

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**«ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΕ  
ΛΑΧΑΝΙΚΑ ΑΠΟ ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕ ΑΥΞΗΜΕΝΟ Cr<sup>VI</sup>  
ΣΤΟΝ ΥΔΡΟΦΟΡΟ ΟΡΙΖΟΝΤΑ»**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ  
ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**Χαρίκλεια Κουνδουράκη**

**Επιβλέπων: Αναπληρωτής Καθηγητής Σπυρίδων Α. Περγαντής**

**ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2011**



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**



**ΤΟΜΕΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**«ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΕ  
ΛΑΧΑΝΙΚΑ ΑΠΟ ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕ ΑΥΞΗΜΕΝΟ Cr<sup>VI</sup>  
ΣΤΟΝ ΥΔΡΟΦΟΡΟ ΟΡΙΖΟΝΤΑ»**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ  
ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**Χαρίκλεια Κουνδουράκη**

**Επιβλέπων: Αναπληρωτής Καθηγητής Σπυρίδων Α. Περγαντής**

**ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2011**



**UNIVERSITY OF CRETE**

**DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

**ENVIRONMENTAL AND ANALYTICAL CHEMISTRY**

**«STUDY OF CHROMIUM ACCUMULATION IN  
VEGETABLES BY AREA WITH INCREASED Cr<sup>VI</sup> IN  
AQUIFER»**

**MASTER OF SCIENCE**

**Charikleia Koundouraki**

**Supervisor: Assistant Professor S. A. Pergantis**

**ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2011**

Στους Γονείς Μου

## Ευχαριστίες

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Καθηγητή κ. Σπύρο Περγαντή για την ανάθεση αυτής της εργασίας και για την επιστημονική καθοδήγησή του στις δυσκολίες που παρουσιάστηκαν κατά την διάρκεια εκπόνησης της διατριβής του μεταπτυχιακού διπλώματος.

Ευχαριστώ τα μέλη του εργαστηρίου με τα οποία συνεργαστήκαμε κατά την διάρκεια της μελέτης για το πολύ φιλικό κλίμα που δημιούργησαν στο εργαστήριο, καθώς επίσης και για τις συμβουλές τους και για την ενθάρρυνση τους όταν συναντούσα δυσκολίες, και κυρίως την Κατερίνα Κανάκη που ήταν δίπλα μου σε όποια προβλήματα προέκυψαν.

Ακόμη, ευχαριστώ το τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης που με δέχτηκε στο μεταπτυχιακό πρόγραμμα Επιστήμης και Μηχανικής Περιβάλλοντος.

Ευχαριστώ επίσης τους καθηγητές κ. Ε. Στεφάνου και κ. Α. Σπύρο οι οποίοι δέχτηκαν να είναι στην εξεταστική μου επιτροπή.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω το τμήμα Βιολογίας Κρήτης για την παροχή χώρου στο θερμοκήπιο απαραίτητο για την διεξαγωγή της υδροπονικής καλλιέργειας.

Ιδιαίτερα σημαντική ήταν η παρουσία των φίλων μου οι οποίοι έδειξαν κατανόηση, υπομονή και με βοήθησαν με ξεχωριστό τρόπο σε αυτήν την προσπάθεια μου. Τέλος ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου για την αμέριστη κατανόηση και συμπαράσταση όλα αυτά τα χρόνια.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το χρώμιο αποτελεί ένα στοιχείο, το οποίο συναντάται στον αέρα, στο νερό, στο έδαφος, στα πετρώματα και στην ηφαιστειακή σκόνη, καθώς επίσης και στους φυτικούς και ζωικούς ιστούς. Ο άνθρωπος εκτίθεται στο στοιχείο, μέσω του ατμοσφαιρικού αέρα, του πόσιμου νερού, διαφόρων τροφών και μέσω δερματικής επαφής. Οι κυριότερες οξειδωτικές καταστάσεις, στις οποίες συναντάται το στοιχείο, είναι οι +3 και +6. Το τρισθενές χρώμιο αποτελεί στοιχείο απαραίτητο για τον ανθρώπινο οργανισμό, ενώ το εξασθενές είναι ιδιαίτερα τοξικό και, για το λόγο αυτό, ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (World Health Organisation-WHO) έχει θεσπίσει το όριο των 50  $\mu\text{g/L}$ , για το ολικό χρώμιο στο πόσιμο νερό. Τα τελευταία χρόνια, το ενδιαφέρον έχει εστιαστεί στην Θήβα και στην ευρύτερη περιοχή της Βοιωτίας, όπου έχουν ανιχνευτεί υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου στα φυσικά νερά.

Η παρούσα μελέτη εστιάστηκε στην ανάλυση λαχανικών από την Θήβα, καθώς και από διάφορες άλλες περιοχές, με σκοπό τον προσδιορισμό της ολικής συγκέντρωσης χρωμίου σε αυτά, με την τεχνική της Φασματομετρίας Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry – ICP-MS). Παράλληλα, επιδιώχθηκε μια πρώτη εκτίμηση, σχετικά με το ποσοστό του ολικού χρωμίου, το οποίο βρίσκεται σε εξασθενή μορφή στα προϊόντα αυτά, ενώ, με την χρήση της βάσης δεδομένων διατροφικών συνηθειών DAFNE (DAta Food Networking), πραγματοποιήθηκε ο υπολογισμός της ποσότητας χρωμίου που προσλαμβάνει, ημερησίως, ένας μέσος Έλληνας, μέσω της κατανάλωσης των εξεταζόμενων λαχανικών.

Τέλος, για την εξαγωγή προκαταρκτικών συμπερασμάτων, σχετικά με την επίδραση που έχει η παρουσία χρωμίου στην ανάπτυξη των φυτών, αλλά και την τάση των φυτών να απορροφούν το χρώμιο που υπάρχει στο περιβάλλον τους, έλαβε χώρα υδροπονική μελέτη, με χρονοσειρά και παρεμβάσεις χρωμίου σε δείγματα από μαρούλια.

## ABSTRACT

Chromium is a metalloid that is distributed in the environment and more specifically is found in the atmosphere, in natural waters, in soils, in sediments, in the volcanic dust and finally in animal and plant tissues. Its predominant oxidation states are +3 and +6, while humans are exposed to it mainly through drinking water and diet. Trivalent chromium is an essential element for humans, whilst the hexavalent form is considered extremely toxic and carcinogenic. The World Health Organisation (WHO) has defined as maximum permitted concentration of total chromium in drinking water 50 µg/L. Today the interest has focused to the region of Thiva, where high concentrations of chromium in natural waters have been detected.

In the present study, the determination of total chromium concentrations in vegetables from Thiva and some other regions was conducted, using the technique Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). At the same time, the level of hexavalent chromium in the examined samples was estimated, whilst using the data base DAFNE (DATA Food Networking), we calculated the amount of chromium that is taken by Greek people, daily through consuming these specific products.

Finally, a hydroponic study with the addition of hexavalent and trivalent chromium of known concentrations in the nutrient solution, took place in the laboratory, in order to obtain some basic conclusions about the tendency of the plants to absorb chromium. The vegetables that were examined were lettuces.

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>	<b>1</b>
1.1. Εισαγωγή	1
1.2. Χρώμιο και Περιβάλλον	2
1.3. Ο κύκλος του χρωμίου στο περιβάλλον	9
1.4. Ο βιολογικός ρόλος του χρωμίου	10
1.5. Διαιτητική Πρόσληψη Χρωμίου – Συμπληρώματα Διατροφής	11
1.6. Χρώμιο στον Ελλαδικό Χώρο	13
1.7. Σκοπός της Μελέτης	15
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ ΕΠΑΓΩΓΙΚΑ ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ (INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY – ICP-MS)</b>	<b>18</b>
2.1. Σύστημα εισαγωγής δείγματος	18
2.2. Πηγή Ιόντων	20
2.3. Διεπιφάνεια Πλάσματος – Αναλυτή Μάζας	21
2.4. Σύστημα Εστίασης Ιόντων	22
2.5. Αναλυτής Μάζας	23
2.6. Ανιχνευτής	24
2.7. Παρεμποδίσεις στη Φασματομετρία Μάζας ICP-MS	24
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>	<b>26</b>
3.1. Φασματομετρία Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS)	26
3.2. Λυοφιλίωση των Δειγμάτων Λαχανικών (Freeze Drying)	27
3.3. Ώξινη Χώνευση Δειγμάτων Λαχανικών με την χρήση Ακτινοβολίας Μικροκυμάτων (Microwave Acid Digestion)	28
3.4. Χημικά Αντιδραστήρια	30
3.5. Ολικός Προσδιορισμός Χρωμίου σε Δείγματα Λαχανικών με την τεχνική ICP-MS	30
3.6. Βάση Δεδομένων Διατροφικών Συνηθειών DAFNE (Data Food Networking)	32
3.7. Προσδιορισμός του εξασθενούς χρωμίου ( $Cr^{VI}$ ) σε Δείγματα Λαχανικών	34
3.8. Υδροπονική Μελέτη με Προσθήκη Χρωμίου σε Καλλιέργειες Μαρουλιών ( <i>Lactuca sativa</i> ) - Προσδιορισμός Ολικού Χρωμίου στα Μαρούλια της Καλλιέργειας	36



<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΣΥΖΗΤΗΣΗ</b>	<b>38</b>
<b>4.1. Ολικός Προσδιορισμός Χρωμίου σε Δείγματα Λαχανικών με την Τεχνική της Φασματομετρίας Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS)</b>	<b>38</b>
4.1.1. Κολοκύθια ( <i>Cucurbita</i> οικ. <i>Cucurbitaceae</i> )	41
4.1.2. Πατάτες ( <i>Solanum tuberosum</i> οικ. <i>Solanaceae</i> )	43
4.1.3. Μαρούλια ( <i>Lactuca sativa</i> οικ. <i>Asteraceae</i> )	46
4.1.4. Ντομάτες ( <i>Solanum lycopersicum</i> οικ. <i>Solanaceae</i> )	48
4.1.5. Πιπεριές ( <i>Capsicum annuum</i> οικ. <i>Solanaceae</i> )	50
4.1.6. Καρότα ( <i>Daucus carota sativus</i> οικ. <i>Umbelliferae</i> )	52
4.1.7. Μελιτζάνες ( <i>Solanum melongena</i> οικ. <i>Solanaceae</i> )	54
4.1.8. Αγγούρια ( <i>Cucumis sativus</i> οικ. <i>Cucurbitaceae</i> )	55
4.1.9 Κρεμμύδια ( <i>Allium cera</i> οικ. <i>Alliaceae</i> )	57
4.2. Γενικά Σχόλια για τα Ολικά Επίπεδα Χρωμίου στα Λαχανικά	60
4.3. Ημερήσια Πρόσληψη Χρωμίου από τα Λαχανικά	62
4.4. Προσδιορισμός Ολικού Χρωμίου σε Καλλιέργειες Μαρουλιών ( <i>Lactuca sativa</i> ) έπειτα από Παρεμβάσεις με Εξασθενές ή Τρισθενές Χρώμιο (Υδροπονική Μελέτη)	68
4.5. Προσδιορισμός Εξασθενούς Χρωμίου ( $Cr^{VI}$ ) σε Δείγματα Λαχανικών	73
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b>	<b>77</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>	<b>82</b>

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## 1.1. Εισαγωγή

Το χρώμιο (Cr) ανακαλύφθηκε για πρώτη φορά το 1797, από τον Γάλλο χημικό Louis-Nicholas Vauquelin, σε ένα ορυκτό που είναι γνωστό ως «χρωμικός μόλυβδος». <sup>1</sup> Η ονομασία του χρωμίου, το οποίο αποτελεί το 21<sup>ο</sup> σε αφθονία στοιχείο στον φλοιό της γης, προέρχεται από την ελληνική λέξη «χρώμα», και οφείλεται στην ύπαρξη στην φύση διαφόρων έγχρωμων ενώσεων του. <sup>2</sup> Κατατάσσεται στην κατηγορία των μετάλλων μετάπτωσης και βρίσκεται στην 6<sup>η</sup> ομάδα και 4<sup>η</sup> περίοδο του περιοδικού πίνακα, με ηλεκτρονική διαμόρφωση θεμελιώδους κατάστασης  $[Ar]3d^54s^1$ . Το χρώμιο συναντάται στην φύση σε τρία φυσικά σταθερά ισότοπα, τα  $^{52}Cr$ ,  $^{53}Cr$  και  $^{54}Cr$ , εκ των οποίων το  $^{52}Cr$  είναι αυτό με τη μεγαλύτερη αφθονία (83,78%). Τέλος, το ατομικό βάρος του χρωμίου είναι 51,9961 g/mol και ο ατομικός του αριθμός 24.

Το χρώμιο στις ενώσεις του συναντάται στις οξειδωτικές καταστάσεις -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4, +5 και +6, εκ των οποίων οι +3 και +6 ( $Cr^{III}$  και  $Cr^{VI}$ , αντίστοιχα) είναι οι σταθερότερες. Στην εξασθενή οξειδωτική κατάσταση το στοιχείο αντιδρά με το οξυγόνο, οδηγώντας στο σχηματισμό χρωμικών ( $CrO_4^{2-}$ ) και διχρωμικών ( $Cr_2O_7^{2-}$ ) οξυανιόντων, που αποτελούν και τις πιο τοξικές μορφές. <sup>1</sup> Αντίθετα, το τρισθενές χρώμιο ( $Cr^{III}$ ) παρουσιάζει μικρότερη τοξικότητα, μικρότερη κινητικότητα και βρίσκεται, κυρίως, δεσμευμένο σε οργανική ύλη, τόσο στο έδαφος όσο και στο υδατικό περιβάλλον. <sup>3</sup>

Γενικότερα, οι ενώσεις του χρωμίου, λόγω της αντοχής τους στην διάβρωση, αλλά και των μαγνητικών τους ιδιοτήτων, έχουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών στην βιομηχανία και πιο συγκεκριμένα σε διεργασίες όπως η επιμετάλλωση, η παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα ή μη σιδηρούχων κραμάτων, η προστασία από την διάβρωση διαφόρων κραμάτων, η παραγωγή χρωμάτων, η επεξεργασία δερμάτων, η σύνθεση οργανικών ενώσεων και άλλες. <sup>4</sup> Περίπου 75.000 τόνοι χρωμίου ελευθερώνονται ετησίως από την παραγωγή χάλυβα, την βυρσοδεψία, την συντήρηση ξύλου και την καύση ορυκτών καυσίμων, με το ένα τρίτο της ποσότητας αυτής να αντιστοιχεί σε εξασθενές χρώμιο. Το χρώμιο που προέρχεται από φυσικές πηγές, όπως η αποσάθρωση των πετρωμάτων, η ηφαιστειακή δραστηριότητα και οι πυρκαγιές δασών, ανέρχεται στους 54.000 τόνους.

Το χρώμιο είναι ένα στοιχείο το οποίο δεν καταστρέφεται με την καύση, ενώ κυκλοφορεί μεταξύ ατμόσφαιρας, εδάφους, επιφανειακών και υπογείων νερών. Η μόλυνση του εδάφους και των υπογείων νερών με χρώμιο ανθρωπογενούς προέλευσης και η μεταφορά του στοιχείου στα ζώα και τα φυτά που αναπτύσσονται σε μολυσμένες περιοχές, έχει αρχίσει, τις τελευταίες δεκαετίες, να προσελκύει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας.

## **1.2. Χρώμιο και Περιβάλλον**

Το χρώμιο συναντάται στο περιβάλλον και πιο συγκεκριμένα στον αέρα, στο νερό, στο έδαφος, στα πετρώματα και στην ηφαιστειακή σκόνη, ενώ, για πρώτη φορά, αναφέρθηκε ως συστατικό των φυτικών και ζωϊκών ιστών το 1948.<sup>1</sup> Συνεπώς, ο άνθρωπος εκτίθεται στο στοιχείο μέσω του ατμοσφαιρικού αέρα, του πόσιμου νερού, διαφόρων τροφών, καθώς και μέσω δερματικής επαφής με ενώσεις του στοιχείου. Επίσης, το πετρέλαιο και ο άνθρακας περιέχουν ίχνη από χρώμιο στην τρισθενή οξειδωτική κατάσταση, που αποτελεί και την πιο συχνή μορφή του στοιχείου στην φύση.<sup>5,6</sup> Το Cr<sup>VI</sup> συναντάται στο περιβάλλον με τη μορφή χρωμικών και διχρωμικών ανιόντων (CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> και Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> αντίστοιχα), ή ακόμα ως τριοξείδιο του χρωμίου (CrO<sub>3</sub>). Από την άλλη, μόνο μια ένωση του Cr<sup>III</sup> βρίσκεται με τη μορφή οξειδίου (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Το Cr<sup>VI</sup> δε συναντάται ως ελεύθερο κατιόν, σε αντίθεση με το Cr<sup>III</sup>, το οποίο υφίσταται με τη μορφή Cr<sup>3+</sup>.

### ***Έδαφος***

Στο έδαφος, η ολική συγκέντρωση χρωμίου καθορίζεται από την συγκέντρωση του στοιχείου στο πρόδρομο υλικό από το οποίο προέρχεται το έδαφος, καθώς επίσης και από τις συγκεντρώσεις που εναποτίθενται σε αυτό, μέσω του αέρα, του νερού και της ανθρώπινης δραστηριότητας. Ωστόσο, ένα μέρος του χρωμίου απομακρύνεται από το έδαφος, μέσω έκπλυσης και απορροής, ενώ ένα άλλο προσλαμβάνεται από τα φυτά. Το φυσικής προέλευσης χρώμιο του εδάφους βρίσκεται σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 10 έως 50 mg/kg, ανάλογα με την προέλευση του εδάφους, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις φτάνουν μέχρι και τα 125 g/kg (υπερβασικά εδάφη).<sup>7</sup> Οι ιδιότητες του εδάφους που καθορίζουν την συγκέντρωση αλλά και τη μορφή του χρωμίου είναι το δυναμικό οξειδοαναγωγής και

το pH. Τοπικά, η αύξηση του χρωμίου είναι δυνατόν να προέρχεται από την ξηρή εναπόθεση και την έκπλυση σωματιδίων χρωμίου από την ατμόσφαιρα, καθώς επίσης και από την διάθεση βιομηχανικών αποβλήτων.<sup>8</sup>

Οι κυρίαρχες μορφές χρωμίου στο έδαφος είναι οι τρισθενείς, ενώ το εξασθενές χρώμιο βρίσκεται επίσης σε υψηλά επίπεδα, κυρίως με τη μορφή των ανιόντων  $\text{HCrO}_4^-$  και  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Το τρισθενές χρώμιο χαρακτηρίζεται από χαμηλή διαλυτότητα και δραστικότητα,<sup>9</sup> ενώ το εξασθενές παρουσιάζει υψηλή διαλυτότητα και κινητικότητα και θεωρείται τοξικό για τους ζωντανούς οργανισμούς. Μέρος του  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  που υπάρχει στο έδαφος υφίσταται αναγωγή, είτε κατά την διαδικασία της φωτοσύνθεσης, είτε κατά την μικροβιακή αποσύνθεση συστατικών του εδάφους, ή τέλος από συστατικά του εδάφους όπως τα  $\text{Fe}^{2+}$  και  $\text{S}^{2-}$ , και μετατρέπεται σε  $\text{Cr}^{\text{III}}$ .<sup>10</sup> Το στάδιο αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό στον κύκλο του χρωμίου, καθώς οδηγεί στη μετατροπή των τοξικών μορφών του στοιχείου ( $\text{Cr}^{\text{VI}}$ ) σε μη τοξικές ( $\text{Cr}^{\text{III}}$ ).<sup>11</sup> Η αναγωγή των  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  σε  $\text{Cr}^{\text{III}}$  ευνοείται από την ύπαρξη αναερόβιων συνθηκών, αλλά και από το χαμηλό pH.<sup>12</sup> Κάτω από τις κατάλληλες θερμοδυναμικές συνθήκες το  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  μπορεί να υπάρξει ακόμα και σε αναερόβιες ζώνες ορισμένων εδαφών.

Η οξείδωση του  $\text{Cr}^{\text{III}}$  σε  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  στο έδαφος, αν και πραγματοποιείται σε πολύ μικρό ποσοστό, διευκολύνεται από την παρουσία οξειδωτικών παραγόντων, όπως το οξυγόνο, το διοξείδιο του μαγγανίου, η υγρασία, καθώς και από τις υψηλές θερμοκρασίες του εδάφους σε περιπτώσεις πυρκαγιών.<sup>13</sup> Ευκολότερη είναι η οξείδωση του τρισθενούς χρωμίου που είναι δεσμευμένο σε χηλικές ενώσεις μικρού μοριακού βάρους, καθώς είναι και η μοναδική μορφή  $\text{Cr}^{\text{III}}$  που μπορεί να κινητοποιηθεί και να αντιδράσει με τα οξείδια του μαγγανίου.<sup>14,15</sup> Το διαλυτό τρισθενές χρώμιο οξειδώνεται, εν μέρει, σε εξασθενές, από διοξείδια του μαγγανίου, και η διαδικασία αυτή ενισχύεται σε pH μεγαλύτερα του έξι.

Οι εξασθενείς μορφές  $\text{HCrO}_4^-$  και  $\text{CrO}_4^{2-}$  παρουσιάζουν μεγάλη κινητικότητα στο έδαφος, επομένως μπορούν να προσληφθούν από τα φυτά αλλά και να εισχωρήσουν στα υπόγεια ύδατα, ρυπαίνοντάς τα.<sup>16,17</sup> Αντίθετα, το  $\text{Cr}^{\text{III}}$ , λόγω του ότι φαίνεται να είναι ισχυρά προσροφημένο στο έδαφος, δεν είναι βιοδιαθέσιμο για τα φυτά και τα ζώα, αδυνατώντας ταυτόχρονα να φτάσει στα υπόγεια ύδατα.

Τέλος, η μεταφορά του χρωμίου από το έδαφος στην ατμόσφαιρα, γίνεται μέσω των αερολυμάτων (αεροζόλ), ενώ η επιφανειακή απορροή από το έδαφος είναι δυνατόν να μεταφέρει χρώμιο στα επιφανειακά ύδατα. Επίσης, το χαμηλό pH της

όξινης βροχής, προκαλεί έκπλυση των όξινων διαλυτών ενώσεων τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου.<sup>5</sup>

### *Ατμόσφαιρα*

Το χρώμιο που ελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα προέρχεται τόσο από ανθρωπογενείς, όσο και από φυσικές πηγές. Το ανθρωπογενούς προέλευσης χρώμιο εκτιμάται ότι αποτελεί το 60-70% του συνολικού χρωμίου, ενώ το αντίστοιχο φυσικής προέλευσης αντιστοιχεί στο 30-40%.<sup>18</sup> Στο σημείο αυτό, αξίζει να σημειωθεί ότι η ατμόσφαιρα αποτελεί την κύρια οδό μεταφοράς του μετάλλου σε μεγάλες αποστάσεις. Η μεταφορά των ενώσεων χρωμίου στην ατμόσφαιρα, εξαρτάται κυρίως από το μέγεθος των σωματιδίων και από την πυκνότητα τους, ενώ τα μόρια που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα εναποτίθενται στο έδαφος και στο νερό μέσω ξηρής και υγρής εναπόθεσης.<sup>19</sup>

Οι συγκεντρώσεις του μετάλλου στην ατμόσφαιρα κυμαίνονται από 1 ng/m<sup>3</sup>, σε αγροτικές περιοχές, και ανέρχονται μέχρι και στα 10 ng/m<sup>3</sup>, σε ορισμένες βιομηχανικές περιοχές. Όπως και στα άλλα οικοσυστήματα, έτσι και στην ατμόσφαιρα, οι δύο σταθερές μορφές του χρωμίου είναι οι Cr<sup>III</sup> και Cr<sup>VI</sup>. Η χημεία του χρωμίου στην ατμόσφαιρα είναι παρόμοια με αυτή των υδατικών συστημάτων, με τις αντιδράσεις συμπλοκοποίησης και οξειδοαναγωγής να επηρεάζουν την αφθονία και την αναλογία των δύο παραπάνω οξειδωτικών μορφών.<sup>8</sup> Σε χαμηλές τιμές pH τα είδη του τρισθενούς χρωμίου που κυριαρχούν είναι τα Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup> και CrOH<sup>2+</sup>, ενώ αντίστοιχα οι πιο άφθονες μορφές εξασθενούς χρωμίου είναι οι HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> και Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>. Σε μεγαλύτερες τιμές pH λαμβάνει χώρα καταβύθιση της ένωσης Cr(OH)<sub>3</sub>(aq), ενώ, παρουσία ενώσεων σιδήρου, σχηματίζονται μικτά υδροξείδια Cr-Fe. Παρουσία χλωριδίων και φθοριδίων σχηματίζονται σύμπλοκα χρωμίου με χλώριο και φθόριο αντίστοιχα, τα οποία είναι ευδιάλυτα.<sup>8,20</sup>

Μέχρι σήμερα, δεν υπάρχουν δεδομένα που να αποδεικνύουν τη μεταφορά σωματιδίων χρωμίου, από την τροπόσφαιρα στην στρατόσφαιρα. Όσον αφορά την τοξικότητα των σωματιδίων χρωμίου που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα, έρευνες έχουν δείξει ότι, μόνο τα σωματίδια με διάμετρο 0,2 έως 10 μm είναι εισπνεόμενα και η παραμονή τους στους πνεύμονες αυξάνει τον κίνδυνο εμφάνισης καρκίνου.<sup>21</sup>

## Νερό

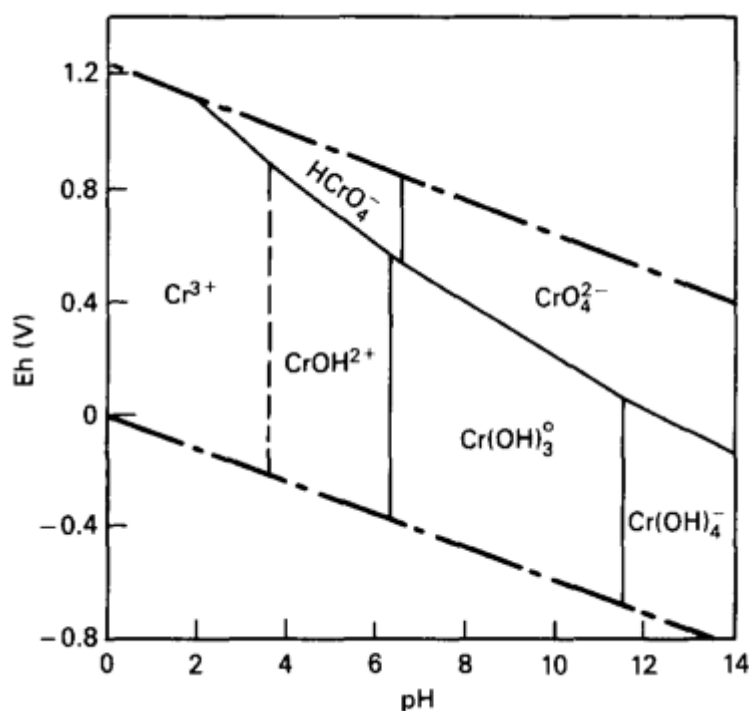
Το χρώμιο που βρίσκεται στα φυσικά νερά προέρχεται από φυσικές πηγές, όπως είναι η αποσάθρωση των πετρωμάτων, η υγρή και ξηρή εναπόθεση από την ατμόσφαιρα και οι απορροές από τα χερσαία συστήματα.<sup>8</sup> Η συγκέντρωση του χρωμίου στις λίμνες και τα ποτάμια κυμαίνεται από 0,5 έως 100 nM, ενώ, στο θαλασσίνο νερό, το αντίστοιχο εύρος είναι 0,1-10 nM.<sup>22,23,24,25,26</sup> Ωστόσο, οι παραπάνω συγκεντρώσεις αυξάνονται σημαντικά σε ρυπασμένες περιοχές. Η τοπική αύξηση της συγκέντρωσης του χρωμίου στα φυσικά νερά, και ειδικότερα στα νερά των ποταμών, συνδέεται άμεσα με την ύπαρξη βιομηχανικής δραστηριότητας.<sup>27</sup>

Στα φυσικά νερά το χρώμιο συναντάται στις οξειδωτικές καταστάσεις +3 και +6, με την αναλογία αυτών των δύο μορφών να εξαρτάται από διάφορες χημικές, φωτοχημικές, οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, καθώς και από αντιδράσεις καθίζησης, διάλυσης και προσρόφησης/εκρόφησης.<sup>8</sup> Πιο συγκεκριμένα, σε ανοξικά και υποοξικά περιβάλλοντα, το τρισθενές χρώμιο είναι ίσως η μοναδική μορφή του στοιχείου που συναντάται.<sup>8</sup> Από την άλλη, σε υδατικά συστήματα, παρουσία οξυγόνου και σε  $\text{pH} \leq 6$ , η τρισθενής μορφή χρωμίου ενοείται θερμοδυναμικά. Στα ίδια συστήματα αλλά σε  $\text{pH} \leq 7$ , κυριαρχούν τα εξασθενή οξοανιόντα  $\text{CrO}_4^{2-}$ , ενώ σε ενδιάμεσες τιμές pH η αναλογία  $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{VI}}$  εξαρτάται από την συγκέντρωση του οξυγόνου στο διάλυμα.<sup>28</sup> Στα οξυγονωμένα επιφανειακά νερά, ωστόσο, εκτός από το pH και την συγκέντρωση οξυγόνου του διαλύματος, η φύση και η ποσότητα των διαφόρων οξειδωτικών, αναγωγικών και συμπλοκοποιητικών παραγόντων, επηρεάζουν την ισορροπία  $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{VI}}$ . Οι παραπάνω παράγοντες ευθύνονται, κατά πάσα πιθανότητα, και για την ύπαρξη υψηλών επιπέδων  $\text{Cr}^{\text{III}}$  σε οξυγονωμένα επιφανειακά νερά.<sup>29,30</sup>

Το μεγαλύτερο μέρος των βιομηχανικών υγρών αποβλήτων (τα οποία περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου) καταλήγει στα επιφανειακά νερά. Η ύπαρξη μεγάλης ποσότητας οργανικής ύλης στα νερά αυτά, είναι δυνατόν να οδηγήσει στην αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές. Το τελευταίο, είτε προσροφάται στην οργανική ύλη, είτε σχηματίζει σύμπλοκα μεγάλου μοριακού βάρους, που είναι αδιάλυτα στο νερό. Τα συγκεκριμένα σύμπλοκα παραμένουν σε κolloειδή μορφή και μεταφέρονται στον ωκεανό ή, εναλλακτικά, καταβυθίζονται με τη μορφή ιζήματος.<sup>31</sup> Επίσης, η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές, από τον  $\text{Fe}^{\text{II}}$  ή από φωτοχημικές αντιδράσεις, έχει προταθεί από διάφορους ερευνητές.<sup>30,32,33</sup>

Η ειδοταυτοποίηση του  $\text{Cr}^{\text{III}}$  σε επιφανειακά νερά αποδεικνύει ότι τα ενυδατωμένα ύδροξυ-σύμπλοκα χρωμίου κυριαρχούν, ενώ, παράλληλα, το  $\text{Cr}^{\text{III}}$  εμφανίζει την τάση σχηματισμού συμπλόκων με οργανικές ενώσεις, όπως είναι τα φουλβικά, τα χουμικά και τα άμινο- οξέα.<sup>22</sup> Τα παραπάνω σύμπλοκα έχουν την τάση να προσροφώνται σε φυσικά στερεά, μειώνοντας, έτσι, την κινητικότητα και βιοδιαθεσιμότητα του  $\text{Cr}^{\text{III}}$ , στα φυσικά νερά. Τα σύμπλοκα του  $\text{Cr}^{\text{III}}$  με οργανικούς υποκαταστάτες φαίνεται να είναι περισσότερο σταθερά σε σχέση με τα ύδροξο-ομόλογά τους, γεγονός που σημαίνει ότι η τρισθενής κατάσταση σταθεροποιείται πιο εύκολα από τους οργανικούς υποκαταστάτες.<sup>8</sup> Η εξασθενής μορφή του χρωμίου, από την άλλη, φαίνεται να προσροφάται ασθενώς σε ανόργανα συστατικά.

Στο παρακάτω σχήμα δίνεται το διάγραμμα Eh-pH για το χρώμιο, σε υδατικά συστήματα και σε συνθήκες χημικής ισορροπίας. Το  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  αποτελεί ένα ισχυρά οξειδωτικό μέσο, σε υψηλά δυναμικά οξειδοαναγωγής, και αντιδρά ταχέως με διάφορα αναγωγικά μέσα, που συναντώνται στο περιβάλλον.



**Σχήμα 1.1.** Διάγραμμα Eh-pH για το χρώμιο.<sup>33</sup>

Το εξασθενές χρώμιο είναι αυτό που κυριαρχεί στα υγρά απόβλητα, ενώ, γενικότερα, η συγκέντρωση, αλλά και οι επιμέρους μορφές του χρωμίου, εξαρτώνται

άμεσα από το είδος της διεργασίας που εφαρμόζεται, από το pH και από την παρουσία οργανικής ή ανόργανης ύλης.<sup>8</sup> Το Cr<sup>VI</sup> είναι η κυριαρχή μορφή του στοιχείου στα υγρά απόβλητα που προέρχονται από τις μεταλλουργικές διεργασίες, τις τεχνολογίες επιμετάλλωσης και τις βιομηχανίες χρωμάτων, ενώ, αντίστοιχα, το Cr<sup>III</sup> συναντάται σε υψηλές συγκεντρώσεις στα απόβλητα των βυρσοδεψιών και των μονάδων επεξεργασίας υφασμάτων.

Ενώ το εξασθενές χρωμιο που υπάρχει στα νερά είναι κυρίως ανθρωπογενούς προέλευσης, ωστόσο, φυσικά εμφανιζόμενο εξασθενές χρώμιο έχει ανιχνευτεί σε συγκεκριμένα γεωλογικά υπόβαθρα, όπως τα παρακάτω:

- Ξηρές αλλούβιες λεκάνες στη νοτιοδυτική Αμερική (220 µg/L).<sup>34</sup>
  - Ορυκτά με χρωμιώδη μεταλλεύματα στην Ινδία (μέχρι και 68 µg/L).<sup>35</sup>
  - Αλλατούχες άλμες σε αφυδατωμένες λεκάνες – Φυσικές άλμες (0,01 – 1 mg/L).<sup>36</sup>
- Παρόλο που δεν έχει γίνει ειδοταυτοποίηση του χρωμίου στις λεκάνες αυτές, εξαιτίας του υψηλού pH, το πιο πιθανό είναι να αντιστοιχεί σε Cr<sup>VI</sup>.
- Υπερθερμικές εκτάσεις σερπεντινίτη (κοιλάδα Σακραμέντο, 0,02-0,1 mg/L).<sup>37</sup>

Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (World Health Organisation – WHO) έχει θεσπίσει ως ανώτατο επιτρεπόμενο όριο για το ολικό χρώμιο στο πόσιμο νερό τα 50 µg/L, ωστόσο, λόγω ελλειπών τοξικολογικών δεδομένων, το όριο αυτό είναι υπό διερεύνηση.<sup>38</sup> Στις Ηνωμένες Πολιτείες, η Εταιρεία Προστασίας Περιβάλλοντος (Environmental Protection Agency – EPA), έχει θεσπίσει ως ανώτατο επιτρεπόμενο όριο στο πόσιμο νερό τα 100 µg/L.<sup>39</sup> Στην Καλιφόρνια, το γραφείο περιβαλλοντικής υγείας και αξιολόγησης κινδύνου (ΟΕΗΗΑ), έθεσε το 1996 ως στόχο το ανώτατο επιτρεπόμενο όριο των 0,2 µg/L για το εξασθενές χρώμιο και τα 2,5 µg/L για το ολικό χρώμιο στο πόσιμο νερό.<sup>40</sup> Ωστόσο, η παραπάνω οδηγία αποσύρθηκε το 2001 και τώρα είναι υπό εξέταση.

### **Φυτά**

Μέχρι σήμερα, έχει δημοσιευτεί ένας σημαντικός αριθμός μελετών, σχετικά με την πρόσληψη, από τα φυτά, του χρωμίου που υπάρχει στην ατμόσφαιρα, στο νερό και στο έδαφος. Ωστόσο, οι περισσότερες από αυτές τις μελέτες, εστιάζονται στον προσδιορισμό της συνολικής συγκέντρωσης χρωμίου στο φυτό, χωρίς να κάνουν διάκριση μεταξύ των επιμέρους ειδών ή των οξειδωτικών καταστάσεων. Στο σημείο αυτό, αξίζει να σημειωθεί ότι, η πρόσληψη, η μεταφορά, η βιοσυσώρευση και



επομένως η τοξικότητα του χρωμίου εξαρτώνται από τις επιμέρους ενώσεις στις οποίες συναντάται το στοιχείο (ειδοταυτοποίηση).

Η μόλυνση του εδάφους με χρώμιο αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την συγκέντρωση του στοιχείου στους φυτικούς οργανισμούς. Πιο συγκεκριμένα, έχει διαπιστωθεί ότι, δείγματα φυτών, τα οποία λαμβάνονται από εδάφη με αυξημένες συγκεντρώσεις χρωμίου, περιέχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις του στοιχείου, σε σχέση με αντίστοιχα δείγματα από εδάφη χαμηλής περιεκτικότητας σε χρώμιο.<sup>41</sup>

Από σχετικές έρευνες, έχει διαπιστωθεί ότι, παρόλο που ορισμένες καλλιέργειες δεν επηρεάζονται από τις χαμηλές συγκεντρώσεις χρωμίου (της τάξης των  $3,8 \cdot 10^{-4}$   $\mu\text{M}$ ),<sup>42,43</sup> το στοιχείο έχει αποδειχτεί τοξικό για τα ανώτερα φυτά, σε συγκεντρώσεις της τάξης των 100  $\mu\text{M}/\text{kg}$  ξηρού δείγματος.<sup>44</sup>

Το χρώμιο δεν αποτελεί στοιχείο θεμελιώδες για τους φυτικούς οργανισμούς και αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο δεν είναι, μέχρι σήμερα, γνωστοί συγκεκριμένοι μηχανισμοί πρόσληψής του από τους οργανισμούς αυτούς. Η πρόσληψη του μετάλλου γίνεται μέσω ενώσεων, οι οποίες χρησιμοποιούνται για την πρόσληψη και άλλων στοιχείων, απαραίτητων για το μεταβολισμό των φυτών, όπως ο ψευδάργυρος, ο χαλκός, το σελήνιο, το μαγγάνιο και άλλα. Πιο συγκεκριμένα, στη μεταφορά του  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  στο φυτό, εμπλέκονται ουσίες που χρησιμοποιούνται, επίσης, για τη μεταφορά ανιόντων, απαραίτητων για την θρέψη του φυτού, όπως είναι κάποια θεϊκά άλατα.<sup>45</sup> Ο σίδηρος, το θείο και ο φώσφορος ανταγωνίζονται το χρώμιο, όσον αφορά την δέσμευση στις παραπάνω ουσίες.<sup>46</sup>

Σε μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε φασόλια, διαπιστώθηκε ότι, μόλις το 0,1% του συνολικού χρωμίου που προσλήφθηκε από το φυτό, συσσωρεύτηκε στον σπόρο, ενώ το 98% κατέληξε στις ρίζες.<sup>1</sup> Ανάλογη συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στην περίπτωση σιτηρών, στα οποία, παράλληλα, διαπιστώθηκε ότι η πρόσληψη του  $\text{Cr}^{\text{III}}$  ήταν μεγαλύτερη από αυτή του  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ .<sup>47</sup> Μια πιθανή εξήγηση για την παραπάνω συμπεριφορά είναι ότι το φυτό, στην προσπάθειά του να «αντισταθεί» στην τοξικότητα του χρωμίου, παγιδεύει το στοιχείο στα χυμοτόπια, καθιστώντας το, με τον τρόπο αυτό, λιγότερο επιβλαβές για το μεταβολισμό του. Πιθανολογείται ότι το  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  ανάγεται σε  $\text{Cr}^{\text{III}}$  στο εσωτερικό των κυττάρων, με το τελευταίο να παραμένει στα κύτταρα του φλοιού τις ρίζας.

Η τοξικότητα των ενώσεων του χρωμίου μεταβάλλεται στα διάφορα στάδια ανάπτυξης του φυτού, ενώ η βλάστηση είναι η πρώτη σε σειρά φυσιολογική λειτουργία που επηρεάζεται από την παρουσία του μετάλλου. Η τοξικότητα του  $\text{Cr}^{\text{VI}}$

συνδέεται με την οξειδωτική δράση του μετάλλου και τον σχηματισμό ελευθέρων ριζών, κατά την διαδικασία αναγωγής του  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  σε  $\text{Cr}^{\text{III}}$ , μέσα στα κύτταρα. Από την άλλη, το  $\text{Cr}^{\text{III}}$ , λόγω της ικανότητάς του να σχηματίζει σύμπλοκα με οργανικές ενώσεις, οι οποίες παρεμποδίζουν την φυσιολογική δράση των ενζύμων, είναι δυνατόν να προκαλέσει βλάβες στον οργανισμό. Όσον αφορά το  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , υπάρχει ισχυρή απόδειξη ότι διαπερνά τις μεμβράνες των κυττάρων του φυτού και παραμένει μέσα σε αυτό, με τη μορφή των οξοανιόντων  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Παράλληλα, το  $\text{Cr}^{\text{III}}$  ανάγεται ενδογενώς σε  $\text{Cr}^{\text{II}}$ , μέσω της δράσης βιολογικών παραγόντων, όπως η κυστεΐνη, ενώ το  $\text{Cr}^{\text{II}}$ , με τη σειρά του, αντιδρά με το υπεροξείδιο του υδρογόνου ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) και παράγει ρίζες υδροξυλίου, που καταστρέφουν τους ιστούς.<sup>1</sup> Τέλος, τα υψηλά επίπεδα χρωμίου, στα οποία εκτίθεται το φυτό, προκαλούν τη μειωμένη πρόσληψη ασβεστίου, σιδήρου και μαγγανίου, τα οποία αποτελούν συστατικά απαραίτητα για τα φυτά. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του χρωμίου στους φυτικούς ιστούς και η συσσώρευση του στοιχείου σε αυτούς, αποκτούν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς πολλά προϊόντα φυτικής προέλευσης, που περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου, αποτελούν μέρος της καθημερινής διατροφής του ανθρώπου (π.χ. λαχανικά και σιτηρά).

### **1.3. Ο κύκλος του χρωμίου στο περιβάλλον**

Το χρώμιο αποτελεί στοιχείο, το οποίο ακολουθεί έναν πλήρη κύκλο στο περιβάλλον, μεταφερόμενο από τα πετρώματα, ή το έδαφος, στον αέρα, στα νερά, στα φυτά, στα ζώα και στον άνθρωπο, καταλήγοντας και πάλι στο έδαφος.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η ατμόσφαιρα αποτελεί το κύριο μονοπάτι για τη μεταφορά του χρωμίου σε μεγάλες αποστάσεις, με τα σωματίδια που περιέχουν χρώμιο να παρασύρονται από τον αέρα, πριν καταλήξουν στο έδαφος και στο νερό. Οι αποστάσεις που διανύουν τα σωματίδια αυτά, εξαρτώνται άμεσα από τις μετεωρολογικές συνθήκες, την τοπογραφία και τη βλάστηση,<sup>4</sup> ενώ η υγρή και ξηρή εναπόθεση επηρεάζονται από το μέγεθος των αιωρούμενων σωματιδίων και τα επιμέρους είδη του στοιχείου.

Το εξασθενές χρώμιο είναι γνωστό ότι αποτελεί τη μορφή του στοιχείου με την μεγαλύτερη κινητικότητα στα νερά και στο έδαφος, ενώ, το τρισθενές, λόγω της μικρής διαλυτότητάς του και της τάσης του να προσροφάται στα νερά και στο έδαφος, δε μεταφέρεται σε μεγάλες αποστάσεις. Η μεταφορά του χρωμίου στα

φυσικά νερά καθορίζεται από τις συνθήκες που επικρατούν σε αυτά, όπως η θερμοκρασία, το βάθος, ο βαθμός ανάμιξης, οι οξειδωτικές συνθήκες και το ποσό της οργανικής ύλης. Το χρώμιο εισέρχεται στους ωκεανούς, μέσω των ποταμών ή της ατμόσφαιρας, και, μάλιστα, το χρώμιο που προέρχεται από την ατμοσφαιρική εναπόθεση κατανέμεται περισσότερο ομοιογενώς, σε σχέση με αυτό που προέρχεται από τα ποτάμια. Στους ωκεανούς και στις θάλασσες, το χρώμιο που έχει καταβυθιστεί και αυτό που είναι διαλυμένο στο νερό βρίσκονται σε ισορροπία. Το διαλυτό χρώμιο απομακρύνεται από τη στήλη του νερού, μέσω ενσωμάτωσης του σε βιολογικά υλικά, κυρίως πυριτικά και ανθρακούχα, ή μέσω προσρόφησης σε ιζήματα.<sup>8</sup> Σε ανοξικές λεκάνες λαμβάνει χώρα αναγωγή του Cr<sup>VI</sup> σε Cr<sup>III</sup>, με το τελευταίο να προσροφάται σε ιζήματα του βυθού και τελικά να επανακινητοποιείται, μέσω της οξείδωσής του από τα οξείδια του μαγγανίου.

Στις λίμνες επικρατούν πολύ διαφορετικές συνθήκες σε σχέση με αυτές των ωκεανών, όσον αφορά την βιολογική δραστηριότητα, τις διεργασίες ανάμιξης και τον διαφορετικό λόγο ιζήματος/νερού. Η μεγάλη ποσότητα οργανικής ύλης που υπάρχει, ευνοεί την αναγωγή των Cr<sup>VI</sup> σε Cr<sup>III</sup>, με τα τελευταία να καταβυθίζονται ή να προσροφώνται σε ιζήματα. Τέλος, το χρώμιο που έχει προσροφηθεί στα ιζήματα, είναι δυνατόν να μεταφερθεί ξανά στο περιβάλλον νερό, μέσω οξείδωσης ή διαλυτοποίησης των ιζημάτων.

Σημαντικό ρόλο στον κύκλο μεταφοράς των μετάλλων διαδραματίζουν επίσης οι ζωντανοί οργανισμοί, όπως το φυτοπλαγκτόν και το ζωοπλαγκτόν, που είναι δυνατόν να απορροφήσουν μέρος της ποσότητας του μετάλλου. Το εξασθενές χρωμικό ανιόν είναι περισσότερο διαθέσιμο στους ζωντανούς οργανισμούς, σε σχέση με το Cr<sup>III</sup>, και με τον τρόπο αυτό μέρος της ποσότητας του μετάλλου απομακρύνεται από το νερό και το έδαφος.

#### **1.4. Ο βιολογικός ρόλος του χρωμίου**

Το τρισθενές χρώμιο, σε ιχνοποσότητες, αποτελεί στοιχείο απαραίτητο για τον ανθρώπινο οργανισμό. Ο ρόλος του σχετίζεται με την σύνθεση και την ενίσχυση του παράγοντα ανοχής στην γλυκόζη (Glucose Tolerance Factor, GFT – αυξάνεται η πρόσληψη της ινσουλίνης από τα κύτταρα),<sup>48,49</sup> καθώς και με το μεταβολισμό των λιπιδίων, των υδατανθράκων και των πρωτεϊνών.<sup>50,51</sup> Παράλληλα, το χρώμιο δρα σαν ρυθμιστής της δράσης της ινσουλίνης, ενώ η ανεπάρκεια του τρισθενούς χρωμίου

στον οργανισμό σχετίζεται με ασθένειες όπως ο διαβήτης τύπου 2, διάφορα καρδιαγγειακά νοσήματα και διαταραχές του νευρικού συστήματος,<sup>52</sup> η υπεργλυκαιμία, η μειωμένη ανοχή στη γλυκόζη και τα αυξημένα επίπεδα ινσουλίνης, χοληστερόλης και τριγλυκεριδίων στο αίμα.<sup>53</sup> Παρουσία των βέλτιστων επιπέδων χρωμίου στον οργανισμό απαιτείται η έκκριση μικρότερης ποσότητας ινσουλίνης, επειδή ουσιαστικά το χρώμιο ενισχύει τη δράση της τελευταίας.

Η απορρόφηση του χρωμίου στον ανθρώπινο οργανισμό γίνεται στο λεπτό έντερο και συγκεκριμένα στο τμήμα του δωδεκαδάκτυλου,<sup>54</sup> και κυμαίνεται σε επίπεδα 0,4 – 2,5%.<sup>55,56,57</sup> Το χρώμιο στο αίμα είναι δεσμευμένο στις πρωτεΐνες τρανσφερίνη και αλβουμίνη, ενώ, συναγωνίζεται τον σίδηρο για τις θέσεις δέσμευσης στην τρανσφερίνη.<sup>58</sup> Παράλληλα, η περίσσεια σιδήρου που παρατηρείται στην αιμοχρωμάτωση, είναι δυνατόν να παρεμποδίσει την δέσμευση του στοιχείου σε συγκεκριμένες πρωτεΐνες, συμβάλλοντας, με τον τρόπο αυτό, στην ανάπτυξη διαβήτη.<sup>59</sup> Η βιοδιαθεσιμότητα του χρωμίου είναι ιδιαίτερα χαμηλή, με αποτέλεσμα, μέρος μόνο από το χρώμιο που προσλαμβάνεται, να απορροφάται από τον οργανισμό, ενώ το περισσότερο αποβάλλεται με τα ούρα.<sup>60</sup>

Ωστόσο, παρόλο που το τρισθενές χρώμιο είναι ιχνοστοιχείο απαραίτητο για τον άνθρωπο, το εξασθενές, που έχει κυρίως ανθρωπογενή προέλευση, είναι τοξικό και η οξεία έκθεση σε αυτό προκαλεί δερματικά έλκη, ερεθισμό της βλεννογόνου μεμβράνης, γαστρεντερικές αιμορραγίες, πνευμονικό οίδημα, βλάβη στους νεφρούς, στο πάγκρεας και στο ήπαρ, μειωμένη γονιμότητα, αναπνευστικά προβλήματα, στομαχικές διαταραχές, καρκίνο του πνεύμονα και βλάβη στο DNA.<sup>61</sup> Η τοξική δράση του Cr<sup>VI</sup> εξαρτάται από την χρονική διάρκεια και την συγκέντρωση έκθεσης του ανθρώπου σε αυτό.

### **1.5. Διαιτητική Πρόσληψη Χρωμίου – Συμπληρώματα Διατροφής**

Όπως ήδη αναφέρθηκε παραπάνω, σε πολλές περιπτώσεις, η πρόσληψη τρισθενούς χρωμίου έχει ευεργετικά αποτελέσματα για τον ανθρώπινο οργανισμό, όσον αφορά το μεταβολισμό των λιπιδίων και την ρύθμιση της ινσουλίνης. Παράλληλα, η έλλειψή του από τον οργανισμό, σχετίζεται με ασθένειες όπως ο διαβήτης τύπου 2, διάφορα καρδιαγγειακά νοσήματα και διαταραχές του νευρικού συστήματος, η υπεργλυκαιμία, η μειωμένη ανοχή στη γλυκόζη και διάφορες άλλες

παθολογικές καταστάσεις. Παρόλα αυτά, υπάρχουν ενδείξεις ότι, η πρόσληψη του στοιχείου, μόνο μέσω της διατροφής, σε παγκόσμιο επίπεδο, δεν είναι επαρκής.<sup>62</sup> Το πιο διαδεδομένο διατροφικό μοντέλο πρόσληψης βιταμινών και ιχνοστοιχείων, που υπάρχει σήμερα, συστήνει την προμήθεια των παραπάνω, απαραίτητων για τον οργανισμό, συστατικών, μέσω του φαγητού.

Ειδικότερα, η πρόσληψη Cr<sup>III</sup> μέσω της διατροφής, ευνοείται από την ύπαρξη μεγάλου αριθμού τροφών, που περιέχουν χρώμιο, με τις περισσότερες, ωστόσο, από αυτές τις τροφές, να περιέχουν ιδιαίτερα χαμηλές συγκεντρώσεις του στοιχείου. Στην πραγματικότητα, λίγες είναι οι τροφές που είναι πλούσιες σε χρώμιο, και μερικές από αυτές είναι το μπρόκολο, τα οστρακοειδή, τα δημητριακά ολικής άλεσης, το κρέας, οι ξηροί καρποί, τα μανιτάρια, το κριθάρι, η μαγιά, τα φασολάκια, τα μπαχαρικά, η μύρα και το κρασί. Αντίθετα, τα τρόφιμα που είναι πλούσια σε απλά σάκχαρα (φρουκτόζη, γλυκόζη), όπως είναι τα γλυκά και τα αναψυκτικά, αποτελούν φτωχές πηγές χρωμίου.<sup>63</sup>

Επομένως, οι τροφές που έχουν σαν βάση φυτικά προϊόντα, και κυρίως τα λαχανικά και τα σιτηρά, συνεισφέρουν σημαντικά στην συνολική πρόσληψη χρωμίου, μέσω της διατροφής. Στο σημείο αυτό, να σημειωθεί ότι, πολλές φορές η τεχνολογία που χρησιμοποιείται για την επεξεργασία ορισμένων τροφίμων (χυμοί, προϊόντα κρέατος), οδηγεί στην αύξηση των επιπέδων χρωμίου στην πρώτη ύλη, καθώς το μέταλλο αυτό χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία.<sup>48</sup> Από την άλλη, το περιεχόμενο σε χρώμιο των τροφίμων μεταβάλλεται, ανάλογα με το έδαφος στο οποίο αυτά καλλιεργούνται,<sup>64</sup> ενώ μέρος του χρωμίου είναι, επίσης, δυνατόν να απομακρυνθεί από το τρόφιμο, κατά το μαγείρεμα.<sup>65</sup> Παράλληλα, η ύπαρξη στα τρόφιμα διαφόρων άλλων ιχνοστοιχείων, είναι δυνατόν να παρεμποδίσει την απορρόφηση του χρωμίου από τον οργανισμό.<sup>66,67</sup> Για παράδειγμα, η χορήγηση συμπληρώματος με ψευδάργυρο, σίδηρο και βανάδιο μειώνει την απορρόφηση του χρωμίου.<sup>68</sup> Η απορρόφηση του χρωμίου διευκολύνεται από ορισμένα αμινοξέα, όπως είναι η ιστιδίνη, που σχηματίζει χηλική ένωση με το χρώμιο και αποτρέπει την απόθεσή του στο λεπτό έντερο. Επιπρόσθετα, το νικοτινικό και το ασκορβικό οξύ είναι απαραίτητα για την απορρόφηση του χρωμίου και λειτουργούν συνεργιστικά με αυτό.<sup>69</sup>

Για όλους, λοιπόν, τους παραπάνω λόγους, οι οποίοι προκαλούν μεταβολές στο περιεχόμενο σε χρώμιο των τροφίμων, αλλά και στο ποσοστό του στοιχείου που είναι βιοδιαθέσιμο, η λήψη χρωμίου, μέσω συμπληρωμάτων διατροφής, κρίνεται

απαραίτητη, για συγκεκριμένους πληθυσμούς. Ωστόσο, επειδή τα διάφορα συμπληρώματα που χρησιμοποιούνται περιέχουν διαφορετικές ενώσεις χρωμίου, με διαφορετικό βαθμό απορρόφησης από τον οργανισμό, είναι σημαντικό η χορήγηση συμπληρωμάτων να γίνεται με προσοχή και να προσαρμόζεται στην εκάστοτε περίπτωση.

Σήμερα, τα συμπληρώματα χρωμίου είναι διαθέσιμα με τη μορφή πικολινικού οξέος, νικοτινικού οξέος και γλωριούχων ενώσεων. Το συμπλήρωμα που είναι βασισμένο στο πικολινικό οξύ, έχει αποδειχτεί ότι είναι αυτό με τη μεγαλύτερη απορρόφηση και το πιο αποτελεσματικό.<sup>70</sup>

Η συνιστώμενη ημερήσια δόση Cr<sup>III</sup> για τον άνθρωπο, όπως αυτή έχει καθοριστεί από το Εθνικό Συμβούλιο Έρευνας των Ηνωμένων Πολιτειών (National Research Council – NRC), είναι 50-200 μg για ένα ενήλικο άτομο. Η ποσότητα αυτή ορίστηκε λαμβάνοντας σαν δεδομένο ότι η βιοδιαθεσιμότητα του Cr<sup>III</sup> είναι, κατά μέσο όρο, ίση με 0,5%.<sup>71</sup> Στο Ηνωμένο Βασίλειο, η αντίστοιχη συνιστώμενη δόση για τους ενήλικες είναι 25 μg και για τα παιδιά 0,1-1 μg.<sup>72</sup>

Στην Ελλάδα, η ημερήσια πρόσληψη χρωμίου, σύμφωνα με εκτιμήσεις, ανέρχεται στα 143 μg/άτομο, με τα λαχανικά, τα δημητριακά και το κρέας να αποτελούν τα φαγητά με τη μεγαλύτερη συνεισφορά.<sup>73</sup> Σε αντίστοιχες μελέτες στη Γαλλία (1998),<sup>74</sup> στο Μεξικό (2001)<sup>75</sup> και στην Ισπανία (1998),<sup>76</sup> αναφέρονται ως μέσες ημερήσιες ποσότητες λαμβανόμενου χρωμίου τα 98, 30,4 και 139,2 μg/άτομο. Σε γενικές γραμμές, τα επίπεδα του χρωμίου που λαμβάνονται σε ημερήσια βάση από τον άνθρωπο, κυμαίνονται, κατά μέσο όρο, από 9,39 έως 205,16 μg/άτομο, και σχετίζονται άμεσα με τις λαμβανόμενες πρωτεΐνες και υδατάνθρακες, καθώς επίσης και με τις ημερήσιες λαμβανόμενες ποσότητες σιδήρου, ψευδαργύρου, μαγγανίου, καλλίου, νατρίου, ασβεστίου και νικοτινικού οξέος.

## **1.6. Χρόμιο στον Ελλαδικό Χώρο**

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, στην Ελλάδα, η ημερήσια πρόσληψη χρωμίου, μέσω του φαγητού, ανέρχεται περίπου στα 143 μg/άτομο και προέρχεται κυρίως από τα λαχανικά (79% επί του συνολικού ποσοστού), τα δημητριακά (23,4%) και το κρέας (17%).<sup>73</sup> Στην ίδια μελέτη προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου διαφόρων προϊόντων ευρείας κατανάλωσης, ελληνικής προέλευσης, όπως

λαχανικά, κρέας, ψάρια, οστρακοειδή, δημητριακά, φρούτα, λίπη, έλαια και γαλακτοκομικά. Από τα αποτελέσματα προέκυψε ότι το κρέας, τα ψάρια, τα δημητριακά και τα όσπρια είναι πηγές πλούσιες σε χρώμιο ( $>0,1 \mu\text{g/g}$ ), ενώ τα φρούτα, το γάλα και τα σάκχαρα περιέχουν πολύ μικρές ποσότητες του στοιχείου. Τα λαχανικά που αναλύθηκαν περιείχαν συγκεντρώσεις από 0,021 έως 0,28  $\mu\text{g/g}$  ξηρού δείγματος), με τον αρακά να είναι το λαχανικό με την υψηλότερη συγκέντρωση (0,19  $\mu\text{g/g}$ ) και να ακολουθούν τα κρεμμύδια (0,16  $\mu\text{g/g}$ ) και τα λάχανα (0,13  $\mu\text{g/g}$ ).<sup>73</sup>

Τα τελευταία χρόνια, το ενδιαφέρον των επιστημόνων έχει στραφεί σε ορισμένες περιοχές της Ελλάδας, όπως η Θήβα, όπου το πόσιμο νερό έχει αναφερθεί ότι περιέχει αυξημένες συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου. Στην περιοχή αυτή υπάρχει έντονη βιομηχανική δραστηριότητα, καθώς φιλοξενείται η βιομηχανική ζώνη της Αθήνας. Η Θήβα ανήκει στον νομό Βοιωτίας και αποτελεί τη δεύτερη μεγαλύτερη πόλη του νομού, μετά τη Λιβαδειά. Ο μεγαλύτερος ποταμός της περιοχής, στα δυτικά του νομού, είναι ο Ασωπός, ο οποίος πηγάζει από τον Κιθαιρώνα και εκβάλλει στον Ευβοϊκό κόλπο. Ανατολικά, ο Ασωπός εκβάλλει στην περιοχή του Ωρωπού.<sup>77</sup> Επιπλέον, ο νομός Βοιωτίας έχει δύο λίμνες, την Υλίκη και την Παραλίμνη, που τροφοδοτούν την λίμνη του Μαραθώνα.

Η Βοιωτία αποτελεί μια περιοχή με ιδιαίτερη γεωλογία, καθώς, σύμφωνα με τους επιστήμονες, δεν θεωρείται ανεξάρτητη ζώνη αλλά ενότητα σχηματισμών. Ουσιαστικά, η Θήβα είναι ένας Νεογενής σχηματισμός, αποτελούμενος από παρεμβολές μαργών, άμμου, αργίλου και ασβεστόλιθου. Τα πετρώματα ασβεστόλιθου περιέχουν καλσίτη ( $\text{CaCO}_3$ ), ενώ τα πετρώματα μαργών, άμμου και αργίλου περιέχουν μεταλλεύματα σιδήρου και μαγνησίου. Τέλος, το υδροφόρο στρώμα είναι πορώδες και αποτελείται από διάφορα υπο-υδροφόρα στρώματα.<sup>78</sup>

Σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε σε δείγματα πόσιμου νερού από οικίες και γεωτρήσεις της Θήβας, ανιχνεύτηκαν τιμές εξασθενούς χρωμίου μέχρι και  $94,2 \pm 3,5 \mu\text{g/L}$  και ολικού χρωμίου μέχρι και  $103,9 \pm 3,6 \mu\text{g/L}$ . Από τα αναλυόμενα δείγματα, μόνο ένα ξεπέρασε το όριο των  $50 \mu\text{g/L}$ , που έχει θεσπίσει ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας για το ολικό χρώμιο στο πόσιμο νερό. Στη συγκεκριμένη μελέτη έγινε προσπάθεια συσχέτισης του χρωμίου με άλλα στοιχεία, ώστε να διευκρινιστεί αν η προέλευση του στοιχείου είναι φυσική ή ανθρωπογενής. Ωστόσο, οι συσχετίσεις που προέκυψαν ήταν ασθενείς και τα όποια συμπεράσματα δεν ήταν αξιόπιστα.<sup>79</sup>

## 1.7. Σκοπός της Μελέτης

Όπως, λοιπόν, αναφέρθηκε στις προηγούμενες παραγράφους, τα τελευταία χρόνια, το ενδιαφέρον της ελληνικής, και όχι μόνο, επιστημονικής κοινότητας, όσον αφορά την παρουσία εξασθενούς, αλλά και ολικού, χρωμίου στο νερό, έχει εστιαστεί στην Θήβα και στην ευρύτερη περιοχή της Βοιωτίας. Στην συγκεκριμένη περιοχή έχουν ανιχνευτεί υψηλές συγκεντρώσεις του μετάλλου στα φυσικά νερά. Όπως είναι γνωστό, η Βοιωτία φιλοξενεί την βιομηχανική ζώνη της Αθήνας, με αποτέλεσμα να επιβαρύνεται από την έντονη βιομηχανική δραστηριότητα, ωστόσο, από μελέτες που έγιναν και οι οποίες βασίστηκαν στις συσχετίσεις του χρωμίου με άλλα μέταλλα, δεν έχει ακόμα διευκρινιστεί αν η προέλευση του μετάλλου στα νερά της περιοχής είναι φυσική ή ανθρωπογενής. Να υπενθυμιστεί ότι σε μελέτη του 2009 που πραγματοποιήθηκε σε δείγματα πόσιμου νερού από οικίες και γεωτρήσεις της Θήβας, ανιχνεύτηκαν τιμές εξασθενούς χρωμίου μέχρι και  $94,2 \pm 3,5$   $\mu\text{g/L}$  και ολικού χρωμίου μέχρι και  $103,9 \pm 3,6$   $\mu\text{g/L}$ .<sup>79</sup> Από τα αναλυόμενα δείγματα, μόνο ένα ξεπέρασε το όριο των 50  $\mu\text{g/L}$ , που έχει θεσπίσει ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας για το ολικό χρώμιο στο πόσιμο νερό.

Εκτός, όμως, από το νερό και την παρουσία χρωμίου σε αυτό, το τελευταίο διάστημα, η συζήτηση έχει επικεντρωθεί στα γεωργικά προϊόντα που προέρχονται από την περιοχή της Θήβας και τα οποία διατίθενται στο εμπόριο προς κατανάλωση. Σε μετρήσεις που διεξήχθησαν από ερευνητικές ομάδες του Πανεπιστημίου Αθηνών, αναφέρονται ασυνήθιστα υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων, όπως νικέλιο και χρώμιο, σε λαχανικά, και πιο συγκεκριμένα, σε καρότα, πατάτες και κρεμμύδια της Θήβας, τα οποία κυκλοφορούν στο εμπόριο.<sup>80</sup> Ωστόσο, περαιτέρω μελέτες είναι απαραίτητες, ώστε να διευκρινιστεί αν τα επίπεδα χρωμίου, αλλά και των υπολοίπων βαρέων μετάλλων, που διαπιστώθηκαν στα συγκεκριμένα προϊόντα, αποτελούν κίνδυνο για τη δημόσια υγεία. Μέχρι σήμερα, στην Ελλάδα, δεν έχει θεσπιστεί κάποια σχετική νομοθεσία, η οποία να ορίζει ανώτατα επιτρεπόμενα όρια βαρέων μετάλλων στα λαχανικά που καταναλώνονται από τον πληθυσμό.

Από την άλλη, είναι γνωστό ότι το τρισθενές χρώμιο αποτελεί στοιχείο απαραίτητο για την φυσιολογική λειτουργία του οργανισμού, και, μάλιστα, το Εθνικό Συμβούλιο Έρευνας των Ηνωμένων Πολιτειών (NRC) έχει προτείνει ως μέση ημερήσια συνιστώμενη δόση τρισθενούς χρωμίου, τα 50-200  $\mu\text{g Cr}/\text{άτομο}/\text{ημέρα}$ , για έναν ενήλικα και για ένα παιδί μεγαλύτερο από 7 ετών.<sup>71</sup> Οι αντίστοιχες ποσότητες



για παιδιά 4-6 ετών είναι 30-120  $\mu\text{g Cr}/\text{άτομο}/\text{ημέρα}$  και για παιδιά 1-3 ετών 20-80  $\mu\text{g Cr}/\text{άτομο}/\text{ημέρα}$ . Τέλος, για τα βρέφη, η ημερήσια συνιστώμενη ποσότητα χρωμίου κυμαίνεται από 10 έως 60  $\mu\text{g Cr}/\text{άτομο}/\text{ημέρα}$ .<sup>71</sup> Το τρισθενές χρώμιο αποτελεί θεμελιώδες συστατικό για τον ανθρώπινο οργανισμό και συμβάλλει στην προστασία από τον διαβήτη, ενισχύοντας τη δράση της ινσουλίνης. Η έλλειψη χρωμίου από τον οργανισμό είναι δυνατόν να προκαλέσει διαταραχές στο μεταβολισμό της γλυκόζης, υπεργλυκαιμία ή υπογλυκαιμία και νευρικές διαταραχές. Σύμφωνα με μελέτη των Bratakos et al, η οποία διεξήχθη το 2002, η μέση ημερήσια πρόσληψη χρωμίου, μέσω του φαγητού, ανέρχεται περίπου στα 143  $\mu\text{g}/\text{άτομο}/\text{ημέρα}$  και προέρχεται κυρίως από τα λαχανικά, τα δημητριακά και το κρέας.<sup>73</sup>

Η παρούσα μελέτη εστιάστηκε στην ανάλυση λαχανικών, τα οποία διατίθενται προς κατανάλωση στον ελληνικό πληθυσμό και προέρχονται από διάφορες περιοχές της Ελλάδας, και όχι μόνο. Σκοπός των αναλύσεων ήταν ο προσδιορισμός της ολικής συγκέντρωσης χρωμίου που περιέχουν τα συγκεκριμένα προϊόντα, με την τεχνική της Φασματομετρίας Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry – ICP-MS), καθώς και μια πρώτη εκτίμηση σχετικά με το ποσοστό του ολικού χρωμίου το οποίο βρίσκεται σε εξασθενή μορφή. Παράλληλα, με την χρήση της βάσης δεδομένων διατροφικών συνθησιών DAFNE (DAta Food Networking), επιδιώχθηκε ο προσδιορισμός της ποσότητας χρωμίου που προσλαμβάνει, ημερησίως, ένας μέσος Έλληνας, μέσω της κατανάλωσης των εξεταζόμενων λαχανικών.

Όλοι οι παραπάνω υπολογισμοί αποσκοπούσαν στο να ληφθεί μια πρώτη εκτίμηση, σχετικά με το αν η ημερήσια λαμβανόμενη ποσότητα χρωμίου, από έναν μέσο Έλληνα, μέσω της κατανάλωσης των λαχανικών που διατίθενται στο εμπόριο, είναι επαρκής για την κάλυψη των αναγκών του οργανισμού. Επίσης, σκοπός ήταν να εκτιμηθεί αν η ποσότητα αυτή υπερβαίνει τα ανώτατα συνιστώμενα όρια που έχει θεσπίσει το NRC, και επομένως, μπορεί να χαρακτηριστεί ως επιβλαβής για την δημόσια υγεία.

Λόγω του ενδιαφέροντος που έχει αναπτυχθεί για την περιοχή της Θήβας και το περιεχόμενο σε χρώμιο των τοπικών αγροτικών προϊόντων, κρίθηκε σκόπιμο να πραγματοποιηθεί μια σύγκριση μεταξύ λαχανικών της περιοχής και αντίστοιχων από άλλες περιοχές, και να εκτιμηθούν οι διαφορές τους ως προς το περιεχόμενο χρώμιο. Επίσης, ένα άλλο ερώτημα που προκύπτει είναι, αν οι σημαντικές διαφορές που έχουν παρατηρηθεί, όσον αφορά τις συγκεντρώσεις χρωμίου μεταξύ φυσικών νερών Θήβας

και άλλων περιοχών της Ελλάδας, όπως για παράδειγμα της Κρήτης, έχουν αντίκτυπο και στα προϊόντα που καλλιεργούνται στις περιοχές αυτές. Αν, δηλαδή, παρατηρούνται και στα προϊόντα αυτά διαφορές στα επίπεδα ολικού χρωμίου, της ίδιας τάξης μεγέθους με αυτές που παρατηρούνται στα νερά.

Τέλος, με σκοπό την εξαγωγή κάποιων προκαταρκτικών συμπερασμάτων, σχετικά με την επίδραση που έχει η παρουσία χρωμίου στην ανάπτυξη των φυτών, αλλά και την τάση των φυτών να απορροφούν το χρώμιο που υπάρχει στο περιβάλλον τους, αποφασίστηκε να γίνει μια υδροπονική μελέτη, με χρονοσειρά και παρεμβάσεις χρωμίου σε δείγματα από μαρούλια.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ ΕΠΑΓΩΓΙΚΑ ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ (INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECRTOMETRY – ICP-MS)

Η φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, ICP-MS) είναι μια αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται για στοιχειακούς προσδιορισμούς. Από το 1983 που άρχισε η εμπορική χρήση της, η τεχνική έχει γίνει ευρέως αποδεκτή, συνδυάζοντας την εύκολη εισαγωγή δείγματος, την γρήγορη ανάλυση, τα χαμηλά όρια ανίχνευσης (της τάξης των ppt), την ευρεία δυναμική περιοχή και την δυνατότητα πολυστοιχειακών αναλύσεων.<sup>81</sup> Η θεμελιώδης αρχή της τεχνικής ICP-MS βασίζεται στην παραγωγή θετικά φορτισμένων ιόντων του στοιχείου, από το πλάσμα αργού υψηλής θερμοκρασίας. Τα παραγόμενα ιόντα διέρχονται μέσα από διάφορα τμήματα του οργάνου και κατευθύνονται στον αναλυτή μαζών, όπου γίνεται ο διαχωρισμός τους με βάση το λόγο μάζα/φορτίο ( $m/z$ ). Μια ανάλυση με ICP-MS περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια: (α) εισαγωγή δείγματος και σχηματισμός του αερολύματος, (β) απομάκρυνση του διαλύτη, ατομοποίηση και ιονισμός του αναλύτη στο πλάσμα αργού, (γ) διαχωρισμός των ιόντων με βάση το λόγο  $m/z$  στον αναλυτή μάζας και (δ) ανίχνευση των ιόντων από το σύστημα ανίχνευσης.

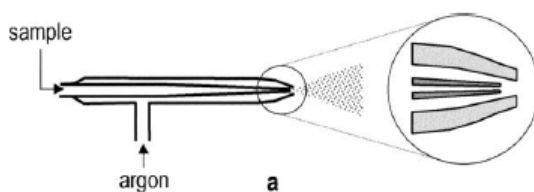
### 2.1. Σύστημα εισαγωγής δείγματος<sup>82</sup>

Το σύστημα εισαγωγής δείγματος αποτελείται από τον εκνεφωτή (nebuliser) και τον θάλαμο εκνέφωσης (spray chamber). Τα δείγματα που αναλύονται με ICP-MS είναι, στην πλειοψηφία τους, σε υγρή μορφή. Υπάρχουν πολλοί τρόποι εισαγωγής του διαλύματος στο ICP-MS, και όλοι επιτυγχάνουν το ίδιο αποτέλεσμα, δηλαδή τον σχηματισμό αερολύματος (aerosol). Το σύστημα εισαγωγής δείγματος χαρακτηρίζεται ως η «αχίλλειος πτέρνα» του ICP-MS, αφού μόνο το 1-2% του δείγματος φτάνει τελικά στο πλάσμα, ενώ το υπόλοιπο απομακρύνεται στα απόβλητα.

Αναλυτικά, το δείγμα εισάγεται στον εκνεφωτή, μέσω της περισταλτικής αντλίας, με ταχύτητα ροής περίπου 1ml/min. Η περισταλτική αντλία εξασφαλίζει σταθερή ταχύτητα ροής του δείγματος (ανεξάρτητα από τις διαφορές στο ιξώδες μεταξύ των δειγμάτων, των προτύπων και των τυφλών). Στον εκνεφωτή, το υγρό

δείγμα διασπάται σε ένα νέφος πολύ λεπτών σταγονιδίων και σχηματίζεται αερόλυμα, υπό την πνευματική δράση ενός αερίου (αργό). Επειδή το πλάσμα δεν έχει την δυνατότητα να διασπάσει τα μεγάλα σταγονίδια, ο θάλαμος εκνέφωσης επιτυγχάνει την διαλογή των σταγόνων, με τις μεγαλύτερες και βαρύτερες να οδηγούνται στα απόβλητα και τις μικρότερες να κατευθύνονται στο πλάσμα. Ο δευτερεύων ρόλος του θαλάμου εκνέφωσης είναι η εξομάλυνση των παλμών που δημιουργούνται από τη λειτουργία της περισταλτικής αντλίας. Έτσι λοιπόν, στον θάλαμο εκνέφωσης, τα μεγαλύτερα και βαρύτερα σταγονίδια (διαμέτρου  $<10\mu\text{m}$ ) απομακρύνονται, λόγω βαρύτητας, στα απόβλητα, ενώ τα μικρότερα (διαμέτρου  $5-10\mu\text{m}$ ) εξέρχονται από τον θάλαμο και μεταφέρονται στον εισαγωγέα δείγματος του πυρσού του πλάσματος.

Ο συνηθέστερος τύπος εκνεφωτή στο ICP-MS είναι ο πνευματικός εκνεφωτής (pneumatic nebuliser), ο οποίος χρησιμοποιεί τις μηχανικές δυνάμεις της ροής ενός αερίου (συνήθως αργό σε πίεση 20-30 psi) για τον σχηματισμό του αερολύματος. Οι εκνεφωτές είναι συνήθως κατασκευασμένοι από γυαλί ή από διάφορα είδη πολυμερών (ιδιαίτερα σε περιπτώσεις ισχυρά διαβρωτικών δειγμάτων). Οι πιο δημοφιλείς πνευματικοί εκνεφωτές είναι ο ομόκεντρος (concentric), ο μικροροής και ο διασταυρούμενης ροής (cross flow). Στους ομόκεντρους εκνεφωτές, το διάλυμα εισάγεται, μέσω ενός τριχοειδούς, σε μια περιοχή χαμηλής πίεσης, η οποία δημιουργείται από μια ταχεία ροή αερίου αργού. Η χαμηλή πίεση, σε συνδυασμό με την υψηλή ταχύτητα του αερίου, έχουν ως αποτέλεσμα το σχηματισμό αερολύματος στο άκρο του εκνεφωτή. Οι ομόκεντροι πνευματικοί εκνεφωτές παρέχουν εξαιρετική ευαισθησία και σταθερότητα. Ωστόσο, το μικρό στόμιο του εκνεφωτή μπορεί να παρουσιάσει προβλήματα φραγμού, ειδικότερα όταν αναλύονται δείγματα με «βαριά-επιβαρυνόμενη» μήτρα. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ομόκεντρος πνευματικός εκνεφωτής (Σχήμα 2.1).



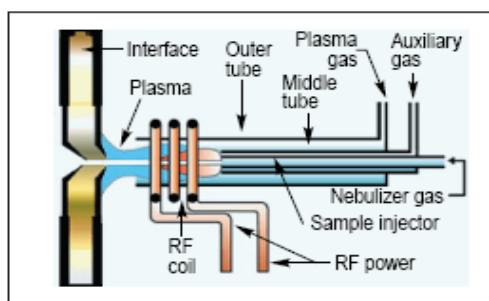
**Σχήμα 2.1.** Ομόκεντρος πνευματικός εκνεφωτής ICP-MS.

Όσον αφορά το θάλαμο εκνέφωσης, δύο είναι οι τύποι που χρησιμοποιούνται στα εμπορικά όργανα ICP-MS, ο κυκλωνικός (cyclonic) και ο θάλαμος διπλής

διαδρομής (double-pass). Ο θάλαμος διπλής διαδρομής, που είναι και ο πιο διαδεδομένος, αποτελείται από δύο ομόκεντρους σωλήνες. Τα μικρού μεγέθους σταγονίδια συλλέγονται στον εσωτερικό σωλήνα, ενώ τα μεγαλύτερα απομακρύνονται, λόγω βαρύτητας, και εξέρχονται, μέσω του σωλήνα αποβλήτων. Από την άλλη, ο κυκλωνικός θάλαμος εκνέφωσης λειτουργεί με την φυγόκεντρο δύναμη. Οι σταγόνες διαχωρίζονται λόγω της περιδίνησης που δημιουργείται από την εφαπτόμενη ροή του αερολύματος με το αέριο αργό μέσα στον θάλαμο. Τα μικρού μεγέθους σταγονίδια εισέρχονται στο πλάσμα, μέσω του ρεύματος του αερίου, ενώ τα μεγαλύτερα προσκρούουν στα τοιχώματα και απομακρύνονται.

## 2.2. Πηγή Ιόντων<sup>83</sup>

Τα βασικά μέρη της πηγής ιονισμού του ICP-MS είναι ο πυρσός πλάσματος (torch), το πηνίο ραδιοσυχνότητας (RF coil), και η γεννήτρια RF. Ο πυρσός πλάσματος αποτελείται από τρεις ομόκεντρους αγωγούς από χαλαζία, τον εξωτερικό (outer tube), τον ενδιάμεσο (middle tube) και τον αγωγό εισαγωγής δείγματος (sample injector). Το αέριο αργό που χρησιμοποιείται για να σχηματίσει το πλάσμα (plasma gas), περνάει ανάμεσα από τον εξωτερικό και το μεσαίο αγωγό, με ταχύτητα ροής περίπου 12-17 L/min. Μια δεύτερη ροή αερίου, το βοηθητικό (auxiliary gas), διέρχεται μεταξύ του ενδιάμεσου και του αγωγού εισαγωγής δείγματος (1 L/min) και είναι αυτό που κατευθύνει το πλάσμα στον πυρσό. Μια τρίτη ροή αερίου εκνέφωσης (nebulizer gas), διέρχεται μέσα από τον εκνεφωτή (1 L/min), και εισάγει το δείγμα στο κεντρικό τμήμα του πλάσματος. Ο πυρσός είναι τοποθετημένος σε οριζόντια θέση στο κέντρο ενός πηνίου RF, περίπου 10-20 mm από την διεπιφάνεια πλάσματος-αναλυτή μάζας.



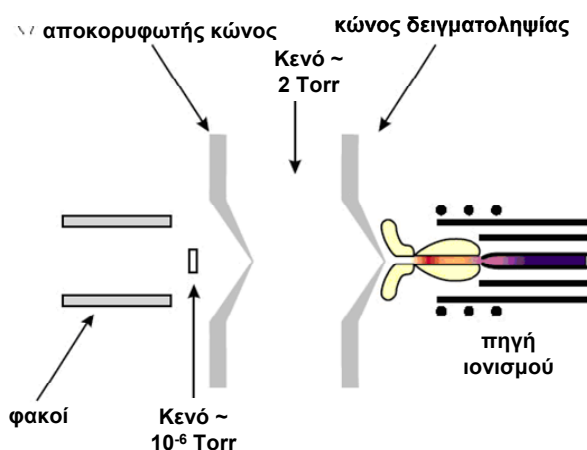
**Σχήμα 2.2.** Σχηματική απεικόνιση της πηγής ιόντων του ICP-MS.

Οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην πηγή ιονισμού του ICP-MS, περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω. Αρχικά, μια εφαπτόμενη ροή αερίου αργού διέρχεται ανάμεσα στον εξωτερικό και τον ενδιάμεσο αγωγό του πυρσού. Ένα πηνίο, συνήθως από χαλκό, περιβάλλει το άκρο του πυρσού και συνδέεται με μια γεννήτρια ραδιοσυχνότητας RF. Κατά την εφαρμογή στο πηνίο ισχύος 750-1500 W, δημιουργείται ισχυρό ηλεκτρομαγνητικό πεδίο στο άκρο του πυρσού. Σπινθήρας υψηλής τάσης εφαρμόζεται στο αέριο και προκαλείται η απομάκρυνση ηλεκτρονίων από τα άτομα του αργού. Τα ηλεκτρόνια αυτά, τα οποία επιταχύνουν εντός του μαγνητικού πεδίου, προσκρούουν σε άλλα άτομα αργού και απελευθερώνουν και άλλα ηλεκτρόνια. Η πρόσκρουση των ηλεκτρονίων προκαλεί ιονισμό του αργού, με αυτή την αλυσιδωτή αντίδραση να συνεχίζεται, διασπώντας το αέριο αργό σε άτομα, ιόντα και ηλεκτρόνια και δημιουργώντας το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα. Η μεταφορά ενέργειας που λαμβάνει χώρα κατά την διαδικασία αυτή είναι γνωστή σαν «επαγόμενη σύζευξη». Την ίδια στιγμή, το δείγμα, σε μορφή αερολύματος, εισάγεται στο πλάσμα, μέσω του αγωγού εισαγωγής δείγματος. Όταν εξέρχεται το δείγμα από τον θάλαμο εκνέφωσης, κινείται με πολύ μεγάλη ταχύτητα, με αποτέλεσμα την δημιουργία μιας οπής στο κέντρο του πλάσματος. Έπειτα, το δείγμα εξέρχεται από τον αγωγό και υφίσταται μια σειρά από φυσικές μεταβολές, ξεκινώντας από την ζώνη προθέρμανσης (preheating zone) και συνεχίζοντας μέσω της ζώνης ακτινοβολίας, ώστε να καταλήξει στην αναλυτική ζώνη, όπου μετατρέπεται τελικά σε θετικά ιόντα. Το πρώτο στάδιο που λαμβάνει χώρα είναι η απομάκρυνση του διαλύτη από τα σταγονίδια, οπότε σχηματίζονται πολύ μικρά στερεά σωματίδια δείγματος. Καθώς το δείγμα προχωράει περισσότερο μέσα από το πλάσμα, τα στερεά σωματίδια μεταβαίνουν, αρχικά, στην αέρια φάση και στην συνέχεια ακολουθεί η ατομοποίησή τους. Τα σχηματιζόμενα άτομα του δείγματος τελικά ιονίζονται, μέσω συγκρούσεων με τα υψηλής ενέργειας ηλεκτρόνια. Έπειτα, τα ιόντα που προκύπτουν από αυτή την διαδικασία οδηγούνται στην διεπιφάνεια πλάσματος – αναλυτή μάζας.

### **2.3. Διεπιφάνεια Πλάσματος – Αναλυτή Μάζας<sup>84</sup>**

Η περιοχή της διεπιφάνειας (interface) μεταξύ πλάσματος και αναλυτή μάζας είναι, ίσως, το πιο κρίσιμο τμήμα του ICP-MS. Ο ρόλος της διεπιφάνειας είναι να μεταφέρει τα ιόντα από το πλάσμα, όπου επικρατεί ατμοσφαιρική πίεση, στην

περιοχή του αναλυτή μάζας, όπου επικρατεί πίεση περίπου  $10^{-6}$  Torr. Η περιοχή της διεπιφάνειας αποτελείται από δύο μεταλλικούς κώνους, με πολύ μικρές οπές, όπου υπάρχει πίεση περίπου 2 Torr. Μετά την δημιουργία των ιόντων στο πλάσμα, αυτά διέρχονται από τον πρώτο κώνο, γνωστός ως κώνος δειγματοληψίας (sampler cone), ο οποίος έχει οπή διαμέτρου 0.8 – 1.2 mm. Από εκεί, διανύοντας μια μικρή απόσταση, οδηγούνται στον δεύτερο κώνο, ο οποίος ονομάζεται κώνος αποκορυφωτής (skimmer cone), και η οπή του έχει διάμετρο 0.4 – 0.8 mm. Στην συνέχεια, τα ιόντα κατευθύνονται, μέσω του συστήματος εστίασης ιόντων, στον αναλυτή μαζών. Οι δύο κώνοι είναι κατασκευασμένοι, συνήθως, από νικέλιο, αλλά μπορούν να κατασκευαστούν και από άλλα υλικά, όπως ο λευκόχρυσος, που είναι πιο ανθεκτικός σε διαβρωτικά υγρά. Για την μείωση των επιδράσεων των υψηλών θερμοκρασιών του πλάσματος στους κώνους, το προστατευτικό κάλυμμα της διεπιφάνειας ψύχεται με νερό ψύξης και κατασκευάζεται από υλικά όπως το αλουμίνιο και ο χαλκός.



**Σχήμα 2.3.** Διεπιφάνεια πλάσματος - αναλυτή μάζας του ICP-MS.

#### **2.4. Σύστημα Εστίασης Ιόντων<sup>85</sup>**

Το σύστημα εστίασης ιόντων αποτελείται από φακούς εστίασης, οι οποίοι βρίσκονται μεταξύ του κώνου αποκορυφωτή και του συστήματος διαχωρισμού μάζας. Οι φακοί αυτοί είναι μεταλλικά πλακίδια, δίσκοι ή κύλινδροι, στους οποίους εφαρμόζεται υψηλό δυναμικό. Ο ρόλος του συστήματος εστίασης ιόντων είναι (α) η μεταφορά, όσο το δυνατόν περισσότερων ιόντων, από την περιοχή της διεπιφάνειας στον αναλυτή μάζας και (β) η απομάκρυνση συστατικών της μήτρας, ουδέτερων

ειδών και φωτονίων στον αναλυτή μαζών και στον ανιχνευτή. Αυτά τα είδη προκαλούν αστάθεια στο σήμα και συνεισφέρουν στην αύξηση του θορύβου, επηρεάζοντας την λειτουργία του συστήματος. Για την αποφυγή της εισαγωγής στον αναλυτή μαζών και στον ανιχνευτή αυτών των ανεπιθύμητων ειδών υπάρχουν δύο προσεγγίσεις. Στην πρώτη τοποθετείται ένας γειωμένος δίσκος πίσω από τον αποκορυφωτή κώνο και στην δεύτερη τοποθετούνται οι φακοί εστίασης σε ελαφρώς κεκλιμένο επίπεδο.

## **2.5. Αναλυτής Μάζας<sup>86</sup>**

Το φασματομέτρο μάζας ή αναλυτής μάζας είναι ένα όργανο στο οποίο πραγματοποιείται ο διαχωρισμός των παραγόμενων ιόντων, ανάλογα με την τιμή του λόγου  $m/z$ . Τα βασικά είδη αναλυτών μάζας που χρησιμοποιούνται στα εμπορικά όργανα ICP-MS είναι ο τετραπολικός αναλυτής μαζών (quadrupole), ο διπλής εστίασης μαγνητικού τύπου (double focusing) και ο χρόνου πτήσης (time of flight – TOF). Ο πιο διαδεδομένος αναλυτής από τους παραπάνω είναι ο τετραπολικός, όπου χρησιμοποιήθηκε και στην παρούσα διατριβή.

Ο αναλυτής μάζας τοποθετείται μεταξύ των φακών εστίασης και του ανιχνευτή και διατηρείται σε πίεση  $10^{-6}$  Torr. Το τετράπολο αποτελείται από τέσσερις μεταλλικές ράβδους, ίδιου μήκους και διαμέτρου (15-20 cm μήκος και  $\sim 1$  cm διάμετρος). Συνήθως, είναι κατασκευασμένες από ανοξείδωτο χάλυβα. Το ένα ζεύγος αντιδιαμετρικών ράβδων τροφοδοτείται από συνεχές ρεύμα DC και το άλλο από ρεύμα εναλλασσόμενης τάσης AC στην περιοχή των ραδιοσυχνοτήτων RF. Εφαρμόζοντας DC-RF τιμές στο κύκλωμα δημιουργείται ένα ηλεκτρικό πεδίο με δυναμικό μηδέν στο κέντρο των ράβδων. Καθώς τα ιόντα εισέρχονται εντός της περιοχής του τετραπόλου, υπό την επίδραση του πεδίου, θα αρχίσουν να ταλαντώνονται, λόγω της εναλλασσόμενης πολικότητας στα ζεύγη των ράβδων (οφειλόμενη στην AC τάση). Το πλάτος και η συχνότητα της ταλάντωσης θα είναι ανάλογα των εντάσεων DC- AC και της ραδιοσυχνότητας RF. Για κάθε ιόν με λόγο  $m/z$  αντιστοιχεί μια συγκεκριμένη τιμή DC- RF, τέτοια ώστε να του επιτρέπει να ισορροπεί μεταξύ των ράβδων, καθώς κινείται με σπειροειδή τροχιά, και να διασχίσει την απόσταση μέχρι τον ανιχνευτή. Για την συγκεκριμένη τιμή DC- RF τα ιόντα με διαφορετικό λόγο  $m/z$ , θα ταλαντώνονται με διαφορετικό πλάτος, οπότε θα



απορριφθούν προσκρούοντας ή περνώντας ανάμεσα στις ράβδους. Στον ανιχνευτή θα εισέλθουν μόνο τα ιόντα με συγκεκριμένο λόγο  $m/z$ .

## **2.6. Ανιχνευτής<sup>87</sup>**

Μετά τον αναλυτή μαζών βρίσκεται ο ανιχνευτής ιόντων (ion detector), που αποτελεί το τελευταίο τμήμα του ICP-MS. Ο συνηθέστερος τύπος ανιχνευτή που χρησιμοποιείται στα εμπορικά όργανα ICP-MS είναι ο ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής (electron multiplier). Ο ανιχνευτής αυτού του τύπου αποτελείται από μια σειρά δυνόδων (dynodes), στις οποίες εφαρμόζονται αυξανόμενα δυναμικά. Όταν τα ιόντα που εξέρχονται από τον αναλυτή μάζας προσκρούουν στην πρώτη δύνοδο, εκπέμπουν ηλεκτρόνια. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια που σχηματίζονται προσκρούουν στην δεύτερη δύνοδο και παράγονται και άλλα ηλεκτρόνια. Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται αρκετές φορές, με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένας διακριτός παλμός, που περιέχει πληθώρα ηλεκτρονίων. Η τυπική ενίσχυση του ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστή είναι  $10^6$ , το οποίο σημαίνει ότι από την αρχική πρόσκρουση των ιόντων παράγονται τελικά  $10^6$  ηλεκτρόνια στην έξοδο του ανιχνευτή.

## **2.7. Παρεμποδίσεις στη Φασματομετρία Μάζας ICP-MS<sup>88</sup>**

Ένα από τα πλεονεκτήματα της ανίχνευσης με ICP-MS είναι η απλή και η εύκολη ερμηνεία των φασμάτων. Ωστόσο, παρουσιάζονται σοβαρά προβλήματα παρεμποδίσεων. Οι παρεμποδίσεις διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τις φασματοσκοπικές και τις μη φασματοσκοπικές.

Οι φασματοσκοπικές παρεμποδίσεις προκύπτουν όταν ένα ιοντικό σωματίδιο στο πλάσμα έχει τον ίδιο λόγο  $m/z$  με το ιόν του αναλύτη. Διακρίνονται στις εξής κατηγορίες:

α) Ισοβαρικές παρεμποδίσεις: Ισοβαρικά σωματίδια είναι δύο στοιχεία με ισότοπα που έχουν την ίδια μάζα. Για την φασματομετρία ατομικών μαζών με τετραπολικό αναλυτή μαζών, ισοβαρικά σωματίδια είναι ισότοπα, που διαφέρουν ως προς τη μάζα τους λιγότερο από μια μονάδα. Τα περισσότερα στοιχεία του περιοδικού πίνακα διαθέτουν ένα, δύο ή και τρία ισότοπα, για τα οποία παρουσιάζονται ισοβαρικές επικαλύψεις. Συνήθως, ισοβαρική παρεμπόδιση

παρουσιάζεται στα ισότοπα μεγαλύτερης φυσικής αφθονίας και επομένως επηρεάζουν την πιο ευαίσθητη κορυφή. Λόγω του ότι οι παρεμποδίσεις αυτού του τύπου είναι ακριβώς προβλέψιμες από τους πίνακες φυσικής αφθονίας των ισωτόπων, μπορούν να πραγματοποιηθούν διορθώσεις με την χρήση κατάλληλου λογισμικού.

β) Παρεμποδίσεις πολυατομικών ιόντων: Ένα σοβαρότερο πρόβλημα παρεμπόδισης δημιουργείται από διάφορα πολυατομικά σωματίδια, που σχηματίζονται από αλληλεπιδράσεις μεταξύ σωματιδίων του πλάσματος και των σωματιδίων της μήτρας του δείγματος ή της ατμόσφαιρας. Αυτός ο τύπος της παρεμπόδισης συναντάται συχνότερα σε περιοχές τιμών του λόγου  $m/z$  μικρότερων από 82. Τα πιο συνηθισμένα πολυατομικά σωματίδια παρεμποδιστές είναι τα  $^{40}\text{Ar}_2^+$ ,  $^{40}\text{ArH}^+$ ,  $^{16}\text{O}_2^+$ ,  $\text{H}_2^{16}\text{O}^+$ ,  $^{16}\text{OH}^+$ , όπως και πολλά άλλα. Οι παρεμποδίσεις αυτού του τύπου μπορούν να διορθωθούν με μέτρηση τυφλού διαλύματος ή με επιλογή ενός διαφορετικού ισότοπου του αναλύτη.

γ) Παρεμποδίσεις από οξείδια και υδροξείδια: Οι σοβαρότερες παρεμποδίσεις στην τεχνική ICP-MS οφείλονται στα οξείδια και υδροξείδια που σχηματίζονται από τον ίδιο τον αναλύτη, από τα συστατικά της μήτρας, από τον διαλύτη και από τα αέρια του πλάσματος. Ο σχηματισμός των οξειδίων εξαρτάται από τις πειραματικές συνθήκες. Έτσι, ρυθμίζοντας τις πειραματικές παραμέτρους όπως η ταχύτητα ροής και η ισχύς της ακτινοβολίας ραδιοσυχνότητας, μπορούν και να αντιμετωπιστούν τα προβλήματα από αυτές τις παρεμποδίσεις.

Οι μη φασματοσκοπικές παρεμποδίσεις περιλαμβάνουν τις επιδράσεις της μήτρας του δείγματος και γίνονται αντιληπτές σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 500-1000  $\mu\text{g/ml}$ . Στην περίπτωση αυτή, συνήθως, παρατηρείται μείωση του σήματος του αναλύτη, και, υπό ορισμένες συνθήκες, ακόμα και η ενίσχυσή του. Οι παρεμποδίσεις από τα συστατικά της μήτρας μπορούν να ρυθμιστούν με αραίωση των διαλυμάτων, με αλλαγή της πορείας εισαγωγής του δείγματος ή απομάκρυνση των συστατικών που προκαλούν τέτοια προβλήματα. Μπορούν, επίσης, να αντιμετωπιστούν με την χρήση κατάλληλου εσωτερικού πρότυπου, το οποίο πρέπει να είναι ένα στοιχείο με μάζα και δυναμικό ιονισμού παρόμοια με αυτά του αναλύτη. Επίσης, πρέπει να είναι ένα στοιχείο που είναι σπάνιο στη φύση για να ελαχιστοποιείται η πιθανότητα να υπάρχει στο δείγμα. Τέτοια στοιχεία είναι το ίνδιο ( $^{115}\text{In}$ ), το ρόδιο ( $^{103}\text{Rh}$ ) και το βηρύλλιο ( $^9\text{Be}$ ).

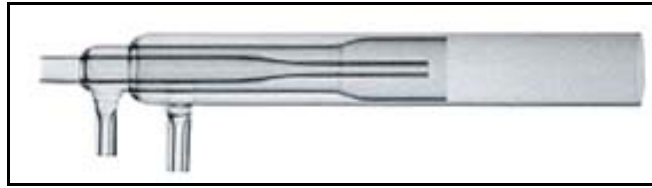
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Σε αυτό το κεφάλαιο περιγράφονται αναλυτικά οι μέθοδοι που ακολουθήθηκαν για:

- Τον προσδιορισμό του ολικού χρωμίου στα δείγματα λαχανικών, με την τεχνική ICP-MS.
- Τον διαχωρισμό και την απομόνωση του εξασθενούς χρωμίου από τα δείγματα λαχανικών, μέσω εκχύλισης του με ανθρακικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Στη συνέχεια, το κλάσμα που απομονώθηκε, και το οποίο περιείχε αποκλειστικά εξασθενές χρώμιο, αναλύθηκε ως προς το ολικό χρώμιο, με την τεχνική ICP-MS.
- Την υδροπονική καλλιέργεια μαρουλιών στο θερμοκήπιο, έπειτα από παρεμβάσεις τρισθενούς ή εξασθενούς χρωμίου στο θρεπτικό διάλυμα.

### **3.1. Φασματομετρία Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS)**

Για τον ολικό προσδιορισμό του χρωμίου, στην παρούσα μελέτη, χρησιμοποιήθηκε Φασματόμετρο Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (X-Series ICP-MS, Thermo Fischer Scientific, Winsford, UK), με τετραπολικό αναλυτή μάζας, ομόκεντρο πνευματικό εκνεφωτή και θάλαμο εκνέφωσης από γυαλί. Για τον προσδιορισμό του χρωμίου παρακολουθούνταν η ένταση του σήματος για τα ιόντα με λόγους  $m/z$  50, 52, 53 και 54, τα οποία αντιστοιχούν στα τέσσερα ισότοπα του στοιχείου, και αυτό με  $m/z$  115, το οποίο αντιστοιχεί στο ίνδιο. Το  $^{115}\text{In}$ , στην παρούσα μελέτη, χρησιμοποιείται ως εσωτερικό πρότυπο, με σκοπό την διόρθωση των μη φασματοσκοπικών παρεμποδίσεων και της αστάθειας του σήματος του οργάνου. Η εισαγωγή του δείγματος στον εκνεφωτή γίνεται με την βοήθεια εξωτερικής περισταλτικής αντλίας (ταχύτητα ροής  $\sim 0.8 \text{ mL/min}$ ), ενώ, μέσω της περισταλτικής αντλίας του φασματομέτρου μάζας, εισάγεται το διάλυμα εσωτερικού προτύπου, συγκέντρωσης  $5 \mu\text{g In/L}$ . Μέρος του αερολύματος του δείγματος (1-2%) μεταφέρεται στο πλάσμα, ενώ το υπόλοιπο απομακρύνεται στα απόβλητα. Τέλος, ο πυρσός του πλάσματος του ICP-MS είναι κατασκευασμένος από χαλαζία και έχει εσωτερική διάμετρο  $1.5 \text{ mm}$  (Εικόνα 3.1).



**Εικόνα 3.1.** Πυρσός πλάσματος ICP-MS.

Ο αναλυτής μάζας του συγκεκριμένου ICP-MS είναι τετράπολο και η περιοχή της διεπιφάνειας πλάσματος - αναλυτή μάζας αποτελείται από τον κώνο δειγματοληψίας, με οπή διαμέτρου 1.0 mm, και τον αποκορυφωτή κώνο, με οπή διαμέτρου 0.75 mm. Και οι δύο παραπάνω κώνοι είναι κατασκευασμένοι από νικέλιο. Τέλος, ο ανιχνευτής του οργάνου είναι τύπου ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστή.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι βέλτιστες παράμετροι λειτουργίας του οργάνου, με τις οποίες λαμβάνεται η μέγιστη ένταση σήματος των ιόντων χρωμίου.

**Πίνακας 3.1.** Παράμετροι λειτουργίας ICP-MS

<b>Ισχύς του πλάσματος</b>	1250 W
<b>Βάθος λήψης δείγματος</b>	90 (αυθαίρετες μονάδες)
<b>Ροή ψυκτικού αερίου</b>	13.5 mL/min
<b>Ροή βοηθητικού αερίου</b>	1.0 mL/min
<b>Ροή εκνεφωτικού αερίου</b>	0.98 mL/min

### **3.2. Λυοφιλίωση των Δειγμάτων Λαχανικών (Freeze Drying)**

Λυοφιλίωση ή freeze drying ονομάζεται η διαδικασία απομάκρυνσης του διαλύτη από το εξεταζόμενο δείγμα, υπό συνθήκες κενού. Πιο συγκεκριμένα, στο εσωτερικό του λυοφιλιωτή επικρατεί χαμηλή θερμοκρασία, της τάξης των  $-60^{\circ}\text{C}$ , ενώ η πίεση ελαττώνεται σταδιακά σε επίπεδα της τάξης των 0.035 mbar, με την βοήθεια μιας μηχανικής αντλίας. Λόγω της επίτευξης κενού στο σύστημα, λαμβάνει χώρα απομάκρυνση του διαλύτη που περιέχεται στο δείγμα. Στην λυοφιλίωση, αρχικά, το δείγμα καταψύχεται στους  $-80^{\circ}\text{C}$  και, στην συνέχεια, τοποθετείται στον λυοφιλιωτή, όπου ο διαλύτης περνά από την στερεά φάση κατευθείαν στην αέρια, χωρίς να

μεσολαβεί η υγρή φάση. Έτσι, το δείγμα που προκύπτει από την λυοφιλίωση, βρίσκεται σε στερεά κατάσταση. Η εργαστηριακή συσκευή που χρησιμοποιήθηκε, στην παρούσα μελέτη, για τον σκοπό αυτό, ήταν τύπου CHRiST Freeze Dryers Rotational-Vacuum-Concentrators (ALPHA 1-4 LSC).

### **3.3. Οξινή Χώνευση Δειγμάτων Λαχανικών με την χρήση Ακτινοβολίας Μικροκυμάτων (Microwave Acid Digestion)**

Η χώνευση με μικροκύματα είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιείται για την αποσύνθεση-διαλυτοποίηση των δειγμάτων με πολύπλοκη μήτρα, όπως είναι τα διάφορα τρόφιμα και τα φυτά. Οι αναλύσεις με ICP-MS απαιτούν την διαλυτοποίηση του δείγματος πριν από την ανάλυση, καθώς, με τον τρόπο αυτό, απομακρύνονται κάποια είδη που παρεμποδίζουν την φασματομετρική ανάλυση.

Στη παρούσα μελέτη, η διαλυτοποίηση των δειγμάτων έγινε με πυκνό διάλυμα νιτρικού οξέος (65%), ενώ χρησιμοποιήθηκε φούρνος μικροκυμάτων τύπου SpeedwaveTM, MWS-2 (BERGHOF), που φαίνεται στην Εικόνα 3.2.



**Εικόνα 3.2.** Συσκευή όξινης χώνευσης με την χρήση ακτινοβολίας μικροκυμάτων.

Το νιτρικό οξύ, ως ισχυρό οξειδωτικό μέσο, διαλυτοποιεί τα περισσότερα μέταλλα, μεταξύ των οποίων και το χρώμιο. Παράλληλα, έχει την ικανότητα να διασπά βιολογικά δείγματα πολύπλοκης μήτρας, με υψηλή συγκέντρωση σε οργανικές ουσίες. Η χώνευση έλαβε χώρα σε κλειστά δοχεία κατασκευασμένα από Teflon, τα οποία είναι θερμικά σταθερά, χημικά ανθεκτικά και διαπερατά από την ακτινοβολία μικροκυμάτων, ενώ, παράλληλα, αντέχουν σε μέτριες πιέσεις.

Η χώνευση με την χρήση ακτινοβολίας μικροκυμάτων, παρουσιάζει πλεονεκτήματα, σε σχέση με την χώνευση που πραγματοποιείται σε ανοιχτά δοχεία.

Κατ'αρχήν, με την μέθοδο αυτή, επιτυγχάνονται υψηλότερες θερμοκρασίες επεξεργασίας των δειγμάτων, σε μικρότερο χρονικό διάστημα, εμποδίζοντας, παράλληλα, την απώλεια πτητικών ουσιών. Τέλος, με την συγκεκριμένη τεχνική, καταναλώνονται μικρότερες ποσότητες οξέων, σε σχέση με αυτές που απαιτούνται κατά την χώνευση σε ανοιχτά συστήματα. Τα δοχεία όπου γίνεται η χώνευση, αποτελούνται από το κυρίως μέρος, το καπάκι και μια βαλβίδα ασφαλείας, μέσω της οποίας γίνεται εκτόνωση, σε περίπτωση αύξησης της πίεσης στο δοχείο.

Στην παρούσα μελέτη, τα βήματα που ακολουθήθηκαν για την όξινη χώνευση των δειγμάτων είναι τα παρακάτω:

- Ζύγιση ποσότητας ~0.2 g στερεού λυοφιλωμένου δείγματος και μεταφορά στο δοχείο χώνευσης.
- Προσθήκη 5 mL διαλύματος πυκνού νιτρικού οξέος (περιεκτικότητας 65% κ.ο.) στο δοχείο.
- Τοποθέτηση των δοχείων στο φούρνο μικροκυμάτων, όπου εφαρμόζεται ένα πρόγραμμα προκατεργασίας των δειγμάτων, με θέρμανση στους 110°C για 10 min. Αυτό το στάδιο προέκυψε έπειτα από βελτιστοποίηση της μεθόδου χώνευσης, με σκοπό την αποφυγή υπερβολικής αύξησης της πίεσης στο εσωτερικό των δοχείων (λόγω αύξησης της ποσότητας των παραγόμενων αερίων), το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την φθορά των δοχείων και την απώλεια του υλικού. Τα λαχανικά αποτελούν δείγματα με υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικό υλικό, με συνέπεια, κατά την οξείδωσή τους με νιτρικό οξύ, να παράγονται οξείδια του άνθρακα και του αζώτου, τα οποία αυξάνουν την πίεση στο σύστημα.
- Μετά το τέλος του παραπάνω σταδίου, τα δοχεία απομακρύνονται από τον φούρνο και, αφού αφήνονται να κρυσώσουν, ανοίγονται και εκτονώνονται, ώστε να απομακρυνθούν τα αέρια καύσης και να αποσυμπιεστεί το σύστημα.
- Στη συνέχεια, τα δοχεία τοποθετούνται ξανά στον φούρνο, οπότε εφαρμόζεται το κυρίως πρόγραμμα χώνευσης, που φαίνεται στον ακόλουθο πίνακα.

**Πίνακας 3.2.** Πρόγραμμα όξινης χώνευσης των δειγμάτων λαχανικών.

Στάδιο	Θερμοκρασία (°C)	Διάρκεια (min)	Ισχύς Ακτινοβολίας Μικροκυμάτων (%)
1	150	7	90%
2	170	10	90%
3	180	10	90%

### **3.4. Χημικά Αντιδραστήρια**

Τα χημικά αντιδραστήρια, που χρησιμοποιήθηκαν για τις αναλύσεις, είναι τα ακόλουθα:

- Νιτρικό οξύ (65%, puriss., p.a., Riedel-de Haen, Seelze, Germany).
- Πρότυπο διάλυμα ινδίου 1000 mg/l (Single Element Indium Standard, CPI International, USA).
- Πρότυπο διάλυμα χρωμίου 10000 mg/l (Single Element Chromium Standard, CPI International, USA).
- Ανθρακικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), assay $\geq$ 99%, Fluka, Chemica, Switzerland.

### **3.5. Ολικός Προσδιορισμός Χρωμίου στα Δείγματα Λαχανικών με την Τεχνική ICP-MS**

#### *Δείγματα που αναλύθηκαν*

Στην παρούσα εργασία, αναλύθηκαν εννέα διαφορετικά είδη λαχανικών, τα οποία αποτελούν προϊόντα καθημερινής διατροφής του ανθρώπου, και τα οποία συλλέχθηκαν από την ευρύτερη περιοχή της Θήβας, καθώς και από διάφορες άλλες περιοχές. Με σκοπό την σύγκριση των επιπέδων χρωμίου που βρέθηκε στα προϊόντα από την Θήβα και σε αυτά από άλλες περιοχές, αποφασίστηκε, για κάθε δειγματοληψία από την Θήβα, να πραγματοποιηθεί και μια δειγματοληψία από κάποια άλλη περιοχή, κυρίως από την Κρήτη.

Τα δείγματα που αναλύθηκαν προμηθεύτηκαν, είτε από την τοπική αγορά, οπότε έφεραν ετικέτες με την περιοχή προέλευσης και το όνομα του παραγωγού, είτε

κατευθείαν από το χωράφι. Από κάθε είδος επιλέχθηκαν τρία προϊόντα, τα οποία επεξεργάστηκαν σύμφωνα με το πρωτόκολλο που περιγράφεται παρακάτω.

- Πλύσιμο των λαχανικών, αρχικά με νερό βρύσης, για την απομάκρυνση υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων και χόματος και, στη συνέχεια, με απιονισμένο νερό (18.2 MΩ.cm).
- Ομογενοποίηση των λαχανικών σε μπλέντερ, εκτός από τα δείγματα των μαρουλιών, τα οποία ομογενοποιήθηκαν σε γουδί.
- Ζύγιση ορισμένης ποσότητας ομογενοποιημένου δείγματος, μεταφορά της σε πλαστικό σωλήνα χωρητικότητας 50 mL, και αποθήκευση στους -80°C.
- Μετά την παραμονή των δειγμάτων για 24 ώρες στους -80°C, ακολούθησε η λυοφιλίωσή τους για την απομάκρυνση της υγρασίας.
- Ώξινη χώνευση, με την χρήση ακτινοβολίας μικροκυμάτων και πυκνού νιτρικού οξέος, των στερεών λυοφιλωμένων δειγμάτων, σύμφωνα με το πρωτόκολλο που περιγράφηκε στο αντίστοιχο κεφάλαιο.
- Το υγρό διάλυμα που προκύπτει από την χώνευση, αραιώνεται, με απιονισμένο νερό, σε τελικό όγκο 20 mL και τελικά αναλύεται με την τεχνική ICP-MS.

Για τον προσδιορισμό του ολικού χρωμίου στα παραπάνω δείγματα, με την τεχνική ICP-MS, αναλύθηκαν τα δύο ισότοπα του στοιχείου  $^{52}\text{Cr}$  και  $^{53}\text{Cr}$ , ενώ για την κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης αναλύθηκαν μια σειρά από πρότυπα διαλύματα χρωμίου, συγκεντρώσεων 0, 0.1, 1, 10, 100  $\mu\text{g/L}$ . Τα πρότυπα αυτά παρασκευάστηκαν με αραιώση από ένα πυκνό διάλυμα χρωμίου, συγκέντρωσης 10  $\text{mg/L}$ , σε διάλυμα νιτρικού οξέος περιεκτικότητας 2% κ.ο. Όλες οι αραιώσεις πραγματοποιήθηκαν με χρήση απιονισμένου νερού (18.2 MΩ.cm).

### ***Ονομασία Δειγμάτων***

Τα δείγματα που αναλύθηκαν στην παρούσα μελέτη ονομάστηκαν με βάση την περιοχή προέλευσής τους, π.χ. «Θήβας», «Κρήτης», «Ηλείας», «Εύβοιας», «Ημαθίας», «Ιταλίας», «Πολωνίας» και «Γαλλίας». Επίσης, δίπλα από την περιοχή προέλευσης, στην πλειοψηφία των δειγμάτων, τοποθετείται ένας αύξων αριθμός (1, 2, 3), ο οποίος αντιπροσωπεύει δείγματα από την ίδια περιοχή, αλλά από διαφορετικές καλλιέργειες/ χωράφια (π.χ. «Θήβας 1», «Θήβας 2», κ.λ.π.). Τέλος, όταν δίπλα στο



όνομα του δείγματος τοποθετείται το πρόθεμα «BIO», αυτό σημαίνει ότι προέρχεται από βιολογική καλλιέργεια (π.χ. «ΚΡΗΤΗΣ BIO»).

### **3.6. Βάση Δεδομένων Διατροφικών Συνηθειών DAFNE (Data Food Networking)**

Η μέση ημερήσια διατροφική πρόσληψη χρωμίου, από έναν μέσο Έλληνα, προσδιορίζεται με την βοήθεια της βάσης δεδομένων DAFNE (DAta Food NEtworking). Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στην παρούσα εργασία, σχετικά με την διατροφική πρόσληψη χρωμίου, από τα εξεταζόμενα λαχανικά, υπολογίζονται, με βάση τις συνολικές συγκεντρώσεις χρωμίου, όπως προσδιορίστηκαν με την τεχνική ICP-MS, και την κατανάλωση των συγκεκριμένων λαχανικών (σε γραμμάρια/άτομο/ημέρα), η οποία προκύπτει από την βάση δεδομένων DAFNE.

Από τις αρχές της δεκαετίας του 1990, η Ελλάδα συντονίζει το χρηματοδοτούμενο από την Ευρωπαϊκή Ένωση πρόγραμμα DAFNE, που στοχεύει στην διαχρονική παρακολούθηση και σύγκριση των διατροφικών συνηθειών ευρωπαϊκών πληθυσμών, με την δημιουργία μιας δυναμικής και διαρκώς εμπλουτιζόμενης βάσης δεδομένων. Η βάση δεδομένων DAFNE περιλαμβάνει επεξεργασμένα στοιχεία των Ερευνών Οικογενειακών Προϋπολογισμών (ΕΟΠ). Οι ΕΟΠ διενεργούνται σε τακτά χρονικά διαστήματα, από τις Εθνικές Στατιστικές Υπηρεσίες των χωρών, ακολουθώντας παραπλήσια μεθοδολογία, γεγονός που επιτρέπει τις διακρατικές συγκρίσεις. Οι ΕΟΠ δεν έχουν ως πρωταρχικό στόχο τη συλλογή διατροφικών πληροφοριών, αλλά την καταγραφή των αγαθών και υπηρεσιών, που διατίθενται στα μέλη αντιπροσωπευτικού δείγματος νοικοκυριών κάθε χώρας. Συλλέγοντας, επομένως, πληροφορίες για τις ποσότητες και αξίες των τροφίμων που είναι διαθέσιμα στο νοικοκυριό, αποτυπώνουν ικανοποιητικά τις διατροφικές επιλογές ενός αντιπροσωπευτικού δείγματος του πληθυσμού. Παράλληλα, η ταυτόχρονη καταγραφή δημογραφικών και κοινωνικο-οικονομικών χαρακτηριστικών, επιτρέπει την εκτίμηση της επίδρασης των χαρακτηριστικών αυτών στην διαμόρφωση των διατροφικών επιλογών. Καθώς η διεξαγωγή ειδικών διατροφικών ερευνών, σε τακτά χρονικά διαστήματα, συνεπάγεται σημαντική οικονομική επιβάρυνση για μια χώρα, οι περιοδικά επαναλαμβανόμενες ΕΟΠ αποτελούν μια ικανοποιητική εναλλακτική λύση, για την διαχρονική παρακολούθηση

των διατροφικών συνηθειών ενός πληθυσμού και τη σύγκριση τους με αυτές άλλων ευρωπαϊκών πληθυσμών.

Η βάση δεδομένων DAFNE περιλαμβάνει στοιχεία των ΕΟΠ 24 ευρωπαϊκών κρατών (Αυστρία, Βέλγιο, Φιλανδία, Γαλλία, Γερμανία, Ελλάδα, Ουγγαρία, Ιρλανδία, Ιταλία, Κροατία, Κύπρος, Λετονία, Λουξεμβούργο, Μάλτα, Μαυροβούνιο, Νορβηγία, Πολωνία, Πορτογαλία, Ισπανία, Σερβία, Σλοβακία, Σλοβενία, Σουηδία και Ηνωμένο Βασίλειο), ενώ προετοιμάζεται η ενσωμάτωση πρόσφατων δεδομένων από την Ουγγαρία, την Πολωνία και την Πορτογαλία και στοιχείων από τέσσερα νέα κράτη: την Αλβανία, την Αρμενία, την Εσθονία και τη Λιθουανία.

Η ημερήσια ατομική διαθεσιμότητα τροφίμων υπολογίζεται σε διάφορα, κοινά μεταξύ των χωρών, επίπεδα εκτίμησης, που κυμαίνονται από 15 συγκεντρωτικές μέχρι 56 αναλυτικές ομάδες τροφίμων. Η μέση διαθεσιμότητα υπολογίζεται, περαιτέρω, χρησιμοποιώντας κοινωνικο-δημογραφικά χαρακτηριστικά, όπως η αστικότητα της περιοχής διαμονής, η σύνθεση του νοικοκυριού, το μορφωτικό επίπεδο και το επάγγελμα του αρχηγού του νοικοκυριού.

Στοιχεία της βάσης DAFNE φανερώνουν σημαντικές διαφοροποιήσεις στη διατροφική συμπεριφορά των ευρωπαϊκών πληθυσμών. Μεταξύ των ευρωπαϊκών χωρών, οι Έλληνες κατατάσσονται πρώτοι στην κατανάλωση κόκκινου κρέατος (101 γραμμάρια/άτομο/ημέρα) και ελαιολάδου (64 γραμμάρια/άτομο/ημέρα). Στην περίπτωση των λαχανικών, τροφίμων με γνωστή προστατευτική δράση έναντι χρόνιων νοσημάτων, η Κύπρος και η Ελλάδα καταγράφουν τις υψηλότερες τιμές ημερήσιας διαθεσιμότητας (284 και 283 γραμμάρια/άτομο/ημέρα, αντίστοιχα). Σημαντικές διαφοροποιήσεις παρατηρούνται και στις διατροφικές επιλογές διαφορετικών κοινωνικο-οικονομικών ομάδων. Σε όλες τις ευρωπαϊκές χώρες, με εξαίρεση τη Μάλτα, η συνολική διαθεσιμότητα προστιθέμενων λιπιδίων είναι μεγαλύτερη μεταξύ νοικοκυριών αγροτικών περιοχών. Στη χώρα μας, το μορφωτικό επίπεδο αποτελεί παράγοντα διαφοροποίησης, καθώς οι μορφωμένοι Έλληνες, πιθανόν ως καλύτεροι αποδέκτες μηνυμάτων υγείας, προτιμούν μεγαλύτερες ποσότητες φρούτων και μικρότερες κόκκινου κρέατος. Η διαθεσιμότητα όμως λαχανικών, οσπρίων και ελαιολάδου, συστατικών χαρακτηριστικών της παραδοσιακής Μεσογειακής διατροφής, είναι μεγαλύτερη μεταξύ ατόμων χαμηλότερου επιπέδου εκπαίδευσης. Η προσέγγιση της βάσης DAFNE δίνει επίσης τη δυνατότητα να μελετώνται διαχρονικές μεταβολές και να συγκρίνονται, σε επίπεδο

οικολογικών συσχετίσεων, οι διατροφικές συνήθειες ενός πληθυσμού, με το νοσολογικό του φάσμα.

Τα στοιχεία της βάσης DAFNE μπορούν να αποτελέσουν σημαντικό εργαλείο, τόσο για το σχεδιασμό διατροφικής πολιτικής σε τοπικό, εθνικό και ευρωπαϊκό επίπεδο, όσο και για την παρακολούθηση της επίτευξης των στόχων αυτής. Μετά τη διατύπωση από το Ανώτατο Ειδικό Επιστημονικό Συμβούλιο Υγείας των διατροφικών οδηγιών για ενήλικες Έλληνες, τα στοιχεία της βάσης DAFNE αποκτούν ιδιαίτερη σημασία, καθώς, μέσω της περιοδικής καταγραφής, επιτρέπουν την παρακολούθηση της αποδοχής των οδηγιών αυτών από το γενικότερο πληθυσμό.

### **3.7. Προσδιορισμός του εξασθενούς χρωμίου ( $\text{Cr}^{\text{VI}}$ ) σε Δείγματα Λαχανικών**

#### ***Πειραματική Διαδικασία***

Εκτός από τον ολικό προσδιορισμό του χρωμίου στα δείγματα λαχανικών, με την τεχνική ICP-MS, πραγματοποιήθηκε, επίσης, ειδοταυτοποίηση του εξασθενούς χρωμίου ( $\text{Cr}^{\text{VI}}$ ). Ο προσδιορισμός του εξασθενούς χρωμίου βασίστηκε στην εκχύλιση του από το δείγμα, μέσω κατεργασίας του τελευταίου με ανθρακικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), το οποίο έχει την ιδιότητα να μετατρέπει τις αδιάλυτες ενώσεις  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  σε διαλυτές, όπως το  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ . Αντίθετα, το τρισθενές χρώμιο σχηματίζει αδιάλυτα υδροξείδια και ανθρακικές ενώσεις, που δεν εκχυλίζονται από το φυτό.<sup>89</sup> Η εκχύλιση του εξασθενούς χρωμίου, με την χρήση  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , αποτελεί έναν απλό, γρήγορο και αξιόπιστο τρόπο για την ειδοταυτοποίηση του στοιχείου στο έδαφος, τα φυτά και τα πετρώματα. Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες, η βέλτιστη συγκέντρωση  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , για την επίτευξη υψηλής απόδοσης εκχύλισης εξασθενούς χρωμίου (95-97%) από το φυτό, είναι 0.1 M, και ο βέλτιστος χρόνος θέρμανσης του δείγματος αντιστοιχεί σε 10 min.<sup>90</sup>

Στην παρούσα μελέτη, επιλέχθηκαν και μελετήθηκαν τέσσερα, από τα συνολικά εννέα, είδη λαχανικών, τα οποία είχαν εξεταστεί ως προς το ολικό χρώμιο, και πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός του εξασθενούς χρωμίου σε αυτά. Το κάθε δείγμα αναλύθηκε δύο φορές, ώστε να εκτιμηθεί η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την επεξεργασία των δειγμάτων είναι η ακόλουθη:

- Ζύγιση ποσότητας δείγματος 0.25 g και μεταφορά τους σε γυάλινο ποτήρι ζέσεως.
- Προσθήκη, στο ποτήρι ζέσεως, 25 mL διαλύματος ανθρακικού νατρίου συγκέντρωσης 0.1 M και βρασμός του διαλύματος που προκύπτει για 10 min.
- Το διάλυμα αφήνεται να κρυώσει και στη συνέχεια διηθείται και αραιώνεται με απιονισμένο νερό και νιτρικό οξύ, σε τελικό όγκο 20 mL. Κατά την εισαγωγή του νιτρικού οξέος, λόγω απότομης αλλαγής του pH του διαλύματος, σχηματίστηκε ίζημα.
- Το υπερκείμενο υγρό φιλτράρεται με φίλτρα 40 μm. Τα ιζήματα, μαζί με τα διηθητικό χαρτί, επεξεργάστηκαν με τη μέθοδο της όξινης χώνευσης, με HNO<sub>3</sub> (65% κ.ο.) και ακτινοβολίας μικροκυμάτων.
- Τόσο το υπερκείμενο υγρό, όσο και το διάλυμα που προέκυψε από την χώνευση των ιζημάτων και του διηθητικού χαρτιού, αναλύθηκαν ως προς το ολικό χρώμιο που περιέχουν. Οι συγκεντρώσεις που προέκυψαν αντιπροσωπεύουν την συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στο δείγμα.

Για τον ολικό προσδιορισμό του χρωμίου με την τεχνική ICP-MS χρησιμοποιήθηκε σειρά προτύπων διαλυμάτων χρωμίου συγκεντρώσεων, 0, 0.5, 1, 5, 10, 20 μg/L, τα οποία παρασκευάστηκαν με αραιώση πρότυπου διαλύματος, συγκέντρωσης 10 mg/L, σε διάλυμα νιτρικού οξέος 2% κ.ο. Οι αραιώσεις έγιναν με απιονισμένο νερό υψηλής καθαρότητας (18.2 MΩ.cm), ενώ σαν εσωτερικό πρότυπο χρησιμοποιήθηκε διάλυμα <sup>115</sup>In, συγκέντρωσης 5 μg/L σε διάλυμα αραιού νιτρικού οξέος (2% HNO<sub>3</sub>).

### **3.8. Υδροπονική Καλλιέργεια Μαρουλιών (*Lactuca sativa*) με Προσθήκη Χρωμίου - Προσδιορισμός Ολικού Χρωμίου στα Μαρούλια της Καλλιέργειας**

Στην παρούσα μελέτη, η καλλιέργεια των φυτών και οι παρεμβάσεις με χρώμιο, διεξήχθησαν στο υαλόφρακτο θερμοκήπιο του Τμήματος Βιολογίας του Πανεπιστημίου Κρήτης.

Για τις ανάγκες του πειράματος, αγοράστηκαν έτοιμα σπορόφυτα μαρουλιών (*Lactuca sativa*). Τα φυτώρια, που είχαν αναπτυχθεί σε οργανικό υπόστρωμα και τύρφη, τοποθετήθηκαν στο θερμοκήπιο, όπου παρέμειναν για δύο ημέρες, ως είχαν, χωρίς μεταφύτευση, με σκοπό την αποφυγή «μεταφυτευτικού stress». Από τα πενήντα φυτώρια επιλέχθηκαν είκοσι, με βάση την καλή τους ανάπτυξη και την σπαργή τους, και μεταφυτεύτηκαν σε γλάστρες δύο λίτρων. Για την καλλιέργεια τους χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της υδροπονίας, που σημαίνει ότι οι ρίζες των μαρουλιών βρισκόταν απευθείας στο υδατικό θρεπτικό διάλυμα, χωρίς να παρεμβάλλεται χώμα ή κάποιο άλλο στερεό υπόστρωμα. Καθημερινά, γινόταν αλλαγή του θρεπτικού διαλύματος, με σκοπό τον καλό αερισμό των ριζών. Το θρεπτικό διάλυμα περιείχε χρώμιο, γνωστής συγκέντρωσης, καθώς, επίσης, και όλα τα απαραίτητα μακροστοιχεία και μικροστοιχεία, για την καλή ανάπτυξη των φυτών (Πίνακας 3.3), ενώ το pH ρυθμίστηκε στο 5.5 και η ηλεκτρική αγωγιμότητα στα 1.5 dm/m.

Τα είκοσι δείγματα μαρουλιών που χρησιμοποιήθηκαν, χωρίστηκαν σε πέντε ομάδες, με βάση τις παρεμβάσεις χρωμίου που έγιναν:

**1<sup>η</sup> ομάδα:** ομάδα δείκτης, όπου το θρεπτικό διάλυμα δεν περιείχε χρώμιο.

**2<sup>η</sup>, 3<sup>η</sup> και 4<sup>η</sup> ομάδα:** στο θρεπτικό διάλυμα προστέθηκε εξασθενές χρώμιο, σε συγκεντρώσεις 20, 80, και 300 μg/L χρωμίου, αντίστοιχα.

**5<sup>η</sup> ομάδα:** στην ομάδα αυτή έγιναν παρεμβάσεις με τρισθενές χρώμιο, με το τελικό θρεπτικό διάλυμα να περιέχει 80 μg/L χρωμίου.

Κατά το μέσο της καλλιεργητικής περιόδου, 15 μέρες μετά την έναρξη της καλλιέργειας, έγινε η πρώτη συλλογή δειγμάτων. Η δεύτερη συλλογή έγινε 30 ημέρες από την έναρξη. Τα δείγματα, μετά την συλλογή τους, ακολούθησαν την ίδια επεξεργασία με την αυτή των λαχανικών που αναλύθηκαν ως προς ολικό χρώμιο, δηλαδή: πλύσιμο με απιονισμένο νερό, ομοιογενοποίηση, λυοφιλίωση και

διαλυτοποίηση των στερεών με όξινη χώνευση και την χρήση ακτινοβολίας μικροκυμάτων.

**Πίνακας 3.3.** Συγκεντρώσεις διαφόρων στοιχείων στο θρεπτικό διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε για την καλλιέργεια των μαρουλιών.

<b>Θρεπτικό Συστατικό</b>	<b>Συγκέντρωση (mg/L)</b>
Άζωτο	180
Φώσφορος	35
Κάλιο	210
Ασβέστιο	110
Μαγνήσιο	30
Σίδηρος	1,5
Χαλκός	0,05
Ψευδάργυρος	0,5
Μαγγάνιο	0,5
Βόριο	0,3
Μολυβδαίνιο	0,05

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΣΥΖΗΤΗΣΗ**

### **4.1. Ολικός Προσδιορισμός Χρωμίου σε Δείγματα Λαχανικών με την Τεχνική της Φασματομετρίας Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS)**

Στην συγκεκριμένη μελέτη αναλύθηκαν, με την τεχνική της Φασματομετρίας Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS), εννέα είδη λαχανικών, από διάφορες περιοχές, και προσδιορίστηκε η συγκέντρωση ολικού χρωμίου σε αυτά, τόσο σε ξηρό, όσο και σε υγρό βάρος δείγματος. Κατά τις αναλύσεις εξετάστηκαν τα δύο πιο άφθονα ισότοπα του χρωμίου, δηλαδή τα  $^{52}\text{Cr}$  και  $^{53}\text{Cr}$ . Για τους ποσοτικούς υπολογισμούς, χρησιμοποιήθηκε το πιο άφθονο από τα δύο παραπάνω ισότοπα, δηλαδή το  $^{52}\text{Cr}$ , το οποίο ήταν απαλλαγμένο από φασματοσκοπικές παρεμποδίσεις.

Όπως ήδη αναφέρθηκε στο Πειραματικό Μέρος της εργασίας, τα λαχανικά που μελετήθηκαν προέρχονταν, κυρίως από την Θήβα και την Κρήτη. Στην Θήβα, και γενικότερα στην Βοιωτία, λαμβάνει χώρα, εκτός από γεωργική, και έντονη βιομηχανική δραστηριότητα, ενώ, τα τελευταία χρόνια, η ευρύτερη περιοχή έχει συγκεντρώσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας, λόγω των υψηλών επιπέδων χρωμίου που έχουν ανιχνευτεί στα φυσικά νερά της. Σε πρόσφατη μελέτη, που αφορούσε τη λεκάνη Θήβας-Τανάγρας-Μαλακάσας, εντοπίστηκαν υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου στο νερό του δικτύου υδροδότησης του Ωρωπού (έως και  $80 \mu\text{g Cr}^{\text{VI}}/\text{L}$ ) και των Οινοφύτων (έως  $53 \mu\text{g Cr}^{\text{VI}}/\text{L}$ ).<sup>91</sup> Στην ίδια μελέτη, οι συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου στο υπόγειο δίκτυο, το οποίο υδροδοτούσε την πόλη της Θήβας, κυμαινόταν από 5 έως  $33 \mu\text{g Cr}^{\text{VI}}/\text{L}$ . Παράλληλα, σε μελέτη του 2009, σε νερά από οικίες και γεωτρήσεις της Θήβας, βρέθηκαν συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου μέχρι και  $103,9 \pm 3,6 \mu\text{g Cr}/\text{L}$  (πόσιμο νερό),<sup>92</sup> ενώ η ειδοταυτοποίηση του στοιχείου, στην ίδια μελέτη, έδειξε ότι το εξασθενές χρώμιο, στο συγκεκριμένο δείγμα, αντιστοιχούσε σε συγκέντρωση  $94,2 \pm 3,5 \mu\text{g Cr}^{\text{VI}}/\text{L}$ .<sup>92</sup> Το εύρος των συγκεντρώσεων ολικού χρωμίου, που μετρήθηκαν στην παραπάνω μελέτη, κυμαινόταν από 10 έως  $20 \mu\text{g Cr}/\text{L}$ . Από τα αναλυόμενα δείγματα, μόνο ένα ξεπέρασε το όριο των  $50 \mu\text{g Cr}/\text{L}$ , που έχει θεσπίσει ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (World Health Organisation - WHO), καθώς και η ελληνική νομοθεσία, για το ολικό χρώμιο στο πόσιμο νερό, ενώ, σχετικά με την προέλευση του χρωμίου στην περιοχή αυτή, οι συσχετίσεις με άλλα στοιχεία ήταν ασθενείς. Επομένως, δεν ήταν δυνατόν να εξαχθεί κάποιο ασφαλές

συμπέρασμα, για το αν το χρώμιο στην ευρύτερη περιοχή είναι ανθρωπογενούς ή φυσικής προέλευσης. Στο σημείο αυτό, αξίζει να σημειωθεί, για μια ακόμα φορά, ότι η Θήβα, αλλά και γενικότερα η Βοιωτία, αποτελεί περιοχή με ιδιαίτερη γεωλογία, η οποία, ενδεχομένως, να ευθύνεται και για την φυσική προέλευση του χρωμίου στα νερά της.

Όσον αφορά τις άλλες περιοχές που μελετήθηκαν, στην παρούσα διατριβή, αξίζει να επισημανθεί ότι αυτές στερούνται βιομηχανικής δραστηριότητας, ενώ, ειδικότερα για την περίπτωση της Κρήτης, οι συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου που έχουν ανιχνευτεί στα φυσικά νερά, δεν ξεπερνούν το 1 μg/L.<sup>93</sup>

Στον πίνακα που ακολουθεί, παρατίθενται τα αποτελέσματα από τις αναλύσεις των δειγμάτων λαχανικών. Όπως έχει ήδη διευκρινιστεί στο Πειραματικό Μέρος της διατριβής, η ονομασία των δειγμάτων βασίζεται στην περιοχή προέλευσής τους, π.χ. «Θήβας», «Κρήτης», ενώ ο αύξων αριθμός (1, 2, 3), που ακολουθεί, αντιπροσωπεύει δείγματα από την ίδια περιοχή, αλλά από διαφορετικές καλλιέργειες/ χωράφια (π.χ. «Θήβας 1», «Θήβας 2», κ.λ.π.). Τα δείγματα που προμηθεύτηκαν από την αγορά, φέρουν την ονομασία «super market» (π.χ. Θήβας Super Market 1, κ.λ.π.). Τέλος, όταν δίπλα στο όνομα του δείγματος τοποθετείται η συντομογραφία «BIO», αυτό σημαίνει ότι προέρχεται από βιολογική καλλιέργεια (π.χ. «ΚΡΗΤΗΣ BIO»). Στον Πίνακα 4.1 αναφέρεται η συγκέντρωση χρωμίου σε μg Cr/g ξηρού δείγματος, η τυπική απόκλιση, η επί τις εκατό υγρασία κάθε λαχανικού, και η συγκέντρωση σε μg Cr/g υγρού δείγματος, με την αντίστοιχη τυπική απόκλιση. Επίσης, σε κάθε κατηγορία λαχανικού, υπάρχει και η αντίστοιχη βιβλιογραφική αναφορά, με την ολική συγκέντρωση χρωμίου σε μg Cr/g υγρού δείγματος.



Πίνακας 4.1 Συγκέντρωση ολικού χρωμίου (μg Cr/g δείγματος) σε δείγματα από λαχανικά.

ΔΕΙΓΜΑ	Cr μg/g Ξηρού Δείγματος	SD	% H <sub>2</sub> O	Cr μg/g Υγρού Δείγματος	SD
<b>ΚΟΛΟΚΥΘΙΑ</b>					
ΘΗΒΑΣ 1	1,222	0,132	93,18	0,083	0,010
ΗΛΕΙΑΣ	0,419	0,034	92,32	0,032	0,002
ΚΡΗΤΗΣ ΒΙΟ	0,489	0,108	92,45	0,037	0,008
<b>Βιβλιογραφία</b>				<b>0,021</b>	<b>0,014-0,029</b>
<b>ΠΑΤΑΤΕΣ</b>					
ΘΗΒΑΣ 1	0,455	0,009	77,88	0,1	0,003
ΘΗΒΑΣ 2	0,165	0,029	79,98	0,033	0,006
ΘΗΒΑΣ 3	0,165	0,012	75,27	0,041	0,004
ΚΡΗΤΗΣ	0,345	0,039	76,68	0,08	0,006
<b>Βιβλιογραφία</b>				<b>0,049</b>	<b>0,028-0,071</b>
<b>ΜΑΡΟΥΛΙ</b>					
ΘΗΒΑΣ 1	1,548	0,056	92,32	0,119	0,005
ΚΡΗΤΗΣ	0,761	0,015	94,11	0,045	0,007
<b>Βιβλιογραφία</b>				<b>0,013</b>	<b>0,011-0,015</b>
<b>ΝΤΟΜΑΤΕΣ</b>					
ΘΗΒΑΣ 1	0,588	0,050	92,70	0,043	0,010
ΠΟΛΩΝΙΑΣ	0,532	0,118	94,46	0,029	0,007
ΚΡΗΤΗΣ ΒΙΟ1	0,510	0,070	94,61	0,027	0,004
ΚΡΗΤΗΣ ΒΙΟ2	0,169	0,028	90,86	0,016	0,005
ΗΜΑΘΙΑΣ	0,173	0,025	87,94	0,021	0,003
<b>Βιβλιογραφία</b>				<b>0,015</b>	<b>0,008-0,026</b>
<b>ΠΗΠΕΡΙΕΣ</b>					
ΘΗΒΑΣ 1	1,305	0,004	93,52	0,085	0,003
ΘΗΒΑΣ 2	0,317	0,044	92,66	0,023	0,003
ΘΗΒΑΣ 3	0,278	0,009	92,22	0,022	0,001
ΘΗΒΑΣ 4	0,420	0,039	93,87	0,026	0,002
ΚΡΗΤΗΣ ΒΙΟ	0,793	0,060	93,96	0,048	0,003
ΗΜΑΘΙΑΣ	0,930	0,089	93,49	0,061	0,007
<b>Βιβλιογραφία</b>				<b>0,030</b>	<b>0,010</b>
<b>ΚΑΡΟΤΑ</b>					
ΘΗΒΑΣ 1	0,730	0,127	85,43	0,106	0,017
ΙΤΑΛΙΑΣ ΒΙΟ	0,088	0,013	73,44	0,023	0,003
ΕΥΒΟΙΑΣ	0,252	0,054	73,30	0,068	0,026
ΚΡΗΤΗΣ	0,089	0,005	68,23	0,028	0,002
<b>Βιβλιογραφία</b>				<b>0,059</b>	<b>0,058-0,060</b>
<b>ΜΕΛΙΤΖΑΝΕΣ</b>					
ΘΗΒΑΣ 1	0,263	0,029	92,30	0,020	0,002
ΚΡΗΤΗΣ	0,297	0,010	92,41	0,022	0,002
<b>Βιβλιογραφία</b>				<b>0,010</b>	<b>0,010</b>
<b>ΑΓΓΟΥΡΙΑ</b>					
ΘΗΒΑΣ 1	0,337	0,027	95,67	0,014	0,001
ΚΡΗΤΗΣ	0,249	0,062	96,32	0,009	0,002
<b>Βιβλιογραφία</b>				<b>0,035</b>	<b>0,030-0,037</b>
<b>ΚΡΕΜΜΥΔΙΑ</b>					
ΘΗΒΑΣ 1	0,436	0,009	90,59	0,041	0,011
ΘΗΒΑΣ 2	0,534	0,035	90,49	0,051	0,001
ΘΗΒΑΣ 3	0,827	0,054	82,07	0,150	0,064
ΘΗΒΑΣ 4	0,561	0,031	86,72	0,075	0,007
ΘΗΒΑΣ 5	0,776	0,033	86,89	0,102	0,003
ΘΗΒΑΣ super market 1	0,397	0,051	88,20	0,047	0,005
ΘΗΒΑΣ super market 2	0,227	0,024	83,94	0,033	0,0001
ΘΗΒΑΣ super market 3	0,372	0,005	90,99	0,036	0,0006
ΚΡΗΤΗΣ	0,545	0,051	87,16	0,061	0,007
ΚΡΗΤΗΣ ΒΙΟ	0,062	0,001	88,39	0,007	0,0002
ΓΑΛΛΙΑΣ ΒΙΟ	0,059	0,007	89,17	0,006	0,0008
<b>Βιβλιογραφία</b>				<b>0,020</b>	<b>0,01</b>

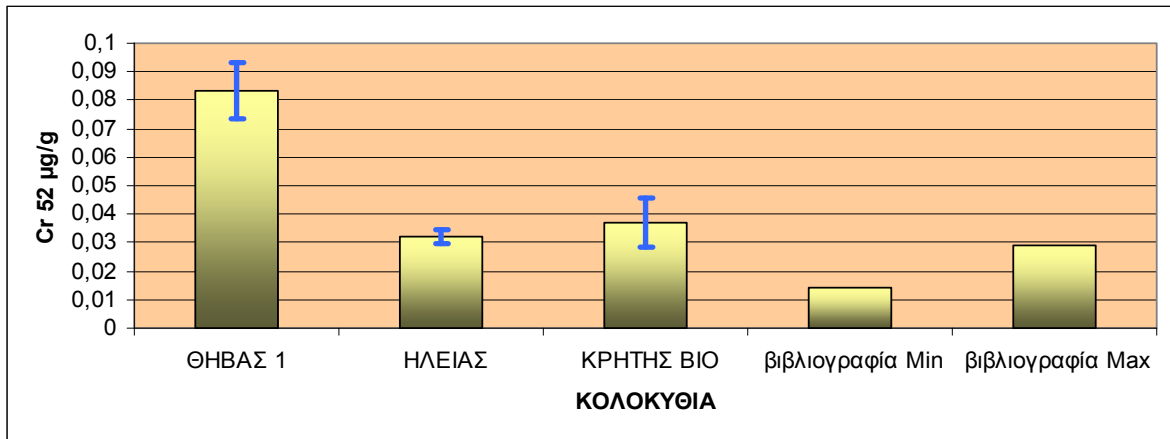
#### **4.1.1. Κολοκύθια (*Cucurbita* οικ. *Cucurbitaceae*)**

##### **(α) Προσδιορισμός Ολικής Συγκέντρωσης Χρωμίου**

Στη μελέτη αυτή εξετάστηκαν δείγματα από κολοκύθια, προερχόμενα από τρεις διαφορετικές περιοχές της Ελλάδας, την Θήβα, την Ηλεία και την Κρήτη. Τα δείγματα από την Κρήτη, προέρχονταν από βιολογική καλλιέργεια.

Συνολικά, για έλεγχο της επαναληψιμότητας, αναλύθηκαν 3 δείγματα από κάθε λαχανικό και υπολογίστηκαν οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων και οι αντίστοιχες τυπικές αποκλίσεις, που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1. Όπως φαίνεται και στον πίνακα αυτό, στα δείγματα από τα κολοκύθια της Θήβας, η συγκέντρωση ολικού χρωμίου μετρήθηκε ίση με  $0,083 \pm 0,01$   $\mu\text{g Cr/g}$  υγρού δείγματος, ενώ στα λαχανικά από την Ηλεία και την Κρήτη, οι συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου ήταν σημαντικά χαμηλότερες και ίσες με  $0,032 \pm 0,002$  και  $0,037 \pm 0,008$   $\mu\text{g Cr/g}$  υγρού δείγματος, αντίστοιχα. Όπως διαπιστώνεται, λοιπόν, η μέση συγκέντρωση χρωμίου στα δείγματα από την Θήβα είναι περίπου 2 έως 2,5 φορές μεγαλύτερη, σε σχέση με τις συγκεντρώσεις στα δείγματα των άλλων περιοχών. Αν και οι συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου στα δείγματα της Ηλείας είναι παρόμοιες με αυτές των δειγμάτων της Κρήτης, ωστόσο τα τελευταία παρουσιάζουν ελαφρώς υψηλότερα επίπεδα του μετάλλου, παρόλο που προέρχονται από βιολογική καλλιέργεια (όπως αναγραφόταν στην ετικέτα προέλευσης). Σε αντίστοιχη μελέτη της βιβλιογραφίας,<sup>48</sup> η μέση συγκέντρωση χρωμίου σε κολοκύθια από την περιοχή της Γρανάδας (Ισπανία), αναφέρεται ίση με  $0,021$   $\mu\text{g Cr/g}$  υγρού δείγματος, με ένα εύρος τιμών από  $0,014$  έως  $0,029$   $\mu\text{g Cr/g}$  υγρού δείγματος. Επομένως, το χρώμιο που βρέθηκε στα δείγματα από την Κρήτη και την Ηλεία δεν διαφέρει σημαντικά από τις ανώτερες συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν στα κολοκύθια της Γρανάδας. Αντίθετα, τα κολοκύθια που προμηθεύτηκαν από την Θήβα περιείχαν σημαντικά περισσότερο χρώμιο από τη μέγιστη αναφερόμενη βιβλιογραφική τιμή. Βέβαια, στο σημείο αυτό, πρέπει να αναφερθεί ότι, όσον αφορά τη μελέτη για την περιοχή της Γρανάδας, δεν υπάρχουν διαθέσιμες πληροφορίες για το αν τα δείγματα προέρχονται από περιοχή με βιομηχανική δραστηριότητα. Συνεπώς, δεν μπορεί να γίνει άμεση σύγκριση με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης.

Στο Διάγραμμα 4.1 που ακολουθεί, παρουσιάζεται η γραφική απεικόνιση των παραπάνω αποτελεσμάτων.



**Διάγραμμα 4.1.** Συγκέντρωση ολικού χρωμίου (μg Cr/g υγρού δείγματος) σε δείγματα από κολοκύθια της Θήβας, της Ηλείας και της Κρήτης, και απεικόνιση της ελάχιστης και της μέγιστης βιβλιογραφικής τιμής.

### **(β) Διατροφική Πρόσληψη Χρωμίου από Κολοκύθια**

Στη μελέτη αυτή, εκτός από τον ποσοτικό προσδιορισμό του χρωμίου στα δείγματα από κολοκύθια, έγινε προσπάθεια να υπολογιστεί η ποσότητα του στοιχείου που προσλαμβάνει, ημερησίως, ένας μέσος Έλληνας, μέσω της κατανάλωσης των συγκεκριμένων λαχανικών. Το ενδιαφέρον εστιάστηκε στα δείγματα της Κρήτης και της Θήβας και για τους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις αναλύσεις ICP-MS (Πίνακας 4.1), καθώς και στοιχεία από την βάση δεδομένων διατροφικών συνηθειών DAFNE (DAta Food Networking).

Όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 4.1, στα δείγματα από τα κολοκύθια Θήβας, η ολική συγκέντρωση χρωμίου είναι ίση με  $0,083 \pm 0,010$  μg Cr/g υγρού δείγματος, ενώ στα δείγματα από την Κρήτη, η αντίστοιχη συγκέντρωση είναι ίση με  $0,037 \pm 0,008$  μg Cr/g υγρού δείγματος. Έπειτα από υπολογισμούς που έγιναν, και οι οποίοι στηρίχθηκαν στην βάση δεδομένων DAFNE, η μέγιστη ποσότητα χρωμίου που προσλαμβάνει ένας μέσος Έλληνας, κατά την κατανάλωση κολοκυθιών από την Θήβα, είναι  $1,116$  μg Cr/άτομο/ημέρα, ενώ η ελάχιστη ποσότητα είναι  $0,876$  μg Cr/άτομο/ημέρα. Αντίστοιχα, για κάποιον που καταναλώνει κολοκύθια από την Κρήτη, η μέγιστη ποσότητα χρωμίου που προσλαμβάνει είναι  $0,540$  μg Cr/άτομο/ημέρα και η ελάχιστη  $0,348$  μg Cr/άτομο/ημέρα. Φαίνεται, λοιπόν, ότι, καταναλώνοντας κολοκύθια από την Θήβα, η πρόσληψη χρωμίου είναι περίπου 2 έως 2,5 φορές υψηλότερη, σε σύγκριση με αυτή που προκύπτει καταναλώνοντας κολοκύθια της Κρήτης.

Σύμφωνα με το Εθνικό Συμβούλιο Έρευνας των ΗΠΑ (National Research Council – NRC),<sup>71</sup> η ημερήσια συνιστώμενη δόση τρισθενούς χρωμίου, κυμαίνεται από 50 έως 200 µg Cr/ημέρα, για έναν ενήλικα και για ένα παιδί μεγαλύτερο από 7 ετών, 30-120 µg Cr/ημέρα για παιδιά 4-6 ετών και 20-80 µg Cr/ημέρα για παιδιά 1-3 ετών. Τέλος, για τα βρέφη, η ημερήσια συνιστώμενη ποσότητα χρωμίου κυμαίνεται από 10 έως 60 µg Cr/ημέρα. Σύμφωνα με τις παραπάνω οδηγίες, συνίσταται η πρόσληψη, μέσω της τροφής ή συμπληρωμάτων διατροφής, κάποιας ελάχιστης ποσότητα τρισθενούς χρωμίου, ημερησίως, έτσι ώστε να εξασφαλίζεται η φυσιολογική λειτουργία του οργανισμού και η διατήρηση της καλής υγείας του. Να υπενθυμιστεί ότι το τρισθενές χρώμιο αποτελεί θεμελιώδες συστατικό για τον ανθρώπινο οργανισμό και συμβάλλει στην προστασία από τον διαβήτη και από καρδιαγγειακά νοσήματα, ενώ συμμετέχει στο μεταβολισμό των σακχάρων, της χοληστερόλης και ορισμένων πρωτεϊνών. Παράλληλα, εμπλέκεται, όπως έχει διαπιστωθεί, και στο σχηματισμό του παράγοντα ανοχής στη γλυκόζη (Glucose Tolerance Factor – GTF) και ενισχύει τη δράση της ινσουλίνης. Η έλλειψη χρωμίου από τον οργανισμό, είναι δυνατόν να προκαλέσει διαταραχές στο μεταβολισμό της γλυκόζης, υπεργλυκαιμία ή υπογλυκαιμία και νευρικές διαταραχές.

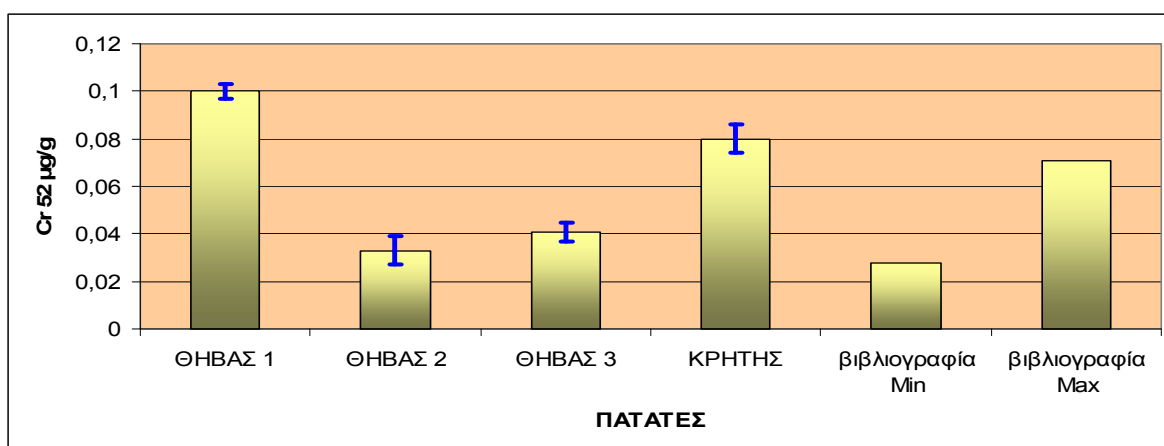
Η σύγκριση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν στην παρούσα μελέτη, με τα παραπάνω θεσπισμένα όρια για την επαρκή και ασφαλή πρόσληψη τρισθενούς χρωμίου, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι, οι λαμβανόμενες ποσότητες του στοιχείου, μέσω κολοκυθιών από την Κρήτη ή την Θήβα, δεν υπερβαίνουν τα ανώτατα συνιστώμενα όρια. Πιο συγκεκριμένα, όσον αφορά τον ενήλικο πληθυσμό, η μέγιστη προσλαμβανόμενη ποσότητα χρωμίου από τα κολοκύθια της Θήβας αντιστοιχεί μόλις στο 2% της ελάχιστης συνιστώμενης, για τους ενήλικες, δόσης, η οποία είναι 50 µg. Το αντίστοιχο ποσοστό για τα προϊόντα της Κρήτης είναι μόλις 1%.

#### **4.1.2. Πατάτες (*Solanum tuberosum* οικ. *Solanaceae*)**

##### ***(α) Προσδιορισμός Ολικής Συγκέντρωσης Χρωμίου***

Δείγματα πατάτας από δύο περιοχές της Ελλάδας, την Θήβα και την Κρήτη, επιλέχθηκαν και αναλύθηκαν, στην φάση αυτή. Πιο συγκεκριμένα, όσον αφορά την περιοχή της Θήβας, πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία από τρία διαφορετικά χωράφια (δείγματα «Θήβας 1», «Θήβας 2» και «Θήβας 3») και, συνολικά, αναλύθηκαν 3 δείγματα από κάθε λαχανικό, ώστε να εξαχθεί η μέση τιμή και η

τυπική απόκλιση (Πίνακας 4.1). Στα δείγματα από τις τρεις δειγματοληψίες της Θήβας παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές στις συγκεντρώσεις χρωμίου, οι οποίες ήταν ίσες με  $0,1\pm 0,003$ ,  $0,033\pm 0,006$  και  $0,041\pm 0,004$   $\mu\text{g Cr/g}$  υγρού δείγματος, για το πρώτο, δεύτερο και τρίτο δείγμα, αντίστοιχα. Από την άλλη, στο δείγμα από την Κρήτη, η συγκέντρωση του χρωμίου βρέθηκε ίση με  $0,08\pm 0,006$   $\mu\text{g Cr/g}$  υγρού δείγματος. Διαπιστώνεται, λοιπόν, ότι οι συγκεντρώσεις του χρωμίου στα δείγματα «Θήβας 2» και «Θήβας 3» διαφέρουν λίγο μεταξύ τους, ενώ, αντίθετα, το δείγμα «Θήβας 1», έχει σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση χρωμίου, η οποία είναι παρόμοια με την συγκέντρωση του δείγματος της Κρήτης. Οι διαφορές στις συγκεντρώσεις χρωμίου στα 3 δείγματα από την Θήβα, κατά πάσα πιθανότητα, οφείλονται στα διαφορετικά επίπεδα χρωμίου στο νερό ποτίσματος που χρησιμοποιήθηκε στην εκάστοτε καλλιέργεια. Σε αντίστοιχη μελέτη του 2001, η συγκέντρωση χρωμίου σε πατάτες από την Γρανάδα δίνεται ίση με  $0,049$   $\mu\text{g Cr/g}$  υγρού δείγματος, με ένα εύρος τιμών από  $0,028$  έως  $0,071$   $\mu\text{g Cr/g}$  υγρού δείγματος.<sup>48</sup> Φαίνεται, λοιπόν, ότι τα επίπεδα χρωμίου στα δείγματα από την Θήβα, με εξαίρεση το δείγμα της πρώτης δειγματοληψίας, δεν διαφέρουν σημαντικά από την μέση τιμή της βιβλιογραφίας. Συνολικά, από τα δείγματα πατάτας που αναλύθηκαν στην παρούσα μελέτη, προκύπτει ότι, το δείγμα της Θήβας από την πρώτη δειγματοληψία, καθώς και αυτό της Κρήτης περιέχουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου, οι οποίες είναι μεγαλύτερες από την ανώτερη τιμή της βιβλιογραφίας. Στο Διάγραμμα 4.2 που ακολουθεί, παρουσιάζονται σχηματικά τα παραπάνω αποτελέσματα.



**Διάγραμμα 4.2.** Συγκέντρωση ολικού χρωμίου ( $\mu\text{g Cr/g}$  υγρού δείγματος) σε δείγματα από πατάτες της Θήβας και της Κρήτης, και απεικόνιση της ελάχιστης και της μέγιστης βιβλιογραφικής τιμής.

### ***(β) Διατροφική Πρόσληψη Χρωμίου από Πατάτες***

Στην παρούσα φάση, υπολογίστηκε η ημερήσια πρόσληψη χρωμίου από την κατανάλωση πατάτας, χωριστά για τις δύο εξεταζόμενες περιοχές. Για τον υπολογισμό αυτό χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.1 και η βάση δεδομένων DAFNE.

Όπως προέκυψε από τις αναλύσεις, στα δείγματα από την Θήβα, οι συγκεντρώσεις χρωμίου κυμαίνονται από  $0,033 \pm 0,006$  έως  $0,100 \pm 0,003$   $\mu\text{g Cr/g}$  υγρού δείγματος, ενώ στα δείγματα από την Κρήτη, η αντίστοιχη μέση συγκέντρωση είναι  $0,080 \pm 0,006$   $\mu\text{g Cr/g}$  υγρού δείγματος. Με βάση τα δεδομένα αυτά και με την βοήθεια της βάσης δεδομένων DAFNE, βρέθηκε ότι, καταναλώνοντας πατάτες από την Θήβα, η μέγιστη ποσότητα χρωμίου που προσλαμβάνεται, ημερησίως, από έναν μέσο Έλληνα, είναι 11,7  $\mu\text{g Cr/άτομο/ημέρα}$  και η ελάχιστη 2,6  $\mu\text{g Cr/άτομο/ημέρα}$ . Αντίστοιχα, για έναν Έλληνα που καταναλώνει πατάτες από την Κρήτη, η μέγιστη ποσότητα χρωμίου που προσλαμβάνει είναι 10,6  $\mu\text{g Cr/άτομο/ημέρα}$  και η ελάχιστη 9,1  $\mu\text{g Cr/άτομο/ημέρα}$ . Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των δύο περιοχών, φαίνεται ότι, η μέγιστη ποσότητα χρωμίου που προσλαμβάνει κάποιος από την κατανάλωση πατάτας από την Θήβα, είναι παρόμοια με την αντίστοιχη μέγιστη ποσότητα που προσλαμβάνει καταναλώνοντας το προϊόν της Κρήτης. Αντίθετα, όσον αφορά την ελάχιστη ποσότητα χρωμίου, υπάρχει μεγάλη διαφορά στα αποτελέσματα των δύο περιοχών. Αυτή η απόκλιση, ενδεχομένως, οφείλεται στον περιορισμένο αριθμό δειγμάτων που αναλύθηκαν από την περιοχή της Κρήτης και τα οποία δεν επιτρέπουν την εξαγωγή αντιπροσωπευτικών αποτελεσμάτων.

Παράλληλα, συγκρίνοντας τα αποτελέσματα αυτά με τα επαρκή και ασφαλή όρια ημερήσιας πρόσληψης χρωμίου που έχει θεσπίσει το NRC,<sup>71</sup> καταλήγει, κανείς, στα παρακάτω συμπεράσματα:

- ◆ Οι μέγιστες ποσότητες χρωμίου, που λαμβάνονται ημερησίως, μέσω της κατανάλωσης πατατών από την Θήβα ή από την Κρήτη, δεν είναι ικανές να καλύψουν τις ανάγκες του οργανισμού σε χρώμιο, όταν πρόκειται για ενήλικες, ή για παιδιά μεγαλύτερα του ενός έτους (όρια 50-200  $\mu\text{g Cr/άτομο/ημέρα}$ ).
- ◆ Όταν πρόκειται για παιδιά μέχρι ενός έτους, τότε οι μέγιστες ποσότητες που λαμβάνονται, από την κατανάλωση πατατών Θήβας ή Κρήτης, καλύπτουν τις ελάχιστες ημερήσιες ανάγκες του οργανισμού (δηλαδή τα 10  $\mu\text{g Cr/άτομο/ημέρα}$ ).

◆ Για έναν ενήλικα, ή για παιδιά μεγαλύτερα των επτά ετών, η μέγιστη λαμβανόμενη ποσότητα χρωμίου από τις πατάτες Θήβας, αντιστοιχεί περίπου στο 23% της ελάχιστης συνιστώμενης δόσης, των 50 μg Cr/άτομο/ημέρα . Το αντίστοιχο ποσοστό για τα προϊόντα της Κρήτης είναι περίπου 21%.

◆ Οι ελάχιστες ποσότητες χρωμίου, που λαμβάνονται από την κατανάλωση των συγκεκριμένων λαχανικών, δεν αρκούν, σε καμία περίπτωση, για την κάλυψη των ημερήσιων αναγκών του πληθυσμού σε χρώμιο.

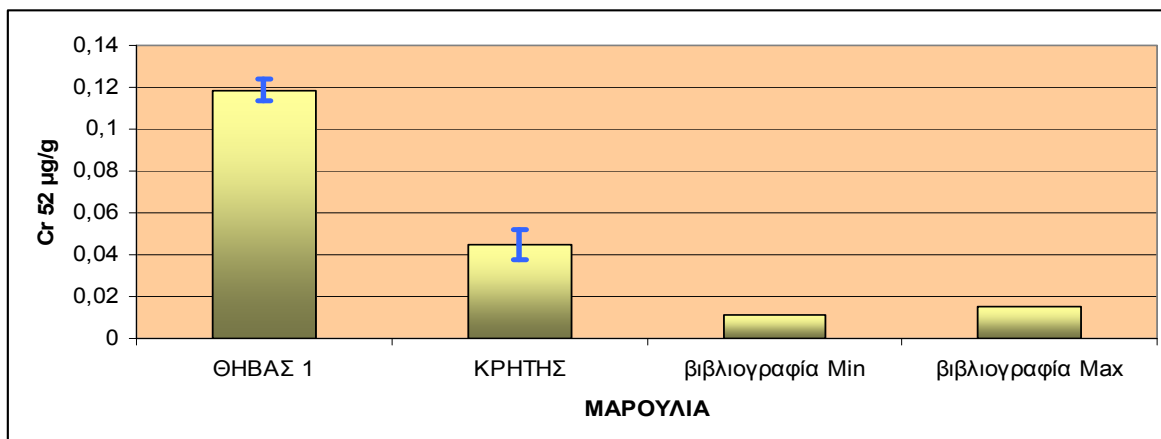
Από τα παραπάνω αποτελέσματα, προκύπτει ότι, η συνεισφορά των προϊόντων πατάτας από τις περιοχές της Κρήτης και της Θήβας στην ημερήσια πρόσληψη χρωμίου από τον άνθρωπο, είναι μεγαλύτερη σε σχέση με την συνεισφορά που έχουν τα κολοκύθια από τις ίδιες περιοχές. Ωστόσο, σε κάθε περίπτωση πρέπει να επισημανθεί ότι οι τιμές που βρέθηκαν είναι μόνο ενδεικτικές, αφού ο αριθμός των δειγμάτων, και για τις δύο περιοχές, ήταν περιορισμένος.

#### **4.1.3. Μαρούλια (*Lactuca sativa* οικ. *Asteraceae*)**

##### **(α) Προσδιορισμός Ολικής Συγκέντρωσης Χρωμίου**

Μετά τις αναλύσεις των δειγμάτων από κολοκύθια και πατάτες, το ενδιαφέρον εστιάστηκε σε ένα άλλο είδος λαχανικών, τα μαρούλια. Και στην περίπτωση αυτή, συλλέχθηκαν δείγματα από την Θήβα και την Κρήτη, στα οποία, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 4.1, βρέθηκαν συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου ίσες με  $0,119 \pm 0,005$  και  $0,045 \pm 0,007$  μg Cr/g υγρού δείγματος, αντίστοιχα. Επομένως, η συγκέντρωση χρωμίου στα δείγματα από την Θήβα είναι περίπου 2,5 φορές μεγαλύτερη από αυτή των προϊόντων της Κρήτης. Σε μια αντίστοιχη μελέτη των Lendinez et al., το 2001,<sup>48</sup> η συγκέντρωση του χρωμίου σε μαρούλια από την περιοχή της Γρανάδας βρέθηκε ίση με 0,013 μg Cr/g υγρού δείγματος, με ένα εύρος τιμών από 0,011 έως 0,015 μg Cr/g υγρού δείγματος. Φαίνεται, λοιπόν, ότι οι συγκεντρώσεις των δειγμάτων της παρούσας μελέτης, είναι σημαντικά υψηλότερες από τις τιμές της βιβλιογραφίας.

Πιο συγκεκριμένα, οι συγκεντρώσεις των δειγμάτων της Θήβας είναι περίπου 10 και των δειγμάτων της Κρήτης περίπου 3,5 φορές υψηλότερες από τις βιβλιογραφικές. Ακολουθεί το Διάγραμμα 4.3, όπου δίνεται μια σχηματική απεικόνιση των παραπάνω αποτελεσμάτων.



**Διάγραμμα 4.3.** Συγκέντρωση ολικού χρωμίου (µg Cr/g υγρού δείγματος) σε δείγματα από μαρούλια της Θήβας και της Κρήτης, και απεικόνιση της ελάχιστης και της μέγιστης βιβλιογραφικής τιμής.

### **(β) Διατροφική Πρόσληψη Χρωμίου από Μαρούλια**

Έπειτα από τον ποσοτικό προσδιορισμό του χρωμίου στα μαρούλια, υπολογίστηκε η ημερήσια διατροφική πρόσληψη του στοιχείου, από την κατανάλωση του συγκεκριμένου λαχανικού. Για τους υπολογισμούς αυτούς χρησιμοποιήθηκε η βάση δεδομένων DAFNE και τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.1. Όπως προκύπτει από τους υπολογισμούς, η μέγιστη ημερήσια ποσότητα χρωμίου, που προσλαμβάνει ένας Έλληνας, κατά την κατανάλωση μαρουλιών από την Θήβα, είναι ίση με 1,4 µg Cr/άτομο/ημέρα, και η ελάχιστη ίση με 1,3 µg Cr/άτομο/ημέρα. Αντίστοιχα, για κάποιον που καταναλώνει μαρούλια από την Κρήτη, η μέγιστη ημερήσια ποσότητα χρωμίου που προσλαμβάνει ένας Έλληνας είναι 0,6 µg Cr/άτομο/ημέρα και η ελάχιστη 0,4 µg Cr/άτομο/ημέρα. Συνεπώς, καταναλώνοντας κάποιος μαρούλια από την Θήβα, η πρόσληψη χρωμίου είναι περίπου 2,5 έως 3,5 φορές υψηλότερη, σε σύγκριση με αυτή που προκύπτει κατά την κατανάλωση μαρουλιών από την Κρήτη. Παράλληλα, διαπιστώνεται ότι οι μέγιστες τιμές της λαμβανόμενης ποσότητας χρωμίου, δεν διαφέρουν σχεδόν καθόλου από τις αντίστοιχες ελάχιστες, γεγονός που αποδίδεται στον μικρό αριθμό δειγμάτων που αναλύθηκαν.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα αυτά, με τα επιτρεπτά όρια, για την ασφαλή και επαρκή ημερήσια πρόσληψη χρωμίου, που έχει θεσπίσει το NRC,<sup>71</sup> διαπιστώνεται ότι η ποσότητα του στοιχείου που προσλαμβάνεται από την κατανάλωση μαρουλιών Θήβας ή Κρήτης, είναι χαμηλότερη από τα ελάχιστα συνιστώμενα όρια, για όλες τις κατηγορίες του πληθυσμού. Ενδεικτικά, αναφέρεται ότι, η μέγιστη ημερήσια λαμβανόμενη ποσότητα χρωμίου από την κατανάλωση μαρουλιών Θήβας ή Κρήτης,



για έναν μέσο Έλληνα, αντιστοιχεί μόλις στο 1-3% της ελάχιστης συνιστώμενης δόσης για έναν ενήλικα (50 μg/άτομο/ημέρα).

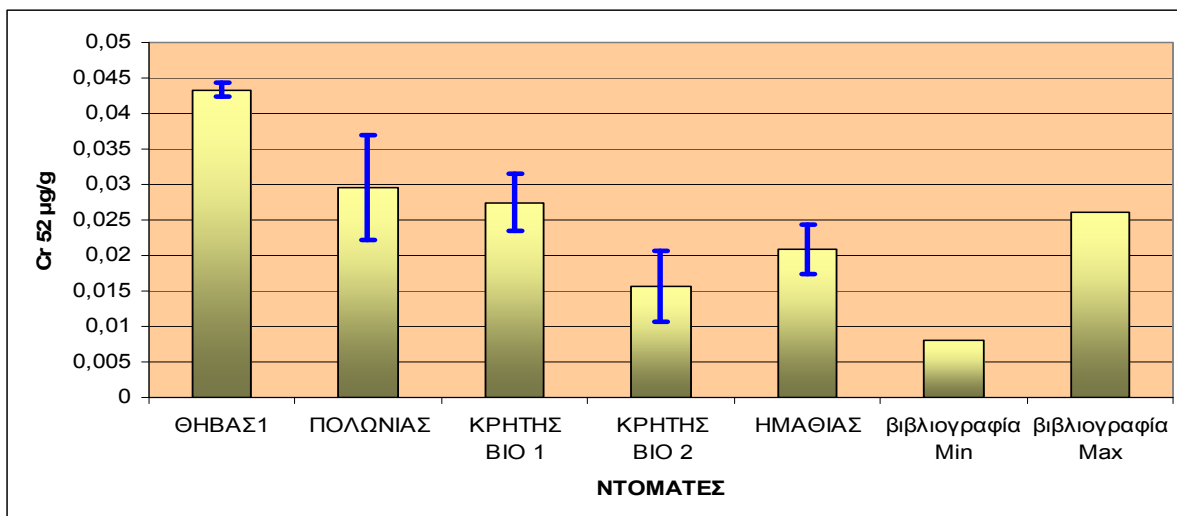
#### **4.1.4. Ντομάτες (*Solanum lycopersicum* οικ. *Solanaceae*)**

##### **(α) Προσδιορισμός Ολικής Συγκέντρωσης Χρωμίου**

Στην φάση αυτή εξετάστηκαν δείγματα ντομάτας από τέσσερεις περιοχές, την Θήβα, την Πολωνία, την Κρήτη και την Ημαθία, με την επεξεργασία και τις μετρήσεις των δειγμάτων να γίνονται σε διαφορετικές χρονικές περιόδους. Κατά την πρώτη περίοδο, επεξεργάστηκαν και αναλύθηκαν τα δείγματα «Θήβας 1» και «Κρήτης BIO 1», ενώ κατά την δεύτερη περίοδο εξετάστηκαν τα δείγματα «Πολωνίας», «Κρήτης BIO 2» και «Ημαθίας». Να υπενθυμιστεί ότι τα δείγματα με τον χαρακτηρισμό «BIO» προέρχονται από βιολογικές καλλιέργειες.

Όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 4.1, στα δείγματα από τις ντομάτες Θήβας βρέθηκε συγκέντρωση χρωμίου ίση με  $0,043 \pm 0,01$  μg Cr/g υγρού δείγματος, ενώ στα δείγματα «Πολωνίας», «Κρήτης BIO 1», «Κρήτης BIO 2» και «Ημαθίας» οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις είναι  $0,029 \pm 0,007$ ,  $0,027 \pm 0,004$ ,  $0,016 \pm 0,005$  και  $0,021 \pm 0,003$  μg Cr/g υγρού δείγματος, αντίστοιχα. Επομένως, το δείγμα της Θήβας είναι αυτό με την μεγαλύτερη συγκέντρωση χρωμίου. Όσον αφορά τα δείγματα από τις άλλες περιοχές, τα αποτελέσματα που προέκυψαν δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους, με εξαίρεση το δείγμα «Κρήτης BIO 2», το οποίο έχει αισθητά χαμηλότερη συγκέντρωση χρωμίου, σε σχέση με τα υπόλοιπα. Σε μια αντίστοιχη μελέτη των Lendínez et al,<sup>48</sup> το 2001, η συγκέντρωση του χρωμίου για ντομάτες από την περιοχή της Γρανάδας βρέθηκε ίση με  $0,015$  μg Cr/g υγρού δείγματος, με ένα εύρος τιμών από  $0,008$  έως  $0,026$  μg Cr/g υγρού δείγματος. Όπως διαπιστώνεται, λοιπόν, τα αποτελέσματα των δειγμάτων από την Πολωνία, την Κρήτη και την Ημαθία, περιέχουν χρώμιο σε επίπεδα παρόμοια με αυτά της βιβλιογραφίας. Αντίθετα, στα δείγματα από την Θήβα, το χρώμιο είναι περίπου 1,5 φορά μεγαλύτερο από τη μέγιστη αναφερόμενη βιβλιογραφική τιμή. Στο σημείο αυτό να υπενθυμιστεί ότι, όσον αφορά τη μελέτη για την περιοχή της Γρανάδας, δεν υπάρχουν διαθέσιμες πληροφορίες για το αν τα δείγματα προέρχονται από περιοχή με βιομηχανική δραστηριότητα ή όχι. Συνεπώς, δεν μπορεί να γίνει άμεση σύγκριση με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης.

Ακολουθεί το Διάγραμμα 4.4, όπου παρουσιάζονται σχηματικά τα παραπάνω αποτελέσματα.



**Διάγραμμα 4.4.** Συγκέντρωση ολικού χρωμίου (μg Cr/g υγρού δείγματος) σε δείγματα από ντομάτες της Θήβας, της Κρήτης, της Ημαθίας και της Πολωνίας και απεικόνιση της ελάχιστης και της μέγιστης βιβλιογραφικής τιμής.

#### **(β) Διατροφική Πρόσληψη Χρωμίου από Ντομάτες**

Στην φάση αυτή εξετάστηκε η ημερήσια πρόσληψη χρωμίου, από έναν Έλληνα, μέσω της κατανάλωσης προϊόντων ντομάτας, από την Κρήτη και από την Θήβα. Για τους σχετικούς υπολογισμούς, χρησιμοποιήθηκε η βάση δεδομένων DAFNE και τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.1. Από τους υπολογισμούς βρέθηκε ότι, καταναλώνοντας ντομάτες από την Θήβα, η μέγιστη ποσότητα χρωμίου που προσλαμβάνεται είναι 3,9 μg Cr/άτομο/ημέρα και η ελάχιστη 2,4 μg Cr/άτομο/ημέρα. Αντίστοιχα, για κάποιον που καταναλώνει ντομάτες από την Κρήτη, η μέγιστη ποσότητα χρωμίου που προσλαμβάνει είναι 2,2 μg Cr/άτομο/ημέρα και η ελάχιστη 1,0 μg Cr/άτομο/ημέρα. Φαίνεται, λοιπόν, ότι, καταναλώνοντας ντομάτες από την Θήβα, η πρόσληψη χρωμίου είναι περίπου δύο φορές υψηλότερη, σε σύγκριση με αυτή που προκύπτει καταναλώνοντας τα αντίστοιχα προϊόντα από την Κρήτη. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα αυτά με τα όρια του NRC,<sup>71</sup> σχετικά με την ασφαλή και επαρκή ημερήσια πρόσληψη χρωμίου, προκύπτει ότι, η ποσότητα του μετάλλου που προσλαμβάνεται από την κατανάλωση ντομάτας, τόσο από την Κρήτη όσο και από την Θήβα, είναι χαμηλότερη από τα ελάχιστα συνιστώμενα όρια. Πιο συγκεκριμένα, οι μέγιστες ποσότητες χρωμίου που προσλαμβάνονται από την κατανάλωση ντομάτας από την Θήβα και την Κρήτη, αντίστοιχα, αντιπροσωπεύουν

περίπου το 8% και 4.5% της ελάχιστης συνιστώμενης δόσης, για έναν ενήλικα (50μg/άτομο/ημέρα).

#### **4.1.5. Πιπεριάς (*Capsicum annuum* οικ. *Solanaceae*)**

##### **(α) Προσδιορισμός Ολικής Συγκέντρωσης Χρωμίου**

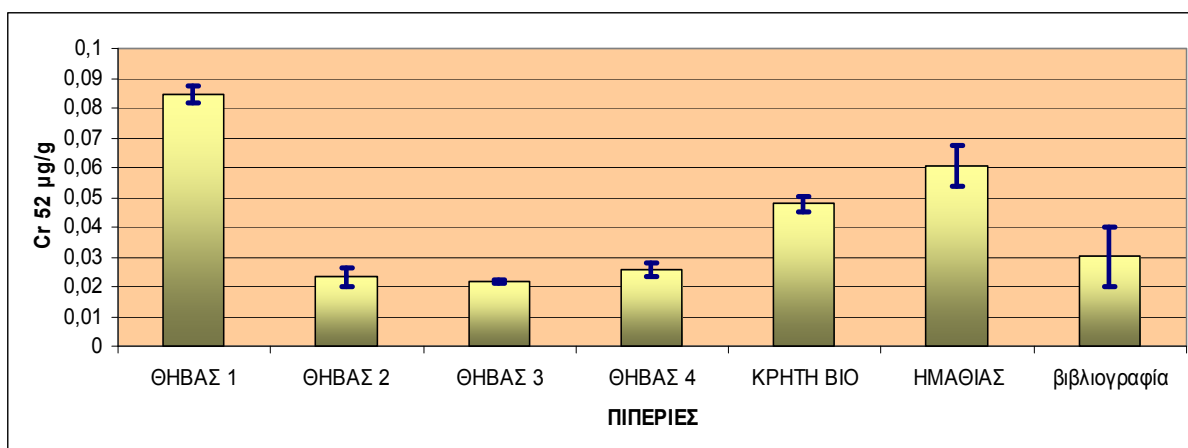
Στην φάση αυτή, εξετάστηκαν δείγματα πιπεριάς από τρεις περιοχές της Ελλάδας, την Θήβα, την Ημαθία και την Κρήτη. Συγκεκριμένα, για την περιοχή της Θήβας πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία από τέσσερα διαφορετικά χωράφια, οπότε προέκυψαν τα δείγματα «Θήβας 1», «Θήβας 2», «Θήβας 3» και «Θήβας 4». Από τα δείγματα αυτά, το πρώτο ανήκει στην ποικιλία «κέρατο», ενώ τα υπόλοιπα ανήκουν στην ποικιλία «φλάσκα». Επίσης, στην ποικιλία «κέρατο» ανήκουν και τα δείγματα από την Ημαθία και την Κρήτη.

Όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 4.1, στα δείγματα της Θήβας βρέθηκαν συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου, ίσες με  $0,085 \pm 0,003$  μg Cr/g υγρού δείγματος για το δείγμα από την πρώτη καλλιέργεια, και  $0,023 \pm 0,003$ ,  $0,022 \pm 0,001$  και  $0,026 \pm 0,002$  μg Cr/g υγρού δείγματος, για τα δείγματα από την δεύτερη, τρίτη και τέταρτη καλλιέργεια, αντίστοιχα. Είναι εμφανές ότι τα δείγματα «Θήβας 2», «Θήβας 3» και «Θήβας 4» περιέχουν παρόμοια επίπεδα ολικού χρωμίου, σε αντίθεση με το δείγμα «Θήβας 1», στο οποίο η συγκέντρωση του στοιχείου είναι σημαντικά υψηλότερη. Φαίνεται, λοιπόν, ότι για τα δείγματα τύπου «φλάσκα» της Θήβας, οι συγκεντρώσεις του χρωμίου συμφωνούν μεταξύ τους, ενώ το δείγμα τύπου «κέρατο» παρουσιάζει σημαντικά μεγαλύτερη συγκέντρωση. Επομένως, χωρίς να είναι δυνατή η εξαγωγή κάποιου ασφαλούς συμπεράσματος (λόγω του μικρού αριθμού δειγμάτων που εξετάστηκαν), ενδεικτικά, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι, αυτή η διαφοροποίηση που παρατηρήθηκε στη συγκέντρωση, ενδεχομένως, να οφείλεται στις διαφορετικές ποικιλίες. Επίσης, δεν πρέπει να παραβλέπει κανείς το γεγονός ότι, τα συγκεκριμένα δείγματα προέρχονται από διαφορετικές καλλιέργειες, ένας παράγοντας ικανός να διαφοροποιήσει την συγκέντρωση του στοιχείου.

Από την άλλη, η συγκέντρωση ολικού χρωμίου για τα δείγματα πιπεριάς από την Κρήτη και την Ημαθία, είναι ίση με  $0,048 \pm 0,003$  και  $0,061 \pm 0,007$  μg Cr/g υγρού δείγματος, αντίστοιχα. Επομένως, τα δύο παραπάνω δείγματα, τα οποία, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, ανήκουν στην ποικιλία «κέρατο», περιέχουν

λιγότερο χρώμο, σε σχέση με αυτό του πρώτου δείγματος της Θήβας («Θήβας 1»), το οποίο ανήκει στην ίδια ποικιλία. Παράλληλα, τα δύο αυτά δείγματα, περιέχουν σημαντικά υψηλότερες συγκεντρώσεις χρωμίου, σε σύγκριση με τα δείγματα 2, 3 και 4 της Θήβας, που ανήκουν σε διαφορετική ποικιλία. Τέλος, μεταξύ Κρήτης και Ημαθίας, τα δείγματα της τελευταίας είναι αυτά με την μεγαλύτερη συγκέντρωση χρωμίου. Στο σημείο αυτό, να αναφερθεί ότι η Ημαθία αποτελεί περιοχή στην οποία λαμβάνει χώρα βιομηχανική δραστηριότητα.

Σε αντίστοιχη μελέτη των Schuhmacher et al, το 1993,<sup>94</sup> αναφέρεται ότι η συγκέντρωση του χρωμίου σε πιπεριές από βιομηχανική περιοχή της Ισπανίας, ήταν ίση με  $0,03 \pm 0,02$   $\mu\text{g Cr/g}$  υγρού δείγματος, ενώ σε πιπεριές από αγροτική περιοχή η συγκέντρωση ήταν  $0,03 \pm 0,01$   $\mu\text{g Cr/g}$  υγρού δείγματος. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης με αυτά της βιβλιογραφίας, παρατηρείται ότι, όσον αφορά τα δείγματα 2, 3 και 4 της Θήβας, οι συγκεντρώσεις χρωμίου δεν διαφοροποιούνται σημαντικά από αυτές τις βιβλιογραφίας, ενώ, αντίθετα, τα δείγματα της Κρήτης, της Ημαθίας και το πρώτο δείγμα της Θήβας, περιέχουν συγκεντρώσεις από 1,5 έως, περίπου, 3 φορές μεγαλύτερες από τις βιβλιογραφικές. Σαν μια πρώτη εκτίμηση μπορεί να αναφερθεί ότι, τα δείγματα ποικιλίας «φλάσκας» έχουν μικρότερες συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου, σε σχέση με τα δείγματα ποικιλίας «κέρατο». Στο Διάγραμμα 4.5, παρουσιάζεται μια σχηματική απεικόνιση των παραπάνω αποτελεσμάτων. Σαν βιβλιογραφική τιμή χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα της αγροτικής περιοχής από την Ισπανία.



**Διάγραμμα 4.5.** Συγκέντρωση ολικού χρωμίου ( $\mu\text{g Cr/g}$  υγρού δείγματος) σε δείγματα από πιπεριές της Θήβας, της Κρήτης και της Ημαθίας, και απεικόνιση της ελάχιστης και της μέγιστης βιβλιογραφικής τιμής.

### **(β) Διατροφική Πρόσληψη Χρωμίου από Πιπεριές**

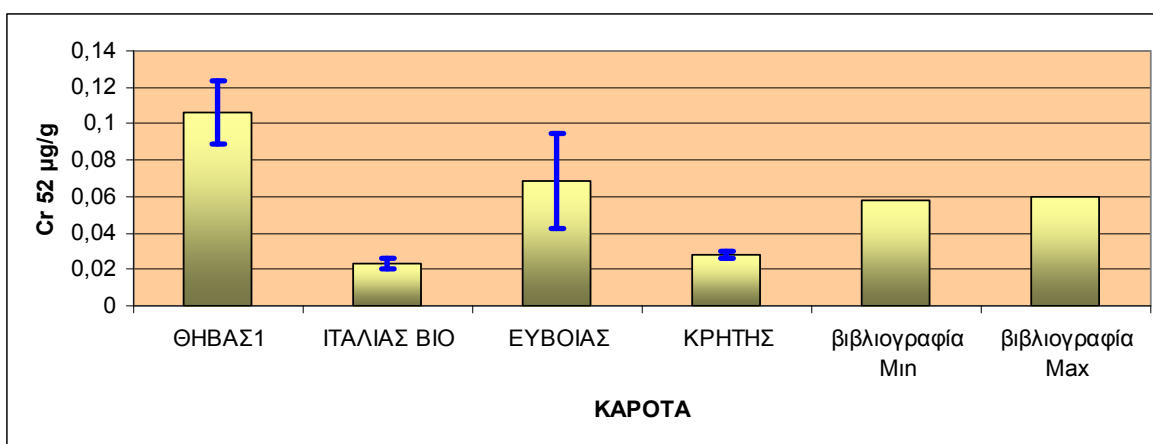
Στη μελέτη αυτή υπολογίστηκε η ημερήσια πρόσληψη χρωμίου από την κατανάλωση πιπεριάς, για τις περιοχές Κρήτη και Θήβα. Για τον υπολογισμό αυτό, χρησιμοποιήθηκε η βάση δεδομένων DAFNE καθώς και τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.1. Όπως προέκυψε από τους υπολογισμούς αυτούς, καταναλώνοντας πιπεριές από την Θήβα, η μέγιστη ποσότητα χρωμίου που προσλαμβάνεται είναι 0,8 μg Cr/άτομο/ημέρα και η ελάχιστη 0,1 μg Cr/άτομο/ημέρα. Αντίστοιχα, για κάποιον που καταναλώνει πιπεριές από την Κρήτη, η μέγιστη και η ελάχιστη ποσότητα χρωμίου που προσλαμβάνει είναι ίδιες και ίσες με 0,6 μg Cr/άτομο/ημέρα. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των δύο περιοχών φαίνεται ότι, η μέγιστη ποσότητα χρωμίου που λαμβάνεται ημερησίως, από έναν Έλληνα, είναι παρόμοια για τα προϊόντα των δύο εξεταζόμενων περιοχών. Αντίθετα, η ελάχιστη ποσότητα χρωμίου διαφέρει σημαντικά μεταξύ των δύο περιοχών, πιθανώς, λόγω του ότι ο μικρός αριθμός δειγμάτων που εξετάστηκε από την περιοχή της Κρήτης, δεν ήταν ικανός να δώσει αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα. Συγκρίνοντας τα παραπάνω αποτελέσματα με τα επιτρεπτά όρια που έχει θεσπίσει το NRC, και αφορούν την ασφαλή και επαρκή ημερήσια πρόσληψη χρωμίου, προκύπτει ότι, η ποσότητα που προσλαμβάνεται από την κατανάλωση προϊόντων πιπεριάς από τις συγκεκριμένες περιοχές, είναι ανεπαρκής για όλες τις κατηγορίες του πληθυσμού. Συγκεκριμένα, η μέγιστη λαμβανόμενη ποσότητα χρωμίου από κάθε λαχανικό, αντιστοιχεί μόλις στο 1-1,5% της ελάχιστης συνιστώμενης δόσης για έναν ενήλικα.

#### **4.1.6. Καρότα (*Daucus carota sativus* οικ. *Umbelliferae*)**

##### **(α) Προσδιορισμός Ολικής Συγκέντρωσης Χρωμίου**

Δείγματα καρότων από την Θήβα, την Ιταλία, την Εύβοια και την Κρήτη, εξετάστηκαν, σε αυτή την φάση, και οι συγκεντρώσεις χρωμίου που βρέθηκαν σε αυτά ήταν  $0,106 \pm 0,017$ ,  $0,023 \pm 0,003$ ,  $0,068 \pm 0,026$  και  $0,028 \pm 0,002$  μg Cr/g υγρού δείγματος, αντίστοιχα. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις χρωμίου συναντώνται στα δείγματα της Θήβας και ακολουθούν της Εύβοιας, δυο περιοχές που χαρακτηρίζονται από έντονη βιομηχανική δραστηριότητα. Αντίθετα, οι μικρότερες συγκεντρώσεις χρωμίου συναντώνται στα δείγματα της Κρήτης και της Ιταλίας, διευκρινίζοντας στο σημείο αυτό ότι τα προϊόντα της Ιταλίας προέρχονται από βιολογική καλλιέργεια. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της Θήβας με αυτά της Κρήτης, φαίνεται ότι το

χρώμιο, στην πρώτη περίπτωση, είναι περίπου 4 φορές περισσότερο. Σε μια αντίστοιχη μελέτη των Lendinez et al. (2001), η συγκέντρωση του χρωμίου για καρότα από την περιοχή της Γρανάδας, ήταν 0,059  $\mu\text{g Cr/g}$  υγρού δείγματος, με ένα εύρος τιμών από 0,058 έως 0,060  $\mu\text{g Cr/g}$  υγρού δείγματος. Είναι, επομένως, εμφανές ότι τα αποτελέσματα από την Εύβοια συμφωνούν με τις βιβλιογραφικές τιμές, ενώ τα δείγματα της Ιταλίας και της Κρήτης έχουν σημαντικά χαμηλότερα επίπεδα χρωμίου. Όσον αφορά τα δείγματα της Θήβας, το χρώμιο είναι περίπου 1,5 φορές περισσότερο από τη μέγιστη βιβλιογραφική τιμή. Ακολουθεί το Διάγραμμα 4.6, όπου απεικονίζονται σχηματικά τα παραπάνω αποτελέσματα.



**Διάγραμμα 4.6.** Συγκέντρωση ολικού χρωμίου ( $\mu\text{g Cr/g}$  υγρού δείγματος) σε δείγματα από καρότα της Θήβας, της Ιταλίας, της Εύβοιας και της Κρήτης, καθώς επίσης και απεικόνιση της ελάχιστης και της μέγιστης βιβλιογραφικής τιμής.

### **(β) Διατροφική Πρόσληψη Χρωμίου από Καρότα**

Στη μελέτη αυτή υπολογίστηκε η ημερήσια πρόσληψη χρωμίου από την κατανάλωση καρότων Θήβας και Κρήτης, χρησιμοποιώντας την βάση δεδομένων DAFNE και τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.1, όπως αυτά προέκυψαν από τις αναλύσεις των δειγμάτων με την τεχνική ICP-MS. Όπως υπολογίστηκε, καταναλώνοντας, ένας μέσος Έλληνας, καρότα από την Θήβα, η μέγιστη ποσότητα χρωμίου που προσλαμβάνει, ημερησίως, είναι 1,0  $\mu\text{g Cr/άτομο/ημέρα}$  και η ελάχιστη 0,7  $\mu\text{g Cr/άτομο/ημέρα}$ . Αντίστοιχα, για κάποιον που καταναλώνει καρότα από την Κρήτη, η μέγιστη ποσότητα χρωμίου που προσλαμβάνει είναι 0,3  $\mu\text{g Cr/άτομο/ημέρα}$  και η ελάχιστη 0,2  $\mu\text{g Cr/άτομο/ημέρα}$ . Φαίνεται, λοιπόν, ότι, η κατανάλωση καρότων από την Θήβα, έχει ως αποτέλεσμα την, κατά περίπου 3 φορές περισσότερη πρόσληψη χρωμίου, σε σχέση με αυτή που προκύπτει από την κατανάλωση καρότων Κρήτης. Συγκρίνοντας τα παραπάνω αποτελέσματα με τα επιτρεπτά όρια που έχει

θεσπίσει το NRC, για την ασφαλή και επαρκή ημερήσια πρόσληψη χρωμίου, παρατηρείται ότι η ποσότητα που προσλαμβάνεται από την κατανάλωση των συγκεκριμένων λαχανικών, είναι χαμηλότερη από τα ελάχιστα συνιστώμενα όρια, για όλες τις κατηγορίες του πληθυσμού. Συγκεκριμένα, η μέγιστη προσλαμβανόμενη ποσότητα χρωμίου, μέσω καρότων Θήβας, αντιπροσωπεύει μόλις το 2% της ελάχιστης συνιστώμενης δόσης που προτείνει το NRC (50 μg), για έναν ενήλικα. Το αντίστοιχο ποσοστό για τα καρότα της Κρήτης είναι μόλις 0.6%.

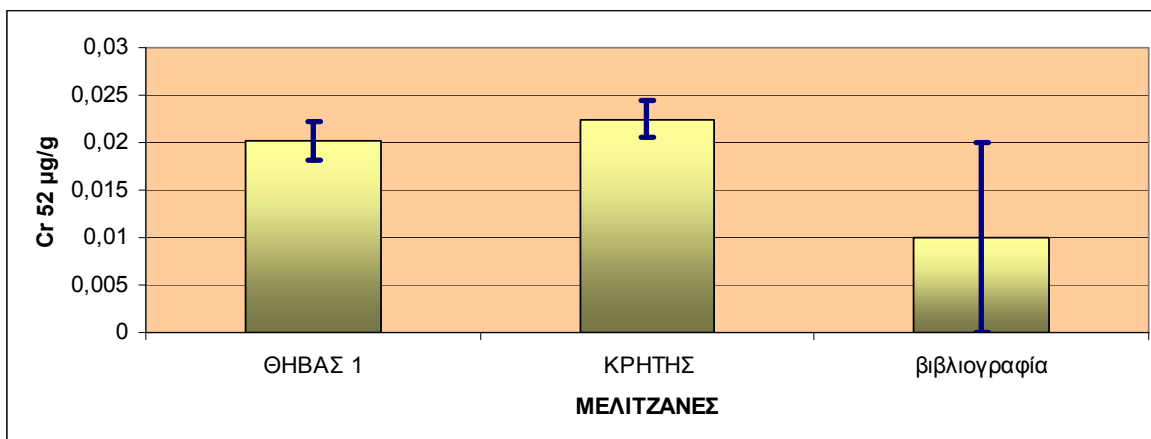
#### **4.1.7. Μελιτζάνες (*Solanum melongena* οικ. *Solanaceae*)**

##### ***(α) Προσδιορισμός Ολικής Συγκέντρωσης Χρωμίου***

Η κατηγορία λαχανικών που εξετάστηκε, στη συνέχεια, ήταν οι μελιτζάνες και οι περιοχές από τις οποίες προέρχονταν τα δείγματα ήταν η Θήβα και η Κρήτη.

Όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 4.1, στα δείγματα από τις μελιτζάνες Θήβας βρέθηκε συγκέντρωση χρωμίου ίση με  $0,020 \pm 0,002$  μg Cr/g υγρού δείγματος, ενώ στα δείγματα της Κρήτης η συγκέντρωση ήταν  $0,022 \pm 0,002$  μg Cr/g υγρού δείγματος. Φαίνεται, επομένως, ότι οι συγκεντρώσεις μεταξύ των δειγμάτων των δύο περιοχών, δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους. Σε μία αντίστοιχη μελέτη των Schuhmacher et al (1993),<sup>94</sup> η συγκέντρωση του χρωμίου για μελιτζάνες που συλλέχθηκαν από βιομηχανική περιοχή της Ισπανίας ήταν  $0,12 \pm 0,05$  μg Cr/g υγρού δείγματος, ενώ μελιτζάνες από αγροτική περιοχή, επίσης της Ισπανίας, περιείχαν σημαντικά λιγότερο χρώμιο, της τάξης των  $0.01 \pm 0.01$  μg Cr/g υγρού δείγματος. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης με τις τιμές της αγροτικής περιοχής της Ισπανίας, φαίνεται ότι δεν υπάρχει σημαντική διαφορά μεταξύ τους.

Ακολουθεί το Διάγραμμα 4.7 για καλύτερη και πιο ολοκληρωμένη κατανόηση των αποτελεσμάτων. Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί ότι σαν βιβλιογραφική τιμή χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα για την αγροτική περιοχή.



**Διάγραμμα 4.7.** Συγκέντρωση ολικού χρωμίου (µg Cr/g υγρού δείγματος) σε δείγματα από μελιτζάνες της Θήβας και της Κρήτης, καθώς επίσης και απεικόνιση της ελάχιστης και της μέγιστης βιβλιογραφικής τιμής.

### ***(β) Διατροφική Πρόσληψη Χρωμίου από Μελιτζάνες***

Για τον υπολογισμό της ημερήσιας πρόσληψης χρωμίου, για έναν Έλληνα, μέσω της κατανάλωσης μελιτζάνας από την Κρήτη και την Θήβα, χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.1 και η βάση δεδομένων DAFNE. Όπως διαπιστώθηκε, η μέγιστη και η ελάχιστη ποσότητα χρωμίου που προσλαμβάνεται, μέσω της κατανάλωσης προϊόντων μελιτζάνας, τόσο από την Κρήτη όσο και από την Θήβα, είναι η ίδια και ισούται με 0,2 µg Cr/άτομο/ημέρα. Τα αποτελέσματα αυτά ήταν αναμενόμενα, αφού η διαφορά στις συγκεντρώσεις χρωμίου στα δείγματα των δύο περιοχών, είναι αμελητέα. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα αυτά με τα επιτρεπτά όρια που έχει θεσπίσει το NRC,<sup>71</sup> προκύπτει ότι η ποσότητα που προσλαμβάνεται από την κατανάλωση των συγκεκριμένων λαχανικών είναι ανεπαρκής. Οι τιμές που βρέθηκαν από αυτούς τους υπολογισμούς, ωστόσο, είναι ενδεικτικές, αφού ο αριθμός των αναλυόμενων δειγμάτων, και για τις δύο περιοχές, ήταν αρκετά μικρός για να διεξαχθεί κάποιο ακριβές συμπέρασμα.

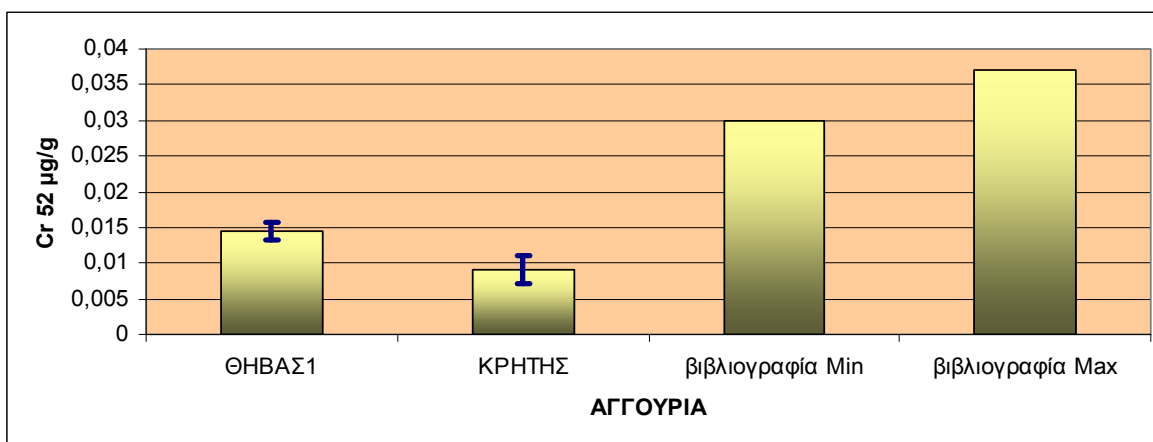
### **4.1.8. Αγγούρια (*Cucumis sativus* οικ. *Cucurbitaceae*)**

#### ***(α) Προσδιορισμός Ολικής Συγκέντρωσης Χρωμίου***

Το επόμενο λαχανικό που εξετάστηκε, ως προς την ολική συγκέντρωση χρωμίου, ήταν το αγγούρι. Και σε αυτή την περίπτωση, αναλύθηκαν δείγματα από την Θήβα και την Κρήτη και τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1. Όπως φαίνεται και στον πίνακα αυτό, στα δείγματα από τα αγγούρια



Θήβας βρέθηκε χρώμιο συγκέντρωσης  $0,014 \pm 0,001$   $\mu\text{g Cr/g}$  υγρού δείγματος, ενώ, στα δείγματα από την Κρήτη, η συγκέντρωση του στοιχείου ήταν  $0,009 \pm 0,002$   $\mu\text{g Cr/g}$  υγρού δείγματος. Άρα, οι συγκεντρώσεις χρωμίου για τα δείγματα από τις περιοχές αυτές δεν διαφέρουν σημαντικά. Σε μια αντίστοιχη μελέτη των Lendinez et al. (2001),<sup>48</sup> που αφορούσε αγγούρια από την περιοχή της Γρανάδας στην Ισπανία, βρέθηκαν υψηλότερες συγκεντρώσεις χρωμίου (μέση τιμή  $0,035$   $\mu\text{g Cr/g}$  υγρού δείγματος, με ένα εύρος τιμών από  $0,030$  έως  $0,037$   $\mu\text{g Cr/g}$  υγρού δείγματος), σε σχέση με αυτές που μετρήθηκαν στην παρούσα μελέτη. Ακολουθεί το Διάγραμμα 4.8 για καλύτερη και πιο ολοκληρωμένη κατανόηση των αποτελεσμάτων.



**Διάγραμμα 4.8.** Συγκέντρωση ολικού χρωμίου ( $\mu\text{g Cr/g}$  υγρού δείγματος) σε δείγματα από αγγούρια της Θήβας και της Κρήτης, καθώς επίσης και απεικόνιση της ελάχιστης και της μέγιστης βιβλιογραφικής τιμής.

### **(β) Διατροφική Πρόσληψη Χρωμίου από Αγγούρια**

Από τα δεδομένα του Πίνακα 4.1, σχετικά με την περιεκτικότητα σε χρώμιο των αγγουριών από την Θήβα και την Κρήτη, και με την βοήθεια της βάσης δεδομένων DAFNE, υπολογίστηκε η ποσότητα χρωμίου που λαμβάνεται ημερησίως, από έναν μέσο Έλληνα, μέσω της κατανάλωσης των συγκεκριμένων λαχανικών. Όπως προέκυψε, καταναλώνοντας αγγούρια από την Θήβα, η μέγιστη και η ελάχιστη ποσότητα χρωμίου που προσλαμβάνεται, είναι  $0,2$   $\mu\text{g Cr/άτομο/ημέρα}$ , ενώ, κατά την κατανάλωση αγγουριών Κρήτης, η μέγιστη ποσότητα χρωμίου που προσλαμβάνει ένας Έλληνας, είναι  $0,2$   $\mu\text{g Cr/άτομο/ημέρα}$  και η ελάχιστη  $0,1$   $\mu\text{g Cr/άτομο/ημέρα}$ . Παρατηρείται, λοιπόν, ότι, καταναλώνοντας αγγούρια, είτε από την μια περιοχή της μελέτης είτε από την άλλη, η μέγιστη πρόσληψη χρωμίου είναι η ίδια. Τα αποτελέσματα αυτά ήταν αναμενόμενα, αφού οι συγκεντρώσεις χρωμίου για τα δείγματα από την Θήβα και την Κρήτη δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα αυτά με τα επιτρεπτά όρια που έχει θεσπίσει το NRC, για την ασφαλή και επαρκή ημερήσια πρόσληψη χρωμίου, προκύπτει ότι, η ποσότητα που προσλαμβάνεται από την κατανάλωση των συγκεκριμένων λαχανικών είναι ανεπαρκής για όλες τις κατηγορίες του πληθυσμού, ανεξαιρέτως ηλικίας.

#### **4.1.9 Κρεμμύδια (*Allium cepa* οικ. *Alliaceae*)**

##### **(α) Προσδιορισμός Ολικής Συγκέντρωσης Χρωμίου**

Το τελευταίο λαχανικό που εξετάστηκε ήταν τα κρεμμύδια, και οι περιοχές από τις οποίες προμηθεύτηκαν ήταν η Θήβα, η Κρήτη και η Γαλλία. Συγκεκριμένα, από την περιοχή της Θήβας πραγματοποιήθηκαν πέντε δειγματοληψίες, οπότε προέκυψαν τα δείγματα «Θήβας 1», ..., «Θήβας 5», ενώ εξετάστηκαν τρία επιπλέον δείγματα, από την ευρύτερη περιοχή, που προμηθεύτηκαν από την αγορά και ονομάστηκαν «Θήβας Super Market 1», «Θήβας Super Market 2» και «Θήβας Super Market 3». Από την Κρήτη εξετάστηκαν δείγματα από συμβατική και βιολογική καλλιέργεια («Κρήτης» και «Κρήτης BIO», αντίστοιχα), ενώ τα δείγματα της Γαλλίας προέρχονταν από βιολογική καλλιέργεια («Γαλλίας BIO»).

Όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 4.1, στα δείγματα της Θήβας από τις δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν σε καλλιέργειες («Θήβας 1»,..., «Θήβας 5»), βρέθηκαν συγκεντρώσεις χρωμίου ίσες με  $0,041 \pm 0,011$ ,  $0,051 \pm 0,001$ ,  $0,150 \pm 0,064$ ,  $0,075 \pm 0,007$  και  $0,102 \pm 0,003$   $\mu\text{g Cr/g}$  υγρού δείγματος, για τα δείγματα 1, 2, 3, 4 και 5, αντίστοιχα. Για τα δείγματα της Θήβας τα οποία προμηθεύτηκαν από το εμπόριο («Θήβας Super Market 1», ..., «Θήβας Super Market 3»), οι συγκεντρώσεις χρωμίου ήταν, αντίστοιχα  $0,047 \pm 0,005$ ,  $0,033 \pm 0,0001$  και  $0,036 \pm 0,0006$   $\mu\text{g Cr/g}$  υγρού δείγματος. Για τα δείγματα συμβατικής καλλιέργειας από την Κρήτη, βρέθηκε συγκέντρωση χρωμίου ίση με  $0,061 \pm 0,007$   $\mu\text{g Cr/g}$  υγρού δείγματος, ενώ η αντίστοιχη συγκέντρωση για τα προϊόντα βιολογικής καλλιέργειας, επίσης από την Κρήτη, ήταν ίση με  $0,007 \pm 0,0002$   $\mu\text{g Cr/g}$  υγρού δείγματος. Τέλος, στο δείγμα από την Γαλλία, το οποίο επίσης ήταν βιολογικής καλλιέργειας, βρέθηκε συγκέντρωση χρωμίου ίση με  $0,006 \pm 0,0008$   $\mu\text{g Cr/g}$  υγρού δείγματος.

Όπως φαίνεται, λοιπόν, όσον αφορά τα δείγματα που προέρχονται από τις δειγματοληψίες απευθείας από καλλιέργειες στην Θήβα, τα αποτελέσματα παρουσιάζουν μεγάλες αποκλίσεις μεταξύ τους, με ένα εύρος τιμών από 0,041 έως 0,15  $\mu\text{g Cr/g}$  υγρού δείγματος. Αυτό, πιθανώς, οφείλεται σε διάφορους παράγοντες,

όπως είναι τα διαφορετικά επίπεδα χρωμίου στο νερό ποτίσματος και οι διαφορετικές ποικιλίες κρεμμυδιών, που επιλέχθηκαν και αναλύθηκαν. Αντίθετα, στα δείγματα που προμηθεύτηκαν από το εμπόριο, δεν παρατηρούνται τόσο σημαντικές διαφορές στις συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου. Παράλληλα, τα αποτελέσματα από το δείγμα συμβατικής καλλιέργειας της Κρήτης, βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα των δειγμάτων 1, 2 και 4 που προέρχονται από τις καλλιέργειες της Θήβας. Τέλος, όσον αφορά τα δείγματα βιολογικής καλλιέργειας της Γαλλίας και της Κρήτης, αυτά έχουν παρόμοιες συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου. Οι πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις χρωμίου που παρατηρήθηκαν στα δείγματα αυτά δημιουργεί ερωτηματικά σχετικά με την επίδραση της λίπανσης στην συγκέντρωση του μετάλλου στα φυτά. Σε μία αντίστοιχη μελέτη των Schuhmacher et al (1993),<sup>94</sup> η συγκέντρωση του χρωμίου σε κρεμμύδια που συλλέχθηκαν από βιομηχανική περιοχή της Ισπανίας ήταν  $0.21 \pm 0.05$   $\mu\text{g Cr/g}$  υγρού δείγματος, ενώ για κρεμμύδια από αγροτική περιοχή μετρήθηκαν συγκεντρώσεις της τάξης των  $0.02 \pm 0.01$   $\mu\text{g Cr/g}$  υγρού δείγματος. Φαίνεται, λοιπόν, ότι τα αποτελέσματα από τις δύο περιοχές διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους.

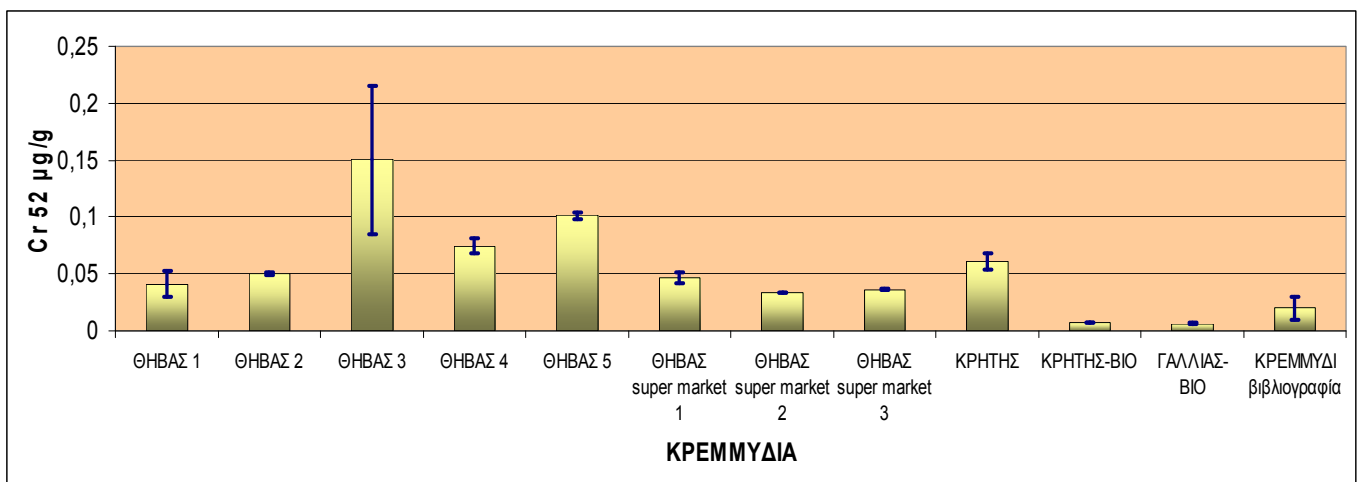
Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης, όσον αφορά τα κρεμμύδια, με τις παραπάνω βιβλιογραφικές τιμές, προκύπτουν οι ακόλουθες παρατηρήσεις:

- Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις χρωμίου στα δείγματα από την βιομηχανική περιοχή της Ισπανίας, αυτές είναι πολύ μεγαλύτερες από όλες τις συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν στην παρούσα μελέτη.
- Οι συγκεντρώσεις στα δείγματα από την αγροτική περιοχή της Ισπανίας, είναι συγκρίσιμες με αυτές των δειγμάτων «Θήβας Super Market 2» και «Θήβας Super Market 3», τα οποία προμηθεύτηκαν από το εμπόριο.
- Οι συγκεντρώσεις χρωμίου στα δείγματα από την πρώτη, δεύτερη και τέταρτη δειγματοληψία από καλλιέργειες της Θήβας («Θήβας 1», «Θήβας 2» και «Θήβας 4»), καθώς και η συγκέντρωση στα δείγματα «Θήβας Super Market 1» και «Κρήτης» είναι κατά, περίπου, 2, 2,5, 3,5, 2,5 και 3 φορές, αντίστοιχα μεγαλύτερες από αυτές της αγροτικής περιοχής της Ισπανίας.
- Τα δείγματα κρεμμυδιών της Θήβας από την τρίτη και πέμπτη δειγματοληψία («Θήβας 3» και «Θήβας 5»), παρουσιάζουν τάξη μεγέθους υψηλότερες συγκεντρώσεις, σε σχέση με τις αυτές των κρεμμυδιών της αγροτικής περιοχής της βιβλιογραφίας.

- Τέλος, στα δείγματα βιολογικής γεωργίας, της παρούσας μελέτης, οι τιμές του χρωμίου είναι τάξη μεγέθους μικρότερες, σε σχέση με τις βιβλιογραφικές τιμές που αναφέρονται σε αγροτικές περιοχές της Ισπανίας.

Συνολικά, από τα παραπάνω αποτελέσματα, διαπιστώνεται ότι, η συγκέντρωση ολικού χρωμίου σε ένα από τα δείγματα κρεμμυδιών που αναλύθηκαν, και συγκεκριμένα στο δείγμα «Θήβας 3», είναι η υψηλότερη που μετρήθηκε στην παρούσα μελέτη ( $0,150 \pm 0,064$   $\mu\text{g Cr/g}$  υγρού δείγματος).

Ακολουθεί το Διάγραμμα 4.9, όπου παρουσιάζεται μια σχηματική απεικόνιση των αποτελεσμάτων.



**Διάγραμμα 4.9.** Συγκέντρωση ολικού χρωμίου ( $\mu\text{g Cr/g}$  υγρού δείγματος) σε δείγματα από κρεμμύδια της Κρήτης, της Θήβας και της Γαλλίας, καθώς επίσης και απεικόνιση της ελάχιστης και της μέγιστης βιβλιογραφικής τιμής.

### **(β) Διατροφική Πρόσληψη Χρωμίου από Κρεμμύδια**

Στην φάση αυτή υπολογίστηκε η ημερήσια πρόσληψη χρωμίου, από την κατανάλωση κρεμμυδιών από τις περιοχές της Κρήτης και της Θήβας, με την βοήθεια της βάσης δεδομένων DAFNE και των αποτελεσμάτων του Πίνακα 4.1. Όπως φαίνεται στον πίνακα αυτό, στα δείγματα από την Θήβα τα επίπεδα χρωμίου κυμαίνονται από  $0,033 \pm 0,0001$  έως  $0,150 \pm 0,064$   $\mu\text{g Cr/g}$  υγρού δείγματος, ενώ, για τα δείγματα συμβατικής καλλιέργειας από την Κρήτη, η ολική συγκέντρωση χρωμίου βρέθηκε ίση με  $0,061 \pm 0,007$   $\text{Cr/g}$  υγρού δείγματος. Με βάση τα δεδομένα αυτά και με την βοήθεια της βάσης δεδομένων DAFNE, βρέθηκε ότι, καταναλώνοντας ένας μέσος Έλληνας κρεμμύδια από την Θήβα, η μέγιστη ποσότητα χρωμίου που

προσλαμβάνει είναι 2,7 µg Cr/άτομο/ημέρα και η ελάχιστη 0,7 µg Cr/άτομο/ημέρα. Αντίστοιχα, για κάποιον που καταναλώνει κρεμμύδια από την Κρήτη, η μέγιστη ποσότητα χρωμίου που προσλαμβάνει είναι 1,8 µg Cr/άτομο/ημέρα και η ελάχιστη 1,4 µg Cr/άτομο/ημέρα. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των δύο περιοχών, φαίνεται ότι, για την μέγιστη ποσότητα χρωμίου που προσλαμβάνει κάποιος από την κατανάλωση κρεμμυδιών, οι διαφορές δεν είναι τόσο σημαντικές. Αντίθετα, όσον αφορά την ελάχιστη ποσότητα χρωμίου, αυτή είναι διπλάσια κατά την κατανάλωση κρεμμυδιών από την Κρήτη. Αυτή η μεγάλη διαφορά μεταξύ των δύο περιοχών, ενδεχομένως, οφείλεται στο μικρό αριθμό δειγμάτων που αναλύθηκαν από την περιοχή της Κρήτης, επομένως δεν ήταν δυνατόν να ληφθούν αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα αυτά με τα επιτρεπτά όρια που έχει θεσπίσει το NRC,<sup>71</sup> για την ασφαλή και επαρκή ημερήσια πρόσληψη χρωμίου, προκύπτει ότι, η ποσότητα που λαμβάνεται από την κατανάλωση κρεμμυδιών από τις δύο περιοχές, είναι ανεπαρκής. Ειδικότερα, η μέγιστη ημερήσια πρόσληψη, ανά άτομο, από κρεμμύδια Θήβας αντιστοιχεί στο 5,5% της ελάχιστης συνιστώμενης δόσης για έναν ενήλικα (50 µg), ενώ το αντίστοιχο ποσοστό για τα κρεμμύδια της Κρήτης είναι περίπου 3.5%.

#### **4.2. Γενικά Σχόλια για τα Ολικά Επίπεδα Χρωμίου στα Λαχανικά**

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν και αναλύθηκαν παραπάνω, προκύπτουν κάποιες γενικές παρατηρήσεις, οι οποίες συνοψίζονται στις παραγράφους που ακολουθούν.

1. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου, μεταξύ των δειγμάτων που αναλύθηκαν, εντοπίστηκαν σε κρεμμύδια, μαρούλια, καρότα και πατάτες, όλα προερχόμενα από την περιοχή της Θήβας.
2. Ενώ ο λόγος των συγκεντρώσεων ολικού χρωμίου στα φυσικά νερά της Θήβας, προς τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις στα νερά της Κρήτης, κυμαίνεται από 10/1 ως 100/1, ωστόσο στα λαχανικά που αναλύθηκαν και προέρχονται από τις περιοχές αυτές, η αναλογία των συγκεντρώσεων χρωμίου είναι πολύ διαφορετική. Πιο συγκεκριμένα, η αναλογία των συγκεντρώσεων ολικού χρωμίου στα λαχανικά της Θήβας προς τις συγκεντρώσεις στα λαχανικά της Κρήτης, κυμαίνεται από περίπου 0.5 έως 22. Παράλληλα, υπάρχουν δείγματα

από λαχανικά της Θήβας, στα οποία η συγκέντρωση ολικού χρωμίου είναι μικρότερη από τα αντίστοιχα της Κρήτης. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν οι πατάτες Κρήτης, στις οποίες ανιχνεύτηκε περίπου διπλάσια συγκέντρωση χρωμίου, σε σχέση με κάποια αντίστοιχα δείγματα από την Θήβα. Επίσης, παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και σε δείγματα από πιπεριές Κρήτης, στις οποίες η συνολική συγκέντρωση χρωμίου είναι περίπου 2 φορές μεγαλύτερη από ορισμένα δείγματα πιπεριών Θήβας. Τέλος, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 4.1, κρεμμύδια από συμβατική καλλιέργεια της Κρήτης φαίνεται να περιέχουν σημαντικά περισσότερο χρώμιο, σε σχέση με τα δύο από τα τρία δείγματα κρεμμυδιών της Θήβας, τα οποία προμηθεύτηκαν από το εμπόριο.

3. Από όλες τις κατηγορίες λαχανικών που αναλύθηκαν, τα αγγούρια είναι η μοναδική περίπτωση στην οποία, η μέση αναφερόμενη βιβλιογραφική τιμή, για το ολικό χρώμιο στο εξεταζόμενο δείγμα, είναι μεγαλύτερη από τις συγκεντρώσεις του μετάλλου σε όλα, ανεξαιρέτως, τα δείγματα που αναλύθηκαν στην παρούσα μελέτη.
4. Όσον αφορά τα αποτελέσματα σχετικά με την ημερήσια πρόσληψη χρωμίου από τα λαχανικά που εξετάστηκαν, να σημειωθεί ότι, τα όποια συμπεράσματα εξήχθησαν, είναι προκαταρκτικά και ενδεικτικά και χρειάζονται περαιτέρω διερεύνηση. Ο μικρός αριθμός των δειγμάτων που αναλύθηκε, για κάθε περίπτωση, δεν επιτρέπει την εξαγωγή ακριβών και ασφαλών συμπερασμάτων, ενώ για να είναι δυνατή η διατύπωση κάποιων γενικών παρατηρήσεων, σχετικά με το θέμα αυτό, απαιτείται μια πιο συστηματική και ολοκληρωμένη στατιστική μελέτη. Ωστόσο, σύμφωνα με τα πρώτα ενδεικτικά στοιχεία που προέκυψαν, φαίνεται ότι, κανένα από τα λαχανικά που εξετάστηκαν, δεν αρκεί, από μόνο του, για να καλύψει τις ημερήσιες ανάγκες σε χρώμιο ενός ενήλικα, οι οποίες είναι 50-200  $\mu\text{g}$   $\text{Cr}/\text{άτομο}/\text{ημέρα}$ .<sup>71</sup> Μόνο στην περίπτωση κατανάλωσης πατατών Θήβας, η μέγιστη ημερήσια λαμβανόμενη ποσότητα χρωμίου, για έναν Έλληνα, καλύπτει, από μόνη της, την ελάχιστη συνιστώμενη ημερήσια δόση χρωμίου για παιδιά κάτω του ενός έτους (η οποία είναι 10  $\mu\text{g}/\text{άτομο}/\text{ημέρα}$ ).

### **4.3. Ημερήσια Πρόσληψη Χρωμίου από τα Λαχανικά**

Το τρισθενές χρώμιο, όπως έχει ήδη περιγραφεί στα προηγούμενα κεφάλαια, αποτελεί συστατικό απαραίτητο για τον ανθρώπινο οργανισμό, αφού εξασφαλίζει την φυσιολογική του λειτουργία, μέσω της ενίσχυσης της δράσης της ινσουλίνης και μέσω της συμμετοχής του στον μεταβολισμό των υδατανθράκων, των πρωτεϊνών και των λιπιδίων. Επίσης, το τρισθενές χρώμιο χορηγείται και ως διατροφικό συμπλήρωμα, για την βελτίωση του ελέγχου του σακχάρου στο αίμα σε άτομα με σακχαρώδη διαβήτη. Η σημαντικότερη πηγή χρωμίου για τον ανθρώπινο οργανισμό είναι το φαγητό και ιδιαίτερα τροφές όπως τα λαχανικά, τα φρούτα, το κρέας, τα γαλακτοκομικά προϊόντα και κάποια είδη δημητριακών. Το χρώμιο που περιέχεται στις τροφές βρίσκεται κυρίως στην τρισθενή οξειδωτική κατάσταση, ενώ, όταν η διατροφή δεν αρκεί για να καλύψει τις ανάγκες του οργανισμού στο στοιχείο, τότε είναι αναγκαία η χορήγηση συμπληρωμάτων διατροφής. Τα συμπληρώματα διατροφής, τα οποία περιέχουν χρώμιο, είναι ιδιαίτερα συνηθισμένα, και αντιστοιχούν περίπου στο 5,6% της αγοράς συμπληρωμάτων διατροφής.<sup>95</sup> Συνήθως, αυτά τα συμπληρώματα περιέχουν χρώμιο, σε εύρος συγκεντρώσεων 50-200  $\mu\text{g Cr}$ . Ως προς την τοξικότητα του τρισθενούς χρωμίου, έχει αποδειχτεί ότι είναι αρκετά χαμηλή, ενώ οι μόνες αρνητικές επιδράσεις οι οποίες έχουν αναφερθεί από την κατανάλωση πολύ μεγάλων δόσεων τρισθενούς χρωμίου, έχουν να κάνουν με κάποια μικρά προβλήματα στους νεφρούς και το συκώτι. Γνωρίζοντας την διατροφική αξία του χρωμίου για τον άνθρωπο, μελετήθηκε, στην παρούσα εργασία, η ημερήσια πρόσληψη χρωμίου, από τα εξεταζόμενα λαχανικά, όπως περιγράφηκε προηγουμένως. Συγκεκριμένα, υπολογίστηκε η μέση ημερήσια πρόσληψη χρωμίου, από Έλληνες, που καταναλώνουν λαχανικά από την Θήβα και την Κρήτη.

Στον Πίνακα 4.2 παρατίθενται, συνολικά, για τα εννέα είδη λαχανικών που εξετάστηκαν από την Θήβα, τα ακόλουθα στοιχεία: (α) η μέση συγκέντρωση ολικού χρωμίου ( $\mu\text{g Cr/g}$  υγρού δείγματος) στο δείγμα, (β) η αντίστοιχη τυπική απόκλιση, (γ) η μέγιστη και η ελάχιστη συγκέντρωση του χρωμίου ( $\mu\text{g Cr/g}$  υγρού δείγματος) στα αναλυόμενα δείγματα, (δ) η μέση κατανάλωση ( $\text{g/άτομο/ημέρα}$ ), του κάθε λαχανικού, από έναν Έλληνα, σε καθημερινή βάση, όπως προέκυψε από την βάση δεδομένων DAFNE και (ε) η μέγιστη και η ελάχιστη ποσότητα του χρωμίου, για κάθε λαχανικό, που προσλαμβάνεται από έναν μέσο Έλληνα, ημερησίως ( $\mu\text{g Cr/άτομο/ημέρα}$ ). Τα αντίστοιχα αποτελέσματα για την Κρήτη, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3.

**Πίνακας 4.2.** Αποτελέσματα ημερήσιας πρόσληψης χρωμίου, από έναν Έλληνα, μέσω της κατανάλωσης λαχανικών από την Θήβα.

ΔΕΙΓΜΑ	Μέση Συγκέντρωση ( $\mu\text{g Cr/g}$ υγρού δείγματος)	Τυπική Απόκλιση	Μέγιστη Συγκέντρωση ( $\mu\text{g Cr/g}$ υγρού δείγματος)	Ελάχιστη Συγκέντρωση ( $\mu\text{g Cr/g}$ υγρού δείγματος)	Μέση ημερήσια κατανάλωση λαχανικού ( $\text{g/άτομο/ημέρα}$ ) DAFNE	Ημερήσια Πρόσληψη Χρωμίου ( $\mu\text{g/άτομο/ημέρα}$ )	
						max	min
Κολοκύθι Θήβας	0,083	0,010	0,093	0,073	12	1,116	0,876
Πατάτα Θήβας	0,058	0,037	0,095	0,021	123	11,685	2,583
Μαρούλι Θήβας	0,119	0,005	0,124	0,114	11	1,364	1,254
Ντομάτα Θήβας	0,043	0,010	0,053	0,033	74	3,922	2,442
Πιπεριά Θήβας	0,039	0,031	0,070	0,008	12	0,840	0,096
Κρεμμύδι Θήβας	0,066	0,038	0,104	0,028	26	2,704	0,728
Καρότο Θήβας	0,106	0,017	0,123	0,089	8,19	1,007	0,729
Μελιτζάνα Θήβας	0,020	0,001	0,021	0,019	10	0,210	0,190
Αγγούρι Θήβας	0,014	0,001	0,015	0,013	16	0,240	0,208
					<b>ΣΥΝΟΛΙΚΑ</b>	<b>23,1</b>	<b>9,1</b>

**Πίνακας 4.3.** Αποτελέσματα ημερήσιας πρόσληψης χρωμίου, από έναν Έλληνα, μέσω της κατανάλωσης λαχανικών από την Κρήτη.

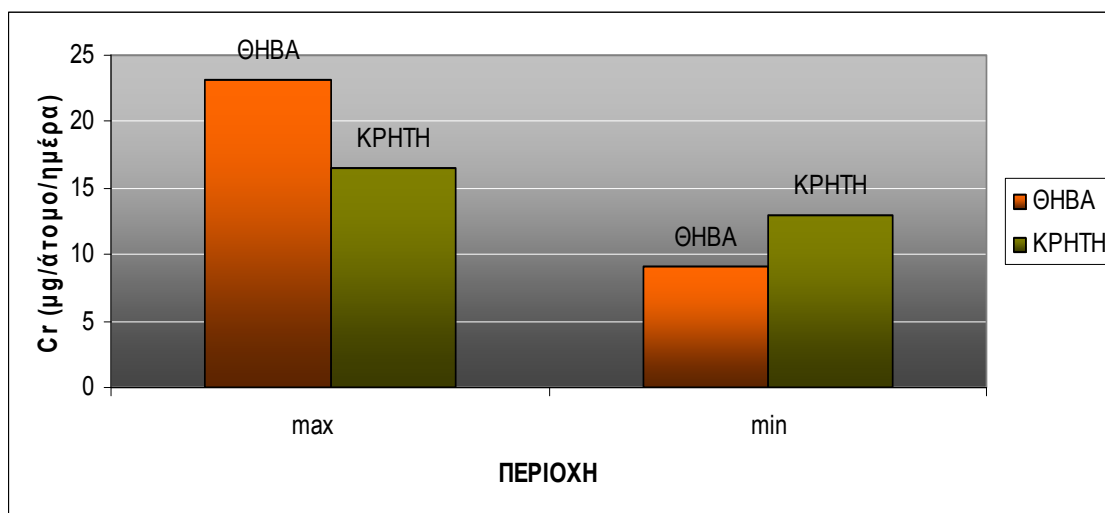
ΔΕΙΓΜΑ	Μέση Συγκέντρωση ( $\mu\text{g Cr/g}$ υγρού δείγματος)	Τυπική Απόκλιση	Μέγιστη Συγκέντρωση ( $\mu\text{g Cr/g}$ υγρού δείγματος)	Ελάχιστη Συγκέντρωση ( $\mu\text{g Cr/g}$ υγρού δείγματος)	Μέση ημερήσια κατανάλωση λαχανικού ( $\text{g/άτομο/ημέρα}$ ) DAFNE	Ημερήσια Πρόσληψη Χρωμίου ( $\mu\text{g/άτομο/ημέρα}$ )	
						max	Min
Κολοκύθι Κρήτης	0,037	0,008	0,045	0,029	12	0,540	0,348
Πατάτα Κρήτης	0,080	0,006	0,086	0,074	123	10,578	9,102
Μαρούλι Κρήτης	0,045	0,007	0,052	0,038	11	0,572	0,418
Ντομάτα Κρήτης	0,021	0,008	0,029	0,013	74	2,146	0,962
Πιπεριά Κρήτης	0,048	0,002	0,050	0,046	12	0,600	0,552
Κρεμμύδι Κρήτης	0,061	0,007	0,068	0,054	26	1,768	1,404
Καρότο Κρήτης	0,028	0,002	0,030	0,026	8,19	0,246	0,213
Μελιτζάνα Κρήτης	0,022	0,002	0,024	0,020	10	0,240	0,200
Αγγούρι Κρήτης	0,009	0,002	0,011	0,007	16	0,176	0,112
					<b>ΣΥΝΟΛΙΚΑ</b>	<b>16,5</b>	<b>13,0</b>



Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 4.2, ένας μέσος Έλληνας που χρησιμοποιεί στην ημερήσια διατροφή του τα εξεταζόμενα λαχανικά από την Θήβα, προσλαμβάνει μέγιστη ποσότητα χρωμίου 23,1  $\mu\text{g Cr/}\mu\text{ημέρα}$ , ενώ η αντίστοιχη ελάχιστη ποσότητα είναι 9,1  $\mu\text{g Cr/}\mu\text{ημέρα}$ . Από την άλλη, η κατανάλωση λαχανικών από την Κρήτη, όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.3, έχει ως συνέπεια την πρόσληψη μέγιστης ποσότητας χρωμίου ίσης με 16,5  $\mu\text{g Cr/}\mu\text{ημέρα}$  και ελάχιστης 13,00  $\mu\text{g Cr/}\mu\text{ημέρα}$ .

Φαίνεται, λοιπόν, ότι, η μέγιστη ποσότητα χρωμίου που προσλαμβάνεται, μέσω των λαχανικών της Θήβας, είναι κατά περίπου 7  $\mu\text{g}$  περισσότερη από την αντίστοιχη μέγιστη ποσότητα του μετάλλου, που λαμβάνεται από λαχανικά της Κρήτης. Αντίθετα, καταναλώνοντας λαχανικά από την Θήβα, η ελάχιστη ημερήσια προσλαμβανόμενη ποσότητα χρωμίου είναι κατά περίπου 4  $\mu\text{g}$  λιγότερη, σε σχέση με την αντίστοιχη που λαμβάνεται από λαχανικά της Κρήτης. Να σημειωθεί ότι, οι παραπάνω, συνολικά λαμβανόμενες, ημερήσιες ποσότητες χρωμίου, δεν αρκούν για να καλύψουν τις συνιστώμενες δόσεις χρωμίου, που προτείνει το NRC, για έναν ενήλικα, και οι οποίες κυμαίνονται από 50 έως 200  $\mu\text{g Cr/}\mu\text{ άτομο/}\mu\text{ ημέρα}$ .<sup>71</sup>

Ακολουθεί το Διάγραμμα 4.10, όπου παρουσιάζονται η μέγιστη και η ελάχιστη ποσότητα χρωμίου που προσλαμβάνει ένας μέσος Έλληνας, μέσω της κατανάλωσης λαχανικών από την Θήβα και την Κρήτη.



**Διάγραμμα 4.10.** Σχηματική απεικόνιση της μέγιστης (max) και ελάχιστης (min) ποσότητας χρωμίου ( $\mu\text{g Cr/}\mu\text{ημέρα/}\mu\text{ άτομο}$ ) που προσλαμβάνει ένας Έλληνας, μέσω της κατανάλωσης λαχανικών από Θήβα και την Κρήτη.

Ακολουθούν οι Πίνακες 4.4 και 4.5, όπου παρουσιάζονται η μέση πρόσληψη χρωμίου, σε  $\mu\text{g Cr/}\mu\text{ άτομο/}\mu\text{ ημέρα}$ , για λαχανικά από την Γρανάδα και αντίστοιχα από

την Θήβα, ενώ ξεχωριστά δίνεται και η μέση ημερήσια πρόσληψη από πατάτες των δύο περιοχών.

**Πίνακας 4.4.** Μέση ημερήσια πρόσληψη χρωμίου (μg Cr/άτομο/ημέρα), σύμφωνα με τους Lendinez et al., μέσω κατανάλωσης λαχανικών από την Γρανάδα.<sup>48</sup>

<b>ΔΕΙΓΜΑ</b>	<b>Μέση κατανάλωση λαχανικού (g/άτομο/ημέρα)</b>	<b>Μέση ημερήσια πρόσληψη χρωμίου (μg Cr/άτομο/ημέρα)</b>
Λαχανικά	175	5,1
Πατάτες	148	6,2
	<b>ΣΥΝΟΛΟ</b>	<b>11,3</b>

**Πίνακας 4.5.** Μέση ημερήσια πρόσληψη χρωμίου (μg Cr/άτομο/ημέρα), όπως προέκυψε από την παρούσα μελέτη, μέσω κατανάλωσης λαχανικών από την Θήβα.

<b>ΔΕΙΓΜΑ</b>	<b>Μέση κατανάλωση λαχανικού (g/άτομο/ημέρα)</b>	<b>Μέση ημερήσια πρόσληψη χρωμίου (μg Cr/άτομο/ημέρα)</b>
Λαχανικά	169,19	8,96
Πατάτες	123	7,1
	<b>ΣΥΝΟΛΟ</b>	<b>16,06</b>

Σε αντίστοιχη μελέτη των Lendinez et al. (2001),<sup>48</sup> προέκυψε ότι, η ποσότητα του χρωμίου που προσλαμβάνει ένας Ισπανός, καταναλώνοντας λαχανικά από περιοχή της Γρανάδας είναι 11,3 μg Cr/ημέρα. Σε αυτό το σημείο, πρέπει να αναφερθεί ότι, τα λαχανικά που εξετάστηκαν σε αυτήν την μελέτη ήταν μαρούλια, ντομάτες, καρότα, κολοκύθια, αγγούρια (αντίστοιχα με την παρούσα μελέτη), καθώς και σκόρδο, φασολάκια και μπρόκολο (είδη που δεν μελετήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής). Αντίστοιχα, η μέση ποσότητα χρωμίου που προσλαμβάνεται, όταν χρησιμοποιούνται λαχανικά από την Θήβα, είναι 16,06 μg Cr/άτομο. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα από τις δύο αυτές μελέτες, προκύπτει ότι, λαμβάνεται περισσότερο, κατά 5 μg χρώμιο, όταν γίνεται χρήση λαχανικών από την Θήβα, σε σχέση με την ποσότητα που λαμβάνεται κατά την κατανάλωση των εξεταζόμενων λαχανικών της Γρανάδας.

Η διαφορά αυτή, κατά πάσα πιθανότητα, οφείλεται στην διαφορετική βάση δεδομένων που χρησιμοποιήθηκε και στα διαφορετικά λαχανικά που εξετάστηκαν σε κάθε μελέτη.

Ειδικότερα, παρατηρώντας κανείς τους Πίνακες 4.2 και 4.3, διαπιστώνει ότι, η πρόσληψη χρωμίου, από έναν μέσο Έλληνα, μέσω κατανάλωσης πατατών από την Θήβα ή την Κρήτη, είναι αισθητά μεγαλύτερη, σε σχέση με την ποσότητα του στοιχείου που λαμβάνεται, μεμονωμένα, από κάθε ένα από τα επιμέρους προϊόντα που εξετάστηκαν. Αντίστοιχα αποτελέσματα προέκυψαν και από τη μελέτη της Ισπανίας. Μια εξήγηση για το γεγονός αυτό είναι ότι, αφού η πατάτα αποτελεί το τρόφιμο με την μεγαλύτερη ημερήσια κατανάλωση από τον πληθυσμό, επομένως έχει και τη μεγαλύτερη συνεισφορά στην λαμβανόμενη ποσότητα χρωμίου.

Γενικότερα, αν και η ημερήσια πρόσληψη χρωμίου από τις τροφές είναι δύσκολο να εκτιμηθεί, ένα πρώτο συμπέρασμα θα μπορούσε να είναι ότι την μεγαλύτερη συνεισφορά στην ημερήσια λαμβανόμενη ποσότητα χρωμίου, την έχουν οι πατάτες.

Οι απόψεις, σχετικά με την συνιστώμενη ημερήσια πρόσληψη χρωμίου από τον άνθρωπο, δίστανται, με το NRC να αναφέρει ως ασφαλή και επαρκή ποσότητα τα 50-200  $\mu\text{g Cr/}\eta\mu\epsilon\text{ra}$ , για έναν ενήλικα και για παιδιά μεγαλύτερα των 7 ετών, ενώ, κυμαίνεται από 10 έως 120  $\mu\text{g Cr/}\acute{\alpha}\tau\omicron\mu\omicron/\eta\mu\epsilon\text{ra}$  για τα παιδιά έως 7 ετών (ανάλογα με την ακριβή ηλικία). Αντίθετα, στην Αγγλία, η συνιστώμενη ημερήσια πρόσληψη είναι 25  $\mu\text{g Cr/}\acute{\alpha}\tau\omicron\mu\omicron/\eta\mu\epsilon\text{ra}$ , για έναν ενήλικα, και μόλις 0,1-1  $\mu\text{g Cr/}\acute{\alpha}\tau\omicron\mu\omicron/\eta\mu\epsilon\text{ra}$  για τα παιδιά.<sup>72</sup> Τέλος, η Κοινότητα για την Διατροφή της Γερμανίας (DGE), Αυστρίας (ÖGE) και Ελβετίας (SGE), όρισε ως επαρκή και ασφαλή ημερήσια λαμβανόμενη ποσότητα χρωμίου τα 30-100  $\mu\text{g Cr/}\acute{\alpha}\tau\omicron\mu\omicron/\eta\mu\epsilon\text{ra}$ .<sup>95</sup> Με βάση τα παραπάνω όρια και τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης, προκύπτει ότι, τα λαχανικά από την Θήβα καλύπτουν ένα μέρος από τις ημερήσιες απαιτήσεις σε αυτό.

Σε μελέτη των Bratakos et al του 2002, προσδιορίστηκαν τα επίπεδα ολικού χρωμίου σε διάφορα προϊόντα που καταναλώνονται από τους Έλληνες, όπως κρέας, λαχανικά, θαλασσινά, γαλακτοκομικά και δημητριακά.<sup>73</sup> Στην ίδια μελέτη, υπολογίστηκε η μέση ημερήσια ποσότητα χρωμίου, η οποία λαμβάνεται από έναν μέσο Έλληνα, μέσω της κατανάλωσης συγκεκριμένης κατηγορίας προϊόντων (π.χ. κρέας, λαχανικά, κ.λ.π.), όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.6. Για τους υπολογισμούς αυτούς χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα έρευνας που διεξήχθη σε δύο φάσεις, μεταξύ 1981-1982 και 1987-1988, σε συνολικά 12.513 νοικοκυριά από όλη την ελληνική επικράτεια.<sup>96,97</sup>

**Πίνακας 4.6.** Εκτιμώμενη κατανάλωση προϊόντων (kg προϊόντος/ενήλικα/ημέρα) και πρόσληψη χρωμίου (μg Cr/ενήλικα/ημέρα) από έναν μέσο Έλληνα, μεταξύ 1981-1990, σύμφωνα με τη μελέτη των Bratakos et al.<sup>73</sup>

Κατηγορία Τροφίμου	Μέση κατανάλωση λαχανικού (g/άτομο/ημέρα)	Μέση ημερήσια πρόσληψη χρωμίου (μg Cr/άτομο/ημέρα)
Κρέας	52	24,27
Δημητριακά	289	33,53
Λαχανικά	216	55,04
	<b>ΣΥΝΟΛΟ</b>	<b>112,84</b>

Όπως προκύπτει από τον παραπάνω πίνακα, η μέση ημερήσια πρόσληψη χρωμίου, μέσω κατανάλωσης προϊόντων κρέατος, δημητριακών και λαχανικών είναι 24,27, 33,53 και 55,04 μg Cr/άτομο/ημέρα, αντίστοιχα. Συνολικά, η μέση ημερήσια πρόσληψη χρωμίου από τα παραπάνω προϊόντα είναι 112,84 μg Cr/άτομο/ημέρα, μια ποσότητα η οποία καλύπτει το εύρος των συνιστώμενων δόσεων χρωμίου για έναν ενήλικα (50-200 μg Cr/άτομο/ημέρα), όπως έχουν θεσπιστεί από το NRC.<sup>71</sup>

Αθροίζοντας την παραπάνω εκτιμώμενη μέση ημερήσια πρόσληψη χρωμίου, μέσω της κατανάλωσης προϊόντων κρέατος (24,27 μg Cr/άτομο/ημέρα), που προσδιορίστηκε από τους Bratakos et al, και την μέση ημερήσια πρόσληψη χρωμίου από την κατανάλωση λαχανικών Θήβας, όπως αυτή υπολογίστηκε στην παρούσα μελέτη (16,06 μg Cr/άτομο/ημέρα), προκύπτει συνολική ποσότητα λαμβανόμενου χρωμίου, για έναν μέσο Έλληνα ίση με 40,33 μg Cr/άτομο/ημέρα. Επομένως, η ποσότητα αυτή είναι μικρότερη από την ελάχιστη ημερήσια συνιστώμενη δόση λαμβανόμενου χρωμίου, που προτείνει το NRC (50 μg Cr/άτομο/ημέρα). Αν στην παραπάνω τιμή (40,33 μg Cr/άτομο/ημέρα) προστεθεί και η αντίστοιχη πρόσληψη χρωμίου, που προέρχεται από την κατανάλωση δημητριακών, όπως εκτιμάται από τους Bratakos et al. (33,53 μg Cr/άτομο/ημέρα), τότε προκύπτει ότι η συνολική ημερήσια ποσότητα χρωμίου που λαμβάνει ένας μέσος Έλληνας είναι ίση με 73,86 μg Cr/άτομο/ημέρα. Άρα, σύμφωνα με το NRC, η ποσότητα αυτή είναι αρκετή για να καλύψει τις ημερήσιες ανάγκες ενός ενήλικα.

Ωστόσο, να σημειωθεί στο σημείο αυτό, ότι οι διαφορετικές βάσεις δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν στις δύο μελέτες αποτελεί παράγοντα ο οποίος δεν επιτρέπει την άμεση σύγκριση των αποτελεσμάτων των δύο μελετών.

#### **4.4. Προσδιορισμός Ολικού Χρωμίου σε Καλλιέργειες Μαρουλιών (*Lactuca sativa*) έπειτα από Παρεμβάσεις με Εξασθενές ή Τρισθενές Χρώμιο (Υδροπονική Μελέτη)**

Σε αυτή την φάση της μελέτης, όπως έχει ήδη περιγραφεί αναλυτικά στο Πειραματικό Μέρος της εργασίας, έλαβε χώρα η καλλιέργεια μαρουλιών στο θερμοκήπιο, με τη μέθοδο της «υδροπονίας». Στα πλαίσια της μελέτης αυτής πραγματοποιήθηκαν παρεμβάσεις με διάλυμα που περιείχε γνωστές συγκεντρώσεις εξασθενούς ή τρισθενούς χρωμίου. Στο σημείο αυτό να επισημανθεί ότι, η μέθοδος της «υδροπονίας» βασίζεται στην καλλιέργεια φυτών, χωρίς την χρήση εδάφους ή εδαφικών μιγμάτων. Σε αυτή την περίπτωση, η θρέψη του φυτού εξασφαλίζεται με την χορήγηση ενός «θρεπτικού διαλύματος-nutrient solution», δηλαδή ενός υδατικού διαλύματος που περιέχει όλα τα απαραίτητα συστατικά, για την ανάπτυξη του φυτού. Γενικότερα, με την υδροπονική καλλιέργεια αποφεύγεται η χημική απολύμανση του εδάφους και ελαχιστοποιείται η εφαρμογή φυτοφαρμάκων για φυτοπροστασία. Ο συγκεκριμένος τύπος καλλιέργειας, επιλέχθηκε, στην παρούσα εργασία, λόγω του ότι, με τον τρόπο αυτό, επιτυγχάνεται καλύτερος έλεγχος της θρέψης των φυτών και των παραγόντων ανάπτυξης του φυτού, όπως είναι το pH και η θερμοκρασία. Η καλλιέργεια των φυτών και οι παρεμβάσεις με χρώμιο, διεξήχθησαν σε υαλόφρακτο θερμοκήπιο του τμήματος Βιολογίας, του Πανεπιστημίου Κρήτης (Πανεπιστημιούπολη Βουτών).

Αναλυτικά, η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την καλλιέργεια των φυτών, περιγράφηκε στο αντίστοιχο κεφάλαιο του Πειραματικού Μέρους της διατριβής, ωστόσο να υπενθυμιστεί ότι, συνολικά, προμηθεύτηκαν από το εμπόριο είκοσι φυτώρια, τα οποία φυτεύτηκαν σε γλάστρες δύο λίτρων. Καθημερινά, γινόταν αλλαγή του θρεπτικού διαλύματος, με σκοπό τον καλό αερισμό των ριζών. Το θρεπτικό διάλυμα, εκτός από τα απαραίτητα μακρο- και μικρο- στοιχεία, τα οποία απαιτούνται για την καλή ανάπτυξη των φυτών (άζωτο, φώσφορος, κάλλιο, ασβέστιο, μαγνήσιο, σίδηρος, χαλκός, ψευδάργυρος, μαγγάνιο, βόριο, μολυβδαίνιο), περιείχε επίσης εξασθενές ή τρισθενές χρώμιο, γνωστής συγκέντρωσης. Τέλος, το pH ρυθμίστηκε στην τιμή 5,5 και η ηλεκτρική αγωγιμότητα στα 1,5 dm/m.

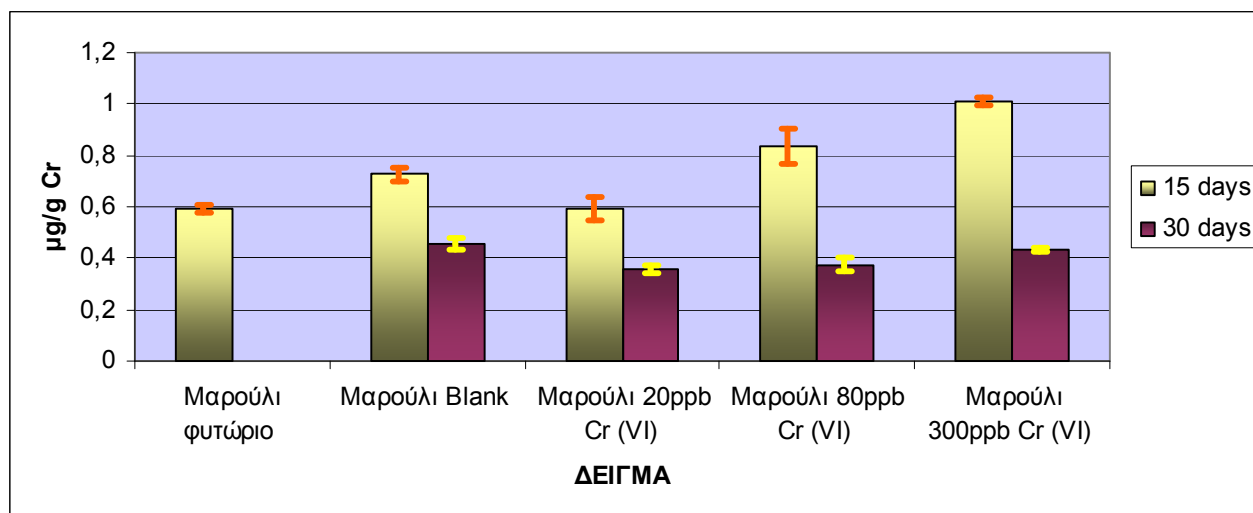
Τα δείγματα μαρουλιών, ανάλογα με το διάλυμα χρωμίου που χρησιμοποιήθηκε κατά την παρέμβαση, χωρίστηκαν σε πέντε ομάδες:

**1<sup>η</sup> ομάδα:** Ομάδα δείκτης (control), μηδενικής συγκέντρωσης χρωμίου στο θρεπτικό διάλυμα.

**2<sup>η</sup>, 3<sup>η</sup> και 4<sup>η</sup> ομάδα:** Στα δείγματα των ομάδων αυτών έγιναν παρεμβάσεις με διαλύματα εξασθενούς χρωμίου, με συγκεντρώσεις στο θρεπτικό διάλυμα ίσες με 20, 80 και 300  $\mu\text{g Cr/L}$ , για την ομάδα 2, 3 και 4, αντίστοιχα.

**5<sup>η</sup> ομάδα:** Στα δείγματα των ομάδων αυτών έγιναν παρεμβάσεις με τρισθενές χρώμιο, με συγκέντρωση στο θρεπτικό διάλυμα ίση με 80  $\mu\text{g Cr/L}$ .

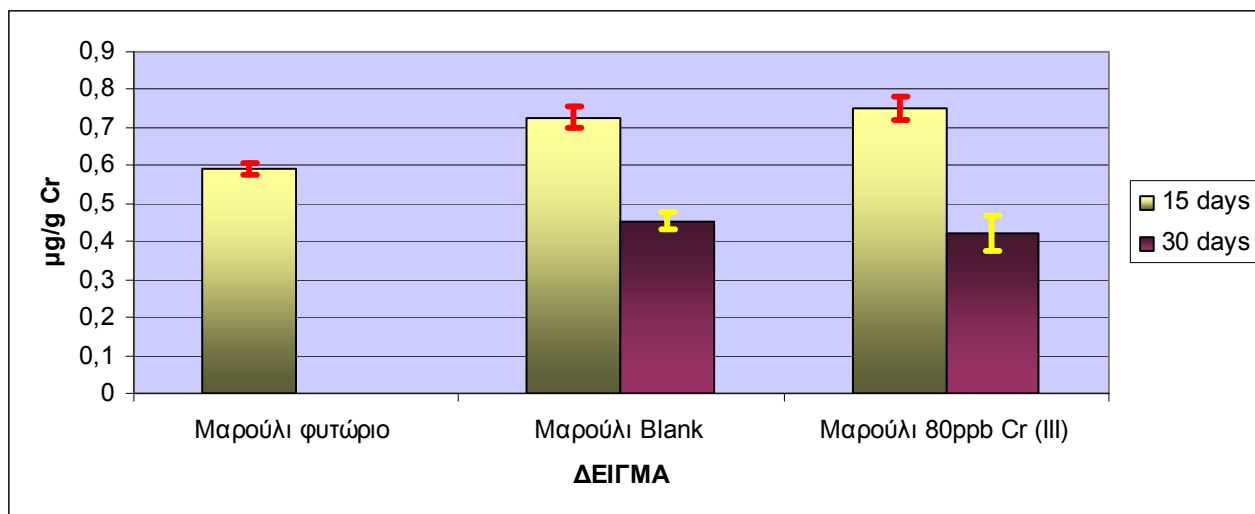
Στο μέσο της καλλιεργητικής περιόδου, 15 ημέρες μετά την έναρξη της καλλιέργειας, έγινε η πρώτη συλλογή δειγμάτων. Η δεύτερη συλλογή έγινε 30 ημέρες μετά την έναρξη. Τα δείγματα, μετά την συλλογή τους, υπέστησαν επεξεργασία ανάλογη με αυτή των λαχανικών που εξετάστηκαν ως προς ολικό χρώμιο, δηλαδή πλύσιμο με απιονισμένο νερό, ομογενοποίηση, λυοφιλίωση και διαλυτοποίηση με όξινη χώνευση και χρήση ακτινοβολίας μικροκυμάτων. Στο διάγραμμα που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν για τις ομάδες δειγμάτων 2, 3 και 4, στις οποίες έγιναν παρεμβάσεις με εξασθενές χρώμιο, συγκέντρωσης στο θρεπτικό διάλυμα 20, 80 και 300  $\mu\text{g Cr/L}$ , αντίστοιχα.



**Διάγραμμα 4.11.** Συγκέντρωση ολικού χρωμίου ( $\mu\text{g Cr/g}$  ξηρού δείγματος) στα μαρούλια της υδροπονικής καλλιέργειας, για διάφορες συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου στο θρεπτικό διάλυμα και έπειτα από 15 και 30 ημέρες καλλιέργειας.

Στο παραπάνω διάγραμμα, οι μπάρες κίτρινου χρώματος αντιπροσωπεύουν την ολική συγκέντρωση χρωμίου ( $\mu\text{g Cr/g}$  ξηρού δείγματος) στα μαρούλια, έπειτα από 15 ημέρες καλλιέργειας, ενώ, οι μπάρες με μώβ χρώμα αντιπροσωπεύουν τα αντίστοιχα αποτελέσματα έπειτα από 30 ημέρες καλλιέργειας.

Τα αντίστοιχα αποτελέσματα για την ομάδα δειγμάτων 5, στα οποία έγινε παρέμβαση με τρισθενές χρώμιο, παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4.12.



**Διάγραμμα 4.12.** Συγκέντρωση ολικού χρωμίου (μg Cr/g ξηρού δείγματος) στα μαρούλια της υδροπονικής καλλιέργειας, για διάφορες συγκεντρώσεις τρισθενούς χρωμίου στο θρεπτικό διάλυμα και έπειτα από 15 και 30 ημέρες καλλιέργειας.

Συνολικά, τα αποτελέσματα που προέκυψαν, όσον αφορά την ολική συγκέντρωση χρωμίου στα δείγματα από μαρούλια, έπειτα από παρεμβάσεις με εξασθενές ή τρισθενές χρώμιο (σε διάφορες συγκεντρώσεις), και έπειτα από 15 και 30 ημέρες καλλιέργειας, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.7.

**Πίνακας 4.7.** Ολική συγκέντρωση χρωμίου (μg Cr /g ξηρού δείγματος και μg Cr /g υγρού δείγματος) στα δείγματα από μαρούλια στα οποία έγιναν παρεμβάσεις με εξασθενές ή τρισθενές χρώμιο, έπειτα από 15 και 30 ημέρες καλλιέργειας.

ΔΕΙΓΜΑ ΜΑΡΟΥΛΙΟΥ	Συγκέντρωση χρωμίου (μg Cr /g ξηρού δείγματος)				Συγκέντρωση χρωμίου (μg Cr /g υγρού δείγματος)			
	15 ημέρες	Sdev	30 ημέρες	sdev	15 ημέρες	sdev	30 ημέρες	sdev
Φυτώριο	0,591	0,016			0,058	0,004		
Τυφλό	0,728	0,027	0,455	0,02099	0,045	0,002	0,028	0,0004
Cr <sup>VI</sup> (20 μg Cr/L)	0,590	0,046	0,360	0,015	0,039	0,004	0,026	0,0010
Cr <sup>VI</sup> (80 μg Cr/L)	0,835	0,071	0,374	0,027	0,050	0,007	0,033	0,0040
Cr <sup>VI</sup> (300 μg Cr/L)	1,011	0,013	0,432	0,00645	0,061	0,003	0,034	0,0040
Cr <sup>III</sup> (80 μg Cr/L)	0,750	0,032	0,421	0,0478	0,049	0,010	0,027	0,0040

Από τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα, όσον αφορά τις μετρήσεις στα δείγματα μαρουλιών, τα οποία συλλέχθηκαν έπειτα από καλλιέργεια διάρκειας 15

ημερών και παρέμβαση με εξασθενές/ τρισθενές χρώμιο, προκύπτουν οι ακόλουθες παρατηρήσεις:

- Την μεγαλύτερη συγκέντρωση ολικού χρωμίου (0,061  $\mu\text{g Cr/g}$  υγρού δείγματος) εμφανίζει το δείγμα, στο οποίο έγινε προσθήκη διαλύματος εξασθενούς χρωμίου, συγκέντρωσης 300  $\mu\text{g Cr/L}$ .
- Τα δείγματα, στα οποία πραγματοποιήθηκε παρέμβαση με εξασθενές ή τρισθενές χρώμιο, συγκέντρωσης 80  $\mu\text{g Cr/L}$ , παρουσιάζουν την ίδια περίπου συγκέντρωση ολικού χρωμίου (0.050 και 0.049  $\mu\text{g Cr/g}$  υγρού δείγματος, για την περίπτωση του εξασθενούς και τρισθενούς χρωμίου, αντίστοιχα). Επομένως, φαίνεται ότι η μορφή με την οποία βρίσκεται το χρώμιο στο θρεπτικό διάλυμα, δεν επηρεάζει τον βαθμό απορρόφησης του μετάλλου από το φυτό.
- Η συγκέντρωση ολικού χρωμίου στα δείγματα μαρουλιών, έπειτα από παρέμβαση, είτε με τρισθενές, είτε με εξασθενές χρώμιο, συγκέντρωσης 80  $\mu\text{g Cr/L}$ , είναι παρόμοια με την συγκέντρωση του μετάλλου στο τυφλό δείγμα, στο οποίο δεν υπήρξε παρέμβαση (0,045  $\mu\text{g Cr/g}$  υγρού δείγματος).
- Τέλος, η συγκέντρωση χρωμίου στο τυφλό δείγμα (0,045  $\mu\text{g Cr/g}$  υγρού δείγματος), είναι ελαφρώς υψηλότερη από την αντίστοιχη συγκέντρωση στα δείγματα της καλλιέργειας, στα οποία έγινε παρέμβαση με εξασθενές χρώμιο, συγκέντρωσης 20  $\mu\text{g Cr/L}$  (0,039  $\mu\text{g Cr/g}$  υγρού δείγματος).

Αντίστοιχα, από τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.7 για τις καλλιέργειες διάρκειας 30 ημερών, προκύπτουν οι ακόλουθες παρατηρήσεις:

- Σε όλα τα δείγματα, τα οποία συλλέχθηκαν έπειτα από 30 ημέρες υδροπονικής καλλιέργειας στο θερμοκήπιο, και κατόπιν παρεμβάσεων με διάλυμα χρωμίου, μετρήθηκαν παρόμοιες συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου. Τα δείγματα, στα οποία χορηγήθηκε διάλυμα εξασθενούς χρωμίου συγκεντρώσεων 80 και 300  $\mu\text{g Cr/L}$ , είναι αυτά τα οποία εμφανίζουν ελαφρώς υψηλότερες συγκεντρώσεις του μετάλλου (0,033 και 0,034  $\mu\text{g/g}$  υγρού δείγματος, αντίστοιχα).
- Τα δείγματα, στα οποία έγιναν παρεμβάσεις με εξασθενές χρώμιο συγκέντρωσης 80  $\mu\text{g Cr/L}$ , παρουσιάζουν ελαφρώς υψηλότερα επίπεδα ολικού χρωμίου (0,033  $\mu\text{g Cr/g}$  υγρού δείγματος), σε σχέση με τα αντίστοιχα δείγματα, στα οποία χορηγήθηκε η τρισθενής μορφή του μετάλλου (0,027  $\mu\text{g Cr/g}$  υγρού δείγματος).
- Τέλος, όλα τα δείγματα μαρουλιών, έπειτα από 30 ημέρες καλλιέργειας και παρεμβάσεων με χρώμιο, έχουν μικρότερη συγκέντρωση μετάλλου, σε σχέση με τα



αντίστοιχα δείγματα τα οποία συλλέχθηκαν έπειτα από 15 ημέρες καλλιέργειας. Μια εξήγηση η οποία μπορεί να δοθεί για το φαινόμενο αυτό, είναι ότι, καθώς το φυτό αναπτύσσεται, αυξάνεται και η διαθέσιμη επιφάνεια στην οποία κατανέμεται το μέταλλο. Επομένως, ενώ η ποσότητα του μετάλλου που υπάρχει στο φυτό παραμένει περίπου σταθερή, ο όγκος αυξάνεται, με συνέπεια η συγκέντρωση τελικά να παρουσιάζει μείωση.

Σε μελέτη που αναφέρεται στην βιβλιογραφία και η οποία πραγματοποιήθηκε το 1973 από τους Huffman et al, εξετάστηκε η καλλιέργεια μαρουλιών υδροπονικά, σε θρεπτικό διάλυμα, πραγματοποιώντας παρεμβάσεις με χρώμιο. Οι συγκεντρώσεις χρωμίου που προστέθηκαν στο θρεπτικό διάλυμα κυμαίνονταν από 0.02 έως 1  $\mu\text{g Cr/L}$ .<sup>98</sup> Όπως προέκυψε από τη μελέτη αυτή, οι συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου στα μαρούλια που αναλύθηκαν, κυμαίνονταν από 18 έως 202  $\text{ng/g}$  ξηρού δείγματος, για τις δύο ακραίες περιπτώσεις παρεμβάσεων με χρώμιο, δηλαδή για τις συγκεντρώσεις μετάλλου στο θρεπτικό διάλυμα ίσες με 0.02 και 1  $\mu\text{g Cr/L}$ , αντίστοιχα.

#### 4.5. Προσδιορισμός Εξασθενούς Χρωμίου ( $\text{Cr}^{\text{VI}}$ ) σε Δείγματα Λαχανικών

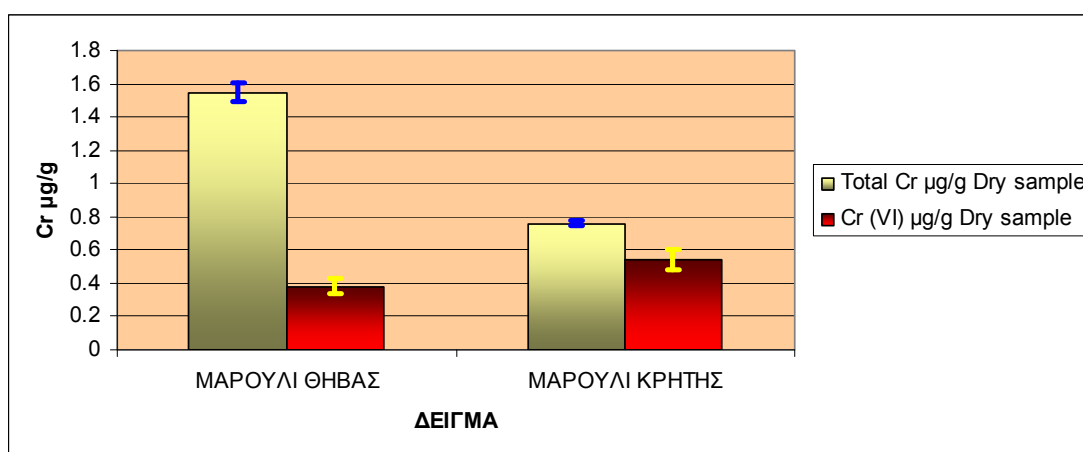
Όπως έχει ήδη αναφερθεί και στο Πειραματικό Μέρος της παρούσας διατριβής, εκτός από τον προσδιορισμό του ολικού χρωμίου σε δείγματα λαχανικών, έλαβε χώρα και μια προσπάθεια ειδοταυτοποίησης του εξασθενούς χρωμίου ( $\text{Cr}^{\text{VI}}$ ), επιλεκτικά σε κάποια δείγματα λαχανικών. Η ειδοταυτοποίηση αυτή βασίστηκε στην εκχύλιση του εξασθενούς χρωμίου από το δείγμα, με την χρήση ανθρακικού νατρίου ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Το τελευταίο έχει την ιδιότητα να μετατρέπει τις αδιάλυτες ενώσεις εξασθενούς χρωμίου σε διαλυτές (π.χ.  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ), οι οποίες εκχυλίζονται στο διάλυμα, ενώ, αντίθετα, το τρισθενές χρώμιο που υπάρχει στο δείγμα σχηματίζει αδιάλυτα υδροξείδια και ανθρακικές ενώσεις, που δεν εκχυλίζονται από το φυτό.<sup>89</sup> Σε προηγούμενη μελέτη που έχει γίνει, έχει βρεθεί ότι η βέλτιστη συγκέντρωση  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , για την επίτευξη υψηλής απόδοσης εκχύλισης εξασθενούς χρωμίου (95-97%) από το φυτό, είναι 0.1 M, και ο βέλτιστος χρόνος θέρμανσης του δείγματος αντιστοιχεί σε 10 min.<sup>89</sup>

Στην παρούσα μελέτη, επιλέχθηκαν και μελετήθηκαν έξι δείγματα λαχανικών, ενώ το κάθε δείγμα αναλύθηκε δύο φορές, ώστε να εκτιμηθεί η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την επεξεργασία των δειγμάτων, περιγράφηκε αναλυτικά στο Πειραματικό Μέρος της εργασίας. Τα δείγματα που αναλύθηκαν ήταν: μαρούλι Θήβας, μαρούλι Κρήτης, πιπεριές Θήβας, πιπεριές Ημαθίας, κολοκύθι Θήβας και κολοκύθι Ηλείας. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν, φαίνονται στον Πίνακα 4.8, καθώς και στα διαγράμματα που ακολουθούν.

**Πίνακας 4.8.** Συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου στα εξεταζόμενα δείγματα, καθώς και στα αντίστοιχα κλάσματα που προέκυψαν έπειτα από κατεργασία με ανθρακικό νάτριο και, σύμφωνα με την βιβλιογραφία, αναμένεται να περιέχουν χρώμιο σε εξασθενή μορφή ( $\text{Cr}^{\text{VI}}$ ).

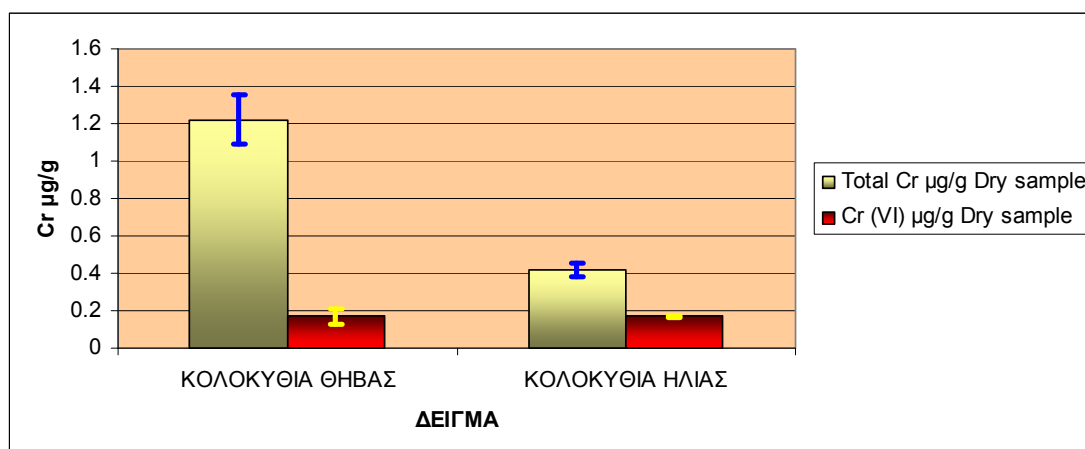
ΔΕΙΓΜΑ	ολικό χρώμιο δείγματος (μg Cr/g ξηρού δείγματος)	$\text{Cr}^{\text{VI}}$ που εκχυλίστηκε (μg Cr/g ξηρού δείγματος)	ολικό χρώμιο δείγματος (μg Cr/g υγρού δείγματος)	$\text{Cr}^{\text{VI}}$ που εκχυλίστηκε (μg Cr/g υγρού δείγματος)	% ποσοστό $\text{Cr}^{\text{VI}}$
Μαρούλι Θήβας	1,548±0,056	0,382±0,046	0,119±0,005	0,029±0,0040	24,37
Μαρούλι Κρήτης	0,761±0,015	0,544±0,064	0,045±0,007	0,032±0,0040	71,11
Κολοκύθι Θήβας	1,222±0,132	0,168±0,043	0,083±0,010	0,011±0,0030	13,25
Κολοκύθι Ηλείας	0,419±0,034	0,170±0,005	0,032±0,002	0,013±0,0004	40,63
Πιπεριά Θήβας	1,305±0,004	0,569±0,013	0,085±0,003	0,037±0,0010	43,53
Πιπεριά Ημαθίας	0,930±0,089	0,302±0,067	0,061±0,007	0,020±0,0070	32,79

Όπως φαίνεται στον παραπάνω πίνακα, η συνολική συγκέντρωση χρωμίου στο δείγμα από μαρούλι Θήβας είναι ίση με  $1,548 \pm 0,056$   $\mu\text{g Cr/g}$  ξηρού δείγματος και στο μαρούλι Κρήτης  $0,761 \pm 0,015$   $\mu\text{g Cr/g}$  ξηρού δείγματος, ενώ, οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις χρωμίου στο κλάσμα του δείγματος που κατεργάστηκε με ανθρακικό νάτριο, και το οποίο, σύμφωνα με την βιβλιογραφία, αναμένεται να περιέχει αποκλειστικά εξασθενές χρώμιο, είναι  $0,382 \pm 0,046$  και  $0,544 \pm 0,064$   $\mu\text{g Cr/g}$  ξηρού δείγματος, για τα δείγματα της Θήβας και της Κρήτης, αντίστοιχα. Όσον αφορά το ποσοστό του χρωμίου που εκχυλίστηκε με το ανθρακικό νάτριο, και το οποίο, κατά την βιβλιογραφία, αντιστοιχεί σε  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , αυτό υπολογίστηκε ίσο με 24,7% και 71,5%, για το δείγμα της Θήβας και της Κρήτης, αντίστοιχα. Διαπιστώνεται, επομένως, ότι, στην περίπτωση των μαρουλιών της Θήβας, τα οποία έχουν σχεδόν διπλάσια συγκέντρωση χρωμίου σε σχέση με τα δείγματα της Κρήτης, το ποσοστό εκχύλισης εξασθενούς χρωμίου είναι 3 φορές μικρότερο, σε σχέση με το αντίστοιχο ποσοστό που επιτεύχθηκε για τα δείγματα της Κρήτης. Η σχηματική απεικόνιση των παραπάνω αποτελεσμάτων δίνεται στο Διάγραμμα 4.13, που ακολουθεί. Όπως παρατηρείται στο διάγραμμα αυτό, παρόλο που το ποσοστό του μετάλλου που μετρήθηκε στο κλάσμα του δείγματος που εκχυλίστηκε με ανθρακικό νάτριο διαφέρει σημαντικά μεταξύ των δύο δειγμάτων, ωστόσο, η απόλυτη συγκέντρωση του στοιχείου στο κλάσμα αυτό, είναι παρόμοια.



**Διάγραμμα 4.13.** Συγκέντρωση ολικού χρωμίου ( $\mu\text{g Cr/g}$  ξηρού δείγματος) και σύγκριση με την αντίστοιχη συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ( $\mu\text{g Cr}^{\text{VI}}/\text{g}$  ξηρού δείγματος), στα δείγματα από μαρούλια Θήβας και Κρήτης.

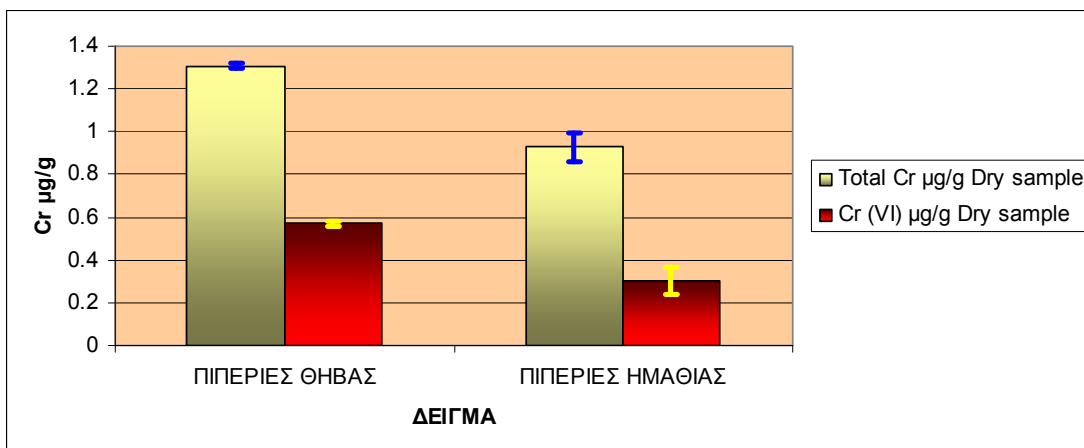
Ακολουθεί το Διάγραμμα 4.14, όπου παριστάνονται σχηματικά τα αποτελέσματα για το ολικό και το εξασθενές χρώμιο, που περιέχεται σε δείγματα από κολοκύθια της Θήβας και της Ηλείας.



**Διάγραμμα 4.14.** Συγκέντρωση ολικού χρωμίου ( $\mu\text{g Cr/g}$  ξηρού δείγματος) και σύγκριση με την αντίστοιχη συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ( $\mu\text{g Cr}^{\text{VI}}/\text{g}$  ξηρού δείγματος), στα δείγματα από κολοκύθια Θήβας και Ηλείας.

Και στην περίπτωση αυτή, παρατηρείται ότι, ενώ το ποσοστό εξασθενούς χρωμίου στα δείγματα της Ηλείας είναι περίπου τριπλάσιο (40,6%) από το αντίστοιχο στα δείγματα της Θήβας (12,3%), ωστόσο, οι απόλυτες συγκεντρώσεις χρωμίου στα κλάσματα που εκχυλίστηκαν με ανθρακικό νάτριο, δηλαδή οι συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου, είναι σχεδόν ίδιες ( $0,168 \pm 0,043$  και  $0,170 \pm 0,005$   $\mu\text{g Cr/g}$  ξηρού δείγματος, για τα κολοκύθια της Θήβας και της Ηλείας, αντίστοιχα).

Τέλος, στην περίπτωση δειγμάτων από πιπεριές Θήβας και Ημαθίας, το ποσοστό του χρωμίου που εκχυλίστηκε με το ανθρακικό νάτριο, είναι ίσο με το 43,5% και 32,8% του συνολικού χρωμίου που περιέχεται στο δείγμα από την Θήβα και την Ημαθία, αντίστοιχα (Πίνακας 4.8). Αντίστοιχα, οι απόλυτες συγκεντρώσεις χρωμίου στο κλάσμα αυτό, βρέθηκαν ίσες με  $0,569 \pm 0,013$   $\mu\text{g Cr/g}$  ξηρού δείγματος, για τις πιπεριές της Θήβας, και  $0,302 \pm 0,067$   $\mu\text{g Cr/g}$  ξηρού δείγματος, για τις πιπεριές της Ημαθίας. Στο Διάγραμμα 4.15 παρουσιάζονται σχηματικά τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.8 για τα δείγματα πιπεριάς. Στην περίπτωση αυτή, σε αντίθεση με ότι συμβαίνει με τις άλλες δύο κατηγορίες δειγμάτων, παρατηρείται ότι, η διαφορά στις συγκεντρώσεις του εξασθενούς χρωμίου, μεταξύ των δύο δειγμάτων, είναι ανάλογη της διαφοράς που παρατηρείται στα ποσοστά του εξασθενούς χρωμίου ως προς το συνολικό χρώμιο.



**Διάγραμμα 4.15.** Συγκέντρωση ολικού χρωμίου ( $\mu\text{g Cr/g}$  ξηρού δείγματος) και σύγκριση με την αντίστοιχη συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ( $\mu\text{g Cr}^{\text{VI}}/\text{g}$  ξηρού δείγματος), στα δείγματα από πιπεριές Θήβας και Ημαθίας.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

Έπειτα από την λεπτομερή παρουσίαση των αποτελεσμάτων και τον επιμέρους σχολιασμό τους, ακολουθεί μια συνολική εκτίμηση των βασικότερων συμπερασμάτων και παρατηρήσεων, που προέκυψαν από την παρούσα εργασία. Καταρχήν, να υπενθυμιστεί ότι, συνολικά, αναλύθηκαν εννέα διαφορετικά είδη λαχανικών ευρείας κατανάλωσης, τα οποία ήταν: *κολοκύθι, πατάτα, μαρούλι, ντομάτα, πιπεριά, αγγούρι, καρότο, μελιτζάνα και κρεμμύδι*, ενώ, όσον αφορά τις περιοχές που εξετάστηκαν, αυτές ήταν κυρίως η Θήβα και η Κρήτη. Παράλληλα, η σύγκριση των αποτελεσμάτων στα προϊόντα που αναλύθηκαν από τις δύο παραπάνω περιοχές ήταν και ο πρωταρχικός στόχος της μελέτης.

***Όσον αφορά τα επίπεδα ολικού χρωμίου στα λαχανικά από την Θήβα, την Κρήτη, αλλά και από τις άλλες περιοχές που εξετάστηκαν, τα κυριότερα συμπεράσματα που προέκυψαν, συνοψίζονται στα εξής:***

- Σε όλες, σχεδόν, τις περιπτώσεις, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου παρουσιάζονται σε δείγματα, τα οποία προέρχονται από την Θήβα, είτε κατόπιν δειγματοληψίας απευθείας από το χωράφι, είτε αγοράζοντάς τα από το εμπόριο. Εξαιρέση αποτελούν οι μελιτζάνες και τα αγγούρια, όπου δεν παρατηρούνται σημαντικές αποκλίσεις μεταξύ των αποτελεσμάτων Κρήτης και Θήβας (που ήταν και οι περιοχές που εξετάστηκαν).
- Για όλα τα είδη λαχανικών που εξετάστηκαν, η υψηλότερη τιμή συγκέντρωσης χρωμίου, που προσδιορίστηκε στην παρούσα μελέτη, είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη βιβλιογραφικά αναφερόμενη τιμή. Εξαιρέση αποτελούν τα αγγούρια, για τα οποία η βιβλιογραφικά αναφερόμενη συγκέντρωση χρωμίου είναι σημαντικά υψηλότερη από τις μετρούμενες, στην παρούσα μελέτη, συγκεντρώσεις.
- Από όλα τα λαχανικά που αναλύθηκαν στην παρούσα μελέτη, την υψηλότερη συγκέντρωση σε χρώμιο παρουσιάζει ένα δείγμα από κρεμμύδια, το οποίο προέρχεται από δειγματοληψία από καλλιέργεια της Θήβας ( $0,150 \pm 0,064$   $\mu\text{g}/\text{g}$  υγρού δείγματος). Ακολουθούν δείγματα μαρουλιών, καρότων και πατάτας από την Θήβα, με συγκεντρώσεις  $0,119 \pm 0,005$ ,  $0,106 \pm 0,017$  και  $0,1 \pm 0,01$   $\mu\text{g}/\text{g}$  υγρού δείγματος, αντίστοιχα.

- Σε πολλές περιπτώσεις, όπου αναλύθηκαν δείγματα λαχανικών της Θήβας, προερχόμενα από διαφορετικές καλλιέργειες ή από διαφορετικές αγορές, παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές στις συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου. Για παράδειγμα, στα δείγματα από κρεμμύδια Θήβας, οι συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου κυμαίνονται από 0,033 έως 0,150 μg/ g υγρού δείγματος, ενώ το αντίστοιχο εύρος για τις πατάτες είναι 0,033-0,1 μg/ g υγρού δείγματος και για τις πιπεριές 0,022-0,085 μg/ g υγρού δείγματος. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στο ενδεχόμενο, τα δείγματα αυτά να προέρχονται από διαφορετικές περιοχές, στις οποίες χρησιμοποιείται νερό άρδευσης, με διαφορετικά επίπεδα ολικού χρωμίου.
- Ενώ τα επίπεδα ολικού χρωμίου στα φυσικά νερά της Θήβας, προς τα αντίστοιχα επίπεδα στα νερά της Κρήτης έχουν αναλογία κυμαινόμενη από 10/1 ως 100/1, ωστόσο, στα λαχανικά που αναλύθηκαν, και προέρχονται από τις περιοχές αυτές, ο λόγος των συγκεντρώσεων χρωμίου είναι πολύ μικρότερος. Πιο συγκεκριμένα, η αναλογία των συγκεντρώσεων χρωμίου στα λαχανικά της Θήβας προς αυτές στα λαχανικά της Κρήτης κυμαίνεται από περίπου 0.5 έως 22.
- Ορισμένα δείγματα από λαχανικά της Θήβας, παρουσιάζουν συγκέντρωση ολικού χρωμίου μικρότερη από την συγκέντρωση ολικού χρωμίου αντίστοιχων προϊόντων της Κρήτης. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν οι πατάτες Κρήτης, στις οποίες ανιχνεύτηκε περίπου διπλάσια συγκέντρωση χρωμίου, σε σχέση με κάποια δείγματα πατατών από την Θήβα. Επίσης, παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και σε δείγματα από πιπεριές Κρήτης, στις οποίες η συνολική συγκέντρωση χρωμίου είναι περίπου 2 φορές μεγαλύτερη από ορισμένα δείγματα πιπεριών Θήβας. Τέλος, κρεμμύδια από συμβατική καλλιέργεια της Κρήτης, φαίνεται να περιέχουν σημαντικά περισσότερο χρώμιο, σε σχέση με τα δύο από τα τρία δείγματα κρεμμυδιών της Θήβας, τα οποία προμηθεύτηκαν από το εμπόριο.

***Όσον αφορά την ημερήσια πρόσληψη χρωμίου, από έναν μέσο Έλληνα, η οποία υπολογίστηκε με βάση τα αποτελέσματα ολικού χρωμίου στα λαχανικά που εξετάστηκαν, και την βάση δεδομένων διατροφικών συνηθειών DAFNE (Data Food Networking), προέκυψαν οι ακόλουθες παρατηρήσεις:***

- Η πρόσληψη χρωμίου, από έναν μέσο Έλληνα, μέσω κατανάλωσης πατατών από την Θήβα ή την Κρήτη, είναι αισθητά μεγαλύτερη, σε σχέση με την ποσότητα του στοιχείου που λαμβάνεται μέσω οποιουδήποτε άλλου λαχανικού, από τα

εξεταζόμενα. Μια εξήγηση που μπορεί να δοθεί, για το φαινόμενο αυτό, είναι ότι, αφού η πατάτα αποτελεί το τρόφιμο με την μεγαλύτερη ημερήσια κατανάλωση από τον πληθυσμό (σύμφωνα με την βάση DAFNE), επομένως έχει και τη μεγαλύτερη συνεισφορά στην λαμβανόμενη ποσότητα χρωμίου.

- Σύμφωνα με τους υπολογισμούς που έγιναν στην παρούσα μελέτη, ένας μέσος Έλληνας, που χρησιμοποιεί στην ημερήσια διατροφή του τα συγκεκριμένα λαχανικά από την Θήβα, προσλαμβάνει μέγιστη ποσότητα χρωμίου ίση με 23,1  $\mu\text{g Cr}/\text{άτομο}/\text{ημέρα}$ , ενώ η ελάχιστη ποσότητα είναι 9,1  $\mu\text{g Cr}/\text{άτομο}/\text{ημέρα}$ . Οι αντίστοιχες μέγιστη και ελάχιστη λαμβανόμενη ποσότητα χρωμίου, μέσω κατανάλωσης λαχανικών από την Κρήτη, είναι 16,5  $\mu\text{g Cr}/\text{άτομο}/\text{ημέρα}$  και 13.00  $\mu\text{g Cr}/\text{άτομο}/\text{ημέρα}$ . Οι ποσότητες αυτές, επομένως, δεν αρκούν για να καλύψουν τις συνιστώμενες δόσεις τρισθενούς χρωμίου, που προτείνει το NRC, για έναν ενήλικα (50 - 200  $\mu\text{g Cr}/\text{άτομο}/\text{ημέρα}$ ).
- Αθροίζοντας την μέση ημερήσια πρόσληψη χρωμίου, μέσω της κατανάλωσης λαχανικών από την Θήβα (16.06  $\mu\text{g Cr}/\text{άτομο}/\text{ημέρα}$ ), όπως προέκυψε στην παρούσα μελέτη, και την εκτιμώμενη μέση ημερήσια πρόσληψη χρωμίου, μέσω της κατανάλωσης προϊόντων κρέατος (24,27  $\mu\text{g Cr}/\text{άτομο}/\text{ημέρα}$ ), που αναφέρεται σε παλαιότερη εργασία, προκύπτει συνολική ποσότητα λαμβανόμενου χρωμίου, για έναν μέσο Έλληνα, ίση με 40,33  $\mu\text{g Cr}/\text{άτομο}/\text{ημέρα}$ . Επομένως, η ποσότητα αυτή είναι μικρότερη από την ελάχιστη ημερήσια συνιστώμενη δόση τρισθενούς χρωμίου, που προτείνει το NRC για έναν ενήλικα (50  $\mu\text{g Cr}/\text{άτομο}/\text{ημέρα}$ ). Αν στην παραπάνω τιμή (40,33  $\mu\text{g Cr}/\text{άτομο}/\text{ημέρα}$ ) προστεθεί και η αντίστοιχη πρόσληψη χρωμίου, που προέρχεται από την κατανάλωση δημητριακών, όπως εκτιμάται από τους Bratakos et al. (33,53  $\mu\text{g Cr}/\text{άτομο}/\text{ημέρα}$ ), τότε προκύπτει ότι η συνολική ημερήσια ποσότητα χρωμίου που λαμβάνει ένας μέσος Έλληνας είναι ίση με 73,86  $\mu\text{g Cr}/\text{άτομο}/\text{ημέρα}$ . Άρα, σύμφωνα με το NRC, η ποσότητα αυτή είναι αρκετή για να καλύψει τις ημερήσιες ανάγκες ενός ενήλικα. Ωστόσο, οι διαφορετικές βάσεις δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν στις δύο μελέτες αποτελεί παράγοντα ο οποίος δεν επιτρέπει την άμεση σύγκριση των αποτελεσμάτων.



*Από την μελέτη της υδροπονικής καλλιέργειας μαρουλιών στο θερμοκήπιο, και τις παρεμβάσεις με θρεπτικό διάλυμα που περιείχε εξασθενές ή τρισθενές χρώμιο, προκύπτουν οι ακόλουθες παρατηρήσεις:*

- Την μεγαλύτερη συγκέντρωση ολικού χρωμίου (0,061 μg Cr/g υγρού δείγματος) εμφανίζει το δείγμα, το οποίο υπέστη παρέμβαση με διάλυμα εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 300 μg Cr/L, για χρονικό διάστημα 15 ημερών.
- Έπειτα από 30 ημέρες καλλιέργειας και παρεμβάσεων με χρώμιο, η συγκέντρωση ολικού χρωμίου, σε όλα τα εξεταζόμενα δείγματα, είναι μικρότερη, συγκρινόμενη με την συγκέντρωση στα δείγματα που συλλέχθηκαν έπειτα από 15 ημέρες καλλιέργειας. Μια εξήγηση η οποία δίνεται είναι ότι, καθώς το φυτό αναπτύσσεται, αυξάνεται ο όγκος στον οποίο κατανέμεται το μέταλλο και, επομένως, ενώ η ποσότητα του μετάλλου στο φυτό παραμένει περίπου σταθερή, η συγκέντρωση (ποσότητα/όγκος) μειώνεται.
- Τα δείγματα, στα οποία πραγματοποιήθηκε παρέμβαση με εξασθενές ή τρισθενές χρώμιο, συγκέντρωσης 80 μg Cr/L, παρουσιάζουν την ίδια περίπου συγκέντρωση ολικού χρωμίου. Επομένως, φαίνεται ότι η μορφή με την οποία βρίσκεται το χρώμιο στο θρεπτικό διάλυμα, δεν επηρεάζει την απορρόφησή του μετάλλου από το φυτό.
- Η συγκέντρωση ολικού χρωμίου στα δείγματα μαρουλιών, έπειτα από παρέμβαση, για 15 ημέρες, είτε με τρισθενές, είτε με εξασθενές χρώμιο, συγκέντρωσης 80 μg Cr/L, είναι παρόμοια με την συγκέντρωση του μετάλλου στο τυφλό δείγμα, στο οποίο δεν υπήρξε παρέμβαση (0,045 μg Cr/g υγρού δείγματος).

*Τέλος, από τη μελέτη ειδοταυτοποίησης του εξασθενούς χρωμίου, μέσω εκχύλισής του από το εξεταζόμενο δείγμα, με διάλυμα ανθρακικού νατρίου, προκύπτει το συμπέρασμα ότι:*

- Το ποσοστό του χρωμίου στο κλάσμα που εκχυλίστηκε με ανθρακικό νάτριο (και το οποίο, βάσει προηγούμενων μελετών, αντιστοιχεί σε εξασθενές χρώμιο), σε σχέση με το ολικό χρώμιο του δείγματος, διαφέρει σημαντικά μεταξύ των δειγμάτων από τις δύο διαφορετικές περιοχές που εξετάστηκαν. Ωστόσο, η απόλυτη συγκέντρωση του στοιχείου στο κλάσμα αυτό, είναι παρόμοια και για τα δύο εξεταζόμενα δείγματα.

Επομένως, τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στην παρούσα μελέτη, δίνουν σημαντικές πληροφορίες, σχετικά με τα επίπεδα χρωμίου σε προϊόντα λαχανικών ευρείας κατανάλωσης, από έναν μέσο Έλληνα. Επίσης, με βάση τις μετρήσεις ολικού χρωμίου στα προϊόντα αυτά, και στοιχεία από την βάση δεδομένων διατροφικών συνηθειών DAFNE, έγινε μια πρώτη εκτίμηση, σχετικά με την μέση ημερήσια πρόσληψη χρωμίου από έναν μέσο Έλληνα, και κατά πόσο η πρόσληψη αυτή βρίσκεται εντός των συνιστώμενων δόσεων τρισθενούς χρωμίου που έχει θεσπίσει το NRC. Ωστόσο, προκειμένου να εξαχθούν περισσότερο ακριβή και αξιόπιστα συμπεράσματα, απαιτείται μια πιο συστηματική μελέτη με μεγαλύτερο αριθμό δειγμάτων, ανά λαχανικό, και περισσότερα προϊόντα υπό εξέταση.

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 
- <sup>1</sup> A. K. Shanker, C. Cervantes, H. Loza-Tavera and S. Avudainayagam, *Environ. Intern.*, 2005, **31**, 739.
- <sup>2</sup> J. Emsley, "*Chromium. Nature's Building Blocks*": *An A-Z Guide to the Elements*. Oxford, England, UK: Oxford University Press, 2001, pp. 495.
- <sup>3</sup> T. Becquer, C. Quantin, M. Sicot and J. P. Boudot, *Sci. Total Environ.*, 2003, **301**, 251.
- <sup>4</sup> J. O. Nriagu, *Production and uses of chromium. Chromium in natural and human environment*, New York, USA, John Wiley and Sons, 1988. p. 81.
- <sup>5</sup> World Health Organization, *Inorganic chromium(III) compounds, (Concise international chemical assessment document, 76)*, 2006, Geneva.
- <sup>6</sup> ATSDR, *Toxicological profile for chromium, Agency for Toxic Substances and Disease Registry*, United States Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2000, Atlanta, GA.
- <sup>7</sup> D. C. Adriano, *Trace Elements in the Environment*, New York, Springer, Verlag, 1986, p. 105.
- <sup>8</sup> J. Kotas and Z. Stasicka, *Environ. Pollut.*, 2000, **107**, 263.
- <sup>9</sup> J. Barnhart, *J. Soil Contam.*, 1997, **6**, 561.
- <sup>10</sup> S. Avudainayagam, M. Megharaj, G. Owens, R.S. Kookana, D. Chittleborough and R. Naidu, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 2003, **178**, 53.
- <sup>11</sup> R. J. Bartlett and B. R. James, *Mobility and bioavailability of chromium in soils. in Nriagu JO, Nieboer E (eds) Chromium in Natural and Human Environments*, Wiley, New York, 1988, p. 276.
- <sup>12</sup> E. E. Cary, *Chromium in air, soil and natural waters. New York, NY*, Elsevier Biomedical Press, 1982, p. 49.
- <sup>13</sup> L. M. Calder, *Adv. Env. Sci. Technol.*, 1988, **20**, 215.
- <sup>14</sup> B. R. James and R. J. Bartlett, *J. Environ. Qual.*, 1983c, **12**, 169.
- <sup>15</sup> J. B. Bartlett, *Environ. Health Perspect.*, 1991, **92**, 17.

- 
- <sup>16</sup> B. K. Handa, Occurrence and distribution of chromium in natural waters of India. In: Nriagu, J.O., Nieboer, E. (Eds.), *Chromium in Natural and Human Environments*, Wiley Interscience, New York, 1988. p. 189-215.
- <sup>17</sup> B. R. James and R. J. Bartlett, *J. Environ. Qual.*, 1984, **13**, 67.
- <sup>18</sup> J. F. Pacyna and J. O. Nriagu, in *Chromium in the Natural and Human Environments*; J. O. Nriagu, E. Nieboer., Eds., Wiley and Sons, New York, 1988, p. 105.
- <sup>19</sup> W. H. Schroeder, M. Dobson, D. M. Kane and N. D. Johnson, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 1987, **37**, 1267.
- <sup>20</sup> C. Seigneur and E. Constantinou, *Environ. Sci. Technol.*, 1995, **29**, 222.
- <sup>21</sup> S. L. Freiss, *Sci. Tot. Environ.*, 1989, **86**, 109.
- <sup>22</sup> S. E. Kaczynski and R. J. Kieber, *Environ. Sci. Technol.*, 1993, **27**, 1572.
- <sup>23</sup> S. Beaublen, J. Nriagu, D. Blowes and G. Lawson, *Environ. Sci. Technol.*, 1994, **28**, 730.
- <sup>24</sup> G. J. DeJong and U. A. Brinkman, *Analyt. Chim. Acta*, 1978, **98**, 243.
- <sup>25</sup> L. M. Mayer, *Geochemistry of chromium in the oceans*. In: Wiley Interscience, New York, 1988, p. 173.
- <sup>26</sup> F. C. Richard and A. C. M. Bourg, *Water Res.*, **25**, 1991, 807.
- <sup>27</sup> E. Merian, M. Anke, E. Ihnat and M. Stoeppler, *Metals and their compounds in the environment: occurrence, analysis and biological relevance*, VCH, Weinheim, Germany, 1991, 807.
- <sup>28</sup> L. Campanella, *Problems of speciation of elements in natural waters: the case of chromium and selenium*. In: Caroli, S. (Ed.), *Element Speciation in Bioinorganic Chemistry*. Wiley Interscience, New York, 1996, p. 419.
- <sup>29</sup> R. E. Cranston and J. W. Murray, *Analyt. Chim. Acta*, 1978, **99**, 275.
- <sup>30</sup> R. J. Kieber, G. R. Helz, *Environ. Sci. Technol.*, 1992, **26**, 307±312.
- <sup>31</sup> IPCS Chromium, *World Health Organization, International Programme on Chemical Safety (Environmental Health Criteria 61)*, Geneva, 1988.
- <sup>32</sup> D. C. Schroeder and G. F. Lee, *Water Air Soil Pollut.*, 1975, **4**, 355.
- <sup>33</sup> D. Rai, L. E. Eary and J. M. Zachara, *Sci. Tot. Environ.*, 1989, **86**, 15.
- <sup>34</sup> J. D. Hem, *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*, 3<sup>rd</sup> ed., U.S., Geological Survey Water Supply Paper 2254, U.S. Government Printing Office, Washington DC, 1989, p.263.
- <sup>35</sup> G. Godgul and K. C. Sahu, *Environ. Geol.*, 1995, **25**, 251.
- <sup>36</sup> A. H. Truesdall and B. F. Jones, *Chem. Geol.*, 1969, **4**, 51.
- <sup>37</sup> J. Chung, R. G. Burau and R. J. Zasoski, *Water Air Soil Pollut.*, 2001, **128**, 407.
- <sup>38</sup> World Health Organisation, *Guidelines for drinking-water quality*, **Vol. 1**, Recommendations, 3<sup>rd</sup> edition, 1996.

- 
- <sup>39</sup> EPA, National Primary Drinking Water Standards, <http://www.water-research.net/standards.htm>
- <sup>40</sup> California Environmental Protection Agency, Office of Environmental Health Hazard Assessment, *Public Health Goal for Chromium in Drinking Water*, February, 1999.
- <sup>41</sup> E. E. Cary and J. Kubota, *J. Agric. Food Chem.*, 1990, **38**, 108.
- <sup>42</sup> E. W. D. Jr Huffman and H. W. Allaway, *J. Agric. Food Chem.*, 1973a, **21**, 982.
- <sup>43</sup> E. W. D. Jr Huffman and H. W. Allaway, *Plant Physiol.*, 1973b, **52**, 72.
- <sup>44</sup> F. T. Davies, D. Puryear, R. J. Newton, J. N. Egilla and J. A. S. Grossi, *J. Plant Nutr.*, 2002, **25**, 2389.
- <sup>45</sup> C. Cervantes, J. C. Garcia, S. Devars, F. G. Corona, H. L. Taverna and J. T. Carlos, *FEMS Microbiol. Rev.*, 2001, **25**, 335-347.
- <sup>46</sup> A. Wallace, S. M. Soufi, J. W. Cha and E. M. Romney, *Plant Soil*, 1976, **44**, 471.
- <sup>47</sup> V. Ramachandran, T. J. D'Souza and K. B. Mistry, *J. Nucl. Agric. Biol.*, 1980, **9**, 126.
- <sup>48</sup> E. Lendinez, M. L. Lorenzo, C. Cabrera and M. C. Lopez, *Sci. Total Environ.*, 2001, **278**, 183.
- <sup>49</sup> J. Feng, D. Lin, A. Zheng and N. Cheng, *Diabetes*, 2005, **51**, A469.
- <sup>50</sup> R. A. Anderson, *J. Am. Coll. Nutr.*, 1998, **17**, 548.
- <sup>51</sup> Institute of Medicine (IOM), 2001. Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc. National Academy Press, Washington, DC
- <sup>52</sup> US Environmental Protection Agency (EPA). 1998. Toxicological Review of Trivalent Chromium (CAS No. 16065-83-1). In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS). Washington, DC. August
- <sup>53</sup> W. W. Campbell, J. L. Beard, L. J. Joseph, S. L. Davey and W. J. Evans, *Am. J. Clin. Nutr.*, 1997, **66**, 944.
- <sup>54</sup> R. A. Anderson, A. S. Kozlovsky, *Am. J. Clin. Nutr.*, 1985, **41**, 1177.
- <sup>55</sup> R. A. Anderson, N. A. Bryden and M. M. Polansky, *Eur. J. Appl. Physiol. Occup. Physiol.*, 1991, **63**, 146.
- <sup>56</sup> R. A. Anderson and N. A. Bryden, *J. Agric. Food Chem.*, 1983, **31**, 308.
- <sup>57</sup> R. A. Anderson and N. A. Bryden and K. A. Patterson, *Am. J. Clin. Nutr.*, 1993, **57**, 519.
- <sup>58</sup> D. C. Harris, *Biochemistry*, 1977, **16**, 560.
- <sup>59</sup> L. L. Jr Hopkins and K. Schwarz, *Biochim. Biophys. Acta*, 1964, **90**, 484.
- <sup>60</sup> R. A. Anderson and M. M. Polansky, *J. Nutr.*, 1983, **113**, 276.
- <sup>61</sup> International Agency for Research on Cancer (IARC), *IARC Monographs of the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans: Chromium, Nickel and Welding*, IARC, Lyon, 1990, p. 49

- 
- <sup>62</sup> R. A. Anderson, M. M. Polansky and N. A. Bryden, *Am. J. Clin. Nutr.*, 1991, **54**, 909.
- <sup>63</sup> R. A. Anderson, *Sci. Total Environ.*, 1981, **17**, 13.
- <sup>64</sup> A. Kabata-Pendias, Trace elements in soils and plants, Boca Raton, FL: CRC Press; 2001
- <sup>65</sup> E. G. Offenbacher and F. X. Pi-Sunyer, *J. Agric. Food Chem.*, 1983, **31**, 89.
- <sup>66</sup> Frolich W., *Eur. J. Clin. Nutr.*, 1995, **49**, S116.
- <sup>67</sup> R. A. Anderson, N. A. Bryden, M. M. Polansky and S. Reiser, *Am. J. Clin. Nutr.*, 1990, **51**, 864.
- <sup>68</sup> Z. Krejpcio, *Pol. J. Environ. Stud.*, 2001, **10**, 399.
- <sup>69</sup> W. Mertz and E. E. Roginski, *Newer trace elements in nutrition*, eds Dekker, New York, 1971, 123.
- <sup>70</sup> R. A. DiSilvestro and E. Dy, *J. Trace Elem. Med. Biol.*, 2007, **21**, 120.
- <sup>71</sup> National Research Council, *Recommended dietary allowances*, National Academic Press, 1989, Washington.
- <sup>72</sup> Committee on Medical Aspects of Food Policy, *Dietary reference values for food energy and nutrients for the United Kingdom: report of the panel on dietary reference*, Her Majesty's Stationery Office, 1991, London.
- <sup>73</sup> M. S. Bratakos, E. S. Lazos and S. M. Bratakos, *Sci. Total Environ.*, 2002, **290**, 47.
- <sup>74</sup> G. H. Biego, M. Joyeux, P. Hartemann and G. Debry, *Sci. Total Environ.*, 1998, **217**, 27.
- <sup>75</sup> M. I. Haro, M. N. Vazquez and R. M. Pacheco, *Arch. Latin. Nutr.*, 2001, **51**, 105.
- <sup>76</sup> J. M. Llobet, S. Granero, S. Sxhuhmacher, J. Corbella and J. L. Domingo, *Trace Elem. Electrol.*, 1998, **15**, 136.
- <sup>77</sup> Ινστιτούτο Γεωλογικών Μεταλλευτικών Ερευνών, Π. Γιαννόπουλος, Αναγνωριστική υδρογεωλογική-υδροχημική έρευνα ποιοτικής επιβάρυνσης των υπόγειων νερών της ευρύτερης περιοχής της λεκάνης του Ασωπού Ν. Βοιωτίας, Αθήνα, 2008.
- <sup>78</sup> C. Vasilatos, I. Megremi, M. Economou-Eliopoulos and I. Mitsis, *Hel. J. Geosc.*, 2008, **43**, 57.
- <sup>79</sup> E. Βουτσαδάκη, *Μεταπτυχιακή Διατριβή*, Πανεπιστήμιο Κρήτης, 2009.
- <sup>80</sup> I. Zabetakis, University of Athens, Greece, "Tracing the Link between Pollution and the Food Production in the Asopos Area, Greece", 7<sup>th</sup> Aegean Analytical Chemistry Days, Sept. 29-Oct. 03, 2010, Lesvos, Greece.
- <sup>81</sup> R. Thomas, Practical guide to ICP-MS. *A tutorial for beginners*, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2nd edition, 2008.
- <sup>82</sup> R. Thomas, *Spectroscopy*, 2001, **16(5)**, 56.
- <sup>83</sup> R. Thomas, *Spectroscopy*, 2001, **16(6)**, 26.
- <sup>84</sup> R. Thomas, *Spectroscopy*, 2001, **16(7)**, 26.
- <sup>85</sup> R. Thomas, *Spectroscopy*, 2001, **16(9)**, 38.

- 
- <sup>86</sup> R. Thomas, *Spectroscopy*, 2001, **16(10)**, 44.
- <sup>87</sup> R. Thomas, *Spectroscopy*, 2002, **17(4)**, 34
- <sup>88</sup> D. A. Skoog, F. James Holler and T. A. Nieman, *Αρχες της Ενόργανης Ανάλυσης*, 5η έκδοση, Μετάφραση, 2002.
- <sup>89</sup> L. Elci, U. Divrikli, A. Akdogan, A. Hol, A. Cetin and M. Soylak, *J. Hazard. Material.*, 2010, **173**, 778.
- <sup>90</sup> N. Panichev, K. Mandiwana, M. Kataeva and S. Siebert, *Spectroch. Acta Part B*, 2005, **60**, 699.
- <sup>91</sup> C. Vasilatos, I. Megremi, M. Economou-Eliopoulos and I. Mitsis, *Hell. J. Geos.*, **43**, 57.
- <sup>92</sup> Ε. Βουτσαδάκη, *Μεταπτυχιακή Διατριβή*, Πανεπιστήμιο Κρήτης, 2009.
- <sup>93</sup> Μετρήσεις σε δείγματα νερού της ΔΕΥΑΗ από περιοχές του Ηρακλείου, Εργαστήριο Ειδιοταυτοποίησης Στοιχείων, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, 2008.
- <sup>94</sup> M. Schuhmacher, J. L. Domingo, J. M. Llobet and J. Corbella, *Sci. Tot. Environ.*, 1993, **132**, 3.
- <sup>95</sup> European Commission Health & Consumer Protection Directorate – General Directorate - Scientific Opinions C2 - Management of scientific committees; scientific co-operation and networks, *Scientific Committee on Food Opinion of the Scientific Committee on Food on the Tolerable Upper Intake Level of Trivalent Chromium*, 4 April, 2003.
- <sup>96</sup> A. Trichopoulou and P. Efstathiades, The changing pattern of nutrition and disease-incidence in Greece. Athens, Greece: Presented at the Euronut Workshop on ‘Nutrition Surveillance, 1986.
- <sup>97</sup> A. Trichopoulou and T. Vassilakou, Per capita availability of foods in Greece, 1981–1982 and 1987–1988 Athens: National Center for Nutrition, National School of Public Health, 1995
- <sup>98</sup> E. W. D. Huffman and J. W. H. Allaway, *Plant. Physiol.*, 1973, **52**, 72.