



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΕΙΑΣ»
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ «ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ»**

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Μελέτη της δυνατότητας μείωσης της βιοδιαθεσιμότητας
μετάλλων μέσω της σύμπλεξης με οργανικούς
υποκαταστάτες φυτικών προϊόντων: Η περίπτωση του
χαλκού σε εμπορικά διαθέσιμα ξύδια.**

**ΜΠΑΚΑΛΟΥ ΕΥΑΝΘΙΑ
ΑΜ: 91507**

**ΑΘΗΝΑ
ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2018**

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Μελέτη της δυνατότητας μείωσης της βιοδιαθεσιμότητας μετάλλων μέσω της σύμπλεξης με οργανικούς υποκαταστάτες φυτικών προϊόντων: Η περίπτωση του χαλκού σε εμπορικά διαθέσιμα ξύδια.

ΜΠΑΚΑΛΟΥ ΕΥΑΝΘΙΑ

A.M.: 91507

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:
Δασενάκης Εμμανουήλ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Νικόλαος Καλογερόπουλος
Καθηγητής

Αναπλ. Καθηγητής
Μπακέας Ευάγγελος

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 11/10/2018

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το ξύδι αποτελεί ένα ιδιαίτερα δημοφιλές συστατικό της κουζίνας πολλών λαών ανά τον κόσμο, με μακραίωνη ιστορία που φτάνει έως τις απαρχές του ανθρώπινου πολιτισμού. Η ευχάριστη οξύτητα που προσδίδει στο φαγητό, σε συνδυασμό με την χαμηλό κόστους διαδικασία παραγωγής του και την αφθονία των πρώτων υλών του είναι παράγοντες που συμβάλλουν στη μεγάλη του απήχηση. Το εύρος της χρήσης του καθιστά απαραίτητη τη μελέτη της επίδρασης που έχει στον ανθρώπινο οργανισμό και την αποσαφήνιση πιθανών ωφελών ή κινδύνων σε αυτόν.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη και ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός της οργανικής ύλης που εμπεριέχεται σε διαφορετικές ποικιλίες ξυδιών, όπως βαλσαμικά, οίνου και φρούτων, μέσω του προσδιορισμού της συμπλεκτικής ικανότητας ιόντων χαλκού (Copper Complexing Capacity, LT). Η αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιήθηκε ήταν η Διαφορική Παλμική Ανοδική Αναδιαλυτική Βολταμμετρία (DPASV, Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry). Η περιεκτικότητα των ξυδιών στα ιχνοστοιχεία Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Cd, Cs, Ba, Pb προσδιορίστηκε με τη χρήση φασματομέτρου επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος με ανιχνευτή φασματογράφο μάζας (ICP-MS).

Τα αποτελέσματα έδειξαν καλή ικανότητα σύμπλεξης ιόντων μετάλλων από τα διάφορα ξύδια - κυρίως τα μπ βαλσαμικά αλσάμικα και αναδεικνύουν το ξύδι ως ωφέλιμο στοιχείο της ανθρώπινης διατροφής καθώς και πηγή ιχνοστοιχείων του οποίου η καθημερινή κατανάλωση σε φυσιολογικά επίπεδα μπορεί να μειώσει τη βιοδιαθεσιμότητα των ελεύθερων τοξικών μετάλλων στον ανθρώπινο οργανισμό.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Χημεία Περιβάλλοντος

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: ξύδι, χαλκός, συμπλεκτική ικανότητα, οργανικοί υποκαταστάτες, ιχνοστοιχεία

ABSTRACT

Vinegar is a very popular ingredient of the cuisine of many cultures over the world with a long history, tracing back to the dawning of human civilization. The pleasant acidity of its flavor, in conjunction with its cheap production methods as well as the abundance of its raw materials, contributes to its popularity. From this popularity arises the need to study the effects of vinegar to human health and the clarification of potential benefits and dangers from its use.

The purpose of this thesis is to study the physicochemical characterization of organic matter contained in different varieties of vinegars, such as balsamic, wine and fruit, by determining Copper Complexing Capacity of Cu ions (LT). The analytical technique used was Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry (DPASV). The content of vinegars in the trace elements Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Cd, Cs, Ba, Pb was determined by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS).

The results showed a significant release of copper organic ligands, particularly by balsamic vinegars marking vinegar as a beneficial part of the human diet, as well as a source of trace elements with the daily consumption of which within normal levels may reduce toxic metals' bioaccessibility in the human body.

SUBJECT AREA: Environmental Chemistry

KEYWORDS: vinegar, copper, complexing capacity, organic ligands, trace elements

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος του Τμήματος Χημείας του Ε.Κ.Π.Α.

Ευχαριστώ τον Καθηγητή κ. Μιχαήλ Σκούλλο για τη δυνατότητα που μου έδωσε να παρακολουθήσω το Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα σπουδών Χημείας με ειδίκευση Χημεία και Τεχνολογία Περιβάλλοντος και τον Καθηγητή κ. Εμμανουήλ Δασενάκη για την καθοδήγηση που παρείχε καθ'όλη τη διάρκεια του Προγράμματος.

Ευχαριστώ ιδιαίτερω την Δρ. Σακελλάρη Αικατερίνη για την αμέριστη καθοδήγηση της κατά την εκπόνηση της εργασίας μου. Ο επαγγελματισμός της σε συνδυασμό με την άκρως ανθρώπινη προσέγγιση της, η βοήθεια της και η υπομονή της αποτέλεσε κινητήριο δύναμη για μένα και ήταν καθοριστική ώστε να φτάσω στην ολοκλήρωση του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών μου και της διπλωματικής εργασίας μου.

Ακόμη θα ήταν παράλειψη μου να μη ευχαριστήσω τη μητέρα μου Κωνσταντία και τα αδέρφια μου Θανάση και Γιώργο για τη έμπρακτη στήριξη και την αγάπη τους, καθώς και ένα μεγάλο ευχαριστώ στο σύντροφο μου Γεράσιμό Μαθιόπουλο που μου δίνει δύναμη να βελτιώνω τον εαυτό μου και να εξελίσσομαι στηρίζοντας τις επιλογές μου.

Τέλος θα ήθελα να αφιερώσω την εργασία μου στον πατέρα μου Θεόδωρο Μπακαλό.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	11
2. ΤΟ ΞΥΔΙ.....	13
2.1 Γενικά για το ξύδι.....	13
2.2 Η διαδικασία της ζύμωσης.....	13
2.3 Οξειδωτική Ζύμωση.....	16
2.4 Παραγωγή του ξυδιού.....	17
2.5 Η Ιστορία του ξυδιού.....	17
2.6 Ποικιλίες ξυδιού.....	18
3. ΜΕΤΑΛΛΑ.....	19
3.1 Όρισμός και βασικές ιδιότητες.....	19
3.2 Ταξινόμηση μετάλλων βάσει χημικής συγγένιας με υποκαταστάτες.....	19
3.3 Αργίλιο.....	21
3.4 Βανάδιο.....	22
3.5 Χρώμιο.....	23
3.6 Μαγγάνιο.....	24
3.7 Σίδηρος.....	25
3.8 Κοβάλτιο.....	26
3.9 Νικέλιο.....	27
3.10 Χαλκός.....	28
3.11 Ψευδάργυρος.....	29
3.12 Γάλλιο.....	29
3.13 Αρσενικό.....	29
3.14 Ρουβίδιο.....	29
3.15 Στρόντιο.....	29
3.16 Κάδμιο.....	30

3.17	Καίσιο.....	30
3.18	Βάριο.....	30
3.19	Μόλυβδος.....	30
3.20	Χρήση των μετάλλων από τον άνθρωπο.....	30
3.21	Βιολογική σημασία των μετάλλων.....	31
3.22.1	Τοξικότητα των μετάλλων.....	32
3.22.2	Τοξικότητα του χαλκού.....	33
4.	ΣΥΜΠΛΕΚΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΙΟΝΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ.....	35
4.1	Ορισμός.....	35
4.2	Βολταμετρικές μέθοδοι.....	36
4.2.1	Ορισμοί.....	36
4.2.2	Βολταμετρία.....	36
4.2.3	Πολαρογραφία.....	37
4.2.4	Πειραματική διάταξη Πολαρογραφίας.....	40
4.2.5	Εφαρμογές της πολαρογραφίας.....	41
4.3	Προσδιορισμός ικανότητας σύμπλεξης ιόντων χαλκού σε δείγματα ξυδιών..	42
5.	ΔΕΙΓΜΑΤΑ.....	44
6.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	46
6.1	Προσδιορισμός συμπλεκτικής ικανότητας ιόντων Cu και σταθεράς σχηματισμού.....	46
6.2	Προσδιορισμός ιχνοστοιχείων.....	48
6.3	Προσδιορισμός ολικού οργανικού άνθρακα.....	48
7.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	50
7.1	Συμπλεκτική ικανότητα ιόντων Cu.....	50
7.2	Ιχνοστοιχεία.....	57

8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	68
ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	70

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Κύριες μεταβολικές οδοί παραγωγής προϊόντων ζύμωσης από συζυγή βάση πυρροβικού οξέος.....	15
Σχήμα 2: Μεταβολική οδός της αλκοολικής ζύμωσης στον μύκητα <i>S. cerevisiae</i>	16
Σχήμα 3: Σχέση μεταξύ φαρανταϊκού i_f και χωρικού i_c ρεύματος σε πολαρογράφημα συνεχούς ρεύματος.....	40
Σχήμα 4: Διάγραμμα διαφορικής παλμικής πολαρογραφίας με προσθήκης γνωστής ποσότητας μετάλλου (CC_{Me}) για αδρανή φυσικά συστήματα.....	43

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Αλουμίνιο.....	21
Εικόνα 2: Βανάδιο.....	22
Εικόνα 3: Χρώμιο.....	23
Εικόνα 4: Μαγγάνιο.....	24
Εικόνα 5: Σίδηρος.....	25
Εικόνα 6: Νικέλιο.....	27
Εικόνα 7: Αυτοφυής χαλκός.....	28
Εικόνα 8: Ηλεκτροχημικός αναλυτής ECO-CHEMIE με κυψελίδα τριών ηλεκτροδίων της Metrohm.....	46
Εικόνα 9: Κυψελίδα μέτρησης του ηλεκτροχημικού αναλυτή.....	47

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Κωδικοποίηση των δειγμάτων ξυδίων.....	45
Πίνακας 2: Τιμές L_T , $\log K$, TOC, pH, λόγος L_T/TOC και συγκεντρώσεις C_u για δείγματα ξυδίων.....	52
Πίνακας 3: Σύγκριση μέσων τιμών, εύρους τιμών και διάμεσων τιμών L_T , $\log K$, TOC, pH, λόγου L_T/TOC & συγκεντρώσεων C_u για τις επιμέρους ομάδες δειγμάτων του Πίνακα 2.....	55
Πίνακας 4: Συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων για δείγματα ξυδίων.....	61
Πίνακας 5: Σύγκριση μέσων τιμών, εύρους τιμών και διάμεσων τιμών συγκεντρώσεων ιχνοστοιχείων.....	65
Πίνακας 6: Σύγκριση τιμών L_T / TOC σε δείγματα Βοτάνων, Μπύρας, Καφέ και Ξυδιού.....	67

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το ξύδι έχει μακράιωνη ιστορία και έχει διδάξει τον άνθρωπο πολλά για τη ζύμωση και τις μικροβιακές βιομετατροπές γενικότερα. Παρ' όλα αυτά το ξύδι ανέκαθεν θεωρείτο ο «φτωχός συγγενής» των προϊόντων ζυμωτικών διεργασιών: Δεν θεωρείται τρόφιμο από μόνο του, δεν έχει ιδιαίτερη θρεπτική αξία και μάλιστα παράγεται από τη ζύμωση θρεπτικότερων προϊόντων. Αυτό όμως δεν έχει αποτελέσει εμπόδιο στο να γίνει ένα από τα βασικά συστατικά της κουζίνας πολλών χωρών ανά τον κόσμο και να βρει και άλλες χρήσεις, από συντηρητικό τροφίμων έως ακόμα και καθαριστικό σκεύασμα λόγω της οξύτητάς του. Ο κύριος λόγος για την επιτυχία του ξυδιού είναι η ευκολία της παρασκευής του, από απορριφθέντα για άμεση κατανάλωση φρούτα, πλεονάσματα αγροτικής παραγωγής και παρα-προϊόντα της βιομηχανίας τροφίμων. Σταφύλια, μήλα, μέλι, δημητριακά και οίνος είναι οι πιο κοινές πρώτες ύλες των ξυδιών. Η φθηνή πρώτη ύλη συνδυάζεται με μια απλή και ανέξοδη διαδικασία παραγωγής με τη χρήση μαγιάς σε πρώτο στάδιο και καλλιιεργιών βακτηριών σε δεύτερο, μέσω της οποίας πρακτικά οποιαδήποτε ζυμώσιμη πηγή υδατανθράκων μπορεί να μετατραπεί σε ξύδι. Έτσι το ξύδι παράγεται σε τεράστιες ποσότητες παγκοσμίως και καταναλώνεται καθημερινά από μεγάλο μέρος του παγκόσμιου πληθυσμού. [1]

Αρκετές μελέτες έχουν δείξει ότι το ξύδι έχει τη δυνατότητα να δρα κατά της παχυσαρκίας, του διαβήτη, των καρδιαγγειακών διαταραχών, του καρκίνου και των μικροβιακών λοιμώξεων. Καθημερινή λήψη ποτού που περιέχει 15 mL ξύδι (750 mg οξικού οξέος) αναφέρθηκε ότι βελτιώνει τις ασθένειες που σχετίζονται με τον τρόπο ζωής, όπως η υπέρταση και η παχυσαρκία. Η παρουσία οξικού οξέος και άλλων συστατικών του ξυδιού θα μπορούσαν να είναι υπεύθυνα για το θεραπευτικό αποτέλεσμα με πολλαπλά οφέλη για τον ανθρώπινο οργανισμό. [78]

Αυτά τα οφέλη οφείλονται σε διάφορους τύπους πολυφαινολών, μικροθρεπτικά συστατικά και άλλες βιοδραστικές ενώσεις που βρίσκονται στο ξύδι, γεγονός που συμβάλλει στη φαρμακολογική του δράση. Μεταξύ άλλων, το ξύδι εμφανίζει αντιμικροβιακές, αντιδιαβητικές, αντιοξειδωτικές, αντι-παχυσαρκιακές και αντιυπερτασικές δράσεις. Υπάρχουν πολλοί τύποι ξυδιού σε όλο τον κόσμο, συμπεριλαμβανομένων μαύρο ξύδι, ξύδι ρυζιού, βαλσάμικο ξύδι και ξύδι από λευκό κρασί. Όλα αυτά τα ξύδια παράγονται χρησιμοποιώντας διαφορετικές πρώτες ύλες, στελέχη και διαδικασίες ζύμωσης, δίνοντάς τους έτσι τις δικές τους μοναδικές γεύσεις. Η κύρια ένωση στο ξύδι είναι το οξικό οξύ, το οποίο δίνει στο ξύδι το ισχυρό, ξινό άρωμα και γεύση του. Άλλες ενώσεις που υπάρχουν στα ξύδια είναι κυρίως αλκοόλες, οξέα, εστέρες, αλδεΐδες και κετόνες. [79]

1.1 Σκοπός και στόχος

Τα τελευταία χρόνια διεξάγεται στο εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος του τμήματος Χημείας του ΕΚΠΑ ερευνητική δραστηριότητα που περιλαμβάνει, μεταξύ άλλων, τη διερεύνηση του οργανικού υλικού που περιέχεται σε διάφορες περιπτώσεις τροφίμων και πότων (πχ. Ζύθων, αφεψημάτων, ροφημάτων καφέ, εδωδιμων αλάτων κλπ) και τη σύμπλεξη του με τον χαλκό.

Στην παρούσα εργασία μελετάται η φύση του οργανικού υλικού και η περιεκτικότητα σε ιχνοστοιχεία σε διάφορες ποικιλίες ξυδιών. Οσον αφορά της συμπλεκτικής ικανότητας είναι η πρώτη προσπάθεια που γίνεται για την συγκεκριμένο τύπο δείγματος, καθώς δεν υπάρχουν μέχρι στιγμής συναφή δημοσιευμένα στοιχεία. Για τον σκοπό αυτό προσδιορίστηκαν η συμπλεκτική ικανότητα ιόντων Cu μέσω της Διαφορικής Παλμικής Ανοδικής Αναδιαλυτικής Βολταμμετρίας (DPASV), η συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα (Organic Carbon, OC) και οι συγκεντρώσεις σε Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Cd, Cs, Ba, Pb. Αναλύθηκαν έξι διακριτές ομάδες ξυδιών: βαλσαμικά, βαλσαμικά με μέλι, λευκού οίνου, ερυθρού οίνου και φρούτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΤΟ ΞΥΔΙ

2.1 Γενικά για το ξύδι

Το ξύδι είναι μαγειρικό σκεύασμα σε υγρή μορφή που αποτελείται από περίπου 5 έως 10% οξικό οξύ, νερό και διάφορα ιχνοστοιχεία, μεταξύ των οποίων κάποια είναι πρόσθετα γεύσης. Το οξικό οξύ παράγεται με την οξειδωτική ζύμωση της αιθανόλης ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) με χρήση βακτηρίων [2]. Το ξύδι σήμερα χρησιμοποιείται κυρίως ως μαγειρικό συστατικό, αλλά ως ευκολότερα παραγόμενο ανα τους αιώνες ήπιο οξύ έχει αποκτήσει ιστορικά πλήθος άλλων χρήσεων, από ιατρικές και βιομηχανικές έως και οικιακές (χρησιμοποιείται ακόμα και σήμερα ως καθαριστικό γενικής χρήσης).

2.2 Η διαδικασία της ζύμωσης

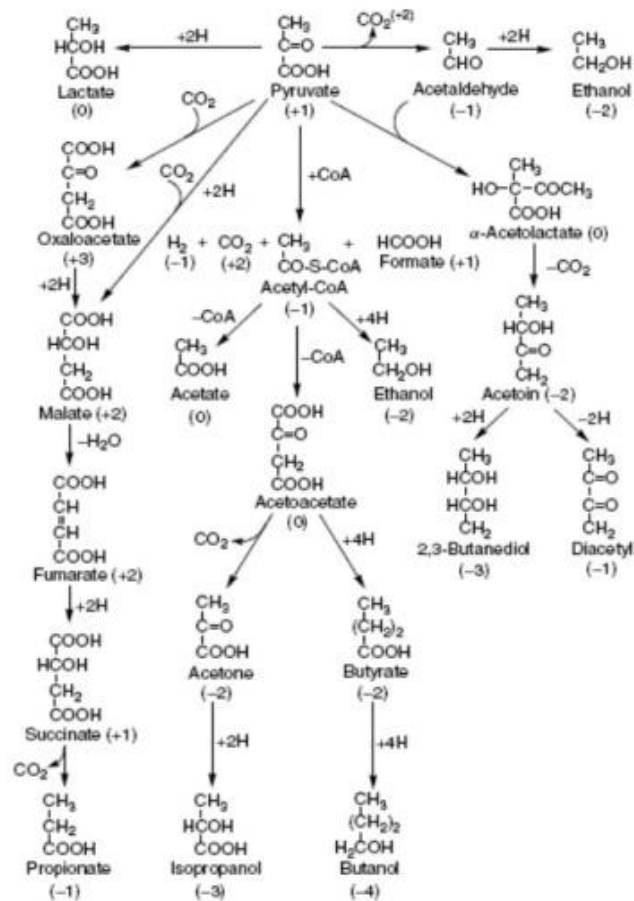
Ως ζύμωση καλείται η μεταβολική διεργασία κατά την οποία σάκχαρα αντιδρούν σε αναερόβιες συνθήκες και δίνουν ως προϊόντα οργανικά οξέα, αέρια ή αλκοόλες. Συμβαίνει σε μονοκύτταρους μύκητες (μαγιά) και βακτήρια, καθώς και σε μυϊκά κύτταρα σε συνθήκες έλλειψης οξυγόνου υπό τη μορφή της ζύμωσης γαλακτικού οξέος. Η επιστήμη που μελετά τις ζυμώσεις, ονομάζεται «ζυμολογία».

Η ζύμωση είναι η κύρια μέθοδος παραγωγής τριφωσφορικής αδενοσίνης (ATP - Adenosine Triphosphate) για τους μικροοργανισμούς και πραγματοποιείται με την αποικοδόμηση οργανικών θρεπτικών συστατικών σε αναερόβιες συνθήκες. [3] Ο άνθρωπος χρησιμοποιεί τη ζύμωση για την παραγωγή τροφίμων και ποτών από τη νεολιθική εποχή. Ζυμώσεις συμβαίνουν στην πεπτική οδό όλων των ζώων, συμπεριλαμβανομένου και του ανθρώπου.

Η ζύμωση αποτελεί βασική διεργασία εξαγωγής ωφέλιμης ενέργειας από οργανικά μόρια για τους ζωντανούς οργανισμούς - μαζί με την αερόβια αναπνοή και τη φωτοσύνθεση - και είναι η μόνη από τις παραπάνω διεργασίες που είναι κοινή για όλα τα βακτήρια και τους ευκαρυωτικούς

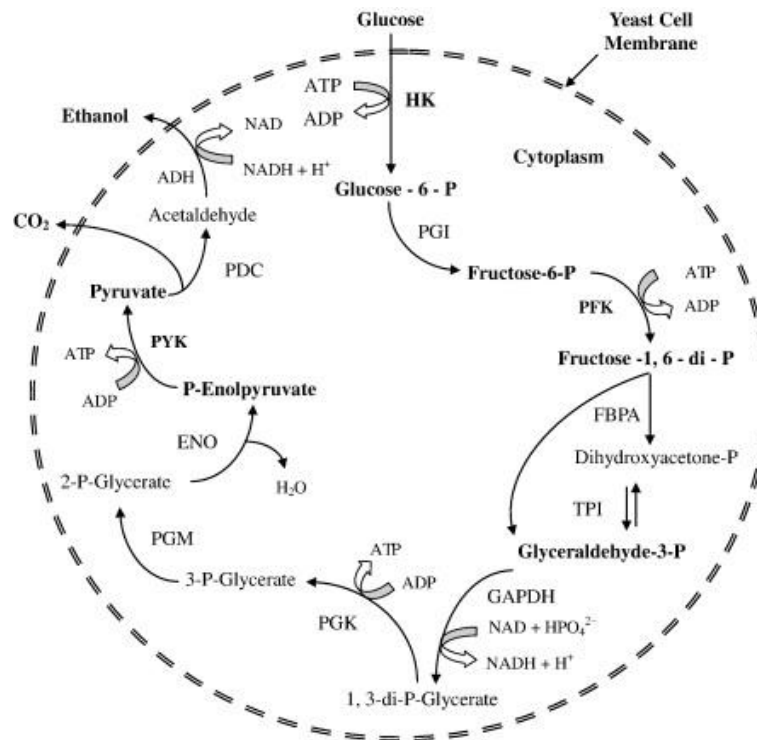
οργανισμούς. Για αυτό τον λόγο θεωρείται η παλαιότερη εξελικτικά μεταβολική οδός, όντας επίσης κατάλληλη για περιβάλλον το οποίο δεν διαθέτει ακόμα επαρκές οξυγόνο. [4] Η «μαγιά», ένας τύπος μονοκύτταρου μύκητα αναπτύσσεται σε όλα σχεδόν τα περιβάλλοντα που μπορούν να φιλοξενήσουν μικρόβια, από τις επιφάνειες των φυτών και πεπτικό σύστημα διάφορων ζώων μέχρι τα βάθη των ωκεανών, όπου συλλέγει σακχαρούχα υλικά για να παράξει αιθανόλη και διοξείδιο του άνθρακα [5]. Ο βασικός μηχανισμός της ζύμωσης είναι παρών και στα κύτταρα των πολυκύτταρων οργανισμών. Ζύμωση συμβαίνει στους μύες των θηλαστικών μετά από περιόδους έντονης άσκησης, με τη μείωση του διαθέσιμου οξυγόνου για καύσεις και έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή γαλακτικού οξέως. [6] Στα ασπώνδουλα είναι επίσης υπεύθυνη για την παραγωγή ηλεκτρικού οξέος και αλανίνης. [7] Τα ζυμωτικά βακτήρια παίζουν βασικό ρόλο στην παραγωγή μεθανίου σε πλήθος περιβαλλόντων, από την πεπτική οδό των βοοειδών έως και τα λιμναία ιζήματα. Παράγουν υδρογόνο, διοξείδιο του άνθρακα, οργανικές ρίζες και καρβοξυλικά οξέα. [8]

Ο γενικός βιοχημικός μηχανισμός της ζύμωσης είναι η αντίδραση του ανηγμένου νικοτιναμιδο-αδενινο-δινουκλεοτιδίου (Nicotinamide Adenine Dinucleotide, High-energy hydrogen - NADH) με ενδογενή, οργανικό αποδοχέα ηλεκτρονίων, ο οποίος είναι συνήθως η συζυγής βάση του πυρουβικού οξέος ($\text{CH}_3\text{COCOO}^-$) και παράγεται από σάκχαρα μέσω της διαδικασίας της γλυκόλυσης. Η αντίδραση παράγει οξειδωμένο νικοτιναμιδο-αδενινο-δινουκλεοτίδιο (NAD^+) μαζί με κάποιο προϊόν, όπως αιθανόλη, γαλακτικό οξύ, οξικό οξύ, διοξείδιο του άνθρακα και αέριο υδρογόνο.



Σχήμα 1: Κύριες μεταβολικές οδοί παραγωγής προϊόντων ζύμωσης από συζυγή βάση πυρουβικού οξέος [9]

Τα προϊόντα της ζύμωσης περιέχουν χημική ενέργεια (δεν είναι πλήρως οξειδωμένα, αλλά θεωρούνται παραπροϊόντα του μεταβολισμού, καθώς δεν μπορούν να υποστούν περαιτέρω επεξεργασία χωρίς τη χρήση οξυγόνου. Η ζύμωση συμβαίνει συνήθως σε αναερόβιο περιβάλλον. Παρουσία οξυγόνου το NADH και η συζυγής βάση του πυρουβικού οξέος αντιδρούν μέσω της διαδικασίας της αναπνοής για να παράξουν ATP. Η αναπνοή παράγει πολύ περισσότερη ATP από τη γλυκόλυση και για αυτό τον λόγο η ζύμωση σπάνια χρησιμοποιείται όταν υπάρχει διαθέσιμο οξυγόνο. Παρ' όλα αυτά κάποια είδη μαγιάς, όπως το *Saccharomyces cerevisiae* προτιμούν τη ζύμωση ακόμα και σε περιβάλλον αφθονίας οξυγόνου, εφόσον υπάρχει επαρκής ποσότητα σακχάρων. [10]



Σχήμα 2: Μεταβολική οδός της αλκοολικής ζύμωσης στον μύκητα *S. Cerevisiae* [11]

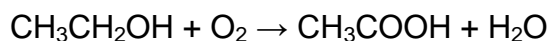
2.3 Οξειδωτική Ζύμωση

Η οξειδωτική ζύμωση -σε αντίθεση με την προαναφερθείσα τυπική, αναερόβια ζύμωση είναι αερόβια διεργασία που συμβαίνει στο εσωτερικό των βακτηρίων του οξικού οξέος (Acetic Acid Bacteria - AAB, οικογένεια *Acetobacteraceae*) και περιγράφει την οξείδωση οργανικών ενώσεων, όπως αυτή της αιθανόλης σε οξικό οξύ. Το οξικό οξύ (CH_3COOH) είναι το κύριο προϊόν του μεταβολισμού των AAB και παράγεται από τη βιομετατροπή της αιθανόλης ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) μέσω δύο αντιδράσεων οι οποίες καταλύονται από τα ένζυμα αλκοολική διυδρογενάση (alcohol dehydrogenase - ADH) και αλδευδική διυδρογενάση (aldehyde dehydrogenase - ALDH). Το ένζυμο της ADH καταλύει την οξείδωση της αιθανόλης σε ακεταλδεΐδη, η οποία στη συνέχεια μετατρέπεται σε οξικό οξύ από το ALDH και απελευθερώνεται στο περιβάλλον. Τα δύο αυτά συμπλέγματα διυδρογενάσης συνδέονται στενά με τον κύκλο της αναπνοής, ο οποίος μεταφέρει ηλεκτρόνια μέσω της ουμπικινόνης (ubiquinone, UQ) προς το οξυγόνο, το οποίο δρα ως τελικός αποδέκτης ηλεκτρονίων. Το οξικό οξύ που παράγεται από τη μερική οξείδωση της

αιθανόλης δύναται να οξειδωθεί εκ νέου από ομάδα ενζύμων ADH-ALDH μέσω του κύκλου τρικαρβοξυλικού οξέος, οδηγώντας στη λεγόμενη «υπεροξείδωση». [12]

2.4 Παραγωγή του ξυδιού

Οι εμπορικές ποικιλίες ξυδιού παράγονται με τις μεθόδους της ταχείας ή αργής ζύμωσης. Γενικά η μέθοδος αργής ζύμωσης χρησιμοποιείται σε «παραδοσιακά» ξύδια, στα οποία η ζύμωση λαμβάνει χώρα σε διάστημα από λίγους μήνες έως και ένα έτος και επιτρέπει τη σταδιακή συσσώρευση μάζας βακτηρίων στο διάλυμα. Στις ποικιλίες ταχείας ζύμωσης προστίθεται στο αρχικό αλκοολούχο διάλυμα έτοιμη καλλιέργεια βακτηρίων μέσα σε κυτταρίνη και αφήνεται να πραγματοποιηθεί η ζύμωση με παροχή αέρα. Το ξύδι με αυτό τον τρόπο μπορεί να παραχθεί σε διάστημα μιας έως τριών ημερών. Η οξειδωτική ζύμωση ακολουθεί την παρακάτω αντίδραση της αιθανόλης - που προκύπτει από προηγούμενη φάση αναερόβιας ζύμωσης - με το οξυγόνο, υπό την επίδραση βακτηρίων της οικογένειας *Acetobacteraceae*:



2.5 Η Ιστορία του ξυδιού

Η λέξη «ξύδι» ή ορθότερα «ξίδι» προέρχεται από το αρχαίο ελληνικό «οξύς», λέξη η οποία μοιράζεται την ίδια ρίζα με το επίθετο «οξύς-ία-ύ», υποδεικνύοντας υγρό - συνήθως κρασί με όξινη γεύση. Ανάλογη γλωσσολογική ρίζα μπορεί να βρεθεί και στο λατινικό *vinum acetum* (ξινό κρασί), καθώς και το *koe-metz* της Παλαιάς Διαθήκης, που μεταφράζεται ως 'αυτό που είναι ξινισμένο'. Γίνεται προφανές από τις γλωσσολογικές αυτές συγκρίσεις πως το ξύδι έχει μακρότατη ιστορία, οι απαρχές της οποίας χάνονται στην αυγή του ανθρώπινου πολιτισμού. Λίγα είναι γνωστά για την απαρχή του ξυδιού, πέρα από το ότι έμφανιζεται για πρώτη φορά με την ίδρυση των πρώτων αγροτικών κοινωνιών και την ανακάλυψη των ζυμωτικών διεργασιών με διάφορα φρούτα. Η συχνή

παρουσία του στα ιστορικά κείμενα και οι απεικονίσεις του σχεδόν πάντα μαζί με το κρασί οδηγούν στην υπόθεση πως δεν επινοήθηκε ως ξεχωριστή μέθοδος παραγωγής, αλλά μάλλον προέκυψε από σφάλμα κατά τη ζύμωση οίνου στον οποίο προσέδωσε ξινή γεύση. Είναι γενικώς αποδεκτό πως η παραγωγή οίνου ξεκίνησε στη Νεολιθική περίοδο, περίπου στα 8500-4000 π.Χ. άρα δεν είναι λάθος να υποτεθεί πως η πρώτη παραγωγή ξυδιού δεν άργησε να ακολουθήσει. Τα παλαιότερα ίχνη ξυδιού έχουν βρεθεί στην Αίγυπτο, σε πήλινα δοχεία ηλικίας 3000 π.Χ., ενώ γραπτές μαρτυρίες της χρήσης του έχουν βρεθεί σε Βαβυλωνιακές επιγραφές του 5000 π.Χ. Στην αρχαία Ελλάδα του 4ου αιώνα π.Χ. ο Ιπποκράτης μελέτησε την επίδρασή του στον ανθρώπινο οργανισμό και πρότεινε θεραπευτικές χρήσεις του. Από αυτό το σημείο κι έπειτα οι αναφορές στο ξύδι γίνονται πολυπληθείς και από τη ρωμαϊκή περίοδο, στον μεσαίωνα μέχρι και τη σημερινή εποχή η χρήση του ξυδιού συνεχίζεται αδιάκοπα και συναντάται σε όλες τις ηπείρους της γης. [13]

2.6 Ποικιλίες ξυδιού

- Ξύδι οίνου: Παράγεται από τη ζύμωση ερυθρών ή λευκών οίνων.
- βαλσαμικό ξύδι: Αρωματική παλαιωμένη ποικιλία ξυδιού, που παράγεται με τη ζύμωση μούστου λευκών σταφυλιών. Τα διαστήματα ωρίμανσης κυμαίνονται από 12 έως 25 έτη για τις πιο εκλεκτές ποικιλίες βαλσαμικού.
- Ξύδια φρούτων: Παράγονται από τη ζύμωση αποχυμωμένων φρούτων. Κοινές ποικιλίες είναι το μηλόξυδο και το ξύδι από ρόδι.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΜΕΤΑΛΛΑ

3.1 Όρισμός και βασικές ιδιότητες

Από τα 118 χημικά στοιχεία του περιοδικού πίνακα, περίπου τα 90 καλούνται «μέταλλα». Μέταλλα γενικώς είναι τα χημικά στοιχεία που παρουσιάζουν τις εξής ιδιότητες [14]:

- Απαντώνται σε στερεή κατάσταση σε συνθήκες επιφάνειας (μοναδική εξαίρεση ο υδράργυρος, που απαντάται σε υγρή κατάσταση)
- Παρουσιάζουν χαρακτηριστική μεταλλική λάμψη
- Είναι ελατά και όλκιμα
- Παρουσιάζουν υψηλή πυκνότητα σε σχέση με τα υπόλοιπα στοιχεία
- Έχουν σχετικά υψηλό σημείο τήξεως
- Παρουσιάζουν σχετικά υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα
- Διατάσσονται σε κρυσταλλικό πλέγμα με σύναψη μεταλλικών δεσμών μεταξύ των ατόμων τους [15]

3.2 Ταξινόμηση μετάλλων βάσει της χημικής τους συγγένειας με υποκαταστάτες

Παρακάτω δίνεται η ταξινόμηση των μετάλλων με βάση τους υποκαταστάτες με τους οποίους τείνουν να σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα.

- Μεταλλικά ιόντα τύπου A:

Σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με υποκαταστάτες που περιέχουν τα στοιχεία N, O και P. Χαρακτηρίζονται από υψηλό θετικό φορτίο και μικρή ακτίνα. Η σειρά χημικής συγγενείας τους με άτομα δότες των υποκαταστατών είναι η εξής: O>P>N>Cl>Br>I>S

- Μεταλλικά ιόντα τύπου B:

Σχηματίζουν κυρίως ομοιοπολικούς δεσμούς λόγω του μεγάλου αριθμού ηλεκτρονίων της εξωτερικής τους στοιβάδας. Η σειρά χημικής συγγένειας τους με άτομα δότες των υποκαταστατών είναι αντίστροφη αυτής των μεταλλικών ιόντων τύπου A: S>I>Br>N=Cl>N>P>O>F

Μεταλλικά ιόντα αυτού του τύπου συμμετέχουν σε βιολογικές διεργασίες.

- Μεταλλικά ιόντα ενδιάμεσου τύπου:

Παρουσιάζουν συμπεριφορά ενδιάμεση των τύπων A και B. Είναι απαραίτητα στους ζωντανούς οργανισμούς σε μικρές ποσότητες, ενώ σε μεγάλες συγκεντρώσεις μπορεί να γίνουν τοξικά.

3.3 Αργίλιο

Το αργίλιο (σύμβολο: Al, ατομικός αριθμός: 13), είναι ένα αργυρόλευκο, μαλακό, μη μαγνητικό και όλκιμο μέταλλο, το οποίο ανήκει στην ομάδα του βορίου του περιοδικού συστήματος. Αποτελεί περίπου το 8% κατά βάρος του στερεού φλοιού της γης και είναι το πιο άφθονο μέταλλο στον φλοιό καθώς και το τρίτο πιο άφθονο χημικό στοιχείο μετά το οξυγόνο και το πυρίτιο συνολικά στον πλανήτη μας. Ωστόσο επειδή είναι πολύ δραστικό χημικά, σπάνια εμφανίζεται στη φύση ως ελεύθερο μέταλλο και αντ' αυτού, συναντάται σε ένωση με περισσότερα από 270 διαφορετικά ορυκτά. Κύρια πηγή για τη βιομηχανική παραγωγή του μετάλλου, είναι ο βωξίτης. [16]

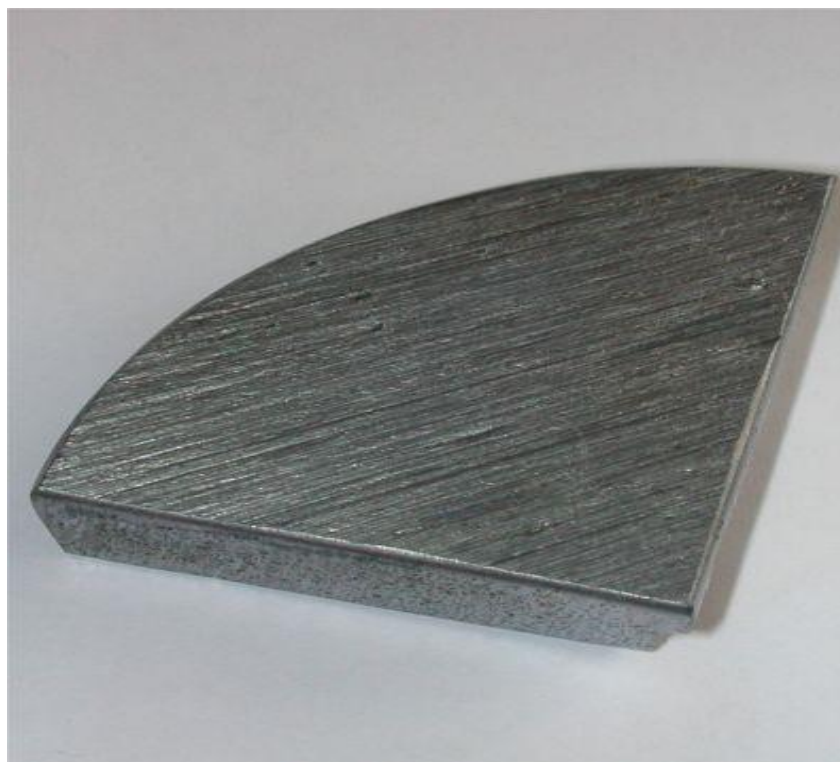


Εικόνα 1: Αργίλιο (Wikimedia.com)

3.4 Βανάδιο

Το βανάδιο (σύμβολο: V ατομικός αριθμός: 23) είναι ένα μέταλλο με ατομικό βάρος 50,9414 και ανήκει στην ομάδα της 1ης κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης. Είναι ένα μέσης σκληρότητας, όλκιμο, αργυρόχρωμο μέταλλο και ορισμένες πηγές περιγράφουν το βανάδιο ως «μαλακό», ίσως επειδή είναι όλκιμο και εύπλαστο όχι όμως εύθραυστο. [17] [18] Το βανάδιο είναι σκληρότερο από τα περισσότερα μέταλλα, παρουσιάζει μεγάλη ανθεκτικότητα στη διάβρωση, καθώς δεν προσβάλλεται από καυστικά αλκάλια, υδροχλωρικό και θειικό οξύ και οξειδώνεται στον αέρα περίπου στους 933 K (660 ° C, 1220 ° F).[19]

Σπάνια βρίσκεται ελεύθερο στη φύση, ωστόσο εάν απομονωθεί τεχνητά, σχηματίζει ένα στρώμα οξειδίου (παθητικοποίηση), το οποίο σταθεροποιεί κάπως το ελεύθερο μέταλλο έναντι περαιτέρω οξείδωσης. Το βανάδιο απαντάται στη φύση σε ενώσεις με περίπου 65 ορυκτά και σε αποθέσεις ορυκτών καυσίμων. [20]



Εικόνα 2: Βανάδιο [21]

3.5 Χρώμιο

Το χρώμιο (σύμβολο: Cr ατομικός αριθμός: 24) είναι το πρώτο στοιχείο της ομάδας 6 του περιοδικού πίνακα. Συνήθως απαντάται ως αργυρόχρωμο, γυαλιστερό, σκληρό και εύθραυστο μέταλλο με υψηλή θερμοκρασία τήξης. [22] Το όνομά του προέρχεται από την ελληνική λέξη «χρῶμα», επειδή πολλές ενώσεις του χρωμίου έχουν έντονα χρώματα. [23] Το χρώμιο είναι αξιοσημείωτο για τις μαγνητικές ιδιότητές του, αφού αποτελεί το μόνο στοιχειακό στερεό που παρουσιάζει αντισιδηρομαγνητική συμπεριφορά σε θερμοκρασία δωματίου (και χαμηλότερες θερμοκρασίες), η οποία από 38 °C και πάνω μετατρέπεται σε παραμαγνητική κατάσταση [24]. Όταν έρχεται σε επαφή με τον αέρα και παραμένει υφίσταται οξείδωση (παθητικοποίηση), με ένα λεπτό, προστατευτικό, επιφανειακό στρώμα να σχηματίζεται στην επιφάνεια του.

Το χρώμιο είναι το 22^ο πιο άφθονο στοιχείο στον γήινο φλοιό με μέση συγκέντρωση 100 ppm. [14] Οι ενώσεις χρωμίου βρίσκονται στο περιβάλλον από τη διάβρωση χρωμιούχων πετρωμάτων, τα οποία προέρχονται από ηφαιστειακές εκρήξεις.



Εικόνα 3: Χρώμιο (wikimedia.org)

3.6 Μαγγάνιο

Το μαγγάνιο (σύμβολο: Mn ατομικός αριθμός: 25), είναι μέταλλο με ατομικό βάρος 54,9380, έχει θερμοκρασία τήξης 1245 C° και θερμοκρασία βρασμού 1962 C°, ενώ ανήκει στην ομάδα της 1ης κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης. Μπορεί να βρεθεί σε ελεύθερη μορφή στη φύση (συνήθως σε συνδυασμό με τον σίδηρο) και σε πολλά μεταλλεύματα. Πήρε το όνομά του από την περιοχή της Μαγνησίας και είναι ένα αργυρόχρωμο μέταλλο που μοιάζει με τον σίδηρο. Είναι σκληρό και πολύ εύθραυστο, ωστόσο δύσκολο στην τήξη καθώς απαιτεί εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες, αλλά εύκολα μπορεί να υποστεί οξείδωση. [26] Το μαγγάνιο ως μέταλλο και τα ιόντα του είναι παραμαγνητικά. [27]

Το μαγγάνιο βρίσκεται στον φλοιό της γης σε συγκεντρώσεις περίπου 1000ppm, περιεκτικότητα που αντιστοιχεί σε 0.1 % του φλοιού της γης και το κατατάσσει ως το 12^ο πιο άφθονο στοιχείο του φλοιού. Το έδαφος περιέχει 7-9000 ppm μαγγανίου με μέσο όρο 440 ppm. Το θαλασσίνο νερό έχει περιεκτικότητα σε μαγγάνιο περίπου ίση με 10ppm και η ατμόσφαιρα περιέχει 0,01 μg/m³. Το μαγγάνιο εμφανίζεται κυρίως ως πυρολουσίτης MnO₂, βραουνίτης (Mn²⁺ Mn³⁺ 6) (SiO₁₂), [28] ψιλομέλας (Ba, H₂O)₂Mn₅O₁₀ και σε μικρότερο βαθμό ως ροδοχρωσίτης (MnCO₃). [28]



Εικόνα 4: Μαγγάνιο (wikimedia.org)

3.7 Σίδηρος

Ο σίδηρος (σύμβολο: Fe ατομικός αριθμός: 26), διακρίνεται ως μέταλλο της 1ης κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης με ατομικό βάρος 55,847. Έχει θερμοκρασία τήξης 1535 °C και θερμοκρασία βρασμού 2750 °C. Ο μεταλλικός ή αυτοφυής σίδηρος σπάνια συναντάται στην επιφάνεια της γης επειδή τείνει να οξειδώνεται, αλλά τα οξειδιά του είναι αρκετά διαδεδομένα. Αν και αποτελεί περίπου το 5% του φλοιού της γης, τόσο ο εσωτερικός όσο και ο εξωτερικός πυρήνας της γης πιστεύεται ότι αποτελούνται κατά ένα μεγάλο μέρος από κράμα σιδήρου-νικελίου που αποτελεί το 35% της μάζας της γης συνολικά. Ο Fe αποτελεί το πιο άφθονο χημικό στοιχείο στον πλανήτη και το τέταρτο πιο άφθονο στοιχείο στον στερεό φλοιό της γης, μετά το οξυγόνο (O), το πυρίτιο (Si) και το αργίλιο (Al). Το μεγαλύτερο μέρος του σιδήρου στην επιφάνεια της γης απαντάται σε ενώσεις με οξυγόνο ως οξειδία σιδήρου, όπως ο αιματίτης, ο γκαιτίτης και ο μαγνητίτης, ή ως σουλφίδια σιδήρου, όπως ο σιδηροπυρίτης. [29]



Εικόνα 5: Σίδηρος (wikimedia.org)

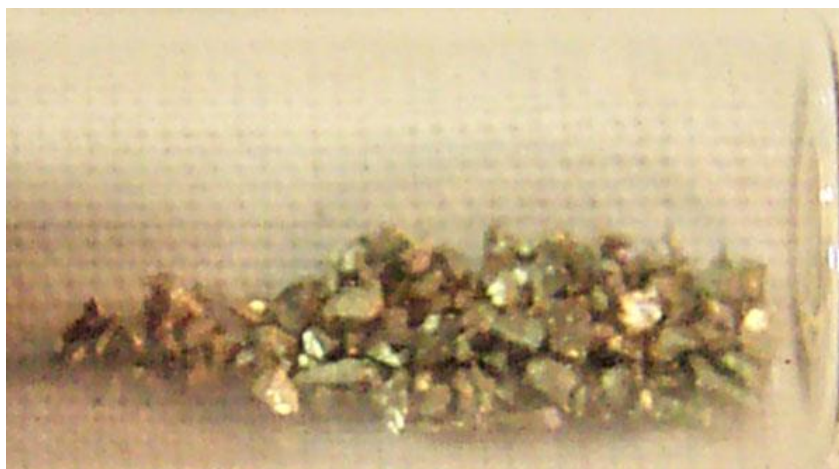
3.8 Κοβάλτιο

Το Κοβάλτιο (σύμβολο: Co ατομικός αριθμός: 27) είναι μέταλλο με ατομικό βάρος 58,9332, έχει θερμοκρασία τήξης 1495 C°, θερμοκρασία βρασμού 2870 C° και ανήκει στην ομάδα της 1ης κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης. Το κοβάλτιο βρίσκεται στον φλοιό της γης μόνο σε χημικώς συνδυασμένη μορφή, εκτός από μικρές περιεκτικότητες σε κράματα φυσικού μετεωριτικού σιδήρου. Το ελεύθερο στοιχείο, που παράγεται από την αναγωγική τήξη, είναι ένα σκληρό, λαμπερό, ασημί-γκρι μέταλλο.

Το Co αποτελεί το 0,0029% του γήινου φλοιού. Το ελεύθερο κοβάλτιο (το φυσικό μέταλλο) δεν συναντάται στη γη λόγω του οξυγόνου της ατμόσφαιρας και του χλωρίου του ωκεανού, το οποία είναι πολύ άφθονα στα ανώτερα στρώματα του γήινου φλοιού και αποτρέπουν τον σχηματισμό του. [30]

3.9 Νικέλιο

Το Νικέλιο (σύμβολο: Ni ατομικός αριθμός: 28) είναι ένα μέταλλο με αργυρόλευκη λάμψη και με μια ελαφρά χρυσή απόχρωση. Ανήκει στα στοιχεία μετάπτωσης και είναι σκληρό και όλκιμο. Όταν το καθαρό νικέλιο, εκτίθεται στον αέρα κονιοποιημένο, μεγιστοποιείται η επιφάνεια αντίδρασης του και παρουσιάζει σημαντική χημική δραστικότητα. Όταν εκτίθεται σε μεγαλύτερα τεμαχίδια, αντιδρά αργά με τον αέρα υπό κανονικές συνθήκες, επειδή σχηματίζεται μια στιβάδα οξειδίου στην επιφάνειά του και εμποδίζει την περαιτέρω διάβρωση (παθητικοποίηση). Το καθαρό φυσικό νικέλιο βρίσκεται στον φλοιό της γης μόνο σε λιγοστές ποσότητες, ενώ συνήθως απαντάται μαζί με τον σίδηρο στους μετεωρίτες που δεν έχουν εκτεθεί σε οξυγόνο όσο βρίσκονταν εκτός της γήινης ατμόσφαιρας. [31]



Εικόνα 6: Νικέλιο (wikimedia.org)

3.10 Χαλκός

Ο χαλκός (σύμβολο: Cu ατομικός αριθμός: 29) είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 29 και ατομικό βάρος 63,456. Ανήκει στην ομάδα των στοιχείων μετάπτωσης του περιοδικού πίνακα. Ο αυτοφυής χαλκός είναι κόκκινος στο χρώμα, αδιαφανής, όλκιμος και ελατός. Το σημείο τήξης του είναι στους 1084 °C και το σημείο βρασμού του στους 2567 °C. Είναι διαμαγνητικός και εμφανίζει το φαινόμενο Galvani σε επαφή με άλλα μέταλλα. [32]

Ο χαλκός απαντάται στη φύση σε αυτοφυή μορφή, άλλα και σε διάφορα ορυκτά όπως ο χαλκοπυρίτης, ο κυπρίτης, ο βορνίτης, ο χαλκοσύνης, ο μαλαχίτης κτλ. Είναι αδρανές μέταλλο και δεν αντιδρά εύκολα με άλλα στοιχεία, πλην του O, S και αλογόνων [33].



Εικόνα 7: Αυτοφυής χαλκός (wikimedia.org)

3.11 Ψευδάργυρος

Ο ψευδάργυρος (σύμβολο: Zn ατομικός αριθμός: 30) είναι παρόμοιος στη χημική του συμπεριφορά με το μαγνήσιο, δηλαδή παρουσιάζει μία κατάσταση οξειδωσης (+2) και τα ιόντα τους έχουν παρόμοια ακτίνα. Ο ψευδάργυρος είναι το 4ο πιο άφθονο μέταλλο στον φλοιό της γης και διαθέτει πέντε σταθερά ισότοπα. Το κράμα του χαλκού με τον ψευδάργυρο ονομάζεται μπρούτζος. [34]

3.12 Γάλλιο

Το γάλλιο (σύμβολο: Ga ατομικός αριθμός: 31) ανήκει στην ομάδα του αργιλίου-ινδίου-θαλλίου. Δεν απαντάται σε αυτοφυή μορφή στη φύση άλλα ως ιχνοστοιχείο σε μεταλλικά πετρώματα. Είναι μαλάκό και αργυρόχρωμο σε συνθήκες δωματίου. [35]

3.13 Αρσενικό

Το αρσενικό (σύμβολο: As ατομικός αριθμός: 33) εμφανίζεται ως συστατικό διάφορων ορυκτών, σε συνδυασμό με το θείο ή μέταλλα, ή ακόμα και σε αυτοφυή κρυσταλλική μορφή. Χαρακτηρίζεται ως μεταλλοειδές. Σε ορισμένες συγκεντρώσεις είναι τοξικό και έχει χαρακτηριστεί ως καρκινογόνο. [36]

3.14 Ρουβίδιο

Το ρουβίδιο (σύμβολο: Rb ατομικός αριθμός: 37) ανήκει στα αλκάλια. Οξειδώνεται ταχύτατα κατά την επαφή του με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας. [37]

3.15 Στρόντιο

Το στρόντιο (σύμβολο: Sr ατομικός αριθμός: 38) ανήκει στις αλκαλικές γαίες. Είναι μαλακό μέταλλο με λευκό-υποκίτρινο χρώμα. Έχει χημική συγγένεια με τα στοιχεία ασβέστιο και βάριο. [38]

3.16 Κάδμιο

Το Κάδμιο (σύμβολο: Cd ατομικός αριθμός: 48) είναι ένα μαλακό μέταλλο με λευκο-γαλάζιο χρώμα. Είναι χημικά παρόμοιο με τον ψευδάργυρο και τον υδράργυρο. [39]

3.17 Καίσιο

Το καίσιο (σύμβολο: Cs ατομικός αριθμός: 55) είναι ένα μαλακό μέταλλο με χρυσαφιά όψη και αποτελεί το δραστικότερο στοιχείο μεταξύ των μετάλλων, αντιδρώντας με το νερό έως και στους $-116\text{ }^{\circ}\text{C}$. [40]

3.18 Βάριο

Το Βάριο (σύμβολο: Ba ατομικός αριθμός: 56) ανήκει στις αλκαλικές γαίες και είναι ένα μαλακό και αργυρόχρωμο μέταλλο. Είναι πολύ δραστικό και δεν απαντάται ποτέ σε αυτοφυή μορφή στη γη. [41]

3.19 Μόλυβδος

Ο μόλυβδος (σύμβολο: Pb ατομικός αριθμός: 82) είναι μέταλλο ευρέως χρησιμοποιούμενο με σχετικά χαμηλό σημείο τήξης. Έχει τον μεγαλύτερο ατομικό αριθμό από κάθε σταθερό στοιχείο. Είναι ιδιαίτερα τοξικός. [42]

3.20 Χρήση των μετάλλων από τον άνθρωπο

Ο χαλκός είναι το πρώτο από τα μέταλλα που χρησιμοποίησε ο άνθρωπος για την κατασκευή εργαλείων πριν από περίπου 10.000 χρόνια, λόγω της παρουσίας του σε εύκολα προσβάσιμα κοιτάσματα της αυτοφυούς του μορφής και της μη-απαίτησης μεταλλουργικών διεργασιών για την παραγωγή χάλκινων αντικειμένων.

Η χρήση του έγινε αρχικά σε καθαρή μορφή, με την ανάπτυξη των μεταλλουργικών μεθόδων να ακολουθούν περίπου το 3500 π.Χ. στη Μεσοποταμία και στη συνέχεια την κατασκευή κραμάτων όπως ο ορείχαλκος, η οποία ήταν ευρέως διαδεδομένη μεταξύ 2ης και 1ης χιλιετίας π.Χ. [43].

Χάντρες κατασκευασμένες από μετεωρικό σίδηρο έχουν βρεθεί στην Αίγυπτο και χρονολογούνται από το 3500 π.Χ. Η συστηματική παραγωγή σιδηρών αντικειμένων ξεκίνησε κατά τη Μέση Εποχή του Χαλκού, άλλα χρειάστηκε να μεσολαβήσει το πέρασμα πολλών αιώνων για να υποκαταστήσει πλήρως τον χαλκό. Δείγματα κατεργασμένου σιδήρου από τη Μεσοποταμία και τη Συρία κατασκευάστηκαν κατά το διάστημα μεταξύ του 3000 και του 2700 π.Χ. Οι Χετταίοι ίδρυσαν την αυτοκρατορία τους στην περιοχή της Ανατολίας το 1600 π.Χ. και φαίνεται να είναι οι πρώτοι που αντιλήφθηκαν τη σημασία της παραγωγής του σιδήρου από το μετάλλευμά του. Ξεκίνησαν να ασκούν τη μεταλλουργία ανάμεσα στο 1500 και 1200 π.Χ. και οι πρακτικές τους εξαπλώθηκαν στην Εγγύς Ανατολή μετά την πτώση της αυτοκρατορίας τους το 1180 π.Χ. Η ιστορική περίοδος που επακολούθησε ονομάζεται Εποχή του Σιδήρου. [44]

Ενδείξεις παραγωγής σιδηρών αντικειμένων απαντώνται στην Ινδία από το 1800 π.Χ [45]. Ο χυτός σίδηρος παρήχθη για πρώτη φορά στην Κίνα τον 5ο αιώνα π.Χ., αλλά η γνώση της επεξεργασίας του μετανάστευσε στην Ευρώπη μόλις την εποχή του Μεσαίωνα. [46] Η ανάπτυξη όλο και οικονομικότερων μεθόδων παραγωγής σιδήρου στην Ευρώπη του 18ου αιώνα λειτούργησε ως κινητήριοις δύναμη της Βιομηχανικής Επανάστασης.

Η περαιτέρω επεξεργασία του σιδήρου σε μορφή κράματος μετάλλων όπως το χρώμιο και το βανάδιο έδωσε το ατσάλι, το οποίο ήταν ήδη γνωστό στην Περσία του 1000 π.Χ. Το ατσάλι όμως, λόγω της δυσκολίας στην παραγωγή του σε σχέση με τον καθαρό σίδηρο, παρέμεινε σε περιορισμένη χρήση για αιώνες μέχρι την επινόηση αποδοτικότερων μεθόδων χαλυβουργίας κατά τη δεκαετία του 1850. [47]

3.21 Βιολογική σημασία των μετάλλων

Αρκετά μέταλλα αποτελούν ωφέλιμα ιχνοστοιχεία για τον ανθρώπινο οργανισμό:

- Ο χαλκός είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τους ζωντανούς οργανισμούς. Βρίσκεται σε πλήθος ενζύμων και διευκολύνει την απορρόφηση του σιδήρου από τον οργανισμό. Τόσο η υπερβολική

συγκέντρωση όσο και η έλλειψη χαλκού μπορούν να προκαλέσουν σοβαρά προβλήματα υγείας (νόσος Wilson, προβλήματα μεταβολισμού, κατάθλιψη κτλ.). Έμφανίζεται με τη μονοθενή και δισθενή μορφή του στον οργανισμό και η λήψη του γίνεται από τροφές όπως το κρέας, τα λαχανικά, οι ξηροί καρποί, τα οστρακόδερμα και τα σιτηρά. [48]

- Ο σίδηρος είναι απαραίτητος για τη ζωή. Είναι το δομικό συστατικό διαφόρων ενζύμων, όπως η νιτρογενάση, ενώ οι πρωτεΐνες που τον περιέχουν συμμετέχουν στη μεταφορά, αποθήκευση και χρήση του οξυγόνου. [49]
- Το κοβάλτιο είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον μεταβολισμό όλων των ζωντανών οργανισμών. Είναι το βασικό συστατικό της κοβαλαμίνης - αλλιώς γνωστής και ως βιταμίνης B12. [50]
- Ο ψευδάργυρος είναι το δεύτερο πιο άφθονο ιχνοστοιχείο στο ανθρώπινο σώμα, μετά τον σίδηρο και το μοναδικό μέταλλο που συμμετέχει σε όλες τις ενζυμικές κλάσεις. Αποθηκεύεται και μεταφέρεται από τις μεταλλοθειονίνες. Είναι απαραίτητος για τη λειτουργία πάνω από 300 ενζύμων και 1000 μεταγραφικών παραγόντων. [51]
- Το μαγγάνιο είναι απαραίτητο για την ανθρώπινη υγεία και συμμετέχει στην ανάπτυξη, τον μεταβολισμό και τις αντιοξειδωτικές διεργασίες του οργανισμού. Η υπερβολική κατανάλωσή του όμως μπορεί να προκαλέσει νευρολογικές βλάβες, οι οποίες συνήθως εκδηλώνονται με συμπτώματα παρόμοια με αυτά της νόσου Parkinson.[52]

3.22.1 Τοξικότητα των μετάλλων

Η τοξικότητα ορίζεται ως ο βαθμός στον οποίο μια χημική ουσία έχει βλαβερή επίδραση σε ζωντανούς οργανισμούς. Ενώ πολλά μέταλλα, όπως ο σίδηρος και ο χαλκός είναι ωφέλιμα για τον οργανισμό σε ορισμένες συγκεντρώσεις, η υπέρβαση αυτών των ορίων μπορεί να έχει

τοξική επίδραση στον οργανισμό. Πέρα από τα ωφέλιμα σε ορισμένες ποσότητες ή δίχως επιδραση μέταλλα, στη φύση απαντώνται και μέταλλα με έντονη τοξικότητα, ακόμα και σε ίχνη, της τάξεως των μερικών ppm. Τέτοια μέταλλα είναι ο Hg, το Cd, το Cr, ο Pb κ.α. [53]

Στην τοξική δράση των μετάλλων συμπεριλαμβάνεται η αναστολή ή τροποποίηση της δράσης των λειτουργικών ομάδων των βιομορίων και η υποκατάσταση ιχνοστοιχείων σε αυτά. Ο κύριος μηχανισμός δράσης των τοξικών μετάλλων είναι η ένωση μεταλλικών κατιόντων με σουλφιδρυλικές ομάδες (SH) διαφόρων βιομορίων όπως τα ένζυμα, με αποτέλεσμα τη μεταβολή ή την πλήρη αναστολή της λειτουργίας τους. Επίσης ορισμένα μέταλλα όπως ο χαλκός και ο σίδηρος, τα οποία εμπλέκονται σε οξειδοαναγωγικούς κύκλους μπορούν να έχουν ισχυρή τοξική επίδραση, παράγοντας ελεύθερες ρίζες οξυγόνου και υπεροξειδικές ρίζες, οι οποίες ενδέχεται να επιδράσουν σε τέτοιο βαθμό ώστε να προκληθούν βλάβες στο γενετικό υλικό των κυττάρων. Η έκθεση σε τοξικά μέταλλα εκδηλώνεται με πλήθος συμπτωμάτων στον οργανισμό, όπως έμετος και διάρροια, δερματίτιδες, αρρυθμία, δυσκολία στην αναπνοή, νευρολογικές βλάβες, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να αποβεί μοιραία. [54]

3.22.2 Τοξικότητα του χαλκού

Η ωφέλιμη συγκέντρωση του χαλκού στον οργανισμό κυμαίνεται σε ιδιαίτερα στενά όρια. Σε μεγάλες συγκεντρώσεις αναστέλλει διάφορες λειτουργίες του κυττάρου όπως η αναπνοή, η πρωτεϊνοσύνθεση, η δράση των ενζύμων και η κυτταρική διαίρεση. [55]

Ο χαλκός στο φυσικό περιβάλλον συνήθως συνυπάρχει με διάφορους οργανικούς υποκαταστάτες με τους οποίους εμφανίζει ισχυρή τάση να συμπλέκεται, λειτουργία η οποία επηρεάζει ακολούθως τη δραστικότητα και την κινητικότητά του στο νερό και το έδαφος. Ο χαλκός μάλιστα, διακρίνεται ανάμεσα σε άλλα μέταλλα για τη σταθερότητα των οργανικών συμπλόκων του. Επιπλέον, οι ακόλουθες μορφές με ανόργανους υποκαταστάτες είναι τοξικές: $\text{Cu}(\text{OH})^+$, $\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$, CuHCO_3^+ , CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{-2}$ και $\text{CuCl}_n^{-(n-2)}$. Τα σύμπλοκα με λιπόφιλους οργανικούς

υποκαταστάτες έχουν την ικανότητα να διαπερνούν τις μεμβράνες των κυττάρων και να προκαλούν εσωτερικές βλάβες σε αυτά. [56]

Ο χαλκός εισέρχεται στον οργανισμό κυρίως μέσω του πεπτικού συστήματος και σε σπανιότερες περιπτώσεις μέσω του δέρματος και του αναπνευστικού συστήματος [57]. Από το πεπτικό σύστημα, ο χαλκός περνάει στο ήπαρ και από εκεί στους υπόλοιπους ιστούς μέσω της κυκλοφορίας του αίματος από μόρια σερουλοπλασμίνης [58]. Η σερουλοπλασμίνη είναι α_2 σφαιρίνη που παράγεται από το ήπαρ και έχει ικανότητα μεταφοράς 6 έως 8 ατόμων δισθενούς χαλκού [59].

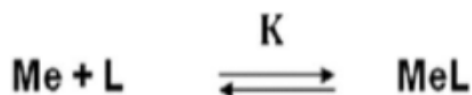
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΣΥΜΠΛΕΚΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΙΟΝΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

4.1 Ορισμός

«Συμπλεκτική ικανότητα ιόντων μετάλλου» ενός δείγματος καλείται η ικανότητά του να συμπλέκει ορισμένη ποσότητα ενός μετάλλου. Παράλληλα, η συμπλεκτική ικανότητα εκφράζει την ποσότητα των υποκαταστατών αυτού του μετάλλου στο δείγμα. Μετράται σε moles μετάλλου ανά λίτρο δείγματος. Τα μεταλλικά σύμπλοκα, οργανικά και ανόργανα χαρακτηρίζονται είτε ως «ευκίνητα», είτε ως «αδρανή» ανάλογα με τη σταθερά σχηματισμού τους.

Η ακρίβεια στον υπολογισμό της συμπλεκτικής ικανότητας εξαρτάται από τον βαθμό ευκινησίας του συστήματος. Ως «ευκίνητο» χαρακτηρίζεται ένα σύστημα όταν ο χρόνος στον οποίο επιτυγχάνεται η θερμοδυναμική ισορροπία διάστασης συμπλόκων του μετάλλου (MeL) είναι αρκετά μεγαλύτερος από τον χρόνο απόκρισης της αναλυτικής συσκευής. Στην περίπτωση που τα μεταλλικά ιόντα δεν δίστανται κατά την μέτρηση, τότε το σύστημα χαρακτηρίζεται ως αδρανές. Για να επιτευχθεί πλήρης ευκινησία χρειάζονται μεγάλοι χρόνοι ανάλυσης.



Τα μεταλλικά σύμπλοκα είναι είτε ανόργανα είτε οργανικά και μπορούν να διαχωριστούν περαιτέρω σε ευκίνητα και μη ευκίνητα (αδρανή), ανάλογα με τις σταθερές αστάθειας/σχηματισμού τους. Τα σύμπλοκα μπορούν να αλλάξουν σημαντικά τη φυσική, χημική και βιολογική συμπεριφορά των μετάλλων, ενώ μειώνουν την τοξικότητά τους στους οργανισμούς. [60]

4.2 Βολταμμετρικές μέθοδοι

4.2.1 Ορισμοί

Ως «πολαρογραφία» και με τον γενικότερο όρο «βολταμμετρία» χαρακτηρίζονται οι μέθοδοι ανάλυσης που κάνουν χρήση ηλεκτροχημικών κυψελίδων για μετρήσεις ρεύματος και δυναμικού. Το αναλυτικό σήμα είναι φαρανταϊκό ρεύμα, που περνά από την κυψελίδα ενώ αντιδρά ο αναλύτης (ión ή μόριο) στο ηλεκτρόδιο εργασίας. [61]

Η μέθοδος της πολαρογραφίας εισήχθη από τον Jaroslav Heyrovsky, ο οποίος επέλεξε το σταγονικό ηλεκτρόδιο υδραργύρου ως ηλεκτρόδιο εργασίας. Το σταγονικό ηλεκτρόδιο υδραργύρου αποτελείται από γυάλινο τριχοειδή σωλήνα στο κάτω μέρος του οποίου, που βρίσκεται σε έπαφη με το διάλυμα, σχηματίζεται σταγόνα υδραργύρου υπό την πίεση της ίδιας του της στήλης μέσα στο τριχοειδές. Η διάταξη αυτή ονομάζεται σταγονικό ηλεκτρόδιο υδραργύρου (dropping mercury electrode ή DME) και μετεξέλιξή της είναι το στατικό σταγονικό ηλεκτρόδιο υδραργύρου (static mercury drop electrode - SMDE). [62]

4.2.2 Βολταμμετρία

Υπό τον όρο «βολταμμετρία» περιγράφονται όλες οι ηλεκτροχημικές τεχνικές ανάλυσης στις οποίες η αναλυτική πληροφορία αντλείται από διαγράμματα ρεύματος-τάσης ($i-E$). Το ρεύμα στην προκειμένη περίπτωση είναι αυτό που περνά από το ηλεκτρολυτικό στοιχείο της διάταξης (βολταμμετρική κυψελίδα) και το δυναμικό αυτό που μετράται στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Για την ορθή χρήση της τεχνικής απαιτούνται συνθήκες που ευνοούν την πόλωση του ηλεκτροδίου σε ευρύ φάσμα τιμών δυναμικού, ώστε οι τιμές που λαμβάνονται με τη διέλευση του ρεύματος να συσχετίζονται άμεσα με τις συγκεντρώσεις των ηλεκτρενεργών σωματιδίων του δείγματος που συμμετέχουν στην ηλεκτροδιακή ημιαντίδραση. Τέτοιες συνθήκες είναι οι εξής:

- Μικρή επιφάνεια ηλεκτροδίου εργασίας σε σχέση με το βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Η χρήση μικροηλεκτροδίου εξασφαλίζει τη γρήγορη

πόλωσή του στην περιοχή του διαλύματος που το περιβάλλει άμεσα, δίνοντας τιμές ρεύματος που εξαρτώνται από τις φαρανταϊκές διεργασίες στην περιοχή του και όχι στο βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Επιτρέπει επίσης τη διέλευση ρεύματος πολύ μικρής έντασης (της τάξης των μA), αποτρέποντας έτσι την καταστροφή του δείγματος από την επίδραση της οξειδοαναγωγής.

- Ακίνησια διάλυμα. Το υπό ανάλυση διάλυμα πρέπει να μην αναδεύεται ώστε να επιτυγχάνεται γρήγορη πόλωση συγκέντρωσης.
- Ηλεκτρόδιο εργασίας από χημικά αδρανές υλικό. Με τη χρήση ευγενών μετάλλων, υδραργύρου ή γραφίτη ως υλικών του ηλεκτροδίου εργασίας επιτυγχάνεται ευρεία περιοχή πολώσεως, έως και σε πολύ οξειδωτικά δυναμικά. Στην περίπτωση του υδραργύρου μάλιστα, η περιοχή πολώσεως επεκτείνεται και προς την αναγωγική πλευρά, λόγω του μεγάλου καθοδικού υπερδυναμικού που απαιτείται για την αποπόλωση του ηλεκτροδίου από υδράργυρο.

Γενικά οι βολταμμετρικές τεχνικές προσφέρουν μεγάλη ευαισθησία μετρήσεων, ικανοποιητική εκλεκτικότητα και τη δυνατότητα ανίχνευσης περισσότερων του ενός ηλεκτρενεργών συστατικών. Τα χαρακτηριστικά τους αυτά τις κάνουν χρήσιμες σε ευρύ φάσμα φυσικοχημικών μελετών – πρακτικά οπουδήποτε υπάρχει ανάγκη μελέτης ηλεκτρενεργών σωματιδίων. [63]

4.2.3. Πολαρογραφία

Η πολαρογραφία είναι ειδικός τύπος βολταμμετρικής τεχνικής. Επινοήθηκε από τον Jaroslav Heyrovsky το 1922, ο οποίος μάλιστα τιμήθηκε με το βραβείο Nobel για αυτή την τεχνική το 1959. Επιτρέπει την ανίχνευση και τον προσδιορισμό χημικών ουσιών μέσα σε διάλυμα, οι οποίες μπορούν να υποστούν ηλεκτροχημική οξείδωση ή αναγωγή. Η πολαρογραφική ανάλυση γίνεται με τον εξής τρόπο:

Το μελετούμενο διάλυμα τοποθετείται σε ηλεκτρολυτικό δοχείο (κυψελίδα) και υφίσταται ηλεκτρόλυση με τη χρήση ενός σταγονικού μικροηλεκτροδίου

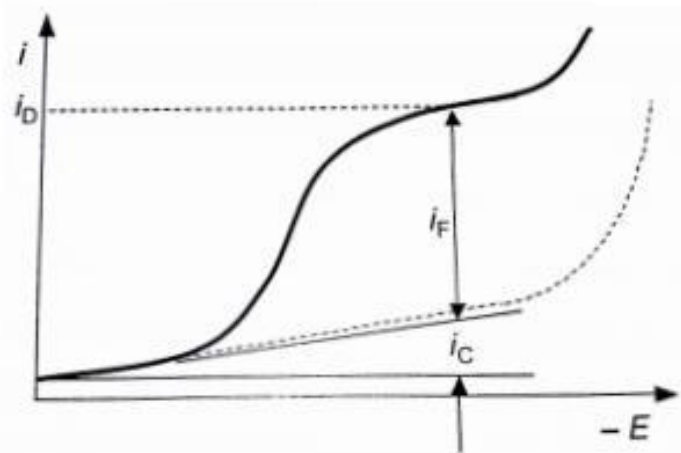
υδραργύρου (HDME) ως κάθοδο και ενός μεγαλύτερου μεγέθους ηλεκτροδίου αναφοράς (κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλινα-ΚΗΚ ή μεγάλη επιφάνεια υδραργύρου) ως άνοδο. Η κάθοδος υδραργύρου πολώνεται εύκολα, ενώ η άνοδος είναι μη-πολώσιμη. Για την ενίσχυση της ακρίβειας της ανάλυσης χρησιμοποιείται πολλές φορές και ένα ακόμα βοηθητικό ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου, από το οποίο διέρχεται όλο σχεδόν το ρεύμα, σε συνδυασμό με το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Η ηλεκτρόλυση συμβαίνει σε μεγάλη σχετικά ποσότητα ηλεκτρολύτη και σε απόλυτα ήρεμο διάλυμα ώστε η μεταφορά ηλεκτρενεργών συστατικών από τη μάζα του διαλύματος στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου να γίνεται μόνο μέσω διάχυσης. Στη διάταξη εφαρμόζεται συνεχώς μεταβαλλόμενη διαφορά δυναμικού E , συνήθως από θετικές προς αρνητικές τιμές τάσης ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς, με ταυτόχρονη καταγραφή της έντασης του καθοδικού ρεύματος i .

Σύντομα μετά την έναρξη της ηλεκτρόλυσης καταγράφεται πολύ ασθενές ρεύμα, το οποίο οφείλεται σε μικρές ποσότητες ηλεκτρενεργών προσμίξεων του ηλεκτρολύτη και σε χωρική φόρτιση του ηλεκτροδίου εργασίας. Όταν η παρεχόμενη τάση E γίνει ίση με το δυναμικό αποσυνθέσεως κάποιας ηλεκτρενεργού ουσίας του διαλύματος, καταγράφεται απότομη αύξηση της έντασης του ρεύματος μέχρι μια οριακή τιμή i_r (ρεύμα κόρου/ύψος κύματος), που σηματοδοτεί την πλήρη οξειδωση ή αναγωγή του συνόλου των μορίων αυτής της ουσίας που βρίσκονται σε επαφή με το ηλεκτρόδιο εργασίας. Καθώς το ρεύμα κόρου οφείλεται στη διάχυση, η παρατηρούμενη διαφορά $i - i_r$ ονομάζεται ρεύμα διαχύσεως i_d . Από την παραπάνω διαδικασία καταγράφεται και παραλαμβάνεται καμπύλη έντασης-τάσης (πολαρογράφημα), στην οποία η απότομη αύξηση της έντασης καλείται πολαρογραφικό κύμα ή βαθμίδα και στην περίπτωση παρουσίας πολλαπλών ηλεκτρενεργών ουσιών με διακριτά δυναμικά αποσυνθέσεως στο διάλυμα, το πολαρογράφημα αποτελείται από διαδοχικά πολαρογραφικά κύματα. [64]

Η ταυτοποίηση των ηλεκτρενεργών ουσιών του διαλύματος γίνεται με τον υπολογισμό του δυναμικού E που αντιστοιχεί σε ένταση $i = i_d/2$, το οποίο

καλείται δυναμικό ημικύματος $E_{1/2}$ και αποτελεί χαρακτηριστική σταθερά - υπό ορισμένες συνθήκες, της κάθε ηλεκτρενεργού ουσίας. Ο συγκέντρωση των ηλεκτρενεργών ουσιών εξάγεται από την τιμή του ρεύματος διαχύσεως i_d και συνδέεται με αυτή μέσω της σχέσης $i_d = k \cdot C_i$, όπου k η σταθερά αναλογίας. Επίσης η σχέση μεταξύ ρεύματος διάχυσης και συγκέντρωσης αναλύτη περιγράφεται από την εξίσωση του Ilkovic: $I_d = 0,607 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C_a$, όπου n ο αριθμός ηλεκτρονίων που μεταφέρονται στην αντίδραση μεταφοράς φορτίου, D ο συντελεστής διάχυσης του αναλύτη, m ο ρυθμός ροής υδραργύρου, t_d ο χρόνος ροής της σταγόνας υδραργύρου και C_a η συγκέντρωση αναλύτη. [65]

Σημαντικό ρόλο στην ακρίβεια και ευαισθησία της αναλυτικής διαδικασίας διαδραματίζει ο έλεγχος των ανεπιθύμητων παρεμβολών και η διάκρισή τους από το ωφέλιμο σήμα. Ως ανεπιθύμητη παρεμβολή χαρακτηρίζεται το χωρικό ρεύμα i_c , το οποίο προκαλείται από τη φόρτιση και αποφόρτιση της ηλεκτροχημικής διπλής στοιβάδας στην επαφή του ηλεκτροδίου εργασίας με το διάλυμα. Ως ωφέλιμο σήμα λαμβάνεται η τιμή του φαρανταϊκού ρεύματος i_f , που οφείλεται στην οξειδωση/αναγωγή του αναλύτη. Το όριο ευαισθησίας μιας πολαρογραφικής ανάλυσης καθορίζεται από τη σχέση ωφέλιμου σήματος και παρεμβολής καθώς στην περίπτωση $i_c = i_f$ δεν μπορεί να γίνει πλέον διάκριση μεταξύ σήματος και θορύβου και ως εκ τούτου να ληφθούν αξιοποιήσιμα δεδομένα. Το ρεύμα διάχυσης i_D είναι η μέγιστη τιμή που μπορεί να λάβει το φαρανταϊκό ρεύμα, όταν έχουν πλέον αναχθεί ή οξειδωθεί όλα τα μόρια της ηλεκτρενεργού ουσίας στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. (Σχήμα 3)



Σχήμα 3: Σχέση μεταξύ φαρανταϊκού i_f και χωρικού i_c ρεύματος σε πολαρογράφημα συνεχούς ρεύματος. [66]

Η αύξηση της ευαισθησίας των πολαρογραφικών αναλύσεων μπορεί να επιτευχθεί με δύο βασικούς τρόπους: την εξάλειψη του χωρικού ρεύματος ή την ενίσχυση του φαρανταϊκού ρεύματος. Μέθοδοι εξάλειψης του χωρικού ρεύματος αποτελούν η πολαρογραφία συνεχούς ρεύματος και η παλμική πολαρογραφία, ενώ για την αύξηση του φαρανταϊκού ρεύματος αναπτύχθηκε η αναδιαλυτική βολταμετρία, όπου γίνεται ηλεκτροχημική συσσώρευση του διαλύτη από σταθερό ηλεκτρόδιο εργασίας πριν την έναρξη του βολταμετρικού προσδιορισμού. [67]

4.2.4 Πειραματική διάταξη Πολαρογραφίας

Τα τρία κύρια μέρη της διάταξης είναι το σύστημα μέτρησης, το σύστημα διεπαφής με ηλεκτρονικό υπολογιστή και ο ηλεκτρονικός υπολογιστής. Το σύστημα μέτρησης περιλαμβάνει τα εξής στοιχεία:

- Ποτενσιοστάτη, για τον ακριβή έλεγχο του δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας.
- Ενισχυτή μέτρησης ρεύματος για την καταγραφή της έντασης του ρεύματος.
- Μετατροπέα αναλογικού σήματος σε ψηφιακό.
- Μετατροπέα ψηφιακού σήματος σε αναλογικό.

- Ρυθμιστές ροής αερίων.
- Κυψελίδα τριών ηλεκτροδίων με αναδευτήρα. Περιλαμβάνει σταγονικό ηλεκτρόδιο υδραργύρου ως ηλεκτρόδιο εργασίας και βοηθητικό ηλεκτρόδιο, μεταξύ των οποίων λαμβάνει χώρα το μεγαλύτερο μέρος της ροής ρεύματος, καθώς και ηλεκτρόδιο αργύρου ή καλομέλανος που χρησιμοποιείται ως ηλεκτρόδιο αναφοράς.

Στο σύστημα διεπαφής (interface), γίνεται η επιλογή των παραμέτρων της πειραματικής διαδικασίας, όπως το είδος της μέτρησης, το εύρος του δυναμικού και οι χρόνοι απαέρωσης και ανάδευσης καθώς και η συλλογή δεδομένων από τη μέτρηση για προβολή και περαιτέρω ανάλυση.

Το ηλεκτρόδιο εργασίας είναι σταγονικό ηλεκτρόδιο υδραργύρου και αποτελείται από λεπτό τριχοειδές που συνδέεται με δεξαμενή υδραργύρου. Μεταξύ των δύο υπάρχει βαλβίδα ελέγχου ροής του υδραργύρου, η οποία ανοίγει για μικρά χρονικά διαστήματα, της τάξεως των 20-200 ms με αποτέλεσμα να δημιουργούνται στο τριχοειδές μεμονωμένες σταγόνες με σταθερή επιφάνεια 0.1-0.6 mm². Η σταθερή επιφάνεια των σταγόνων ισοδυναμεί με σταθερή επιφάνεια ηλεκτροδίου και είναι επιθυμητή καθώς αυξάνει την ευαισθησία της μέτρησης. [68]

4.2.5 Εφαρμογές της πολαρογραφίας

Η πολαρογραφία χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό πλήθους χημικών ουσιών, με την προϋπόθεση πως αυτές οξειδώνονται ή ανάγονται σε εύρος δυναμικών από +0,3 V έως -2,8 V και οι συγκεντρώσεις τους ξεπερνούν κάποιο κρίσιμο όριο, το οποίο μπορεί να φτάσει από τα 10⁻⁸ M για τη μέθοδο της διαφορικής παλμικής πολαρογραφίας έως και τα 10⁻¹⁰ M για τη μέθοδο της αναδιαλυτικής βολταμμετρίας.

Οι κυριότερες εφαρμογές της πολαρογραφίας είναι οι εξής [69]:

- Προσδιορισμός μεταλλοϊόντων, κατόπιν επιλογής κατάλληλου ηλεκτρολύτη, pH και συμπλεκτικών μέσων.
- Προσδιορισμός ανόργανων ανιόντων.

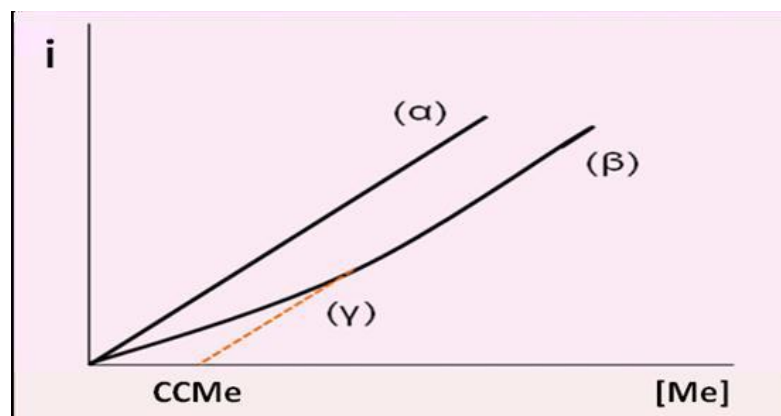
- Προσδιορισμός ουδέτερων μορίων, όπως το νερό και το H_2O_2 .
- Προσδιορισμός οργανικών ουσιών.

4.3 Προσδιορισμός ικανότητας σύμπλεξης ιόντων χαλκού σε δείγματα ξυδιών

Ο χαλκός είναι το μέταλλο που επιλέχθηκε να μελετηθεί στη παρούσα εργασία ως προς την ικανότητα σύμπλεξής του, λόγω της ισχυρής τάσης του να συμπλέκεται με οργανικούς υποκαταστάτες. Επιπλέον τα σύμπλοκα που σχηματίζει είναι σταθερά, πράγμα που επηρεάζει έντονα τη βιοδιαθεσιμότητά του.

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της συμπλεκτικής ικανότητας των ιόντων χαλκού είναι η Διαφορική Παλμική Ανοδική Αναδιαλυτική Βολταμμετρία (DPASV-Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry) με τη χρήση σταγονικού ηλεκτροδίου υδραργύρου.

Γενικά, ο προσδιορισμός της συμπλεκτικής ικανότητας ιόντων μετάλλων (CCMe) υπολογίζεται μέσω διαγραμμάτων που παριστούν τη μετρούμενη ένταση του ρεύματος i ως προς τη συγκέντρωση γνωστής ποσότητας μετάλλου [Me] (Σχήμα 4). Μια επιπλέον παράμετρος που καθορίζει τη μορφή του διαγράμματος σε ευκίνητα συστήματα είναι και ο συντελεστής διάχυσης των οργανικών υποκαταστατών. Η καμπύλη (α) αντιστοιχεί σε μηδενική συγκέντρωση υποκαταστατών. Σε αδρανή συστήματα η συμπλεκτική ικανότητα υπολογίζεται με την προέκταση του ευθύγραμμου τμήματος της καμπύλης (β) στον οριζόντιο άξονα [ευθεία (γ)]. Σε ευκίνητα συστήματα η συμπλεκτική ικανότητα υπολογίζεται στο σημείο όπου αλλάζει η κλίση της καμπύλης, στο σημείο δηλαδή όπου έχει επέλθει κορεσμός των θέσεων σύμπλεξης των υποκαταστατών. [70]



Σχήμα 4: Διάγραμμα διαφορικής παλμικής πολαρογραφίας με προσθήκης γνωστής ποσότητας μετάλλου (CC_{Me}) για αδρανή φυσικά συστήματα. [71]

Οι τιμές της συμπλεκτικής ικανότητας ιόντων χαλκού και της αντίστοιχης σταθεράς σχηματισμού υπολογίζονται με τη χρήση του διαγράμματος Ruzic. Αρχικά λαμβάνεται η ευθεία καμπύλη του λόγου M ($M_T - M$) ως προς M , όπου M το ελεύθερο μεταλλικό ιόν και $M_T - M$ το συμπλεγμένο (όπου M_T η συνολική ποσότητα του μετάλλου). Η σταθερά σχηματισμού (K_{app}) προσδιορίζεται από την τεταγμένη επί την αρχή της ευθείας (τεταγμένη = $1/K_{app} L_T$), ενώ από την κλίση της ευθείας (κλίση = $1/L_T$) προσδιορίζεται η συμπλεκτική ικανότητα των ιόντων χαλκού. [72]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΔΕΙΓΜΑΤΑ

Για την παρούσα μέλετη επιλέχθηκαν δείγματα ξυδιού του εμπορίου από 43 διαφορετικές εταιρίες εμφιάλωσης, εγχώριες και του εξωτερικού. Η προμήθεια των δειγμάτων έγινε από καταστήματα τροφίμων και σουπερμάρκετ. Τα δείγματα διαχωρίστηκαν στις εξής ομάδες ανάλογα με τη σύσταση και τη διαδικασία παρασκευής τους:

- Βαλσαμικά κόκκινα (BR), (12 Δείγματα)
- Βαλσαμικά κόκκινα με μέλι (BRH), (5 Δείγματα)
- Βαλσαμικά λευκά (BW), (3 Δείγματα)
- Ερυθρού οίνου (WR), (10 Δείγματα)
- Λευκού οίνου (WW), (8 Δείγματα)
- Μήλοξυδα και λοιπές ποικιλίες (F) (5 Δείγματα)

Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται τα στοιχεία των δειγμάτων:

Πίνακας 1: Κωδικοποίηση των δειγμάτων ξυδιών

Όνομα	Τύπος ξυδιού	Οξύτητα %
1 BR1	Βαλσαμικό ερυθρό	6
5 BR2	Βαλσαμικό ερυθρό	6
10 BR3	Βαλσαμικό ερυθρό	6
12 BR4	Βαλσαμικό ερυθρό	6
14 BR5	Βαλσαμικό ερυθρό	6
15 BR6	Βαλσαμικό ερυθρό	6
16 BR7	Βαλσαμικό ερυθρό	6
18 BR8	Βαλσαμικό ερυθρό	6
19 BR9	Βαλσαμικό ερυθρό	6
20 BR10	Βαλσαμικό ερυθρό	6
3 BR11	Βαλσαμικό ερυθρό βιολογικό	6
13 BR12	Βαλσαμικό ερυθρό βιολογικό	6
2 BRH1	Βαλσαμικό ερυθρό με μέλι	6
6 BRH2	Βαλσαμικό ερυθρό με μέλι	6
7 BRH3	Βαλσαμικό ερυθρό με μέλι	6
8 BRH4	Βαλσαμικό ερυθρό με μέλι	6
9 BRH5	Βαλσαμικό ερυθρό με μέλι	6
4 BW1	Βαλσαμικό λευκό	6
11 BW2	Βαλσαμικό λευκό	5,4
17 BW3	Βαλσαμικό λευκό	5,4
1 WR1	Ερυθρού οίνου	6
4 WR2	Ερυθρού οίνου	7
5 WR3	Ερυθρού οίνου	6
7 WR4	Ερυθρού οίνου	8
8 WR5	Ερυθρού οίνου	6
10 WR6	Ερυθρού οίνου	6
13 WR7	Ερυθρού οίνου	7
19 WR8	Ερυθρού οίνου	6
21 WR9	Ερυθρού οίνου	6
23 WR10	Ερυθρού οίνου	6
3 WW1	Λευκού οίνου	7
6 WW2	Λευκού οίνου	6
9 WW3	Λευκού οίνου	6
11 WW4	Λευκού οίνου	6
14 WW5	Λευκού οίνου	6
15 WW6	Λευκού οίνου	6
16 WW7	Λευκού οίνου με δεντρολίβανο-θυμάρι	6
17 WW8	Σαμπάνιας	7
2 F1	Μηλόξυδο	6
12 F2	Μηλόξυδο	6
22 F3	Μηλόξυδο	6
18 F4	Ροδιού	6
20 F5	Ιπποφασούς	6

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

6.1 Προσδιορισμός συμπλεκτικής ικανότητας ιόντων Cu και σταθεράς σχηματισμού

Τα δείγματα ξυδιού διατηρήθηκαν στο ψυγείο για μικρό χρονικό διάστημα πριν την ανάλυσή τους.

Για την ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της Διαφορικής Παλμικής Ανοδικής Αναδιαλυτικής Βολταμμετρίας (DPASV). Η τεχνική αυτή θεωρείται η πλέον ενδεδειγμένη για τον υπολογισμό της συμπλεκτικής ικανότητας ιόντων χαλκού. [74] [72]

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ηλεκτροχημικό αναλυτή ECO-CHEMIE, συνδεδεμένο με κυψελίδα τριών ηλεκτροδίων VA 663 της Metrohm (Εικόνες 8 και 9).



Εικόνα 8: Ηλεκτροχημικός αναλυτής ECO-CHEMIE με κυψελίδα τριών ηλεκτροδίων της Metrohm.



Εικόνα 9: Κυψελίδα μέτρησης του ηλεκτροχημικού αναλυτή

Για τον έλεγχο της απόκρισης του ηλεκτροχημικού αναλυτή τα δείγματα μετρήθηκαν τόσο στο φυσικό τους pH, όσο και κατόπιν χώνευσής τους με μίγμα HNO_3 και H_2O_2 . ($\text{pH}=2$). [74]

Για τα δείγματα που αναλύθηκαν προσδιορίστηκαν οι καμπύλες τιτλοδότησης της συγκέντρωσης του προστιθέμενου χαλκού σε $\mu\text{g/L}$ ως προς την ένταση του ρεύματος για τα δείγματα στο φυσικό pH και σε $\text{pH}=2$.

Οι τιμές της συμπλεκτικής ικανότητας ιόντων χαλκού και της αντίστοιχης σταθεράς σχηματισμού υπολογίζονται με τη χρήση του διαγράμματος Ruzic. Αρχικά λαμβάνεται η ευθεία καμπύλη του λόγου M (M_T-M) ως προς M , όπου M το ελεύθερο μεταλλικό ιόν και M_T-M το συμπλεγμένο (όπου M_T η συνολική ποσότητα του μετάλλου). Η σταθερά σχηματισμού (K_{app}) προσδιορίζεται από την τεταγμένη επί την αρχή της ευθείας (τεταγμένη = $1/K_{\text{app}} L_T$), ενώ από την κλίση της ευθείας (κλίση= $1/ L_T$) προσδιορίζεται η συμπλεκτική ικανότητα των ιόντων χαλκού. [31]

6.2 Προσδιορισμός ιχνοστοιχείων

Ο προσδιορισμός των περιεχομένων ιχνοστοιχείων πραγματοποιήθηκε κατόπιν χώνευσης των δειγμάτων ξυδιών με μίγμα π. HNO_3 65% (Merck, Darmstadt, Germany) και H_2O_2 30% (Merck) [73]. Ο προσδιορισμός των ιχνοστοιχείων πραγματοποιήθηκε με Φασματομέτρο Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος με Ανιχνευτή Φασματογράφο Μάζας (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, ICPMS), σε όργανο Thermo Scientific ICAP Q_c (Waltham, MA, USA).

Η ακρίβεια και η αξιοπιστία των αποτελεσμάτων διασφαλίστηκε με την εκτέλεση τυφλών πειραμάτων (στα οποία οι συγκεντρώσεις των μετρούμενων μετάλλων ήταν μη ανιχνεύσιμες), καθώς και με την ανάλυση του προτύπου υλικού αναφοράς (Certified Reference Material, CRM) ERM® - CD281 (rye grass). Οι ανακτήσεις που υπολογίστηκαν για το υλικό αυτό (για τα ιχνοστοιχεία των οποίων οι συγκεντρώσεις είναι διαθέσιμες) είναι για As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb και Zn σε εύρος $\pm 20\%$.

Τα όρια ανίχνευσης (Limits Of Detection, LOD) σε μgL^{-1} είναι 0,02 για το Co και το Cs, 0,03 για το Cd, 0,05 για το V, το As και τον Pb, 0,10 για το Cr, το Rb, το Sr και το Ba, 0,20 για το Mn, το Ga και το Tl, 0,40 για το Ni και τον Cu, 1,0 για τον Zn, 2,0 για το Al και 3,0 για τον Fe (US EPA 1997). [75]

Κατά τη στατιστική επεξεργασία τιμές συγκεντρώσεων του ορίου ανίχνευσης αντικαταστάθηκαν με το αντίστοιχο όριο ανίχνευσης δια δύο.

6.3 Προσδιορισμός ολικού οργανικού άνθρακα

Για τον προσδιορισμό του ολικού οργανικού άνθρακα εφαρμόστηκε η μέθοδος της καταλυτικής οξειδωσης σε υψηλή θερμοκρασία (HTCO, High Temperature Catalytic Oxidation) και χρησιμοποιήθηκε ο αναλυτής άνθρακα TOC-500A (Shimadzu Scientific Instruments, Columbia, MD). Τα δείγματα οξυνίστηκαν με HCl 2 M σε $\text{pH} < 2$ και στη συνέχεια διαβιβάστηκε σε αυτά υπερέκαθαρο οξυγόνο για περίπου 12 λεπτά ώστε να απομακρυνθεί πλήρως ο ανόργανος άνθρακας ως CO_2 . Έπειτα, τα

δείγματα διαβιβάζονται σε καταλύτη πληρωμένο με Pt-Al₂O₃ στους 680 °C. Με αυτή τη διαδικασία, ο οργανικός άνθρακας οξειδώνεται πλήρως, ενώ το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται μετράται σε ανιχνευτή IR.

Η ακρίβεια του προσδιορισμού υπολογίστηκε ως η τυπική απόκλιση μεταξύ αναλύσεων ως <2% της μέσης τιμής.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

7.1 Συμπλεκτική ικανότητα ιόντων Cu

Οι ευρεθείσες τιμές L_T παρουσιάζουν μεγάλη διακύμανση, κυμαινόμενες από 47,0 nM για το δείγμα F2 έως 52097 nM για το δείγμα BR6 (Πίνακας 2). Τα κόκκινα βαλσαμικά ξύδια (ομάδες BR και BRH) δίνουν σημαντικά μεγαλύτερες μέσες τιμές L_T (2472 nM και 15125 nM αντίστοιχα, (Πίνακας 3) από εκείνες των απλών ξυδιών (864 Nm) ($p = 0.000$). Όσον αφορά τα λευκά βαλσαμικά, αυτά αποτελούν εξαίρεση, καθώς ένα μόνο από τα τρία δείγματα παρουσιάζει τιμή L_T συγκρίσιμη με εκείνες των ερυθρών βαλσαμικών (23306 nM έναντι 644 nM και 935 nM, (Πίνακας 2). Αξίζει να σημειωθεί πως τα δύο δείγματα BW2 και BW3, με μικρές τιμές L_T είναι αυτά με τη μικρότερη μετρηθείσα οξύτητα στο σύνολο των δειγμάτων (Πίνακας 1).

Όσον αφορά την παράμετρο του $\log K_{app}$, με τη σταθερά σχηματισμού K των συμπλόκων να αφορά την σταθερότητά τους, που υπολογίστηκαν στην παρούσα εργασία, παρουσιάζουν σχετική διακύμανση, από 6.4 έως 8.6, με τις υψηλότερες τιμές να εμφανίζονται στο δείγμα BR1 (8.6), στο δείγμα WW6 (8.5) και στο δείγμα WR8 (8.4). Η μέση τιμή του $\log K_{app}$ υπολογίστηκε τόσο για τα βαλσαμικά όσο και για τα μη βαλσαμικά ξύδια 7.3, ($p > 0.05$), υποδεικνύοντας ότι η παρουσία των συμπλόκων παρουσιάζει παρόμοια χημικά χαρακτηριστικά παρά τις διαφοροποιήσεις στη φύση του περιεχομένου οργανικού υλικού των εξεταζόμενων δειγμάτων.

Οι συγκεντρώσεις του ολικού οργανικού άνθρακα παρουσιάζουν μεγάλη διακύμανση, κυμαινόμενες από 17.3 mg/L (WW5, Πίνακας 2) έως 278 mg/L (BR11, Πίνακας 2), με τα βαλσαμικά ξύδια να παρουσιάζουν μια σημαντικά υψηλότερη μέση συγκέντρωση του περιεχομένου οργανικού άνθρακα (40.7 mg L^{-1}), από ότι τα μη βαλσαμικά ξύδια (30.1 mg L^{-1}) ($p = 0.000$). Τα βαλσαμικά ξύδια (BR, BRH και BW) χαρακτηρίζονται από τιμές

TOC που κυμαίνονται από 128.4 mg/L έως 197.1 mg/L και είναι σημαντικά υψηλότερες των τιμών των μη βαλσαμικών ξυδιών (WR, WW και F) οι οποίες εμφανίζουν ένα εύρος από 29.1 έως 31.6 mg/L. Ενώ όσον αφορά τα μη βαλσαμικά ξύδια, οι τιμές του TOC δεν παρουσιάζουν σημαντική διακύμανση, εντός της ομάδας των βαλσαμικών παρατηρούνται διαφορές στις μέσες τιμές των επιμέρους κατηγοριών με τις μέσες τιμές του TOC να υπολογίζονται ίσες με 197.1 mg/L για τα ερυθρά βαλσαμικά με μέλι, 128.4 mg/L για τα λευκά βαλσαμικά ξύδια (BW) και 142.1 mg/L για τα ερυθρά βαλσαμικά (BR). (Πίνακας 3).

Πίνακας 2: Τιμές L_T , $\log K$, TOC, pH, λόγος L_T/TOC και συγκεντρώσεις Cu για δείγματα ξυδιών.

Δείγμα	L_T (nM)	$\log K$	TOC (mg/L)	pH	L_T/TOC (nmol/mg)	Cu ($\mu\text{g/L}$)	Cu (nM)
BR1	19348	8.6	154	2.73	126	48.8	768.5
BR2	16460	7.2	130	2.98	126	27.1	426.1
BR3	13500	7.4	114	3.07	118	58.5	921.2
BR4	5738	7.6	102	2.97	56.2	74.9	1180.3
BR5	26668	6.9	197	3.07	135	47.2	743.8
BR6	52097	6.6	235	3.22	222	24.1	379.7
BR7	7700	7.8	113	2.85	68.1	24.4	383.7
BR8	7188	7.9	90.4	2.96	79.5	47.8	752.4
BR9	15432	7.1	162	3.22	95.5	20.4	320.7
BR10	40065	6.4	230	2.88	174	34.4	541.0
BR11	49595	6.8	278	2.95	178	16.4	257.7
BR12	1092	7.8	91.7	2.59	11.9	73.1	1151.7
BRH1	27160	7.8	189	2.87	144	68.3	1075.2
BRH2	9136	7.8	151	3.21	60.4	17.1	269.3
BRH3	13896	7.2	211	3.23	66.0	25.5	401.2
BRH4	12027	7.2	273	2.88	44.1	20.4	320.9
BRH5	13406	6.7	197	3.26	68.0	28.1	442.4
BW1	23306	7.0	145	2.94	161	11.0	173.1
BW2	644	8.1	106	2.80	6.09	21.0	330.7
BW3	935	8.0	128	2.78	7.28	5.17	81.4
WR1	3268	7.8	32.1	2.85	102	9.86	155.2
WR2	4703	7.2	44.2	2.55	106	26.7	420.1
WR3	1093	7.3	30.1	2.55	36.3	82.5	1299.3
WR4	2939	6.4	39.5	2.53	74.5	41.2	648.3
WR5	286	7.3	28.2	2.41	10.2	5.25	82.7
WR6	116	7.1	27.4	2.87	4.22	195	3070.5
WR7	238	7.5	40.7	2.72	5.85	30.1	474.6

Δείγμα	L _T (nM)	logK	TOC (mg/L)	pH	L _T /TOC (nmol/mg)	Cu (μg/L)	Cu (nM)
WR8	338	8.4	31.0	2.89	10.9	254	4007.5
WR9	2150	7.6	29.6	3.40	72.7	10.5	165.6
WR10	1798	8.0	34.0	3.23	52.9	19.7	309.9
WW1	3713	7.7	39.0	2.78	95.1	3.32	52.3
WW2	89.0	7.2	30.1	2.57	2.96	19.8	311.7
WW3	120	7.1	28.2	2.37	4.26	3.21	50.6
WW4	396	7.2	28.0	2.51	14.1	169	2658.4
WW5	1968	6.7	17.3	3.11	114	0.100	1.57
WW6	864	8.5	26.0	3.16	33.3	3.64	57.4
WW7	1216	7.1	33.9	2.87	35.8	38.5	606.1
WW8	2472	7.8	27.9	2.69	88.5	28.1	442.8
F1	700	7.9	33.6	2.79	20.8	3.47	54.7
F2	47.0	7.2	29.1	2.92	1.61	59.5	937.3
F3	2117.1	7.0	18.8	3.85	113	0.100	1.57
F4	535.0	7.4	18.9	2.18	28.3	44.2	696.5
F5	495.6	7.1	33.1	2.93	15.0	40.3	635.0

Λόγω των διαφοροποιήσεων των δειγμάτων ξυδιού σε περιεχόμενο οργανικού υλικού, η κανονικοποίηση των τιμών της L_T , σε όρους συγκέντρωσης σε οργανικό άνθρακα μας παρέχει πληροφόρηση για την ποσότητα συμπλόκων Cu ανά μονάδα μάζας οργανικού C. Η πυκνότητα των συμπλόκων Cu ανά μονάδα οργανικής ύλης ($\text{nmol Cu mg}^{-1} \text{C}$) υπολογίστηκε ($97.3 \pm 60.8 \text{ nmol Cu mg}^{-1} \text{C}$) για τα βαλσαμικά ξύδια, όντας σχεδόν διπλάσια ($p = 0.004$) από τις αντίστοιχες που καταγράφηκαν για τα υπόλοιπα δείγματα που εξετάστηκαν ($45.3 \pm 40.6 \text{ nmol Cu mg}^{-1} \text{C}$). Αυτές οι τιμές είναι συγκρίσιμες με αυτών των ελληνικών εκχυλισμάτων βοτάνων αγγίζοντας $128 \text{ nmol Cu mg}^{-1} \text{C}$ [76] και των ποικιλιών καφέ ($31 - 59 \text{ nmol Cu mg}^{-1} \text{C}$) [77], αλλά σημαντικά υψηλότερες σε σχέση με αυτές των ελληνικών μπυρών ($0.91 - 7.0 \text{ nmol Cu mg}^{-1} \text{C}$) ([73]).

Πίνακας 3: Σύγκριση μέσων τιμών, εύρους τιμών και διαμέσων τιμών L_T , $\log K$, TOC, pH, λόγου L_T/TOC και συγκεντρώσεων Cu για τις επιμέρους ομάδες ξυδίων που αναλύθηκαν.

Μέσες τιμές	L_T (nM)	$\log K$	TOC (mg/L)	pH	L_T/TOC (nmol/mg)	Cu ($\mu\text{g/L}$)	Cu (nM)
BR	21240	7.3	158.2	2.96	115.9	41.4	652.2
BRH	15125	7.4	204.1	3.09	76.4	31.9	501.8
BW	8295	7.7	126.4	2.84	58.0	12.4	195.1
WR	1693	7.5	33.7	2.80	47.6	67.5	1063.4
WW	1355	7.4	28.8	2.76	48.5	33.2	522.6
F	779	7.3	26.7	2.93	35.7	29.5	465.0
Εύρος τιμών	L_T (nM)	$\log K$	TOC (mg/L)	pH	L_T/TOC (nmol/mg)	Cu ($\mu\text{g/L}$)	Cu (nM)
BR	1092.3 - 52097.0	6.4 - 8.6	90.4 - 278.2	2.6 - 3.2	11.9 - 221.7	16.4 - 74.9	257.7 - 1180.3
BRH	9136 - 27160	6.7 - 7.8	151 - 273	2.88 - 3.26	44.1 - 144	17.1 - 68.3	269.3 - 1075.2
BW	643.7 - 23306.3	6.97 - 8.14	105.74 - 145	2.78 - 2.94	6.09 - 160.73	5.17 - 21	81.42 - 330.73
WR	115.6 - 4702.5	6.38 - 8.43	27.37 - 44.24	2.41 - 3.40	4.22 - 106.3	5.25 - 254.48	82.26 - 4007.53
WW	89 - 3712.5	6.66 - 8.52	17.26 - 39.05	2.37 - 3.16	2.96 - 114.04	0.10 - 168.81	1.57 - 2568.38
F	47 - 2117.1	6.99 - 7.91	18.81 - 33.62	2.18 - 3.85	1.61 - 112.56	0.10 - 59.52	1.57 - 937.27
Διάμεσες τιμές	L_T (nM)	$\log K$	TOC (mg/L)	pH	L_T/TOC (nmol/mg)	Cu ($\mu\text{g/L}$)	Cu (nM)
BR	15946	7.3	142.1	2.97	122.1	40.8	642.4
BRH	13406	7.2	197.1	3.21	66.0	25.5	401.2

Διάμεσες τιμές	L_T (nM)	logK	TOC (mg/L)	pH	L_T/TOC (nmol/mg)	Cu (μg/L)	Cu (nM)
BW	935	8.0	128.4	2.80	7.3	11.0	173.1
WR	1445	7.4	31.6	2.79	44.6	28.4	447.4
WW	1040	7.2	28.1	2.74	34.5	11.7	184.5
F	535	7.2	29.1	2.92	20.8	40.3	635.0

7.2 Ιχνοστοιχεία

Οι ευρεθείσες συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων (Πίνακας 4) παρουσιάζουν επίσης αξιοσημείωτες διακυμάνσεις για τις διαφορετικές ομάδες δειγμάτων, με τα ερυθρά βαλσαμικά με μέλι (BRH) και τα ερυθρά βαλσαμικά (BR) να εμφανίζουν τις μεγαλύτερες διάμεσες τιμές συγκέντρωσης Al (5186 και 5005 $\mu\text{g/L}$ αντίστοιχα), τα ξύδια φρούτων (F) να έχουν τη μικρότερη συγκέντρωση Al (334 $\mu\text{g/L}$) και ανάμεσα τους να τοποθετούνται με σειρά φθίνουσας συγκέντρωσης Al τα λευκά βαλσαμικά, τα ερυθρού οίνου και τα λευκού οίνου (Πίνακας 5).

Τις υψηλότερες διάμεσες τιμές συγκέντρωσης V παρουσιάζουν τα ερυθρά βαλσαμικά (BR) και τα λευκού οίνου (19.51 και 18.14 $\mu\text{g/L}$), με τις υπόλοιπες ομάδες να εμφανίζουν αρκετά χαμηλότερες τιμές, με ελάχιστη αυτή της ομάδας F στα 1.68 $\mu\text{g/L}$ (Πίνακας 5).

Όσον αφορά τις διάμεσες τιμές συγκέντρωσης Cr, τα BR και BRH βρίσκονται και πάλι στο άνω άκρο του φάσματος με συγκεντρώσεις που ξεπερνούν τα 40 $\mu\text{g/L}$. Οι υπόλοιπες ομάδες δίνουν τιμές που είτε κυμαίνονται στο ήμισι περίπου των παραπάνω (BW, WR), είτε σε χαμηλότερα επίπεδα (WW, F) με ελάχιστη τιμή αυτή της ομάδας F στα 12.4 $\mu\text{g/L}$ (Πίνακας 5).

Στην περίπτωση των διάμεσων τιμών της συγκέντρωσης Mn, διακρίνονται τρεις ευρύτερες ομάδες δειγμάτων. Από ψηλότερες τιμές που βρίσκονται κοντά στα 1000 $\mu\text{g/L}$ χαρακτηρίζεται η ομάδα των βαλσαμικών ερυθρών -με ή χωρίς μέλι (BR, BRH). Η ομάδα των διάμεσων τιμών περιλαμβάνει τα BW, WR και WW με τιμές κοντά στα 400 $\mu\text{g/L}$, ενώ στην ομάδα των ελάχιστων τιμών βρίσκονται τα ξύδια της ομάδας F με ενδιάμεση τιμή συγκέντρωσης Mn στα 105 $\mu\text{g/L}$ (Πίνακας 5).

Υψηλές συγκεντρώσεις Fe δίνουν όλα τα βαλσαμικά ξύδια (BR, BRH, BW), με διάμεσες τιμές συγκέντρωσης που κυμαίνονται από 5639 για τα BR έως 3608 $\mu\text{g/L}$ για τα BW, με τις υπόλοιπες τρεις ομάδες δειγμάτων να έχουν σημαντικά χαμηλότερες τιμές και τα F να δίνουν για ακόμα μια φορά τη μικρότερη παρατηρούμενη τιμή (363 $\mu\text{g/L}$) (Πίνακας 5).

Η συγκέντρωση του Co είναι υψηλότερη σε όλα τα ερυθρά βαλσαμικά ξύδια (BR, BRH με 4.26 και 3.34 $\mu\text{g/L}$ αντίστοιχα) και ακολουθεί φθίνουσα πορεία από τα λευκά βαλσαμικά (BW: 1.97 $\mu\text{g/L}$), στα ερυθρού οίνου (WR: 1.64 $\mu\text{g/L}$), στα λευκού οίνου (WW: 1.45 $\mu\text{g/L}$), μέχρι και τα ξύδια φρούτων (F: 0.77 $\mu\text{g/L}$) (Πίνακας 5).

Σύμφωνα με το περιεχόμενό τους σε Ni, τα δείγματα χωρίζονται σε δύο ευρύτερες ομάδες. Η πρώτη περιλαμβάνει τα BR, BRH και WR χαρακτηρίζεται από διάμεσες τιμές που προσεγγίζουν τα 20 $\mu\text{g/L}$ και η δεύτερη από τα BW, WW και F, με τιμές γύρω στα 10 $\mu\text{g/L}$. (Πίνακας 5)

Οι συνολικές συγκεντρώσεις Cu διαφέρουν σημαντικά ανάμεσα στα δείγματα που εξετάστηκαν, κυμαινόμενες από <0.2 σε 254 $\mu\text{g L}^{-1}$. (Πίνακας 5) Στο 21% των δειγμάτων ξυδιού που αναλύθηκαν, οι τιμές Lt υπερβαίνουν τις συνολικές συγκεντρώσεις Cu, υποδηλώνοντας την παρουσία είτε ελεύθερου είτε δεσμευμένου Cu με οργανικά σύμπλοκα, γεγονός που αποδίδεται είτε στην υψηλή οξύτητα των δειγμάτων ξυδιού, με το pH τους να κυμαίνεται μεταξύ 2.18 έως 3.85, ή στην υψηλή περιεκτικότητα σε Cu. Αυτά τα αποτελέσματα έχουν σημαντικές διαφορές σε σχέση με αυτά των ελληνικών εκχυλισμάτων βοτάνων [76] και των ελληνικών μπυρών [73] στα οποία ο Cu που εμπεριεχόταν ήταν ολοκληρωτικά δεσμευμένος.

Ο Cu δίνει δύο διάμεσες τιμές γύρω στα 40 $\mu\text{g/L}$ για τα BR και F και η μικρότερη παρατηρούμενη τιμή είναι αυτή των WW στα 5.8 $\mu\text{g/L}$. (Πίνακας 5)

Υψηλότερη ενδιάμεση τιμή συγκέντρωσης Zn μετράται στα ερυθρά βαλσαμικά (BR: 424 $\mu\text{g/L}$), ακολουθούν τα ερυθρά βαλσαμικά με μέλι (BRH: 366 $\mu\text{g/L}$) και τα υπόλοιπα δείγματα δίνουν τιμές 200-300 $\mu\text{g/L}$ περίπου -πλὴν των F, που έχουν τη μικρότερη μετρηθείσα συγκέντρωση Zn στα 81 $\mu\text{g/L}$. (Πίνακας 5)

Οι ομάδες των δειγμάτων διατάσσονται με την ακόλουθη σειρά ως προς τις διάμεσες τιμές συγκέντρωσης Ga: BRH>BR>WW>BW>WR>F, με ανώτερη τιμή αυτή των BRH στα 0.415 $\mu\text{g/L}$ και κατώτερη αυτή των F στα 0.1 $\mu\text{g/L}$. (Πίνακας 5)

Οι ομάδες των δειγμάτων διατάσσονται με την ακόλουθη σειρά ως προς τις διάμεσες τιμές συγκέντρωσης As: BR>BRH>WW>WR>F>BW, με ανώτερη τιμή αυτή των BR στα 4.51 µg/L και κατώτερη αυτή των BW στα 1.76 µg/L. (Πίνακας 5)

Οι ομάδες των δειγμάτων διατάσσονται με την ακόλουθη σειρά ως προς τις διάμεσες τιμές συγκέντρωσης Rb: BR>BRH>BW>WR>F>WW, με ανώτερη τιμή αυτή των BR στα 1155 µg/L και κατώτερη αυτή των WW στα 251µg/L. (Πίνακας 5)

Από τις διάμεσες τιμές συγκέντρωσης Sr διακρίνονται αυτές των BR και BRH, στα 555 και 585 µg/L αντίστοιχα, με τις υπόλοιπες τιμές να κυμαίνονται από 200 έως 400 µg/L περίπου. (Πίνακας 5)

Τις υψηλότερες διάμεσες τιμές συγκέντρωσης Cd παρουσιάζουν όλα τα ξύδια οίνου (ομάδες WR και WW με 0.301 και 0.324 µg/L αντίστοιχα ενώ τη μικρότερη τιμή εμφανίζει η ομάδα των βαλσαμικών λευκών (BW) στα 0.035 µg/L. (Πίνακας 5)

Στην περίπτωση των διάμεσων τιμών της συγκέντρωσης Cs, διακρίνονται δύο ευρύτερες ομάδες δειγμάτων. Η πρώτη, αποτελούμενη από το σύνολο των βαλσαμικών ξυδιών (BR, BRH και BW) παρουσιάζει διάμεσες τιμές κοντά στα 2000 µg/L. Η δεύτερη αποτελείται από τις ομάδες που απομένουν και χαρακτηρίζεται από τιμές γύρω στα 600 µg/L. (Πίνακας 5)

Υψηλότερες διάμεσες τιμές συγκέντρωσης Ba έχουν οι δύο ομάδες βαλσαμικών ερυθρών ξυδιών (BR, BRH) με τιμές γύρω στα 80 µg/L και ελάχιστη τιμή παρουσιάζει η ομάδα των λευκών βαλσαμικών (BW) στα 27.1 µg/L. (Πίνακας 5)

Υψηλότερη ενδιάμεση τιμή συγκέντρωσης Pb έχουν τα BR (12.79 µg/L), F (11.56 µg/L), BW (10.03 µg/L) και WW (8.42 µg/L). Τα BRH και WR έχουν τιμές περίπου υποδιπλάσιες των παραπάνω. (Πίνακας 5)

Από τα δείγματα ξυδιών που μελετήθηκαν, τις υψηλότερες τιμές συμπλεκτικής ικανότητας ιόντων χαλκού είχαν τα ερυθρά βαλσαμικά ξύδια ($L_T = 15946$ nM). Την υψηλότερη τιμή ολικού οργανικού άνθρακα είχαν τα ερυθρά βαλσαμικά με

μέλι (TOC = 197.1 mg/L) - με τα ερυθρά βαλσαμικά χωρίς μέλι να έρχονται δεύτερα με τιμή TOC = 142.1 mg/L. Η τιμή της συγκέντρωσης του χαλκού ήταν υψηλότερη στα ερυθρά βαλσαμικά (Cu = 40.80 μg/L).

Σε παρόμοια εργασία που πραγματοποιήθηκε, μελετήθηκε η συμπλεκτική ικανότητα ιόντων χαλκού διαφόρων αφεψημάτων, που παρασκευάζονται από βότανα της ελληνικής χλωρίδας [76], ενώ οι αντίστοιχες τιμές στα αφεψήματα κυμαίνονται σε υψηλότερες τιμές από 8800 έως 112500 nM, στα ξύδια η συμπλεκτική ικανότητα ως προς ιόντα χαλκού κυμαίνεται από 535 nM (ξύδια φρούτων - ομάδα F) έως 15946 nM (ερυθρά βαλσαμικά - ομάδα BR).

Συγκρίνοντας τις τιμές του λόγου L_T/TOC , βλέπουμε πως οι τιμές για τα ξύδια κυμαίνονται από 7.3 έως 122 nmol/mg και οι αντίστοιχες τιμές στα αφεψήματα κυμαίνονται σε παρόμοιες τιμές, από 15.7 έως 128 nmol/mg.

Ένα βότανο όπως το χαμομήλι ($L_T = 13200$ nM) απελευθερώνει 838 mg οργανική ύλης ανά λίτρο δείγματος, ενώ ένα ξύδι με παρόμοια συμπλεκτική ικανότητα, όπως το ερυθρό βαλσαμικό με μέλι ($L_T = 13406$ nM) απελευθερώνει 197 mg οργανικής ύλης ανά λίτρο δείγματος. Συνεπώς η οργανική ύλη που προέρχεται από το ξύδι συμπλέκει μεγαλύτερη ποσότητα μετάλλου από τα αφεψήματα βοτάνων.

Πίνακας 4: Συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων για δείγματα ξυδιών

Δείγμα	Al (μg/L)	V (μg/L)	Cr (μg/L)	Mn (μg/L)	Fe (μg/L)	Co (μg/L)	Ni (μg/L)	Cu (μg/L)	Zn (μg/L)	Ga (μg/L)	As (μg/L)	Rb (μg/L)	Sr (μg/L)	Cd (μg/L)	Cs (μg/L)	Ba (μg/L)	Pb (μg/L)
BR1	587	10,1	30,1	610	3692	5,41	52,8	48,8	398	0,471	2,06	561	254	0,100	11,5	41,3	4,44
BR2	7444	23,1	47,8	1439	6064	5,21	28,3	27,1	220	1,17	7,04	1170	891	0,055	1,85	96,8	4,06
BR3	5883	64,3	56,9	1149	4380	4,32	23,1	58,5	509	0,719	4,09	966	445	0,139	0,777	64,4	7,64
BR4	3726	15,9	41,1	822	4407	2,73	16,0	74,9	493	0,100	4,32	1140	468	0,088	1,99	87,9	16,6
BR5	6166	26,6	57,7	1837	9126	4,33	19,6	47,2	435	0,548	8,66	1706	889	0,088	1,76	121	26,5
BR6	3343	6,02	48,1	1316	3601	4,20	31,7	24,1	669	0,100	3,34	2475	548	0,162	4,22	112	15,7
BR7	4128	27,6	37,6	1008	9251	2,77	15,8	24,4	252	0,100	4,71	824	563	0,125	1,13	66,2	11,3
BR8	5992	11,5	52,9	1101	5933	2,80	16,0	47,8	362	0,329	3,71	1236	447	0,088	1,89	76,9	14,3
BR9	4029	9,39	37,5	977	6650	4,81	25,6	20,4	183	0,272	8,40	927	424	0,293	2,54	41,4	2,04
BR10	9951	25,4	60,2	1404	10151	5,44	30,2	34,4	6355	2,88	8,54	1539	921	2,26	2,24	97,7	16,9
BR11	6117	49,6	44,5	1942	5034	3,90	22,4	16,4	524	0,538	6,79	1846	788	0,619	5,43	66,6	17,1

Δείγμα	Al ($\mu\text{g/L}$)	V ($\mu\text{g/L}$)	Cr ($\mu\text{g/L}$)	Mn ($\mu\text{g/L}$)	Fe ($\mu\text{g/L}$)	Co ($\mu\text{g/L}$)	Ni ($\mu\text{g/L}$)	Cu ($\mu\text{g/L}$)	Zn ($\mu\text{g/L}$)	Ga ($\mu\text{g/L}$)	As ($\mu\text{g/L}$)	Rb ($\mu\text{g/L}$)	Sr ($\mu\text{g/L}$)	Cd ($\mu\text{g/L}$)	Cs ($\mu\text{g/L}$)	Ba ($\mu\text{g/L}$)	Pb ($\mu\text{g/L}$)
BR12	3578	13,2	33,0	645	5345	4,00	14,4	73,1	413	0,339	3,39	803	567	0,098	1,19	93,4	9,52
BRH1	564	5,46	22,6	538	3109	4,07	40,1	68,3	366	0,205	1,73	490	247	0,381	10,8	38,1	2,28
BRH2	4019	4,12	30,3	751	3859	3,83	19,7	17,1	63,8	0,100	2,37	777	469	0,015	1,96	47,9	0,025
BRH3	5186	5,26	55,5	1231	7992	2,88	30,4	25,5	544	0,415	3,56	1387	585	0,102	1,66	83,0	7,65
BRH4	7124	18,1	43,5	934	3929	3,15	18,7	20,4	298	0,823	4,93	766	635	0,015	1,14	81,0	5,03
BRH5	7505	5,76	63,1	1189	4211	3,34	24,2	28,1	1552	0,804	4,49	1384	587	0,308	1,72	89,4	85,6
BW1	9881	328	109	6278	3608	10,8	68,2	11,0	4385	1,73	26,4	1952	850	0,898	1,85	208	29,8
BW2	2044	1,87	19,4	429	4311	1,97	10,2	21,0	233	0,206	0,934	582	229	0,034	2,21	27,1	7,70
BW3	2645	3,11	18,7	445	3218	1,75	9,64	5,17	198	0,100	1,76	659	226	0,035	2,34	26,9	10,0
WR1	1337	4,08	32,7	495	3230	3,18	30,0	3,47	1193	0,100	1,36	491	329	0,387	0,897	57,5	9,25
WR2	2309	6,64	21,8	1316	6302	6,03	44,3	27,7	195	0,892	4,59	575	1211	0,642	2,56	92,4	2,75
WR3	933	68,6	19,8	96,4	782	0,83	6,49	33,0	262	0,100	5,85	55,5	258	0,180	0,163	62,8	5,14

Δείγμα	Al ($\mu\text{g/L}$)	V ($\mu\text{g/L}$)	Cr ($\mu\text{g/L}$)	Mn ($\mu\text{g/L}$)	Fe ($\mu\text{g/L}$)	Co ($\mu\text{g/L}$)	Ni ($\mu\text{g/L}$)	Cu ($\mu\text{g/L}$)	Zn ($\mu\text{g/L}$)	Ga ($\mu\text{g/L}$)	As ($\mu\text{g/L}$)	Rb ($\mu\text{g/L}$)	Sr ($\mu\text{g/L}$)	Cd ($\mu\text{g/L}$)	Cs ($\mu\text{g/L}$)	Ba ($\mu\text{g/L}$)	Pb ($\mu\text{g/L}$)
WR4	1260	5,88	25,7	1192	5991	5,85	39,9	41,2	400	1,44	4,25	539	622	0,452	2,32	81,2	2,70
WR5	1,00	27,3	7,46	59,6	107	0,776	0,200	5,25	6,76	0,100	1,03	75,3	164	0,121	0,162	39,4	0,025
WR6	581	1,90	24,0	302	1095	1,18	8,24	195	193	0,247	2,90	591	238	1,43	0,406	42,6	33,3
WR7	175	3,54	8,04	502	460	3,82	22,4	30,1	319	0,100	0,656	901	81,2	0,222	11,3	37,1	1,85
WR8	748	87,7	18,5	819	906	1,77	27,8	254	385	1,33	8,74	668	773	0,381	2,43	69,2	24,0
WR9	1847	0,310	15,7	438	402	1,52	7,41	10,5	376	0,310	1,79	691	164	0,015	0,432	38,6	4,92
WR10	1247	17,9	21,0	178	1,50	1,44	20,4	19,7	25,8	0,100	2,49	617	353	0,015	0,192	60,5	63,4
WW1	1150	12,9	21,0	357	1261	1,16	8,74	3,32	324	0,804	6,28	629	419	0,722	0,762	74,6	13,1
WW2	849	22,7	22,1	482	699	2,13	10,8	7,92	732	0,269	4,14	156	216	0,331	0,119	59,0	2,86
WW3	37,3	36,1	7,73	45,1	285	1,07	0,971	3,21	56,2	0,100	1,19	64,5	151	0,084	0,122	38,6	0,025
WW4	695	6,18	17,2	212	950	1,25	15,9	169	155	0,332	3,28	318	169	0,134	0,513	41,6	15,4
WW5	1077	31,5	8,39	483	599	2,72	5,02	0,200	42,8	0,630	6,19	261	515	0,188	2,47	99,9	0,025

Δείγμα	Al (μg/L)	V (μg/L)	Cr (μg/L)	Mn (μg/L)	Fe (μg/L)	Co (μg/L)	Ni (μg/L)	Cu (μg/L)	Zn (μg/L)	Ga (μg/L)	As (μg/L)	Rb (μg/L)	Sr (μg/L)	Cd (μg/L)	Cs (μg/L)	Ba (μg/L)	Pb (μg/L)
WW6	594	27,1	11,5	643	810	1,03	7,34	3,64	342	0,311	2,56	640	405	0,594	0,353	59,0	17,5
WW7	1209	10,8	54,9	429	3235	5,97	56,3	38,5	271	0,630	2,88	241	662	0,469	1,26	97,5	10,9
WW8	768	13,6	10,7	316	942	1,65	11,0	28,1	404	0,226	2,12	165	341	0,318	1,87	88,6	5,98
F1	383	0,364	17,0	105	363	0,768	1,29	9,86	0,50	0,100	2,59	276	94,5	1,81	0,517	47,1	33,2
F2	334	1,68	12,4	113	503	1,03	12,3	59,5	80,5	0,100	2,40	256	86,7	0,305	0,695	45,6	13,4
F3	1,00	0,025	0,877	63,9	1,50	0,193	9,16	0,200	210	0,100	0,025	328	258	0,015	0,645	30,7	11,6
F4	29,6	2,42	8,18	2,22	138	0,084	4,76	44,2	7,78	0,100	2,60	56,9	435	0,050	0,148	108	0,025
F5	1383	6,15	25,9	828	5094	5,49	69,9	40,3	881	0,481	5,44	303	611	0,234	0,601	72,1	0,025

Πίνακας 5: Σύγκριση μέσων τιμών, εύρους τιμών και διάμεσων τιμών συγκεντρώσεων ιχνοστοιχείων

Μέσες τιμές	Al (µg/L)	V (µg/L)	Cr (µg/L)	Mn (µg/L)	Fe (µg/L)	Co (µg/L)	Ni (µg/L)	Cu (µg/L)	Zn (µg/L)	Ga (µg/L)	As (µg/L)	Rb (µg/L)	Sr (µg/L)	Cd (µg/L)	Cs (µg/L)	Ba (µg/L)	Pb (µg/L)
BR	5079	23.56	45.6	1188	6136	4.16	24.6	41.4	901	0.630	5.42	1266	600	0.343	3.046	80.5	12.18
BRH	4880	7.75	43.0	929	4620	3.46	26.6	31.9	565	0.469	3.42	961	505	0.164	3.466	67.9	20.12
BW	4857	111.09	48.9	2384	3712	4.84	29.4	12.4	1605	0.680	9.71	1064	435	0.322	2.133	87.4	15.83
WR	1044	22.39	19.5	540	1928	2.64	20.7	62.0	336	0.472	3.37	520	419	0.385	2.088	58.1	14.73
WW	797	20.11	19.2	371	1097	2.12	14.5	31.7	291	0.413	3.58	309	360	0.355	0.934	69.8	8.21
F	426	2.13	12.9	223	1220	1.51	19.5	30.8	236	0.176	2.61	244	297	0.483	0.521	60.7	11.64
Εύρος τιμών	Al (µg/L)	V (µg/L)	Cr (µg/L)	Mn (µg/L)	Fe (µg/L)	Co (µg/L)	Ni (µg/L)	Cu (µg/L)	Zn (µg/L)	Ga (µg/L)	As (µg/L)	Rb (µg/L)	Sr (µg/L)	Cd (µg/L)	Cs (µg/L)	Ba (µg/L)	Pb (µg/L)
BR	587	6.02	30.1	610	3601	2.73	14.4	16.4	183	0.10	2.06	561	254	0.06	0.78	41.3	2.04
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	9951	64.3	60.2	1942	10151	5.44	52.8	74.9	6355	2.88	8.66	2475	921	2.26	11.5	121	26.50
BRH	564	4.12	22.6	538	3109	2.88	18.7	17.1	63.8	0.1	1.73	490	247	0.015	1.14	38.1	0.025
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	7505	18.1	63.1	1231	7992	4.07	40.1	68.3	1552	0.823	4.93	1387	635	0.381	10.8	89.4	85.6
BW	2044	1.87	18.7	429	3218	1.75	9.64	5.17	198	0.1	0.934	582	226	0.034	1.85	26.9	7.7
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	9881	328	328	6278	4311	10.8	68.2	21	4385	1.73	26.4	1952	850	0.898	2.34	208	29.8
WR	1	0.31	7.46	59.6	1.5	0.776	0.2	3.47	6.76	0.1	0.656	55.5	81.2	0.015	0.162	37.1	0.025
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2309	87.7	32.7	1316	6302	6.03	44.3	254	1193	1.44	8.74	901	1211	1.43	11.3	92.4	63.4
WW	37.3	6.18	7.73	45.1	285	1.03	0.971	0.2	42.8	0.1	1.19	54.5	151	0.084	0.119	38.6	0.025
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1209	36.1	54.9	643	3235	5.97	56.3	169	735	0.804	6.28	640	602	0.722	2.47	99.9	17.5

Εύρος τιμών	Al (µg/L)	V (µg/L)	Cr (µg/L)	Mn (µg/L)	Fe (µg/L)	Co (µg/L)	Ni (µg/L)	Cu (µg/L)	Zn (µg/L)	Ga (µg/L)	As (µg/L)	Rb (µg/L)	Sr (µg/L)	Cd (µg/L)	Cs (µg/L)	Ba (µg/L)	Pb (µg/L)
F	1	0.025	0.877	2.22	1.5	0.084	1.29	0.2	0.5	0.1	0.025	56.9	86.7	0.015	0.148	30.7	0.025
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1383	6.15	25.9	828	5094	5.49	69.9	59.5	881	0.481	5.44	328	611	1.81	0.695	108	33.2
Διάμεσες τιμές	Al (µg/L)	V (µg/L)	Cr (µg/L)	Mn (µg/L)	Fe (µg/L)	Co (µg/L)	Ni (µg/L)	Cu (µg/L)	Zn (µg/L)	Ga (µg/L)	As (µg/L)	Rb (µg/L)	Sr (µg/L)	Cd (µg/L)	Cs (µg/L)	Ba (µg/L)	Pb (µg/L)
BR	5005	19.51	46.1	1125	5639	4.26	22.7	40.8	424	0.405	4.51	1155	555	0.113	1.940	82.4	12.79
BRH	5186	5.46	43.5	934	3929	3.34	24.2	25.5	366	0.415	3.56	777	585	0.102	1.720	81.0	5.03
BW	2645	3.11	19.4	445	3608	1.97	10.2	11.0	233	0.206	1.76	659	229	0.035	2.210	27.1	10.03
WR	1090	6.26	20.4	466	844	1.64	21.4	28.9	291	0.174	2.69	583	294	0.301	0.665	59.0	5.03
WW	808	18.14	14.3	393	876	1.45	9.8	5.8	297	0.322	3.08	251	373	0.324	0.637	66.8	8.42
F	334	1.68	12.4	105	363	0.77	9.2	40.3	81	0.100	2.59	276	258	0.234	0.601	47.1	11.56

Πίνακας 6: Σύγκριση L_T / TOC σε δείγματα Βοτάνων, Μπύρας, Καφέ και Ξυδιού.

Δείγμα	L _T / TOC (nmol / mg)	Αναφορά
Βότανα	15.7 -128	[76]
Μπύρες	0.91 – 7.0	[73]
Καφέδες	31.0 – 59.0	[77]
Ξύδια	7.3 - 122	Παρούσα εργασία

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία μελετάται η φύση του οργανικού υλικού και η περιεκτικότητα σε ιχνοστοιχεία σε διάφορες ποικιλίες ξυδιών.

Συγκεκριμένα μελετήθηκαν δείγματα ξυδιού του εμπορίου από 43 διαφορετικές εταιρίες εμφιάλωσης, εγχώριες και του εξωτερικού. Τα δείγματα διαχωρίστηκαν σε ομάδες (Βαλσαμικά κόκκινα (BR), Βαλσαμικά κόκκινα με μέλι (BRH), Βαλσαμικά λευκά (BW), Ερυθρού οίνου (WR), Λευκού οίνου (WW) και Μήλοξυδα και λοιπές ποικιλίες (F)).

Για την ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της Διαφορικής Παλμικής Ανοδικής Αναδιαλυτικής Βολταμμετρίας (DPASV).

Να σημειωθεί ότι δεν υπάρχουν αντίστοιχα δεδομένα και δημοσιευμένα αποτελέσματα στη βιβλιογραφία τόσο σε ελληνικό όσο και σε διεθνές επίπεδο. Είναι η πρώτη προσπάθεια που γίνεται για το συγκεκριμένο τύπου δείγματος, καθότι τα τελευταία χρόνια διεξάγεται στο εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος του τμήματος Χημείας του ΕΚΠΑ ερευνητική δραστηριότητα που περιλαμβάνει, μεταξύ άλλων, τη διερεύνηση του οργανικού υλικού που περιέχεται σε διάφορες περιπτώσεις τροφίμων και πότων και τη σύμπλεξη του με τον χαλκό.

Συμπερασματικά:

- οι ευρεθείσες τιμές L_T παρουσιάζουν μεγάλη διακύμανση, κυμαινόμενες από 47,0 nM για το δείγμα F2 έως 52097 nM για το δείγμα BR6. Τα κόκκινα βαλσαμικά ξύδια (ομάδες BR και BRH) δίνουν σημαντικά μεγαλύτερες μέσες τιμές L_T (2472 και 15125 nM αντίστοιχα, από εκείνες των απλών ξυδιών (864 nM) ($p = 0.000$)).
- τα λευκά βαλσαμικά αποτελούν εξαίρεση, καθώς ένα μόνο από τα τρία δείγματα παρουσιάζει τιμή L_T συγκρίσιμη με εκείνες των ερυθρών βαλσαμικών (23306 έναντι 644 και 935 nM).

- Η μέση τιμή του $\log K_{app}$ υπολογίστηκε τόσο για τα βαλσαμικά όσο και για τα μη βαλσαμικά ξύδια 7.3, ($p > 0.05$), υποδεικνύοντας ότι η παρουσία των συμπλόκων παρουσιάζει παρόμοια χημικά χαρακτηριστικά παρά τις διαφοροποιήσεις στη φύση του περιεχομένου οργανικού υλικού των εξεταζόμενων δειγμάτων.
- τα βαλσαμικά ξύδια παρουσιάζουν μια σημαντικά υψηλότερη μέση συγκέντρωση του περιεχομένου οργανικού άνθρακα (40.7 mg L^{-1}), από ότι τα μη βαλσαμικά ξύδια (30.1 mg L^{-1}) ($p = 0.000$).
- τα βαλσαμικά ξύδια (BR, BRH και BW) χαρακτηρίζονται από τιμές TOC που κυμαίνονται από 128.4 έως 197.1 mg/L και είναι σημαντικά υψηλότερες των τιμών των μη βαλσαμικών ξυδιών (WR, WW και F) οι οποίες εμφανίζουν ένα εύρος από 29.1 έως 31.6 mg/L. Ενώ όσον αφορά τα μη βαλσαμικά ξύδια, οι τιμές του TOC δεν παρουσιάζουν σημαντική διακύμανση.
- το ξύδι παρουσιάζει υψηλότερη συμπλεκτική ικανότητα ως προς ιόντα χαλκού ανά mg οργανική ύλης, αλλά τα αφεψήματα βοτάνων απελευθερώνουν περισσότερη οργανική ύλη και έτσι δύνανται να συμπλέξουν υψηλότερο ποσό χαλκού σε σχέση με το ξύδι.

Επιπλέον μελέτες πρέπει να πραγματοποιηθούν πάνω στην ικανότητα σύμπλεξης ιόντων μετάλλων, από το οργανικό υλικό που περιέχεται στο ξύδι. Ακόμα και αν υστερεί σε σχέση με άλλα προϊόντα όπως τα προαναφερθέντα αφεψήματα βοτάνων, η μη αμελητέα ικανότητα του ξυδιού για μείωση της βιοδιαθεσιμότητας τοξικών μετάλλων στον ανθρώπινο οργανισμό σε συνδυασμό με την παρουσία ωφέλιμων ιχνοστοιχείων το καθιστούν χρήσιμο στοιχείο της ανθρώπινης διατροφής, όταν καταναλώνεται σε φυσιολογικά επίπεδα.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Holzapfel, Lisa Solieri, Paolo Giudici, editors; preface by Wilhelm Vinegars of the world (Online-Ausg. ed.). Milan: Springer, 2009, pp. v-vii.
2. Nakayama T. "*Studies on acetic acid-bacteria I. Biochemical studies on ethanol oxidation*". J Biochem, 1959, 46 (9): 1217–25.
3. Klein, Donald W., Lansing M., Harley, John. Microbiology (6th ed.). New York: McGraw-Hill, 2006.
4. Tobin, Allan; Dusheck, Jennie. Asking about life (3rd ed.). Pacific Grove, Calif.: Brooks/Cole, 2005.
5. Martini, A. "Biodiversity and conservation of yeasts". Biodiversity and Conservation, 1992, 1 (4): pp. 324–333.
6. Voet, Donald; Voet, Judith G. Biochemistry (4th ed.). Wiley Global Education, 2010.
7. Broda, E. The Evolution of the Bioenergetic Processes. Elsevier, 2014.
8. Ferry, J G. "*Methane from acetate*". Journal of Bacteriology, September 1992, 174 (17): 5489–5495.
9. Albert G. Moat, John W. Foster, Michael P. Spector, Microbial Physiology, Wiley-Liss, 2002.
10. Piškur, Jure; Compagno, Concetta. Molecular mechanisms in yeast carbon metabolism. Springer, 2014, pp. 12.
11. F.W. Bai, W.A. Anderson, M. Moo-Young, Ethanol fermentation technologies from sugar and starch feedstocks, Elsevier, 2008
12. Matsushita K, Toyama H, Adachi O. Respiratory chains in acetic acid bacteria: membrane bound periplasmic sugar and alcohol respirations. In: Zannoni D editor. Respiration in Archaea and Bacteria, Advances in Photosynthesis and Respiration. Dordrecht: Springer; 2004, pp. 81-99.
13. Holzapfel, Lisa Solieri, Paolo Giudici, editors; preface by Wilhelm Vinegars of the world (Online-Ausg. ed.). Milan: Springer, 2009, pp. 17–39.

14. Mortimer, Charles E. *Chemistry: A Conceptual Approach* (3rd ed.). New York: D. Van Nostrand Company, 1975.
15. Frank Kreith and Yogi Goswami, eds. *The CRC Handbook of Mechanical Engineering*, 2nd edition. Boca Raton, 2004, pp. 12-2.
16. Shakhashiri, B. Z. (17 March 2008). "Chemical of the Week: Aluminum" (PDF). SciFun.org. University of Wisconsin. Archived from the original (PDF) on 9 May 2012. Retrieved 4 March 2012.
17. George F. Vander Voort. *Metallography, principles and practice*. ASM International, 1984, pp. 137.
18. François Cardarelli. *Materials handbook: a concise desktop reference*. Springer. 2008, pp. 338.
19. Holleman, Arnold F.; Wiberg, Egon; Wiberg, Nils. "Vanadium". *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* (in German) (91–100 ed.). Walter de Gruyter, 1985, pp. 1071–1075.
20. Weast, Robert. *CRC, Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton, Florida: Chemical Rubber Company Publishing, 1984, pp. E110.
21. Bildbeschreibung: Vanadium, 99,9% rein Quelle: Foto aus meiner Elementesammlung Fotograf: Tomihahndorf Datum: März 2006
22. Brandes, E. A.; Greenaway, H. T.; Stone, H. E. N. "*Ductility in Chromium*". *Nature*, 1956, 178 (587): 587.
23. Henry George Liddell, Robert Scott, *A Greek-English Lexicon*, on Perseus.
24. Fawcett, Eric. "*Spin-density-wave antiferromagnetism in chromium*". *Reviews of Modern Physics*, 1988, 60: 209.
25. Emsley, John (2001). "Chromium". *Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements*. Oxford, England, UK: Oxford University Press. pp. 495–498.

26. Holleman, Arnold F.; Wiberg, Egon; Wiberg, Nils. "Mangan". Lehrbuch der Anorganischen Chemie (in German) (91–100 ed.). Walter de Gruyter, 1985, pp. 1110–1117.
27. Lide, David R. Magnetic susceptibility of the elements and inorganic compounds, in Handbook of Chemistry and Physics (PDF). CRC press, 2004.
28. Emsley, John. "Manganese". Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements. Oxford, UK: Oxford University Press, 2001, pp. 249–253.
29. Morgan, John W. & Anders, Edward "Chemical composition of Earth, Venus, and Mercury". Proc. Natl. Acad. Sci, 1980, 77 (12): 6973–6977.
30. "Properties and Facts for Cobalt".
<https://www.americanelements.com/co.html>. (2008)
31. "Nickel—Handbook of Mineralogy" (PDF). Handbookofmineralogy.org. Retrieved 2016-03-02.
32. Weast, Robert. CRC, Handbook of Chemistry and Physics. Boca Raton, Florida: Chemical Rubber Company Publishing, 1984, pp. E110.
33. Hammond, C. R. The Elements, in Handbook of Chemistry and Physics (81st ed.). CRC press, 2004.
34. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. Chemistry of the Elements (2nd ed.). Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997.
35. Frenzel, Max; Ketris, Marina P.; Seifert, Thomas; Gutzmer, Jens. "On the current and future availability of gallium" , Resources Policy, March 2016, 47: pp. 38–50.
36. Grund, Sabina C.; Hanusch, Kunibert; Wolf, Hans Uwe, "Arsenic and Arsenic Compounds", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
37. Haynes, William M., CRC Handbook of Chemistry and Physics (92nd ed.). Boca Raton, FL: CRC Press, 2011, pp. 4.122.
38. Weast, Robert. CRC, Handbook of Chemistry and Physics. Boca Raton, Florida: Chemical Rubber Company Publishing, 1984, pp. E110.

39. Meija, J.; et al. "Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report)". *Pure and Applied Chemistry*, 2016, 88 (3): 265–91.
40. Haynes, William M, *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (92nd ed.). Boca Raton, FL: CRC Press, 2011, pp. 4.121.
41. Greenwood, Norman N.; Earnshaw, Alan. *Chemistry of the Elements* (2nd ed.). Butterworth-Heinemann, 1997. pp. 112.
42. Alsfasser, R. *Moderne anorganische Chemie [Modern inorganic chemistry]* (in German). Walter de Gruyter, 2007.
43. "CSA – Discovery Guides, A Brief History of Copper". *Csa.com*. Retrieved 12 September 2008.
44. Weeks, Mary Elvira; Leichester, Henry M. "Elements Known to the Ancients". *Discovery of the Elements*. Easton, PA: Journal of Chemical Education, 1968, pp. 29–40.
45. Tewari, Rakesh. "*The origins of Iron Working in India: New evidence from the Central Ganga plain and the Eastern Vindhyas*". State Archaeological Department. Retrieved 23 May 2010.
46. Wagner, Donald B. "*Chinese blast furnaces from the 10th to the 14th century*". *West Asian Science, Technology, and Medicine*, 2001, 18: 41–74.
47. Spoerl, Joseph S. *A Brief History of Iron and Steel Production*. Saint Anselm College, 2010
48. Vest, Katherine E.; Hashemi, Hayaa F.; Cobine, Paul A. "Chapter 13 The Copper Metallome in Eukaryotic Cells". In Banci, Lucia. *Metallomics and the Cell. Metal Ions in Life Sciences*. 12. Springer. 2013
49. Micronutrient Information Center, Linus Pauling Institute, Oregon State University, Corvallis, Oregon. April 2016. Retrieved 6 March 2018.
50. Yamada, Kazuhiro. "Chapter 9. Cobalt: It's Role in Health and Disease". In Astrid Sigel; Helmut Sigel; Roland K. O. Sigel. *Interrelations between Essential Metal Ions and Human Diseases. Metal Ions in Life Sciences*. 13. Springer, 2013, pp. 295–320.

51. Plum, Laura; Rink, Lothar; Haase, Hajo "The Essential Toxin: Impact of Zinc on Human Health". *Int J Environ Res Public Health*, 2010, 7 (4): 1342–1365.
52. "Manganese". *Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements*. Oxford, UK: Oxford University Press. pp. 249–253.
53. Vasconcelos, M.T.S.D., Leal, M.F.C, Speciation of Cu, Pb, Cd and Hg in waters of the Oporto coast in Portugal, using pre-concentration in a Chelamine resin column. *Anal. Chim.Acta*, 1997 353, pp. 189-198.
54. Κουτσελίνης Αντ. «Τοξικολογία», Εκδόσεις: Επιστημονικές εκδόσεις "Γρ. Παρισιάνος" Μαρία Γρ. Παρισιάνου, Αθήνα, Τόμος Α. 1997
55. Plavšić, M., Krznaric, D., Brannica, M. Determination of the apparent copper complexing capacity of seawater by anodic stripping voltametry. *Marine Chemistry*, 1982, 11, pp. 17-31.
56. Coale, K.H., Bruland, K.W. Copper complexation in the northeast Pacific. *Limnol, Oceanogr.* 1988, 33, pp. 1084-1101.
57. Plavšić, M., Čosović, B., The effect of surface active substances on the electrochemical behaviour of copper ions in chloride solutions and in natural waters. *Water Res.*, 23, 1989, pp. 1545–1553.
58. Gordon, Starkebaum; John, M. Harlan"Endothelial cell injury due to copper-catalyzed hydrogen peroxide generation from homocysteine". *J. Clin. Invest.* (April 1986), 77 (4): pp. 1370–6.
59. M C Linder; Wooten, L; Cerveza, P; Cotton, S; Shulze, R; Lomeli, N "Copper transport". *The American Journal of Clinical Nutrition* 67,1998, (5): 965S–971S.
60. Mantoura R.F.C.Organo-metallic interactions in natural waters. In: *Marine Organic Chemistry*, (Ed.) Duursma, E.K., Dawson, R. Elsevier Oceanography Series 31, Amsterdam, 1998.
61. Henze, G., Introduction to polarography and voltammetry, monograph. Metrohm Ltd., CH-9101 Herisau, 8.027.5003, 2003-08.

62. Henze, G, Polarographie und Voltammetrie- Grundlagen und Analytische Praxis. Springer, Verlag, Berlin Heidelberg New York, Translation in english by Metrohm Ltd, Herisau, Switzerland, 2003, pp. 60
63. Χατζηιωάννου, Θ.Π., Κουππάρης, Μ.Α., Ενόργανη Ανάλυση. Ε.Κ.Π.Α. Αθήνα, 2002.
64. Ευσταθίου, Κ.Η., Χατζηιωάννου, Θ.Π., Ενόργανες τεχνικές αναλύσεως, τόμος Α. Εισαγωγή -Ηλεκτροχημικές τεχνικές. Ε.Κ.Π.Α. Αθήνα, 1992.
65. Vercruyssen, A., Evaluation of analytical methods in biological systems: Hazardous metals in human toxicology, vol.4 part B, Elsevier Science, New York, 1984.
66. Henze, G., Introduction to polarography and voltammetry, monograph. Metrohm Ltd. CH-9101 Herisau, 8.027.5003-2003-08, 2003.
67. Zoski, Cynthia G. Handbook of Electrochemistry. Elsevier Science, 2007-02-07.
68. Reinmuth, W. H. "Theory of Stationary Electrode Polarography". Analytical Chemistry 33 (12): 1793–1794.
69. Skoog, Douglas A.; Donald M. West; F. James Holler Fundamentals of Analytical Chemistry (7th ed.). Harcourt Brace College Publishers, 1995-08-25.
70. Bard, Allen J.; Larry R. Faulkner Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications (2 ed.). Wiley, 2000-12-18.
71. L.E. McMurchie and E.R. Davidson, J. Comput. Phys., 1978.
72. Ruzic I., Theoretical aspects of the direct titration of natural waters and its information yield for trace metal speciation. Anal. Chim. Acta, 1982.
73. Sakellari A., Karavoltsos S., Plavšić M. Bempi E., Papantopoulou G., Dassenakis M., Kalogeropoulos N., *Copper complexing properties, track metal content and organic matter physico-chemical characterization of Greek beers. Microchemical Journal* 135, 2017, pp. 66-73.

74. Plavšić, M., Krznarić, D., & Branica, M. Determination of the apparent copper complexing capacity of seawater by DPASV. *Marine Chemistry*, 1982.
75. U.S. Environmental Protection Agency Guidelines Establishing Test Procedures for the Analysis of Pollutants (App. B, Part 136, Definition and Procedures for the Determination of the Method Detection Limit), U.S Code of Federal Regulations, 1997, pp. 265-267.
76. Karavoltsos S., Plavšić, M., Kalogeropoulos, N., Copper complexing properties and physico-chemical characterization of the organic matter in Greek herbal infusions. *Food Chemistry*, 2014, 160, pp. 53- 60.
77. Grigoriou C., Karavoltsos S., Kaliora Andriana, Sakellari A., Plavšić M., Dassenakis M., Kalogeropoulos N., *Electrochemical, photometric and chromatographic methods for the evaluation of organic matter and bioactive compounds in coffee brews*, *European Food Research and Technology*, 2018, 244:1953-1961.
78. Samad, Anuar and Azlan, Azrina and Ismail, Amin, *Therapeutic effects of vinegar: a review*. *Current Opinion in Food Science*, 2016, 8. pp. 56-61. ISSN 2214-7993; EISSN: 2214-8000
79. Wai Ho, Chin & Mat Lazim, Azwan & Fazry, Shazrul & Kalsum Hj Hussain Zaki, Umi & Lim, Seng Joe. Varieties, production, composition and health benefits of vinegars: A review. *Food Chemistry*, 2017, 221. 1621-1630. 10.1016/j.foodchem.2016.10.128.