ni και το Co είναι δυνατόν να προκαλέσουν αλλεργίες, ενώ ορισμένα χημικά είδη όπως ο τριβουτυλοκασσίτερος που απαντάται σε οστρακοειδή και σε μερικά ψάρια είναι τοξικός (Duffus, 2002).

Η τοξική δράση των βαρέων μετάλλων στον οργανισμό εκδηλώνεται συνήθως με δηλητηρίαση των ενζυμικών συστημάτων. Τα βαρέα μέταλλα περιορίζουν τη διαπερατότητα των κυτταρικών μεμβρανών, οπότε ελαχιστοποιείται ή και διακόπτεται η μεταφορά των ιόντων K, Na, Cl και των οργανικών μορίων και επίσης, αντιδρούν με τα κύρια προϊόντα του μεταβολισμού σχηματίζοντας έτσι χημικές ενώσεις ή σταθερά ιζήματα. Περισσότερο τοξικά από τα μεταλλικά ιόντα τους, είναι τα μεθυλιωμένα παράγωγα των μετάλλων όπως αυτά του μεθυλοϋδραργύρου. Γενικά, τα τοξικά στοιχεία και οι τοξικές ενώσεις μπορεί να προκαλέσουν βλάβες στο Κεντρικό Νευρικό Σύστημα του ανθρώπου, διαταραχές στις αισθήσεις, καθώς και εγκεφαλοπάθειες (Sinicropi *et al.*, 2010).

2.2. Ιδιότητες βαρέων μετάλλων

2.2.1. Κάδμιο (Cd)

Ιδιότητες: Το κάδμιο ανήκει στην κατηγορία των ιδιαίτερα τοξικών βαρέων μετάλλων. Συσσωρεύεται στο ήπαρ και τους νεφρούς των ζώων και στα οστρακοειδή. Είναι λευκό, μαλακό και ελατό μέταλλο που τήκεται στους 321°C και βράζει στους 778°C. Είναι ισχυρό ερεθιστικό.

Πηγές: Στη φύση βρίσκεται υπό μορφή αλάτων όπως CdS · ZnS. Εκτός από τα ορυκτά του, εμφανίζεται ως πρόσμιξη στα ορυκτά του ψευδαργύρου.

Χρήσεις: Αποτελεί συστατικό κραμάτων για τη κατασκευή ηλεκτρικών αγωγών και συστημάτων. Περιέχεται στα κεραμικά, στις χρωστικές ουσίες, τα οδοντικά προθέματα, τα πλαστικά, τα φωσφορούχα λιπάσματα και τους συσσωρευτές. Χρησιμοποιείται στην κατασκευή διαφόρων εξαρτημάτων (κοχλύων, ελατηρίων, κτλ), αλλά και σε είδη κεραμικής με χρώματα και σχέδια. Παράγεται ως υποπροϊόν κατά τον καθαρισμό του χαλκού, του μολύβδου και κυρίως του ψευδαργύρου. Ρυπαίνει το περιβάλλον κατά τη χρήση και καθαρισμό των μεταλλευμάτων του και κατά την τήξη και τον καθαρισμό του χαλκού και του νικελίου. Υπάρχει, επίσης, στα καυσαέρια των καυσίμων. Η περιεκτικότητα των τροφίμων σε κάδμιο ποικίλει, αλλά συνήθως κυμαίνεται γύρω στα 50 ppb. Ο Π.Ο.Υ έχει θέσει ως ανώτατο ασφαλές όριο τα 50 μg ημερησίως για τους ενήλικες. Το κάδμιο μεταφέρεται στα τρόφιμα μέσω του νερού, των μηχανημάτων επεξεργασίας, τα οποία είναι δυνατόν να φέρουν επικαλύψεις με κάδμιο και των γαλβανισμένων αντικειμένων. Ο ψευδάργυρος, ο οποίος περιέχεται στα γαλβανισμένα δοχεία, συνήθως περιέχει κάδμιο, διαλύεται και μεταφέρει στο προϊόν τα ίχνη καδμίου. Ορισμένα τρόφιμα, όπως τα θαλασσινά, τα δημητριακά και τα γαλακτοκομικά είναι πλούσια σε Cd και ο άνθρωπος μπορεί να προσλάβει από αυτά έως και 100-300 μg/g ξηρού βάρους. Στα νεογνά, το Cd απουσιάζει σχεδόν τελείως ενώ σε ένα άνδρα 50 ετών μπορεί να φθάσει τα 30 mg και σε επαγγελματίες εκτεθειμένους τα 200-300 mg. Έχει

πολύ μεγάλη ημιπερίοδο ζωής (10-30 έτη) και μικρή (2 μg/g ξηρού βάρους) απέκκριση κυρίως από τους νεφρούς (αλλά και τη χολή, το σάλιο, τα κόπρανα, τα νύχια, τις τρίχες), με αποτέλεσμα να αθροίζεται στον οργανισμό καθ' όλη την διάρκεια της ζωής (IARC, 2012).

Απορρόφηση-Μεταφορά-Συσσώρευση: Το Cd μπορεί να εισέλθει στον οργανισμό από την αναπνευστική οδό αλλά και με κατάποση, π.χ. από μόλυνση τροφών από λερωμένα χέρια που είχαν χειρισθεί ηλεκτρόδια Cd καθώς και διαδερμικά. Όταν εισέλθει στον οργανισμό συμπλοκοποιείται (ενώνεται) με μία χαμηλού μοριακού βάρους πρωτεΐνη, πλούσια σε -SH, την μεταλλοθειονίνη (πρωτεΐνη με υψηλό ποσοστό αμινοξέων που περιέχουν θείο). Με τον τρόπο αυτό παρεμποδίζεται η δράση του σε ενδοκυττάριας θέσεις-αποδέκτες. Συσσωρεύεται κυρίως στο ήπαρ και τους νεφρούς αλλά και το πάγκρεας, το θυρεοειδή αδέν, τους όρχεις και τους πνεύμονες. Μπορεί να συσσωρευτεί σε υψηλά επίπεδα στα σπλάχνα αλλά όχι στο μυ των μαλακίων και των καρκινοειδών. Σε μη επαγγελματικά εκτεθειμένους η συγκέντρωσή του στο αίμα είναι 0,5 μg/dl. Εκτός από ερεθιστική δράση στον βλεννογόνο της αναπνευστικής οδού, εκδηλώνει τοξικότητα διαμέσου του συμπλέγματος Cd-θειονίνης κυρίως με νέκρωση των εγγύς εσπειραμένων σωληνάρων των νεφρών. Σε πειραματόζωα έχει αποδειχθεί τερατογόνο, καρκινογόνο ενώ προκαλεί και αρτηριακή υπέρταση. Το Cd έχει την ικανότητα να βιοσυσσωρεύεται σε μικροοργανισμούς και σε ιστούς φυτών και ζώων. Στα ψάρια συσσωρεύεται κυρίως στο ήπαρ, τα βράγχια και τους νεφρούς σε μαλάκια 1-51 μg/g και σε ψάρια γλυκού νερού 0,04-0,4 μg/g. Στα υδρόβια μακρόφυτα παρουσιάζει συντελεστές βιοσυγκέντρωσης 50 φορές και στα ψάρια 100 φορές σε σχέση με τις συγκεντρώσεις στα νερά. Τα μέταλλα γενικά είναι λιγότερο τοξικά σε σκληρό νερό διότι συμπλοκοποιούνται με καρβονικά ανιόντα (IARC, 2012).

Δηλητηρίαση-Συμπτώματα: Η οξεία δηλητηρίαση από ατμούς Cd έχει χαρακτηριστική κλινική εικόνα (χημική πνευμονίτιδα): 4-10 ώρες μετά την εισπνοή του εκδηλώνονται βήχας και δύσπνοια. Σε σοβαρότερες περιπτώσεις υπάρχουν συρίττοντες ρόγχοι, αιμόπτυση, πνευμονικό οίδημα, υπόταση και νεφρική ανεπάρκεια. Στις περισσότερες των περιπτώσεων τα συμπτώματα υποχωρούν γρήγορα αλλά παραμένουν επιπλοκές στο αναπνευστικό σύστημα. Σπανίως το πνευμονικό οίδημα καταλήγει σε θάνατο. Η κατάποση, από λάθος, μεγάλης ποσότητας Cd, προκαλεί βαρεία γαστρεντερίτιδα με ναυτία, έμετο, κοιλιακά άλγη, μυαλγίες και καταβολή δυνάμεων. Θεραπευτικά προκαλείται έμετος, γίνεται πλύση στομάχου με γάλα ή αλβουμίνη, χορηγείται ικανή ενυδάτωση με ορό καθώς και ο χηλικός παράγοντας CaNa₂-EDTA. Η χρόνια δηλητηρίαση συνιστά μια ύπουλη, σοβαρή νόσο που εμφανίζεται (μετά την επαγγελματική έκθεση δέκα ετών) με αδυναμία, αναιμία, δύσπνοια, εμφύσημα χωρίς βρογχίτιδα, κίτρινη χρώση της αδαμαντίνης των δοντιών και ανοσμία από βλάβη του σφρητικού νεύρου. Συχνά παρατηρείται μικρολευκωματιουρία ενώ περιστασιακά γλυκοζουρία και αλλοιώσεις στα οστά (IARC, 2012).

Σχετικά με τον βιολογικό έλεγχο-παρακολούθηση των χρονίως επαγγελματικά εκτεθειμένων στο Cd πρέπει να γίνεται συνεκτίμηση της συνολικής έκθεσης λόγω της αθροιστικής ικανότητας του μετάλλου στον ανθρώπινο οργανισμό. Υπάρχουν ειδικές τεχνικές μέτρησης της συσσώρευσής του στους ιστούς (νευτρόνια). Αυτό γίνεται με προσδιορισμό του Cd στο αίμα και τα ούρα. Επίσης ο προσδιορισμός της Cd-θεινεΐνης στα ούρα αντικατοπτρίζει την επαγγελματική έκθεση χωρίς όμως να υπερέχει ως μέθοδος πρώιμης διάγνωσης. Επιπλέον πρέπει να γίνεται εκτίμηση της νεφρικής

λειτουργίας με μέτρηση του ρυθμού σπειραματικής διήθησης, καθώς και σπιρομέτρηση και οδοντιατρικός έλεγχος. Η επαγγελματική έκθεση στο Cd έχει επίσης συνδεθεί με αυξημένο κίνδυνο για καρκίνο του πνεύμονα και του προστάτη (IARC, 2012).

Πρόσληψη-Συσσώρευση-Όρια: Η ημερήσια πρόσληψη καδμίου μέσω του νερού κυμαίνεται μεταξύ 2-3 μg και μέσω των τροφών 50 μg , (ενώ με 1 πακέτο τσιγάρα ο οργανισμός προσλαμβάνει 2-4 μg). Συσσωρεύεται στο ήπαρ, τους νεφρούς, το σπλήνα και το θυρεοειδή αδέν, όπου και προκαλεί αλλοιώσεις. Απαντάται και στο έδαφος, η δε πρόσληψή του από τα φυτά εξαρτάται από το pH του εδάφους. Η χορήγηση μολυσμένων ζωοτροφών φυτικής προέλευσης συνεπάγεται την επιβάρυνση των ζώων. Η συσσώρευση όμως, του καδμίου στα ζώα εξαρτάται από τη διάρκεια έκθεσης σε αυτό. Από μετρήσεις βρέθηκε ότι το ήπαρ και οι νεφροί χοίρου ο οποίος θανατώθηκε 6 μήνες μετά τη λήψη επικίνδυνης ζωοτροφής περιείχαν κάδμιο σε συγκέντρωση μικρότερη από 0,08 mg/Kg και 0,5 mg/Kg , αντίστοιχα, ενώ αν η θανάτωση του ζώου γίνει μετά από μερικά χρόνια, η συγκέντρωση του καδμίου είναι πολλαπλάσια στα όργανα αυτά. Αντίθετα η συγκέντρωση του καδμίου στο γάλα και στο κρέας δεν ήταν σημαντική. Σύμφωνα με τις υπηρεσίες υγείας της ΕΕ, το κάδμιο σχετίζεται με τον καρκίνο των πνευμόνων, επηρεάζει τη νεφρική και ηπατική λειτουργία, προκαλεί μείωση της οστικής μάζας, δυσλειτουργία του ανοσοποιητικού συστήματος, ενώ θεωρείται υπεύθυνο για τερατογενέσεις, στειρότητα και αποβολές. Πρόσφατος συναγερμός για το κάδμιο, είχε σημάνει ένα μήνα πριν την έναρξη των Ολυμπιακών Αγώνων της Αθήνας 2004, όταν παρουσιάστηκε σοβαρότατο πρόβλημα στους ψύκτες νερού των κεντρικών αθλητικών εγκαταστάσεων, όπου είχαν βρεθεί συγκεντρώσεις καδμίου $55 \mu\text{g/cm}^3$ δηλ. έντεκα φορές πάνω από το όριο (IARC, 2012).

Μέτρα προφύλαξης: Ο έλεγχος της διάθεσης των αποβλήτων των βιομηχανιών που χρησιμοποιούν Cd, ο περιορισμός της χρήσης φωσφορικών λιπασμάτων, ο έλεγχος των τροφίμων φυτικής και ζωικής προέλευσης και κυρίως των αλιευμάτων που προέρχονται από αλιευτικές περιοχές εκτός ΕΕ που ενδεχομένως έχουν μολυνθεί και ο περιορισμός του καπνίσματος.

Νομοθεσία: Σύμφωνα με την Οδηγία 98/83/ΕΚ του Συμβουλίου (για το νερό ανθρώπινης κατανάλωσης) η παραμετρική τιμή για το κάδμιο είναι: **5 $\mu\text{g/L}$** .

2.2.2. Χρώμιο (Cr)

Ιδιότητες: Το χρώμιο είναι λαμπερό, σκληρό μέταλλο που, όταν γυαλίζεται, δίνει μια όμορφη μεταλλική λάμψη. Γι' αυτό η βιομηχανία το χρησιμοποιεί για την παρασκευή εντυπωσιακών μεταλλικών αντικειμένων. Οι ενώσεις του είναι συνήθως τοξικές. Το χρώμιο ανακαλύφθηκε από τον Louis-Nicholas Vauquelin το 1797. Το χρώμιο, επίσης, είναι αξιοσημείωτο για τις μαγνητικές του ιδιότητες: είναι το μόνο στερεό στοιχείο που μπορεί, όταν βρίσκεται στη φύση σαν στοιχείο και όχι σε ενώσεις, να μην έλκεται μαγνητικά σε θερμοκρασία δωματίου (ή χαμηλότερη). Πάνω από τους 38°C έρχεται σε παραμαγνητική κατάσταση.

Πηγές: Το χρώμιο δεν απαντάται ελεύθερο στην φύση. Εξάγεται από τα ορυκτά του, κυριότερο από τα οποία είναι ο χρωμίτης (FeCr_2O_4). Βρίσκεται σε διάφορες μορφές,

από Cr^{2+} έως Cr^{6+} , αλλά μόνο το τρισθενές (Cr^{3+}) και το εξασθενές (Cr^{6+}) παρουσιάζουν βιολογικό και τοξικολογικό ενδιαφέρον.

Χρήσεις: Το χρώμιο χρησιμοποιείται στα οδοντοτεχνικά κράματα όπως: CoCr και NiCr. Σημαντική εφαρμογή βρίσκει, επίσης, στην κατασκευή χρωμοχαλύβων, οι οποίοι είναι ανοξειδωτοι, αλλά και στην επιχρωμίωση μετάλλων που επιθυμείται η προστασία τους από τη διάβρωση (IARC, 2012).

Βιολογική σημασία: Το χρώμιο είναι απαραίτητο στον οργανισμό μας, κυρίως, διότι συμμετέχει στον μεταβολισμό της γλυκόζης, "συνεργαζόμενο" με την ινσουλίνη. Αυξάνει την αποτελεσματικότητα / βιοδιαθεσιμότητα της ινσουλίνης, διευκολύνοντας έτσι τη μεταφορά του σακχάρου στο εσωτερικό των κυττάρων. Η παραπάνω δράση του στοιχείου αποδεικνύεται από μελέτες κατά τις οποίες, πειραματόζωα που σιτίζονται με τρόφιμα πτωχά σε χρώμιο, εκδηλώνουν συμπτώματα ήπιου σακχαρώδους διαβήτη. Τα συμπτώματα αυτά εξαφανίζονται όταν τους χορηγηθεί Cr^{3+} , π.χ. με το νερό που πίνουν. Ωστόσο, το χρώμιο δεν πρέπει να θεωρηθεί ως τροποφάρμακο (nutraceutical) είτε για την αντιμετώπιση του διαβήτη είτε για την υποκατάσταση της ινσουλίνης (IARC, 2012).

Τοξικότητα: Προσβάλλει τα επιθηλιακά κύτταρα και προκαλεί δερματίτιδες. Έχει επίσης ενοχοποιηθεί και για καρκινογόνο δράση. Το Cr^{6+} προκύπτει κυρίως από τις διάφορες επεξεργασίες τις οποίες υφίστανται τα μέταλλα (ιδιαίτερα ο σίδηρος) στις αντίστοιχες βιομηχανικές εγκαταστάσεις (μεταλλουργικές, χρωμάτων, επιχρωμίσεις κτλ), στις οποίες συμπεριλαμβάνονται και βιομηχανίες παραγωγής υλικών και εξοπλισμού της αλυσίδας τροφίμων. Κανονικά, και βάσει νομοθετικών ρυθμίσεων, στα απόβλητα των βιομηχανιών αυτών, πρέπει να γίνεται μετατροπή (αναγωγή) του τοξικού Cr^{6+} σε ακίνδυνες μορφές του στοιχείου (π.χ. Cr^{3+}) (IARC, 2012).

Δηλητηρίαση: Δηλητηριάσεις από τα μέταλλα αυτά μπορεί να προκληθούν από την κατανάλωση τροφών οι οποίες έχουν παρασκευασθεί μέσα σε σκεύη από νικέλιο και χρώμιο. Μερικές τροφές μπορούν να διαλύσουν ορισμένη ποσότητα του χρωμίου που βρίσκεται υπό μορφή χρωμικών αλάτων στα μαγειρικά σκεύη (ο ανοξειδωτός χάλυβας περιέχει 13-18% Cr). Το χρώμιο είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο για την υγεία του ανθρώπου (RDA = 50-200 μg) αλλά σε υψηλές δόσεις είναι τοξικό για το ήπαρ ενώ μπορεί να προκαλέσει και καρκίνο του πνεύμονα (σε πρόσληψη μεγαλύτερη από 200 $\mu\text{g}/\text{ημέρα}$). Το Cr^{6+} εμφανίζει ερεθιστική και διαβρωτική δράση, ενώ εξ απορροφήσεως η πλέον σημαντική επίδραση αφορά τους νεφρούς στους οποίους προκαλεί οξεία νεφρική σωληναριακή νέκρωση (IARC, 2012).

Περιβαλλοντικά: Ωστόσο, η έλλειψη οικολογικής συνείδησης και ελέγχου, έχει "διοχετεύσει" πολλά άλατα του εξασθενούς χρωμίου σε συστήματα επιφανειακών ή υπογείων αποχετεύσεων. Μέσω της διαχρονικής αυτής ρύπανσης, ρυπαίνεται ο υδροφόρος ορίζοντας (π.χ. στην Αττικοβοιωτία, μέσω του Ασωπού ποταμού). Αποτέλεσμα όλων αυτών των εγκληματικών παραλείψεων είναι η παροχή "χρωμιούχου ύδατος" από τις βρύσες σπιτιών, σχολείων κτλ κατοικημένων περιοχών, που υδρεύονται από "χρωμιούχες γεωτρήσεις". Η έκταση και το μέγεθος της ρύπανσης είναι, ακόμη, άγνωστη. Κατά συνέπεια, δεν μπορούν να υπολογισθούν με ακρίβεια – επί του παρόντος – οι ημερησίως προσλαμβανόμενες δόσεις του στοιχείου, αλλά ούτε και να προταθούν μέτρα για την απορρύπανση των υδροφόρων λεκανών. Η λύση της χρήσης εμφιαλωμένου νερού δεν είναι – δυστυχώς – πάντοτε εφικτή, τόσο λειτουργικά όσο και

οικονομικά.

Δοσολογία: Υψηλή συγκέντρωση του χρωμίου προκαλεί διαταραχές στο ανοσοποιητικό σύστημα και αλλοίωση των συνδέσμων.

Νομοθεσία: Σύμφωνα με την Οδηγία 98/83/EK του Συμβουλίου (για το νερό ανθρώπινης κατανάλωσης) η παραμετρική τιμή για το χρώμιο είναι: **50 µg/L**.

2.2.3. Χαλκός (Cu)

Ιδιότητες: Είναι μέταλλο με χαρακτηριστικό χρώμα (ερυθρό του χαλκού) και χαρακτηριστική μεταλλική λάμψη. Είναι επίσης μαλακός (σκληρότητα 2,5-3 στην Κλίμακα Mohs) δύστηκτος (σημείο τήξεως 1084,6°C, σημείο βρασμού 2562°C), ιδιαίτερα ελατός και όλκιμος, πολύ καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Λόγω της ιδιότητάς του όταν είναι τηγμένος να απορροφά ατμοσφαιρικό αέρα, τον οποίο αποβάλλει ψυχόμενος, δεν μπορούν να κατασκευασθούν χυτά αντικείμενα από χαλκό. Δεν εμφανίζει σχιστότητα, ενώ έχει ανώμαλη θραύση. Είναι τελείως αδιαφανής, ακόμη και σε λεπτά ελάσματα. Δεν εμφανίζει μαγνητικές ιδιότητες. Σε επαφή με άλλα μέταλλα εμφανίζει διαφορά δυναμικού (φαινόμενο Galvani).

Πηγές: Κυριότερα ορυκτά του χαλκού είναι ο Χαλκοπυρίτης (Cu₂S), ο χαλκοσίνης, ο βορνίτης, ο κυπρίτης, ο μαλαχίτης και ο αζουρίτης (τα δύο τελευταία είναι ημιπολύτιμοι λίθοι). Κυριότερα κράματά του είναι ο ορείχαλκος και ο μπρούντζος, που χρησιμοποιούνται σε ποικίλες κατασκευές, όπως εργαλεία, κατασκευή όπλων, δημιουργία αγαλμάτων (Ηνίοχος των Δελφών, Άγαλμα της Ελευθερίας), διακοσμητικών σκευών, οργάνων μέτρησης και μουσικών οργάνων (τα λεγόμενα χάλκινα πνευστά).

Χρήσεις: Η βιομηχανία ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών ειδών κάνει ευρεία χρήση χαλκού, από τον οποίο κατασκευάζει πάσης φύσεως αγωγούς (καλώδια), ηλεκτρονικά εξαρτήματα, όπως πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων, πηνία, ηλεκτρομαγνήτες πάσης φύσεως για ηλεκτροκινητήρες και γεννήτριες κτλ. Χρησιμοποιείται, επίσης, στις κατασκευές κυματαγωγών. Χρησιμοποιείται επίσης, για την παρασκευή φελλίγγειου υγρού για την αντίχνευση των σακχάρων και γενικότερα παρουσίας αλδεϋδικής ομάδας. Ο μεταλλικός χαλκός και το οξειδίο του χρησιμοποιούνται ως καταλύτες, κυρίως οξείδωσης και οι ενώσεις του χαλκού χρησιμοποιούνται για τον χρωματισμό του γυαλιού (Dorsey *et al.*, 2004).

Βιολογική σημασία: Ο χαλκός είναι στοιχείο το οποίο ενεργοποιεί τις διάφορες οξειδωτικές αντιδράσεις, που λαμβάνουν χώρα στον οργανισμό μας (προ-οξειδωτικό). Καταλύει, για παράδειγμα, τις οξειδώσεις των ακόρεστων λιπών και ελαίων, καθώς επίσης και την οξείδωση του ασκορβικού οξέος. Ο χαλκός, καταλύει ακόμα την οξείδωση του Fe⁺⁺ προς Fe⁺⁺⁺. Είναι απαραίτητος για την "εμπλοκή" του σιδήρου στη σύνθεση της αιμογλοβίνης και αποτελεί το μεταλλικό συστατικό πολλών ενζύμων, όπως είναι οι πολυφαινόλασες (Dorsey *et al.*, 2004).

Δηλητηρίαση: Η συμπτωματολογία της δηλητηρίασης με άλατα του χαλκού αφορά την οξεία δηλητηρίαση και παρατηρείται συνήθως κατά τη λήψη μεγάλων ποσοτήτων

CuSO₄ με σκοπό την αυτοκτονία. Η χρόνια δηλητηρίαση παρατηρείται σε εργάτες βιομηχανίας χαλκού κατά την εισπνοή ατμών του μετάλλου, με τη μορφή του «πυρετού εκ μεταλλοχυσίας». Η εισπνοή αερολυμάτων που περιέχουν Cu έχει ενοχοποιηθεί και για την πρόκληση καρκίνου του πνεύμονα, πιθανώς δε και την πρόκληση ηπατικής βλάβης (Dorsey *et al.*, 2004).

Πρόσληψη: Εισέρχεται στον οργανισμό, κυρίως, μέσω των ενζύμων που βρίσκονται στις τροφές μας. Η ημερήσια διατροφική πρόσληψη κυμαίνεται μεταξύ 2 και 5 mg Cu. Η ποσότητα αυτή είναι αρκετά μεγαλύτερη της ΣΗΠ για τον χαλκό, που κυμαίνεται περί το 1,5 mg.

Διατροφή: Τρόφιμα πλούσια σε χαλκό είναι τα καρκινοειδή (καβούρια κτλ), τα οστρακοειδή (ιδιαίτερα τα στρείδια), το συκώτι και από τα φυτικής προέλευσης προϊόντα, τα όσπρια, οι ξηροί καρποί, οι σταφίδες και το κακάο. Στα πράσινα λαχανικά (μαρούλια κτλ) παρατηρούνται, επίσης, υψηλές συγκεντρώσεις του στοιχείου. Αυτές προέρχονται από αυξημένες συγκεντρώσεις των αλάτων του χαλκού που βρίσκονται στο έδαφος ή στο νερό, με το οποίο ποτίζονται οι αντίστοιχες καλλιέργειες. Κατά κανόνα, το μαλακό νερό περιέχει περισσότερο χαλκό από το σκληρό νερό. Περισσότερος χαλκός περιέχεται επίσης στο νερό, όταν αυτό παρέχεται μέσω σωλήνων κατασκευασμένων από χαλκό. Στα διάφορα τρόφιμα ή ποτά, τέλος, είναι δυνατόν να παρατηρηθούν αυξημένες συγκεντρώσεις Cu λόγω μεταφοράς του στοιχείου από ανάλογα μεταλλικά υλικά και συσκευές, που χρησιμοποιούνται για τις διάφορες επεξεργασίες των τροφίμων (π.χ. αποστάξεις σε μπρούτζινα καζάνια, μεταφορές υγρών με χαλκοσωλήνες κτλ).

Δοσολογία: Η λήψη υπερβολικής δόσης προκαλεί νευρολογικά και αναπνευστικά συμπτώματα, ενώ συνήθως οι ενώσεις του χαλκού έχουν έντονη τοπική ερεθιστική δράση και προκαλούν έμετο.

Νομοθεσία: Σύμφωνα με την Οδηγία 98/83/EK του Συμβουλίου (για το νερό ανθρώπινης κατανάλωσης) η παραμετρική τιμή για το χαλκό είναι: **2 mg/L**.

2.2.4. Νικέλιο (Ni)

Ιδιότητες: Το Ni είναι αργυρόλευκο και κάτω από τους 385°C ελαφρώς μαγνητικό μέταλλο. Είναι σκληρό όπως ο σίδηρος ή και σκληρότερο. Επίσης είναι ελατό, ανθεκτικότερο του σιδήρου και αμετάβλητο στον αέρα ως συμπαγές. Στιλβωμένο αποκτά ισχυρή λάμψη.

Πηγές: Το Ni απαντάται ως μεταλλικό μαζί με τον Fe στους μετεωρίτες. Ως ορυκτά νικελίου ενδιαφέρον έχουν ο νικελίνης και η παραλλαγή του μιλερίνης (NiS), το αρσενονικό νικέλιο (NiAs), το αντιμονονικό νικέλιο (NiSb), ο αρσενονικελοπυρίτης ((Ni,Fe)AsS), ο αντιμονονικελοπυρίτης (NiSbS), ο γλωανθίτης ((Ni,Co,Fe)As₂) κτλ.

Χρήσεις: Εκτός της χρήσης του ως καταλύτη σε μικρές ποσότητες, σε μεγαλύτερες χρησιμοποιείται κυρίως σε κράματα με το χάλυβα (νικελιοχάλυβας) για την αύξηση της σκληρότητας και της ανθεκτικότητάς του. Έτσι, από αυτό παρασκευάζονται πυροσωλήνες (πυροβόλων όπλων) και θωρακίσεις αρμάτων μάχης. Χαρακτηριστική

επίσης είναι και η επινικέλωση διαφόρων υλικών κυρίως οικιακής χρήσης για προστασία από τη διάβρωση. Άλλες χρήσεις του είναι στη κατασκευή διαφόρων εργαλείων, αντικειμένων πολυτελείας, χημικών οργάνων, εξαρτήματα ραδιοφώνων και ηλεκτρονικών συσκευών, ασυρμάτων, στην Χημεία ως καταλύτης και, τέλος, στη παραγωγή ειδικών κραμάτων νικελίου. Χρησιμοποιείται, επίσης, για την ασφαλή μεταφορά υδρογόνου (διαλύεται στο νικέλιο), ιδιαίτερα σε οχήματα που χρησιμοποιούν το υδρογόνο ως καύσιμο (IARC, 2012).

Το Νικέλιο βρίσκεται κυρίως σε φυτικά προϊόντα όπως ξηρούς καρπούς, όσπρια, κακάο, σοκολάτα, σπανάκι κτλ (2-8 μg/g βάρους νωπού προϊόντος). Σε μικρότερες ποσότητες βρίσκεται επίσης και σε ορισμένα μαλάκια, καθώς και σε υδρογονωμένα λίπη (μαργαρίνες). Στα τελευταία, το νικέλιο προκύπτει ως κατάλοιπο από τη χρήση του ως καταλύτης, κατά τη διαδικασία της υδρογόνωσης των ακόρεστων τριγλυκεριδίων. Ωστόσο, δεδομένης της τάσης κατάργησης της μεθόδου της υδρογόνωσης για την παρασκευή μαργαρινών (λόγω του παράλληλου σχηματισμού των τοξικών trans λιπαρών οξέων, TFA), η πηγή αυτή του νικελίου καλό είναι αν εκλείψει (IARC, 2012).

Δηλητηρίαση: Η χρόνια δηλητηρίαση θεωρείται επαγγελματική δηλητηρίαση. Η «δερματίτις εκ νικελίου» είναι μία από τις συχνότερες μορφές αλλεργικής δερματίτιδας εξ επαφής. Εμφανίζεται ως απλή, πρωτοπαθής, εντοπισμένη αποκλειστικά στο σημείο επαφής, δευτεροπαθής η οποία εξαπλώνεται κατά συμμετρικό τρόπο ως χρόνιο έκζεμα. Η χρόνια εισπνοή νικελίου μπορεί να προκαλέσει την εμφάνιση άσθματος, λόγω ευαισθητοποίησης του οργανισμού, ανοσμία, χρόνια ρινίτιδα, διάτρηση του ρινικού διαφράγματος και καρκίνο του πνεύμονα (IARC, 2012).

Δοσολογία: Υψηλή συγκέντρωση του νικελίου προκαλεί ελάττωση των οιστρογόνων, δύσπνοια και ναυτία.

Νομοθεσία: Σύμφωνα με την Οδηγία 98/83/EK του Συμβουλίου (για το νερό ανθρώπινης κατανάλωσης) η παραμετρική τιμή για το νικέλιο είναι: **20 μg/L**.

2.2.5. Μόλυβδος (Pb)

Ιδιότητες: Ο μόλυβδος (Pb) είναι βαρύ, μαλακό, κυανοτεφρόλευκο, τοξικό μέταλλο. Έχει χαμηλό σημείο τήξεως $\Sigma T = 330^{\circ}\text{C}$ και τάση να δίνει ατμούς στους 450°C .

Πηγές: Στη φύση απαντά ως γαληνίτης (PbS), κερουσίτης (PbCO₃) και αγγλεσίτης (PbSO₄). Επίσης ενωμένος σε κράματα με χαλκό, κασσίτερο και αντιμόνιο που αυξάνουν την σκληρότητα του, αλλά και σε ανόργανες ενώσεις, άλατα και οξείδια, όπως ο λιθάργυρος (PbO) και το μίνιο (PbCO₂·2PbO). Ευρίσκεται επίσης σε οργανικές ενώσεις με 4 δεσμούς Pb-C, όπως ο τετρααιθυλούχος μόλυβδος (Pb(C₂H₅)₄).

Χρήσεις: Χρησιμοποιείται στην κατασκευή σωλήνων, στοιχείων συσσωρευτών (μπαταρίες), ως ακτινοπροστατευτικό, στην κατασκευή βαφών, σμάλτων, επικάλυψη καλωδίων, χρωμάτων, στη μεταλλουργία, στην παραγωγή παρασιτοκτόνων, στην αγγειοπλαστική, στην τυπογραφία, στην ηλεκτρονική, για τη παρασκευή κραμάτων και εκρηκτικών και στη βενζίνη των αυτοκινήτων (τετρααιθυλούχος μόλυβδος-αντικροτικό

βενζίνης). Στα τρόφιμα ανιχνεύεται σε συγκεντρώσεις 100 φορές μεγαλύτερες (0,01-10 μg/g) από εκείνη στη φύση (0,0001-0,1 μg/g), κυρίως τις χρωστικές, τις κονσέρβες και το κρέας των άγριων ζώων (κυνηγιού). Τέλος, απαντάται στους σωλήνες ύδρευσης (μεταλλικούς), στις διακοσμήσεις των γυάλινων ποτηριών και στα περιτυλίγματα συσκευασιών (λάκκες) ενώ παράγεται κατά την καύση απορριμμάτων και κάρβουνου (Abadin *et al.*, 2007).

Τοξικότητα: Η δηλητηρίαση από μόλυβδο προκαλείται είτε από κατανάλωση μολυσμένων τροφίμων, είτε από εισπνοή αναθυμιάσεων που περιέχουν μόλυβδο. Στις κονσέρβες τροφίμων οι χρησιμοποιούμενες λάκκες είναι ρητίνες που πολυμερίζονται στην επιφάνεια του κασσίτερου στην υψηλή θερμοκρασία που αποστειρώνεται η κονσέρβα, με αποτέλεσμα την αυξημένη απελευθέρωση μολύβδου από το χείλος της κονσέρβας. Η συγκέντρωση του μολύβδου στα κονσερβοποιημένα τρόφιμα εξαρτάται από τη θερμοκρασία, τη διάρκεια αποθήκευσης και την οξύτητα του περιεχομένου. Στις περισσότερες περιπτώσεις κυμαίνεται μεταξύ 100 και 1000 mg/Kg. Μία ακόμη πηγή μολύβδου είναι τα κυνηγετικά σκάγια, επειδή ο μόλυβδος διαχέεται στα ελαφρώς όξινα υγρά των μυών, με αποτέλεσμα η συγκέντρωσή του να φθάνει τα 10 mg/Kg στο κρέας από κυνήγι και στα πατέ (Abadin *et al.*, 2007).

Δηλητηρίαση: Η δηλητηρίαση από μόλυβδο μπορεί να προέλθει από μόλυνση του νερού από τις σωληνώσεις ύδρευσης, του κρασιού από τα παρασιτοκτόνα αρσενιούχου μολύβδου και των αλεύρων κατά τις εργασίες συγκόλλησης των εγκαταστάσεων του μύλου, επίσης από κατάποση μολυβδούχων υλικών από παιδιά (χρώματα τοίχων, παιχνίδια) και από εισπνοή καυσαερίων αυτοκινήτων και βιομηχανιών (Abadin *et al.*, 2007).

Παθογένεια: Αφού εισέλθει στον οργανισμό, ο μόλυβδος κατά το μεγαλύτερο μέρος του δεσμεύεται από την κυτταρική μεμβράνη των ερυθρών αιμοσφαιρίων και λιγότερο από τις πρωτεΐνες του πλάσματος, ενώ μια ακόμα μικρότερη, αλλά πολύ σημαντική από τοξικολογική άποψη ποσότητα παραμένει στο πλάσμα σε ιονισμένη μορφή. Η τελευταία αποτελεί το ενεργό κλάσμα που βρίσκεται σε ομοιοστασία με την ποσότητα του μολύβδου που αποθηκεύθηκε στους ιστούς και εκείνη που απεκκρίνεται. Οι βιολογικές συνέπειες αφορούν κυρίως σε βλάβες στη βιοσύνθεση της αίμης, με αποτέλεσμα την εμφάνιση αιμολυτικής αναιμίας. Επίσης ο μόλυβδος προκαλεί σπασμό των λείων μυϊκών ινών, ενώ είναι τοξικός για το κεντρικό και περιφερικό νευρικό σύστημα και τους νεφρούς. Κύρια δράση του μολύβδου στον ανθρώπινο οργανισμό είναι η χρόνια νευροτοξικότητα (Abadin *et al.*, 2007).

Συσσώρευση-Όρια: Η περιεκτικότητα των φυσικών προϊόντων σε μόλυβδο είναι κάτω από 1 ppm, ενώ τα επιτρεπόμενα όρια είναι συνήθως 0,5-2 ppm. Όσον αφορά στις παιδικές τροφές το ανώτατο όριο είναι μόλις 0,2 mg/Kg, ενώ στα κυνήγια και στα θαλασσινά το όριο είναι 10 mg/Kg. Η συνολική πρόσληψη μολύβδου από τα τρόφιμα και τα αλκοολούχα ποτά έχει υπολογισθεί στα 250-300 mg/ημέρα. Ο Π.Ο.Υ έχει θέσει ως ανώτατο όριο μολύβδου στο πόσιμο νερό τα 100 ppb. Ο μόλυβδος περιέχεται στον καπνό, που αν μασηθεί μπορεί να προκαλέσει δηλητηρίαση, ενώ στα τσιγάρα απορροφάται μέχρι και 50%. Από το ποσοστό αυτό αποβάλλεται το 50% εντός 10 ημερών. Η περιεκτικότητα των τσιγάρων σε μόλυβδο είναι μικρή (0,026 mgPb/100 τσιγάρα). Σύμφωνα με την Ε.Ε. στα πρόσθετα τροφίμων (όπως π.χ. τα φαινολικά αντιοξειδωτικά) δεν πρέπει να υπάρχουν πάνω από 10 ppm μολύβδου (Abadin *et al.*,

2007).

Απορρόφηση-Συμπτώματα: Ο μόλυβδος απορροφάται δύσκολα αλλά παρουσιάζει αθροιστική δράση. Εναποτίθεται κυρίως στα οστά, ενώ απεκκρίνεται βραδέως μέσω των νεφρών και του δέρματος. Τα συμπτώματα της δηλητηρίασης από μόλυβδο εμφανίζονται απότομα, μετά από χρόνια έκθεση και χαρακτηρίζονται από κωλικούς, νευρολογικές διαταραχές και αναιμία. Μπορεί να προκληθεί και οξεία δηλητηρίαση. Οι οργανικές ενώσεις του μολύβδου, που περιέχονται στα τρόφιμα, απορροφούνται από το έντερο (8-18% του μολύβδου τροφών απορροφάται, ενώ το υπόλοιπο απομακρύνεται με τα κόπρανα). Ο μόλυβδος έχει διάρκεια ημιζωής 20 ημέρες στο ανθρώπινο αίμα, 20-100 μήνες στα οστά και μερικές εβδομάδες μέχρι 6-7 μήνες στους μαλακούς ιστούς του ανθρώπου. Όσον αφορά τα παιδιά, ο οργανισμός των οποίων απορροφά ευκολότερα τον μόλυβδο, ανησυχία προκαλούν οι επιπτώσεις του μολύβδου ακόμη και όταν τηρούνται τα όρια ασφαλείας. Υπάρχουν ενδείξεις ότι ποικίλοι νευροψυχολογικοί δείκτες, όπως το τεστ IQ, η κοινωνική συμπεριφορά και οι μαθησιακές ικανότητες, είναι αντιστρόφως ανάλογες με τα επίπεδα μολύβδου στον οργανισμό. Το πρόβλημα αυτό εμφανίζεται εντονότερα στα παιδιά των αστικών κέντρων και πιθανόν οφείλεται στον τετρααιθυλικό μόλυβδο των εκπεμπόμενων καυσαερίων παρά στη μολυσμένη διατροφή. Τα περιτυλίγματα παλαιότερα είχαν αυξημένη περιεκτικότητα σε μόλυβδο, ενώ σήμερα δίδεται ιδιαίτερη προσοχή στα υλικά συσκευασίας προϊόντων τα οποία προορίζονται για παιδική χρήση όπως γλειφιτζούρια, τσίχλες, σοκολάτες, κτλ. Ο μόλυβδος σε περιπτώσεις χρόνιας τοξικότητας προκαλεί προβλήματα στο αναπαραγωγικό σύστημα των γυναικών. Στα ζώα, ο μόλυβδος δρα σε μοριακό επίπεδο, αναστέλλοντας τη δράση πολλών ενζύμων (Abadin *et al.*, 2007).

Ο μόλυβδος διέρχεται τον πλακούντα, με αποτέλεσμα να ανιχνεύεται στο εμβρυϊκό αίμα, αλλά σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με το μητρικό. Υπολογίζεται ότι το 70% περίπου της συγκέντρωσης του μολύβδου του αίματος στη μητέρα μπορεί να προέρχεται από τη μετακίνηση του μετάλλου από τα οστά, μετακίνηση η οποία μολονότι κατά τη διάρκεια της εγκυμοσύνης αυξάνεται, οι συγκεντρώσεις του μετάλλου στο αίμα ελαττώνονται, γεγονός το οποίο καταδεικνύει ότι είτε ο μόλυβδος μεταφέρεται από το αίμα της μητέρας στην κυκλοφορία του εμβρύου, είτε απεκκρίνεται από τον οργανισμό (Abadin *et al.*, 2007).

Μέτρα προφύλαξης: Η καθολική καθιέρωση της αμόλυβδης βενζίνης στα αυτοκίνητα (με απόσυρση της παλαιάς τεχνολογίας αυτοκινήτων) και ο έλεγχος της εκπομπής λυμάτων που περιέχουν Pb από μεταλλεία, χυτήρια και βιομηχανίες.

Νομοθεσία: Σύμφωνα με την Οδηγία 98/83/EK του Συμβουλίου (για το νερό ανθρώπινης κατανάλωσης) η παραμετρική τιμή για το μόλυβδο είναι: **10 µg/L**.

2.3. Συνοπτικά

Τα βαρέα μέταλλα στα τρόφιμα διακρίνονται σε απαραίτητα ιχνοστοιχεία και τοξικούς ρυπαντές. Στην κατηγορία αυτή συμπεριλαμβάνονται οι τροφικές δηλητηριάσεις οι οποίες προκαλούνται από τη μόλυνση των τροφών με υδράργυρο, μόλυβδο, αρσενικό, κάδμιο, κασσίτερο, αλουμίνιο, θάλιο, ψευδάργυρο, χαλκό, νικέλιο και άλλα βαρέα

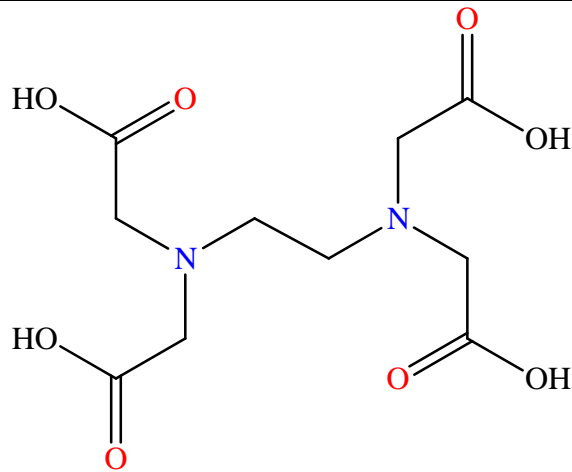
μέταλλα. Η μόλυνση των τροφίμων οφείλεται κατά κύριο λόγο στην ρύπανση ποταμών και λιμνών, στη χρήση φυτοφαρμάκων, στην περιβαλλοντική μόλυνση (καυσαέρια αυτοκινήτων και εργοστασίων), στην επαφή του τροφίμου με τα υλικά των μηχανημάτων επεξεργασίας, επιστιλβώσεων, συσκευασίας και στη μόλυνση του πόσιμου νερού. Η πρόσληψη τοξικής δόσης ενώσεων βαρέων μετάλλων μπορεί να προκαλέσει από ήπια (πονοκεφάλους, δυσκοιλιότητα, κράμπες), έως σοβαρά συμπτώματα (στείρωση, βλάβες του εγκεφάλου ή και θάνατο). Για το λόγο αυτό έχουν θεσπισθεί από τη νομοθεσία μέγιστα επίπεδα (maximum levels, MLs) περιεκτικότητας των τροφίμων σε βαρέα μέταλλα, ενώ μελετάται η διαφοροποίηση των χημικών μορφών των ρυπαντών (speciation). Τα αρμόδια panels της EFSA καταγράφουν τα νέα δεδομένα (λόγω συνεχών ανατροπών) και γνωμοδοτούν για την τοξικότητα και τη βιοδιαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων.

3. Απορρύπανση του νερού

3.1. Διάφορες επεξεργασίες

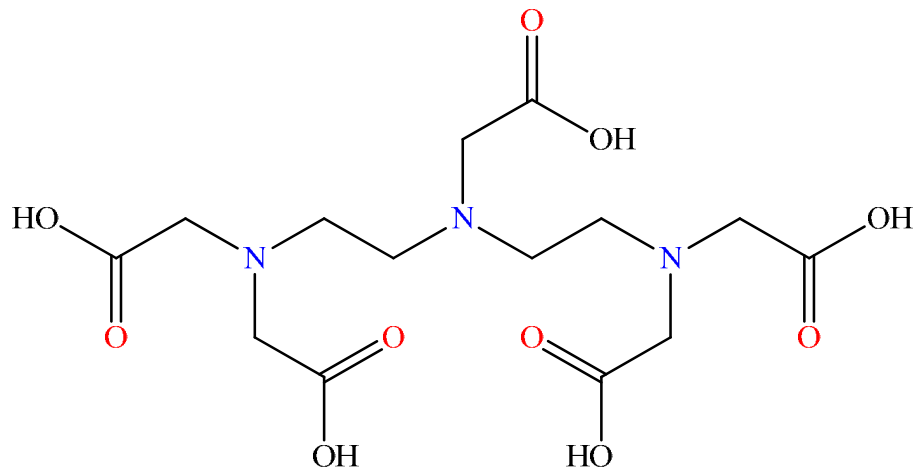
3.1.1. EDTA και DTPA

Το αιθυλενο-διαμινο-τετραοξικό οξύ (εδετικό οξύ, edetic acid ή απλά EDTA) είναι ο γνωστότερος και πλέον τυπικός εκπρόσωπος μιας σειράς ενώσεων, οι οποίες γενικά ονομάζονται πολυαμινοκαρβοξυλικά οξέα και χαρακτηρίζονται από μια εξαιρετικά έντονη συμπλεκτική ικανότητα ως προς τα περισσότερα μεταλλοϊόντα. Το διαιθυλενο-τριαμινο-πενταοξικό οξύ (πεντετικό οξύ, pentetic acid ή απλά DTPA) είναι ένα πολυάμινο καρβοξυλικό οξύ που αποτελείται από ένα σκελετό διαιθυλενο-τριαμίνης με πέντε καρβοξυμέθυλο ομάδες. Το μόριο μπορεί να θεωρηθεί ως μια διευρυμένη εκδοχή του EDTA και χρησιμοποιείται παρομοίως. Το EDTA έχει πάρα πολλές εφαρμογές, όπως στην χαρτοβιομηχανία, στα απορρυπαντικά, στα τρόφιμα, φάρμακα, γεωργικά προϊόντα, σε διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές και στην ιατρική. Το EDTA χρησιμοποιείται επίσης και για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από εδάφη και θαλάσσια νερά, αλλά και η παραμονή του σε υψηλές συγκεντρώσεις στα υδατικά διαμερίσματα είναι τοξικολογικά επικίνδυνο για τους υδρόβιους οργανισμούς. Σε αρκετές βιομηχανικές χώρες (π.χ. Γερμανία) στα ποτάμια, λίμνες και παραθαλάσσιες περιοχές παρακολουθούνται συστηματικά οι συγκεντρώσεις EDTA και άλλων παρόμοιων ενώσεων, επειδή θεωρούνται σημαντικοί ρύποι. Το κυριότερο πρόβλημα που προκαλεί η παρουσία EDTA και ανάλογων ενώσεων στα φυσικά νερά και γενικά στο περιβάλλον είναι επαναδιάλυση (λόγω σύμπλεξης) ιζηματοποιημένων τοξικών μετάλλων και η μεταφορά τους σε άλλες περιοχές. Επιπλέον, χαμηλή συγκέντρωση χημικών ενώσεων μπορεί να ενεργοποιήσει αλλά και να μειώσει την ανάπτυξη του πλαγκτόν και των φυκιών (Η χημική ένωση του μήνα, 2013, Sorvari and Sillanpää, 1996).



Σχήμα 1. EDTA

Πηγή: Wikipedia (2013a)



Σχήμα 2. DTPA

Πηγή: Wikipedia (2013b)

3.1.2. K_2FeO_4

Μετά καλίου άλας του επιτεταρτοξειδίου του σιδήρου (potassium ferrate) είναι η χημική ένωση με τον τύπο K_2FeO_4 . Το σιδηρικό κάλιο είναι παραμαγνητικό, και είναι ένα σπάνιο παράδειγμα ένωσης σιδήρου (VI). Επίσης, έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον για εφαρμογές σε "πράσινη χημεία", επειδή τα υποπροϊόντα της χρήσης τους, τα οξείδια του σιδήρου, είναι περιβαλλοντικά αβλαβής. Σε αντίθεση, με μερικές σχετικές οξειδωτικά ενώσεις, όπως χρωμικές θεωρούνται επικίνδυνες για το περιβάλλον. Ωστόσο, η κύρια δυσκολία με την χρησιμοποίηση του K_2FeO_4 είναι ότι συχνά είναι πολύ αντιδραστικό, όπως υποδεικνύεται από το γεγονός ότι αποσυντίθεται σε επαφή με το νερό (Holleman and Wiberg, 2001). Έχει χρησιμοποιηθεί στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων και υδάτων, ως οξειδωτικό για οργανικούς ρύπους και ως βιοκτόνο (Lim and Kim, 2010).

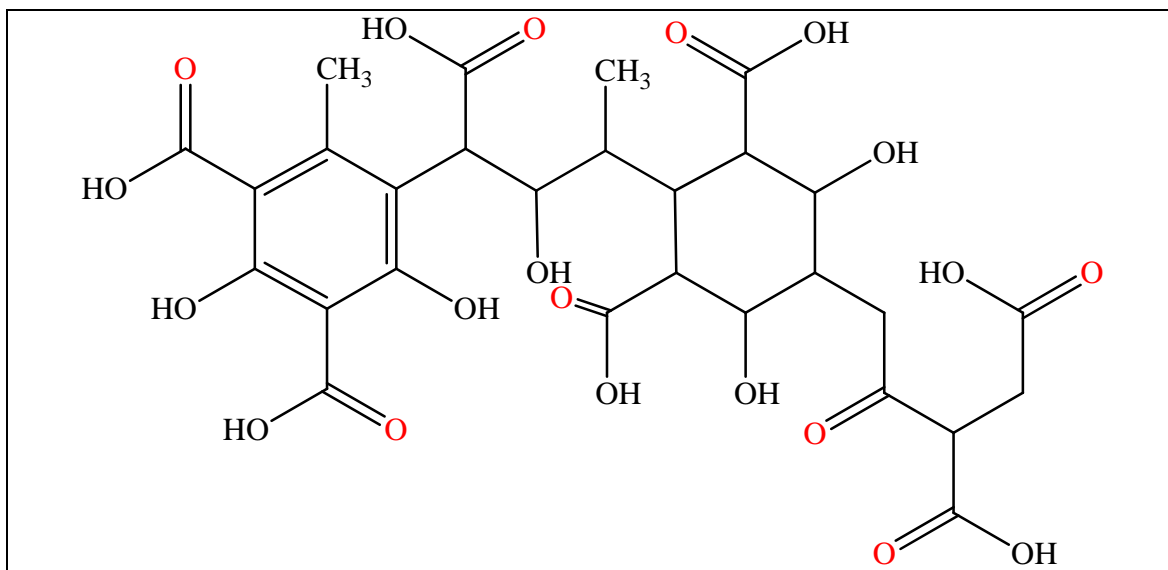
3.1.3. Ενεργός άνθρακας

Ο Ενεργός Άνθρακας (activated carbon) είναι μία πορώδης μορφή άνθρακα, η οποία παρασκευάζεται από διαφορετική πρώτη ύλη όπως: φλοιός καρύδας, λιγνίτης, τύρφη ή ξυλάνθρακας. Είναι πορώδες υλικό και έτσι η φυσική του προσρόφηση είναι η διαδικασία που επιτρέπει στον άνθρακα να καθαρίσει το νερό. Η προσρόφηση είναι η ικανότητα των στερεών ουσιών να προσελκύουν στην επιφάνειά τους μόρια από τις ουσίες ή τα αέρια που έρχονται σε επαφή. Ο ενεργός άνθρακας έχει την ικανότητα να προσροφά στην επιφάνειά του μικρομοριακές οργανικές ουσίες, χρωστικές ουσίες (που προέρχονται από την αποσύνθεση οργανικών ουσιών), πάσης φύσεως οσμές (που προέρχονται από αέρια ή και την αποσύνθεση οργανικών ουσιών), αέρια, χλώριο κτλ. Χρησιμοποιείται για την απόσπηση και τον αποχρωματισμό υγρών, για αποχλωρίωση, κατακράτηση βαρέων μετάλλων και οργανικών υλών του νερού, στην παραγωγή φαρμάκων και χημικών, για επεξεργασία αερίων και λυμάτων (Petronio *et al.*, 2012).

3.2. Χουμικά & Φουλβικά οξέα

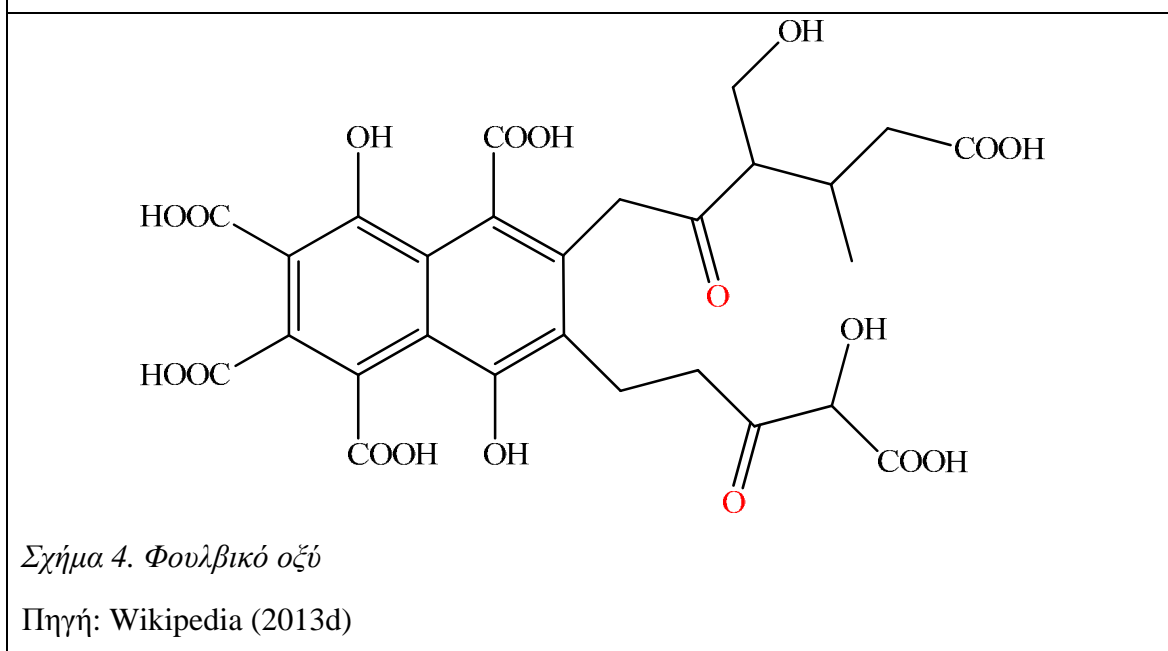
Ο χούμος (το σύνολο της οργανικής ύλης η οποία βρίσκεται στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους) αποτελείται από μόρια διαφόρων μεγεθών και μοριακών βαρών (molecular weight). Επειδή κατά κόρον έχει όξινο χαρακτήρα, όλα τα μόρια της οργανικής ουσίας λέγονται οξέα [εδώ αφήνονται έξω οι χουμίνες (humins) που είναι χημικά αδρανείς]. Τα μόρια μεγάλου μοριακού βάρους λέγονται χουμικά οξέα (humic acids). Συνήθως τέτοια λέγονται όσα έχουν μοριακό βάρος μεγαλύτερο από 1000 Da (Dalton ή g/mol, μονάδα μέτρησης μοριακού βάρους). Τα μόρια μικρότερου μοριακού βάρους από 1000 Da, λέγονται φουλβικά οξέα (fulvic acids). Τα φουλβικά οξέα είναι χουμικά οξέα χαμηλότερου μοριακού βάρους και με υψηλότερη περιεκτικότητα σε οξυγόνο από ότι άλλα χουμικά οξέα (Wikipedia, 2013e). Τα χουμικά οξέα είναι μακρομοριακές οργανικές ενώσεις με αλκυραρωματικές και αλειφατικές δομές και ομάδες αμινοξέων, καρβονυλίων, καρβοξυλίων και υδροξυλίων. Οι ουσίες αυτές έχουν την ιδιότητα να δεσμεύουν βαρέα μέταλλα στις καρβοξυλικές και υδροξυλικές τους ομάδες, μεταβάλλοντας έτσι την βιοδιαθεσιμότητα και κατά συνέπεια την τοξικότητα των βαρέων μετάλλων (Meems *et al.*, 2004). Τα χουμικά οξέα είναι δύσκολο να ταυτοποιηθούν, λόγω του μεγέθους τους (Mak and Lo, 2011, Kang *et al.*, 2011, Pentari *et al.*, 2009, Pehlivan and Arslan, 2006, Lubal *et al.*, 1998).

Τα φουλβικά οξέα είναι υδατοδιαλυτά (σε όλες τις τιμές pH) και ανήκουν στην υγρή φάση, δηλαδή είναι μέρος του εδαφικού διαλύματος. Τα χουμικά οξέα έχουν χημική συμπεριφορά στο έδαφος που εξαρτάται από το pH. Σε χαμηλά (όξινα) pH τα χουμικά οξέα είναι αδιάλυτα σαν "σφαιρικά κολλοειδή" με μικρή συμμετοχή στις χημικές δραστηριότητες των στερεών επιφανειών. Καθώς το pH αυξάνεται, αυξάνουν και οι απωστικές δυνάμεις μεταξύ των διαφόρων αρνητικά φορτισμένων ενεργών ομάδων, με αποτέλεσμα να αποκτούν μία πιο ανοικτή, γραμμική μορφή. Αυτό οδηγεί σε αύξηση της ειδικής επιφάνειάς τους και σε ενεργοποίηση των χημικών τους ιδιοτήτων στο εδαφικό περιβάλλον (Lubal *et al.*, 1998).



Σχήμα 3. Χουμικό οξύ

Πηγή: Wikipedia (2013c)



Σχήμα 4. Φουλβικό οξύ

Πηγή: Wikipedia (2013d)

Η συνεχής έρευνα των χημικών ιδιοτήτων των χουμικών οξέων, εκτός από τη διευκρίνιση της στοιχειακής σύστασης κατέστησε δυνατό και τον εντοπισμό των ενεργών ομάδων, που συμμετέχουν στη μοριακή δομή των χουμικών οξέων και τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους των μορίων των χουμικών οξέων. Οι κύριες είναι οι καρβοξυλικές (-COOH) και οι φαινολικές (-OH). Άλλες δομές που έχουν αναγνωριστεί να συμμετέχουν στη μοριακή δομή των χουμικών οξέων είναι (Lubal *et al.*, 1998):

- i. αρωματικοί δακτύλιοι, με τη μορφή φαινολών και μονομερών ή διμερών της λιγνίνης, καθώς επίσης κετόνες και κινόνες,
- ii. αλειφατικές ενώσεις ως *n*-αλκένια, λιπαρά οξέα, *n*-άλκυλο μονοεστέρων και μόνο-, πολυ- σακχαρίδιων,
- iii. κυκλικές ενώσεις του N.

Τα φουλβικά οξέα του εδάφους είναι χαμηλού μοριακού βάρους οργανικά οξέα. Αλλιώς ονομάζονται και Διαλυτός Οργανικός Άνθρακας (Dissolved Organic Carbon, DOC). Αυτά έχουν ταυτοποιηθεί πλήρως. Επίσης τα φουλβικά οξέα είναι υδατοδιαλυτά σε μεγάλο εύρος εδαφικού pH (Xiong *et al.*, 2010).

Οι κύριες θέσεις σύνδεσης των χουμικών και φουλβικών οξέων συνήθως αποδίδονται σε καρβοξυλικές και φαινολικές ομάδες (Pandey *et al.*, 2000). Οι χουμικές ενώσεις δεσμεύουν τα κατιόντα και θεωρείται ότι συμβαίνει μέσω συγκεκριμένων αλληλεπιδράσεων μεταξύ των κατιόντων και των αρνητικά φορτισμένων λειτουργικών ομάδων και από μια μη ειδική δέσμευση σε Κουλόμπ (Coulombic binding) οποιαδήποτε υπολειπόμενου αρνητικού φορτίου (Kinniburgh *et al.*, 1996). Οι ελεύθερες ρίζες διαπιστώθηκε ότι παίζουν ένα σημαντικό ρόλο στην δέσμευση των οργανοχλωριομένων ενώσεων και των βαρέων μετάλλων με τα χουμικά οξέα. Επίσης, ο αριθμός των γραμμομορίων του χουμικού οξέος που αντέδρασε με τον αριθμό των γραμμομορίων των μετάλλων εξαρτάται από τον τύπο του ιόντος του μετάλλου και από το pH (Pandey *et al.*, 2000). Οι Pehlivan and Arslan (2006) ωστόσο, αναφέρονται σε πολύ χαμηλό pH (<2) όπου οι λειτουργικές ομάδες (υδροξυλικές, καρβοξυλικές, μεθοξυλικές φαινόλες, κτλ) των χουμικών οξέων είναι πρωτονιωμένες.

Η προσρόφηση των μετάλλων μειώνεται με τη μείωση του pH διότι οι αργλικές και οι πυριτικές ομάδες είναι περισσότερο πρωτονιωμένες και ως εκ τούτου, λιγότερο διαθέσιμες για να διατηρήσουν τα μέταλλα. Αυτή η επίδραση είναι ιδιαίτερα εμφανής στα μέταλλα του χαλκού, του μολύβδου και του καδμίου και λιγότερο έντονη για τα άλλα μέταλλα. Ο λόγος αυτής της συμπεριφοράς είναι ότι οι αντιδράσεις συμπλοκοποίησης που γίνονται στην επιφάνεια επηρεάζονται από την ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ του επιφανειακού φορτίου και των διαλυμένων ιόντων (Ritchie and Perdue, 2003, Kinniburgh *et al.*, 1996). Στην πραγματικότητα δεδομένου ότι το κάδμιο και ο μολύβδος έχουν μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα, επομένως χαμηλότερη πυκνότητα φορτίου, επηρεάζονται περισσότερο από την πρωτονίωση των ομάδων της επιφάνειας οι οποίες καθορίζουν τη μείωση των θέσεων ρόφησης στο ορυκτό (Christl *et al.*, 2001). Επίσης, σημαντικός παράγοντας στην προσρόφηση των μετάλλων είναι και η θερμοκρασία διότι αυξάνεται η κινητικότητα των ομάδων και είναι πιο ασταθή στις αντιδράσεις συμπλοκοποίησης με αποτέλεσμα την μη διατήρηση των μετάλλων (Doskočil and Pekař, 2012). Με την αύξηση της θερμοκρασίας υπάρχει αμελητέα μείωση της προσρόφησης του μολύβδου, του χαλκού και του καδμίου από τις ενεργές ομάδες των χουμικών και φουλβικών οξέων (Doskočil and Pekař, 2012, Zhao *et al.*, 2011).

Λόγω της μεγάλης ικανότητας συμπλοκοποίησης τα χουμικά οξέα έχουν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν για τον καθαρισμό λιμνών (Tan, 2009) και ποταμών (Tang and Johannesson, 2010) που έχουν ψηλά επίπεδα μόλυνσης με βαρέα μέταλλα. Επίσης, τα χουμικά και φουλβικά οξέα έχουν χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση του ⁶⁰Co από υδατικά συστήματα (Zhang *et al.*, 2011), για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από ζωοτροφές (Bandiera *et al.*, 2009), σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (Kang *et al.*, 2011) και σε χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων (Wu *et al.*, 2012, Claret *et al.*, 2011).

Η τοξικότητα των φυσικώς εκχυλιζόμενων χουμικών και φουλβικών οξέων είναι αξιοσημείωτα χαμηλή (Thiel *et al.*, 1981). Το επίπεδο της τοξικότητας σε μια δοκιμή LD₅₀ είναι 0,536 g/Kg και μπορεί να θεωρηθεί αβλαβές (Lotosh, 1991). Πολλές μελέτες

επαναλαμβανόμενης τοξικότητας πραγματοποιήθηκαν από την BioChem Laub (www.laubbiochem.com) και οι οποίες έδειξαν ότι υπάρχει ασφάλεια σε επίπεδα μέχρι και 50 mg/kg σωματικού βάρους (Laub, 1998). Εισαγωγή των χουμικών οξέων στο σιτηρέσιο των κοτόπουλων έχει μειώσει τους θανάτους από 3 έως 5% (Stepchenko *et al.*, 1991). Όταν χουμικά οξέα δόθηκαν σε βοοειδή γαλακτοπαραγωγής φάνηκε ότι τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του γάλακτος δεν επηρεάστηκαν (Mosley, 1996). Σε γενικές γραμμές, οι συγκεντρώσεις στην περιοχή από 50 έως 2.000 ppm είναι συνήθως μη τοξικές (Thiel *et al.*, 1981).

4. Λιγνίτης

Ο λιγνίτης, καλούμενος και φαιάνθρακας, είναι οργανικής προελεύσεως πέτρωμα, του οποίου το κύριο στοιχείο είναι ο άνθρακας. Περιέχει, επίσης, υδρογόνο, οξυγόνο και άζωτο. Είναι πέτρωμα χωρίς σχηματισμένους κρυστάλλους, δηλ. άμορφο. Είναι χαμηλότερης περιεκτικότητας σε άνθρακα από τον λιθάνθρακα και υψηλότερης από την τύρφη. Προέρχεται από την εξανθράκωση κυρίως φυτικών οργανισμών, η δε θερμική αξία του είναι μικρότερη από του ανθρακίτη. Χρησιμοποιείται κυρίως στα ατμοηλεκτρικά εργοστάσια για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Άλλες χρήσεις του είναι για την παραγωγή οργανοχουμικών λιπασμάτων, στην γεωργία κτλ. Το χρώμα του είναι καφέ-μαύρο και περιέχει 35-65% υγρασία (Doskočil and Pekař, 2012).

Οι λιγνίτες ανήκουν στις στερεές ορυκτές καύσιμες ύλες με τη γενική ονομασία γαιάνθρακες και προήλθαν από φυτικά υπολείμματα μέσω μιας σειράς διεργασιών ενανθράκωσης. Οι διεργασίες αυτές είχαν ως αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό των φυτικών υπολειμμάτων σε άνθρακα. Η μετατροπή των φυτών σε τύρφη και η μετάβαση από την τύρφη (αρχικό στάδιο ενανθράκωσης) στον ανθρακίτη (τελικό στάδιο ενανθράκωσης) είναι συνάρτηση της επίδρασης του χρόνου, της θερμοκρασίας και της πίεσης (Doskočil and Pekař, 2012).

Η αύξηση του βαθμού ενανθράκωσης επηρεάζει τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των γαιανθράκων. Οι λιγνίτες σχηματίστηκαν κατά τα πρώτα στάδια της ενανθράκωσης αμέσως μετά την τύρφη. Για το σχηματισμό ενός κυβικού μέτρου λιγνίτη, έχει υπολογισθεί ότι απαιτείται χρονικό διάστημα 1.000 έως 4.000 ετών.

Το περιεχόμενο του λιγνίτη σε χουμικά και φουλβικά οξέα κυμαίνεται από 0,1 έως 2,8% για χουμικά και από 5,0 έως 15,0% για φουλβικά οξέα (Ghabbour *et al.*, 2012, Pospíšilová *et al.*, 2008, HuminTech, 2013). Επίσης, μερικοί ερευνητές συνυπολογίζουν τα ποσοστά των οξέων (Pentari *et al.*, 2009).

IV. ΥΛΙΚΑ & ΜΕΘΟΔΟΙ

α. Δείγμα Λιγνίτη

Το δείγμα του λιγνίτη που χρησιμοποιείται στη μελέτη αυτή προέρχεται από λιγνιτωρυχείο της Πτολεμαΐδας (περιοχή Μαυροπηγής). Το δείγμα παραδόθηκε σε σακούλες των 5 Kg και αποθηκεύτηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 1 εβδομάδα το πολύ στο Εργαστήριο Ενόργανης Αναλυτικής Χημείας του Τμήματος Τεχνολογίας Τροφίμων (Τ.Ε.Ι. Λάρισας - Παράρτημα Καρδίτσας).



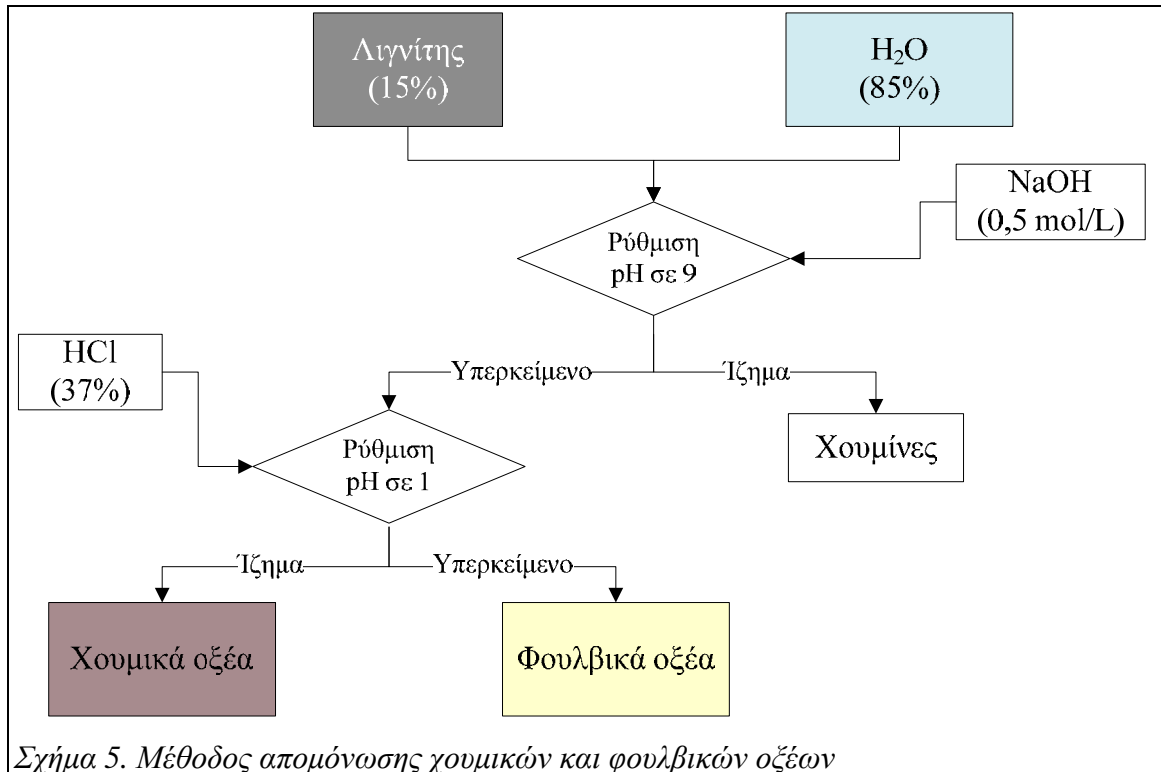
Πηγή: Great Plains Energy Corridor (2012)

β. Αντιδραστήρια

Όλα τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αναλυτικής καθαρότητας. Τα υδροξείδιο του νατρίου και υδροχλώριο (37%) προέρχονταν από την εταιρία Panreac (Barcelona, Spain), το νιτρικό οξύ (65%) από την εταιρία Merck (Darmstadt, Germany), και τα νιτρικό κάδμιο, νιτρικό χρώμιο, νιτρικός χαλκός, νιτρικό νικέλιο και νιτρικός μόλυβδος από την εταιρία Carlo Erba (Milano, Italy). Το δισαπεσταγμένο νερό που χρησιμοποιήθηκε σε όλα τα πειράματα είχε παραχθεί χρησιμοποιώντας μια συσκευή δισαπεσταγμένου νερού (Hamilton Double Distillation Water WSC/4D, Hamilton Laboratory Glass Ltd, Margate, Kent, UK).

γ. Μέθοδος Απομόνωσης

Στο παρακάτω Σχήμα 5 περιγράφεται η διαδικασία απομόνωσης των χουμικών και φουλβικών οξέων από τον λιγνίτη.



Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε προέρχεται από τον Janoš (2003). Συγκεκριμένα, αναμίχθηκαν 150 g λιγνίτη και 850 g δισαπασταγμένου νερού. Το pH του μείγματος ρυθμίστηκε στο 9 με NaOH (0,5 mol/L), αφέθηκε σε ηρεμία για 24 ώρες και στη συνέχεια φυγοκεντρήθηκε (χρησιμοποιώντας μια Digicen 20-R, Orto Alresa, Madrid, Spain) για 10 min στις 5.000 rpm. Το υπερκείμενο υγρό συλλέχθηκε και το pH του ρυθμίστηκε στο 1 με HCl (37%). Τέλος, το μείγμα φυγοκεντρήθηκε για 10 min στις 5.000 rpm. Τα χουμικά και φουλβικά οξέα (ίζημα και υπερκείμενο, αντίστοιχα) χωρίστηκαν και καταγράφηκε το βάρος τους μετά από ξήρανση (χρησιμοποιώντας ένα Telstar Cryodos 80 freeze dryer, Telstar Industrial, S.A., Terrassa, Spain) για 12 ώρες.

δ. Προσδιορισμός υγρασίας του λιγνίτη

Για τον προσδιορισμό της υγρασίας του λιγνίτη χρησιμοποιήθηκε η πρότυπη μέθοδος (ASTM D4959-07, 1993) της αποξήρανσης σε κλίβανο μέχρι σταθερού βάρους. Συγκεκριμένα, ζυγίστηκε με ακρίβεια επαρκή ποσότητα λιγνίτη (5,0000 g) σε κάψα και τοποθετήθηκε σε κλίβανο στους 105°C μέχρι σταθερού βάρους. Μετά από την ξήρανση, υπολογίστηκε η % υγρασία του λιγνίτη.

ε. Προετοιμασία των Δειγμάτων

Για τα δείγματα των βαρέων μετάλλων οι συγκεντρώσεις επιλέχθηκαν σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Οδηγία 98/83/EK του Συμβουλίου (σχετικά με την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης). Αρχικά, 50, 100 και 150% της παραμετρικής τιμής της οδηγίας χρησιμοποιήθηκαν ως συγκεντρώσεις καθενός από τα πρότυπα διαλύματα του καδμίου (Cd), χρωμίου (Cr), χαλκού (Cu), νικελίου (Ni) και μόλυβδου (Pb) (Πίνακας 1). Τέλος, 100, 200, 400 και 600 ppm χουμικών ή φουλβικών οξέων προστέθηκαν σε κάθε ένα από τα παραπάνω διαλύματα. Μετά από ανακίνηση τα διαλύματα αφήθηκαν σε ηρεμία 15 min, διηθήθηκαν με φίλτρο διάμετρο πόρων 0,45 μm (Whatmam GmbH, Dassel, Germany) και στη συνέχεια η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων προσδιορίστηκε με ένα φασματοφωτόμετρο οπτικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-OES) και υπολογίστηκε η % μείωση της αρχικής συγκέντρωσης των μετάλλων. Για την προετοιμασία των διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε 1% HNO₃.

Πίνακας 1. Συγκεντρώσεις πρότυπων διαλυμάτων

Μέταλλο	Μονάδες συγκέντρωσης	50%	100% *	150%
Cd	(μg/L)	2,5	5	7,5
Cr	(μg/L)	25	50	75
Cu	(mg/L)	1	2	3
Ni	(μg/L)	10	20	30
Pb	(μg/L)	5	10	15

* Παραμετρική τιμή, σύμφωνα με την οδηγία 98/83/EK του Συμβουλίου

Μάρτυρες (καθαρό δισαπεσταγμένο νερό, δισαπεσταγμένο νερό τεχνητά μολυσμένο με βαρύ μέταλλο ή μέταλλα και δισαπεσταγμένο νερό με χουμικά ή φουλβικά οξέα) παρασκευάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν για σύγκριση. Τα μήκη κύματος που χρησιμοποιήθηκαν για τα μέταλλα ήταν για το Cd: 228,802 nm, για το Cr: 267,716 nm, για το Cu: 327,393 nm, για το Ni: 231,604 nm και για το Pb: 220,353 nm.

Πίνακας 2. Παρασκευή μειγμάτων με δύο βαρέα μέταλλα

	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb
Cd	—	√	√	√	√
Cr	—	—	√	√	√
Cu	—	—	—	√	√
Ni	—	—	—	—	√

Επιπλέον, μείγματα με δύο βαρέα μέταλλα παρασκευάστηκαν (Πίνακας 2) στη συγκέντρωση του 150% (όπως αυτή εμφανίζεται στον παραπάνω Πίνακα 1) με σκοπό την διερεύνηση πιθανής αλληλεπίδρασης.

Πρότυπες καμπύλες βαθμονόμησης όλων των βαρέων μετάλλων δημιουργήθηκαν με βάση τουλάχιστον πέντε πρότυπες συγκεντρώσεις, για το Cd: 1, 5, 10, 15 και 20 µg/L, για το Cr: 1, 25, 50, 75 και 100 µg/L, για το Cu: 0,01, 0,1, 1, 3 και 5 mg/L, για το Ni: 1, 10, 20, 30 και 50 µg/L και για το Pb: 1, 5, 10, 15 και 20 µg/L. Οι πρότυπες καμπύλες βαθμονόμησης παρατίθενται στα Σχήματα 20 έως 24.

στ. Προσδιορισμός της Συγκέντρωσης των Βαρέων Μετάλλων με ICP-OES

Η συσκευή PerkinElmer Optima 5300 DV Φασματοφωτόμετρο Οπτικής Εκπομπής - Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος Αργού (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy - ICP-OES) (PerkinElmer, Shelton, USA), χρησιμοποιήθηκε για τους προσδιορισμούς. Η συσκευή είναι εγκατεστημένη στο Εργαστήριο Χημείας του Τμήματος Φυτικής Παραγωγής του Τ.Ε.Ι. Δυτικής Μακεδονίας (Παράρτημα Φλώρινας). Το ICP-OES ήταν συνδεδεμένο με γεννήτρια καθαρού αζώτου (με ενσωματωμένο συμπιεστή) και συσκευή ψύξης κλειστού κυκλώματος. Αέριο αργό (καθαρότητας 99,999%) χρησιμοποιήθηκε για το πλάσμα και για το βοηθητικό ροής σε συνδυασμό με μια περισταλτική αντλία συνεχούς ροής για την εισαγωγή των διαλυμάτων μέσω νεφελοποιητή στο θάλαμο ψεκασμού για την ανάλυση. Οι συνθήκες λειτουργίας αναφέρονται στον Πίνακα 3. Οι μάρτυρες, τα πρότυπα διαλύματα και τα δείγματα εισήχθησαν στο ICP-OES με αυτόματο δειγματολήπτη (S10 autosampler).

Πίνακας 3. Συνθήκες λειτουργίας του ICP-OES

Ισχύς Ραδιοσυχνότητας (RF Power)	1450 W
Ροή Πλάσματος (Plasma Flow)	15 L/min
Βοηθητική ροή αερίου (Auxiliary Flow)	0,2 L/min
Ροή Εκνεφωτή (Nebulizer Flow)	0,7 L/min
Ροή Εισαγωγής Δείγματος (Flow Rate Pump)	3 mL/min
Παρατήρηση Πλάσματος (Plasma Viewing)	Αξονική
Εκνεφωτής (Nebulizer)	Ομόκεντρος γυάλινος
Θάλαμος ψεκασμού (Spray chamber)	Κυκλωνικός
Λειτουργία Επεξεργασίας (Processing Mode)	Εμβαδόν
Χρόνος ολοκλήρωσης δείγματος (Read delay)	90 sec
Ξέπλυμα μεταξύ των δειγμάτων (Rinse)	45 sec
Επαναλήψεις (Replicates)	3

ζ. Στατιστική Ανάλυση

Οι τιμές που εμφανίζονται είναι ο μέσος όρος τριών μετρήσεων. Η τυπική απόκλιση παρουσιάζεται στα σχήματα. Η στατιστική σύγκριση (για την εύρεση σημαντικής ή μη διαφοράς) μεταξύ μέσων όρων έγινε με τη χρήση του ANOVA test για $P < 0,05$.

V. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Η παρουσία βαρέων μετάλλων στο νερό αποτελεί ένα σημαντικό παράγοντα ρύπανσης του περιβάλλοντος. Είναι γενικά αποδεκτό ότι η μεταφορά, η βιοδιαθεσιμότητα και η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων εξαρτάται από διάφορες φυσικοχημικές παραμέτρους όπως pH, σκληρότητα, φαινόμενα συνδυασμένης δράσης και παρουσία διάφορων φυσικών οργανικών συστατικών. Σε ένα υδατικό σύστημα η βιοδιαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων σχετίζεται κυρίως με τη συγκέντρωση των ελεύθερων διαλυμένων ιόντων τους, καθώς τα ελεύθερα αυτά ιόντα θεωρούνται η πιο βιοδιαθέσιμη μορφή των διαλυμένων μετάλλων. Το pH αποτελεί μια σημαντική παράμετρο που επηρεάζει τη διαλυτότητα και την ιοντική μορφή των μετάλλων.

Με σκοπό να βρεθεί ένας χαμηλού σχετικά κόστους και υψηλής αποδοτικότητας τρόπος για την μείωση των επιπέδων των βαρέων μετάλλων στο νερό που μπορεί να καταναλωθεί από τον άνθρωπο χρησιμοποιήθηκαν χουμικά και φουλβικά οξέα που απομονώθηκαν από μια φτηνή και άφθονη πρώτη ύλη, τον λιγνίτη. Από όσο γνωρίζουμε τα χουμικά και φουλβικά οξέα δεν έχουν ξαναχρησιμοποιηθεί σε νερό ανθρώπινης κατανάλωσης ιδίως αυτά που έχουν απομονωθεί από λιγνίτη. Ακολουθώντας την απλή διαδικασία απομόνωσης που περιγράφηκε νωρίτερα (Σχήμα 5) απομονώθηκαν χουμικά και φουλβικά οξέα σε ποσότητα 0,2 και 5,8 g ανά 100 g λιγνίτη, αντίστοιχα. Τα ποσοστά αυτά είναι εντός των ορίων που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία (Ghabbour *et al.*, 2012, Pospíšilová *et al.*, 2008, HuminTech, 2013). Η, δε, περιεκτικότητα του λιγνίτη σε νερό προσδιορίστηκε σε 8,3%.

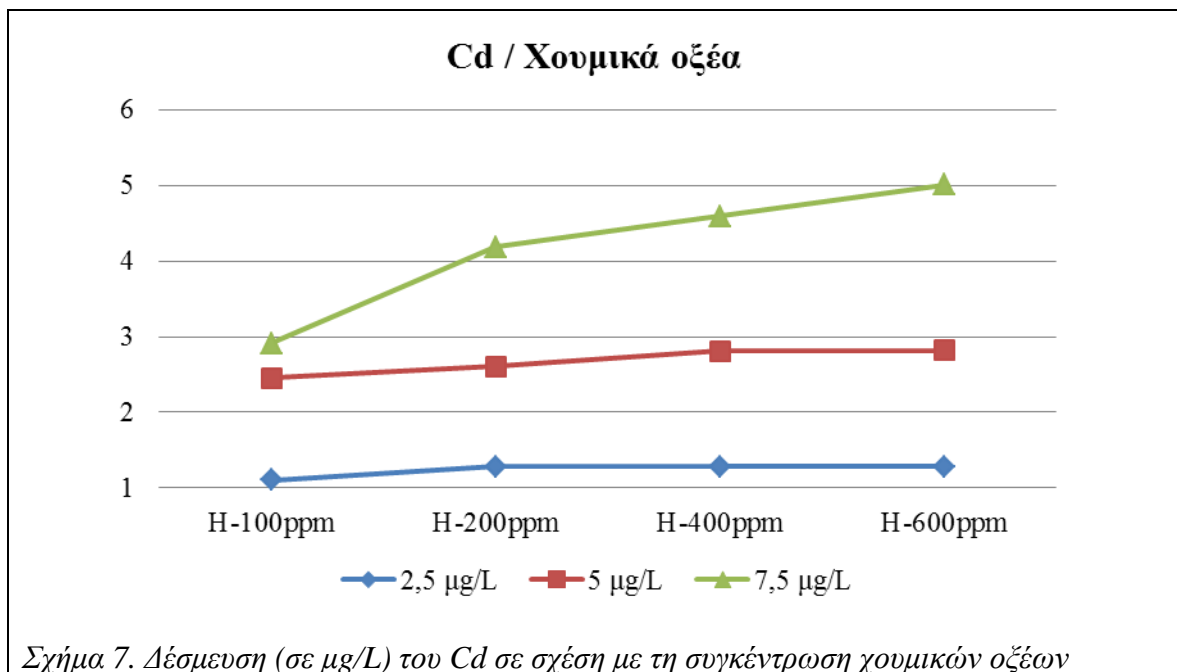
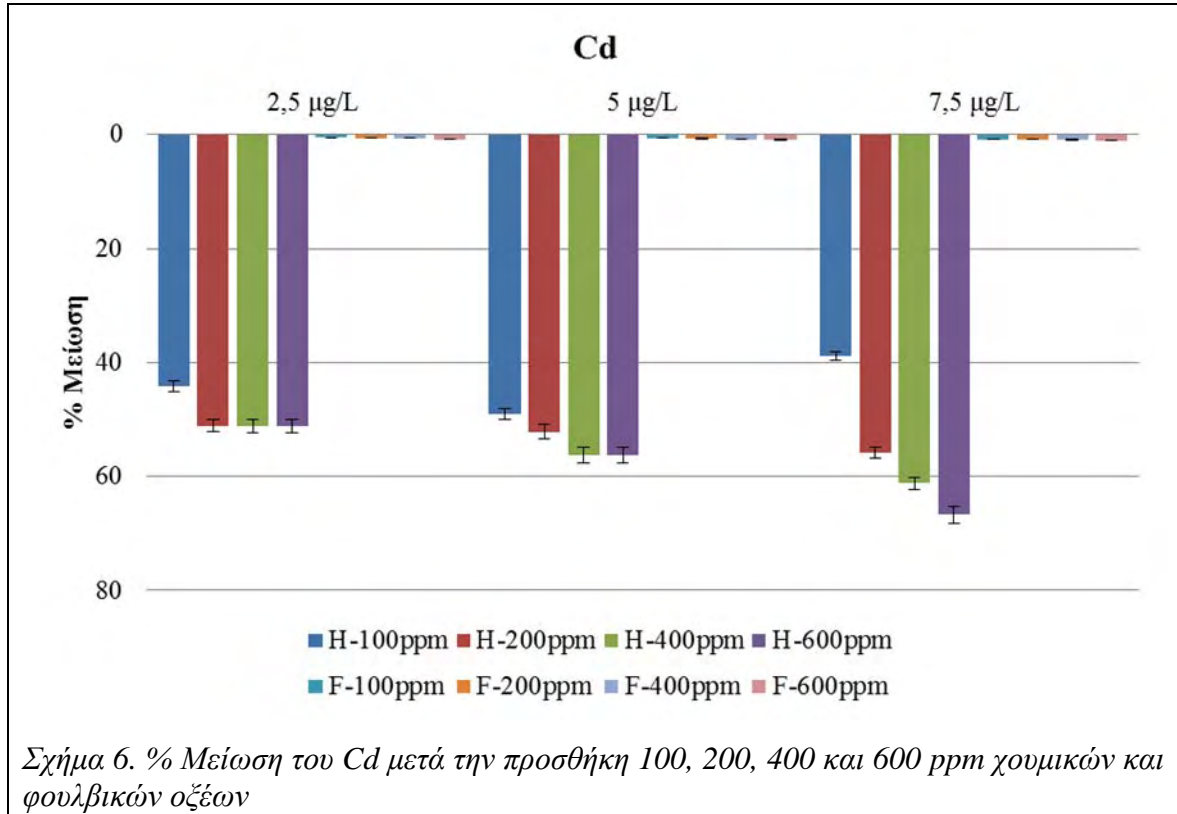
Είναι γνωστό ότι ο λιγνίτης περιέχει από τη φύση του βαρέα μέταλλα (Bartoňová *et al.*, 2012). Με σκοπό την εύρεση της περιεκτικότητας σε βαρέα μέταλλα των χουμικών και φουλβικών οξέων που απομονώθηκαν από λιγνίτη πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των μετρήσεων αναλύσεις μαρτύρων (λευκά δείγματα) τα οποία περιείχαν μόνο χουμικά και φουλβικά οξέα διαλυμένα σε νερό. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4 τα οξέα δεν ανιχνεύτηκαν Cd και Pb. Αντιθέτως, για τα Cr, Cu και Ni τόσο τα χουμικά όσο και τα φουλβικά οξέα παρουσίασαν μικρές περιεκτικότητες.

Πίνακας 4. Περιεκτικότητες βαρέων μετάλλων στα χουμικά και φουλβικά οξέα που απομονώθηκαν από λιγνίτη

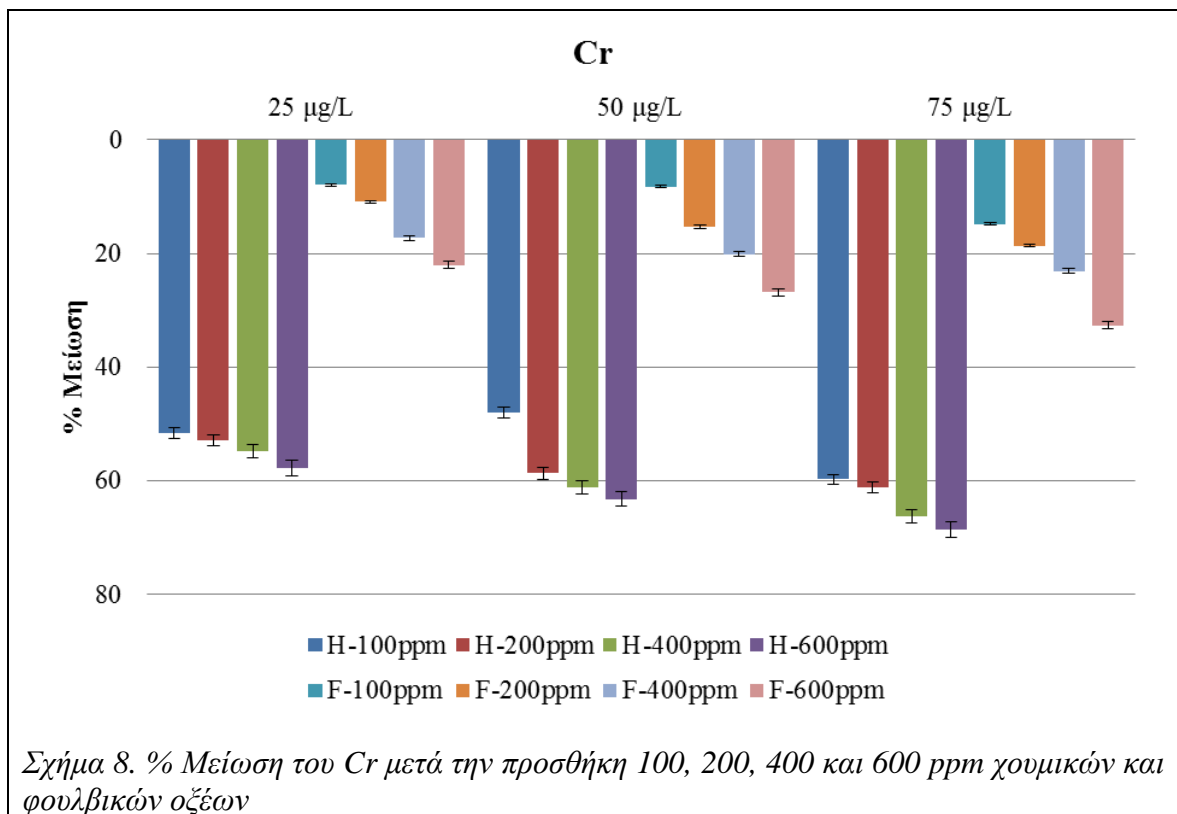
Μέταλλο	Χουμικά οξέα	Φουλβικά οξέα
Cd	Δεν ανιχνεύτηκαν	Δεν ανιχνεύτηκαν
Cr	1,088 µg/L	0,062 µg/L
Cu	0,024 mg/L	0,014 mg/L
Ni	0,531 µg/L	0,867 µg/L
Pb	Δεν ανιχνεύτηκαν	Δεν ανιχνεύτηκαν

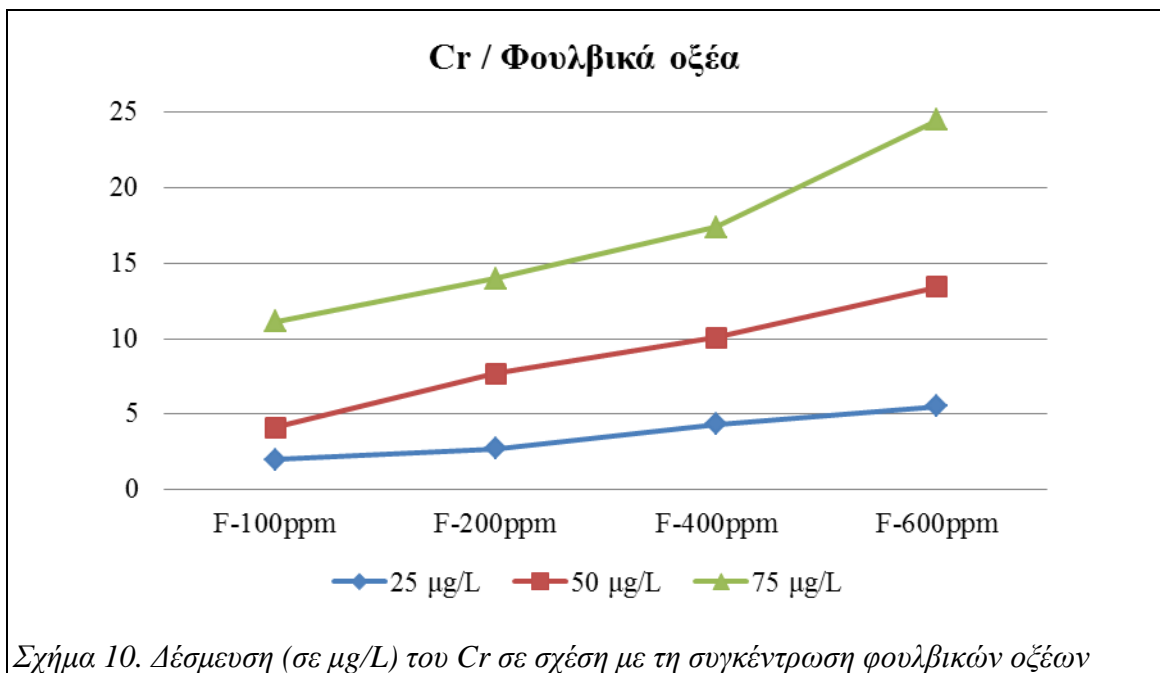
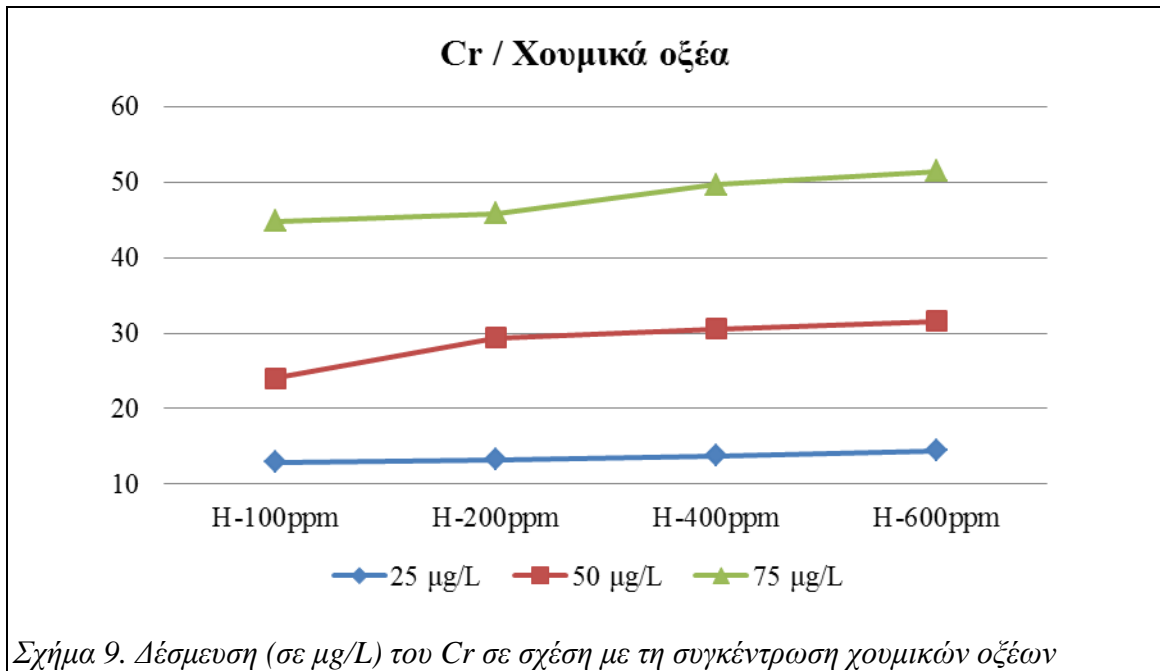
Στη συνέχεια τα χουμικά και φουλβικά οξέα προστέθηκαν σε νερό που είχε επιμολυνθεί με βαριά μέταλλα (Cd, Cr, Cu, Ni και Pb). Παρακάτω παρατίθενται διαγραμματικά τα αποτελέσματα της % μείωσης των βαρέων μετάλλων προσθήκης συγκεκριμένης

ποσότητας (100, 200, 400, 600 ppm) χουμικών και φουλβικών γνωστών συγκεντρώσεων (Σχήματα 6, 8, 11, 13 και 15). Επίσης, η δέσμευση (σε $\mu\text{g/L}$ ή mg/L) των βαρέων μετάλλων σε σχέση με τη συγκέντρωση των χουμικών και φουλβικών οξέων παρουσιάζεται στα Σχήματα 7, 9, 10, 12, 14, 16 και 17.



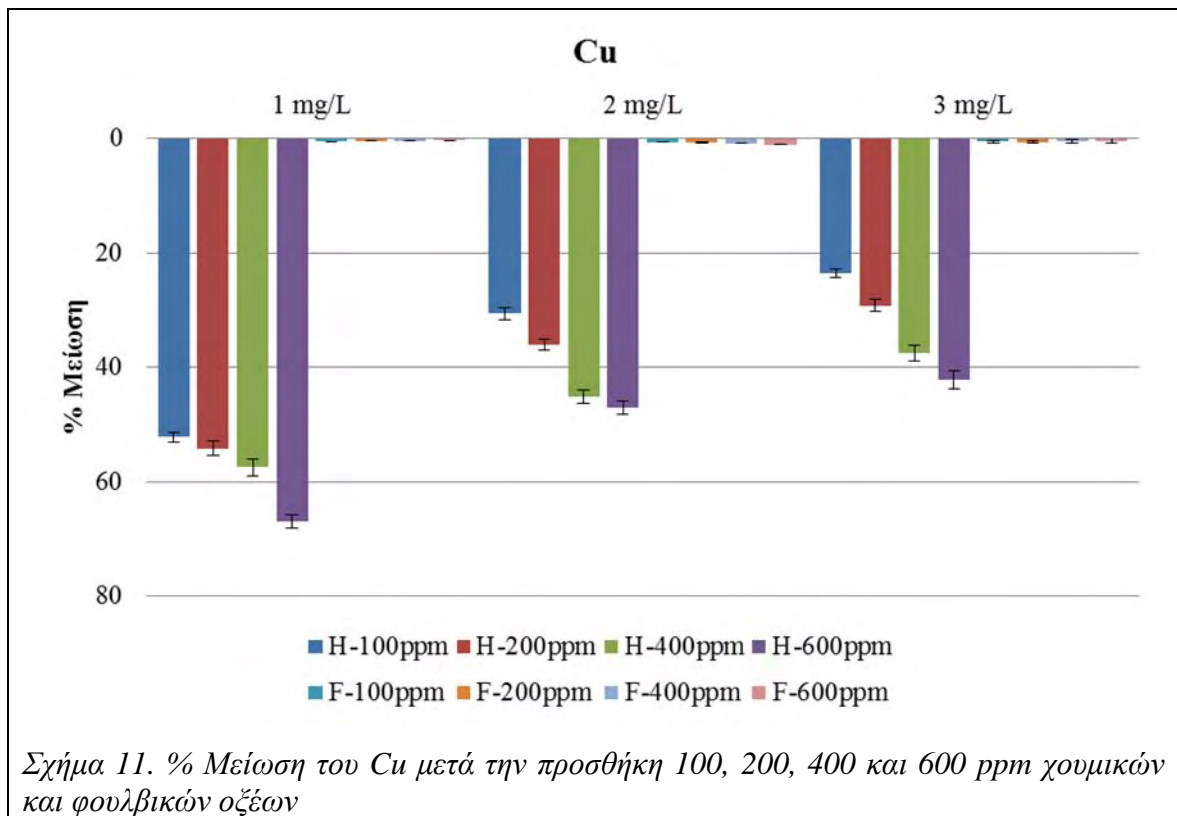
Στο Σχήμα 6 παρουσιάζεται η ικανότητα δέσμευσης καδμίου από χουμικά και φουλβικά οξέα. Όπως φαίνεται ενώ τα φουλβικά οξέα δεν παρουσίασαν καμία δράση τα αντίστοιχα χουμικά κατάφεραν να δεσμεύσουν έως και 66,8% του μετάλλου όταν χρησιμοποιήθηκαν στη συγκέντρωση των 600 ppm. Η, δε, ικανότητα δέσμευσης καδμίου ήταν ανάλογη της συγκέντρωσης χουμικών οξέων. Πιο συγκεκριμένα, όταν στο διάλυμα υπήρχαν 2,5 μg/L καδμίου τα 200, 400 και 600 ppm χουμικών οξέων παρουσίασαν μια σημαντικότερη ($P<0,05$) ικανότητα δέσμευσης από ότι στη συγκέντρωση των 100 ppm (44,2%). Η ικανότητα δέσμευσης για τις συγκεντρώσεις 200 έως 600 ppm δεν παρουσίασε σημαντικές διαφορές. Όταν στο διάλυμα υπήρχαν 5 μg/L καδμίου οι συγκεντρώσεις των 400 και 600 ppm χουμικών οξέων αν και δεν παρουσίασαν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους επέδειξαν σημαντικά μεγαλύτερη ($P<0,05$) ικανότητα δέσμευσης (56,3%) από ότι οι συγκεντρώσεις των 100 και 200 ppm (49,0 και 52,1%, αντίστοιχα). Τέλος, όταν στο διάλυμα υπήρχαν 7,5 μg/L καδμίου η συγκέντρωση των 600 ppm χουμικών οξέων επέδειξε τη σημαντικότερη ($P<0,05$) ικανότητα δέσμευσης (66,8%) από ότι οι συγκεντρώσεις των 100, 200 και 400 ppm (38,9, 55,8 και 61,3%, αντίστοιχα) οι οποίες είχαν και σημαντικές ($P<0,05$) διαφορές μεταξύ τους. Η, δε, δέσμευση (σε μg/L) του Cd σε σχέση με τη συγκέντρωση των χουμικών οξέων παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.

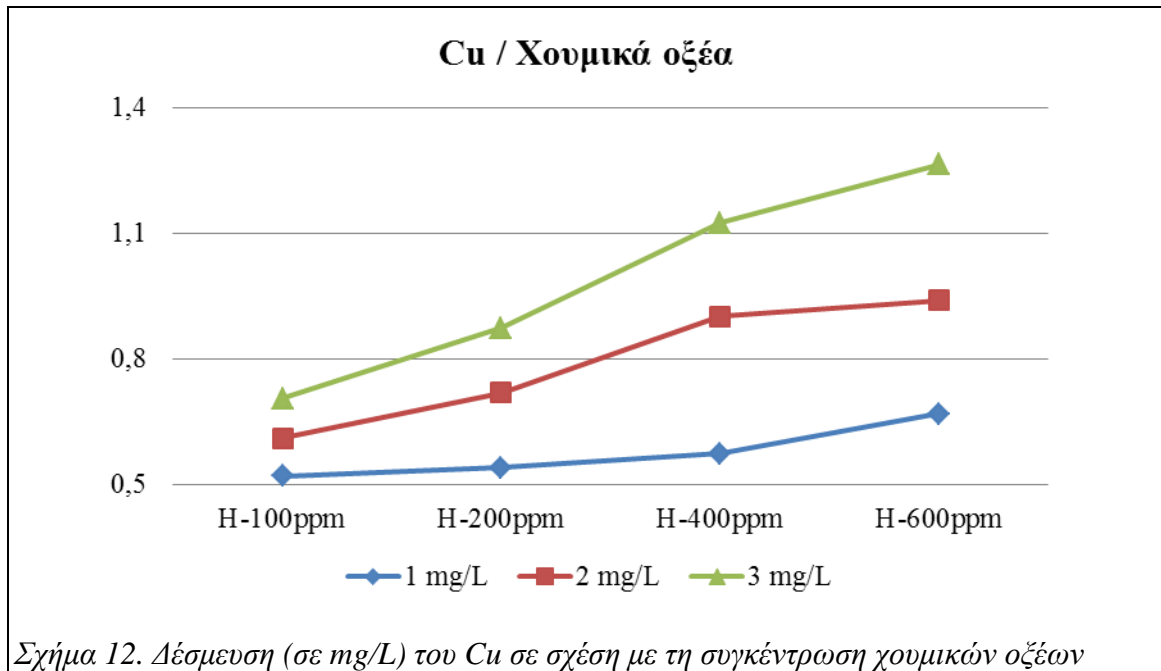




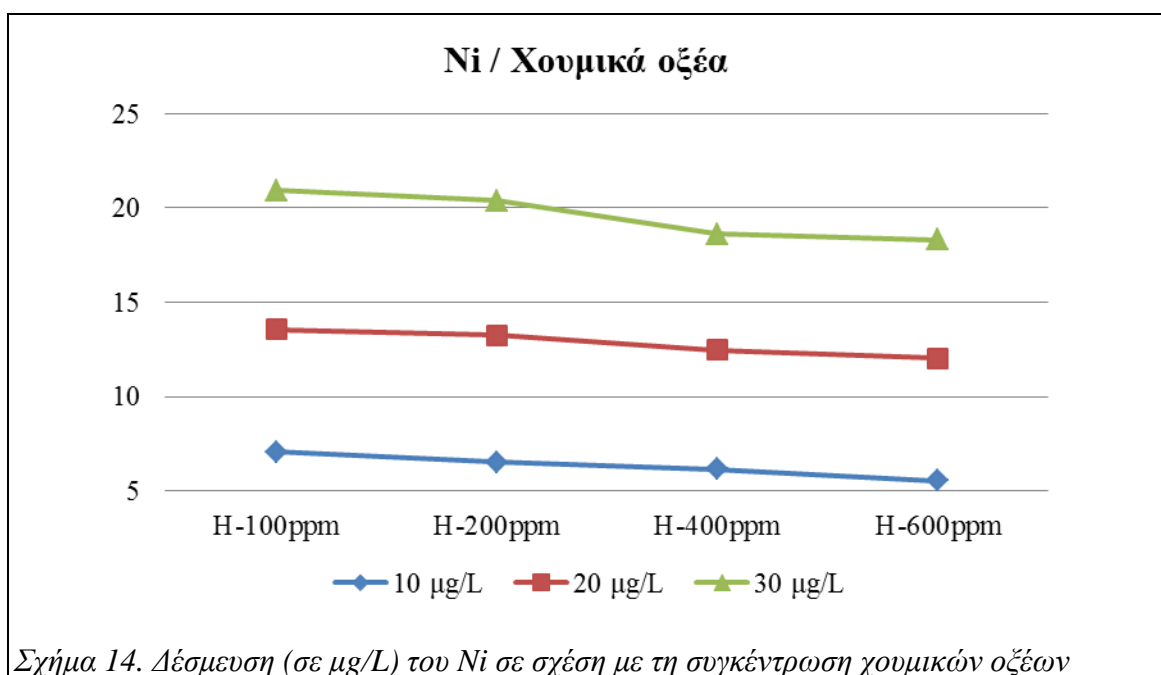
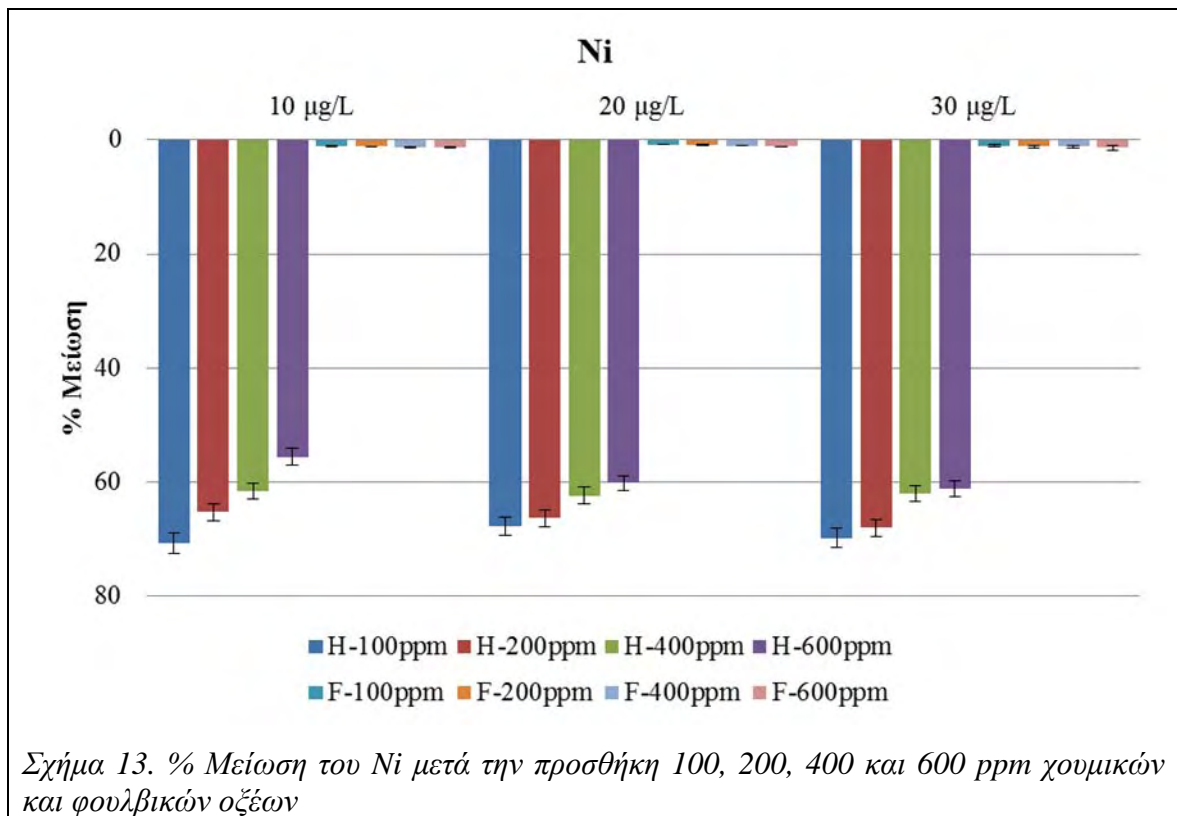
Στο Σχήμα 8 παρουσιάζεται η ικανότητα δέσμευσης χρωμίου από χουμικά και φουλβικά οξέα. Όπως φαίνεται τα φουλβικά οξέα παρουσίασαν δράση ανάλογη της συγκέντρωσης. Η δέσμευση κυμαινόταν από 7,9% έως και 32,6%. Πιο συγκεκριμένα, όταν στο διάλυμα υπήρχαν 25 µg/L χρωμίου τα φουλβικά οξέα στη συγκέντρωση των 600 ppm επέδειξαν τη σημαντικότερη ($P < 0,05$) ικανότητα δέσμευσης (22,0%), ακολουθούμενα από ότι τις συγκεντρώσεις των 400, 200 και 100 ppm (17,3, 11,0 και 7,9%, αντίστοιχα) οι οποίες είχαν και σημαντικές ($P < 0,05$) διαφορές μεταξύ τους. Όταν στο διάλυμα υπήρχαν 50 µg/L χρωμίου τα φουλβικά οξέα στη συγκέντρωση των 600 ppm επέδειξαν τη σημαντικότερη ($P < 0,05$) ικανότητα δέσμευσης (26,8%) ενώ στις

συγκεντρώσεις των 100, 200 και 400 ppm η ικανότητα δέσμευσης ήταν 8,3, 15,4 και 20,2%, αντίστοιχα (οι οποίες είχαν και σημαντικές διαφορές $-P<0,05-$ μεταξύ τους). Τέλος, όταν στο διάλυμα υπήρχαν 75 $\mu\text{g/L}$ χρωμίου τα αποτελέσματα ήταν ανάλογα (δέσμευση 14,9, 18,7, 23,2 και 32,6% για τα 100, 200, 400 και 600 ppm, αντίστοιχα). Στην περίπτωση των χουμικών οξέων η δέσμευση του χρωμίου έφτασε έως το 68,6% (600 ppm χουμικών οξέων). Όταν στο διάλυμα υπήρχαν 25 $\mu\text{g/L}$ χρωμίου η συγκέντρωση των 600ppm παρουσίασε σημαντικά ($P<0,05$) μεγαλύτερη ικανότητα δέσμευσης από ότι οι υπόλοιπες. Στην περίπτωση των 50 $\mu\text{g/L}$ χρωμίου οι συγκεντρώσεις των 400 και 600 ppm χουμικών οξέων παρουσίασαν στατιστικά σημαντικότερη ($P<0,05$) ικανότητα δέσμευσης (61,1 και 63,2%, αντίστοιχα) από ότι οι συγκεντρώσεις των 100 και 200 ppm (48,0 και 58,7%, αντίστοιχα). Ανάλογο αποτέλεσμα παρουσιάστηκε όταν στο διάλυμα υπήρχαν 75 $\mu\text{g/L}$ χρωμίου. Συγκεκριμένα, οι δεσμεύσεις ήταν 58,6, 66,2, 61,2 και 59,8% για τις συγκεντρώσεις των 100, 200, 400 και 600 ppm, αντίστοιχα. Η, δε, δέσμευση (σε $\mu\text{g/L}$) του Cr σε σχέση με τη συγκέντρωση των χουμικών οξέων παρουσιάζεται στο Σχήμα 9 ενώ η αντίστοιχη για τα φουλβικά οξέα στο Σχήμα 10.



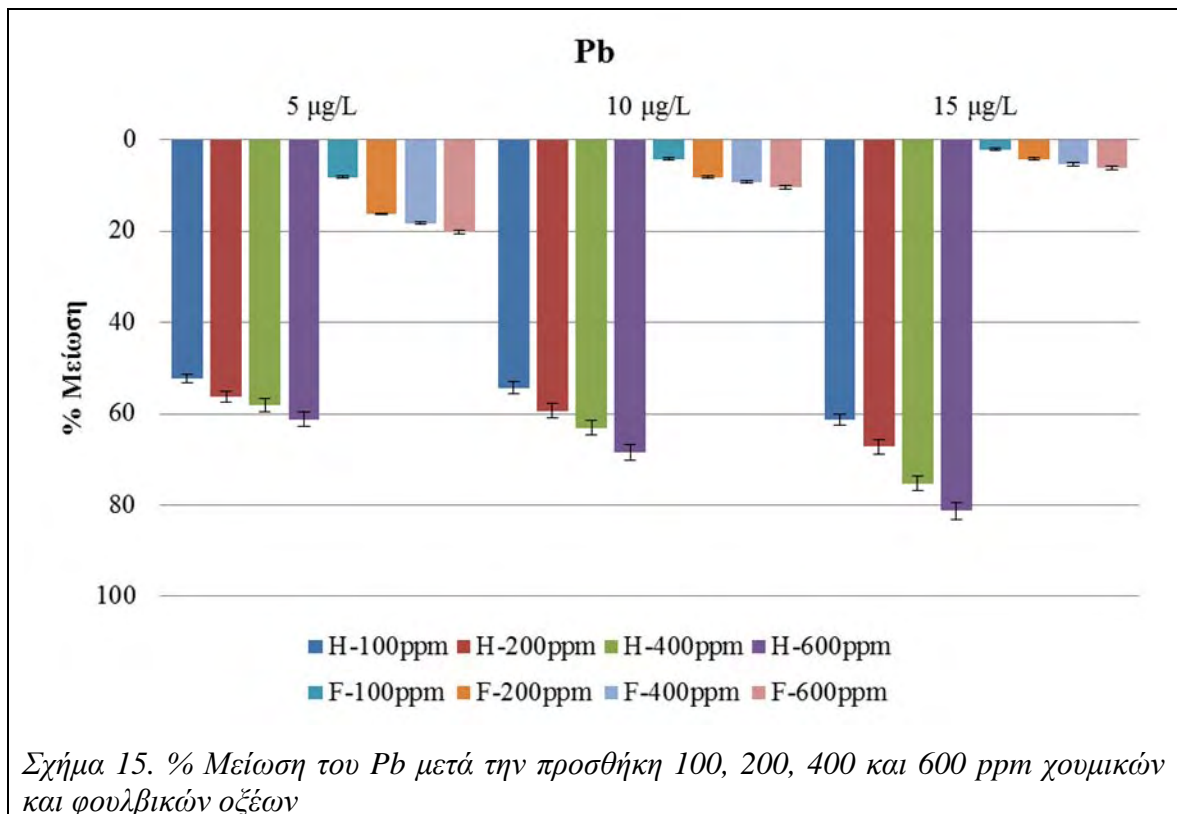


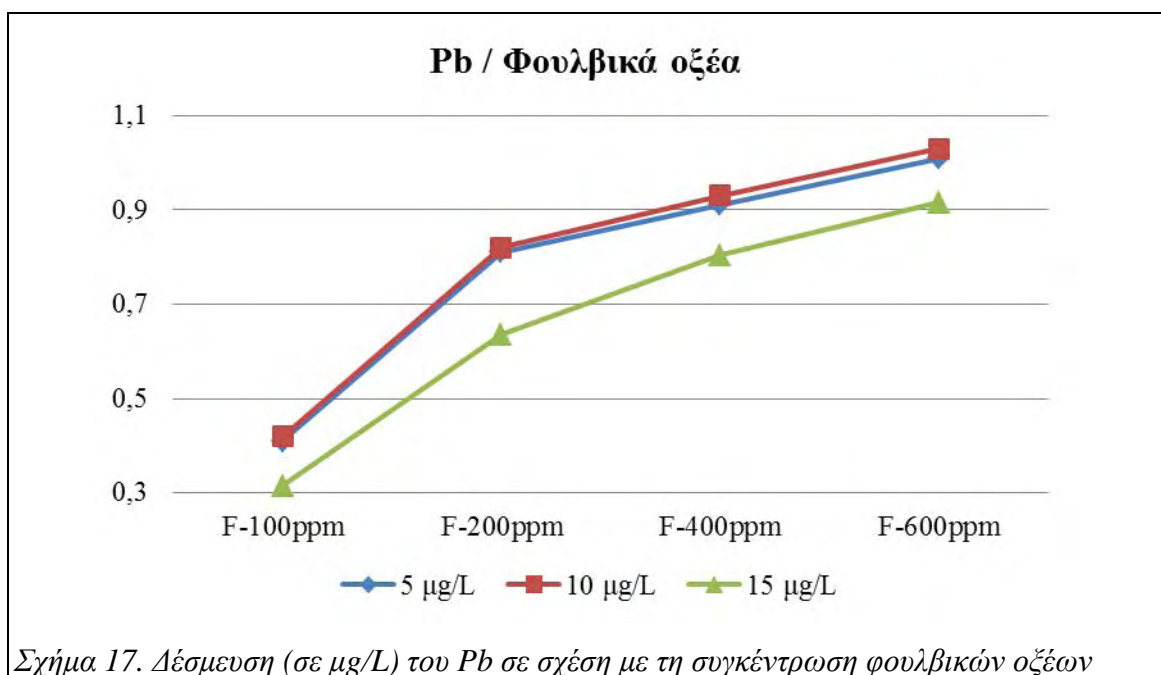
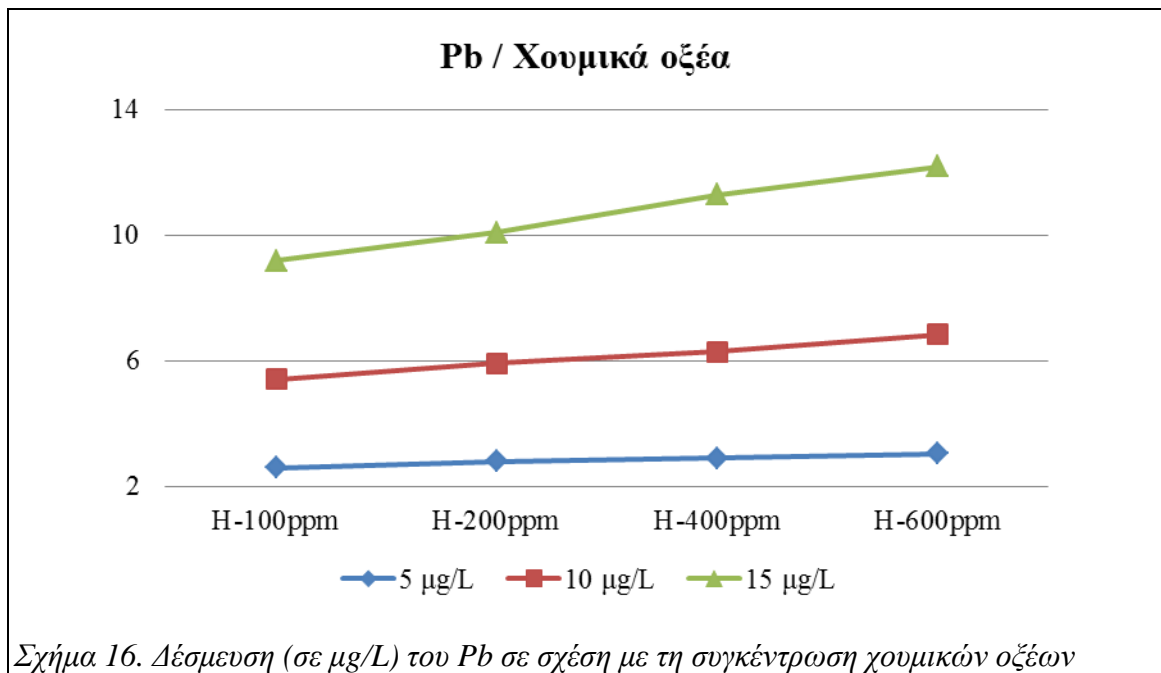
Στο Σχήμα 11 παρουσιάζεται η ικανότητα δέσμευσης χαλκού από χουμικά και φουλβικά οξέα. Όπως φαίνεται ενώ τα φουλβικά οξέα δεν παρουσίασαν καμία δράση τα αντίστοιχα χουμικά κατάφεραν να δεσμεύσουν έως και 67,0% του μετάλλου όταν χρησιμοποιήθηκαν στη συγκέντρωση των 600 ppm. Η, δε, ικανότητα δέσμευσης χαλκού ήταν ανάλογη της συγκέντρωσης χουμικών οξέων. Πιο συγκεκριμένα, όταν στο διάλυμα υπήρχαν 1 mg/L χαλκού τα 600 ppm χουμικών οξέων παρουσίασαν μια σημαντικότερη ($P < 0,05$) ικανότητα δέσμευσης από ότι στη συγκέντρωση των 100, 200 και 400 ppm (52,2, 54,2 και 57,5%, αντίστοιχα). Η ικανότητα δέσμευσης για τις συγκεντρώσεις 100 έως 200 ppm δεν παρουσίασε σημαντικές διαφορές. Όταν στο διάλυμα υπήρχαν 2 mg/L χαλκού οι συγκεντρώσεις των 400 και 600 ppm χουμικών οξέων αν και δεν παρουσίασαν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους επέδειξαν σημαντικά μεγαλύτερη ($P < 0,05$) ικανότητα δέσμευσης (45,1 και 47,0%, αντίστοιχα) από ότι οι συγκεντρώσεις των 100 και 200 ppm (30,6 και 36,0%, αντίστοιχα). Τέλος, όταν στο διάλυμα υπήρχαν 3 mg/L χαλκού η συγκέντρωση των 600 ppm χουμικών οξέων επέδειξε τη σημαντικότερη ($P < 0,05$) ικανότητα δέσμευσης (42,2%) από ότι οι συγκεντρώσεις των 100, 200 και 400 ppm (23,3, 29,1 και 37,5%, αντίστοιχα). Σε όλες τις περιπτώσεις υπήρχαν σημαντικές ($P < 0,05$) διαφορές. Σε αντίθεση με την περίπτωση του καδμίου και χρωμίου, η αύξηση οδηγούσε σε μείωση της ικανότητας της % δέσμευσης των χουμικών οξέων. Η, δε, δέσμευση (σε mg/L) του Cu σε σχέση με τη συγκέντρωση των χουμικών οξέων παρουσιάζεται στο Σχήμα 12.



Στο Σχήμα 13 παρουσιάζεται η ικανότητα δέσμευσης νικελίου από χουμικά και φουλβικά οξέα. Όπως φαίνεται ενώ τα φουλβικά οξέα δεν παρουσίασαν καμία δράση όπως στην περίπτωση του καδμίου και χρωμίου, τα αντίστοιχα χουμικά κατάφεραν να δεσμεύσουν έως και 70,7% του μετάλλου όταν χρησιμοποιήθηκαν στη συγκέντρωση

των 100 ppm. Η, δε, ικανότητα δέσμευσης νικελίου ήταν αντιστρόφως ανάλογη της συγκέντρωσης χουμικών οξέων σε αντίθεση με τα υπόλοιπα μέταλλα που μελετήθηκαν. Πιο συγκεκριμένα, όταν στο διάλυμα υπήρχαν 10 µg/L νικελίου η συγκέντρωση των 100 ppm χουμικών οξέων επέδειξε σημαντικότερη ($P<0,05$) ικανότητα δέσμευσης (70,7%) από ότι οι συγκεντρώσεις των 200, 400 και 600 ppm (65,3, 61,6 και 55,6%, αντίστοιχα) οι οποίες είχαν και σημαντικές ($P<0,05$) διαφορές μεταξύ τους. Όταν στο διάλυμα υπήρχαν 20 µg/L νικελίου οι συγκεντρώσεις των 100 και 200 ppm χουμικών οξέων, αν και δεν παρουσίασαν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους, επέδειξαν σημαντικά μεγαλύτερη ($P<0,05$) ικανότητα δέσμευσης (67,8 και 62,4%, αντίστοιχα) από ότι οι συγκεντρώσεις των 400 και 600 ppm (62,4 και 60,1%, αντίστοιχα). Τέλος, όταν στο διάλυμα υπήρχαν 30 µg/L νικελίου οι συγκεντρώσεις των 100 και 200 ppm χουμικών οξέων αν και δεν παρουσίασαν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους επέδειξαν σημαντικά μεγαλύτερη ($P<0,05$) ικανότητα δέσμευσης (69,8 και 68,0%, αντίστοιχα) από ότι οι συγκεντρώσεις των 400 και 600 ppm (62,0 και 61,1%, αντίστοιχα). Η, δε, δέσμευση (σε µg/L) του Ni σε σχέση με τη συγκέντρωση των χουμικών οξέων παρουσιάζεται στο Σχήμα 14.





Στο Σχήμα 15 παρουσιάζεται η ικανότητα δέσμευσης μολύβδου από χουμικά και φουλβικά οξέα. Η ικανότητα αυτή ήταν ανάλογη της συγκέντρωσης χουμικών και φουλβικών οξέων. Τα φουλβικά οξέα παρουσίασαν ικανότητα δέσμευσης η οποία κυμαινόταν από 2,1% έως και 20,2%. Πιο συγκεκριμένα, όταν στο διάλυμα υπήρχαν 5 µg/L μολύβδου τα φουλβικά οξέα στη συγκέντρωση των 600 ppm επέδειξαν τη σημαντικότερη ($P < 0,05$) ικανότητα δέσμευσης (20,2%) από ότι οι συγκεντρώσεις των 100, 200 και 400 ppm (8,2, 16,2 και 18,2%, αντίστοιχα) οι οποίες είχαν και σημαντικές ($P < 0,05$) διαφορές μεταξύ τους. Όταν στο διάλυμα υπήρχαν 10 µg/L μολύβδου οι

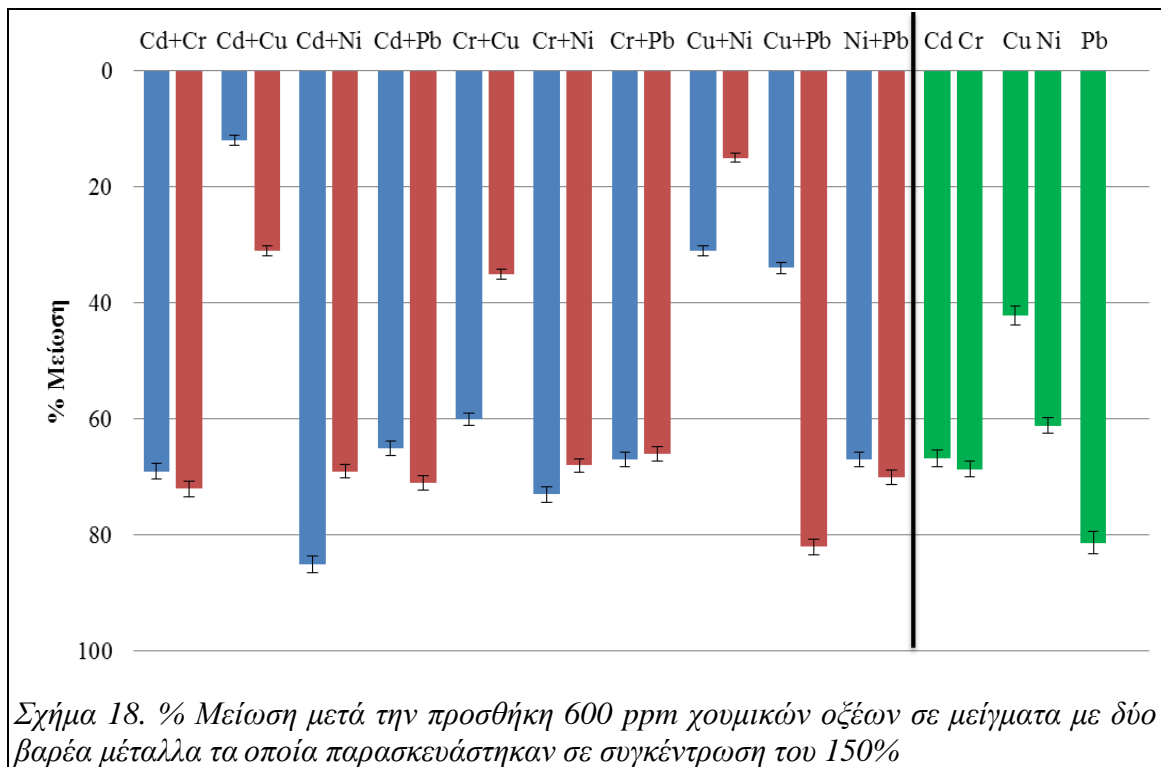
συγκεντρώσεις των φουλβικών οξέων στη συγκέντρωση των 600 ppm φουλβικών οξέων επέδειξαν σημαντικότερη ($P<0,05$) ικανότητα δέσμευσης (10,3%) από ότι οι συγκεντρώσεις των 100, 200 και 400 ppm (4,2, 8,2 και 9,3%, αντίστοιχα) οι οποίες είχαν και σημαντικές ($P<0,05$) διαφορές μεταξύ τους. Τέλος, όταν στο διάλυμα υπήρχαν 15 $\mu\text{g/L}$ μολύβδου οι συγκεντρώσεις των 400 και 600 ppm χουμικών οξέων αν και δεν παρουσίασαν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους επέδειξαν σημαντικά μεγαλύτερη ($P<0,05$) ικανότητα δέσμευσης (5,4 και 6,1%, αντίστοιχα) από ότι οι συγκεντρώσεις των 100 και 200 ppm (2,1 και 4,2%, αντίστοιχα). Στην περίπτωση των χουμικών οξέων η δέσμευση του μολύβδου έφτασε έως το 81,3% (600 ppm χουμικών οξέων). Πιο συγκεκριμένα, όταν στο διάλυμα υπήρχαν 5 $\mu\text{g/L}$ μολύβδου τα 200, 400 και 600 ppm χουμικών οξέων παρουσίασαν μια σημαντικότερη ($P<0,05$) ικανότητα δέσμευσης από ότι στη συγκέντρωση των 100 ppm (52,3%). Η ικανότητα δέσμευσης για τις συγκεντρώσεις 200 έως 600 ppm δεν παρουσίασε σημαντικές διαφορές. Όταν στο διάλυμα υπήρχαν 10 $\mu\text{g/L}$ μολύβδου η συγκέντρωση των 600 ppm χουμικών οξέων επέδειξε σημαντικότερη ($P<0,05$) ικανότητα δέσμευσης (68,5%) από ότι οι συγκεντρώσεις των 100, 200 και 400 ppm (52,3, 56,3 και 58,2%, αντίστοιχα) οι οποίες είχαν και σημαντικές ($P<0,05$) διαφορές μεταξύ τους. Τέλος, όταν στο διάλυμα υπήρχαν 15 $\mu\text{g/L}$ χρωμίου η συγκέντρωση των 600 ppm χουμικών οξέων επέδειξε σημαντικότερη ($P<0,05$) ικανότητα δέσμευσης (81,3%) από ότι οι συγκεντρώσεις των 100, 200 και 400 ppm (61,4, 67,3 και 75,4%, αντίστοιχα) οι οποίες είχαν και σημαντικές ($P<0,05$) διαφορές μεταξύ τους. Η, δε, δέσμευση (σε $\mu\text{g/L}$) του Pb σε σχέση με τη συγκέντρωση των χουμικών οξέων παρουσιάζεται στο Σχήμα 16 ενώ η αντίστοιχη για τα φουλβικά οξέα στο Σχήμα 17.

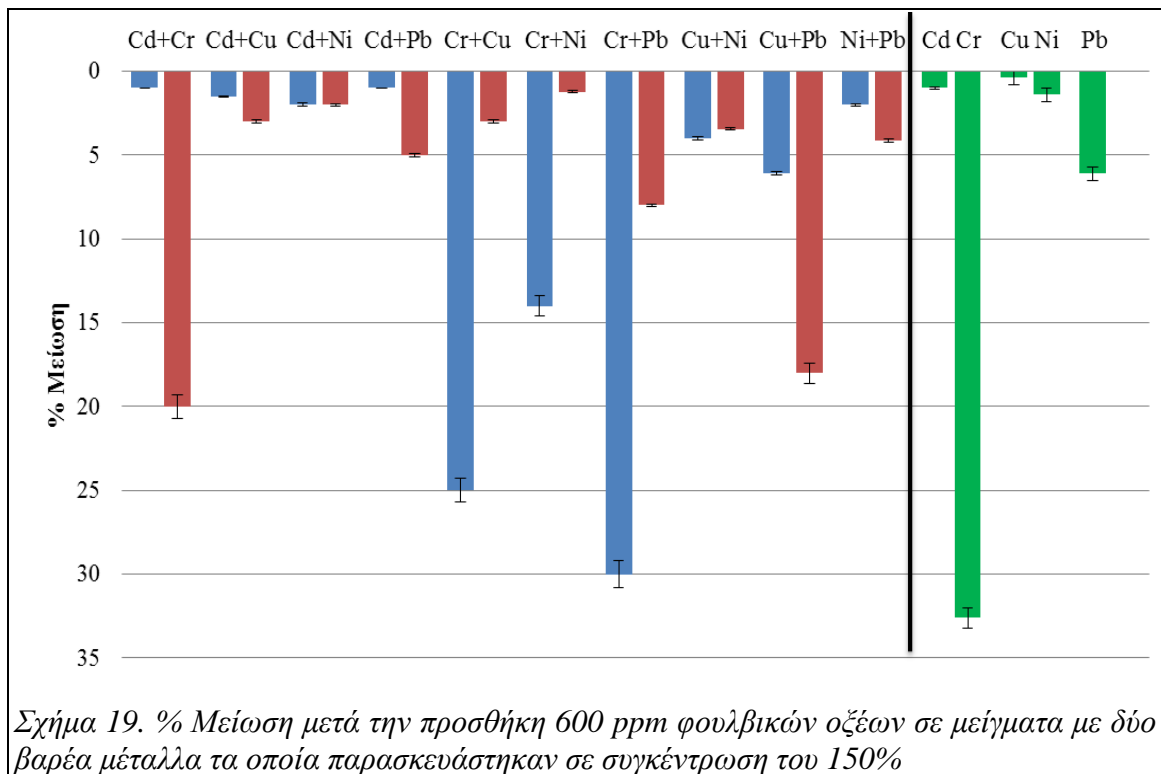
Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα η μέγιστη ικανότητα δέσμευσης παρουσιάστηκε από τα χουμικά οξέα για τον Pb (81,3%), ακολουθούμενο από τα Ni (70,7%), Cr (68,6%), Cu (67,0%) και Cd (66,8%). Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας συμφωνούν με αυτών των Pandey *et al.* (2000) εκτός από την περίπτωση του χαλκού για τον οποίον οι συγκεκριμένοι συγγραφείς διαπίστωσαν ότι έχει τη μεγαλύτερη δυνατότητα δέσμευσης από τα χουμικά οξέα σε σχέση με τα υπόλοιπα μέταλλα. Η διαφορά αυτή οφείλεται πιθανόν στο ότι το pH του διαλύματος είχε ρυθμιστεί σε διαφορετικές τιμές από αυτές που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.

Όσον αφορά τη συγκέντρωση των χουμικών οξέων φαίνεται ότι η ικανότητα δέσμευσης είναι ανάλογη της συγκέντρωσης για τα μέταλλα Cd, Cr, Cu και Pb (Σχήματα 7, 9, 10, 12, 16 και 17), κάτι βέβαια που είναι λογικό. Στη περίπτωση όμως του νικελίου η ικανότητα δέσμευσης μειώνεται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των χουμικών οξέων (Σχήμα 14). Παρόμοια συμπεριφορά είχε παρατηρηθεί από τον Ji (2010) ο οποίος διαπίστωσε ότι η απορρόφηση του Ni μειώνεται όσο η συγκέντρωση των χουμικών οξέων αυξάνει πάνω από τα 6 mg/L . Επίσης, οι Guthrie *et al.* (2003) επισήμαναν ότι μόνο το 1% των διαθέσιμων θέσεων σύνδεσης των χουμικών οξέων μπορεί να δεσμεύσει ισχυρά το Ni.

Κατά τη διάρκεια της παρούσας εργασίας μελετήθηκε επίσης και η ικανότητα δέσμευσης μετάλλων από τα χουμικά και φουλβικά οξέα στην περίπτωση που δυο βαρέα μέταλλα υπήρχαν στο νερό. Σκοπός των συγκεκριμένων πειραμάτων ήταν η διαπίστωση οποιασδήποτε αλληλεπίδρασης ανάμεσα στα συγκεκριμένα μέταλλα όσο αφορά την ικανότητα συμπλοκοποίησης από τα χουμικά και φουλβικά οξέα.

Συγκεκριμένα, δοκιμάστηκαν συνδυασμοί με δύο μέταλλα στη συγκέντρωση των 150% (της παραμετρική τιμής που αναγράφεται στην Οδηγία 98/83/EK όπως φαίνεται και στον Πίνακα 1) διατηρώντας σταθερή την συγκέντρωση των χουμικών και φουλβικών οξέων που προστίθονταν σε ποσότητα 600 ppm. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στα Σχήματα 18 και 19. Στα συγκεκριμένα σχήματα για διευκόλυνση ξαναποικονίζεται και η αντίστοιχη % δέσμευση των επιμέρους μετάλλων όταν βρίσκονταν μόνα τους στο διάλυμα και είχαν χρησιμοποιηθήκαν 600 ppm χουμικών ή φουλβικών οξέων για τη δέσμευσή τους.





Όπως φαίνεται στο Σχήμα 18 τα χουμικά οξέα έδειξαν δεσμευτική δράση σε όλα τα υπό μελέτη μέταλλα. Στην περίπτωση του μείγματος «Cd+Cr» η δέσμευση και των δυο μετάλλων παρουσιάστηκε σημαντικά ($P<0,05$) αυξημένη όσον αφορά την αντίστοιχη όταν τα μέταλλα βρίσκονταν μόνα τους στο διάλυμα ($69,0\pm 1,4\%$ αντί $66,8\pm 1,4\%$ στην περίπτωση του καδμίου και $72,0\pm 1,3\%$ αντί $68,6\pm 1,4\%$ στην περίπτωση του χρωμίου). Για το συγκεκριμένο μείγμα η χρήση 600 ppm φουλβικών οξέων (Σχήμα 19) επέδειξε διαφορετικά αποτελέσματα. Συγκεκριμένα, όσον αφορά το Cd το ποσοστό δέσμευσης ήταν ακριβώς το ίδιο, ενώ για το Cr παρουσιάστηκε μείωση της δέσμευσης κατά 38,7%.

Στην περίπτωση του μείγματος «Cd+Cu» και των χουμικών οξέων (Σχήμα 18) η δέσμευση και των δυο μετάλλων παρουσιάστηκε σημαντικά ($P<0,05$) μειωμένη (κατά 82,0% στο Cd και κατά 26,5% στο Cu) σε σχέση με την αντίστοιχη που είχαν τα μέταλλα όταν βρίσκονταν μόνα τους στο διάλυμα. Για το συγκεκριμένο μείγμα η χρήση 600 ppm φουλβικών οξέων (Σχήμα 19) επέδειξε διαφορετικά αποτελέσματα. Συγκεκριμένα, όσον αφορά το Cd το ποσοστό δέσμευσης αυξήθηκε κατά 50%, ενώ για το Cu αυξήθηκε σχεδόν επτά φορές.

Στην περίπτωση του μείγματος «Cd+Ni» και των χουμικών οξέων (Σχήμα 18) η δέσμευση και των δυο μετάλλων παρουσιάστηκε σημαντικά ($P<0,05$) αυξημένη όσον αφορά την αντίστοιχη όταν τα μέταλλα βρίσκονταν μόνα τους στο διάλυμα ($85,0\pm 1,5\%$ αντί $66,8\pm 1,4\%$ στην περίπτωση του Cd και $69,0\pm 1,2\%$ αντί $61,1\pm 1,4\%$ στην περίπτωση του Ni). Για το συγκεκριμένο μείγμα η χρήση 600 ppm φουλβικών οξέων (Σχήμα 19) επέδειξε ανάλογα αποτελέσματα. Συγκεκριμένα, όσον αφορά το Cd το ποσοστό δέσμευσης διπλασιάστηκε ενώ, για το Ni αυξήθηκε κατά 42,9%.

Στην περίπτωση του μείγματος «Cd+Pb» και των χουμικών οξέων (Σχήμα 18) η δέσμευση και των δυο μετάλλων παρουσιάστηκε σημαντικά ($P<0,05$) μειωμένη μόνο

για τον Pb (κατά 12,6%) σε σχέση με την αντίστοιχη που είχε όταν βρίσκονταν μόνος του στο διάλυμα. Για το συγκεκριμένο μείγμα η χρήση 600 ppm φουλβικών οξέων (Σχήμα 19) επέδειξε ανάλογα αποτελέσματα. Συγκεκριμένα, όσον αφορά το Cd το ποσοστό δέσμησης ήταν ακριβώς το ίδιο ενώ, για το Pb παρουσιάστηκε σημαντική ($P<0,05$) μείωση της δέσμησης κατά 18,0%.

Στην περίπτωση του μείγματος «Cr+Cu» και των χουμικών οξέων (Σχήμα 18) η δέσμηση και των δυο μετάλλων παρουσιάστηκε σημαντικά ($P<0,05$) μειωμένη κατά 12,5% (Cr) και κατά 17,0% (Cu). Για το συγκεκριμένο μείγμα η χρήση 600 ppm φουλβικών οξέων (Σχήμα 19) επέδειξε ανάλογα αποτελέσματα μόνο στη περίπτωση του Cr. Συγκεκριμένα, όσον αφορά το Cr παρουσιάστηκε σημαντική ($P<0,05$) μείωση της δέσμησης κατά 23,4% ενώ, για το Cu αυξήθηκε σχεδόν επτά φορές.

Στην περίπτωση του μείγματος «Cr+Ni» και των χουμικών οξέων (Σχήμα 18) η δέσμηση και των δυο μετάλλων παρουσιάστηκε σημαντικά ($P<0,05$) αυξημένη όσον αφορά την αντίστοιχη όταν τα μέταλλα βρίσκονταν μόνα τους στο διάλυμα ($73,0\pm 1,3\%$ αντί $68,6\pm 1,4\%$ στην περίπτωση του Cr και $68,0\pm 1,2\%$ αντί $61,1\pm 1,4\%$ στην περίπτωση του Ni). Για το συγκεκριμένο μείγμα η χρήση 600 ppm φουλβικών οξέων (Σχήμα 19) επέδειξε διαφορετικά αποτελέσματα. Συγκεκριμένα, όσον αφορά το Cr παρουσιάστηκε σημαντική ($P<0,05$) μείωση της δέσμησης κατά 57,1%, ενώ για το Ni παρουσιάστηκε σημαντική ($P<0,05$) μείωση της δέσμησης κατά 13,2%.

Στην περίπτωση του μείγματος «Cr+Pb» και των χουμικών οξέων (Σχήμα 18) παρουσιάστηκε σημαντικά ($P<0,05$) μειωμένη μόνο για τον Pb (κατά 18,8%) σε σχέση με την αντίστοιχη που είχε όταν βρίσκονταν μόνος του στο διάλυμα. Για το συγκεκριμένο μείγμα η χρήση 600 ppm φουλβικών οξέων (Σχήμα 19) παρουσίασε σημαντική ($P<0,05$) μείωση της δέσμησης κατά 8,1% για το Cr, ενώ για το Pb αυξήθηκε σημαντικά ($P<0,05$) κατά 31,1%.

Στην περίπτωση του μείγματος «Cu+Ni» και των χουμικών οξέων (Σχήμα 18) η δέσμηση και των δυο μετάλλων παρουσιάστηκε σημαντικά ($P<0,05$) μειωμένη κατά 26,5% (Cu) και κατά 75,4% (Ni). Για το συγκεκριμένο μείγμα η χρήση 600 ppm φουλβικών οξέων (Σχήμα 19) επέδειξε διαφορετικά αποτελέσματα. Συγκεκριμένα, όσον αφορά το Cu το ποσοστό δέσμησης αυξήθηκε σημαντικά ($P<0,05$) κατά δέκα φορές ενώ, για το Ni αυξήθηκε σημαντικά ($P<0,05$) κατά 146,1%.

Στην περίπτωση του μείγματος «Cu+Pb» και των χουμικών οξέων (Σχήμα 18) η δέσμηση του Cu παρουσιάστηκε σημαντικά ($P<0,05$) μειωμένη κατά 19,3%, ενώ η δέσμηση του Pb δεν παρουσίασε κάποια στατιστικά σημαντική διαφορά όσον αφορά την αντίστοιχη όταν το μέταλλο βρίσκονταν μόνο του στο διάλυμα ($82,0\pm 1,4\%$ αντί $81,3\pm 1,9\%$). Για το συγκεκριμένο μείγμα η χρήση 600 ppm φουλβικών οξέων (Σχήμα 19) επέδειξε σημαντική ($P<0,05$) αύξηση στη δέσμηση κατά δεκαπέντε φορές στην περίπτωση του Cu, ενώ για το Pb σημαντική ($P<0,05$) αύξηση κατά τρεις φορές.

Στην περίπτωση του μείγματος «Ni+Pb» και των χουμικών οξέων (Σχήμα 18) η δέσμηση του Ni παρουσιάστηκε σημαντικά ($P<0,05$) αυξημένη όσον αφορά την αντίστοιχη όταν το μέταλλο βρίσκονταν μόνο του στο διάλυμα ($67,0\pm 1,2\%$ αντί $61,1\pm 1,4\%$) ενώ, η δέσμηση του μολύβδου παρουσιάστηκε σημαντικά ($P<0,05$) μειωμένη κατά 13,9%. Για το συγκεκριμένο μείγμα η χρήση 600 ppm φουλβικών οξέων

(Σχήμα 19) επέδειξε διαφορετικά αποτελέσματα. Συγκεκριμένα, όσον αφορά το Ni το ποσοστό δέσμευσης αυξήθηκε σημαντικά ($P<0,05$) κατά 42,9%, ενώ για το Pb μειώθηκε σημαντικά ($P<0,05$) κατά 32,4%.

Όπως φάνηκε παραπάνω με την χρήση συστήματος δύο μετάλλων υπάρχει περίπτωση η δέσμευση από τα χουμικά και φουλβικά οξέα να αυξηθεί επιλεκτικά για ένα από αυτά ή και για τα δύο μέταλλα. Σε αυτές τις περιπτώσεις πιθανόν η σύνδεση του ενός από τα μέταλλα να τροποποιεί τη δομή των χουμικών ή των φουλβικών οξέων με τέτοιο τρόπο ώστε νέες θέσεις στο μόριο του οξέως να διατίθενται για ισχυρή σύνδεση με τα μέταλλα ή παλιές θέσεις που προσέφεραν ασταθή σύνδεση να ισχυροποιούνται. Το αντίθετο πιθανόν συμβαίνει στις περιπτώσεις όπου τα μέταλλα συνδέονται στις ίδιες θέσεις οπότε υπάρχει ανταγωνισμός με αποτέλεσμα να μειώνεται το ποσοστό δέσμευσης για το ένα από αυτά ή και για τα δύο.

VI. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από την παρούσα μελέτη βρέθηκε ένας χαμηλού σχετικά κόστους και υψηλής αποδοτικότητας τρόπος για την μείωση των επιπέδων των βαρέων μετάλλων στο πόσιμο νερό. Χρησιμοποιήθηκαν χουμικά και φουλβικά οξέα τα οποία απομονώθηκαν από λιγνίτη. Το γεγονός ότι ο λιγνίτης είναι άφθονος και φθηνός τον κάνει αυτόματα μια ελκυστική πηγή χουμικών και φουλβικών οξέων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επεξεργασία του πόσιμου νερού.

Η μελέτη της επίδρασης των χουμικών και φουλβικών οξέων στην τοξικότητα του καδμίου, του χρωμίου, του χαλκού, του νικελίου και του μολύβδου έδειξε ότι η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων επηρεάζεται από την παρουσία των χουμικών και φουλβικών οξέων με διαφορετικό τρόπο. Μείωση της περιεκτικότητας όλων των μετάλλων που μελετήθηκαν λόγω συμπλοκοποίησης παρατηρήθηκε στην περίπτωση της προσθήκης χουμικών οξέων ενώ, στην περίπτωση των φουλβικών οξέων παρατηρήθηκε μείωση μόνο στο χρώμιο και μολύβδο.

Όταν μελετήθηκε η ικανότητα δέσμευσης παρουσία δύο μετάλλων δεν υπήρχε το ίδιο αποτέλεσμα σε κάθε περίπτωση. Πάλι η προσθήκη χουμικών οξέων μείωσε την συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στο νερό αλλά σε ποσοστά στις περισσότερες περιπτώσεις διαφορετικά από εκείνα που βρέθηκαν όταν στο διάλυμα υπήρχε ένα μόνο μέταλλο. Πιθανόν η συμπλοκοποίηση με ταυτόχρονη ύπαρξη δύο βαρέων μετάλλων τροποποιεί τη δομή των χουμικών και φουλβικών οξέων με τέτοιο τρόπο ώστε νέες θέσεις στο μόριο των οξέων να διατίθενται για ισχυρή σύνδεση ή παλιές θέσεις που προσέφεραν ασταθή σύνθεση να ισχυροποιούνται.

Συνεπώς, περαιτέρω έρευνα θα πρέπει να γίνει για να βελτιστοποιηθούν οι συνθήκες pH και θερμοκρασίας αλλά και να βρεθεί η βέλτιστη συγκέντρωση χουμικών ή/και φουλβικών οξέων με σκοπό την μεγιστοποίηση της ικανότητας δέσμευσης βαρέων μετάλλων σε πόσιμο νερό. Πρόσθετες μελέτες θα πρέπει επίσης να διεξαχθούν σε περισσότερα μέταλλα και συνδυασμούς μετάλλων. Τέλος, επιπλέον μελέτη χρειάζεται για την εύρεση των χημικών τύπων των χουμικών και φουλβικών οξέων που απομονώθηκαν από λιγνίτη και κυρίως για την εύρεση των θέσεων στις οποίες πραγματοποιούνται οι συνδέσεις του κάθε μετάλλου στο μόριό τους.

VII. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική

1. **Κοινή Υπουργική Απόφαση (Κ.Υ.Α) Υ2/2600/2001** (ΦΕΚ 892/Β'/11-7-2001). Ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης, σε συμμόρφωση προς την οδηγία 98/83/ΕΚ του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης της 3^{ης} Νοεμβρίου 1998. **Εφημερίδα της Κυβερνήσεως**, 892, 12865-12880.
2. **Οδηγία 80/778/ΕΟΚ** του Συμβουλίου της 15^{ης} Ιουλίου 1980 περί της ποιότητας του πόσιμου νερού. **Επίσημη Εφημερίδα των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων**, L 229, 255-273.
3. **Οδηγία 98/83/ΕΚ** του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης της 3^{ης} Νοεμβρίου 1998 σχετικά με την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης. **Επίσημη Εφημερίδα των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων**, L 330, 32-54.

Διαδίκτυο

1. **Great Plains Energy Corridor.** Διαθέσιμο στο διαδίκτυο: <http://energynd.files.wordpress.com/2012/03/1122714821.jpg> (πρόσβαση: 13 Ιουνίου 2012).
2. **Humintech.** Διαθέσιμο στο διαδίκτυο: <http://www.humintech.com/pdf/humicfulvicacids.pdf> (πρόσβαση: 25 Ιανουαρίου 2013).
3. **Wikipedia (a).** Διαθέσιμο στο διαδίκτυο: <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/3/3c/EDTA.svg> (πρόσβαση: 7 Ιανουαρίου 2013).
4. **Wikipedia (b).** Διαθέσιμο στο διαδίκτυο: <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/50/Diethylenetriaminpentaessigs%20C3%A4ure.svg> (πρόσβαση: 7 Ιανουαρίου 2013).
5. **Wikipedia (c).** Διαθέσιμο στο διαδίκτυο: http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/a/aa/Humic_acid.gif (πρόσβαση: 7 Ιανουαρίου 2013).
6. **Wikipedia (d).** Διαθέσιμο στο διαδίκτυο: http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/0b/Fulvic_acid.png (πρόσβαση: 7 Ιανουαρίου 2013).
7. **Wikipedia (e).** Διαθέσιμο στο διαδίκτυο: http://en.wikipedia.org/wiki/Humic_acid (πρόσβαση: 7 Ιανουαρίου 2013).
8. **Η χημική ένωση του μήνα.** Διαθέσιμο στο διαδίκτυο: http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_EDTA.htm (πρόσβαση: 18 Ιανουαρίου 2013).

Ξένα

1. **Abadin A, Ashizawa A, Stevens Y-W, Llados F, Diamond G, Sage G, Citra M, Quinones A, Bosch B.J and Swarts S.G.** *Toxicological Profile for Lead.* Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2007. Atlanta.

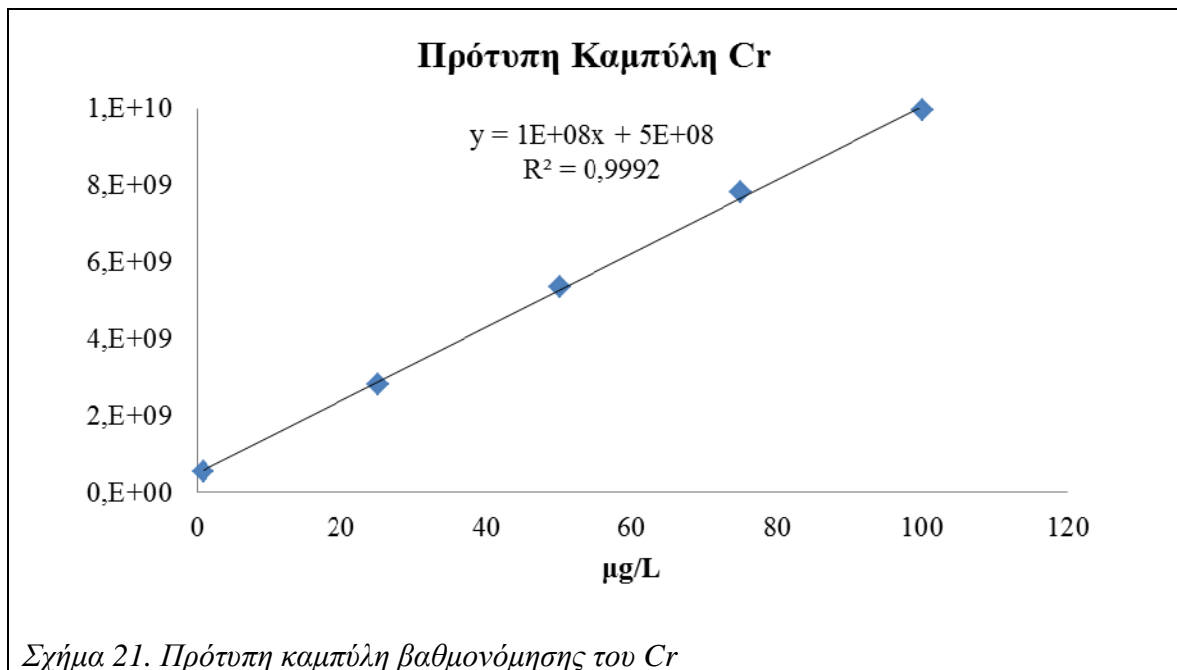
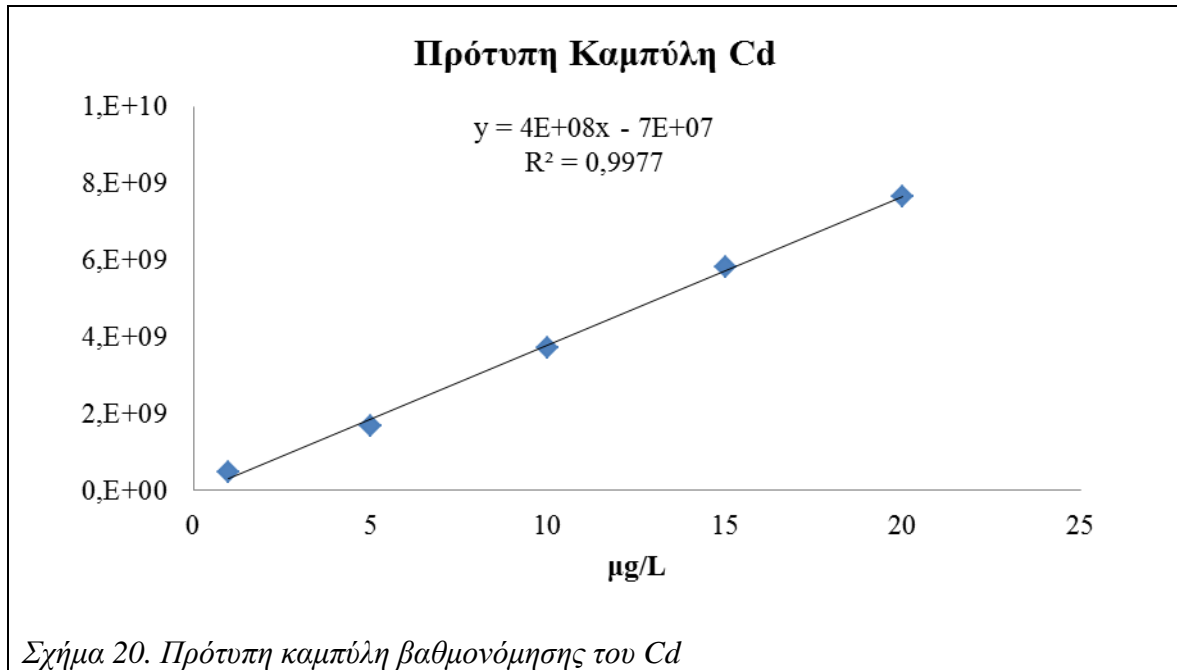
2. **ASTM D4959-07**: «*Standard Test Method for Determination of Water (Moisture) Content of Soil By Direct Heating*». **The American Society for Testing and Materials**. 1993, Philadelphia.
3. **Bandiera M, Mosca G and Vameralli T**. «*Humic acids affect root characteristics of fodder radish (*Raphanus sativus* L. var. *oleiformis* Pers.) in metal-polluted wastes*». **Desalination** 246, 2009, 78-91.
4. **Bartoňová L, Čech B, Ruppenthalová L, Majvelderova V, Juchelková D and Klika Z**. «*Effect of unburned carbon content in fly ash on the retention of 12 elements out of coal-combustion flue gas*». **Journal of Environmental Sciences (China)** 24 (9), 2012, 1624-1629.
5. **Christl I, Milne C.J, Kinniburgh D.G and Kretzschmar R**. «*Relating ion binding by fulvic and humic acids to chemical composition and molecular size. 2. Metal binding*». **Environ Sci Technol.** 35 (12), 2001, 2512-2517.
6. **Claret F, Tournassat C, Crouzet C, Gaucher E.C, Schäfer T, Braibant G and Guyonnet D**. «*Metal speciation in landfill leachates with a focus on the influence of organic matter*». **Waste Management** 31, 2011, 2036-2045.
7. **Dorsey A, Ingerman L and Swarts S**. *Toxicological Profile for Copper*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2004. Atlanta.
8. **Doskočil L and Pekař M**. «*Removal of metal ions from multi-component mixture using natural lignite*». **Fuel Processing Technology** 101, 2012, 29-34.
9. **Duffus J.H**. «*Heavy metals – a meaningless term?*» **Pure and Applied Chemistry** 74, 2002, 793-807.
10. **Ghabbour E.A, Davies G, Daggett J.L.Jr, Worgul C.A, Wyant G.A and Sayedbagheri M-M**. «*Measuring the Humic Acids Content of Commercial Lignites and Agricultural Top Soils in the National Soil Project*». **Annals of Environmental Science** 6, 2012, 1-12.
11. **Guthrie J.W, Mandal R, Salam M.S.A, Hassan N.M, Murimboh J, Chakrabarti C.L, Back M.H and Grégoire D.C**. «*Kinetic studies of nickel speciation in model solutions of a well-characterized humic acid using the competing ligand exchange method*». **Analytica Chimica Acta** 480, 2003, 157-169.
12. **Holleman A.F and Wiberg E**. *Inorganic Chemistry*. Academic Press, 2001. San Diego.
13. **International Agency for Research on Cancer (IARC) monographs**. *A review of human carcinogens. Arsenic, metals, fibres, and dusts*. WHO Press. 100C, 2012. Lyon.
14. **Janoš P**. «*Separation methods in the chemistry of humic substances*». **Journal of Chromatography A** 983, 2003, 1-18.
15. **Ji Y**. «*Simultaneous adsorption of nickel ions and humic acid onto an activated carbon*». National Undergraduate Research Opportunities Programme Congress 2010. 15th NUROP @School of Computing. National University of Singapore.
16. **Kang J, Zhang Z and Wang J.J**. «*Influence of humic substances on bioavailability of Cu and Zn during sewage sludge composting*». **Bioresource Technology** 102, 2011, 8022-8026.
17. **Kinniburgh D.G, Milne C.J, Benedetti M.F, Pinheiro J.P, Filius J, Koopal L.K and van Riemsdijk W.H**. «*Metal ion binding by humic acid: application of the NICA-Donnan model*». **Environmental Science and Technology** 30 (5), 1996, 1687-1698.
18. **Kinniburgh D.G, Milne C.J, Benedetti M.F, Pinheiro J.P, Filius J, Koopal L.K and Van Riemsdijk W.H**. «*Metal ion binding by humic acid: application of the NICA-Donnan model*». **Environ. Sci. Technol.** 30, 1996, 1687-1698.

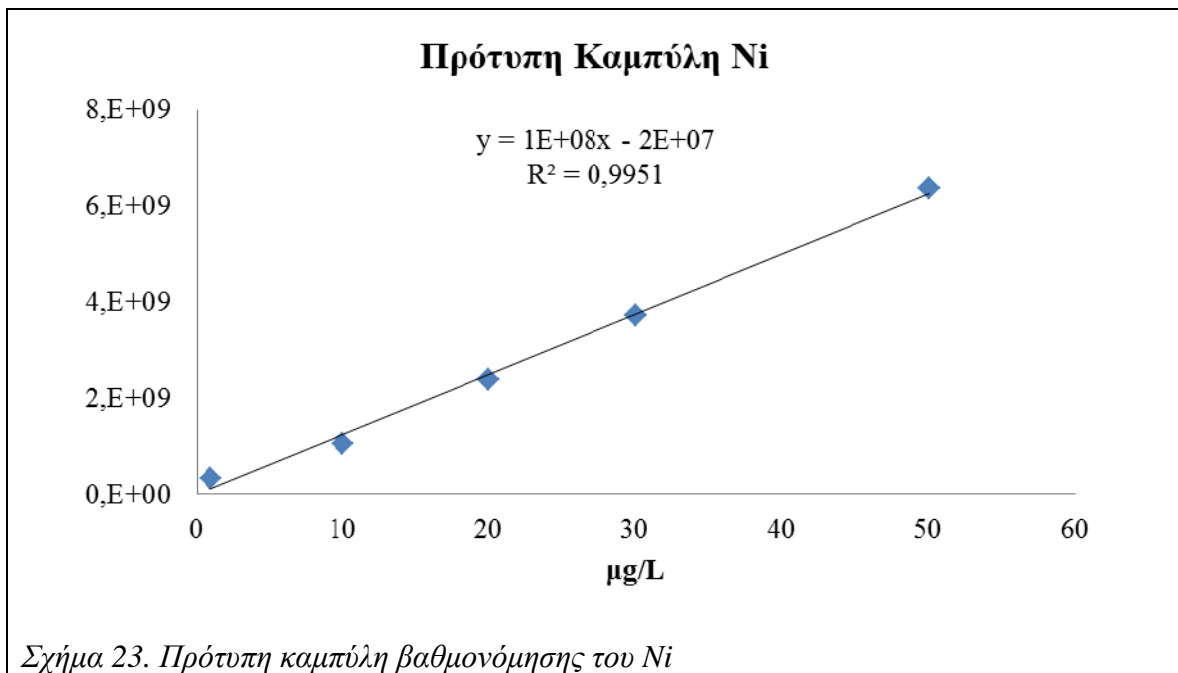
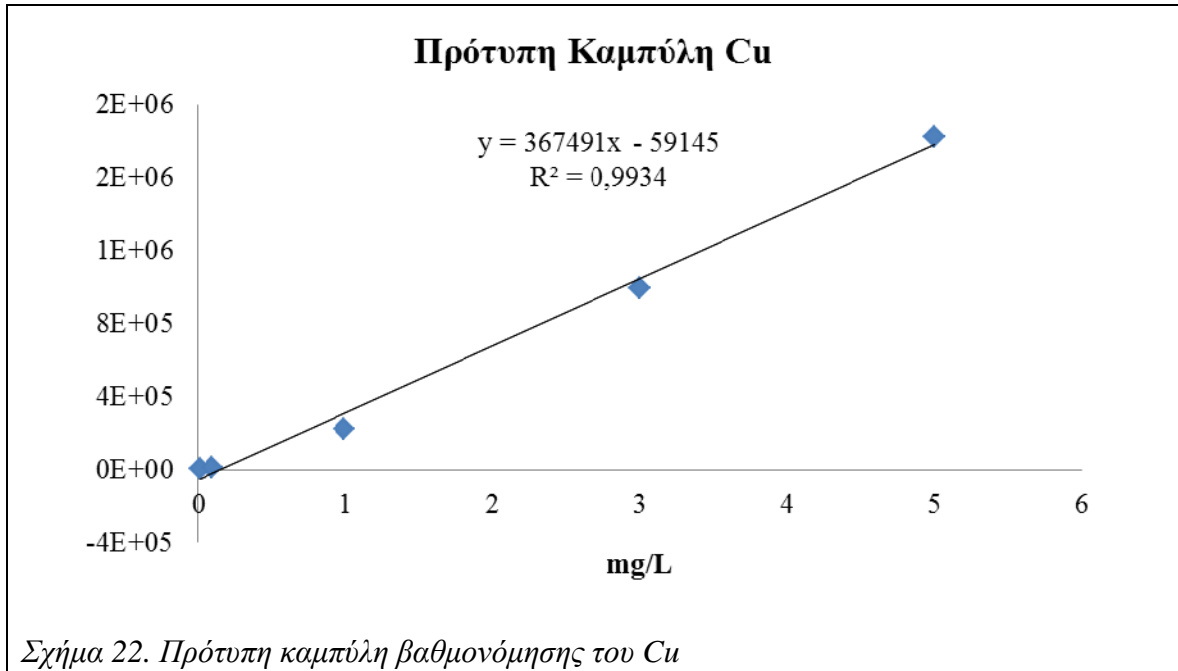
19. **Koopmans G.F. and Groenenberg J.E.** «*Effects of soil oven-drying on concentrations and speciation of trace metals and dissolved organic matter in soil solution extracts of sandy soils*». **Geoderma** 161, 2011, 147-158.
20. **Laub R.** «*Acute systemic toxicity studies of natural product and synthetic humates*». Laub BioChem Corp, August 1998 (<http://www.solviral.com/pdf/toxicity.pdf>).
21. **Lim M and Kim M-J.** «*Effectiveness of Potassium Ferrate (K₂FeO₄) for Simultaneous Removal of Heavy Metals and Natural Organic Matters from River Water*». **Water, Air, & Soil Pollution** 211, 2010, 313-322.
22. **Lotosh T.D.** «*Experimental bases and prospects for the use of humic acid preparations from peat in medicine and agricultural production*». **Nauchnye Doki Vyss Shkoly Biol Nauki** 10, 1991, 99-103.
23. **Lubal P, Široký D, Fetsch D and Havel J.** «*The acidobasic and complexation properties of humic acids Study of complexation of Czech humic acids with metal ions*». **Talanta** 47, 1998, 401-412.
24. **Mak M.S.H and Lo I.M.C.** «*Influences of redox transformation, metal complexation and aggregation of fulvic acid and humic acid on Cr(VI) and As(V) removal by zero-valent iron*». **Chemosphere** 84, 2011, 234-240.
25. **Malik A.** «*Metal bioremediation through growing cells*». **Environment International** 30, 2004, 261-278.
26. **Meems N, Steinberg C.E.W and Wiegand C.** «*Direct and interacting toxicological effects on the waterflea (Daphnia magna) by natural organic matter, synthetic humic substances and cypermethrin*». **The Science of the Total Environment** 319, 2004, 123-136.
27. **Mizera J, Mizerová G, Machovič V and Borecká L.** «*Sorption of cesium, cobalt and europium on low-rank coal and chitosan*». **Water Research** 41, 2007, 620-626.
28. **Mosley R.** «*Field trials of dairy cattle*». Non-published research. Enviromate, Inc. August 1996.
29. **Pandey A.K, Pandey S.D and Misra V.** «*Stability Constants of Metal-Humic Acid Complexes and Its Role in Environmental Detoxification*». **Ecotoxicology and Environmental Safety** 47, 2000, 195-200.
30. **Pehlivan E and Arslan G.** «*Comparison of adsorption capacity of young brown coals and humic acids prepared from different coal mines in Anatolia*». **Journal of Hazardous Materials B** 138, 2006, 401-408.
31. **Pentari D, Perdikatsis V, Katsimicha D and Kanaki A.** «*Sorption properties of low calorific value Greek lignites: Removal of lead, cadmium, zinc and copper ions from aqueous solutions*». **Journal of Hazardous Materials** 168, 2009, 1017-1021.
32. **Petronio B.M, Cardelicchio N, Calace N, Pietroletti M, Pietrantonio M and Caliandro L.** «*Spatial and Temporal Heavy Metal Concentration (Cu, Pb, Zn, Hg, Fe, Mn, Hg) in Sediments of the Mar Piccolo in Taranto (Ionian Sea, Italy)*». **Water, Air, & Soil Pollution** 223, 2012, 863-875.
33. **Pospíšilová L, Fasurová N, Barančíková G and Liptaj T.** «*Spectral characteristics of humic acids isolated from south Moravian lignite and soils*». **Petroleum & Coal** 50 (2), 2008, 30-36.
34. **Quan G and Yan J.** «*Binding Constants of Lead by Humic and Fulvic Acids Studied by Anodic Stripping Square Wave Voltammetry*». **Russian Journal of Electrochemistry** 46, 2010, 90-94.
35. **Ritchie J.D and Perdue E.M.** «*Proton-binding study of standard and reference fulvic acids, humic acids, and natural organic matter*». **Geochimica et Cosmochimica Acta** 67, 2003, 85-96.

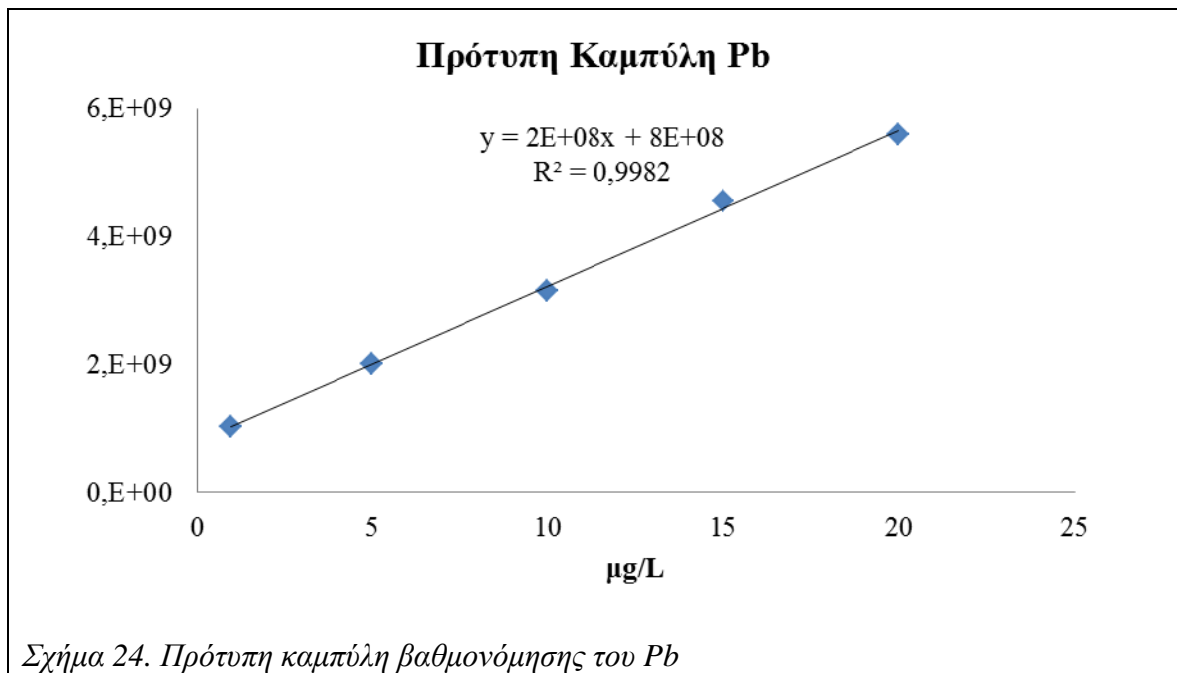
36. **Sinicropi M.S, Amantea D, Caruso A, Saturnino C.** «*Chemical and biological properties of toxic metals and use of chelating agents for the pharmacological treatment of metal poisoning*». **Archives of Toxicology** 84, 2010, 501-520.
37. **Sorvari J and Sillanpää M.** «*Influence of metal complex formation on heavy metal and free EDTA and DTPA acute toxicity determined by Daphnia magna*». **Chemosphere** 33 (6), 1996, 1119-1127.
38. **Stepchenko L.M, Zhorina L.V and Kravtsova L.V.** «*The effect of sodium humate on metabolism and resistance in highly productive poultry*». *Nauchnye Doki Vyss Shkoly Biol Nauki.* 10, 1991, 90-95.
39. **Tan K.H.** *Environmental Soil Science.* Marcel Dekker. 3rd edition. 2009. New York.
40. **Tang J and Johannesson K.H.** «*Ligand extraction of rare earth elements from aquifer sediments: Implications for rare earth element complexation with organic matter in natural waters*». **Geochimica et Cosmochimica Acta** 74 (23), 2010, 6690-6705.
41. **Thiel K.D, Helbig B, Klöcking R, Wutzler P, Sprössig M and Schweizer H.** «*Comparison of the in vitro activities of ammonium humate and of enzymically oxidized chlorogenic and caffeic acids against type 1 and type 2 human herpes virus (author's transl)*». **Pharmazie** 36 (1) 1981, 50-53.
42. **Wu J, Zhang H, Yao Q.S, Shao L.M and He P.J.** «*Toward understanding the role of individual fluorescent components in DOM-metal binding*». **Journal of Hazardous Materials** 215-216, 2012, 294-301.
43. **Xiong X, Li Y.X, Yang M, Zhang F.S and Li W.** «*Increase in complexation ability of humic acids with the addition of ligneous bulking agents during sewage sludge composting*». **Bioresource Technology** 101, 2010, 9650-9653.
44. **Zhang S Guo Z, Xu J, Niu H, Chen Z and Xu J.** «*Effect of environmental conditions on the sorption of radiocobalt from aqueous solution to treated eggshell as biosorbent*». **J Radioanal Nucl Chem** 288, 2011, 121-130.
45. **Zhao G, Wu X, Tan X and Wang X.** «*Sorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions: A Review*». **The Open Colloid Science Journal** 4, 2011, 19-31.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

Οι πρότυπες καμπύλες βαθμονόμησης όλων των βαρέων μετάλλων παρατίθενται παρακάτω. Η πρότυπη εξίσωση καθώς και ο συντελεστής γραμμικότητας (R^2) διακρίνονται στα διαγράμματα.







Οι παραπάνω πρότυπες καμπύλες βαθμονόμησης χρησιμοποιήθηκαν για τον ακριβή προσδιορισμό της συγκέντρωσης των μετάλλων με το ICP-OES.