



Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΥΓΕΙΑΣ

ΤΜΗΜΑ ΙΑΤΡΙΚΗΣ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

Εφαρμοσμένη Δημόσια Υγεία και Περιβαλλοντική Υγιεινή «ΠΟΙΟΤΗΤΑ-ΑΣΦΑΛΕΙΑ
ΥΔΑΤΩΝ ΚΑΙ ΔΗΜΟΣΙΑ ΥΓΕΙΑ»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Συγκριτική μελέτη ανίχνευσης βαρέων μετάλλων σε δείγματα πόσιμου ύδατος και
νερών αρδευτικών γεωτρήσεων σε περιοχές της Ανατολικής Θεσσαλίας (Λάρισας και
Μαγνησίας)

ΧΡΗΣΤΟΣ Ι. ΜΠΑΛΑΗΣ

ΛΑΡΙΣΑ 2010



Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΥΓΕΙΑΣ

ΤΜΗΜΑ ΙΑΤΡΙΚΗΣ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

Εφαρμοσμένη Δημόσια Υγεία και Περιβαλλοντική Υγιεινή «ΠΟΙΟΤΗΤΑ-ΑΣΦΑΛΕΙΑ
ΥΔΑΤΩΝ ΚΑΙ ΔΗΜΟΣΙΑ ΥΓΕΙΑ»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Συγκριτική μελέτη ανίχνευσης βαρέων μετάλλων σε δείγματα πόσιμου ύδατος και
νερών αρδευτικών γεωτρήσεων σε περιοχές της Ανατολικής Θεσσαλίας (Λάρισας και
Μαγνησίας)

ΧΡΗΣΤΟΣ Ι. ΜΠΑΛΑΗΣ

ΛΑΡΙΣΑ 2010

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ.

ΟΛΓΑ ΓΚΟΡΤΖΗ: *Επιβλέπουσα, Επίκουρη Καθηγήτρια του τμήματος Τεχνολογίας τροφίμων του ΑΤΕΙ Καρδίτσας.*

ΑΝΤΡΕΑΣ ΤΣΑΚΑΛΩΦ, *Επίκουρος Καθηγητής του τμήματος Ιατρικής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.*

ΣΤΑΥΡΟΣ ΛΑΛΑΣ *Αναπληρωτής Καθηγητής του τμήματος Τεχνολογίας τροφίμων του ΑΤΕΙ Καρδίτσας.*

Στο θείο μου Ντίνο ...

Στην οικογένειά μου ...

Συγκριτική μελέτη ανίχνευσης βαρέων μετάλλων σε δείγματα πόσιμου ύδατος και νερών αρδευτικών γεωτρήσεων σε περιοχές της Ανατολικής Θεσσαλίας (Λάρισας και Μαγνησίας).

Περίληψη

Ο σκοπός της παρούσας μελέτης είναι η συγκριτική καταγραφή της συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων σε νερά δικτύων ύδρευσης και σε αρδευτικές γεωτρήσεις των Νομών Λάρισας και Μαγνησίας. Κατά την περίοδο του Μαΐου του έτους 2009, ελήφθησαν συνολικά 32 δείγματα από δίκτυα ύδρευσης και από αρδευτικές γεωτρήσεις, από 17 αγροτικούς οικισμούς της Λάρισας και της Μαγνησίας, κατά μήκος της Λεκάνης της Ανατολικής Θεσσαλίας από το ύψος της Τερψιθέας Λάρισας μέχρι την Ν.Αγχίαλο Μαγνησίας. Η δειγματοληψία επαναλήφθηκε τον Αύγουστο του 2009 από τις ίδιες θέσεις. Έγινε προσδιορισμός τριών μετάλλων, Μολύβδου(Pb), Καδμίου(Cd) και Χρωμίου(Cr) με την τεχνική της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης συνδεδεμένη με φούρνο Γραφίτη.

Στη συντριπτική πλειοψηφία των δειγμάτων δεν ανιχνεύθηκαν συγκεντρώσεις Pb και Cd. Αντίθετα βρέθηκαν συγκεντρώσεις Cr(ολικού) που κυμαινόταν σε μέτρια και υψηλά επίπεδα, με βάση τη νομοθεσία της χώρας μας, σε σημαντικό αριθμό δειγμάτων. Μελετήθηκε η εποχική διακύμανση του Cr χωρίς να διαγνωστεί σαφή τάση αύξησης της συγκέντρωσης παρά το γεγονός ότι σε 16 από τα 31 δείγματα παρατηρήθηκε μικρή κατά κανόνα αύξηση της συγκέντρωσης κατά το μήνα Αύγουστο, η οποία είναι πολύ πιθανό να συνδέεται με την πτώση του υδροφόρου ορίζοντα την περίοδο του Καλοκαιριού.

Μελετήθηκε η επίδραση της θέσης της δειγματοληψίας και κατ' επέκταση η συσχέτιση της ανθρωπογενούς δραστηριότητας (βιομηχανική ζώνη Μαγνησίας) και του γεωλογικού υπόβαθρου, σε δείγματα Χρωμίου υψηλών συγκεντρώσεων. Η μεγάλη διασπορά των δειγμάτων με υψηλές συγκεντρώσεις Cr(ολικού) σε ευρεία γεωγραφικά όρια δεν κατέδειξε σημειακή ρύπανση.

Τέλος η μελέτη εστιάστηκε στους οικισμούς Αρμένιο Λάρισας, Στεφανοβίκειο και Αερινό Μαγνησίας όπου βρέθηκαν οι πιο υψηλές συγκεντρώσεις σε Cr(Ολικό) και προχώρησε στον προσδιορισμό του Cr(VI) στους οικισμούς αυτούς. Χρησιμοποιήθηκε ο απευθείας φωτομετρικός προσδιορισμός Cr(VI) σε ασθενώς ρυπασμένα υδατικά δείγματα. Διαπιστώθηκε ότι το 90% και πλέον(κατά μέσο όρο) του Cr βρίσκεται στη μορφή Cr(VI).

Μελετώντας το γεωλογικό υπόβαθρο των περιοχών στις οποίες εντοπίστηκαν υψηλές συγκεντρώσεις, διαπιστώσαμε την ύπαρξη πετρωμάτων σερπεντινίτη αλλά και χρωμίτη στα υψώματα Αερινού, Βελεστίνου και Αγναντερής. Πρόσθετα εστίασαμε την προσοχή μας στις αλουβιακές προσχώσεις στη λεκάνη της Κάρλας και στην περιοχή του Αερινού και Περιβλεπτου, καθώς και τα ρήγματα που συνδέουν γεωλογικά αυτές τις περιοχές μεταξύ τους. Έτσι λαμβάνοντας υπόψη ότι από πρόσφατες μελέτες σε περιοχές

με αντίστοιχα γεωλογικά υπόβαθρα, έχουν προκύψει σαφή συμπεράσματα για την παρουσία Cr (VI) ή τη μετατροπή του Cr (III) σε Cr (VI), μπορούμε με αρκετά μεγάλη πιθανότητα να θεωρήσουμε τον γεωλογικό παράγοντα ως την κύρια αιτία της παρουσίας αυτού του μετάλλου στα υπόγεια ύδατα στην περιοχή της μελέτης.

Abstract

The purpose of this study is to compare the heavy-metals concentration in water supply systems and irrigation wells in the counties of Larissa and Magnesia. During May of 2009, 32 samples from water main and irrigation wells have been taken from 17 agrarian villages from Larissa and Magnesia regions. Mainly the area of research is along the eastern part of Thessaly, from Terpsithea, Larissa to N. Anchialos, Magnesia. The sampling was repeated from the same areas in August 2009. Three heavy metals were specified, lead (Pb), cadmium (Cd) and chromium (Cr), using the technique of atomic absorption spectrometry coupled with graphite furnace.

In the vast majority of the samples, no concentrations of Pb and Cd were detected. On the contrary, in a significant number of samples, moderate and high levels of Cr(total) according to the Greek law, were detected. In addition, the seasonal variation of Cr was studied. There was no diagnosis of a clear trend of increasing concentration despite the fact that 13 out of 16 samples had a slight increase during August. This is probably related with the decline of aquifer during summer time.

Moreover, the effect of sampling location and thus the relationship between human activities (industrial zone of Magnesia) and geological background in samples in high concentrations of Chromium was studied. The spread of highly concentrated Cr(total) samples in a broad geographical boundaries have not demonstrated a point pollution.

Finally, this study focused on the villages Armenio, Stefanovikio and Aerino in which the highest concentrations of Cr (total) were found and proceeded to the determination of Cr (VI) in these settlements. The technique of direct photometric determination of Cr (VI) in weakly polluted water samples was used. It was found that more than 90% (on average) of Cr was in the form of Cr (VI).

Studying the geological background of the areas where high concentrations identified, we spotted the existence of serpentinite rock and chromite in the highlands of Aerino, Velestino and Agnanterou, the alluvial basin of Karla (Stefanobikio) and the alluvial basin around Aerino and Perivlepto in addition to the geological faults that connect these areas together. Taking into account the fact that recent studies in areas with similar geological backgrounds have emerged clear conclusions for the presence of Cr (VI) or the conversion of Cr (III) to Cr (VI), it can be said with great probability that the geological factor is the main cause of the presence of Cr (VI) in the groundwater of these areas.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Α.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.Εισαγωγή	1
2.Βαρέα Μέταλλα	5
3. Εξετασθέντα βαρέα μέταλλα	6
3.1 Μόλυβδος	7
3.1.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες	7
3.1.2 Οξειδωτικές βαθμίδες.....	8
3.1.3 Πηγές.....	8
3.1.4 Μηχανισμός Δράσης.....	9
3.1.5 Τοξικότητα Οξεία και Χρόνια.....	10
3.2 Κάδμιο.....	13
3.2.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες	13
3.2.2 Οξειδωτικές βαθμίδες.....	13
3.2.3 Πηγές.....	14
3.2.4 Μηχανισμός Δράσης.....	14
3.2.5 Τοξικότητα Οξεία και Χρόνια.....	15
3.3 Χρώμιο	16
3.3.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες	16
3.3.2 Οξειδωτικές βαθμίδες.....	17
3.3.3 Πηγές.....	18
3.3.4 Μηχανισμός Δράσης.....	21
3.3.5 Τοξικότητα Οξεία και Χρόνια.....	24

3.3.6 Φυτοτοξικότητα Cr(VI).....	26
4. Πόσιμο νερό και βαρέα μέταλλα -Νομοθεσία	27
5.Μέθοδοι ανάλυσης	30
6.Σκοπός της μελέτης.....	31
7.Οργανολογία	35
7.1 Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη	35
7.2 Φασματομετρία μοριακής απορρόφησης.....	37
 Β.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
8. Δειγματοληψία.....	40
8.1 Χρόνος δειγματοληψίας.....	41
8.2 Τρόπος δειγματοληψίας.....	41
9.Μεθοδολογίες ανάλυσης.....	42
9.1Προσδιορισμός Ph-Cod	42
9.2 ΕΛΟΤ EN ISO 15586.....	42
9.2.1Προσδιορισμός Μολύβδου	43
9.2.2 Προσδιορισμός Καδμίου.....	45
9.2.3 Προσδιορισμός Χρωμίου	47
9.3 ΕΛΟΤ EN ISO 18412-2006(Cr VI).....	49
10.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	52
10.1 Κατάλογος δειγμάτων	52
10.2 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα Cr-Cd-Pb(Ολικά).....	53
10.3 Αποτελέσματα ανά μέταλλο	54
10.3.1 Μόλυβδος	54

10.3.2 Κάδμιο	55
10.3.3 Χρώμιο.....	56
10.4 Εξασθενές χρώμιο.....	57
11.Επεξεργασία αξιολόγηση αποτελεσμάτων.....	58
11.1 Συνολική αξιολόγηση ποιότητας νερών.....	58
11.2 Επίδραση της εποχής δειγματοληψίας.....	58
11.3 Επίδραση της θέσης δειγματοληψίας	63
11.4 Αξιολογηση αποτελεσμάτων για τα επίπεδα του Χρωμίου.....	64
11.5 Συμπεράσματα	73
12.Βιβλιογραφία.....	75

Γ. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την Επιβλέπουσα κα. Όλγα Γκορτζή, Επίκουρη Καθηγήτρια του Τμήματος Τεχνολογίας τροφίμων του ΑΤΕΙ Καρδίτσας, για την ανάθεση του θέματος και την παρακολούθηση όλων των σταδίων της εργασίας αυτής.

Επίσης τον κ. Ανδρέα Τσακάλωφ, Επίκουρο Καθηγητή του τμήματος Ιατρικής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας και τον κ. Σταύρο Λαλά, Αναπληρωτή Καθηγητή του τμήματος Τεχνολογίας τροφίμων του ΑΤΕΙ Καρδίτσας, για την γόνιμη και αποδοτική συμβολή τους στην ολοκλήρωση της μελέτης.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω, τον κ. Μάνο Δασενάκη, Αναπληρωτή Καθηγητή, υπεύθυνο του διαπιστευμένου κατά ISO 17025 εργαστηρίου Χημείας Περιβάλλοντος του Εθνικού Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών για την παραχώρηση του εξοπλισμού για την ανάλυσης υδάτων, και τη κ. Βίκυ Πρασκευοπούλου, Διδάκτορα του Τμήματος Χημείας Περιβάλλοντος του Εθνικού Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, τεχνική υπεύθυνο αναλύσεων, για την βοήθεια και την τεχνογνωσία που μας προσέφερε στο κομμάτι των αναλύσεων των βαρέων μετάλλων.

Τον τεχνικό υπεύθυνο ποιότητας του διαπιστευμένου κατά ISO 17025 Περιφερειακού Εργαστηρίου Γεωργικών Εφαρμογών και Ανάλυσης Λιπασμάτων Λάρισας, Σάββα Παπαδόπουλο, για την παραχώρηση του εξοπλισμού για την ανάλυση του pH και της αγωγιμότητας των δειγμάτων και την αναλύτρια, Βάσω Γιαννή, για την υποστήριξη στο κομμάτι των αναλύσεων.

Τέλος, τον Γεωλόγο Μελετητή Αντώνη Μανάκο του ΙΓΜΕ Θεσσαλονίκης για την άψογη συνεργασία και την τεχνογνωσία που μας προσέφερε στην ερμηνία των γεωλογικών δεδομένων της περιοχής της μελέτης.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η αυξημένη ανησυχία για τη μείωση της περιβαλλοντικής ρύπανσης στη διάρκεια των τελευταίων τριάντα ετών έχει υποκινήσει την ενεργό συνεχιζόμενη έρευνα με θέμα την ανίχνευση βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον και ειδικότερα στο πόσιμο νερό. Και ενώ η σύγχρονη επιστήμη ακόμη διερευνά την δοσοεξαρτώμενη τοξική τους δράση, στην καταγεγραμμένη ιστορία υπάρχουν αναφορές δηλητηριάσεων από τα βαριά μέταλλα εξαιτίας της εκούσιας η ακούσιας χρήσης τους.

Χαρακτηριστικά αναφέρονται ιστορικά παραδείγματα όπως του Μολύβδου, ο οποίος σύμφωνα με ιστορικούς αποτέλεσε την αιτία της πτώσης της Ρωμαϊκής αυτοκρατορίας εξαιτίας του ότι χρησιμοποιούνταν ευρέως στα σκευή των Ρωμαίων με αποτέλεσμα πολλοί αυτοκράτορες να καταλήξουν με νευροψυχιατρικές και άλλες παθήσεις (Niargu J.O.1983) (πίνακας 1), του Αρσενικού αέρια του οποίου χρησιμοποιήθηκαν στο Β παγκόσμιο πόλεμο σαν χημικά όπλα, του Υδραργύρου ο οποίος προκάλεσε ευρεία δηλητηρίαση στους κατοίκους γύρω από τον Κόλπο Μινιμάτα της Ιαπωνίας τη δεκαετία του 1950 εξαιτίας αποβλήτων εργοστασίου που διοχετεύονταν επί χρόνια στον κόλπο και βιοσυσσωρεύονταν στα ψάρια, του Κάδμιου που προκάλεσε ασθένεια γνωστή ως Ιτάι-Ιτάι (Οστεομαλάκυνση) σε κατοίκους περιοχής της Ιαπωνίας οι οποίοι τρέφονταν με ρύζι που αρδεύονταν με νερό πλούσιο σε κάδμιο (Almeida P., 1998).

Πίνακας 1. Εκθεση των κοινωνικών τάξεων των Ρωμαίων στο Μόλυβδο

Estimated daily lead exposure ($\mu\text{g}/\text{day}$) during the Roman Empire

Constituent	Aristocrat	Plebian	Slave
Air	0.4	0.4	0.4
Water	5	0.1	5
Wine	180	15	1.1
Food	60	20	5
Miscellaneous	5	0	5
Total	250.4	35.5	16.5

Source: Nriagu, J. O. 1983. Saturnine gout among Roman aristocrats. *New England Journal of Medicine* 308:660-663.

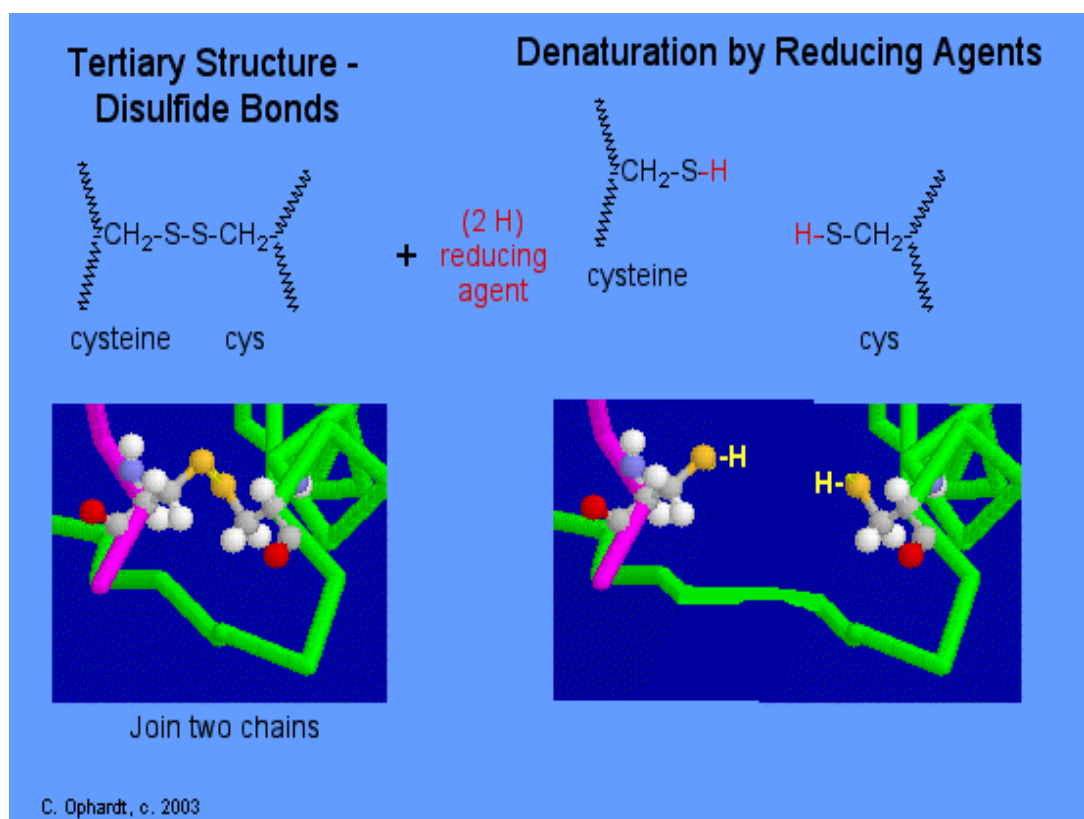
Σήμερα τα βαρέα μέταλλα σχετίζονται με πλήθος ανθρωπίνων δραστηριοτήτων καθώς η χρήση τους είναι κανόνας στη χημική βιομηχανία (παραγωγή χρωμάτων, φωτογραφικών υλικών, ηλεκτρονικού υλικού, παρασιτοκτόνων συσσωρευτών, πυρομαχικών κ.α.), στη μεταλλουργεία και στην τσιμεντοβιομηχανία. Άλλες σημαντικές πηγές βαρέων μετάλλων αποτελούν οι γεωργικές εργασίες (λιπάσματα, παρασιτοκτόνα) αλλά και η αποσάθρωση των μητρικών πετρωμάτων που επιταχύνεται με την ολόένα και αυξανόμενη πτώση του υδροφόρου ορίζοντα. Γενικά η παρακολούθηση της πορείας των βαρέων μετάλλων μετά την εισαγωγή τους στο οικοσύστημα γίνεται ιδιαίτερα δύσκολη καθώς μετακινούνται από τον ένα κρίκο της τροφικής αλυσίδας στον άλλον και συσσωρεύονται στους ζωντανούς οργανισμούς με τελική κατάληξη τον άνθρωπο. Έτσι ο κίνδυνος πολλαπλασιάζεται και ο άνθρωπος είναι ο τελικός αποδέκτης βιοσυσσωρευμένων ποσοτήτων από πολλές πηγές.

Τα βαρέα (τοξικά μέταλλα) θεωρούνται από τους πλέον επικίνδυνους ρύπους του περιβάλλοντος επειδή αυτά και οι ενώσεις τους σε αντίθεση με τις οργανικές τοξικές ουσίες, δεν αποικοδομούνται, αλλά παραμένουν ή συσσωρεύονται στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα. Επίσης εισέρχονται με ποικίλους τρόπους σε μικρούς ή μεγάλους βιο-γεωχημικούς κύκλους.

Σχεδόν όλα τα οργανικά συστήματα εμπλέκονται στην εκδήλωση τοξικότητας των βαρέων μετάλλων, με κυρίαρχα το Κεντρικό Νευρικό Σύστημα (ΚΝΣ), το Περιφερικό Νευρικό Σύστημα (ΠΝΣ), το αιματοποιητικό, το νεφρικό και το καρδιαγγειακό σύστημα. Σε μικρότερη έκταση, η τοξικότητα του Μολύβδου μπορεί να προσβάλλει τα οστεο-μυϊκά και αναπαραγωγικά συστήματα. Η επιρροή στα οργανικά συστήματα καθώς και η δριμύτητα της τοξικότητας διαφέρουν ανάλογα με το συγκεκριμένο μέταλλο το οποίο εμπλέκεται σε κάθε περίπτωση, την ηλικία του ατόμου και το επίπεδο τοξικότητας.

Ο ακριβής μηχανισμός δράσης των τοξικών μετάλλων στον ανθρώπινο οργανισμό είναι σε πολλές περιπτώσεις άγνωστος μέχρι σήμερα και είναι σίγουρο ότι θα μελετάται ακόμη για πολύ έως ότου βγουν ασφαλή συμπεράσματα. Σε γενικές γραμμές έχει επιβεβαιωθεί ότι, άλατα βαρέων μετάλλων συνήθως Hg^{+2} , Pb^{+2} , Ag^{+1} , Tl^{+1} , Cd^{+2} (δεδομένου

ότι είναι ιοντικά) αλληλεπιδρούν με τις πρωτεΐνες, με αποτέλεσμα τη δημιουργία αδιάλυτου πρωτεϊνικού άλατος μετάλλων. Βιοχημικά, ο μηχανισμός της τοξικής δράσης τους οφείλεται στην ισχυρή συγγένεια των μεταλλοκατιόντων τους με το θείο. Έτσι οι σουλφυδρυλικές ομάδες, -SH, οι οποίες συχνά εμφανίζονται στα ένζυμα που ελέγχουν την ταχύτητα των κρίσιμων μεταβολικών αντιδράσεων στο ζωντανό οργανισμό, ενώνονται εύκολα με τα κατιόντα των βαρέων μετάλλων που προσλήφθηκαν με την τροφή, ή με μόρια που περιέχουν μέταλλα (Εικ.1).



Εικόνα 1: Τα βαρέα μέταλλα διαρρηγνύουν δισουλφιδικές γέφυρες λόγω της υψηλής συγγένειας και της έλξης τους για το θείο, με αποτέλεσμα δομικές και λειτουργικές μεταβολές των πρωτεϊνών, τελικά αλληλεπιδρούν με τις ελεύθερες -SH ομάδες.

Έχει αποδειχθεί η συμμετοχή τους στην **οξειδωτική καταστροφή** (Εικ. 2) των κυτταρικών μεμβρανών (Valko M., 2005) γεγονός που διευκολύνει τις μεταλλάξεις στο εσωτερικό αυτών, διαδικασία που καταλήγει στην καρκινογένεση.



Εικόνα 2: Οξειδωτική αποικοδόμηση λιπιδικής διπλοστοιβάδας.

Στον αναπτυγμένο κόσμο, το πόσιμο νερό ή «νερό ανθρωπίνης κατανάλωσης» κατά τη νομοθεσία, προέρχεται αποκλειστικά ή σχεδόν αποκλειστικά από τον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα ο οποίος είναι και ο τελικός αποδέκτης ρυπαντών όπως τα βαρέα μέταλλα ειδικά σε περιοχές όπου οι πιθανές πηγές των βαρέων μετάλλων είναι παρούσες (βιομηχανικές ζώνες, περιοχές εντατικής γεωργίας, περιοχές με «ένοχο» γεωλογικό υπόβαθρο). Το γεγονός αυτό καθιστά το πόσιμο νερό μία από τις κύριες αιτίες έκθεσης του πληθυσμού στα τοξικά μέταλλα.

Κατά τα τελευταία τριάντα χρόνια, η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θεσπίσει μια σειρά νομοθετικών μέτρων που αποσκοπούν στη βελτίωση της ποιότητας του πόσιμου νερού.

Αντίθετα δεν υπάρχει αντίστοιχη οδηγία σχετικά με τα νερά άρδευσης τα οποία είναι πολλές φορές υπεύθυνα για τη μεταφορά ρυπαντών στην τροφική αλυσίδα. Η πιο πρόσφατη κοινή υπουργική απόφαση που έχει θεσπιστεί στη χώρα μας σε εναρμόνιση με την ευρωπαϊκή οδηγία (98/83/ΕΚ του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης της 3/11/98) είναι η ΚΥΑ Υ2/2600/2001 (ΦΕΚ 892/11.07.2001 τεύχος Β') αναφέρεται στην «Ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης» και ορίζει ανώτατες παραμετρικές τιμές για τα βαρέα μέταλλα στο πόσιμο νερό. Η συγκεκριμένη Κοινή Υπουργική Απόφαση έχει στόχο την προστασία της ανθρώπινης υγείας από τις δυσμενείς επιπτώσεις που οφείλονται στη ρύπανση ή στη μόλυνση του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης.

Γεγονός αναμφισβήτητο, σχετικά με τη θέσπιση τροποποιήσεων στην κοινοτική και εθνική νομοθεσία, αποτελεί η ολοένα και μεγαλύτερη πρόοδος στις τεχνικές ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης των ρυπαντών αυτών σε χαμηλότερα επίπεδα, γεγονός που επιτρέπει την ύπαρξη πειραματικών δεδομένων σε επίπεδα που ενδεχομένως στο παρελθόν θεωρούνταν ασφαλή.

2.Βαρέα Μέταλλα

Τα βαρέα μέταλλα αναφέρονται σε ένα τύπο χημικών στοιχείων πολλά από τα οποία είναι τοξικά για τον άνθρωπο. Παρότι έως σήμερα δεν υπάρχει επίσημος ορισμός της έκφρασης «βαρέων μετάλλων», χρησιμοποιείται ευρέως ως γενικός όρος με πολλούς διαφορετικούς ορισμούς όπως η ομάδα μετάλλων που η πυκνότητά τους είναι πάνω από 4 ή 5 ή 6 g/cm³ ή το ειδικό τους βάρος είναι μεγαλύτερο από 4 ή 5. Ο όρος χρησιμοποιείται συνήθως για τα ακόλουθα μέταλλα: κάδμιο (Cd), χρώμιο (Cr), χαλκός (Cu), υδράργυρος (Hg), νικέλιο (Ni), μόλυβδος (Pb) και ψευδάργυρος (Zn). Συχνά στους μη συμβατικούς αυτούς ρύπους, περιλαμβάνονται και ελαφρύτερα στοιχεία όπως αργίλιο Al και βηρύλλιο Be και μεταλλοειδή όπως αρσενικό As, σελήνιο Se και αντιμόνιο Sb. Ορισμένα από τα μέταλλα, όπως ο σίδηρος (Fe) και το τρισθενές χρώμιο (Cr³⁺), αποτελούν απαραίτητα ιχνοστοιχεία για τον ανθρώπινο οργανισμό ενώ άλλα, όπως ο υδράργυρος (Hg), το κάδμιο (Cd), ο μόλυβδος (Pb), το νικέλιο (Ni) και το αρσενικό(As), παρουσιάζουν πολύ υψηλή τοξικότητα ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Η τοξικότητά τους διαφοροποιείται ανάλογα με τη μορφή με την οποία είναι διαθέσιμα στο περιβάλλον. Τα βαρέα μέταλλα

δημιουργούν νευροφυσιολογικές διαταραχές και μεταλλάξεις στον οργανισμό (Wright R.O., Baccarelli A., 2007) έχουν επίδραση στην ενζυμική και ορμονική δραστηριότητα, στην αναπαραγωγή και σε άλλες βασικές λειτουργίες του οργανισμού. Είναι υπεύθυνα για καρκινογενέσεις και τερατογενέσεις (Hayes R., 1997).

Σε ότι αφορά στην διαφοροποίηση της τοξικότητας των μετάλλων ανάλογα με τη φυσική κατάσταση που είναι διαθέσιμα, μπορεί να αναφερθεί το παράδειγμα του Hg. Ο υγρός Hg είναι λιγότερο τοξικός από τον αέριο Hg, που μέσω των πνευμόνων διαχέεται στο αίμα και καταλήγει στον εγκέφαλο προκαλώντας σοβαρές βλάβες στο κεντρικό νευρικό σύστημα. Τα μέταλλα δεν βιοαποδομούνται, είναι όμως εφικτή η βιομετατροπή τους από τη μία χημική μορφή σε μία άλλη. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το εξασθενές χρώμιο (Cr VI) το οποίο υπό συγκεκριμένες προϋποθέσεις ανάγεται με τη βοήθεια μικροοργανισμών σε τρισθενές (Cr III) υπό άλλες προϋποθέσεις συμβαίνει το αντίθετο. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν το βαθμό τοξικότητας των μετάλλων είναι η χημική μορφή του μετάλλου στο νερό ανόργανη - οργανική διαλυτή (ιονική, μοριακή) - σωματιδιακή (προσροφημένα, σε κολλοειδή διασπορά κ.λ.π.), η παρουσία άλλων μετάλλων που έχουν συνεργιστική ή ανταγωνιστική δράση, παράγοντες που επηρεάζουν την φυσιολογία των οργανισμών και πιθανώς τη μορφή με την οποία βρίσκεται το μέταλλο στο νερό (θερμοκρασία, pH, ποσότητα διαλυμένου οξυγόνου, αλατότητα, ένταση του φωτός κ.λ.π.) περιβαλλοντικοί παράγοντες, και η κατάσταση στην οποία βρίσκεται ο οργανισμός.

3. Εξετασθέντα βαρέα μέταλλα

Χωρίς να μπορεί κάποιος να κατατάξει τα βαρέα μέταλλα σε επικίνδυνα και λιγότερο επικίνδυνα, με τα έως τώρα στοιχεία των μελετών και με βάση περιστατικά αναφοράς που συνέβησαν παγκοσμίως στα τοξικότερα βαρέα μέταλλα κατατάσσονται ο υδράργυρος, **ο Μόλυβδος, το Κάδμιο**, το Αρσενικό και το **Χρώμιο** (στην εξασθενή του μορφή). Η παρούσα μελέτη ασχολείται με τρία από αυτά.

3.1 Μόλυβδος

3.1.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες

Το χημικό στοιχείο Μόλυβδος είναι ένα μέταλλο με ατομικό αριθμό 82 και ατομικό βάρος 207,2. Έχει θερμοκρασία τήξης 327,5 C° και θερμοκρασία βρασμού 1740 C°. Το κυριότερο ορυκτό του μολύβδου είναι ο γαληνίτης, PbS [Εικ.3], από το οποίο λαμβάνεται με φρύξη, δηλ. "ψήσιμο" του ορυκτού σε ρεύμα αέρα και μετατροπή των θειούχων ενώσεων σε οξείδια. Άλλα ορυκτά του είναι ο κερρουσίτης, PbCO₃, ο αγγλεσίτης, PbSO₄ και ο κροκοΐτης, PbCrO₄ κ.α.



Εικόνα 3. Γαληνίτης

Οι κυριότερες ενώσεις του μολύβδου (Pb) είναι το υδροξείδιο του μολύβδου μολύβδου Pb(OH)₂, το οξείδιο του μολύβδου (PbO) ή λιθάργυρος, το οποίο χρησιμοποιείται στην υαλουργία και την κατασκευή ελαιοχρωμάτων, το επιτεταρτοξείδιο του μολύβδου (Pb₃O₄) ή μίνιο, ο ανθρακικός μολύβδος ή στουπέτσι (PbCO₃), ο οποίος χρησιμοποιείται στην κατασκευή λευκού χρώματος, ο χρωμικός μολύβδος (PbCrO₄), ο

ο οποίος χρησιμοποιείται στη ζωγραφική (κίτρινο του χρωμίου, πορτοκαλί του χρωμίου, ερυθρό, πράσινο) και άλλες ενώσεις. Από τις οργανικές ενώσεις του μολύβδου, ιδιαίτερη σημασία έχουν ο τετρααιθυλιούχος μόλυβδος (TEL) και ο τετραμεθυλιούχος μόλυβδος (TML), οι οποίες προστίθενται στη βενζίνη ως αντικροτικά (antiknocks). Η χρήση του μολύβδου ως πρόσθετο της βενζίνης, σήμερα, εγκαταλείπεται προοδευτικά επειδή προκαλεί μόλυνση του περιβάλλοντος. Υπάρχουν ακόμη ο οξικός μόλυβδος, ο φθαλικός, ο σαλικυλικός, ο παλμιτικός κ.α.

3.1.2 Οξειδωτικές βαθμίδες

Ἡ μόνη σταθερή οξειδωτική κατάσταση του Pb σε υδατικά διαλύματα είναι η Pb(II). Επίσης υπάρχει και η οξειδωτική κατάσταση Pb(IV), που δεν παρέχει άλατα σταθερά σε υδατικά διαλύματα. Τυπική ένωση του Pb(IV) είναι το PbO₂ (ισχυρό οξειδωτικό αντιδραστήριο), όπως και ο Pb(CH₃COO)₄, που μπορεί να διαλυθεί σε άνυδρο CH₃COOH χωρίς να διασπαστεί και χρησιμοποιείται ως ισχυρό οξειδωτικό στην οργανική σύνθεση.

3.1.3 Πηγές

Ο μόλυβδος συναντάται στο φυσικό περιβάλλον (ο γαληνίτης- ένωση μολύβδου και θείου- είναι η κύρια πηγή εξόρυξης του μετάλλου) , είναι πολύ διαδεδομένος ρύπος του εδάφους και η προέλευσή του είναι κυρίως βιομηχανική, συμπεριλαμβανομένων και των εργοστασίων ηλεκτρικής ενέργειας.

Ο Μόλυβδος χρησιμοποιείται εκτενώς στη βιομηχανία για την κατασκευή σωλήνων, φύλλων μολύβδου, χρωμάτων και σμάλτων. Στη βιομηχανία αυτοκινήτων χρησιμοποιείται στην κατασκευή των μπαταριών . Η χρησιμοποίηση του μολύβδου σήμερα στην παρασκευή χρωμάτων έχει σημαντικά μειωθεί μετά την εμφάνιση των χρωμάτων που έχουν βάση το Latex. Το ερυθρό όμως του μολύβδου παραμένει αναντικατάστατο ειδικά ως προστατευτικό της επιφάνειας των μετάλλων από τη σκουριά.

Ενώσεις του μολύβδου, όπως ο διβασικός φθαλικός μόλυβδος, ο χλωροπυριτικός μόλυβδος και ο βασικός ανθρακικός μόλυβδος, συχνά χρησιμοποιούνται στην παρασκευή

πλαστικών, χλωριούχου πολυβινυλίου (PVC), όταν απαιτείται θερμική σταθερότητα και υψηλή αντοχή του τελικού προϊόντος. Δεν υπάρχει όμως κίνδυνος από το τελικό προϊόν, παρά μόνο κατά τη διάρκεια της παραγωγής του.

Άλλες πηγές έκθεσης είναι τα μικρά εργαστήρια και βιοτεχνίες, τα οποία δεν διαθέτουν τις κατάλληλες προδιαγραφές για την προστασία του εργαζόμενου, όπως είναι τα εργαστήρια επιδιόρθωσης των ψυγείων των αυτοκινήτων, τα φαναρτζίδικα, τα κεραμικά κ.α. Παγκοσμίως παράγονται περίπου 3,5 εκατομ. τόνοι μολύβδου τον χρόνο (στοιχεία 2007). Κυριότερες παραγωγικές χώρες: Κίνα, Αυστραλία, ΗΠΑ, Περού.

3.1.4 Μηχανισμός Δράσης

Τα βιοχημικά αποτελέσματα του μολύβδου στον οργανισμό είναι δυνατόν χονδρικώς να ταξινομηθούν σε τρεις ομάδες:

1. Ο μολύβδος είναι θετικά φορτισμένος και ως εκ τούτου παρουσιάζει μεγάλη συγγένεια με τις αρνητικά φορτισμένες θειοϋδρικές ομάδες. Αυτό σημαίνει ότι εξουδετερώνει τα ένζυμα εκείνα που εξαρτώνται από τις θειοϋδρικές ομάδες, όπως είναι η δεϋδράση του δ - αμινολεβουλινικού οξέος και η σιδηροτσελατάση, σημαντικά ένζυμα για τη βιοσύνθεση της αίμης (Sherlock JC, Quinn M.J., 1986).

2. Ο δισθενής μολύβδος συμπεριφέρεται όπως το ασβέστιο και μιμείται τη δράση του σε διάφορα συστήματα, όπως είναι η αναπνοή των μιτοχονδρίων, και στη λειτουργία των νευρικών ινών. Οι ομοιότητες μεταξύ του ασβεστίου και του μολύβδου εξηγούν και το γεγονός γιατί ο μολύβδος ανευρίσκεται στα οστά σε ποσοστό 90%.

3. Ο μολύβδος επηρεάζει τα δύο νουκλεϊνικά οξέα DNA και RNA με μηχανισμούς, οι οποίοι αν και δεν είναι πλήρως γνωστοί πρέπει να έχουν σχέση με το δισθενές ιόν του μολύβδου. Η δράση του μετάλλου επί των νουκλεϊνικών οξέων είναι δυνατόν να έχει βιολογικές επιπτώσεις. Είναι γνωστό ότι τόσο ο ανόργανος όσο και ο οργανικός μολύβδος έχουν καρκινογόνο δράση στα πειραματόζωα, χωρίς όμως αυτό να έχει αποδειχθεί επαρκώς για τον άνθρωπο.

Μία από τις πλέον ενδιαφέρουσες τοξικές επιδράσεις του μολύβδου είναι εκείνη που αφορά τον σχηματισμό της αίμης. Ο μολύβδος επεμβαίνει σε δύο ένζυμα στη

βιοσύνθεση της αίμης, της δεϋδράσης του δ- αμινολεβουλινικού οξέος και της σιδηροσελατάσης (πρωτοαιμική σιδηρολυάση). Για τον λόγο αυτό το αιμοποιητικό σύστημα θεωρήθηκε ανέκαθεν ως το κρίσιμο στην αποτίμηση της δηλητηρίασης από Pb. Όπως αποδείχθηκε η υδρατάση του δέλτα-αμινολεβουλινικού οξέος (Delta-aminolevulinic acid dehydratase, ALA-D) είναι ένας ευαίσθητος δείκτης τόσο για την οξεία όσο και για τη χρόνια δηλητηρίαση από Pb, εφόσον η δραστηριότητά της μειώνεται, όσο αυξάνουν τα επίπεδα του μολύβδου στο αίμα.

3.1.5 Τοξικότητα Οξεία και Χρόνια

- Νευρικό σύστημα

Προσβάλλονται τόσο το κεντρικό όσο και το περιφερικό νευρικό σύστημα. Στην οξεία τοξικότητα κυριαρχούν οι σοβαρές επιπτώσεις στο Κ.Ν.Σ. και περιλαμβάνουν σπασμούς, παραλήρημα και κώμα. Στις ηπιότερες περιπτώσεις τα συμπτώματα είναι πονοκέφαλοι, ζάλη, διαταραχές του ύπνου, της μνήμης και ευερεθιστότητα. Τα νευρολογικά ευρήματα στη δηλητηρίαση από μόλυβδο μπορεί να κυμαίνονται από πολύ ελαφρά μέχρι βαριά εγκεφαλοπάθεια. Η παράλυση των εκτεινόντων της άκρας χειρός που εκδηλώνεται με πτώση των άκρων χειρών (wrist drop). Η οξεία εγκεφαλοπάθεια είναι δυνατόν να παρατηρηθεί ακόμη και σε παιδιά και απαιτείται προσοχή κατά τη διαφορική διάγνωση από άλλες εγκεφαλοπάθειες.

Ο πιθανός μηχανισμός που προκαλεί τις διαταραχές στο Κ.Ν.Σ. είναι η παρέμβαση στους νευρομεταβιβαστές, σε μέταλλα ουσιώδη για την ομαλή λειτουργία του εγκεφάλου, καθώς και στη λειτουργία των ενζύμων. Τα παιδιά είναι πιο ευαίσθητα από τους μεγάλους ειδικά όσον αφορά το Κ.Ν.Σ. (δοσοεξαρτώμενη τοξικότητα), γι αυτό τον λόγο η δηλητηρίαση από μόλυβδο θεωρείται ως σοβαρή αιτία των διαταραχών της συμπεριφοράς στα παιδιά (Bolin M Celeste, et al., 2006). Έχει παρατηρηθεί επίσης μειωμένη ταχύτητα αγωγής των περιφερικών νεύρων σε διάφορες ομάδες εργατών εκτεθειμένων στον μόλυβδο καθώς και διαταραχές της συμπεριφοράς που παρουσιάζουν εικόνα οργανικού ψυχοσυνδρόμου (Gilbert S.G., Rice D.C., 1987). Άτομα με αυξημένα επίπεδα μολύβδου στο αίμα και εμφανίζουν παθολογικά ψυχολογικά tests.

- Αποτελέσματα του μολύβδου επί των νεφρών

Η προσβολή των νεφρών από τον μόλυβδο, ειδικώς κατά την οξεία φάση, χαρακτηρίζεται από καταστροφή των εγγύς εσπειραμένων σωληναρίων με σχηματισμό ενδοκυτταρικών σωματίων στα επιθηλιακά κύτταρα των σωληναρίων (Perneger T.V., et al., 1995). Η δυσλειτουργία των σωληναρίων είναι αναστρέψιμη σε μικρού βαθμού έκθεση, ενώ η παρατεταμένη έκθεση μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα διάχυτο διάμεσο ίνωση και νεφρική ανεπάρκεια. Έχει αναφερθεί συσχέτιση μεταξύ των βιοχημικών ανωμαλιών στη σύνθεση της αίμης και των δοκιμασιών της νεφρικής λειτουργίας αλλά δεν διαπιστώθηκε σχέση δόσης - αποτελέσματος. Οι μελέτες που έγιναν για να επικυρώσουν τις κλινικές παρατηρήσεις, ότι οι εκτεθειμένοι στον μόλυβδο παρουσιάζουν υψηλή αρτηριακή πίεση, δεν απέδειξαν τη σχέση αυτή. Πάντως μια μελέτη θνησιμότητας έδειξε ότι αυξημένη θνησιμότητα από αρτηριακή υπέρταση συνοδευόμενη από ουραιμία και νεφροσκλήρυνση παρατηρήθηκε σε εργάτες χυτηρίων και μπαταριών.

- Γαστρεντερικό

Από τα συνηθέστερα συμπτώματα της δηλητηρίασης με μόλυβδο αφορούν το γαστρεντερικό σύστημα και περιλαμβάνουν ναυτία, ανορεξία, απώλεια βάρους και δυσπεψία. Τα συμπτώματα αυτά συνοδεύονται από οξείς κοιλιακούς πόνους, γνωστούς ως κωλικοί του μολύβδου, που συνοδεύονται από δυσκοιλιότητα η οποία διαρκεί αρκετές μέρες. Ως αιτία των κωλικών μερικοί θεωρούν την κατ' ευθείαν δράση του μολύβδου επί των λείων μυϊκών ινών του εντέρου, ενώ άλλοι την αποδίδουν στον ερεθισμό του πνευμονογαστρικού συνοδευόμενη από εντερική ισχαιμία (Bressler J., et al, 1999).

- Αρθραλγίες

Παρατηρούνται κυρίως στη χρόνια δηλητηρίαση, αλλά είναι δυνατό να παρατηρηθούν και σε άτομα που έχουν εκτεθεί για μικρό χρονικό διάστημα. Είναι συνήθως ένα σύμπτωμα που δείχνει ότι η πυκνότητα του μολύβδου στο αίμα ανέρχεται. Ο όρος Saturnine gout συνδέει συνήθως τον μολύβδο με την ουρική αρθρίτιδα, έχει δε αποδειχθεί ότι ο μολύβδος μπορεί να συνοδεύεται από ουρική νεφροπάθεια.

- Επίδραση του μολύβδου επί του συστήματος της αναπαραγωγής

Η τοξική επίδραση του μολύβδου στο αναπαραγωγικό σύστημα πειραματόζων είναι γνωστή. Στον άνθρωπο δεν έχει διευκρινισθεί ακόμη επαρκώς. Έχουν αναφερθεί περιπτώσεις αποβολών και γεννήσεις νεκρών εμβρύων σε γυναίκες που κατά τη διάρκεια της εγκυμοσύνης τους είχαν εκτεθεί σε μολύβδο. (IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans). Ο μολύβδος διαπερνά τον φραγμό του πλακούντα και η υψηλή περιεκτικότητα σε μολύβδο των μεμβρανών του εμβρύου έχει ως αποτέλεσμα πρόωρη ρήξη του αμνίου και πρόωρους τοκετούς.

Στην αρχή του αιώνας, η συχνότητα αποβολών και γεννήσεων νεκρών εμβρύων ήταν αυξημένη μεταξύ των γυναικών εκείνων που οι σύζυγοί τους απασχολούνταν σε εργασίες σχετιζόμενες με έκθεση σε μολύβδο παρά σε γυναίκες που οι σύζυγοί τους δεν είχαν σχέση με εργασίες μολύβδου. Αυτό σημαίνει ότι ο μολύβδος έχει κάποια επίδραση και στο αναπαραγωγικό σύστημα του ανδρός. Πάντως απαιτούνται περαιτέρω επιδημιολογικές και κλινικές μελέτες, οι οποίες να αποδείξουν την σημαντικότητα του αποτελέσματος της έκθεσης στον μολύβδο στα αναπαραγωγικά όργανα του ανδρός.

- Καρκινογόνος δράση

Μερικά αδιάλυτα άλατα του μολύβδου και ειδικότερα ο υποξεικός μολύβδος μπορούν να προκαλέσουν νεφρικό αδένωμα και καρκίνωμα σε πειραματόζωα. Οι παρατηρήσεις στον άνθρωπο δεν απέδειξαν καρκινογόνο ρόλο για τον μολύβδο. Έχει γίνει μία αρκετά σημαντική εργασία που αφορούσε 7.000 εργάτες μολύβδου σε εργοστάσια μπαταριών και χυτήρια (Cooper WC, Gaffey WR, 1976) και παρατηρήθηκε μια μικρή αύξηση της θνησιμότητας από καρκίνο στους εργάτες χυτηρίου, η οποία όμως δεν

υποστηρίχθηκε κι από άλλη εργασία. Η αυξημένη θνησιμότητα από καρκίνο του πεπτικού συστήματος στην πρώτη μελέτη δεν παρατηρήθηκε ξανά, αν και σημειώθηκε μια μικρή αλλά όχι σημαντική αύξηση του καρκίνου του πνεύμονος.

3.2 Κάδμιο

3.2.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες

Το Κάδμιο είναι χημικό στοιχείο του περιοδικού πίνακα, με σύμβολο Cd και ατομικό αριθμό 48, ατομικό βάρος 112,41 με σημείο τήξης 320 °C περίπου. Είναι ένα σχετικά σπάνιο, μαλακό (σκληρότητα 2), ελαφρώς γαλάζιο, τοξικό μέταλλο. Ανακαλύφθηκε από τον Στρόμαγιερ το 1817 σε σκόνη ψευδαργύρου.

Συναντάται ως θειούχο κάδμιο στη Γροιλανδία, τη Σκωτία και τη Πενσυλβάνια συνηθέστερα όμως απαντάται σε ορυκτά του ψευδαργύρου και σε αναλογία 1 προς 400 μέρη ψευδαργύρου από τα οποία λαμβάνεται με κλασματική απόσταξη, και μάλιστα ως πτητικό του ψευδαργύρου στα πρώτα κλάσματα της απόσταξης. Στη συνέχεια με χημική κατεργασία και τελική αναγωγή σχηματίζεται το οξείδιο του καδμίου (CdO).

Σοβαρά μαζικά ατυχήματα δηλητηρίασης έχουν συμβεί στο παρελθόν, όταν ντόπιοι αγροτικοί πληθυσμοί κατανάλωσαν μολυσμένα προϊόντα όπως το ρύζι, εμφανίζοντας σοβαρές ανωμαλίες και παθήσεις (νεφρά, πνεύμονες, κόκκαλα). Το κάδμιο και οι ενώσεις του είναι γνωστά καρκινογόνα, υπεύθυνα για πολλές μορφές καρκίνου. Αυξημένα ποσά καδμίου έχουν ανιχνευτεί στο κρέας και το γάλα ζώων κοντά σε πηγές εκπομπής του.

3.2.2 Οξειδωτικές βαθμίδες

Η μόνη σταθερή οξειδωτική κατάσταση του Cd σε υδατικά διαλύματα είναι η Cd(II). Τα ιόντα Cd²⁺ όπως και τα σύμπλοκα ιόντα του είναι άχρωμα.

3.2.3 Πηγές

Χρησιμοποιείται στις ηλεκτροεπιμεταλλώσεις, ως σταθεροποιητικό στα πλαστικά, ως συστατικό στις μπαταρίες νικελίου - καδμίου και στην κατασκευή χρωμάτων. Λαμβάνεται και ως υποπροϊόν κατά την τήξη ή άλλη επεξεργασία του ψευδαργύρου και του μολύβδου. Το 1979 η ετήσια ποσότητα καδμίου που εισερχόταν στο περιβάλλον υπολογίστηκε ότι ήταν περίπου 2.000 - 5.000 τόνοι. Για το γενικότερο πληθυσμό, που δεν απασχολείται στη βιομηχανία, πηγή μόλυνσης είναι η τροφή, επίσης επειδή το κάδμιο υπάρχει στον καπνό, το κάπνισμα θα πρέπει να θεωρηθεί πηγή μόλυνσης.

3.2.4 Μηχανισμός Δράσης

Η τοξικολογία του καδμίου είναι πολύπλοκη επειδή προσβάλλει πολλά συστήματα. Μετά την εισπνοή εισέρχεται στους πνεύμονες και σημειώνεται κατακράτηση 25-30%, η οποία εξαρτάται από το μέγεθος και τη διαλυτότητα των σωματιδίων που περιέχουν το κάδμιο. Η απορρόφηση από το έντερο είναι μικρή, περίπου 5-10%, ο ρυθμός δε της απορρόφησης αυξάνει σε άτομα με χαμηλά αποθέματα σιδήρου. Μετά την απορρόφηση το κάδμιο σχηματίζει μεταλλοθειονεΐνη, μια πρωτεΐνη χαμηλού μοριακού βάρους. Η πρωτεΐνη αυτή στο μόριό της περιέχει θειο-αμινοξέα που η λειτουργία τους είναι να ρυθμίζουν στους ιστούς τα επίπεδα των ουσιωδών μετάλλων, ειδικά δε του ψευδαργύρου και του χαλκού. Το κάδμιο εισέρχεται στο μόριο της μεταλλοθειονεΐνης, επειδή ο μεταβολισμός του είναι παρόμοιος με εκείνον του ψευδαργύρου και περίπου 80-90% του καδμίου είναι ενωμένο με αυτή την πρωτεΐνη. Στη συνέχεια το σύμπλεγμα καδμίου - μεταλλοθειονεΐνης μεταφέρεται στους νεφρούς με την κυκλοφορία, όπου και προκαλεί καταστροφή των σωληναρίων, όταν η συγκέντρωση του καδμίου υπερβεί τα 200 mg/ kg βάρους.

Ο χρόνος της μισής ζωής του καδμίου στο σώμα είναι μεγάλος, περίπου 7-30 χρόνια και η αποβολή του αργή. Η κύρια οδός αποβολής είναι από τα ούρα. Το κάδμιο συσσωρεύεται κυρίως στους νεφρούς και το ήπαρ και σε μικρότερες ποσότητες σε άλλα όργανα.

3.2.5 Τοξικότητα Οξεία και Χρόνια

Οξεία δηλητηρίαση από εισπνοή ατμών οξειδίου του καδμίου μπορεί να συμβεί κατά τη χύτευσή του, τα φαινόμενα της οποίας εμφανίζονται μετά από 4- 10 ώρες με δύσπνοια, βήχα, βάρος στο στήθος και αίσθημα καύσου. Εμφανίζονται επίσης συμπτώματα, όπως το σύνδρομο του πυρετού από καπνούς μετάλλου με ρίγη και μυαλγίες εντοπιζόμενες στη μέση και τα άκρα. Μετά 24 - 48 ώρες από την έκθεση παρουσιάζεται οξύ πνευμονικό οίδημα, το οποίο σε ελαφρές περιπτώσεις υποχωρεί μετά μία εβδομάδα περίπου και σε βαριές περιπτώσεις η δύσπνοια είναι επιδεινούμενη με συρρίπτουσα αναπνοή και αιμοπτώσεις. Στις περιπτώσεις αυτές μέσα σε μία εβδομάδα επισυμβαίνει ο θάνατος. Η χρόνια δηλητηρίαση περιγράφηκε από τον Friberg το 1948, ο οποίος μελέτησε μια ομάδα εργαζομένων σε αλκαλικές μπαταρίες στη Σουηδία. Παρατήρησε εμφύσημα, αναιμία, καταστροφή των νεφρών, ηπατοπάθεια, ανοσμία, κιτρίνισμα των δοντιών, δύσπνοια και καταβολή των δυνάμεων. Τα ευρήματα αυτά του Friberg επιβεβαιώθηκαν αργότερα και από άλλους ερευνητές με πρωταρχικά την καταστροφή των νεφρών και των πνευμόνων. Το πρώτο εργαστηριακό εύρημα κατά τη χρόνια δηλητηρίαση είναι η πρωτεϊνουρία, η οποία προκαλείται από τη δυσλειτουργία των εσπειραμένων σωληναρίων. Η νεφρική καταστροφή διαπιστώνεται από την έκκριση στα ούρα πρωτεϊνών μικρού μοριακού βάρους, όπως είναι οι β2-μικρολευκωματίνες, οι οποίες μερικές φορές χρησιμοποιούνται για τον βιολογικό έλεγχο (Cherian M. G., Goyer A R. ,1978)

Εμφανίζονται επίσης σακχαρουρία και αμινοξυουρία καθώς και σχηματισμός λίθων με υπερασβεστουρία, η οποία οδηγεί προς οστεομαλακία. Το κάδμιο ενοχοποιήθηκε επίσης ότι προκαλεί αρτηριακή υπέρταση σε πειραματόζωα, αν και ο μηχανισμός πρόκλησης παραμένει άγνωστος. Άτομα με υπέρταση φαίνεται ότι αποβάλλουν περισσότερο κάδμιο στα ούρα και η αναλογία μεταξύ καδμίου και ψευδάργυρου είναι υψηλότερη στους νεφρούς από ότι σε άτομα με φυσιολογική αρτηριακή πίεση μεταξύ εργαζομένων που εκτίθενται σε κάδμιο και γενικότερου πληθυσμού. (Hammer D., et al, 1973).

Το κάδμιο έχει ενοχοποιηθεί και ως καρκινογόνο, χωρίς όμως να υπάρχουν ισχυρές αποδείξεις γι' αυτό. Έτσι ενώ παλαιότερα εθεωρείτο ότι οι εργαζόμενοι σε εργασίες με κάδμιο ανέπτυσαν καρκίνο του προστάτη, νεώτερες επιδημιολογικές έρευνες δεν επιβεβαίωσαν κάτι τέτοιο, ούτε για τον καρκίνο του προστάτη ούτε για άλλες μορφές

καρκίνου. Πάντως σε πειράματα με βακτηρίδια και κύτταρα πειραματόζων και ανθρώπου, παρατηρήθηκαν μεταλλάξεις μετά από έκθεση σε κάδμιο. Επίσης σε ασθενείς, οι οποίοι υπέφεραν από την ασθένεια itai-itai, βρέθηκαν στα λευκοκύτταρα χρωματοσωματικές διαταραχές. Η ασθένεια itai-itai εμφανίστηκε μεταξύ ηλικιωμένων πολυτόκων γυναικών στην Ιαπωνία και η αιτία της αποδόθηκε στην κατανάλωση ρυζιού, το οποίο είχε μολυνθεί με κάδμιο από νερό που είχε περάσει μέσα από περιοχές ορυχείων καδμίου. Η ασθένεια είναι επώδυνη και οφείλεται στην οστεομαλακία. Παρατηρούνται πολλαπλά κατάγματα και νεφρική δυσλειτουργία. Η παθογένεση της ασθένειας σήμερα είναι σε αμφιβολία, επειδή διαπιστώθηκε και σε περιοχές όπου δεν υπάρχει μόλυνση από κάδμιο και αποδίδεται μάλλον σε μία μορφή ανεπάρκειας της βιταμίνης D.

Η φυσιολογική αποβολή του καδμίου από τα ούρα είναι κάτω από 2 mg/την ημέρα και αυξάνει με την ηλικία. Η μέση τιμή της φυσιολογικής συγκέντρωσης στο αίμα είναι κάτω από 10mg κάδμιο ανά γραμμάριο αίματος. Οι συγκεντρώσεις στο αίμα δεν συσχετίζονται με τη χρόνια ή την οξεία έκθεση στο μέταλλο. Οι οριακές τιμές για τη σκόνη του καδμίου είναι 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ως μέση τιμή 8ωρης απασχόλησης και 600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ η τιμή οροφής (Occupational Safety and Health Administration). Η ACGIH συνιστά ως όριο «τιμής οροφής» των ατμών του οξειδίου του καδμίου τα 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ και για μέση τιμή 8ωρης απασχόλησης (TWA) τα 50 μg για τη σκόνη και τα άλατα του καδμίου.

3.3 Χρώμιο

3.3.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες

Το χρώμιο είναι χημικό στοιχείο με σύμβολο Cr και ατομικό αριθμό 24. Είναι ένα φυσικά σχηματιζόμενο μέταλλο, άοσμο, σκληρό, με χρώμα γκρι του ατσαλιού, το οποίο εμφανίζει όλους τους αριθμούς οξειδωσης από (-II) έως (+VI). Είναι σκληρό μέταλλο με υψηλό σημείο τήξης: 1860 °C. Η ονομασία του προέρχεται από την ελληνική λέξη "χρώμα" εξαιτίας της μεγάλης χρωματικής ποικιλίας που παρουσιάζουν τα άλατά του σε στερεή μορφή ή σε διάλυμα.

3.3.2 Οξειδωτικές βαθμίδες

Οι τρεις κυριότερες οξειδωτικές καταστάσεις του είναι:

Το στοιχειακό χρώμιο Cr(0) (Εικ.4), ένα αργυρότεφρο μέταλλο με υψηλό σημείο τήξεως, άσσομο, μη πτητικό που δεν συναντάται στη φύση.



Εικόνα 4: Μεταλλικό χρώμιο

Το τρισθενές χρώμιο, Cr(III)(Εικ.5), η πλέον σταθερή μορφή του χρωμίου, συναντάται στη φύση ως ορυκτό και είναι ένα βασικό διατηρητικό συστατικό για την ενεργοποίηση της ινσουλίνης.



Εικόνα 5. Δείγμα
(ορυκτό τρισθενούς

Το
Cr(VI)(Εικ.6), η



χρωμίτη, $Fe(Mg)Cr_2O_4$
χρωμίου)

εξασθενές χρώμιο,
δεύτερη πιο σταθερή

μορφή του χρωμίου, απαντάται περισσότερο σπάνια στη φύση και είναι κυρίως αποτέλεσμα ανθρωπογενούς δραστηριότητας.

Εικόνα 6. Δείγμα κροκοΐτη $PbCrO_4$ (ορυκτό εξασθενούς χρωμίου)

3.3.3 Πηγές

Το χρώμιο είναι ευρέως διαδεδομένο στη φύση με φυσική αφθονία στο φλοιό της Γης 100 ppm. Τα φυσιολογικά επίπεδά του στα μη ρυπασμένα επιφανειακά ύδατα κυμαίνονται στην περιοχή 1 - 10 $\mu\text{g/L}$, ενώ στο πόσιμο νερό οι συγκεντρώσεις του βρίσκονται στην περιοχή 0,4 - 8 $\mu\text{g/L}$. Στον αέρα βρίσκεται σε συγκεντρώσεις $<0,1 \mu\text{g/m}^3$. Η περιεκτικότητα των περισσότερων πετρωμάτων σε χρώμιο κυμαίνεται από 5 έως 1800 mg/kg . Στα περισσότερα εδάφη υπάρχει σε χαμηλές περιεκτικότητες (2-60 mg/kg). Μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό είναι διαθέσιμο στα φυτά (μέχρι 0,19 mg/kg) και δεν έχει διευκρινιστεί επαρκώς το κατά πόσο το χρώμιο είναι γι' αυτά ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο. (Inchem,1988).

Το χρώμιο και οι ενώσεις του βρίσκουν ευρεία εφαρμογή, γενικότερα, στη μεταλλουργία, στην παραγωγή πυρίμαχων υλικών και στη χημική βιομηχανία. Έτσι είναι πιθανό να εκλυθεί στο περιβάλλον μέσω διαρροής, κακή αποθήκευσης, ή καταχρηστικών πρακτικών διάθεσης.

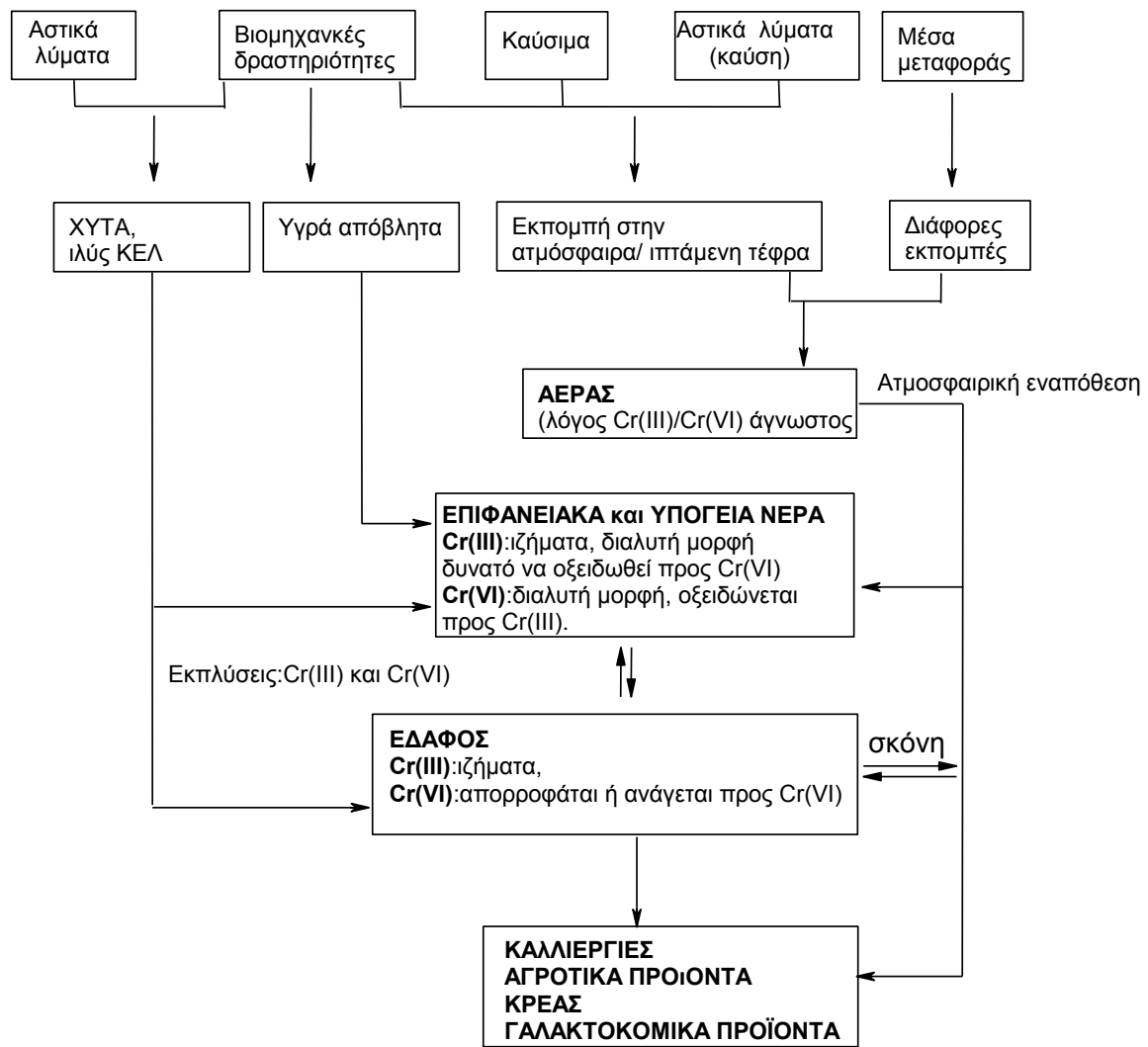
Η μεγαλύτερη ποσότητα χρωμίου χρησιμοποιείται στην παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα. Με προσθήκη χρωμίου σε ποσοστό 13% (κατ' ελάχιστο), το οποίο μπορεί να

αυξηθεί μέχρι 30%, οι χρωμοχάλυβες εμφανίζουν μεγαλύτερη αντοχή σε σχέση με τον κοινό χάλυβα στη διάβρωση και στην οξείδωση σε φυσικό και αστικό περιβάλλον. Το χρώμιο σχηματίζει μια αδρανή επικάλυψη Cr_2O_3 , απρόσβλητη από το νερό και τον αέρα, αλλά ταυτόχρονα εξαιρετικά λεπτή ώστε το κράμα να μην χάνει τη λάμψη του. (Ashby M.F., 1998)

Ειδικότερα ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) , χρησιμοποιούνται στη χημική βιομηχανία:

- Στη βιομηχανία χρωμάτων και χρωστικών
- Στη βιομηχανία επιμεταλλώσεων
- Στη βυρσοδεψία (κατά κύριο λόγο ενώσεις του Cr(III))
- Στην παρασκευή βερνικιών για τη συντήρηση του ξύλου
- Στην κατασκευή υλικών ηλεκτροσυγκόλλησης
- Στην παρασκευή αντισκωριακών των μεταλλικών επιφανειών
- Στην κλωστοϋφαντουργία
- Στο μελάνι των φωτοτυπικών μηχανημάτων
- Στις μαγνητοταινίες
- Ως καταλύτης
- Στην τσιμεντοβιομηχανία

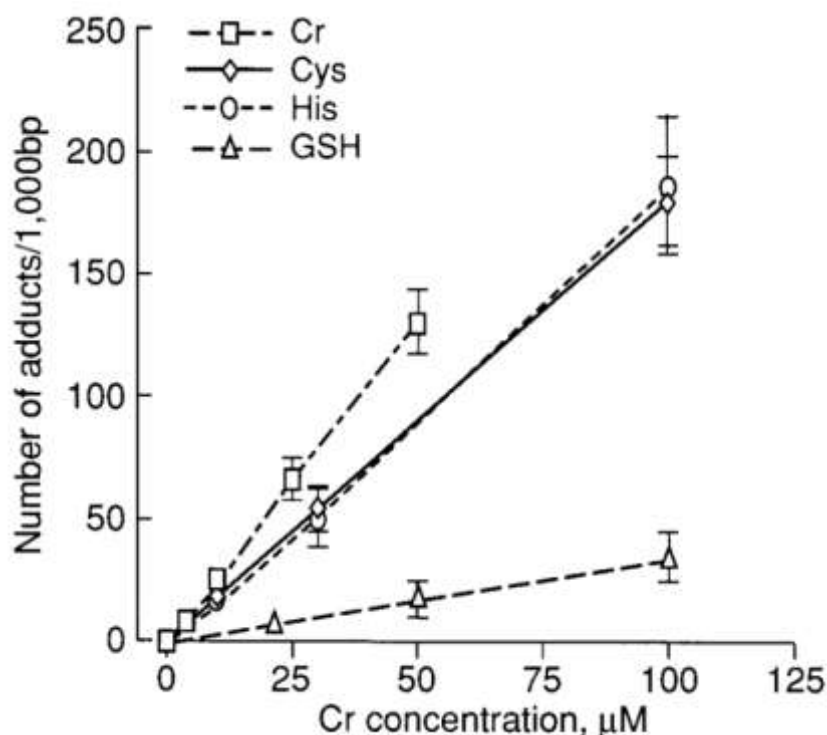
Εκτός από την ανθρωπογενή δραστηριότητα το εξασθενές χρώμιο μπορεί να βρίσκεται στα υπόγεια νερά και από φυσικές πηγές λόγω της παρουσίας ορυκτών χρωμίτη που συναντώνται σε πολλές περιοχές του κόσμου αλλά και στην περιοχή της μελέτης. Μάλιστα σύμφωνα με αναφορές είναι δυνατό το φυσικά προερχόμενο χρώμιο να μετατρέπεται κάτω από συγκεκριμένες γεωλογικές συνθήκες του υπεδάφους στην πολύ τοξική μορφή Cr(VI) που είναι και πιο ευδιάλυτη. (James Jacobs, 2004) Στην εικ.(7) απεικονίζεται η τύχη του χρωμίου στο περιβάλλον.



Εικόνα 7. Πηγές προέλευσης –κίνηση-αποθήκευση Cr στο περιβάλλον.

3.3.4 Μηχανισμός Δράσης

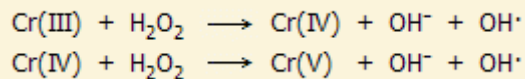
Το Cr(VI), ως χρωμικά ιόντα, λόγω δομικής ομοιότητας με τα θειικά και τα φωσφορικά ιόντα, εισέρχεται στα κύτταρα μέσω της κυτταρικής μεμβράνης χρησιμοποιώντας το φυσιολογικό σύστημα διακίνησης αυτών των ιόντων. Στο εσωτερικό των κυττάρων αντιδρά με τις αναγωγικές ουσίες που θα βρει εκεί και ανάγεται σε Cr(III) η πορεία μετατροπής της οξειδωτικής βαθμίδας αποτελεί το μεγαλύτερο παράγοντα κινδύνου. Αντίθετα, οι οκταεδρικής σύνταξης ενώσεις του Cr(III), λόγω του όγκου και της δυσδιαλυτότητας πολλών από αυτές, διαπερνούν την κυτταρική μεμβράνη αργά ή και καθόλου (Fan AM,1987). Πρόσφατες δημοσιεύσεις (Voitkun V.,1998-1999 & De Flora S., 1997) αναφέρονται σε μηχανισμούς δράσης του Cr(VI), όταν εισέρχεται στο κύτταρο και του Cr(III), που παράγεται μέσα στο κύτταρο με αναγωγή του Cr(VI). Αποτελέσματα της μελέτης αυτής φαίνονται στο γράφημα 1.



Γράφημα 1. Σχηματισμών DNA ενώσεις προσθήκης (adducts) ως συνάρτηση της συγκέντρωσης Cr (III).

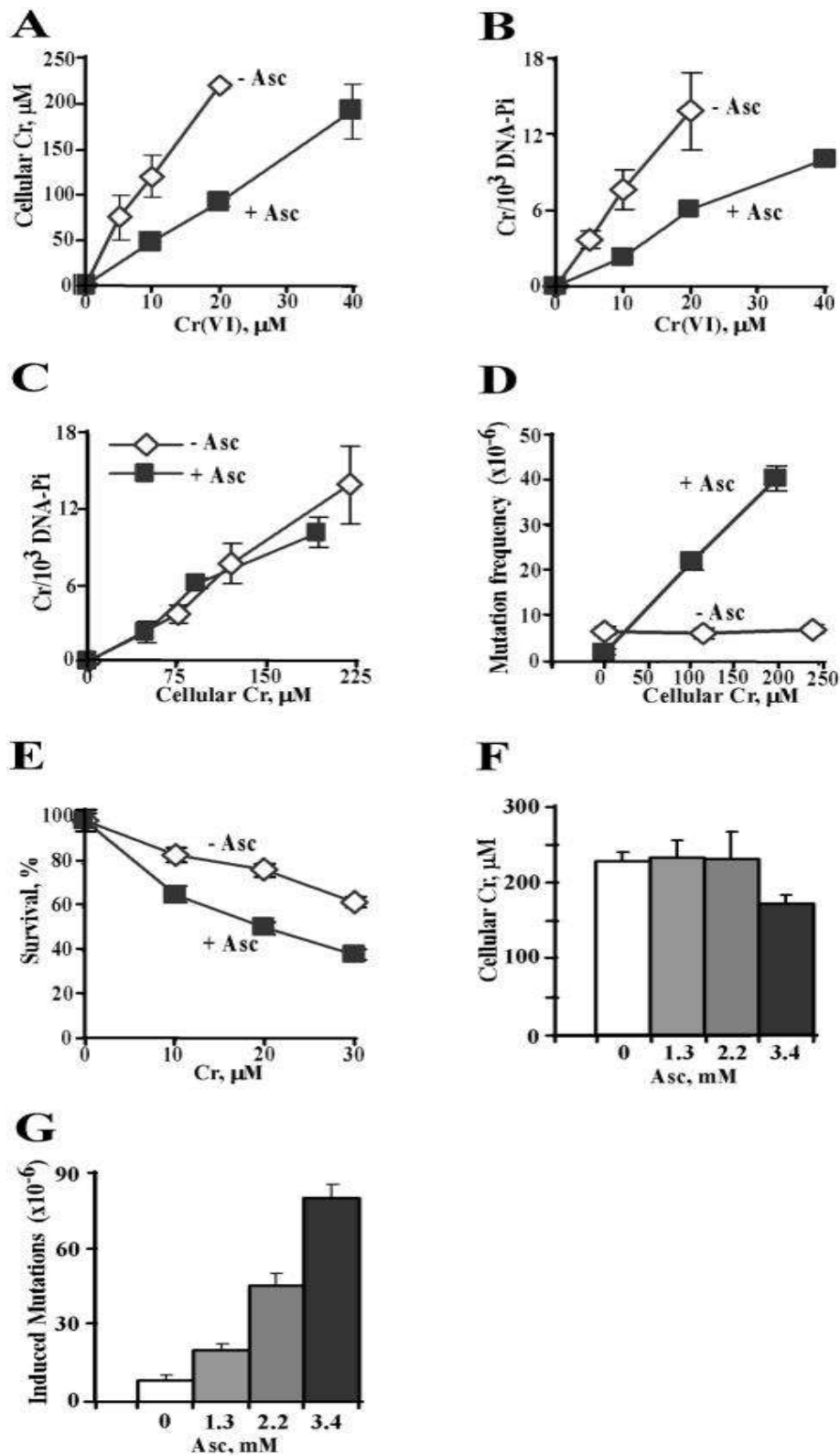
Η πορεία αναγωγής Cr(VI) σε Cr(III) εντός του κυττάρου μπορεί να προκαλέσει καταστροφή του DNA, όπως οξειδωτικές βλάβες, θραύση των κλώνων του, σχηματισμό ενώσεων προσθήκης Cr(III)-DNA, διακλωνικές συνδέσεις και συνδέσεις πρωτεϊνών-DNA.

Έρευνες έδειξαν ότι με την είσοδο του Cr(VI) στο κύτταρο, αυτό ανάγεται από το πλήθος των αναγωγικών ουσιών και ενζύμων (όπως η γλουταθειόνη) κατά στάδια σε χαμηλότερο επίπεδο σθένους. Τα ενδιάμεσα προϊόντα αναγωγής του χρωμίου με το υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂), ενός φυσικού συστατικού του κυτταροπλάσματος (σε πολύ μικρές βέβαια συγκεντρώσεις), παράγουν δραστικές οξυγονούχες ρίζες (ιδιαίτερα τη ρίζα υδροξυλίου, OH·). Οι έρευνες έδειξαν ότι το Cr(V), Cr(IV) και Cr(III) με το H₂O₂ μπορούν να δημιουργήσουν τις ρίζες OH· με αντιδράσεις (τύπου αντίδρασης Fenton, δηλ. της αντίδρασης Fe(II) με το H₂O₂) όπως:



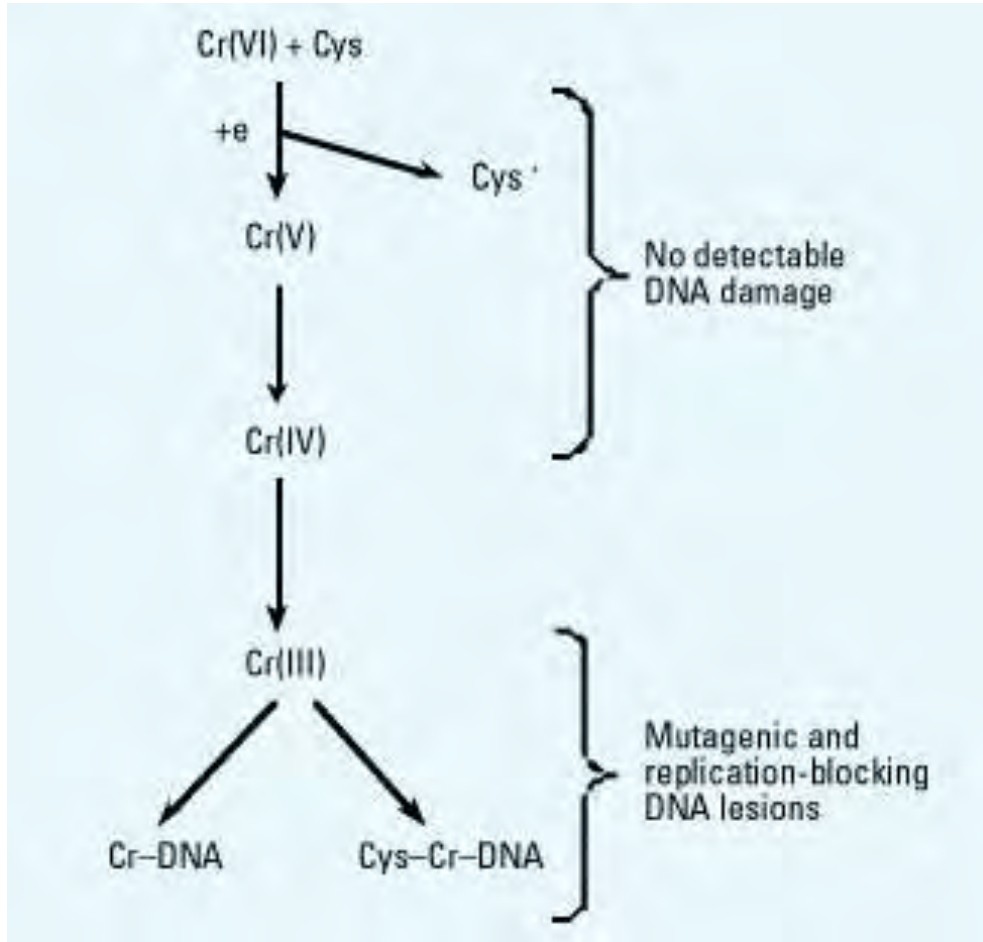
Οι ρίζες OH· προκαλούν οξειδωτικές βλάβες στο DNA και συγκεκριμένα παρέχουν την οξειδωμένη μορφή της γουανοσίνης, την 8-υδροξυδεοξυ-γουανοσίνη (8-OHdG). Οι δημοσιεύσεις (Molynieux MJ 1995, Shi X 1994) είναι ενδεικτικές μόνο από το πλήθος των δημοσιεύσεων για πιθανούς μηχανισμούς επίδρασης του Cr(VI) στο DNA.

Πρόσφατα, ερευνητές από το Πανεπιστήμιο Brown ανακοίνωσαν ένα μάλλον παράδοξο εύρημα. Διαπίστωσαν ότι η αναγωγή του Cr(VI) από το **ασκορβικό οξύ** (βιταμίνη C) στο εσωτερικό των πνευμονικών κυττάρων προκαλεί μαζικές βλάβες στο DNA. Μικρές δόσεις Cr(VI) σε συνδυασμό με τη βιταμίνη C προκαλούν 15 φορές περισσότερες θραύσεις στα χρωμοσώματα και 10 φορές περισσότερες μεταλλάξεις σε σχέση με τις αντίστοιχες βλάβες που προκαλεί το Cr(VI) απουσία βιταμίνης C (Reynolds M, 2006). Έτσι, σύμφωνα με τη μελέτη αυτή, η κατά τα άλλα ευεργετική για την υγεία βιταμίνη C δρα ως ενισχυτής της τοξικής δράσης του Cr(VI) (Εικ.9).



Εικόνα 9. Η συγκέντρωση του ενδοκυτταρικού ασκορ.οξέος (βιταμίνη C) επηρεάζει ισχυρώς την τοξική δράση του Cr VI.

Από την εργασία αυτή, αλλά και από πολλές άλλες ανάλογες, διαφαίνεται ότι οι επικίνδυνα δραστικές μορφές του χρωμίου μπορεί να εμφανίζονται κατά την πορεία της αναγωγής του Cr(VI) προς Cr(III) (Εικ.10).



Εικόνα 10. Μεταλλάξεις κατά την πορεία αναγωγής του Cr (VI) σε Cr(III).

3.3.5 Τοξικότητα Οξεία και Χρόνια

Το Cr(VI) θεωρείται ευκίνητο (labile) στο υδάτινο περιβάλλον, παραμένει στη διαλυτή φάση και είναι βιοδιαθέσιμο. Επίσης είναι ισχυρά τοξικό και οι τιμές τοξικότητας LC50 (LC50: Lethal Concentration 50, η συγκέντρωση που θανατώνει το 50% του πληθυσμού του εξεταζόμενου είδους) του Cr(VI) σε διάφορους μικροοργανισμούς κυμαίνονται από 0,032 - 6,4 mg/L (IPCS, WHO, 1988, E. Merian (1991) Αντίθετα το Cr(III) θεωρείται "μη ευκίνητο", καθώς έχει τάση να προσροφάται στα αιωρούμενα σωματίδια

και στο ίζημα και για τον λόγο αυτό θεωρείται ως σχετικά αδρανές, λιγότερο βιοδιαθέσιμο και μειωμένης τοξικότητας ως προς τους υδρόβιους οργανισμούς.

Είναι προφανές ότι ο προσδιορισμός του ολικού χρωμίου στα περιβαλλοντικά δείγματα ελάχιστες πληροφορίες μπορεί να δώσει, ενώ επιβάλλεται ο προσδιορισμός των χημικών ειδών του χρωμίου (speciation analysis).

Το Cr(III) είναι ένα βασικό διατροφικό ιχνοστοιχείο που ενεργοποιεί την ινσουλίνη και βοηθά στο μεταβολισμό της γλυκόζης, των πρωτεϊνών και των λιπών σε αντίθεση όμως με το Cr(III), το Cr(VI) είναι τοξικό και καρκινογόνο.

Εισπνέοντας αέρα που περιέχει υψηλά επίπεδα Cr(VI) είναι δυνατόν να προκληθούν, ανάλογα με την ποσότητα στον αέρα, ερεθισμός στη μύτη, ρινορραγίες, έλκη και οπές στο ρινικό διάφραγμα. Η εισαγωγή στον οργανισμό μεγάλων ποσοτήτων Cr(VI) μέσω των μολυσμένων τροφών ή του πόσιμου νερού είναι δυνατόν, να προκαλέσουν στομαχικές διαταραχές και έλκη, σπασμούς, καταστροφή των νεφρών και του ήπατος ακόμα και θάνατο, ανάλογα με το επίπεδο μόλυνσης. Η επαφή με το δέρμα ορισμένων ενώσεων του Cr(VI) είναι δυνατό να προκαλέσει έλκη. Επίσης ορισμένοι άνθρωποι είναι εξαιρετικά ευαίσθητοι (αλλεργικοί) στο Cr(III) ή το Cr(VI)

Μελέτες και στατιστικά αποτελέσματα απέδειξαν τον αυξημένο κίνδυνο εκδήλωσης καρκίνου μετά από έκθεση σε Cr(VI) μέσω της εισπνοής (Costa, M., et al,1997), κατατάσσοντας το Cr(VI) στον αέρα (με τη μορφή αερολύματος ή στερεών αιρουμένων σωματιδίων) στην κατηγορία 1 (Marques M.J.,et al,2000) (δηλ. στην κατηγορία των ενώσεων που προκαλούν καρκίνο με βάσει επιδημιολογικά δεδομένα). Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO) όρισε ότι το Cr(VI) είναι καρκινογόνο για τον άνθρωπο, η Διεύθυνση Υγείας και Ανθρωπίνων Υπηρεσιών των U.S.A. (DHHS) κατέταξε ορισμένες ενώσεις του Cr(VI) ως καρκινογόνες για τον άνθρωπο. Η Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των U.S.A. (EPA) όρισε ότι το Cr(VI) στον αέρα είναι καρκινογόνο για τον άνθρωπο.

Σε αντίθεση με την αποδεδειγμένη καρκινογόνο δράση της παρουσίας του Cr(VI) στον εισπνεόμενο αέρα, ανάλογη δράση σε πόσιμο νερό δεν έχει ακόμα αποδειχθεί, κυρίως λόγω της δυσκολίας να αναπτυχθούν μοντέλα που να βασίζονται σε πειραματόζωα και να μιμούνται αξιόπιστα την ανθρώπινη κατάσταση καθώς και της έλλειψης ενδεδειγμένων

επιδημιολογικών μελετών . Όμως, η όλο και αυξανόμενη ποσότητα επιστημονικών δεδομένων από την βασική έρευνα και την εκ νέου αξιολόγηση παλαιότερων ερευνών που περιείχαν επιδημιολογικά δεδομένα (Costa, M., et al,1997) οδηγούν την επιστημονική κοινότητα προς την κατεύθυνση της θεώρησης του Cr(VI) καρκινογόνου ουσίας και μέσω της κατάποσης. Η ορθότητα της θεώρησης αυτής φαίνεται να ενισχύεται από τα τελευταία επιστημονικά δεδομένα, όπου αποδεικνύεται ότι η παρουσία εξασθενούς χρωμίου σε πόσιμο νερό προκαλεί καρκίνο σε πειραματόζωα (Thomas D.H., 2002).

3.3.6 Φυτοτοξικότητα Cr(VI)

Η ρύπανση του εδάφους και των νερών (επιφανειακών ή/και υπογείων) με χρώμιο, εξαιτίας ανθρωπογενών δραστηριοτήτων προκαλεί σειρά προβλημάτων τόσο στη γεωργία όσο και την κτηνοτροφία. Οι ενώσεις του χρωμίου, ιδιαίτερα του Cr(VI), θεωρούνται πολύ τοξικές για τα φυτά με αποτελέσματα που αφορούν στην μειωμένη απόδοση της παραγωγής, την κακή ανάπτυξη των φύλλων και των ριζών του φυτού κ.ά.. Η τοξικότητα του Cr(VI) οφείλεται στη μεγάλη του διαλυτότητα στο νερό και διαπερατότητα των κυτταρικών μεμβρανών, με αποτέλεσμα την απορρόφηση από το ριζικό σύστημα του φυτού όπου και μετατρέπόμενο σε Cr(III) εγκλωβίζεται στα χυμοτόπια των ριζικών κυττάρων όπου και κυρίως εναποτίθεται. Τα φυτά που έχουν τη δυνατότητα της βιοσυσσώρευσης του χρωμίου είναι πολύ λίγα και εξωτικά (Ghosh M , 2005). Παρόλα αυτά η συστηματική κατανάλωση φυτικών προϊόντων με υψηλή συγκέντρωση χρωμίου λόγω της άρδευσης τους με νερό υψηλής συγκέντρωσης σε χρώμιο είναι μία ακόμη πηγή του συγκεκριμένου στοιχείου στον ανθρώπινο οργανισμό που δεν θα πρέπει να παραβλεφθεί. Γενικά μπορούμε να πούμε ότι η περιεκτικότητα σε χρώμιο των φυτών κυμαίνεται από 0,006–18 mg /kg (Shanker A.K., 2005) και εξαρτάται από την περιεκτικότητα του εδάφους σε χρώμιο. Η περιεκτικότητα σε χρώμιο (mg/kg) λαχανικών και όσπριων που καλλιεργούνται σε εδάφη χαμηλής φυσικής περιεκτικότητας σε χρώμιο (20-180 mg/kg) είναι (0,02-1,01) και (0.14-0.99) αντίστοιχα, ενώ οι τιμές αυτές όταν καλλιεργούνται σε εδάφη υψηλής σε χρώμιο περιεκτικότητας (190-10,680 mg/kg) είναι αντίστοιχα (0,04-9,6) και 0,14 . Στον Πίνακα(2) που ακολουθεί αναφέρονται οι περιεκτικότητες σε χρώμιο διαφόρων βρωσίμων φυτών, που καλλιεργήθηκαν σε εδάφη μη μολυσμένα από χρώμιο .

Πίνακας 2. Συγκέντρωση χρωμίου (σε βρώσιμα φυτά που καλλιεργήθηκαν σε μη μολυσμένα από χρώμιο εδάφη).

Είδος φυτού	Συγκέντρωση χρωμίου (mg/Kg)
Τεύτλα	0,05
Λαχανάκια Βρυξελλών	0,14
Λάχανα	0,15
Πράσινα φασόλια	0,04
Κρεμμύδια	0,19
Καρότα	0,08
Σκόρδα	1,50
Πατάτες	0,21
Σπόροι δημητριακών	0,37
Θυμάρι	10,00
Πιπέρι (μαύρο)	3,70

4. Πόσιμο νερό και βαρέα μέταλλα -Νομοθεσία

Μία από τις βασικές αιτίες έκθεσης του πληθυσμού στα τοξικά αυτά στοιχεία είναι το πόσιμο νερό. Είτε λόγω της κακής ποιότητας των υπόγειων υδάτων, είτε λόγω της κακής ποιότητας-συντήρησης των δικτύων ύδρευσης έχουν καταγραφεί σε πολλές περιοχές του κόσμου συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων πολύ πάνω από τα επιτρεπτά όρια για το νερό ανθρώπινης κατανάλωσης. Για να συμβεί αυτό ο υπόγειος υδροφόρος ορίζοντας από όπου τροφοδοτείται η συντριπτική πλειοψηφία των υδρευτικών αλλά και αρδευτικών γεωτρήσεων στον πολιτισμένο κόσμο είτε επηρεάζεται από ορυκτολογικά συστατικά των γεωλογικών πετρωμάτων (συνήθως έχουμε έκλυση βαρέων μετάλλων που υπάρχουν φυσικά στα πετρώματα) είτε έχουμε επιβάρυνση του από ανθρωπογενής δραστηριότητες οι οποίες με πολλούς τρόπους (βαριά βιομηχανία, ανεξέλεγκτες χωματερές, γεωργική δραστηριότητα, ανεξέλεγκτη άντληση) οδηγούν στη ρύπανση του. Εκτός αυτού η κακή ποιότητα και παλαιότητα των δικτύων ύδρευσης και η χρήση επικίνδυνων υδραυλικών υλικών μπορούν σε συνδυασμό με φυσικοχημικές ιδιότητες των νερών να αποτελέσουν άλλη μία πηγή αυτών των ρυπαντών στο πόσιμο νερό.

Τα μέταλλα εισέρχονται στα υδάτινα οικοσυστήματα τόσο από φυσικές όσο και από τεχνητές (ανθρωπογενείς) πηγές και διαδικασίες (Εικόνα 11). Στις φυσικές πηγές ανήκει η διάβρωση των πετρωμάτων και η ηφαιστειακή δραστηριότητα. Στις ανθρωπογενείς πηγές ανήκει η εξόρυξη ορυκτών η βιομηχανία (διυλιστήρια πετρελαίου, χαλυβουργία, παραγωγή λιπασμάτων, πετροχημικά εργοστάσια, παραγωγή χημικών, χρωμάτων κ.λ.π.) και η συμβατική γεωργία. Σημαντική είναι επίσης η συνεισφορά των αστικών απορροών που επιβαρύνονται με μέταλλα μέσω των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων και της χρήσης απορρυπαντικών και χρωμάτων, καθώς και των εμπορικών δραστηριοτήτων που πραγματοποιούνται εντός των ορίων των οικισμών (συνεργεία και πλυντήρια αυτοκινήτων, φωτογραφεία κ.λ.π.).



Εικόνα 11. Εισροές μετάλλων στα υπόγεια νερά

Με τη μείωση των ατμοσφαιρικών εκπομπών του μολύβδου και κυρίως με την επιβολή χρήσης της αμόλυβδης βενζίνης στην κίνηση των οχημάτων σε αρκετές περιοχές του πλανήτη το νερό έχει αποκτήσει νέα σημασία ως αιτία έκθεσης του ανθρώπου στο συγκεκριμένο μέταλλο. (Levin R., 1989)

Η παρουσία του μολύβδου στα δίκτυα ύδρευσης είναι αποτέλεσμα είτε φυσικής παρουσίας εξαιτίας της διαλυτοποίησης της είτε, και κυρίως, από τα συστήματα των υδραυλικών εγκαταστάσεων του δικτύου που μπορεί να περιέχουν σωληνες από μολύβδο. Ο μολύβδος προέρχεται είτε από τα υλικά συγκόλλησης στα οικιακά ή δημοτικά δίκτυα νερού αλλά και από πλαστικές σωλήνες PVC (Davidson CI, 1991) συμπεριλαμβανομένης της παρουσίας χλωρίου και διαλυμένου οξυγόνου, του pH, της θερμοκρασίας, της σκληρότητας του νερό, και της στασιμότητας του. Μαλάκό νερό με χαμηλό pH έχει τη μεγαλύτερη διαλυτότητα του Μολύβδου. Το επίπεδο του μολύβδου στο πόσιμο νερό μπορεί να μειωθεί με μέτρα όπως η προσθήκη ρυθμιστικών ασβεστούχων διαλυμάτων και τη ρύθμιση του pH στο σύστημα διανομής σε τιμές πάνω από την τιμή 7. (Schock MR, 1989-1990).

Η παρουσία του καδμίου στο πόσιμο νερό μπορεί να προκύψει ως αποτέλεσμα της χρήσης του μετάλλου ως πρόσμιξη ψευδαργύρου σε γαλβανιζέ σωλήνες ή της χρήσης του σε κολλήσεις εξαρτημάτων σε θερμοσίφωνες, ψύκτες νερού και βρύσες. Μάλιστα η μόλυνση είναι μεγαλύτερη σε περιπτώσεις που τα χαρακτηριστικά του νερού ευνοούν την μεγαλύτερη διάλυσή του (χαμηλή σκληρότητα και χαμηλό pH).

Το χρώμιο στο πόσιμο νερό προέρχεται από διάβρωση του χρωμίτη [βρίσκεται κυρίως σε υπερβασικά πυριγενή πετρώματα (δουνίτες, περιδοτίτες) καθώς και σε μεταμορφωμένα που προκύπτουν από αυτά (σερπεντινίτες)] στον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα αλλά κυρίως από ανθρωπογενείς δραστηριότητες (βιομηχανία), οι οποίες έχουν άμεσο αποδέκτη αρχικά τα επιφανειακά νερά με απώτερο αποτέλεσμα την εισχώρηση στα υπόγεια ύδατα. Επικρατούν κυρίως άλατα του εξασθενούς χρωμίου, επειδή είναι ευδιάλυτα, ενώ σπάνια υπάρχει σαν τρισθενές, γιατί οι ενώσεις του είναι αδιάλυτες και καθιζάνουν.

Στα πλαίσια της Ευρωπαϊκής οδηγία 98/83ΕΚ, η εθνική νομοθεσία για τα μέταλλα στο νερό ανθρώπινης καταναλωσής περιλαμβάνεται στην Κ.Υ.Α Υ2/2600/2001 και ισχύει από της 26-12-2003. Για τα βαρέα μέταλλα που αφορούν την μελέτη μας τα νομοθετημένα όρια (παραμετρικές τιμές) δίνονται στον πίνακα 3.

Πίνακας 3. Παραμετρικές τιμές εξετασθέντων μετάλλων

Μεταλλο	Παραμετρική τιμη	Παρατηρήσεις
Μόλυβδος	25 µg/Lt	10 µg/Lt σε Ευρώπη και ΗΠΑ
Κάδμιο	5 µg/Lt	-
Χρώμιο(Ολικό)	50 µg/Lt	100 µg/Lt στις ΗΠΑ

Τα ασφαλή όρια των βαρέων μετάλλων στο πόσιμο νερό υπολογίζονται βάση της τιμής NOEL (No Observed Effect Level) συνυπολογίζοντας το ποσοστό συμμετοχής που έχει η ημερησία κατανάλωση νερού στην προσληψη τους από τον άνθρωπο.

5.Μέθοδοι ανάλυσης

Για τον προσδιορισμό των μετάλλων που εξετάζονται στη μελέτη χρησιμοποιούνται αναλυτικές μέθοδοι που φθάνουν σε επίπεδα ποσοτικοποίησης της τάξης του µg/Lt.

Το κάδμιο μπορεί να προσδιοριστεί με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με χρήση φλόγας είτε φούρνου γραφίτη Το όριο ανίχνευσης είναι 5 µg/l με τη μέθοδο φλόγα και 0,1 µg/l με τη διαδικασία του φούρνου γραφίτη (ISO, 1985, 1986, Ware G.W., 1989).

Η εξέλιξη των μεθόδων για τον προσδιορισμό του Χρωμίου σε βιολογικά και περιβαλλοντικά δείγματα προχωρά με γρήγορους ρυθμούς. Πολλές τεχνικές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό του ολικού χρωμίου, συμπεριλαμβανομένης της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης, της φασματοσκοπίας εκπομπής, των ακτίνων Χ φθορισμού, και της μεθόδου της ενεργοποίησης των νετρονίων. Ορια ανίχνευσης για φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης είναι στο εύρος 0,05-0,2g/l (Slooff W., et al., 1989)

Για τον καθορισμό του χρωμίου στην τρισθενή ή εξασθενή μορφή, χρησιμοποιούνται οι μέθοδοι της αέριας χρωματογραφίας (με διάφορες τεχνικές ανίχνευσης), της πολαρογραφίας και της φασματοφωτομετρίας. Ο προσδιορισμός των μορφών (οξειδωτικών βαθμίδων) του χρωμίου είναι μέχρι σήμερα δυνατό να πραγματοποιηθεί με ελάχιστες αναλυτικές μεθόδους.

Η Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης και η ανοδική βολταμμετρία είναι οι μέθοδοι που συνήθως χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των επιπέδων μολύβδου σε περιβαλλοντικά και βιολογικά δείγματα. Όρια ανίχνευσης μικρότερα της τιμής 1 $\mu\text{g} / \text{l}$ μπορούν να επιτευχθούν μέσω της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης (ISO,8288,1986).

6.Σκοπός της μελέτης

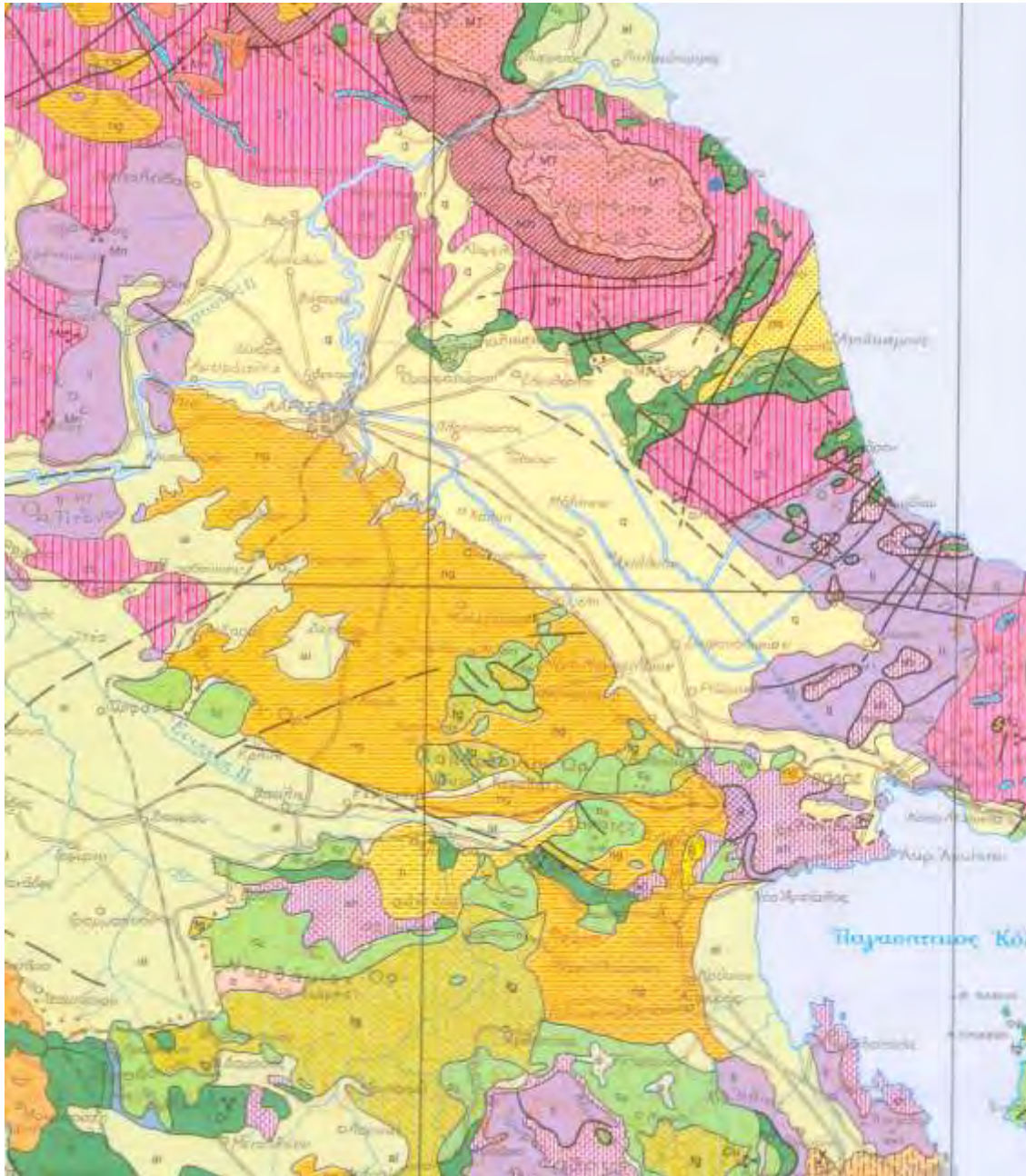
Η περιοχή της Νοτιο-νοτιοανατολικής Θεσσαλίας έχει υποστεί τα τελευταία τριάντα έτη μια πολύ σοβαρή ποσοτική και ποιοτική υποβάθμιση των υπογείων υδάτων λόγω κυρίως της εντατικής γεωργίας αλλά και της κλιματικής αλλαγής. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με το γεωλογικό υπόβαθρο της περιοχής, την ευρεία χρήση φυτοπροστατευτικών σκευασμάτων, την ύπαρξη βαριάς βιομηχανίας στην περιοχή του Βόλου αλλά και της παλαιότητας του δικτύου σε ορισμένους οικισμούς αποτελούν επιβαρυντικούς παράγοντες και έπαιξαν βαρύνουσα σημασία στη επιλογή της περιοχής αυτής σαν στόχο της συγκεκριμένης μελέτης.

Η περιοχή εκτείνεται σε ένα νοητό άξονα από τα περίχωρα της πόλης της Λάρισας (Τερψιθέα, Νίκαια) έως και τα περίχωρα της πόλης του Βόλου (Δίμηνη,) με σημεία δειγματοληψίας αγροτικούς κυρίως οικισμούς εκατέρωθεν της ΠΕΟ Βόλου- Λάρισας και νοτιότερα (Εικ.9) μέχρι την περιοχή της Ν.Αγχιάλου.



Εικόνα 9.Γεωγραφική απεικόνιση της δειγματοληψίας

Όπως είναι γνωστό (Εκθέσεις ΙΓΜΕ) η Ανατολική Θεσσαλία λόγω της υπεράντλησης των υπογείων υδάτων για γεωργική χρήση έχει φθάσει σε δραματικά χαμηλές στάθμες υπογείων υδάτων και συμβαίνει πολύ συχνά τα στελέχη των γεωτρήσεων να κατεβαίνουν και σε βάθη μεγαλύτερα των 350 m. Λόγω και του γεωλογικού υπόβαθρου (Εικ 10) της περιοχής το “ξέπλυμα” στον υδροφόρο ορίζοντα πετρωμάτων, που πολύ πιθανό αποδίδουν βαρέα μέταλλα, πρέπει να θεωρείται δεδομένο.



Εικόνα 10. Γενικός γεωλογικός χάρτης της Θεσσαλίας

Άλλος ένας επιβαρυντικός παράγοντας που θα μπορούσε να αποδειχθεί ως πηγή βαρέων μετάλλων με τελικό αποδέκτη τον υδροφόρο ορίζοντα είναι η παρατεταμένη και αλόγιστη χρήση φυτοπροστατευτικών σκευασμάτων στη σύσταση των οποίων περιέχονται ενώσεις βαρέων μετάλλων. Επιπλέον οι περιοχές κοντά στη Βιομηχανική περιοχή του Βόλου (Χαλυβουργία-Τσιμεντοβιομηχανία-ΕΒΟ) πολύ πιθανό να επιμολύνονται από ρύπους της βιομηχανίας.

Σκοπός λοιπόν της μελέτης είναι η συγκριτική αποτίμηση της συγκέντρωσης τριών βαρέων μετάλλων (Pb,Cr,Cd) σε περιοχές επιβαρημένες ή όχι με ανθρωπογενή δραστηριότητα σε επίπεδο Νομών (Λάρισα, Μαγνησία) κατά τη διάρκεια διαφορετικών εποχών (μέσα Μάιου και στο τέλος του Καλοκαιριού) σε πόσιμα νερά και νερά άρδευσης των περιοχών αυτών.

Ο πιθανός εντοπισμός υδάτων με υψηλές συγκεντρώσεις ίσως αποτελέσει αντικείμενο επέκτασης της μελέτης και συσχέτιση των συγκεντρώσεων αυτών με τις συγκεντρώσεις σε φυτά που αρδεύονται από τις εν λόγω γεωτρήσεις.

7.Οργανολογία

7.1 Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη

Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης βασίζεται στη μέτρηση της απορρόφησης ακτινοβολίας χαρακτηριστικού μήκους κύματος από ελεύθερα ουδέτερα άτομα ενός στοιχείου, τα οποία βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση (Chatwal, Anand 1979). Στην ιδανική περίπτωση μια μονοχρωματική ακτίνα φωτός από μια πηγή (λυχνία κοίλης καθόδου) η οποία έχει ένταση (I_0) μπαίνει στην κυψελίδα (φλόγα ή σωλήνας γραφίτη) στην οποία μπορεί να υπάρχουν άτομα του μετρούμενου στοιχείου στην αέρια μορφή. Η ακτίνα που εκπέμπεται έχει ένταση (I) και ανιχνεύεται σε σύστημα που την μετατρέπει σε ηλεκτρικό σήμα. Αν στην κυψελίδα υπάρχουν άτομα του μετρούμενου στοιχείου τότε η ένταση της εκπεμπόμενης ακτίνας είναι μικρότερη από την εισερχόμενη. Ο λόγος της εκπεμπόμενης προς την εισερχόμενη ακτινοβολία λέγεται Διαπερατότητα ($T=I/I_0$) και η απορρόφηση ορίζεται ως ο αρνητικός λογάριθμος της διαπερατότητας ($A=-\log T$). Η απορρόφηση A έχει γραμμική σχέση (Butcher, Sneddon 1998) με τη συγκέντρωση του μετρούμενου η οποία περιγράφεται από το νόμο Beer-Lambert: $A=abc$ όπου

a: είναι μια σταθερά με μονάδες $L/g \cdot cm$) και

b: το μήκος της κυψελίδας σε cm .

Η λυχνία κοίλης καθόδου αποτελείται από γυάλινο σωλήνα, ο οποίος περιέχει ευγενές αέριο (Ar ή Xe) σε χαμηλή πίεση (1-5 Torr) και δύο ηλεκτρόδια, την άνοδο και την κάθοδο. Η κάθοδος έχει τη μορφή κυπέλλου και είναι κατασκευασμένη από το προσδιοριζόμενο μέταλλο. Με εφαρμογή τάσης 300V ανάμεσα στα ηλεκτρόδια ιονίζεται το ευγενές αέριο, τα θετικά ιόντα προσπίπτουν στην επιφάνεια της καθόδου, προκαλούν εξαέρωση και ατομοποίηση μέρους της. Τα παραγόμενα άτομα του μετάλλου, εντός της κοίλης καθόδου διεγείρονται και εκπέμπουν την επιθυμητή ακτινοβολία του προσδιοριζόμενου στοιχείου. Απέναντι από την κάθοδο υπάρχει χαλαζίας για τη δίοδο της υπεριώδους ακτινοβολίας (Chatwal, Anand 1979).

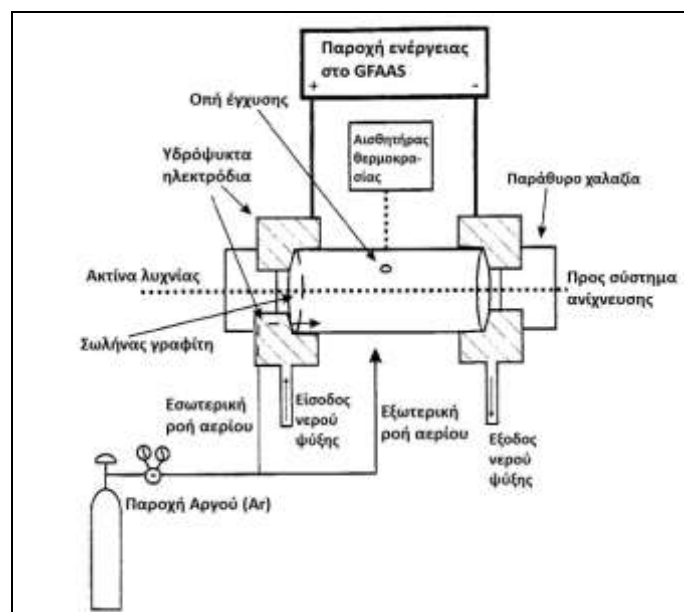
Στη φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη το δείγμα εισέρχεται μέσω αυτόματου δειγματολήπτη σε σωλήνα γραφίτη, ο οποίος τοποθετείται ανάμεσα σε ψυχόμενα με νερό ηλεκτρόδια. Στο χώρο του σωλήνα γραφίτη διαβιβάζεται συνεχώς αδρανές αέριο (συνήθως Ar) το οποίο απομακρύνει το οξυγόνο και δεν επιτρέπει αναφλέξεις. Μετά την εισαγωγή του δείγματος εφαρμόζεται τάση στα ηλεκτρόδια και

αυξάνει η θερμοκρασία στο σωλήνα γραφίτη. Πρώτα γίνεται ξήρανση του δείγματος (100-150 °C), ακολουθεί η πυρόλυση που απομακρύνει οργανικά και άλλα πτητικά υλικά από το δείγμα (300-1500 °C ανάλογα με το μετρούμενο μέταλλο), στην συνέχεια γίνεται ατομοποίηση των μετάλλων του δείγματος (1600-2700 °C) όπου το αέριο διακόπτεται για να μην παρασύρει τα άτομα του μετρούμενου μετάλλου και τέλος ακολουθεί ένα στάδιο καθαρισμού που αποκαθίσταται η ροή αερίου για να καθαριστεί ο χώρος από υπολείμματα πριν την εισαγωγή του επόμενου δείγματος (2500-2700 °C) (Butcher, Sneddon 1998).

Μετά από την κυψελίδα υπάρχει ο μονοχρωμάτορας που επιλέγει συγκεκριμένη φασματική γραμμή από αυτές που εκπέμπονται από τη λυχνία και περνούν μέσα από την κυψελίδα. Ο ανιχνευτής μετά το μονοχρωμάτορα είναι συνήθως φωτοπολλαπλασιαστής που περιέχει μια φωτοκάθοδο, μια σειρά ηλεκτρόδια τις “δυνόδους” (dynodes) και μια άνοδο. Καθώς ένα φωτόνιο προσπίπτει στην φωτοκάθοδο αποσπάται ένα ηλεκτρόνιο και το φωτόνιο επιταχύνεται στις δυνόδους. Από τη μια “δύνοδο” στην άλλη αυξάνεται ο αριθμός των ηλεκτρονίων που απελευθερώνονται. Άρα το ρεύμα πολλαπλασιάζεται στις “δυνόδους” και το τελικό ρεύμα που λαμβάνεται στην άνοδο μπορεί να μεταφερθεί σε ενισχυτή και τελικά στο σύστημα καταγραφής. (Chatwal, Anand 1979).

Η παρεμπόδιση υποβάθρου οφείλεται σε μοριακή απορρόφηση ή διάχυση της ακτινοβολίας. Για να γίνει διόρθωση υποβάθρου δηλαδή να αφαιρεθεί το σήμα του υποβάθρου από το συνολικό σήμα (μετρούμενο στοιχείο και υπόβαθρο) έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες τεχνικές. Η πιο συνήθεις είναι η διόρθωση υποβάθρου με λυχνία δευτερίου και η διόρθωση υποβάθρου με βάση το φαινόμενο Zeeman. Η διόρθωση υποβάθρου με λυχνία δευτερίου διορθώνει αποτελεσματικά τα σχετικά χαμηλά επίπεδα παρεμποδίσεων στη φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα, αλλά κάποιες παρεμποδίσεις στη φασματομετρία απορρόφησης με φούρνο γραφίτη δεν είναι δυνατό να διορθωθούν αποτελεσματικά. Στη φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη χρησιμοποιείται το φαινόμενο Zeeman. Το φαινόμενο έχει να κάνει με το ότι ένα ισχυρό μαγνητικό πεδίο μπορεί να προκαλέσει διάσπαση στις φασματικές γραμμές των ατόμων. Όταν το μαγνητικό πεδίο δεν λειτουργεί το φως από τη λυχνία κοίλης καθόδου απορροφάται από το μετρούμενο και από το υπόβαθρο. Όταν λειτουργεί το μαγνητικό πεδίο οι φασματικές γραμμές των ατόμων στο σωλήνα γραφίτη χωρίζονται σε συστατικά

τα οποία δεν είναι κοντά στο μήκος κύματος στο οποίο γίνεται η μέτρηση. Το υπόβαθρο στην ιδανική περίπτωση δεν επηρεάζεται. Από την αφαίρεση της μέτρησης με το πεδίο ανοιχτό από τη μέτρηση με το πεδίο κλειστό προκύπτει σήμα διορθωμένο ως προς το υπόβαθρο. Μαζί με τη διόρθωση υποβάθρου με βάση το φαινόμενο Zeeman στη φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη για κάποια από τα μετρούμενα μέταλλα χρησιμοποιούνται και χημικοί τροποποιητές (matrix modifiers) που είναι αντιδραστήρια που εισάγονται στο σωλήνα γραφίτη μαζί με το δείγμα. Σε πτητικά μέταλλα οι τροποποιητές χρησιμεύουν στο να μειώνουν την πτητικότητα του μετάλλου ή να αυξάνουν την πτητικότητα του υποβάθρου. Συνήθως μειώνουν την πτητικότητα των μετάλλων, άρα επιτρέπουν μεγαλύτερες θερμοκρασίες πυρόλυσης στις οποίες εξατμίζονται σε μεγαλύτερα ποσοστά οι ουσίες που αποτελούν το υπόβαθρο του δείγματος. Το Pd είναι από τους πιο συχνά χρησιμοποιούμενους τροποποιητές σε συνδυασμό και με $Mg(NO)_3$. (Butcher, Sneddon 1998) . Στην εικόνα 14 δίνεται η οργανολογία του φασματοφωτομέτρου ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη.



Εικόνα 11. Φασματοόμετρο ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη

7.2 Φασματομετρία μοριακής απορρόφησης

Η φασματομετρία μοριακής απορρόφησης βασίζεται στη μέτρηση της διαφοράς της έντασης του φωτός που διέρχεται μέσα από ένα υδατικό διάλυμα το οποίο περιέχει μία ουσία σε ορισμένη συγκέντρωση.

Το φως που χρησιμοποιείται στο φασματοφωτόμετρο επιλέγεται να έχει συγκεκριμένο μήκος κύματος ή έστω να ανήκει σε ένα συγκεκριμένο εύρος. Αυτό το μήκος κύματος αντιστοιχεί σε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που απορροφάται από τα μόρια της ουσίας την οποία θέλουμε να μετρήσουμε. Στην πράξη κάθε ουσία έχει το δικό της μέγιστο απορρόφησης του φωτός που αντιστοιχεί σε συγκεκριμένο μήκος κύματος το οποίο οφείλουμε να γνωρίζουμε όταν θέλουμε να μετρήσουμε την συγκέντρωσή της. Η απορρόφηση του φωτός (**A**) και η συγκέντρωση της ουσίας (**C**) συνδέονται με την παρακάτω σχέση (νόμος των Lambert-Beer).

$$A = abC$$

Όπου: C: η συγκέντρωση της ουσίας σε g/lit

b: το μήκος διανυθείσας διαδρομής μέσα στο διάλυμα (στην πράξη αντιστοιχεί στο πάχος της κυψελίδας που είναι συνήθως 1 cm)

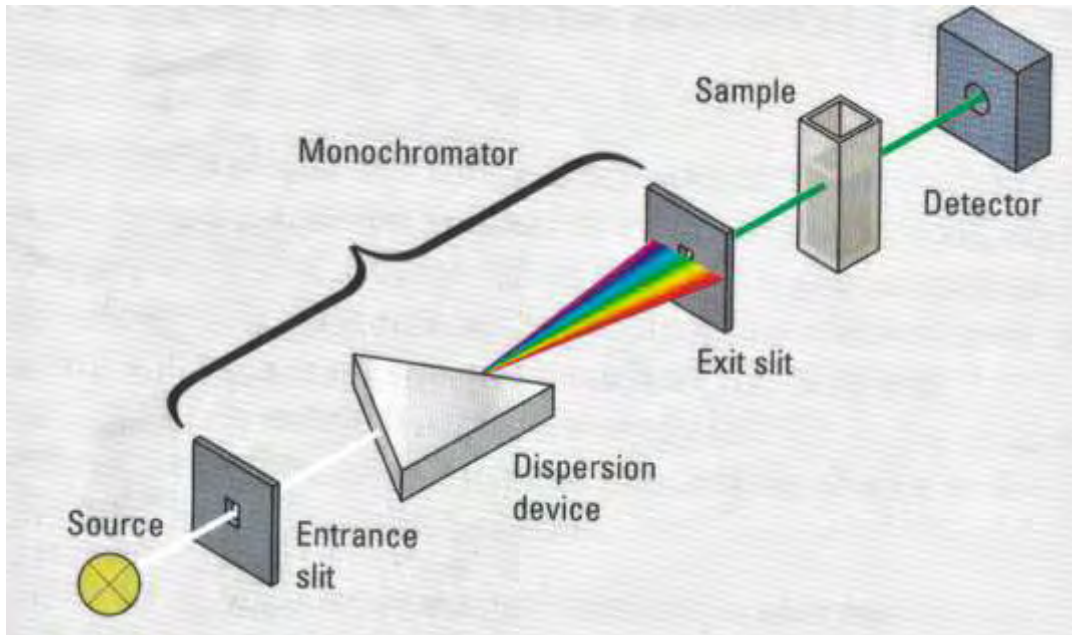
a: σταθερά αναλογίας η οποία ονομάζεται απορροφητικότητα.

Τα μεγέθη **b** και **a** σε κάθε μέτρηση στο φασματοφωτόμετρο είναι σταθερά με αποτέλεσμα η απορρόφηση **A** να είναι ανάλογη της συγκέντρωσης **C**.

Τα βασικά μέρη ενός φασματοφωτομέτρου (εικ.12) είναι

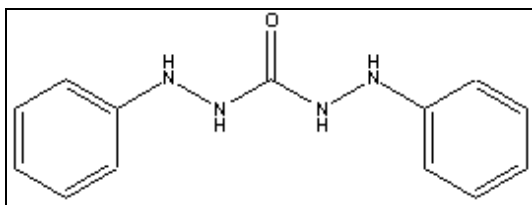
- 1) Η λυχνία παραγωγής φωτός (εκπομπέας φωτός). Χρησιμοποιούνται διάφορες λυχνίες ανάλογα με το φάσμα του φωτός (UV, Vis, IR) που θέλουμε να παράγουμε (προσπίπτουσα ακτινοβολία P_0).
- 2) Το όργανο παραγωγής μονοχρωματικής ακτινοβολίας. Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που θα διέλθει από το διάλυμα πρέπει να έχει συγκεκριμένο μήκος κύματος τέτοιο ώστε να απορροφάται από την ουσία που θέλουμε να μετρήσουμε. Αυτό επιτυγχάνεται με χρήση ειδικών οργάνων όπως είναι οι α) μονοχρωμάτορες, β) φίλτρα γ) πρίσματα και δ) φράγματα περιθλάσεως.
- 3) Κυψελίδες. Οι κυψελίδες είναι μικρά γυάλινα κυλινδρικά ή ορθογώνια σωληνάκια μέσα στα οποία τοποθετείται το διάλυμα που θέλουμε να μετρήσουμε. Είναι συγκεκριμένου πάχους και διαμέτρου και κατασκευάζονται από διάφορα υλικά (όχι μόνο γυαλί) ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο μήκος κύματος. Οι κυψελίδες πρέπει να διατηρούνται σχολαστικά καθαρές αφού η παραμικρή ακαθαρσία θα επηρεάσει σημαντικά την μέτρηση μας.

- 4) Φωτοκύτταρο (ανιχνευτής φωτός). Είναι το όργανο που μετράει την ακτινοβολία Ρ που διέρχεται μέσα από το διάλυμα.

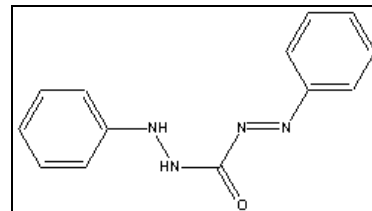


Εικόνα 12. Σχηματική διάταξη φωτόμετρου

Η φωτομετρική μέθοδος προσδιορισμού του εξασθενούς χρωμίου βασίζεται στο ότι το Cr (VI) οξειδώνει το 1,5 διφαινυλοκαρβαζίδιο (DPC) σε 1,5-διφαινυλοκαρβαζόνη σε pH περίπου 1-3. Σχηματίζεται σύμπλοκο του Cr (III) με το 1,5-diphenylcarbazone που έχει κόκκινο-βιολετί χρώμα. Η σχέση ανάμεσα στην απορρόφηση του συμπλόκου και του Cr(VI) είναι γραμμική. Η μέγιστη απορρόφηση μετριέται στα 540 nm (Gardner, 2002). Στην εικόνα 16 φαίνονται οι χημικοί τύποι του 1,5 DPC και του προϊόντος οξείδωσής του.



Εικόνα 13. DPC Διφαινυλο-καρβαζίδιο



5-διφαινυλοκαρβαζόνη

8. Δειγματοληψία

Α.Φάση

- Οι οικισμοί που επιλέχθηκαν για τη δειγματοληψία είναι αγροτικοί και βρίσκονται γεωγραφικά κατά μήκος ενός νοητού τόξου που ξεκινά από την Τερψιθέα Λάρισας και καταλήγει στη Ν.Αγχίαλο Μαγνησίας (Εικόνα 14).



Εικόνα14. Οικισμοί που επιλέχθηκαν για τη δειγματοληψία

- Πρόκειται για οικισμούς που ανήκουν σε μικρούς Δήμους στη πλειοψηφία των οποίων οι υδρευτικές γεωτρήσεις βρίσκονται σε σχετικά μικρές αποστάσεις από τις αρδευτικές (συνήθως πολύ κοντά ή μέσα σε καλλιεργούμενες εκτάσεις).
- Είναι γνωστό ότι, τόσο η ποιότητα των δικτύων σε μικρούς Δήμους δεν είναι και η καλύτερη (τμήματα δικτύων με αμιαντοσωλήνες, παλαιότητα), όσο και η παρακολούθηση της ποιότητας του νερού είναι πλημμελής.
- Στο δείγμα περιλαμβάνονται οικισμοί που γειτνιάζουν με τη Βιομηχανική περιοχή του Βόλου όπου δεσπόζει η χαλυβουργία και η τσιμεντοβιομηχανία.

B.Φάση

Μετά την ανάγνωση των αποτελεσμάτων και τη διαπίστωση της ύπαρξης υψηλών συγκεντρώσεων Cr (Ολικού) σε αρκετά δείγματα προχωρήσαμε στην επιπλέον δειγματοληψία των δειγμάτων από δίκτυα ύδρευσης που παρουσίασαν τη μεγαλύτερη συγκέντρωση για τον προσδιορισμό του εξασθενούς χρωμίου. Επιλέχθηκαν οι οικισμοί:Στεφανοβίκειο, Αρμένιο και Αερινό για τους οποίους είχαμε ήδη μετρήσεις αλλά και δυο επιπλέον οικισμοί Περίβλεπτο και Ασπρόγεια που γεωγραφικά βρίσκονται στη περιοχή με κοιτάσματα χρωμίτη σύμφωνα με το γεωλογικό χάρτη της Περιοχής.

8.1 Χρόνος δειγματοληψίας

A. Μέσα Μαΐου: Αρχή ποτιστικής περιόδου και έναρξη αύξησης οικιακής ζήτησης. Προφανώς αναμένεται ο υδροφόρος ορίζοντας να είναι στα ανώτερα επίπεδα του έτους.

B. Τέλος Αυγούστου –Σεπτέμβριος: Τέλος ποτιστικής περιόδου όποτε αναμένεται και σημαντική πτώση του υδροφόρου ορίζοντα.

Γ.Δειγματοληψία για Cr (VI). Πραγματοποιήθηκε στις 21 Φεβρουαρίου 2010 από 5 δίκτυα ύδρευσης .Τα δείγματα μεταφέρθηκαν εντός 15 ωρών στο εργαστήριο για ανάλυση.

8.2 Τρόπος δειγματοληψίας

Η δειγματοληψία των δειγμάτων για τον προσδιορισμό Μολύβδου, Καδμίου και Χρωμίου με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης φούρνου γραφίτη έγινε σε πλαστικές φιάλες των 100 ml λευκού χρώματος οι οποίες είχαν πλυθεί με αραιό HCL(0,1 mol/Lt) που παρασκευάστηκε από πυκνό διάλυμα HCL (*Panreac pro analysis 12,1mol/Lt, 37% κ.β.*) απιονισμένο νερό (<0,01mS/m) (σύμφωνα με το πρότυπο ανάλυσης ΕΛΟΤ EN ISO 15586. Έγινε οξίνιση των δειγμάτων με 3 σταγόνες διαλύματος HNO₃ συγκέντρωσης 1mol/Lt το οποίο παρασκευάστηκε από πυκνό διάλυμα HNO₃ (*Panreac pro analysis 14,4mol/Lt, 65% κ.β.*). Τα δείγματα διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία 4° C μέχρι τη μέτρηση τους. Ταυτόχρονα συλλέχθηκε δείγμα σε πλαστικές φιάλες των 500ml για το προσδιορισμό του pH και της Αγωγιμότητας των δειγμάτων.

Η Δειγματοληψία των δειγμάτων για τον προσδιορισμό του Cr(VI) έγινε σε πλαστικές φιάλες λευκού χρώματος περιεκτικότητας 1000 ml χωρίς οξίνιση [αφού οποιαδήποτε οξίνιση προκαλεί γρήγορη αναγωγή του Cr(VI) προς Cr (III)]. (Kotas 2000)

Σύμφωνα με το πρότυπο (USEPA 7196-A 1992, ΕΛΟΤ/ΕΝ/ΙΣΟ 18412-2006) που αφορά στον τρόπο δειγματοληψίας τα δείγματα μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο στη φυσική τους κατάσταση και η ανάλυση πραγματοποιήθηκε εντός 24 ωρών.

9.Μεθοδολογίες ανάλυσης

9.1Προσδιορισμός Ph-Cod

Ο προσδιορισμός του pH έγινε με την πρότυπη μέθοδο ΕΛΟΤ EN 658:1983. Χρησιμοποιήθηκε πεχάμετρο του οίκου *Crison 2002 micro pH*. Το όργανο ρυθμίστηκε με τρία διαλύματα buffers 4.01-7.00-9.26(*Merck*). Ως διάλυμα ελέγχου χρησιμοποιήθηκε υλικό αναφοράς τιμής 7,41 στους 25°C(*Merck*).

Ο προσδιορισμός της ηλεκτρικής αγωγιμότητας έγινε με την πρότυπη μέθοδο ΕΛΟΤ EN 27888:1993. Χρησιμοποιήθηκε αγωγιμόμετρο του οίκου *Consort C 533* και διάλυμα ελέγχου 1410 μS/cm (*Merck*).

9.2 ΕΛΟΤ EN ISO 15586

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης Pb Cd και Cr (Ολικών συγκεντρώσεων) ακολουθήθηκε η μεθοδολογία προσδιορισμού ιχνοστοιχείων με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης σε φούρνο γραφίτη βάση του προτύπου ΕΛΟΤ EN ISO 15586. Η ατομική απορρόφηση που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη είναι κατασκευής VARIAN τύπου GTA 100 Zeeman 640Z με αυτόματο δειγματολήπτη 120 θέσεων και αυτόματο σύστημα αραίωσης (SPS) της Varian. Η ακτίνα φωτός παράγεται από λυχνίες κοίλης καθόδου και χρησιμοποιήθηκαν σωλήνες γραφίτη με πυρολυτική επίστρωση (pyrolytically coated graphite tubes).

9.2.1 Προσδιορισμός Μολύβδου

Προετοιμασία δειγμάτων

Όμοια όπως στο χρώμιο.

Προετοιμασία Πρότυπων Διαλυμάτων-Λευκού διαλύματος-Διαλύματος ελέγχου

Από το Stock διάλυμα 100mg/Lt που έχουμε παρασκευάσει από $Pb(NO_3)_2$ (Merk) (αφού ξηράναμε στους $105^\circ C$ για μία ώρα) αραιώνουμε σε φιάλες 100ml (Din A class) για συγκεντρώσεις 5-10-20μg/Lt. Η αραιώση μέχρι τα 100ml γίνεται με HNO_3 0,1 mol/Lt, το οποίο παρασκευάστηκε από πυκνό διάλυμα HNO_3 (*Panreac pro analysis 14,4mol/Lt, 65% κ.β.*). Ταυτόχρονα παρασκευάζουμε και το λευκό διάλυμα σε φιάλη 100ml (μόνο HNO_3 0,1 mol/Lt). Από άλλο Stock διάλυμα που έχουμε παρασκευάσει από διαφορετική παρτίδα αντιδραστηρίου παρασκευάζουμε το διάλυμα ελέγχου QCS συγκέντρωσης 15 μg/Lt σε HNO_3 0,1mol/Lt.

Προετοιμασία διαλυμάτων χημικών τροποποιητών

Σύμφωνα με το πρότυπο στον προσδιορισμό του Μολύβδου με φούρνο γραφίτη χρησιμοποιείται ως modifier μείγμα $Pd(NO_3)_2$, (από $Pd(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ Merc) και $Mg(NO)_3$, (από $Mg(NO)_3 \cdot 6H_2O$ Merc) με τις αναλογίες που αναφέρονται στον πίνακα συνθηκών ανάλυσης (Πίν. 4) .

Πίνακας4 Συνθήκες μέτρησης Pb

Μήκος κύματος	283,3
Slit width	0,5
Τρόπος μέτρησης	Peak area
Όγκος δείγματος (μL)	20
Όγκος modifier (μL)	5
Αέριο Ar (μανόμετρο)	4
Πρότυπα (μg/L)	0-5-10-20
QC (μg/L)	15
CRM	7,78

Modifier			
0.1 ml Pd(NO ₃) ₂ + 0,04 ml Mg(NO ₃) ₃ +1860 μl H ₂ O			
Βήμα	Θερμοκρασία	Χρόνος	Ροή
1	85	5	1,5
2	95	30	1,5
3	120	10	1,5
4	120	10	1,5
5	600	5	1,5
6	600	10	1,5
7	600	4,8	0
8	2100	1	0
9	2100	2	0
10	2100	2	1,5

Στοιχεία ακρίβειας

Τα όριο ποσοτικοποίησης σύμφωνα με το εργαστήριο ήταν 2.62 μg/Lt. Η διευρυμένη αβεβαιότητα σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95% ήταν στα επίπεδα 0,163 ± 0,024 μg/L (15%) και στα επίπεδα 2,93 ± 0,15 μg/L (5%).

Η συχνότητα μέτρησης του QC ήταν ανά 10 δείγματα. Με το τέλος της παρτίδας μετρήθηκαν τυχαίες επαναλήψεις δειγμάτων για έλεγχο της επαναληψιμότητας. Ο χρόνος ξεπλύματος ανάμεσα στα δείγματα ήταν 20 sec.

Βαθμονόμηση οργάνου-μετρήσεις-υπολογισμοί

Η λάμπα Pb αφέθηκε αναμμένη για 30' και στη συνέχεια έγινε μηδενισμός του οργάνου και ξεκίνησε η βαθμονόμηση η οποία έδωσε γραμμική γραφική απεικόνιση της σχέσης απορρόφησης (Abs) προς συγκέντρωση(C)του τύπου $y=ax+b$ με στοιχεία $Abs=0.00503 \times C -0.00012$ με $r=0,9999$ σύμφωνα με τον πίνακα 5 . Βάση αυτής της εξίσωσης υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις των δειγμάτων της μελέτης οι οποίες αποτυπώνονται στο παράρτημα των αποτελεσμάτων.

Πίνακας 5. Βαθμονόμηση οργάνου για μέτρηση Pb

Πρότυπο	C(μg/Lt)	Abs
Cal zero	0	-0007
Standard 1	5,00	0,0253
Standard 2	10,00	0,0509
Standard 3	20,00	0,1000

9.2.2 Προσδιορισμός Καδμίου

Προετοιμασία δειγμάτων

Ομοίως όπως στο χρώμιο.

Προετοιμασία Πρότυπων Διαλυμάτων-Λευκού διαλύματος-Διαλύματος ελέγχου

Από το Stock διάλυμα 1000mg/Lt (Merck εμπορίου) αραιώνουμε σε φιάλες 100ml (Din A class) για συγκεντρώσεις 0,5-1-2 μg/Lt. Η αραιώση μέχρι τα 100ml γίνεται με HNO₃ 0,1 mol/Lt, το οποίο παρασκευάστηκε από πυκνό διάλυμα HNO₃ (*Panreac pro analysis 14,4mol/Lt, 65% κ.β.*). Ταυτόχρονα παρασκευάζουμε και το λευκό διάλυμα σε φιάλη 100ml (μόνο HNO₃ 0,1 mol/Lt). Από άλλο Stock διάλυμα που έχουμε παρασκευάσει από διαφορετική παρτίδα αντιδραστηρίου παρασκευάζουμε το διάλυμα ελέγχου QCS συγκέντρωσης 1 μg/Lt σε HNO₃ 0,1mol/Lt.

Προετοιμασία διαλυμάτων χημικών τροποποιητών

Ομοίως όπως στο μόλυβδο.

Πίνακας 6. Συνθήκες μέτρησης Cd

GFAAS – Διαλυτό/Αιωρούμενο	
Μήκος κύματος	228,8
Τρόπος μέτρησης	Peak area
Όγκος δείγματος (μL)	20
Όγκος modifier (μL)	5

Πρότυπα (µg/L)	0		
	0,5		
	1		
	2		
QCS	1		
CRM	2.94		
Αέριο Ar (μανόμετρο)	4		
Θερμοκρασιακό πρόγραμμα			
Βήμα	Θερμοκρασία	Χρόνος	Ροή
1	85	5	1,5
2	110	10	1,5
3	110	30	1,5
4	130	5	1,5
5	131	5	1,5
6	900	10	1,5
7	900	2	0
8	900	2	0
9	1800	0,8	0
10	1800	2	1,5
11	1800	2	1,5

Στοιχεία ακρίβειας

Τα όριο ποσοτικοποίησης σύμφωνα με το εργαστήριο ήταν 0.154 µg/Lt. Η διευρυμένη αβεβαιότητα σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95% ήταν στα επίπεδα $7,68 \pm 0,46$ µg/L (6%) και στα επίπεδα $11,6 \pm 0,70$ µg/L (6%). Χρησιμοποιήθηκε πιστοποιημένο υλικό αναφοράς CRM(BCR-610) συγκέντρωσης 2.94 µg/Lt με συχνότητα μέτρησης ανά 10δείγματα. Η συχνότητα μέτρησης του QC ήταν ανά 10 δείγματα το τέλος της παρτίδας μετρήθηκαν τυχαίες επαναλήψεις δειγμάτων για έλεγχο της επαναληψιμότητας. Ο χρόνος ξεπλύματος ανάμεσα στα δείγματα ήταν 20 sec.

Βαθμονόμηση οργάνου-μετρήσεις-υπολογισμοί

Η λάμπα Cd αφέθηκε αναμμένη για 30' και στη συνέχεια έγινε μηδενισμός του Οργάνου και ξεκίνησε η βαθμονόμηση η οποία έδωσε γραμμική γραφική απεικόνιση της σχέσης απορρόφησης(Abs) προς συγκέντρωση(C)του τύπου $y=ax+b$ με στοιχεία $Abs=0.0945 \times C +0.00499$ με $r=0,99986$ σύμφωνα με τον πίνακα 7. Βάση αυτής της εξίσωσης υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις των δειγμάτων της μελέτης οι οποίες αποτυπώνονται στο παράρτημα των αποτελεσμάτων.

Πίνακας 7. Βαθμονόμηση οργάνου για μέτρηση Cd

Πρότυπο	C(μg/Lt)	Abs
Cal zero	0	0.0011
Standard 1	0,5	0,0542
Standard 2	1,0	0,1049
Standard 3	2,0	0,1915

9.2.3 Προσδιορισμός Χρωμίου

Προετοιμασία δειγμάτων

Τα υδατικά δείγματα δεν υπόκεινται σε καμία περαιτέρω επεξεργασία πλην της οξίνισης την μέρα της δειγματοληψίας όπως αναφέρθηκε στο αντίστοιχο κεφάλαιο. Τη μέρα της μέτρησης έχουν βγει από το ψυγείο για να έρθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Προετοιμασία Πρότυπων Διαλυμάτων-Λευκού διαλύματος-Διαλύματος ελέγχου

Από το Stock διάλυμα Cr 100mg/Lt που έχουμε παρασκευάσει από CrO₃ (Merck) (αφού ξηράναμε στους 105° C για μία ώρα) αραιώνουμε σε φιάλες 100ml (Din A class) για συγκεντρώσεις 5-10-20μg/Lt. Η αραιώση μέχρι τα 100ml γίνεται με HNO₃ 0,1 mol/Lt, το οποίο παρασκευάστηκε από πυκνό διάλυμα HNO₃ (Panreac pro analysis 14,4mol/Lt, 65% κ.β.). Ταυτόχρονα παρασκευάζουμε και το λευκό διάλυμα σε φιάλη 100ml (μόνο HNO₃ 0,1 mol/Lt). Από άλλο Stock διάλυμα που έχουμε παρασκευάσει από διαφορετική παρτίδα

αντιδραστηρίου παρασκευάζουμε το διάλυμα ελέγχου QCS συγκέντρωσης 5 µg/Lt σε HNO₃ 0,1mol/Lt.

Πίνακας 8. Συνθήκες μέτρησης Cr

GFAAS – Διαλυτός/Αιωρούμενος/Ιζήματα			
Μήκος κύματος		357,9	
Slit width		0,5	
Τρόπος μέτρησης		Peak area	
Όγκος δείγματος (µL)		20	
Όγκος modifier (µL)		0	
Αέριο Ar (μανόμετρο)		4	
Πρότυπα (µg/L)		0-5-10-20	
QC (µg/L)		5	
Θερμοκρασιακό πρόγραμμα			
Βήμα	Θερμοκρασία	Χρόνος	Ροή
1	85	5	1,5
2	95	40	1,5
3	120	10	1,5
4	1000	5	1,5
5	1000	1	1,5
6	1000	2	0
7	2600	1,1	0
8	2600	2	0
9	2600	2	1,5

Στοιχεία ακρίβειας

Τα όριο ποσοτικοποίησης σύμφωνα με το εργαστήριο ήταν 1µg/Lt. Η διευρυμένη αβεβαιότητα σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95% ήταν στα επίπεδα 5,32 µg/L(15%). Η συχνότητα μέτρησης του QC ήταν ανά 10 δείγματα. Με το τέλος της παρτίδας μετρήθηκαν τυχαίες επαναλήψεις δειγμάτων για έλεγχο της επαναληψιμότητας. Δείγματα με

συγκεντρώσεις άνω των 20μg/Lt που αραιώθηκαν αυτόματα από το SIPS επαναμετρήθηκαν αφού αραιώθηκαν χειροκίνητα με πιπέτα ακριβείας για έλεγχο της επαναληψιμότητας. Ο χρόνος ξεπλύματος ανάμεσα στα δείγματα ήταν 20 sec.

Βαθμονόμηση οργάνου-μετρήσεις-υπολογισμοί

Η λάμπα Cr αφέθηκε αναμμένη για 30' και στη συνέχεια έγινε μηδενισμός του Οργάνου και ξεκίνησε η βαθμονόμηση η οποία έδωσε γραμμική γραφική απεικόνιση της σχέσης απορρόφησης(Abs) προς συγκέντρωση(C)του τύπου $y=ax+b$ με στοιχεία $Abs=0.03491 \times C+0.00900$ με $r=0,9997$ σύμφωνα με τον πίνακα 9. Βάση αυτής της εξίσωσης υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις των δειγμάτων της μελέτης οι οποίες αποτυπώνονται στο παράρτημα των αποτελεσμάτων.

Πίνακας 9. Βαθμονόμηση οργάνου για μέτρηση Cr

Πρότυπο	C(μg/Lt)	Abs
Cal zero	0	0.0040
Standard 1	5	0,1836
Standard 2	10	0,3679
Standard 3	20	0,7021

9.3 ΕΛΟΤ EN ISO 18412-2006 -Cr(VI)

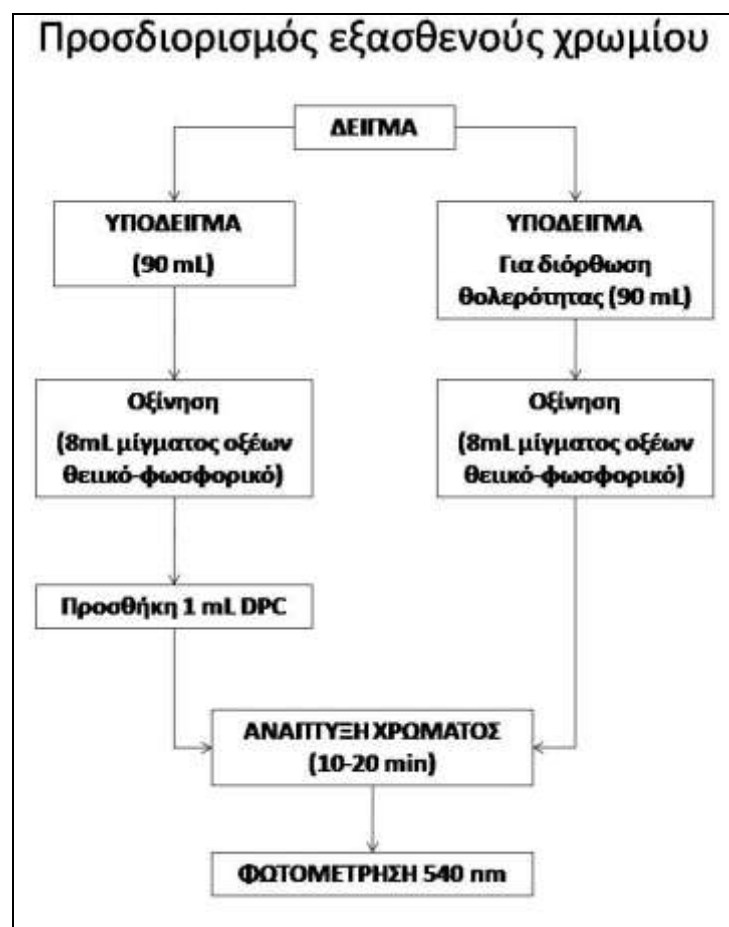
Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης Cr(VI) ακολουθήθηκε ο απευθείας φωτομετρικός προσδιορισμός εξασθενούς χρωμίου σε ασθενώς ρυπασμένα υδατικά δείγματα (ΕΛΟΤ EN ISO 18412-2006). Το φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε ήταν κατασκευής Varian τύπου Cary 1E διπλής δέσμης.

Προετοιμασία δειγμάτων

Σε φιάλες 100ml(Din A class) μεταφέρονται 90 ml δείγματος γίνεται οξίνιση με μίγμα οξέων $H_2SO_4+H_3PO_4$ (Panreac pro analysis) προστίθεται το DPC. Μετά από 20' γίνεται η φωτομέτρηση σε μήκος κύματος 540 nm..

Προετοιμασία Πρότυπων Διαλυμάτων-Λευκού διαλύματος-Διαλύματος ελέγχου

Από το Stock διάλυμα Cr(VI) 1000mg/Lt(Karlo erba) αραιώνουμε H₂O σε φιάλες 100ml(Din A class) για συγκεντρώσεις 1-2-3-4-5-10-20-50 µg/L. Ταυτόχρονα παρασκευάζουμε και το λευκό διάλυμα σε φιάλη 100ml(μόνο H₂O). Από στερεό K₂Cr₂O₇ παρασκευάζουμε το διάλυμα ελέγχου σε όγκο 100 ml από έτερο Stock διάλυμα που έχουμε παρασκευάσει από διαφορετική παρτίδα αντιδραστηρίου παρασκευάζουμε το διάλυμα ελέγχου(QCS). Η πορεία του προσδιορισμού και τα στοιχεία ακρίβειας της μεθόδου φαίνονται στην εικόνα 15 και τον Πίνακα 10.



Εικόνα 14. Πορεία προσδιορισμού CrVI

Πίνακας 10. Στοιχεία ακρίβειας εργαστηρίου.

	Εξασθενές Cr		
	Επίπεδο 0,5 µg/L	Επίπεδο 1,0 µg/L	Επίπεδο 3,0 µg/L
Επαναληψιμότητα (%RSD _r)	3,65	3,62	0,85
Αναπαραγωγιμότητα (%RSD _R)	5,84	5,79	1,36
(%RSD _{bias}) προσθηκών	5,10	2,19	1,05
Αβεβαιότητα καμπύλης βαθμονόμησης (%RSD)	7,72	4,02	1,12
Συνδυασμένη Σχετική Τυπική Αβεβαιότητα	10,9	7,4	2,05
Διευρυμένη αβεβαιότητα (95%)	21,9	14,8	4,1
Ορθότητα (μέση % ανάκτ. προσθ.)	93	102	102

Βαθμονόμηση οργάνου-μετρήσεις-υπολογισμοί

Αφού ενεργοποιήσαμε το φωτόμετρο για 15' έγινε μηδενισμός και ξεκίνησε η βαθμονόμηση η οποία έδωσε γραμμική γραφική απεικόνιση της σχέσης απορρόφησης(Abs) προς συγκέντρωση(C)του τύπου $y=ax+b$ με στοιχεία $Abs = 0,00339 \cdot C - 0,00163$, και $r = 0,99867$ σύμφωνα με τον πίνακα 11. Βάση αυτής της εξίσωσης υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις των δειγμάτων της μελέτης οι οποίες αποτυπώνονται στο παράρτημα των αποτελεσμάτων.

Πίνακας 11. Βαθμονόμηση οργάνου για μέτρηση Cr(VI)

Πρότυπο	C(µg/Lt)	Abs
Cal zero	0	0.0013
Standard 1	1	0,0034
Standard 2	3	0,084
Standard 3	5	0,0140
Standard 4	10	0,0308
Standard 5	20	0,0630
Standard 5	50	0,1698

10.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

10.1 Κατάλογος δειγμάτων

Αριθμ.	ΤοποςΔειγμ/ψίας	Είδος δείγματος	Κωδικός	pH	Cod
1	Τερψιθέα Λάρισας	Δίκτυο ύδρευσης	Y1*	7,6	569
2	Τερψιθέα Λάρισας	Αρδευτική γεώτρηση	A1*	7,9	1330
3	Νίκαια Λάρισας	Δίκτυο ύδρευσης	Y2	7,7	990
4	Νίκαια Λάρισας	Αρδευτική γεώτρηση	A2	7,4	1440
5	Πλατύκαμπος Λάρισας	Δίκτυο ύδρευσης	Y3	7,5	854
6	Αγρ.Περιοχή	Αρδευτική γεώτρηση	A3	8	1110
7	Γλαύκη Λάρισας	Δίκτυο ύδρευσης	Y4	7,5	854
8	Λοφίσκος Λάρισας	Αρδευτική γεώτρηση	A4	8	705
9	Κιλελέρ Λάρισας	Δίκτυο ύδρευσης	Y5	7,6	636
10	Κιλελερ Λάρισας	Αρδευτική γεώτρηση	A5	8,2	626
11	Στεφανοβίκειο	Δίκτυο ύδρευσης	Y6	7.8	608
12	Στεφανοβίκειο	Αρδευτική γεώτρηση	A6(α)	7,3	2300
13	Στεφανοβίκειο	Αρδευτική γεώτρηση	A6(β)	7,3	2950
14	Ριζόμυλος Μαγνησίας	Δίκτυο ύδρευσης	Y7	7,7	716
15	Ριζόμυλος Μαγνησίας	Αρδευτική γεώτρηση	A7	7,9	819
16	Βελεστίνο Μαγνησίας	Δίκτυο ύδρευσης	Y8	7,3	680
17	Βελεστίνο Μαγνησίας	Αρδευτική γεώτρηση	A8	7,2	744
18	Αγ.Γεώργιος	Δίκτυο ύδρευσης	Y9	7,4	640
19	Αγ.Γεώργιος	Αρδευτική γεώτρηση	A9	7,2	863
20	Αερινό Μαγνησίας	Δίκτυο ύδρευσης	Y10	7,8	668
21	Αερινό Μαγνησίας	Αρδευτική γεώτρηση	A10(α)	7,8	766
22	Αερινό Μαγνησίας	Αρδευτική γεώτρηση	A10(β)	7,7	767
23	Ν.Αγχιάλος Μαγνησίας	Δίκτυο ύδρευσης	Y11	7,5	888
24	Ν.Αγχιάλος Μαγνησίας	Αρδευτική γεώτρηση	A11(α)	7,6	839
25	Ν.Αγχιάλος Μαγνησίας	Αρδευτική γεώτρηση	A11(β)	7,4	904
26	Διμήνι Μαγνησίας	Δίκτυο ύδρευσης	Y12	7,3	1380
27	Διμήνι Μαγνησίας	Αρδευτική γεώτρηση	A12(α)	6,9	4420
28	Διμήνι Μαγνησίας	Αρδευτική γεώτρηση	A12(β)		
29	Χλόη Μαγνησίας	Δίκτυο ύδρευσης	Y13	7.7	662
30	Μεγ.Μοναστήρι	Δίκτυο ύδρευσης	Y14	7.8	883
31	Αρμένιο Λάρισας	Δίκτυο ύδρευσης	Y15	7.9	549
32	Χάλκη Λάρισας	Δίκτυο ύδρευσης	Y16	7,8	815

*Y=Υδρευση, **A=Αρδευση

10.2 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα Cr-Cd-Pb(Ολικά)

α/α	Τόπος		Cr Ολικό (μg/Lt)		Pb Ολικό (μg/Lt)		Cd Ολικό (μg/Lt)	
			Μαϊ-09	Αυγ-09	Μαϊ-09	Αυγ-09	Μαϊ-09	Αυγ-09
1	Τερψιθέα Λάρισας	Υ	1	3	*	*	*	*
2	Τερψιθέα Λάρισας	A	12	14	*	*	*	*
3	Νίκαια Λάρισας	Υ	3	6	*	*	*	*
4	Νίκαια Λάρισας	A	0	3	*	*	*	*
5	Πλατύκαμπος Λάρισας	Υ	7	9	5,1	*	*	*
6	Περιοχή Μαυρόγια	A	1	1	*	*	*	*
7	Γλαύκη Λάρισας	Υ	9	9	*	*	*	*
8	Λοφίσκος Λάρισας	A	12	13	*	*	*	*
9	Κιλελέρ Λάρισας	Υ	2	2	*	*	*	*
10	Κιλελερ Λάρισας	A	28	41	2,6	12,3	*	*
11	Στεφανοβίκειο	Υ	39	22	*	*	*	*
12	Στεφανοβίκειο	A	41	43	*	*	*	*
13	Στεφανοβίκειο	A	0	0	2,7	*	*	*
14	Ριζόμυλος Μαγνησίας	Υ	0	0	*	*	*	*
15	Ριζόμυλος Μαγνησίας	A	41	35	*	*	*	*
16	Βελεστίνο Μαγνησίας	Υ	1	1	*	*	*	*
17	Βελεστίνο Μαγνησίας	A	18	20	3,7	*	*	*
18	Αγ.Γεώργιος Μαγνησίας	Υ	1	1	*	2,7	*	*
19	Αγ.Γεώργιος Μαγνησίας	A	28	37	*	*	*	*
20	Αερινό Μαγνησίας	Υ	36	42	*	*	*	*
21	Αερινό Μαγνησίας	A	52	54	*	*	*	*
22	Αερινό Μαγνησίας	A	37	39	*	*	*	*
23	Ν.Αγχίαλος Μαγνησίας	Υ	5	5	*	*	*	*
24	Ν.Αγχίαλος Μαγνησίας	A	48	42	*	*	*	*
25	Ν.Αγχίαλος Μαγνησίας	A	15	14	*	*	0,2	*
26	Διμήνι Μαγνησίας	Υ	2	4	*	*	*	*
27	Διμήνι Μαγνησίας	A	26	27	3,0	*	*	*
28	Διμήνι Μαγνησίας	A	1	1	*	*	*	*
29	Χλόη Μαγνησίας	Υ	1	1	*	*	*	*
30	Μεγ.Μοναστήρι	Υ	19	18	*	*	*	*
31	Αρμένιο Λάρισας	Υ	55	49	*	*	*	*
32	Χάλκη Λάρισας	Υ	8	6	*	*	*	*

* Τιμή χαμηλότερη από το όριο ποσοτικοποίησης

Pb 2,62 μg/Lt

Cd 0,154 μg/Lt

Cr 1 μg/Lt

10.3 Αποτελέσματα ανά μέταλλο

10.3.1 Μόλυβδος

α/α	Τόπος		Pb Ολικό (µg/Lt)	
			Μαϊ-09	Αυγ-09
1	Τερψιθέα Λάρισας	Υ	*	*
2	Τερψιθέα Λάρισας	Α	*	*
3	Νίκαια Λάρισας	Υ	*	*
4	Νίκαια Λάρισας	Α	*	*
5	Πλατύκαμπος Λάρισας	Υ	5,1	*
6	Περιοχή Μαυρόγια	Α	*	*
7	Γλαύκη Λάρισας	Υ	*	*
8	Λοφίσκος Λάρισας	Α	*	*
9	Κιλελέρ Λάρισας	Υ	*	*
10	Κιλελερ Λάρισας	Α	2,6	12,3
11	Στεφανοβίκειο Μαγνησίας	Υ	*	*
12	Στεφανοβίκειο Μαγνησίας	Α	*	*
13	Στεφανοβίκειο Μαγνησίας	Α	2,7	*
14	Ριζόμυλος Μαγνησίας	Υ	*	*
15	Ριζόμυλος Μαγνησίας	Α	*	*
16	Βελεστίνο Μαγνησίας	Υ	*	*
17	Βελεστίνο Μαγνησίας	Α	3,7	*
18	Αγ.Γεώργιος Μαγνησίας	Υ	*	2,7
19	Αγ.Γεώργιος Μαγνησίας	Α	*	*
20	Αερινό Μαγνησίας	Υ	*	*
21	Αερινό Μαγνησίας	Α	*	*
22	Αερινό Μαγνησίας	Α	*	*
23	Ν.Αγχιάλος Μαγνησίας	Υ	*	*
24	Ν.Αγχιάλος Μαγνησίας	Α	*	*
25	Ν.Αγχιάλος Μαγνησίας	Α	*	*
26	Διμήνι Μαγνησίας	Υ	*	*
27	Διμήνι Μαγνησίας	Α	3,0	*
28	Διμήνι Μαγνησίας	Α	*	*
29	Χλόη Μαγνησίας	Υ	*	*
30	Μεγ.Μοναστήρι Μαγνησίας	Υ	*	*
31	Αρμένιο Λάρισας	Υ	*	*
32	Χάλκη Λάρισας	Υ	*	*
* Τιμή χαμηλότερη από το όριο ποσοτικοποίησης				
			Pb	2,62 µg/Lt

10.3.2 Κάδμιο

α/α	Τόπος		Cd Ολικό		
			Μαϊ-09	Αυγ-09	
1	Τερψιθέα Λάρισας	Υ	*	*	
2	Τερψιθέα Λάρισας	Α	*	*	
3	Νίκαια Λάρισας	Υ	*	*	
4	Νίκαια Λάρισας	Α	*	*	
5	Πλατύκαμπος Λάρισας	Υ	5,1	*	
6	Περιοχή Μαυρόγια	Α	*	*	
7	Γλαύκη Λάρισας	Υ	*	*	
8	Λοφίσκος Λάρισας	Α	*	*	
9	Κιλελέρ Λάρισας	Υ	*	*	
10	Κιλελερ Λάρισας	Α	2,6	12,3	
11	Στεφανοβίκειο Μαγνησίας	Υ	*	*	
12	Στεφανοβίκειο Μαγνησίας	Α	*	*	
13	Στεφανοβίκειο Μαγνησίας	Α	2,7	*	
14	Ριζόμυλος Μαγνησίας	Υ	*	*	
15	Ριζόμυλος Μαγνησίας	Α	*	*	
16	Βελεστίνο Μαγνησίας	Υ	*	*	
17	Βελεστίνο Μαγνησίας	Α	3,7	*	
18	Αγ.Γεώργιος Μαγνησίας	Υ	*	2,7	
19	Αγ.Γεώργιος Μαγνησίας	Α	*	*	
20	Αερινό Μαγνησίας	Υ	*	*	
21	Αερινό Μαγνησίας	Α	*	*	
22	Αερινό Μαγνησίας	Α	*	*	
23	Ν.Αγχίαλος Μαγνησίας	Υ	*	*	
24	Ν.Αγχίαλος Μαγνησίας	Α	*	*	
25	Ν.Αγχίαλος Μαγνησίας	Α	*	*	
26	Διμήνι Μαγνησίας	Υ	*	*	
27	Διμήνι Μαγνησίας	Α	3,0	*	
28	Διμήνι Μαγνησίας	Α	*	*	
29	Χλόη Μαγνησίας	Υ	*	*	
30	Μεγ.Μοναστήρι Μαγνησίας	Υ	*	*	
31	Αρμένιο Λάρισας	Υ	*	*	
32	Χάλκη Λάρισας	Υ	*	*	
* Τιμή χαμηλότερη από το όριο ποσοτικοποίησης			Cd	0,154	μg/Lt

10.3.3 Χρώμιο

α/α	Τόπος		Cr Ολικό (μg/Lt)		
			Μαϊ-09	Αυγ-09	
1	Τερψιθέα Λάρισας	Υ	1	3	
2	Τερψιθέα Λάρισας	Α	12	14	
3	Νίκαια Λάρισας	Υ	3	6	
4	Νίκαια Λάρισας	Α	0	3	
5	Πλατύκαμπος Λάρισας	Υ	7	9	
6	Περιοχή Μαυρόγια	Α	1	1	
7	Γλαύκη Λάρισας	Υ	9	9	
8	Λοφίσκος Λάρισας	Α	12	13	
9	Κιλελέρ Λάρισας	Υ	2	2	
10	Κιλελερ Λάρισας	Α	28	41	
11	Στεφανοβίκειο Μαγνησίας	Υ	39	22	
12	Στεφανοβίκειο Μαγνησίας	Α	41	43	
13	Στεφανοβίκειο Μαγνησίας	Α	0	0	
14	Ριζόμυλος Μαγνησίας	Υ	0	0	
15	Ριζόμυλος Μαγνησίας	Α	41	35	
16	Βελεστίνο Μαγνησίας	Υ	1	1	
17	Βελεστίνο Μαγνησίας	Α	18	20	
18	Αγ.Γεώργιος Μαγνησίας	Υ	1	1	
19	Αγ.Γεώργιος Μαγνησίας	Α	28	37	
20	Αερινό Μαγνησίας	Υ	36	42	
21	Αερινό Μαγνησίας	Α	52	54	
22	Αερινό Μαγνησίας	Α	37	39	
23	Ν.Αγχιάλος Μαγνησίας	Υ	5	5	
24	Ν.Αγχιάλος Μαγνησίας	Α	48	42	
25	Ν.Αγχιάλος Μαγνησίας	Α	15	14	
26	Διμήνι Μαγνησίας	Υ	2	4	
27	Διμήνι Μαγνησίας	Α	26	27	
28	Διμήνι Μαγνησίας	Α	1	1	
29	Χλόη Μαγνησίας	Υ	1	1	
30	Μεγ.Μοναστήρι Μαγνησίας	Υ	19	18	
31	Αρμένιο Λάρισας	Υ	55	49	
32	Χάλκη Λάρισας	Υ	8	6	
* Τιμή χαμηλότερη από το όριο ποσοτικοποίησης			Cr	1	μg/Lt

10.4 Εξασθενές χρώμιο

	Δείγμα	Cr (VI) (μg/L)	Ολικό Cr (μg/L)
1	ΑΡΜΕΝΙΟ(Υ31)	56,0	58,5
2	ΑΕΡΙΝΟ(Υ 18)	30,0	30,5
3	ΣΤΕΦΑΝΟΒΙΚΕΙΟ(Υ20)	25,0	28,0
4	ΠΕΡΙΒΛΕΠΤΟ	6,1	6,2
5	ΑΣΠΡΟΓΕΙΑ	3,0	4,1

11.Επεξεργασία αξιολόγηση αποτελεσμάτων

11.1 Συνολική αξιολόγηση ποιότητας νερών

Η μελέτη μας δεν ανέδειξε αποτελέσματα άξια σχολιασμού όσον αφορά τον Μόλυβδο αφού και στις δύο δειγματοληψίες από τα 32 δείγματα είχαμε τιμές πάνω από το όριο ποσοτικοποίησης σε 7 δείγματα, 5 στη δειγματοληψία Μαΐου και 2 στη δειγματοληψία Αυγούστου. Μάλιστα σε κανένα από τα εξεταζόμενα δείγματα που αφορούσαν δίκτυα ύδρευσης δεν είχαμε συγκεντρώσεις που να πλησιάζουν τα όρια της νομοθεσίας.

Παρόμοια ήταν η εικόνα των αναλύσεων για τα επίπεδα Καδμίου. Σε σύνολο 32 δειγμάτων και για τις δύο δειγματοληψίες, μόλις σε ένα δείγμα είχαμε μετρήσιμο αποτέλεσμα.

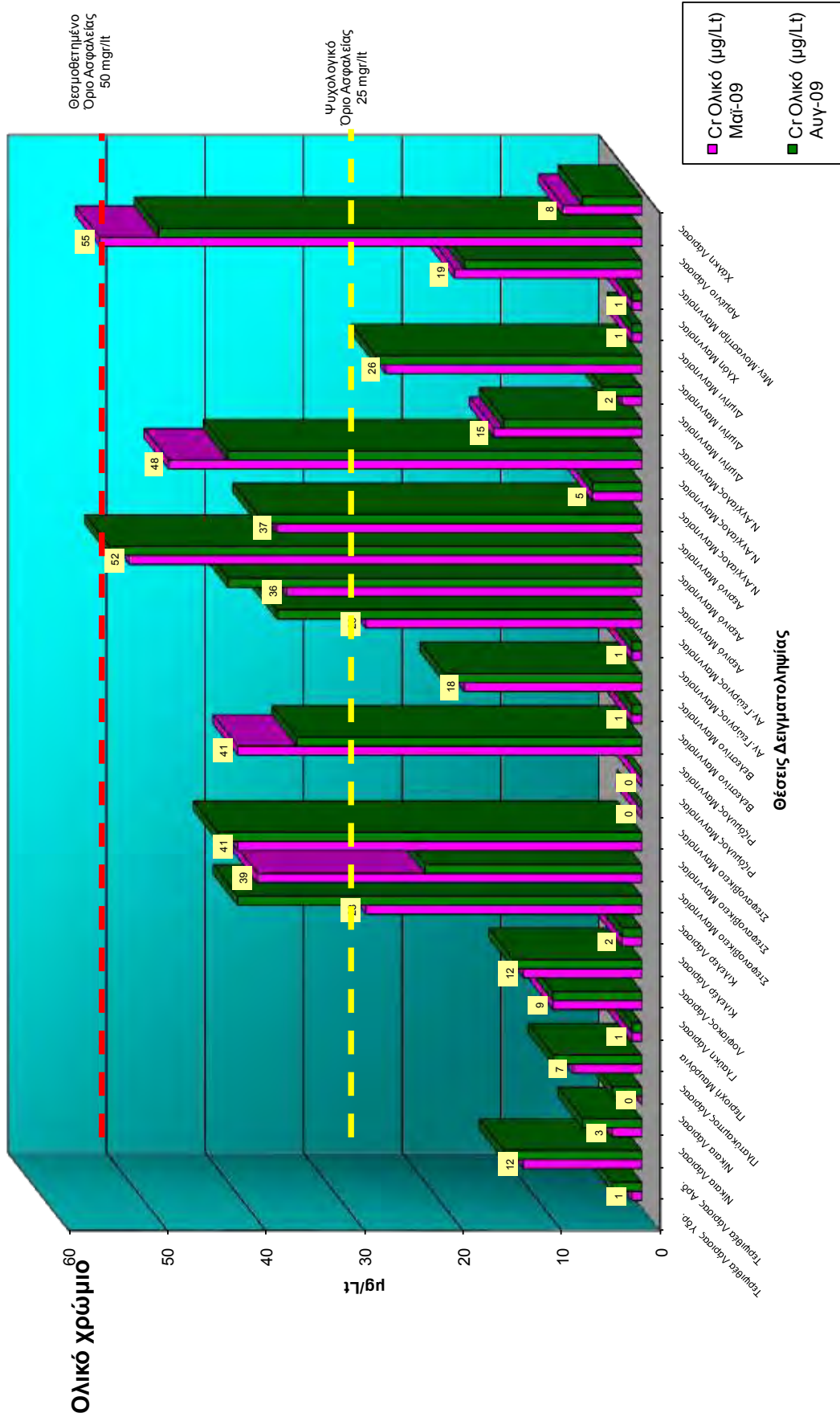
Αντίθετα, όσον αφορά το Cr(Ολικό) τα δείγματα με μετρήσιμες συγκεντρώσεις αποτελούν τη συντριπτική πλειοψηφία και μάλιστα σε αρκετά από αυτά οι συγκεντρώσεις ξεπερνούσαν τα 25μg/Lt. Βρέθηκαν επίσης σε δείγματα δικτύων ύδρευσης συγκεντρώσεις κοντά η και πάνω από το όριο των 50μg/Lt. Με βάση αυτές τις υψηλές συγκεντρώσεις προχωρήσαμε δειγματοληπτικά και σε μετρήσεις του Cr(VI) που αποτελεί σύμφωνα με τη βιβλιογραφία την τοξικότερη μορφή του στοιχείου.

Η επεξεργασία και ο σχολιασμός των αποτελεσμάτων έχει σαν βάση τις μετρήσεις του Cr όπου μπορούμε να έχουμε συγκρίσιμα μεγέθη και ως φυσικό επακόλουθο, η παρούσα μελέτη αναδεικνύει το συγκεκριμένο στοιχείο ως ένα δυνητικό κίνδυνο για τη δημόσια υγεία σε μία περιοχή με ευρεία γεωγραφικά όρια.

11.2 Επίδραση της εποχής δειγματοληψίας

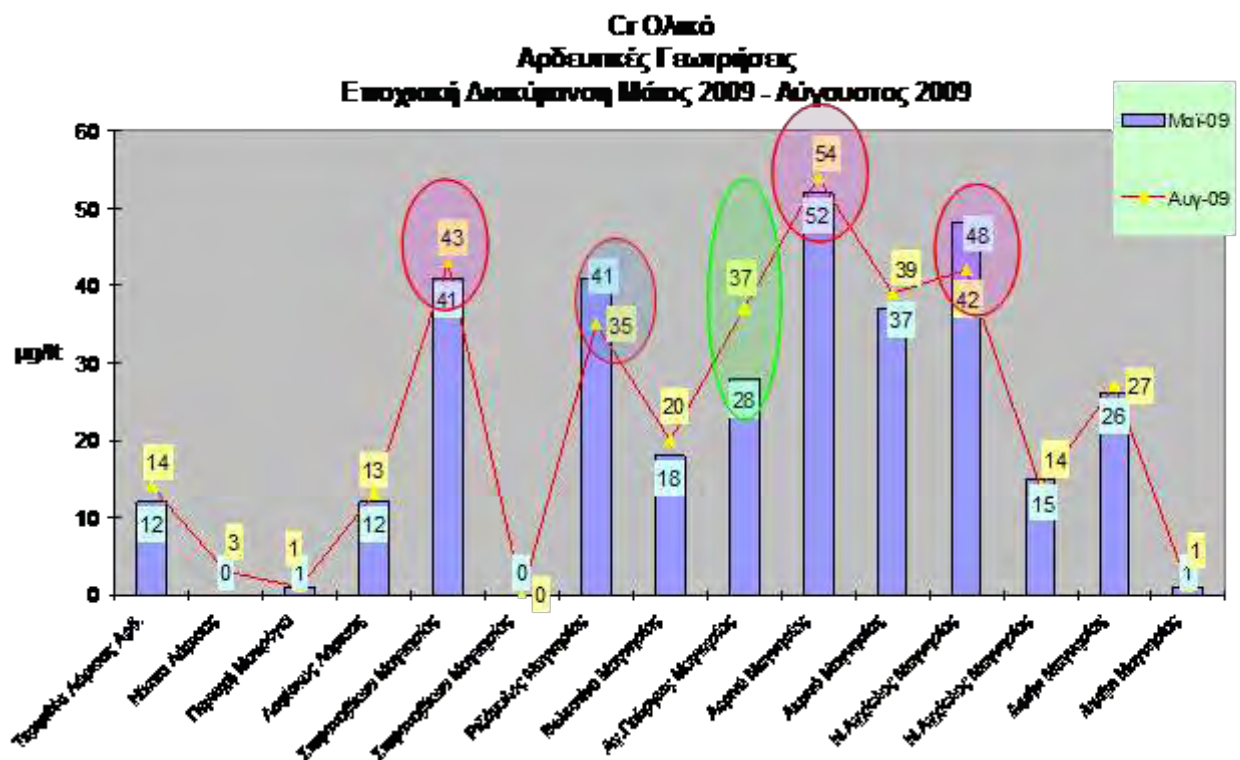
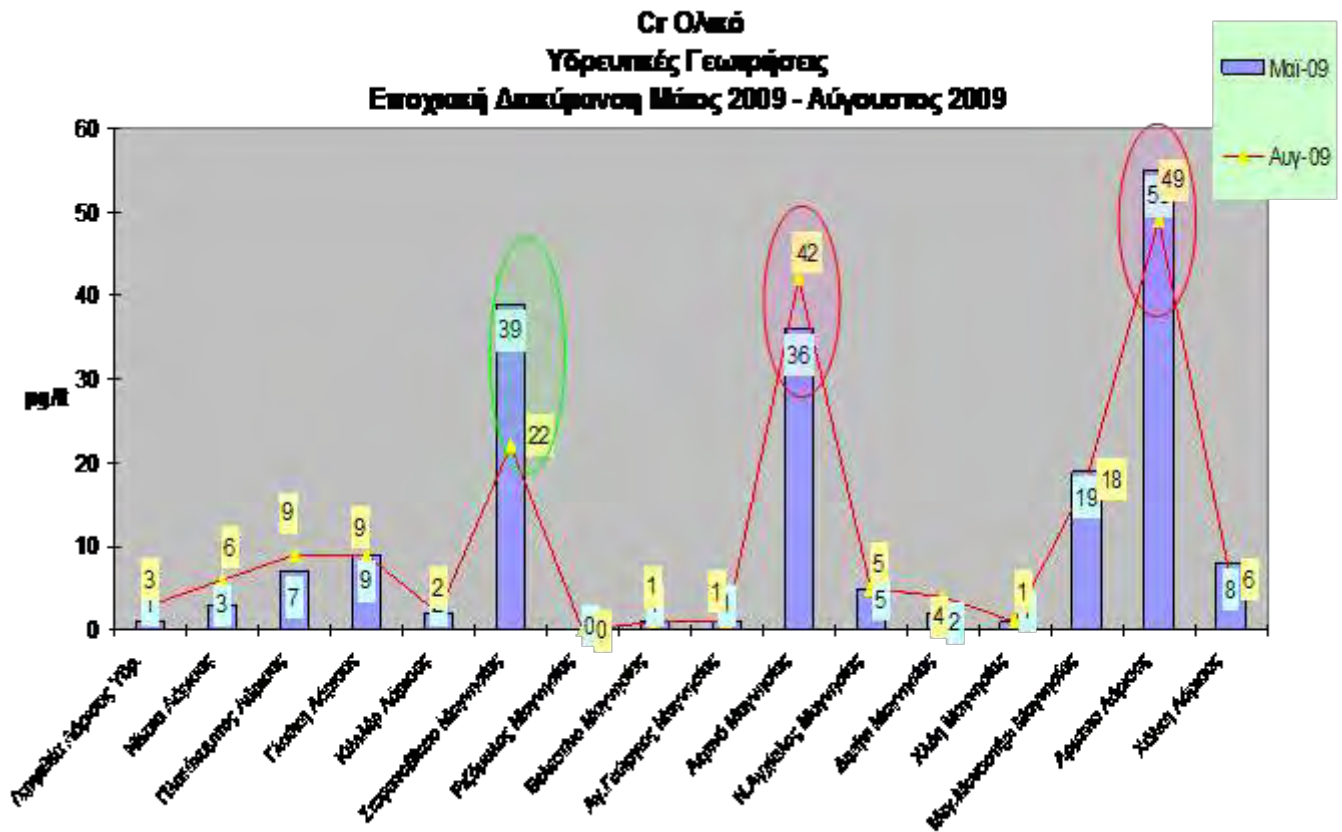
Η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων με βάση την εποχή δειγματοληψίας δεν έδειξε μία σαφή τάση μεταβολής της συγκέντρωσης στο Cr(ολικό). Σημειώνεται πάντως ότι από τα 32 δείγματα στα 15 παρατηρήθηκε μία μικρή αύξηση στη δειγματοληψία Αυγούστου (σε σχέση με τη δειγματοληψία Μαΐου) η οποία κατά κανόνα δεν ήταν στατιστικά σημαντική. Πρόσθετα 9 δείγματα είχαν σταθερές τιμές συγκεντρώσεων ενώ σε 8 παρατηρήθηκε μία μικρή μείωση συγκεντρώσεων.(Γράφημα 3)

Η αύξηση της συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στο πόσιμο νερό στην περίπτωση που δεν υπάρχουν στοιχεία ρύπανσης από ανθρωπογενή δραστηριότητα (βιομηχανικοί ρύποι) είναι μια διαδικασία η οποία γενικά γίνεται σε πολύ αργό ρυθμό και οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στην πτώση του υδροφόρου ορίζοντα. Με το τέλος του καλοκαιριού η στάθμη του υδροφόρου ορίζοντα πέφτει με αποτέλεσμα να έχουμε υψηλότερη συγκέντρωση μετάλλων (μικρότερος όγκος νερού). Η διαπίστωση αυτή επιβάλλει συστηματική παρακολούθηση σε πολύ τακτά διαστήματα όταν η συγκέντρωση αυτών των στοιχείων βρίσκεται κοντά στα ανώτατα όρια της νομοθεσίας και καθιστά απαραίτητη την εποχική παρακολούθηση σ' αυτές τις περιπτώσεις.



Γράφημα 3. Επίπεδα ολικού Cr, εκτίμηση, εποχιακής διακύμανσης

Ο διαχωρισμός των δειγμάτων σε υδρευτικά και υδρευτικά μας βοηθάει να διαμορφώσουμε μία πιο ξεκάθαρη άποψη σχετικά με την εποχιακή διακύμανση του χρωμίου.(Γραφήματα 4 και 5)



Γραφήματα 4 & 5. Επίπεδα ολικού Cr,σε αρδευτικές και υδρευτικές γεωτρήσεις.

11.3 Επίδραση της θέσης δειγματοληψίας

Είναι εύκολα κατανοητό ότι η γεωγραφική αποτύπωση των δειγμάτων με αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις δεν καταδεικνύει κάποια σημαντική διαφοροποίηση σε επίπεδο νομών. Συγκεντρώσεις σε Cr(Ολικό) άνω των 25μg/Lt βρέθηκαν σε 12 δείγματα στο νομό Μαγνησίας και σε 4 στο Νομό Λάρισας.

Επιπλέον οι περιοχές με αυξημένη Βιομηχανική δραστηριότητα του Ν. Μαγνησίας δεν φαίνεται να είναι περισσότερο επιβαρυνμένες και παρατηρούνται συγκρίσιμα αποτελέσματα σε σχέση με τις περιοχές χωρίς βιομηχανική δραστηριότητα. (Εικ.16)

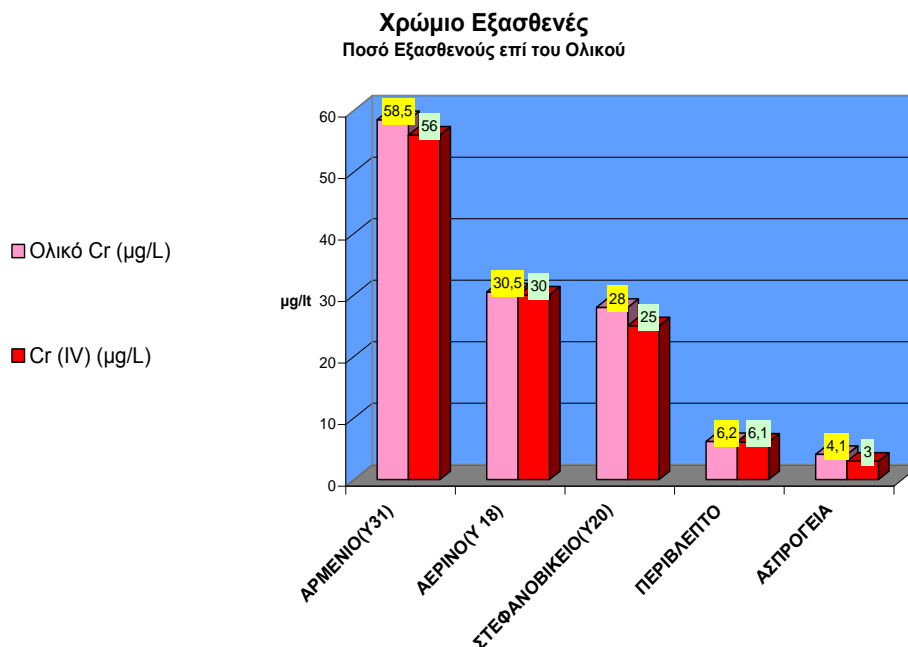


Εικόνα 16.Γεωγραφικά όρια υψηλών συγκεντρώσεων ολικού Cr

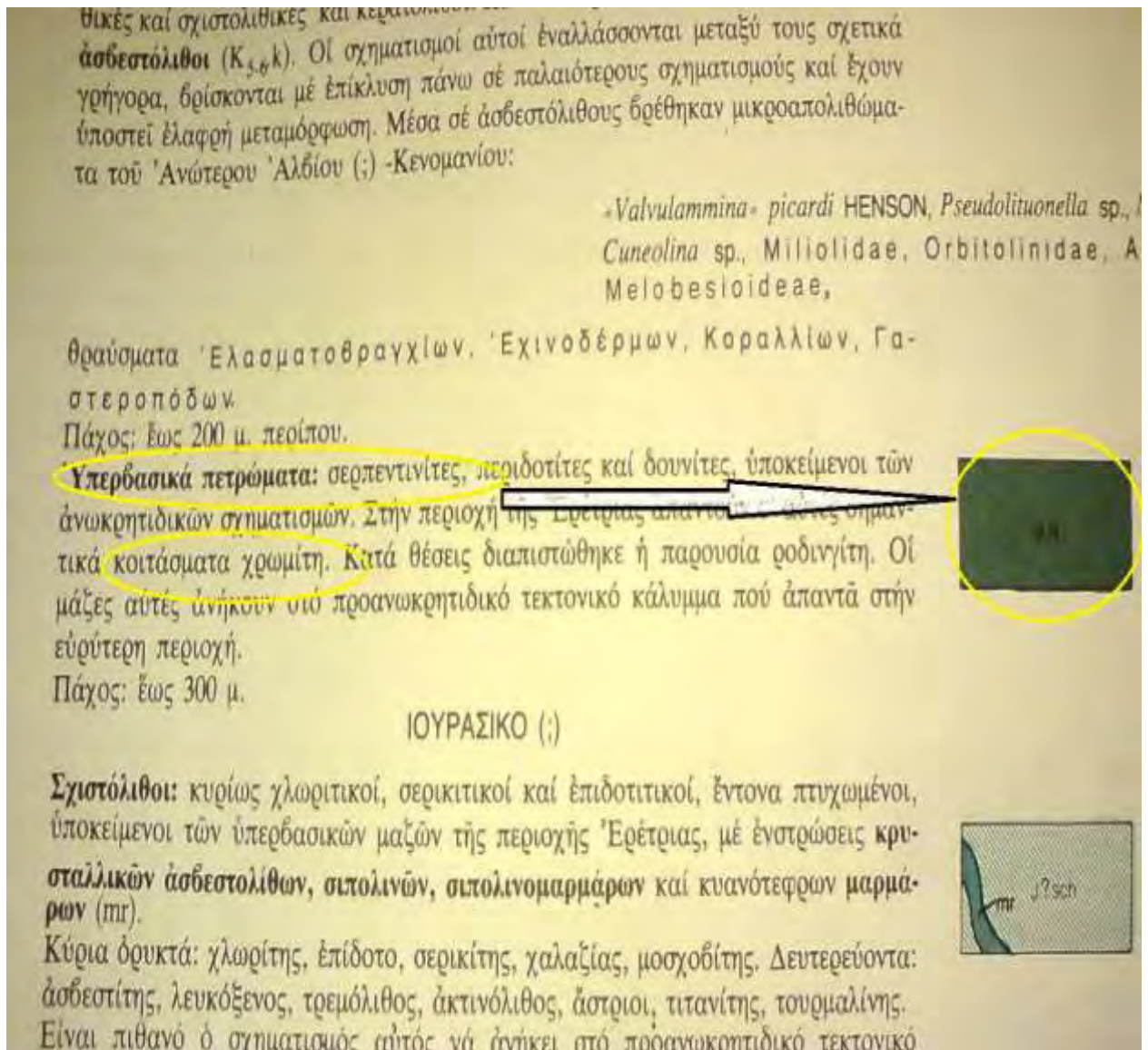
11.4 Αξιολογηση αποτελεσμάτων για τα επίπεδα του Χρωμίου

Η παρουσία Cr(Ολικού) σε υψηλές συγκεντρώσεις και αρκετά δείγματα είναι και το πιο ενδιαφέρον εύρημα της μελέτης. Μάλιστα στους οικισμούς Αερινό και Στεφανοβίκειο Μαγνησίας και Αρμένιο Λάρισας ανιχνεύτηκαν συγκεντρώσεις κοντά ή πάνω από το όριο των 50μg/Lt. Έτσι επεκτείναμε τους προσδιορισμούς στο Cr(VI) που είναι σύμφωνα με τη βιβλιογραφία και το πιο επικίνδυνο και καρκινογόνο (αποδεδειγμένα εισπνεόμενο αλλά όχι με ισχυρές ενδείξεις για την κατάποση). Δειγματοληπτικά πάρθηκαν 5 δείγματα (τα 3 από δίκτυα που έδωσαν υψηλές συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου κατά την πρώτη φάση της μελέτης και τα υπόλοιπα 2 από περιοχές που γειτνιάζουν με την περιοχή του Αερινού)

Όπως αναφέρθηκε και στο θεωρητικό μέρος το Cr(VI) έχει πολύ μεγαλύτερη διαλυτότητα από το Cr(III) το οποίο δεν έχει ενοχοποιηθεί για τοξική δράση. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι από το Cr(ολικό) που ανιχνεύθηκε το 95% αυτού ήταν στην μορφή του Cr(VI). (Γράφημα 6).

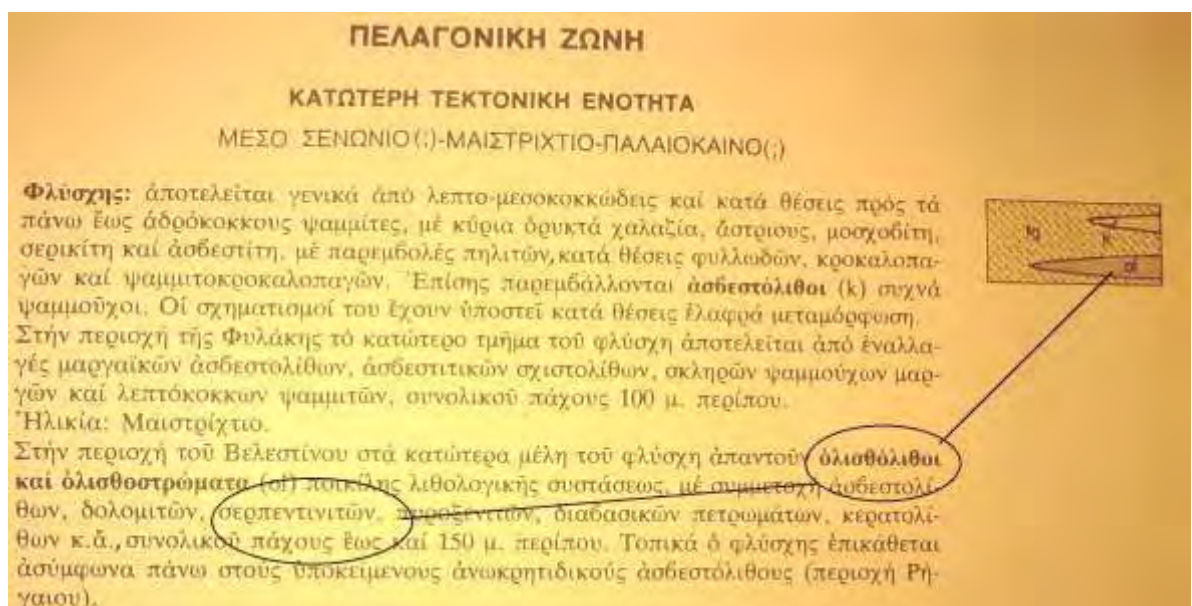
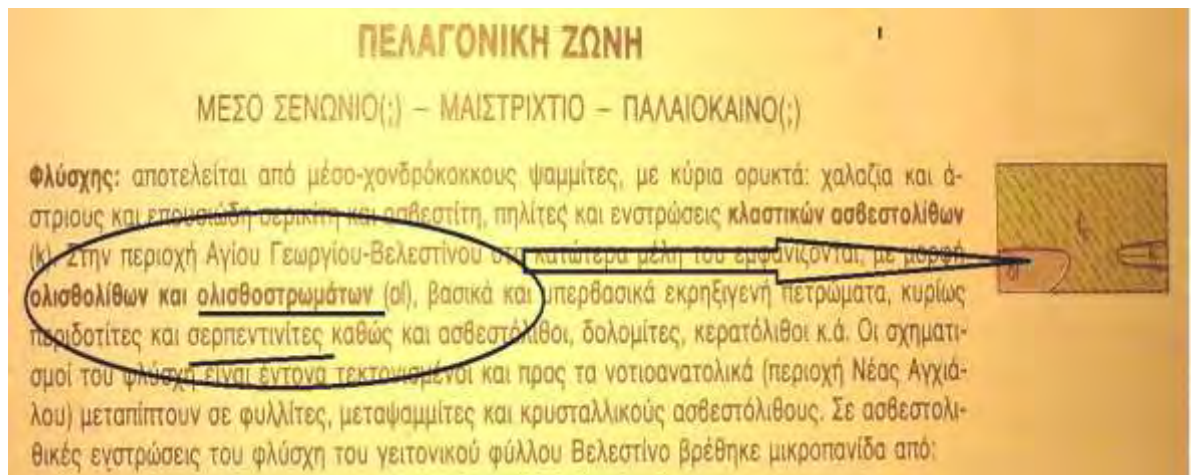


Γράφημα 6. Συγκριση ποσοστών Cr(ολικού) και Cr(VI) σε επιλεγμένες περιοχές της μελέτης.

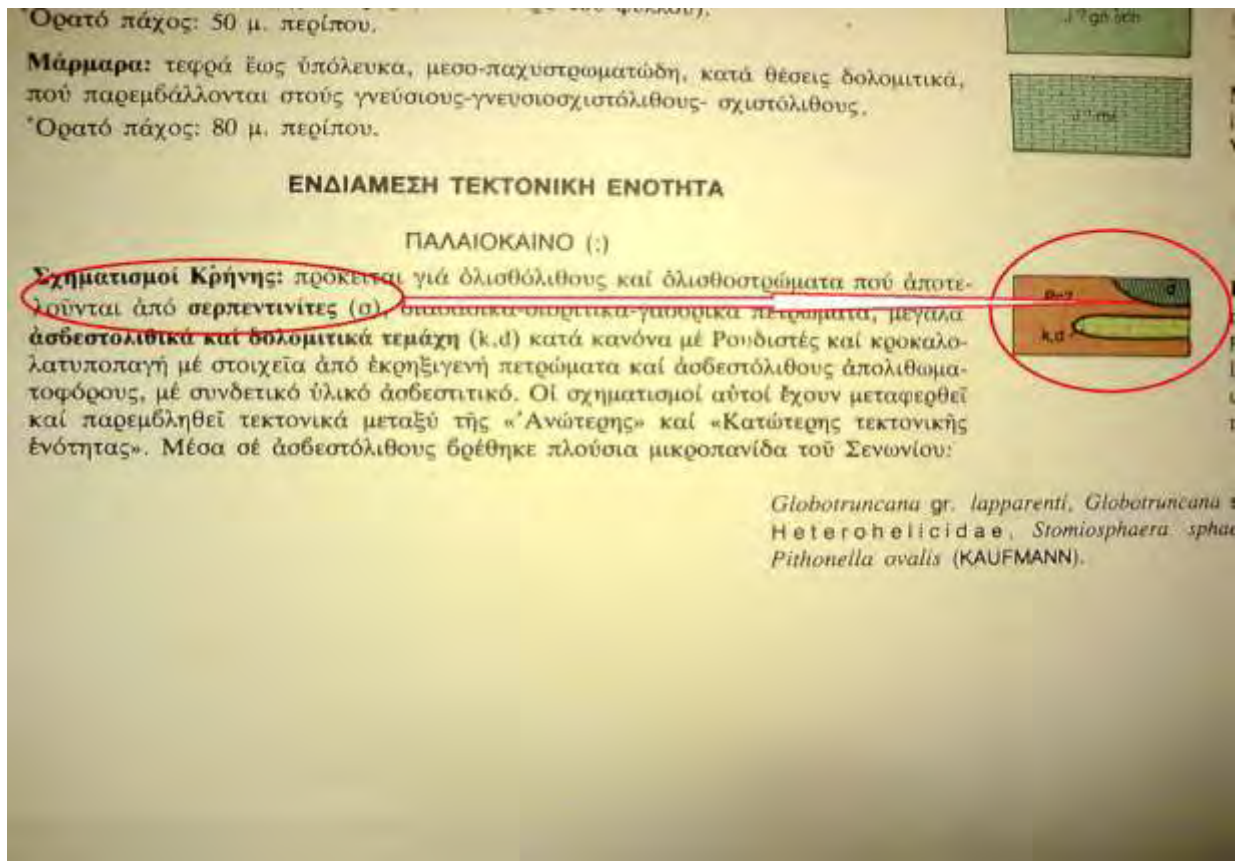


Εικόνα 18.Υπερβασικά πετρώματα (σερπεντινίτες) παρουσία χρωμίτη (**σ,π**) (Απόσπασμα Γεωλογικού Χαρτη ΙΓΜΕ)

Στην περιοχή του Βελεστίνου, του Αγ.Γεωργίου Μαγνησίας (εικ.19) αλλά στην περιοχή της Αγναντερής –Ν.Περιβολίου Λάρισας (εικ.20) υπάρχουν ολισθόλιθοι που αποτελούνται μεταξύ άλλων και από σερπεντινίτες. Μάλιστα στην περιοχή του Αγ.Γεωργίου υπάρχει και λατομείο χρωμίτη.



Εικονα 19 . Εμφάνιση Ολισθόλιθων με παρουσία Σερπεντινίτη (Απόσπασμα Γεωλογικού Χαρτη ΙΓΜΕ.(Περιοχές Βελεστίνου-Αγ.Γεωργίου)

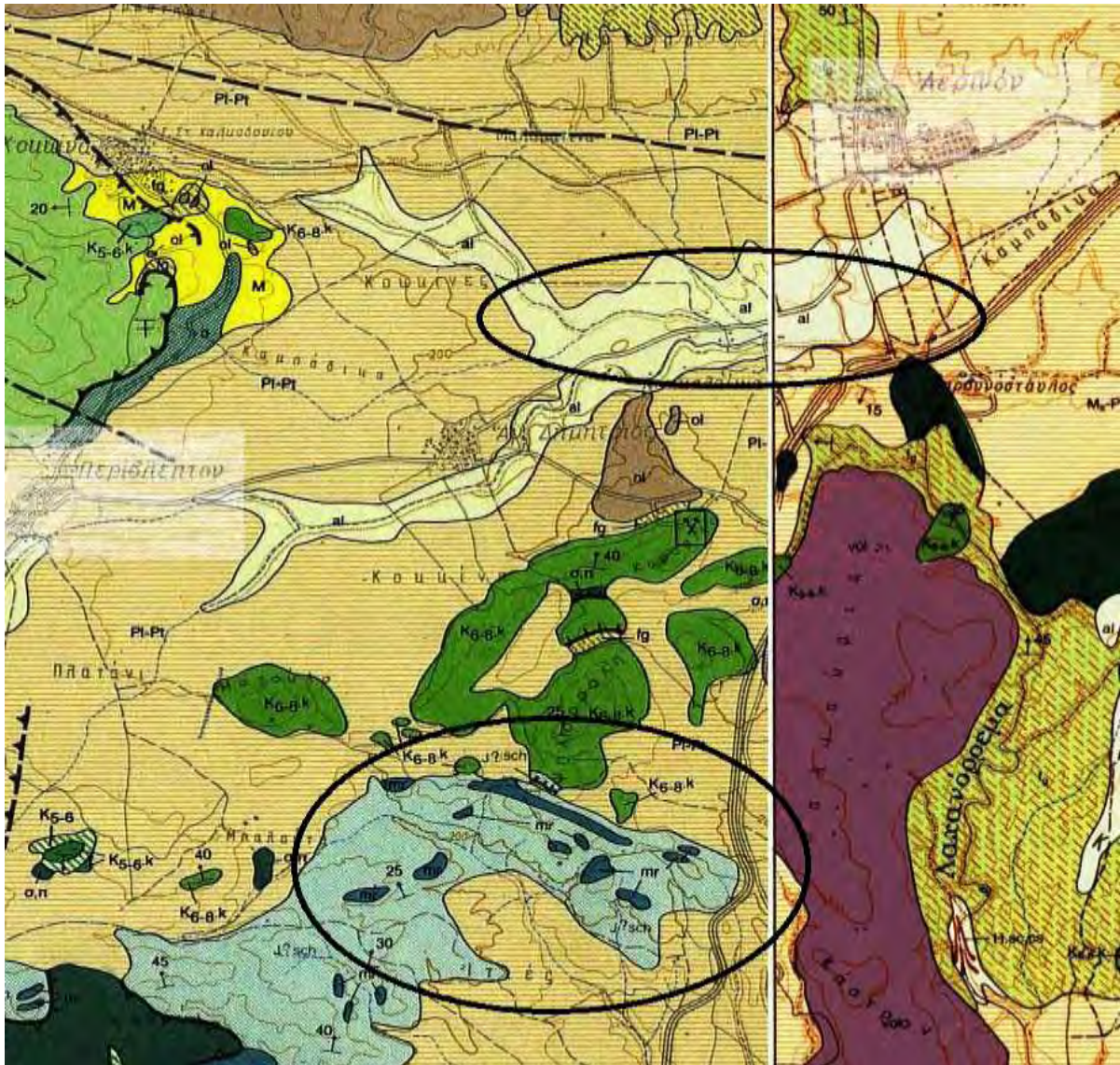


Εικόνα 20. Εμφάνιση Σερπεντινιτών (σ) μέσα σε σχηματισμούς Κρήνης (Αγναντερό Ν.Περιβόλι) (Απόσπασμα Γεωλογικού Χάρτη ΙΓΜΕ)

Παρατηρούμε επίσης ότι σε όλη την περιοχή υπάρχουν ρήγματα τα οποία εκτίνονται στα υψώματα γύρω από τη λεκάνη της Νοτιοανατολικής Θεσσαλίας. Τέλος παρατηρούμε ότι στη λεκάνη της Κάρλας, που περιλαμβάνει μια μεγάλη έκταση αλουβιακών προσχώσεων, υπάρχουν μικρά υψώματα που έχουν παρόμοια γεωλογική σύσταση με τις περιοχές όπου παρατηρήθηκαν τα υπερβασικά πετρώματα στην περιοχή του Περίβλεπτου, γεγονός που αποδεικνύει τη γεωλογική συσχέτιση των περιοχών αυτών. (Απόσπασμα του αναλυτικού γεωλογικού χάρτη του ΙΓΜΕ στην (Εικ. 21Α-21Β)

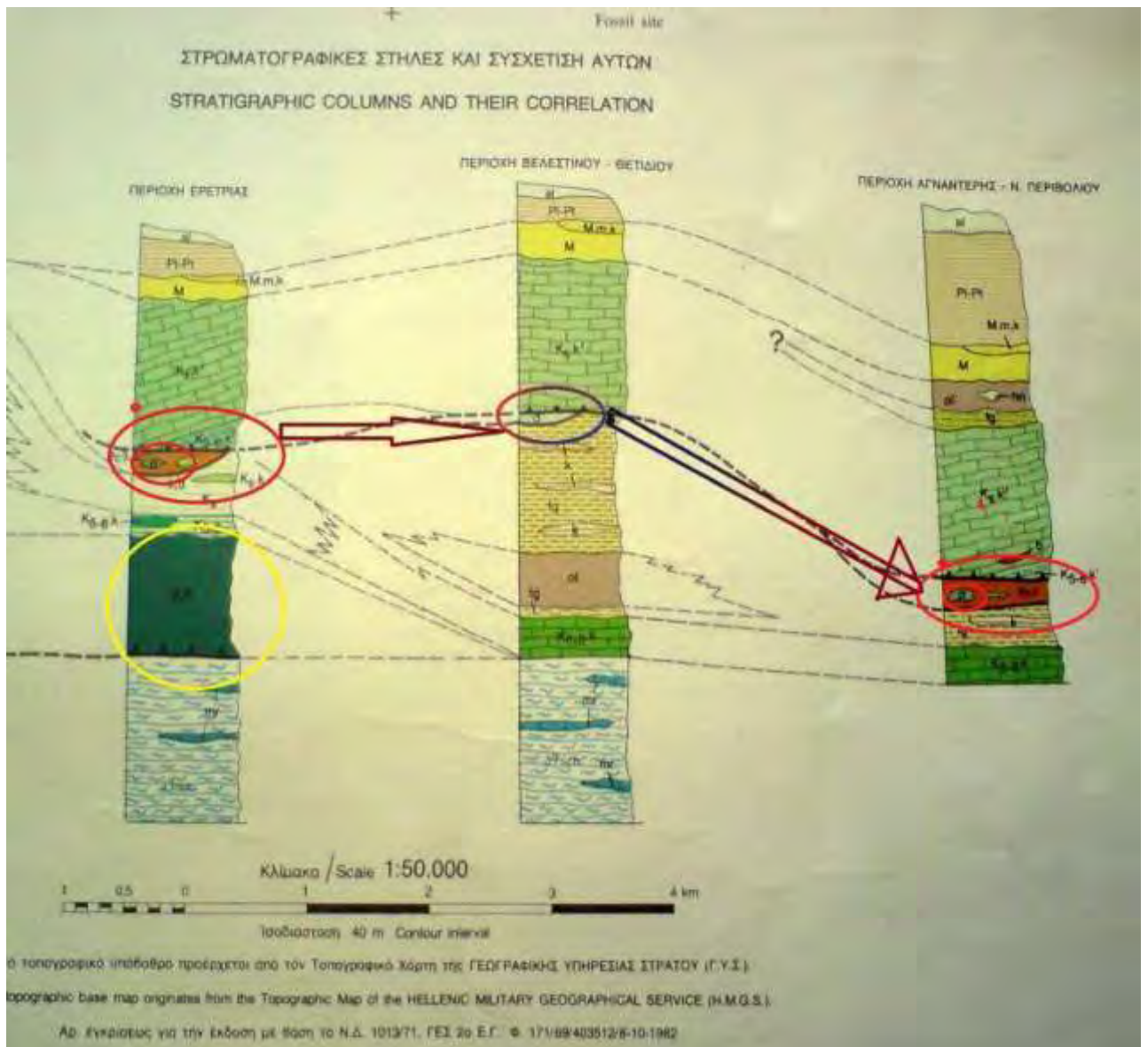


Εικόνα 21^α. Οι περιοχές Αρμένιο και Στεφανοβίκειο βρίσκονται στη λεκάνη της Κάρλας σε περιοχή αλουβιακών προσχώσεων. Τα υψώματα στην περιοχή «Πέτρας» έχουν παρόμοια γεωλογική σύνδεση με τα υψώματα κοντά στις περιοχές Αερινό και Περίβλεπτο.



Εικόνα 21^β. Οι περιοχές Αερινό και Περιβλεπτό βρίσκονται σε περιοχή αλουβιακών προσχώσεων. Τα υψώματα στην περιοχή «Ιτιές» έχουν παρόμοια γεωλογική σύνθεση με τα υψώματα κοντά στις περιοχές Αρμένιο και Στεφανοβίκειο.

Η συσχέτιση των περιοχών αυτών αποδεικνύεται και από τη διάταξη των στρωματογραφικών στηλών (Εικ. 22).

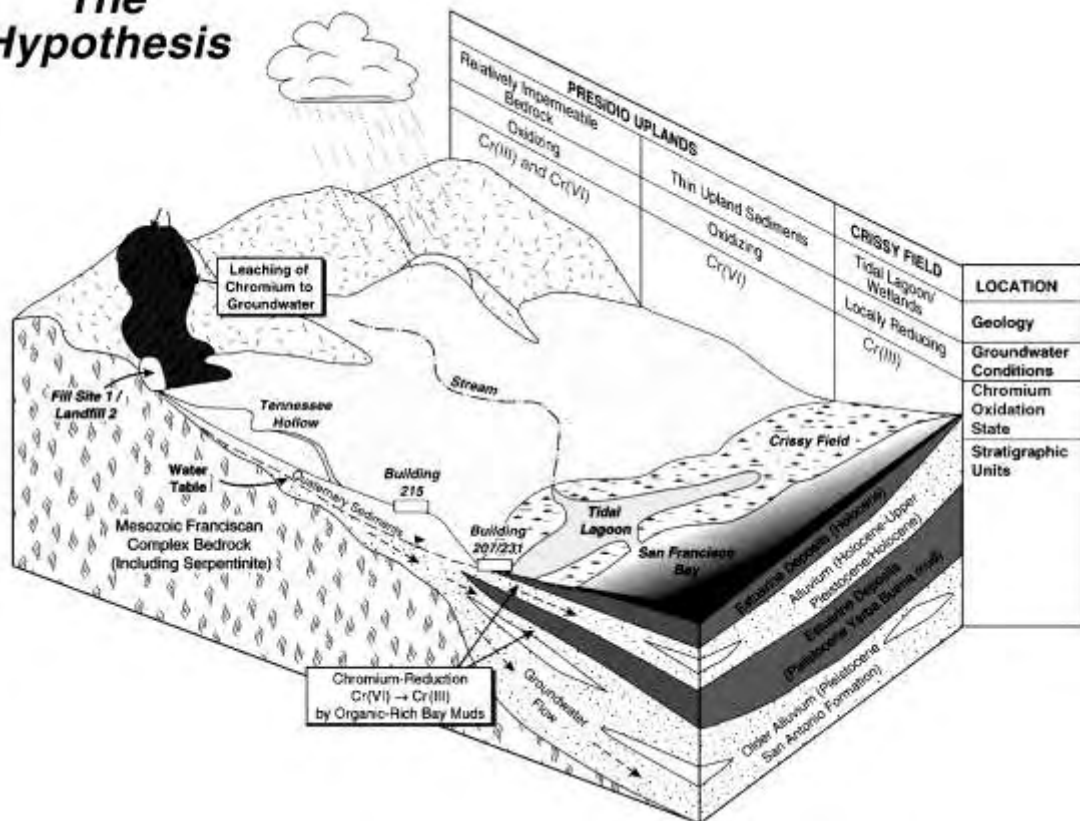


Εικόνα 22. Στρωματογραφικές στήλες και συσχέτιση αυτών. Παρουσία σερπεντινίτη (σ) σε όλες τις επισημασμένες περιοχές.

Μελέτες στις ΗΠΑ εστιάζουν σε περιοχές με αντίστοιχες γεωλογικές συνθήκες (αλουβιακές προσχώσεις σε λεκάνες) όπου υπάρχει φυσικώς το Cr(VI) που προέρχεται από πετρώματα σερπεντινίτη . Μάλιστα στην πρώτη χρονικά πειραματική αναφορά (Robertson, 1975 & 1991) αποδεικνύεται πειραματικά η συσχέτιση της συγκέντρωσης Cr (VI) με το μέγεθος των κόκκων των προσχώσεων. (Όσο πιο λεπτόκοκκο υλικό τόσο μεγαλύτερη συγκέντρωση Cr (VI)).

Ειδικότερα οι μελέτες (Montgomery Watson, 1998 & Steinpress, 1998) στην περιοχή Presidio του Σαν Φραντσίσκο (βλ. παράρτημα) ανέπτυξαν ένα μοντέλο της γεωλογικής εκδοχής του προβλήματος του Cr(VI) στην περιοχή αυτή (εικ.23).

The Hypothesis



Εικόνα 23. Προσωμοίωση έκπλυσης χρωμίου σε υπόγεια νερά στην περιοχή Precidio του Σαν Φραντσίσκο .

Εργαστηριακή μελέτη που αφορά τη συμπεριφορά του χρωμίου που βρίσκεται μέσα σε πετρώματα σερπεντινίτη στην Ινδία (Godgul και Sahu, 1995), έδειξε τη δυνατότητα μετανάστευσης χρωμίου από μεταλλεύματα χρωμίτη στις υδάτινες μάζες (Godgul και Sahu, 1995). Οι συγγραφείς παρατήρησαν ότι μια έντονα οξειδωτική διαδικασία (serpentinization) δημιουργεί αλκαλικά νερά επάγοντας την οξείδωση του Cr (III).

Πιο πρόσφατη μελέτη σε περιοχή των ΗΠΑ (Christopher Oze, et al., 2006) απέδειξε πειραματικά ότι το Cr(III) που προέρχεται από υπερβασικά πετρώματα και σερπεντινίτες μπορεί να οξειδωθεί μέσα στα ιζηματογενή εδάφη (αλουβιακές προσχώσεις) σε επικίνδυνα επίπεδα υδατικού Cr (VI) και μάλιστα η οξείδωση αυτή ευνοείται από αλκαλικά υπόγεια νερά (βλ.παράρτημα).

Στη χώρα μας, στην περιοχή των Ψαχνών Εύβοιας, έχει εντοπισθεί Cr(VI) το οποίο προέρχεται κυρίως από τα υπερβασικά πετρώματα της περιοχής που χαρακτηρίζονται από έντονο τεκτονισμό και διευκολύνεται η αλληλεπίδραση με το υπόγεια νερά. Μαλιστα το pH τους κυμαίνεται σε τιμές από 7,1 έως 8,5 (. Megremi I, 2009).

11.5 Συμπεράσματα

Αν συνυπολογίσουμε τη γεωλογική ομοιότητα της περιοχής μελέτης, (όπως είδαμε κυριαρχούν τα υπερβασικά πετρώματα και τα εδάφη προσχώσεων και μάλιστα η τιμή του pH είναι σε όλα τα δείγματα μεγαλύτερη του 7 με περιοχές όπου υπάρχουν ανάλογα πειραματικά δεδομένα αλλά και το γεγονός της υπεράντλησης υπόγειων νερών στην περιοχή και στη ευρύτερη λεκάνη της Κάρλας μπορούμε με αρκετά μεγάλη πιθανότητα να αιτιολογήσουμε την παρουσία Cr(VI) εξαιτίας του γεωλογικού υπόβαθρου.



Εικόνα 24. Πέτρωμα σερπεντινίτη

Φυσικά δεν μπορούμε να αποκλείσουμε την ύπαρξη Cr (VI) και λόγω της βιομηχανικής δραστηριότητας της περιοχής και ειδικά της παρουσίας επί πολλά χρόνια του εργοστασίου χαλυβουργίας στην περιοχή του Αγ.Γεωργίου. Τα απόβλητα του εργοστασίου θα μπορούσαν με την πάροδο του χρόνου να διαποτίζουν τον υδροφόρο ορίζοντα της περιοχής και να προκαλέσουν μόλυνση του, η οποία θα μπορούσε να επεκταθεί μέσω των υπόγειων υδροφόρων και σε περιοχές που απέχουν αρκετά από τη βιομηχανική ζώνης.

Όμως, από τη μία το γεγονός της πολύ μικρής διηθητικότητας της περιοχής λόγω του λεπτόκοκκου στρώματος αργίλου που υπάρχει στα επιφανειακά στρώματα και από την άλλη το ότι στα δείγματα της γύρω περιοχής δεν ανιχνεύθηκαν πολύ υψηλές συγκεντρώσεις αποτελούν ίσως σημαντικούς λόγους ώστε να αποκλείσουμε την ανθρωπογενή δραστηριότητα ως αιτία του προβλήματος, πόσο μάλλον δε αν συνυπολογίσουμε και την τεράστια διασπορά των δειγμάτων με υψηλή συγκέντρωση. Η απόσταση του Αρμένιου από το Αερινό είναι περίπου 20 km .

Συμπερασματικά, η μελέτη αυτή παρά το μικρό αριθμό δειγμάτων, ανέδειξε ένα σημαντικό πρόβλημα παρουσίας του στοιχείου Cr και μάλιστα στην μορφή Cr(VI), σε μία περιοχή με μεγάλα γεωγραφικά όρια γεγονός που σημαίνει ότι στην περιοχή απαιτείται συστηματική παρακολούθηση των επιπέδων από τις αρχές για να μην δημιουργηθεί πρόβλημα δημόσιας υγείας.

Αναμφισβήτητα, η περαιτέρω επέκταση της μελέτης για το ενδεχόμενο βιοσυσσώρευσης, εστιάζοντας τη δειγματοληψία στην περιοχή που αναδείξαμε ως επιβαρυνμένη με στοιχείο αναφοράς το Cr(VI), κρίνεται υψίστης προτεραιότητας για τις αρμόδιες αρχές και τον επιστημονικό κόσμο.

12.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Almeida, P and Stearns, L ,*"Political opportunities and local grassroots environmental movement: The case of Minamata"*, Social Problems, 1998.

Ashby MF, Jones DRH , *"Engineering materials 2: An introduction to microstructures, processing, and design"*, 2nd Edition Oxford, Pergamon Press, 1998.

Bolin M Celeste, Basha Riyaz, Cox David, Zawia Nasser H., Maloney Bryan,. Lahiri Debomoy K, and Cardozo-Pelaez Fernando, *"Exposure to lead (Pb) and the developmental origin of oxidative DNA damage in the aging brain"*, **The FASEB Journal Express Article** doi:10.1096/fj.05-5091fje Published online February 16, 2006.

Bressler Joseph Kim Kyung, Chakraborti Tamal and Goldstein Gary *Molecular Mechanisms of Lead Neurotoxicity*, **Neurochemical Research** ,Volume 24, Number 4 / April, 1999

Butcher D.J., Sneddon J, *"A Practical guide to Graphite furnace Atomic Absorption Spectrometry "*, **Chemical Analysis: A series of monographs on analytical chemistry and its applications"**, Volume 149, p. 15-17, 40-45, 45-54, 64-90, John Wiley and Sons Inc, 1997.

Chatwal G.R, Anand S., *"Instrumental Methods of Chemical Analysis"*, p. 322-336, Himalaya Publishing House, Mumbai, India, 1979, Reprint 2000.

Cherian M. George and. Goyer A Robert *Metallothioneins and their role in the metabolism and toxicity of metals*, [Life Sciences](#), [Volume 23, Issue 1](#), 3 July 1978, P.1-9

Cooper WC, Gaffey WR, *Mortality of lead workers*. **Journal of occupational medicine**,1975, 17:100-107.

Costa Max, *"Potential hazards of hexavalent chromate in our drinking water"*. **Toxicol. Appl. Pharmacol.**, 2003.

Costa, M., *"Toxicity and carcinogenicity of Cr(VI) in animal models and humans"*, **Crit. Rev. Toxicol.**, 1997, 27, 431-442.

Davidson CI, Rabinowitz M., *"Lead in the environment: from sources to human receptors. In: Human Lead Exposure"* (Needleman HL, ed). Boca Raton, FL:CRC Press. 1991.

De Flora S, Camoirano A, Bagnasco M, Bennicelli C, Corbett GE, Kerger BD, *"Estimates of the chromium(VI) reducing capacity in human body compartments as a mechanism for attenuating its potential toxicity and carcinogenicity"*, **Carcinogenesis**, 18:531-537, 1997.

EPA Journal - May 1985

Fan AM, Harding-Barlow J, "Chromium, Genotoxic and carcinogenic metals. Environmental and occupational occurrence exposure. *Advances in modern environmental toxicology*", Vol. XI. eds. Fishbein et al., Princetown, Princetown Scientific Publishing, 87-125, 1987.

Gardner M., Comber S, "Determination of trace concentrations of hexavalent chromium", *Analyst*, 127, 153-156, 2002.

Ghosh M., Singh S.P., "Comparative uptake and phytoextraction study of soil induced chromium by accumulator and high biomass weee species". *Appl. Ecol. Environ. Res.* 2005,3(2), 67-79.

Gilbert SG, Rice DC, "Low-level lifetime lead exposure produces behavioural toxicity (spatial discrimination reversal) in adult monkeys", *Toxicology and applied pharmacology*, 91:484-490, 1987.

Godgul, G., Sahu, K. C., "Chromium contamination from chromite mine", *Environmental Geology*, Volume 25, Issue 4, pp.251-257.

Hammer, D. I. M.D.; Calocci, A. V. Sc.D.; Hasselblad, Victor Ph.D.; Williams, Marcia E. B.S.; Pinkerson, Cecil B.S. *Cadmium and Lead in Autopsy Tissues Journal of Occupational and Environmental Medicine: [December 1973 - Volume 15 - Issue 12](#)*

Hayes Richard B, *The carcinogenicity of metals in humans Cancer Causes and Control*, Volume 8, Number 3 / May, 1997

INCHEM "Environmental health criteria 61Chromium", International Programme on Chemical Safety, Geneva, 1988.

International Agency for Research on Cancer. *Overall evaluations of carcinogenicity: an updating of IARC monographs volumes 1–42.* Lyon, 1987:230-232 (IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Suppl. 7).

International Agency for Research on Cancer. *Some metals and metallic compounds.* Lyon, 1980:325 (IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 23).

International Organization for Standardization. Water quality—determination of cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium and lead. Geneva, 1986 (ISO 8288:1986).

IPCS, WHO, 1988, E. Merian (1991), "Metals and their compounds in the environment: occurrence, analysis and biological relevance", VCH, Weinheim, Germany

Jacobs and Stephen M. Testa, "Overview of Chromium(VI) in the Environment: Background and History", 2004.

Kotas J., Stasicka Z., "Chromium occurrence in the Environment and Methods of its Speciation", *Environmental Pollution*, 107, 263-283, 2000.

Levin R, Schock MR, Marcus AH, " *Exposure to lead in U.S. drinking water*", In:Proceedings of the 23rd Annual Conference on Trace Substances in Environmental Health.Cincinnati, OH, US Environmental Protection Agency, 1989.

Marques M.J., Salvador A., Rubio-Morales A.E., de la Guardia M., "Chromium speciation in liquid matrices: a survey of the literature", **Fresenius J Anal Chem**, 367, 601-613, 2000.

Megremi Ifigeneia, "*Distribution and bioavailability of Cr in central Euboea, Greece*", 2009.

Molyneux MJ, Davies MJ, "*Direct evidence for hydroxyl radical-induced damage to nucleic acids by chromium (VI)-derived species: implications for chromium carcinogenesis*", **Carcinogenesis**, 16:875-882, 1995.

Montgomery Watson; "*Technical Memorandum Hexavalent Chromium in Groundwater*", Presidio of San Francisco, prepared for US COE, April 1998.

Nriagu J. O. ,"*Saturnine gout among Roman aristocrats*", **The New England Journal of Medicine** 308(11):660-3.,1983b

Oze Christopher, Bird Dennis K., and Fendorf Scott, "*Genesis of hexavalent chromium from natural sources in soil and groundwater*", 2006.

Perneger TV, Brancati FL, Whelton PK, Klag MJ: '*Studying the causes of kidney disease in humans; a review of methodological obstacles and solutions.*' **Am J Kidney Dis** 1995 25; 722-731

Reynolds M, Stoddard L, Bernalov I, Zhitkovich A, "*Ascorbate acts as a highly potent inducer of chromate mutagenesis and clastogenesis: linkage to DNA breaks in G2 phase by mismatch repair*", **Nucleic Acids Res**, 14:17169990, 2006.

Robertson, F.N., "*Hexavalent chromium in the ground water in Paradise Valley, Arizona*", **Groundwater**, 13, 516–527, 1976.

Schock MR, "*Causes of temporal variability of lead in domestic plumbing systems*", **Environmental monitoring and assessment**, 1990.

Schock MR, "Understanding lead corrosion control strategies", **Journal of the American Water Works Association**, 81:88, 1989.

Shanker A.K., Cervantes C., Loza-Tavera H., Avudainayagam S., "*Chromium toxicity in plants*", **Environment International**, 2005.

Sherlock JC, Quinn MJ, "*Relationship between blood lead concentrations and dietary lead intake in infants: the Glasgow Duplicate Diet Study 1979-1980*", **Food additives and contaminants**, 3:167-176, 1986.

Shi X, Mao Y, Knapton AD, Ding M, Rojanasakul Y, Gannett PM, Dalal N, Liu K, "Reaction of Cr(VI) with ascorbate and hydrogen peroxide generates hydroxyl radicals and causes DNA damage: role of Cr(IV)-mediated Fenton-like reaction", **Carcinogenesis**, 15:2475-2478, 1994.

Slooff W., et al., "Integrated criteria document chromium." Bilthoven, Netherlands, National Institute of Public Health and Environmental Protection, 1989 (Report no. 758701002).

Steinpress G. Martin, 'Naturally Occurring Cr(VI) in Groundwater, Including the Presidio in San Francisco Case Study', **Chromium VI handbook**, 3:90-13, 2004

Thomas D.H., Rohrer J.S., Jackson P.E., Pak T., Scott J.N., "Determination of hexavalent chromium at the level of the California Public Health Goal by ion chromatography", **J. Chromat. A**, 956, 255–259, 2002.

Valko M, Morris H, Cronin MT, "Metals, toxicity and oxidative stress", **Current medicinal chemistry**, 11:161-208, 12(10), 2005.

Valko M, Rhodes CJ, Moncol J, Izakovic M, Mazur M, "Free radicals, metals and antioxidants in oxidative stress-induced cancer", **Chemico-biological interactions**, 160(1):1-40, March 10, 2006.

Voitkun V, Zhitkovich A, "Cr(III)-mediated crosslinks of glutathione or amino acids to the DNA phosphate backbone are mutagenic in human cells", **Nucleic Acids Research**, 26:2024-2030.

Ware GW, ed. (1989) "Cadmium". US Environmental Protection Agency Office of Drinking Water health advisories. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, 107:25–37.

Wright Robert, Baccarelli A., *Metals and Neurotoxicology*, Symposium: Heavy Metal Exposures in Women and Children, the Role of Nutrients, **American Society for Nutrition J. Nutr.** 137:2809-2813, December 2007

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ