



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ
ΑΤΤΙΚΗΣ**
ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΥΓΕΙΑΣ & ΠΡΟΝΟΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΒΙΟΪΑΤΡΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΑΙΣΘΗΤΙΚΗΣ & ΚΟΣΜΗΤΟΛΟΓΙΑΣ

ΤΙΤΛΟΣ
**«ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΑ
ΠΡΟΪΟΝΤΑ»**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ ΦΟΙΤΗΤΗ: ΜΠΟΥΡΤΟΥΒΑΛΟΥ ΠΑΝΑΓΙΩΤΑ
ΑΜ: 63716102

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΣ ΑΠΟΣΤΟΛΟΣ
ΤΙΤΛΟΣ: ΛΕΚΤΟΡΑΣ ΚΟΣΜΗΤΟΛΟΓΙΑΣ

ΑΘΗΝΑ 2021



UNIVERSITY OF WEST ATTICA

FACULTY OF HEALTH AND CARE SCIENCES
DEPARTMENT OF BIOMEDICAL SCIENCES
DIVISION AESTHETICS & COSMETOLOGY

TITLE

«*QUALITY CONTROL OF HEAVY METALS IN COSMETIC PRODUCTS*»

DISSERTATION

NAME: BOURTOUVALOU PANAGIOTA
CANDIDATE NUMBER: 63716102

SUPERVISOR: PAPADOPOULOS APOSTOLOS
TITLE: COSMETOLOGY LECTURER

ATHENS 2021

Τίτλος εργασίας

«ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ»

Μέλη Εξεταστικής Επιτροπής συμπεριλαμβανομένου και του Εισηγητή

Η πτυχιακή/διπλωματική εργασία εξετάστηκε επιτυχώς από την κάτωθι Εξεταστική Επιτροπή:

Α/ α	ΟΝΟΜΑ ΕΠΩΝΥΜΟ	ΒΑΘΜΙΔΑ/ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΨΗΦΙΑΚΗ ΥΠΟΓΡΑΦΗ
1	ΒΑΡΒΑΡΕΣΟΥ ΑΘΑΝΑΣΙΑ	ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ/ΦΑΡΜΑΚΟ ΠΟΙΟΣ	
2	ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ ΣΠΥΡΙΔΩΝ	ΛΕΚΤΟΡΑΣ/ΧΗΜΙΚΟΣ	
3	ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΣ ΑΠΟΣΤΟΛΟΣ	ΛΕΚΤΟΡΑΣ/ΧΗΜΙΚΟΣ	

ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ/ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η κάτωθι υπογεγραμμένη Μπουρτούβαλου Παναγιώτα του Γεωργίου, με αριθμό μητρώου 63716102 φοιτήτρια του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής, της Σχολής Επιστημών Υγείας & Πρόνοιας, του Τμήματος Βιοϊτρικών Επιστημών, δηλώνω υπεύθυνα ότι:

«Είμαι συγγραφέας αυτής της πτυχιακής/διπλωματικής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από μένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος.

Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του πτυχίου μου».

Ο/Η Δηλών/ούσα

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή μου και επιβλέπον της παρούσας εργασίας, τον κ. Παπαδόπουλο Απόστολο, ο οποίος με βοήθησε και με καθοδήγησε με τον καλύτερο τρόπο για την ολοκλήρωση της πτυχιακής μου εργασίας μέχρι και την τελευταία στιγμή. Θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για την άψογη συνεργασία που είχαμε, καθώς και για την άμεση ανταπόκριση που έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια διεκπεραίωσης της εργασίας μου.

Τέλος, ευχαριστώ τα άτομα από το στενό οικογενειακό και φιλικό περιβάλλον, που με υποστηρικτική διάθεση και θετική ενέργεια ήταν πάντα στο πλευρό μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η εκτεταμένη χρήση των καλλυντικών προϊόντων στη σύγχρονη εποχή έχει δημιουργήσει την ανάγκη διενέργειας ποιοτικού ελέγχου στις βιομηχανίες παραγωγής καλλυντικών, με στόχο την διασφάλιση της καθαρότητας των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται και της ποιότητας του τελικού προϊόντος.

Τα βαρέα μέταλλα, λόγω των χαρακτηριστικών ιδιοτήτων τους, μπορεί να υπάρχουν σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις στα καλλυντικά, οι οποίες καθορίζονται από την νομοθεσία του εκάστοτε κράτους. Αρκετά βαρέα μέταλλα βρίσκονται σε ίχνη στους οργανισμούς καθώς αποτελούν βασικά στοιχεία για μια ποικιλία βιοχημικών μεταβολών και φυσιολογικών λειτουργιών. Σημαντική αύξηση, μπορεί να προκαλέσει τη βιοσυσσώρευση τους στον οργανισμό και να καταστούν επικίνδυνα για την ανθρώπινη υγεία.

Ο ποιοτικός έλεγχος των καλλυντικών προϊόντων εφαρμόζοντας αναλυτικές μεθόδους υψηλής αναλυτικής ακριβείας είναι αναγκαία. Μια από τις πιο αξιόπιστες μεθόδους που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι η Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης και η Φασματοσκοπία Ατομικής Εκπομπής.

Σκοπός της εργασίας είναι να παρουσιάσει τις περισσότερο εφαρμόσιμες μεθόδους ποιοτικού ελέγχου των καλλυντικών προϊόντων για τα βαρέα μέταλλα. Στο γενικό μέρος της εργασίας, γίνεται αναφορά στα είδη των καλλυντικών και τη χρήση τους. Επίσης, γίνεται περιγραφή των χαρακτηριστικών ιδιοτήτων των βαρέων μετάλλων που συνήθως βρίσκονται σε ένα καλλυντικό προϊόν, καθώς και των επιπτώσεων που μπορεί να έχουν στην ανθρώπινη υγεία μετά από εκτεταμένη και παρατεταμένη χρήση. Στο ειδικό μέρος της εργασίας, περιγράφονται τα στάδια προκατεργασίας των δειγμάτων καλλυντικών προϊόντων που ακολουθούνται ώστε το δείγμα να έχει την κατάλληλη μορφή πριν τον ποιοτικό έλεγχο. Επιπροσθέτως, αναλύονται και οι τεχνικές της ατομικής φασματοσκοπίας, οι οποίες μας επιτρέπουν την ταυτοποίηση ενός μετάλλου μέσα σε ένα καλλυντικό προϊόν και τον ποσοτικό προσδιορισμό της συγκέντρωσής του. Τέλος, γίνεται μια αναφορά στα επιμέρους στάδια που ακολουθούνται στην διαδικασία του ποιοτικού ελέγχου των καλλυντικών και ένα παράδειγμα προσδιορισμού του μολύβδου σε σκιές ματιών με παρουσίαση των τελικών αποτελεσμάτων.

ABSTRACT

The extensive use of cosmetic products in modern times has created the need for quality control in the cosmetics industry, in order to ensure the purity of the raw materials that are used and the quality of the final product.

Heavy metals, due to their characteristic properties, may be present in very small concentrations in cosmetics, which are determined by the legislation of each state. Many heavy metals are found in trace in organisms as they are the key elements for a variety of biochemical transformations and physiological functions. Significant increase, can cause their bioaccumulation and become dangerous to human health.

Quality control of cosmetics using precision analytical methods is necessary. One of the most reliable methods used today are Atomic Absorption Spectroscopy and Atomic Emission Spectroscopy.

The purpose of this dissertation is to highlight the quality control methods of cosmetic products for heavy metals. In the general part, are reported the types of cosmetics and their use. Also, the characteristics of heavy metals commonly found in a cosmetic product are described, as well as the effects they may have on human health after extensive and prolonged use. In the special part, the pre-treatment steps of the samples are described so that the sample has the appropriate form before the quality control and the atomic spectroscopy techniques, which allow us to identify a metal in a product and calculate its concentration in this. Finally, a reference is made to the individual steps that are followed in the process of quality control of cosmetics and an example of the determination of lead in eye shadows with a presentation of final report.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	i
ABSTRACT.....	ii
ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	1
ΕΝΟΤΗΤΑ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
ΕΝΟΤΗΤΑ 2 : ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΑ.....	3
2.1. ΙΣΤΟΡΙΑ ΤΩΝ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΩΝ	3
2.2. ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΩΝ	4
2.3. ΜΟΡΦΕΣ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΩΝ.....	5
2.4. ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΩΝ.....	6
ΕΝΟΤΗΤΑ 3: ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ.....	9
3.1. ΟΡΙΣΜΟΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	9
3.2. ΠΗΓΕΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	10
3.2.1. ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΗΣ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΑ	10
3.2.2. ΠΡΟΣΜΙΞΕΙΣ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ	12
3.2.3. ΣΚΟΠΟΥΜΕΝΗ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΣΤΗΝ ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΩΝ	12
3.3. ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ/ΕΛΑΦΡΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ.....	13
3.3.1. ΜΟΛΥΒΔΟΣ (Pb)	13
3.3.2. ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΣ (Hg)	14
3.3.3. ΧΡΩΜΙΟ (Cr)	15
3.3.4. ΚΑΔΜΙΟ (Cd).....	16
3.3.5. ΑΡΣΕΝΙΚΟ (As)	17
3.3.6. ΑΝΤΙΜΟΝΙΟ (Sb)	17
3.3.7. ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ (Zn)	18
3.3.8. ΚΟΒΑΛΤΙΟ (Co).....	18
3.3.9. ΝΙΚΕΛΙΟ (Ni)	19
3.3.10. ΑΡΓΙΛΙΟ (Al)	20
3.4. ΒΙΟΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗ	21
ΕΝΟΤΗΤΑ 4: ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ	25
4.1. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ ΤΟΥ ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΥ (ΕΚ) 1223/2009.....	26
ΕΙΔΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	29
ΕΝΟΤΗΤΑ 5: ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΠΟΙΟΤΙΚΟ ΕΛΕΓΧΟ	29
5.1. ΑΝΑΓΚΑΙΟΤΗΤΑ ΠΟΙΟΤΙΚΟΥ ΕΛΕΓΧΟΥ ΣΤΑ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΑ .	29

5.2. ΣΤΑΔΙΑ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΓΙΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	30
5.2.1. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ	31
5.2.2. ΟΜΟΓΕΝΟΠΟΙΗΣΗ	31
5.2.3. ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ – ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ	32
5.2.4. ΠΕΨΗ	32
5.2.5. ΑΡΑΙΩΣΗ ΚΑΙ ΔΙΗΘΗΣΗ	44
ΕΝΟΤΗΤΑ 6: ΑΤΟΜΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ	45
6.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ	45
6.2. ΕΚΠΟΜΠΗ ΚΑΙ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ	46
6.3. ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ (ΑΤΟΜΙΚΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ) (ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY)	47
6.4. ΣΥΣΚΕΥΗ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΣΤΗΝ FAAS & GF-AAS	48
6.4.1 ΠΗΓΕΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ (RADIATION SOURCES)	48
6.4.2. ΑΤΟΜΟΠΟΙΗΤΕΣ (ATOMIZERS)	49
6.4.3. ΜΟΝΟΧΡΩΜΑΤΟΡΑΣ (MONOCHROMATOR ή GRATING). 50	
6.4.4. ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ (DETECTOR) – ΕΝΙΣΧΥΤΗΣ	50
6.5. ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΜΕ ΦΛΟΓΑ - FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY (FAAS)	51
6.5.1. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	51
6.5.2. ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΣΤΗ ΦΛΟΓΑ	52
6.5.3. ΦΛΟΓΑ	53
6.5.4. ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΟΝ ΨΕΚΑΣΜΟ ΦΛΟΓΑΣ	54
6.6. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΣΕ ΦΟΥΡΝΟ ΓΡΑΦΙΤΗ - ΑΤΟΜΙΚΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΣΕ ΦΟΥΡΝΟ ΓΡΑΦΙΤΗ (GF-AAS)	55
6.6.1. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	55
6.6.2. ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΗΝ GF – AAS	57
6.7. ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ (ΑΤΟΜΙΚΗ ΕΚΠΟΜΠΗ) (ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY)	58
6.8. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΜΕ ΕΠΑΓΩΓΙΚΑ ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟ ΠΛΑΣΜΑ - INDUCTIVELY COUPLED PLASMA- ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY (ICP- AES)	59
6.9. ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ICP - AES	61
6.9.1. ΕΚΝΕΦΩΤΗΣ (NEBULIZER)	61
6.9.2. ΓΕΝΝΗΤΡΙΑ ΡΑΔΙΟΣΥΧΝΟΤΗΤΩΝ	61

6.10. ΟΠΤΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΕΚΠΟΜΠΩΝ - OPTICAL EMISSION SPECTROMETRY OES	61
6.10.1. ΠΟΛΥΧΡΩΜΑΤΟΡΑΣ	62
6.10.2. ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ ΣΥΖΕΥΞΗΣ ΦΟΡΤΙΟΥ (CCDs)	62
6.10.3. ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ICP-AES	63
6.10.4. ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ICP-AES	63
6.10.5. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ 63	
ΕΝΟΤΗΤΑ 7: ΣΤΑΔΙΑ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΑ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ	65
3.4. ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΠΟΙΟΤΙΚΟΥ ΕΛΕΓΧΟΥ	65
3.5. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΟΛΥΒΔΟΥ (Pb) ΣΕ ΣΚΙΕΣ ΜΑΤΙΩΝ	67
ΕΝΟΤΗΤΑ 8: ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ	68
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	70

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1. Τροφική μεταφορά βαρέων μετάλλων από ψάρια γλυκού νερού σε ανθρώπους στην τροφική αλυσίδα ⁽⁷⁴⁾	11
Εικόνα 2. Δίοδοι βαρέων μετάλλων στον οργανισμό που μπορεί να περιέχονται στα καλλυντικά ⁽¹⁶⁰⁾	23
Εικόνα 3. Συσσώρευση και απορρόφηση βαρέων μετάλλων στο δέρμα ⁽¹⁶⁰⁾	23
Εικόνα 4. Πιθανές επιπτώσεις από συστηματική έκθεση σε βαρέα μέταλλα ⁽¹⁶⁰⁾	24
Εικόνα 5. Διαδικασία θέρμανσης με μεσολάβηση μικροκυμάτων με μεταφορά ιόντων και διπολική πόλωση ⁽²¹⁹⁾	40
Εικόνα 6. Α. επίδραση θερμότητας Β. επίδραση μικροκυμάτων ⁽²²⁵⁾	41
Εικόνα 7. Καυστήρας Bunsen ⁽²³⁶⁾	44
Εικόνα 8. Σχηματική αναπαράσταση διέγερσης ενός ηλεκτρονίου με απορρόφηση ενέργειας ⁽²⁴¹⁾	47
Εικόνα 9. Κλασική διάταξη φασματομετρίας ατομικής απορρόφης ⁽²³⁹⁾	48
Εικόνα 10. Λυχνία κοίλης καθόδου ⁽²⁵⁰⁾	49
Εικόνα 11. Διάγραμμα διακριτής διάθλασης φωτός στον μονοχρωματιστή ⁽²⁴⁷⁾	50
Εικόνα 12. Διαδικασία ατομικής απορρόφησης με φλόγα ⁽²⁶²⁾	52
Εικόνα 13. Διεργασίες στη φλόγα.. Το "M ⁺ " είναι ένα μέταλλο κατιόν και "A ⁻ " είναι το σχετικό ανιόν ⁽²⁴⁷⁾	53
Εικόνα 14. (a) Σωλήνας γραφίτη, (b) πλατφόρμα L'νον, (c) Σχηματική πρόσοψη και πλάγια όψη ενός σωλήνα γραφίτη με πλατφόρμα L'νον ⁽²⁵²⁾	56
Εικόνα 15. Διεργασίες στο φούρνο θερμαινόμενου γραφίτη ⁽²⁴⁷⁾	57
Εικόνα 16. Απεικόνιση φασματομέτρου ICP-AES ⁽²⁷³⁾	58
Εικόνα 17. Διάταξη του ICP ⁽²⁵²⁾	59
Εικόνα 18. Διάγραμμα οπτικού συστήματος OES ⁽²⁸¹⁾	62
Εικόνα 19. Γραμμική καμπύλη αναφοράς με συντελεστή προσδιορισμού R ² ⁽²⁹⁰⁾	66

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Ανώτατα όρια μετάλλων που επιτρέπεται να ανευρίσκονται στα οξείδια σιδήρου (mg μετάλλου/Kg οξειδίου του σιδήρου)	27
Πίνακας 2. Ανώτατα όρια μετάλλων που μπορεί να ανευρίσκονται στο αργίλιο (mg μετάλλου/Kg αργιλίου)	28
Πίνακας 3 Φλόγες που χρησιμοποιούνται συνήθως φαίνονται στο παρακάτω σχήμα. (244,264)	54
Πίνακας 4. Σύγκριση μεθόδων ατομικής φασματοσκοπίας	64
Πίνακας 5. Προσδιορισμός μολύβδου στις σκιές ματιών	67

ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΕΝΟΤΗΤΑ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα καλλυντικά προϊόντα αποτελούν μέρος της καθημερινής φροντίδας του σώματος και χρησιμοποιούνται ευρέως από την αρχή του ανθρώπινου πολιτισμού ⁽¹⁾. Τα τελευταία χρόνια, λόγω του αυξανόμενου ενδιαφέροντος των καταναλωτών για υγιές και όμορφο δέρμα, η χρήση τους παρουσιάζει ραγδαία αύξηση με επακόλουθη έκθεση των χρηστών σε επιβλαβή επίπεδα τοξικών ουσιών που ενδέχεται να περιέχονται σε αυτά ⁽²⁻³⁻⁴⁾.

Παρά τον προστατευτικό ρόλο του δέρματος από εξωγενείς ρύπους, μερικά από τα συστατικά των καλλυντικών είναι ικανά να διεισδύσουν στο δέρμα και να προκαλέσουν συστηματική έκθεση με επικίνδυνες επιπτώσεις στη υγεία ^(5-6.1). Άμεση εφαρμογή καλλυντικών στο ανθρώπινο δέρμα το καθιστά ευάλωτο σε μια μεγάλη ποικιλία συστατικών, συμπεριλαμβανομένων και των βαρέων μετάλλων ⁽⁶⁻⁷⁾.

Τα βαρέα μέταλλα υπάρχουν στα καλλυντικά είτε ως συστατικά (π.χ. απορρυπαντικά, συντηρητικά, χρωστικές ουσίες, UV φίλτρα, αντιδρωτικά) είτε ως ανεπιθύμητες προσμίξεις ⁽⁸⁾. Αν και αποτελούν φυσικά συστατικά του φλοιού της γης, οι ανεξέλεγκτες ανθρώπινες παρεμβάσεις έχουν επηρεάσει σοβαρά τον φυσικό βιογεωχημικό κύκλο τους, με αποτέλεσμα να ασκούν τοξικές επιδράσεις σε φυτά, ζώα και ανθρώπους ⁽⁹⁾.

Τα καλλυντικά που παράγονται και προορίζονται προς πώληση εντός της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Ε.Ε.) υπόκεινται στον κανονισμό (ΕΚ) 1223/2009, ο οποίος ορίζει τα επιτρεπόμενα όρια συγκέντρωσης των μετάλλων στα καλλυντικά προϊόντα με σκοπό τη διασφάλιση της προστασίας της δημόσιας υγείας ⁽¹⁰⁾.

Ο ποιοτικός έλεγχος των καλλυντικών προϊόντων είναι απαραίτητος για να διασφαλιστεί ότι οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων που βρίσκονται στα καλλυντικά συμφωνούν με την ισχύουσα νομοθεσία ⁽¹¹⁾. Για τη διενέργεια του

ποιοτικού ελέγχου είναι απαραίτητη η κατάλληλη προκατεργασία του δείγματος και η χρήση υψηλής ευαισθησίας οργάνων ανάλυσης ⁽¹²⁻¹³⁾.

Οι τεχνικές ανάλυσης που χρησιμοποιούνται είναι η Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (AAS), που αφορά την απορρόφηση ενέργειας στη διαδικασία διέγερσης των ατόμων και η Φασματοσκοπία Ατομικής Εκπομπής (AES) που περιλαμβάνει την διέγερση τους με θερμότητα ⁽¹²⁻¹⁴⁻¹⁵⁾.

Σκοπός της εργασίας είναι ο έλεγχος της ποιότητας των καλλυντικών προϊόντων σε βαρέα μέταλλα με τις συνηθισμένες μεθόδους προκατεργασίας των δειγμάτων και εφαρμογή της ατομικής φασματοσκοπίας.

Η ενότητα 2 αναφέρεται στην ευρεία χρήση των καλλυντικών προϊόντων και γίνεται διάκριση στα βασικά συστατικά από τα οποία αυτά αποτελούνται.

Η ενότητα 3 αφορά τις πηγές προέλευσης βαρέων μετάλλων στα καλλυντικά και τις επιπτώσεις τους στην υγεία των ανθρώπων λόγω βιοσυσσώρευσης από τη συχνή χρήση των καλλυντικών.

Στην ενότητα 4 γίνεται αναφορά της νομοθεσίας που ισχύει στην Ε.Ε. σχετικά με τα επιτρεπόμενα όρια βαρέων μετάλλων στα καλλυντικά .

Στην ενότητα 5 περιγράφονται οι μέθοδοι προκατεργασίας των δειγμάτων πριν τον ποιοτικό έλεγχο με τις μεθόδους υγρής πέψης με θερμότητα, υγρής πέψης με μικροκύματα και ξηρής πέψης.

Στην ενότητα 6 αναλύονται οι τρεις βασικές φασματοσκοπικές μέθοδοι: Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης με Φλόγα (FAAS), Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης σε Φούρνο Γραφίτη (GF-AAS) και Φασματοσκοπία Ατομικής Εκπομπής σε Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα Αργού (ICP – AES) που χρησιμοποιούνται συνήθως για τον ποιοτικό έλεγχο καθώς και η οργανολογία τους.

Στην ενότητα 7 γίνεται αναφορά των επιμέρους σταδίων του ποιοτικού ελέγχου των βαρέων μετάλλων των καλλυντικών και ένα παράδειγμα προσδιορισμού μολύβδου σε καλλυντικό προϊόν

Τέλος, στην ενότητα 8 παρατίθενται η συζήτηση και το συμπέρασμα

ΕΝΟΤΗΤΑ 2 : ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΑ

2.1. ΙΣΤΟΡΙΑ ΤΩΝ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΩΝ

Τα καλλυντικά ήταν στην πραγματικότητα τα πρώτα φάρμακα που σχεδιάστηκαν για τη θεραπεία του νου, του σώματος και της ψυχής και η χρήση τους είναι τόσο παλιά, που θεωρείται ότι προηγείται της γραφής⁽¹⁶⁻¹⁷⁾. Η λέξη *cosmetae*, χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από Ρωμαίους σκλάβους για τελετουργικούς σκοπούς, οι οποίοι χρησιμοποιούσαν άρωμα για να λούζουν άντρες και γυναίκες ⁽¹⁸⁾. Τα πρώτα καλλυντικά βρέθηκαν στην Αίγυπτο καθώς αποτελούσαν βασικό κομμάτι της κουλτούρας τους για την ομορφιά και την υγεία⁽¹⁷⁻¹⁸⁾. Για την παρασκευή καλλυντικών προϊόντων χρησιμοποιούσαν φυσικούς πόρους όπως μεταλλεύματα χαλκού ή μόλυβδου και ενώσεις αντιμονίου, τους οποίους επεξεργάζονταν με θερμότητα ⁽¹⁹⁾. Ένα από τα σημαντικότερα καλλυντικά της ιστορίας τους ήταν το Kohl, με κύριο συστατικό τον μόλυβδο, που το εφάρμοζαν στην περιοχή γύρω από τα μάτια, τόσο για πρόληψη όσο και για θεραπεία από διάφορες παθήσεις ⁽¹⁶⁾. Οι ανόργανες και φυτικές χρωστικές ουσίες χρησιμοποιούνταν για να χρωματίσουν το δέρμα και τα μαλλιά ⁽²⁰⁻¹⁸⁾. Συχνά, για να κοκκινίσουν τα μάγουλα και τα χείλη, χρησιμοποιούσαν τον κόκκινο θειούχο υδράργυρο (*cinnabar*), ο οποίος βρισκόταν στα μούρα και στα φύκια και θεωρείται τοξικός ⁽¹⁶⁾. Ακόμα, στην αρχαία Ελλάδα οι άνθρωποι φαίνεται να είχαν αναπτύξει πολλές συνταγές καλλυντικών χρησιμοποιώντας ως συστατικά άγρια φυτά, βότανα και φυτικά έλαια. Ευρέως γνωστή ήταν και η χρήση χημικών αποτριχωτικών σκευασμάτων, με κύριο συστατικό το αρσενικό, το οποίο λόγω της τοξικότητάς του, προκαλούσε σοβαρά προβλήματα στην υγεία ⁽¹⁶⁾.

Με την πάροδο των χρόνων, το ενδιαφέρον στράφηκε στην ανάπτυξη εξειδικευμένων προϊόντων, όπως καλλυντικά για λεύκανση του δέρματος. Τα προϊόντα αυτά, που συνήθως περιείχαν ενώσεις μόλυβδου λευκού χρώματος και κάποιες ενώσεις αρσενικού, διαδόθηκαν ραγδαία στη Ευρώπη και το λευκό δέρμα ταυτίστηκε με την αριστοκρατία ⁽¹⁸⁾.

Τις τελευταίες δεκαετίες, η χρήση καλλυντικών προϊόντων αυξάνεται συνεχώς και η σύνθεσή τους προσαρμόζεται ανάλογα με την σκοπούμενη χρήση του τελικού προϊόντος ⁽²¹⁾. Το 2017, η παγκόσμια αγορά καλλυντικών προϊόντων εκτιμήθηκε σε

περίπου 530 δισεκατομμύρια δολάρια και αναμένεται ότι θα διπλασιαστεί μέχρι το 2024⁽¹⁷⁾.

2.2. ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΩΝ

Στη σημερινή εποχή, η χρήση καλλυντικών προϊόντων καταλαμβάνει ένα μεγάλο κομμάτι της καθημερινής ζωής και αποτελεί μέρος της ρουτίνας για τη φροντίδα του σώματος σε όλες τις κοινωνικές ομάδες ⁽²²⁾.

Με τον όρο “καλλυντικό” νοείται οποιαδήποτε ουσία ή παρασκεύασμα προορίζεται να έρθει σε επαφή με τα επιφανειακά μέρη του ανθρώπινου σώματος (επιδερμίδα, τριχωτά μέρη, νύχια, χείλια και έξω γεννητικά όργανα) ή με τα δόντια και τη στοματική κοιλότητα με αποκλειστικό ή κύριο σκοπό τον καθαρισμό, τον αρωματισμό, την προστασία, τη μεταβολή της εμφάνισής τους ή τη διόρθωση των σωματικών οσμών και τη διατήρησή τους σε καλή κατάσταση ⁽²³⁾.

Τα καλλυντικά είναι προϊόντα που χρησιμοποιούνται καθημερινά από μεγάλο μέρος του πληθυσμού και από άτομα όλων των ηλικιών ⁽²⁴⁾. Προορίζονται και καταναλώνονται κατά κύριο λόγο από γυναίκες, αλλά τα τελευταία χρόνια υπήρξε σημαντική αύξηση της χρήσης τους και από τον αντρικό πληθυσμό ⁽²⁵⁾. Ωστόσο, υπάρχουν καλλυντικά που προορίζονται για ειδικές ομάδες όπως, παιδιά, βρέφη και εγκύους⁽²⁶⁾.

Τα καλλυντικά που καταναλώνονται ευρέως έχουν πολλές μορφές και χρήσεις ⁽²⁷⁾. Σχεδιάζονται κατάλληλα με βάση την σκοπούμενη χρήση, το τμήμα του σώματος στο οποίο εφαρμόζονται καθώς και τον τρόπο εφαρμογής τους ⁽²⁸⁾. Ορισμένα, χρησιμοποιούνται σε καθημερινή βάση, όπως αποσμητικά και ενυδατικές κρέμες προσώπου ⁽²⁹⁾. Σε κάποιες περιπτώσεις, τα καλλυντικά εκπλένονται λίγο μετά την εφαρμογή τους (π.χ. σαμπουάν, οδοντόκρεμες, σαπούνια), ενώ σε άλλες ενδέχεται να παραμείνουν σε επαφή με το δέρμα για πολλές ώρες ή και ημέρες (π.χ. λοσιόν σώματος, αποσμητικά, κραγιόν) ⁽¹⁷⁾.

Τις τελευταίες δεκαετίες σημειώθηκε ραγδαία αύξηση στη χρήση προϊόντων προσωπικής φροντίδας με επακόλουθη έκθεση των χρηστών σε χημικές ουσίες που περιέχονται σε αυτά ⁽²⁾. Συχνά, παρατηρείται συσχέτιση μεταξύ ορισμένων συστατικών που περιέχονται στα καλλυντικά με διάφορα προβλήματα υγείας ⁽³¹⁾. Παρόλο που το επίπεδο έκθεσης σε πολλές από αυτές τις χημικές ουσίες μπορεί να είναι χαμηλό, ο κίνδυνος που σχετίζεται με αυτό δεν πρέπει να υποτιμηθεί ⁽³²⁾. Πολλά από αυτά τα

καλλυντικά προορίζονται για πολύ λεπτές και ευαίσθητες περιοχές του δέρματος, όπως είναι η περιοχή γύρω από τα μάτια και τα χείλη, από όπου η απορρόφηση ουσιών είναι πολύ υψηλή ^(21, 33). Επίσης, υπάρχουν καλλυντικά που εφαρμόζονται σε μεγάλες επιφάνειες του σώματος, όπως είναι γαλακτώματα και λοσιόν, προκαλώντας αυξημένη έκθεση σε χημικά συστατικά. και συχνά, θεωρούνται υπεύθυνα για ποικίλους ερεθισμούς του δέρματος. Μία άλλη κατηγορία καλλυντικών προϊόντων που εφαρμόζονται μέσω ψεκασμού (π.χ. σπρέι μαλλιών), εμφανίζουν πιθανότητα εισπνοής επιβλαβών ουσιών ⁽³⁴⁻³⁵⁾.

Η έρευνα και η ανάπτυξη νέων καλλυντικοτεχνικών μορφών στη βιομηχανία καλλυντικών είχε ως αποτέλεσμα την παραγωγή μεγάλου αριθμού βιομηχανοποιημένων προϊόντων τον τελευταίο αιώνα. Το επακόλουθο, ήταν η αύξηση της κατανάλωσης των προϊόντων προσωπικής φροντίδας, οδηγώντας παράλληλα σε υπερβολική έκθεση του γενικού πληθυσμού σε μια ευρεία ποικιλία χημικών ουσιών που μπορεί να προκαλέσουν δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία ^(24, 36).

Ο αρνητικός αντίκτυπος των επιβλαβών χημικών ουσιών που περιέχονται στα καλλυντικά δεν περιορίζεται μόνο στους ανθρώπους, αλλά μπορεί επίσης να επηρεάσει το περιβάλλον και τα ζώα, γι' αυτό απαιτείται συνεχής και πολυδιάστατος έλεγχος για την παρακολούθηση των τοξικών συστατικών που περιέχονται σε αυτά ⁽³⁷⁾.

2.3. ΜΟΡΦΕΣ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΩΝ

Τα καλλυντικά μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με τη χρήση τους, τα πεδία εφαρμογής, τις λειτουργίες, την ηλικία ή το φύλο του καταναλωτή ⁽³⁸⁾.

Μια γενικά αποδεκτή ταξινόμηση έχει ως εξής ^(30,38):

1. **καλλυντικά για ατομικό καθαρισμό** (σαπούνια, αποσμητικά, σαμπουάν)
2. **καλλυντικά για την περιποίηση του δέρματος, των μαλλιών και του στόματος** (οδοντόκρεμες, αφρόλουτρο, σαμπουάν)
3. **καλλυντικά καλλωπισμού και βαφής** (αρώματα, make-up, κραγιόν, mascara, σκιές ματιών)
4. **προστατευτικά καλλυντικά** (αντηλιακά προϊόντα, αντιρυτιδικά προϊόντα).
5. **διορθωτικά καλλυντικά** (μάσκες ομορφιάς, βαφές μαλλιών).

6. **καλλυντικά συντήρησης** (κρέμα ξυρίσματος, ενυδατικές κρέμες).

7. **ενεργά καλλυντικά** (φθοριωμένες οδοντόκρεμες, αντισηπτικά)^(30, 38)

Μια άλλη ταξινόμηση των καλλυντικών γίνεται με βάση την μορφή τους και τις φυσικοχημικές ιδιότητές τους και κατατάσσονται στις εξής κατηγορίες⁽³⁹⁾:

- Αλοιφές
- Κρέμες
- Γέλες
- Πάστες
- Γαλακτώματα
- Διαλύματα
- Έλαια
- Πλύματα (lotions)
- Σάπωνες
- Αερολύματα (aerosols) □
- Κόνεις (σκόνη - πούδρες)

Υπάρχουν επίσης μορφές προϊόντων που απαντώνται αποκλειστικά σε καλλυντικά προϊόντα μακιγιάζ, όπως, προϊόντα επικάλυψης (make-up), κραγιόν χειλιών, προϊόντα βαφής (mascara, σκιές ματιών), μολύβια φρυδιών και προϊόντα σε ραβδία (sticks)^(30, 35).

2.4. ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΩΝ

Τα διάφορα συστατικά που προστίθενται στα καλλυντικά έχουν έναν συγκεκριμένο ρόλο και διακρίνονται σε τέσσερις κατηγορίες οι οποίες είναι⁽³⁸⁻⁴⁰⁾:

1. **Δραστικά συστατικά**: όπου επιλέγονται ανά τύπο προϊόντος (π.χ. οι καθαριστικοί παράγοντες σε ένα σαμπουάν)
2. **Δομικά συστατικά**: τα οποία παρέχουν τη δομή του προϊόντος (π.χ. παράγοντες αύξησης του ιξώδους σε ένα σαμπουάν για να είναι πιο παχύρευστο)
3. **Υποστηρικτικά συστατικά**: που προστίθενται για τη βελτίωση της σταθερότητας και της διάρκειας ζωής του προϊόντος (π.χ. συντηρητικά

που προστίθενται σε ένα σαμπουάν για να εξασφαλίσουν την ακεραιότητά του)

4. **Πρόσθετα συστατικά:** τα οποία προστίθενται συνήθως σε μικρές ποσότητες, δεν έχουν λειτουργικό, δομικό ή υποστηρικτικό ρόλο στο προϊόν, αλλά κάνουν το προϊόν πιο ελκυστικό για τον καταναλωτή. (π.χ. χρωματικοί και αρωματικοί παράγοντες)

Επιπλέον, πολλά συστατικά μπορεί να έχουν περισσότερους από έναν ρόλους σε ένα σκεύασμα⁽²⁸⁾.

Παρακάτω παρατίθενται και επεξηγούνται ορισμένα από τα σημαντικότερα είδη συστατικών που χρησιμοποιούνται στην κοσμητολογία:

➤ **Επιφανειοδραστικές ουσίες:** Πρόκειται για αμφίφυλες ουσίες που αποτελούνται από ένα υδρόφιλο και ένα υδρόφοβο μέρος. Μεταβάλλουν την επιφανειακή τάση μιας επιφάνειας με την οποία έρχονται σε επαφή και χρησιμεύουν ως γαλακτωματοποιητές, απορρυπαντικά (καθαριστικά), παράγοντες διαβροχής ή αφρισμού, αδιαφανοποιητές, πυκνωτικά μέσα, μαλακτικά μαλλιών και αντιστατικοί παράγοντες. Χρησιμοποιούνται κυρίως σε προϊόντα καθαρισμού (σαμπουάν, σαπούνια, αφρόλουτρα, κ.α.)⁽⁴¹⁻⁴²⁾.

➤ **Διυγραντικές ουσίες:** Είναι υγροσκοπικές ενώσεις, που έχουν την ιδιότητα να απορροφούν υγρασία από την ατμόσφαιρα και να την συγκρατούν στην επιφάνεια του δέρματος ώστε να εισχωρήσει στις βαθύτερες στιβάδες του. Προστίθενται κυρίως σε καλλυντικές κρέμες και γαλακτώματα, βελτιώνοντας τόσο την υφή όσο και την εμφάνιση του δέρματος, μειώνοντας τη διαδερμική απώλεια ύδατος⁽⁴³⁾.

➤ **Αντισηπτικές ουσίες:** Πρόκειται για ουσίες που περιέχουν αντιμικροβιακούς παράγοντες, με σκοπό την αναστολή ανάπτυξης μικροβίων στο δέρμα και την απομάκρυνση των σωματικών οσμών που συνήθως δημιουργούνται, όπως η δυσοσμία του στόματος, ή άλλες μικρές δερματικές μολύνσεις. Περιέχονται συνήθως σε σαμπουάν, σαπούνια, οδοντόπαστες, στοματοπλύματα κ.α.⁽⁴⁴⁾.

➤ **Αντιοξειδωτικές ουσίες:** Είναι ουσίες που εμποδίζουν ή επιβραδύνουν την οξειδωση οργανικών συστατικών, όπως είναι λίπη, έλαια, αρώματα, βιταμίνες και άλλες ευοξειδωτές ουσίες. Όταν αυτές οξειδώνονται, δημιουργούν χαρακτηριστική δυσάρεστη οσμή και γεύση, αλλοίωση του χρώματος και της υφής του προϊόντος, τα οποία μπορεί να προκαλέσουν ερεθισμό στο δέρμα. Επίσης, τα αντιοξειδωτικά

δεσμεύουν τις ελεύθερες ρίζες στο δέρμα, τις αδρανοποιούν και ανακόπτουν την αλυσιδωτή αντίδραση των ελευθέρων ριζών. Με αυτόν τον μηχανισμό αποδίδεται η αντιγηραντική δράση των αντιοξειδωτικών⁽⁴⁵⁻⁴⁶⁾.

➤ **Συντηρητικά:** Τα συντηρητικά εμποδίζουν την ανάπτυξη των μικροοργανισμών που μπορούν να προκαλέσουν αλλοιώσεις στο προϊόν. Χρησιμοποιούνται σχεδόν σε όλα τα καλλυντικά σκευάσματα, αλλά σε προϊόντα που περιέχουν αντισηπτικές ουσίες μπορούν να παραλειφθούν⁽⁴⁷⁻⁴⁸⁾.

➤ **Χρωστικές ουσίες:** Οι χρωστικές, ταξινομούνται σε οργανικές και ανόργανες καθώς επίσης σε συνθετικές και σε εκείνες που προέρχονται από φυσικές πηγές. Οι χρωστικές χρησιμοποιούνται για δύο σκοπούς στα καλλυντικά. Είτε για να δώσουν στο προϊόν καλή και ελκυστική εμφάνιση, είτε γιατί η ίδια η χρωστική ουσία είναι βασικό λειτουργικό συστατικό για το προϊόν⁽⁴⁹⁾. Στην πρώτη κατηγορία υπάγονται προϊόντα που η χρωστική δεν είναι απαραίτητη για την αποτελεσματικότητά τους, όπως είναι προϊόντα καθαρισμού (αφρόλουτρα, σαπούνια), κρέμες περιποίησης προσώπου και σώματος κ.α. Στην δεύτερη κατηγορία υπάγονται προϊόντα μακιγιάζ προσώπου (πούδρες, κραγιόν, make-up, rouge, κ.λπ.), ματιών (mascara, σκιές), περιποίησης άκρων (βερνίκια, λευκαντικά, κ.λπ.) και βαφές μαλλιών⁽²⁸⁾. Μεταξύ των χιλιάδων ουσιών που χρησιμοποιούνται ως χρωστικές ουσίες, οι συνθετικές βαφές προτιμώνται από τις φυσικές (που λαμβάνονται από φυτά, ζώα και ορυκτά) δεδομένου του χαμηλότερου κόστους παραγωγής και των μακροχρόνιων ιδιοτήτων τους, όπως η φωτεινότητα ή η μεγαλύτερη σταθερότητα στο φως και την θερμότητα⁽⁴⁹⁻⁵⁰⁾.

➤ **Αρωματικές ουσίες:** Τα αρώματα αποτελούν μια μεγάλη κατηγορία σύνθετων μιγμάτων για αρωματισμό του δέρματος, με ιδιαίτερο χαρακτηριστικό την ευχάριστη οσμή. Πρόκειται για αλκοολούχα διαλύματα που περιέχουν αρωματικά έλαια σε ποσοστό 15-25%. Οι αρωματικές ύλες ενσωματώνονται σχεδόν σε όλα τα καλλυντικά σε διάφορες περιεκτικότητες, όπως σε κολόνιες 5%, σε αρώματα 15%, σε σαμπουάν 0,25%, κλπ.⁽⁵¹⁻⁵²⁾

ΕΝΟΤΗΤΑ 3: ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

3.1. ΟΡΙΣΜΟΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Τα μέταλλα είναι κατηγορία χημικών στοιχείων που χαρακτηρίζονται από υψηλά επίπεδα ελαστικότητας, ηλεκτρικής, θερμικής αγωγιμότητας και ιδιότητες μεταλλικής λάμψης⁽⁵³⁾. Από τα 90 στοιχεία που απαντώνται στη φύση, τα 53 θεωρούνται βαρέα μέταλλα και αποτελούν φυσικά συστατικά του φλοιού της γης⁽⁵⁴⁾. Οι ανεξέλεγκτες όμως παρεμβάσεις των ανθρώπων έχουν επηρεάσει σοβαρά τον φυσικό βιογεωχημικό κύκλο τους⁽⁹⁾. Τα βαρέα μέταλλα επειδή είναι μη αποικοδομήσιμα, μετά την απελευθέρωση τους από τον φλοιό της γης, παραμένουν στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα και ασκούν τοξικές επιδράσεις στους μικροοργανισμούς, φυτά, ζώα και ανθρώπους. Το αποτέλεσμα της επιμόλυνση τους έχει γίνει ένα από τα μεγαλύτερα περιβαλλοντικά προβλήματα της εποχής και αποτελεί μεγάλη ανησυχία για το μέλλον⁽⁵⁴⁻⁵⁵⁾.

Ο όρος βαρέα μέταλλα έχει τεθεί σε ερώτηση εδώ και πολλά χρόνια⁽⁵⁶⁾. Είναι ένας ασαφής όρος, που δεν ορίζεται αυστηρά και χρησιμοποιείται ασυνεπώς για να αναφέρεται σε ένα στοιχείο και τις ενώσεις του⁽⁵⁷⁾. Χρησιμοποιείται συχνά ως όνομα ομάδας μετάλλων και ημιμετάλλων που έχουν συσχετιστεί με μόλυνση του περιβάλλοντος και πιθανή τοξικότητα ή οικοτοξικότητα⁽⁵⁶⁾.

Κατά καιρούς έχουν δοθεί πολλοί και διαφορετικοί ορισμοί για τα βαρέα μέταλλα, ωστόσο κανένας δεν έχει επικυρωθεί από κάποιον επίσημο φορέα, όπως η Διεθνής Ένωση Θεωρητικής και Εφαρμοσμένης Χημείας (International Union of Pure and Applied Chemistry-IUPAC)⁽⁵⁶⁾.

Συνήθως, η διάκριση των βαρέων μετάλλων γίνεται με βάση την πυκνότητά (d). Ως βαρέα μέταλλα θεωρούνται εκείνα τα μέταλλα που έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από 5 ($d > 5,0 \text{ gr/cm}^3$) αναφορικά με την πυκνότητα του νερού ($d = 1,0 \text{ g/cm}^3$) στους 4 °C. Σε σχέση με την ατομική μάζα, βαρέα μέταλλα θεωρούνται όσα έχουν ατομική μάζα μεγαλύτερη από 56 (ατομική μάζα σιδήρου). Άλλοι ορισμοί βασίζονται στις χημικές τους ιδιότητες ή στην τοξικότητά τους^(56, 58). Τα ελαφρά μέταλλα θεωρούνται εκείνα που έχουν $d < 5 \text{ g/cm}^3$ και ατομική μάζα μικρότερη εκείνης του σιδήρου.

Πολλές φορές, ο όρος βαρέα μέταλλα συγχέεται με τα ιχνοστοιχεία, γιατί κάποια από αυτά βρίσκονται φυσιολογικά σε πολύ μικρές ποσότητες στον οργανισμό

και είναι απαραίτητα για την σωστή λειτουργία των βιολογικών κύκλων του ενώ όταν αυξάνονται γίνονται επιβλαβή^(56, 59-60).

Τα βαρέα μέταλλα υπάρχουν φυσιολογικά σε πετρώματα, στο έδαφος, το νερό και χρησιμοποιούνται για την παραγωγή χρωστικών και άλλων πρώτων υλών σε διάφορες βιομηχανίες, συμπεριλαμβανομένων των καλλυντικών⁽⁶¹⁾.

3.2. ΠΗΓΕΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Τα βαρέα και τα ελαφρά μέταλλα υπάρχουν στα καλλυντικά προϊόντα αφενός ως ανεπιθύμητες προσμίξεις στις πρώτες ύλες και αφετέρου ως πρόσθετα υλικά λόγω συγκεκριμένων λειτουργιών που μπορεί να έχουν. Συνεπώς είναι εύλογο να σχολιαστεί η προέλευση των βαρέων και ελαφρών μετάλλων σε ένα καλλυντικό προϊόν⁽⁶²⁾.

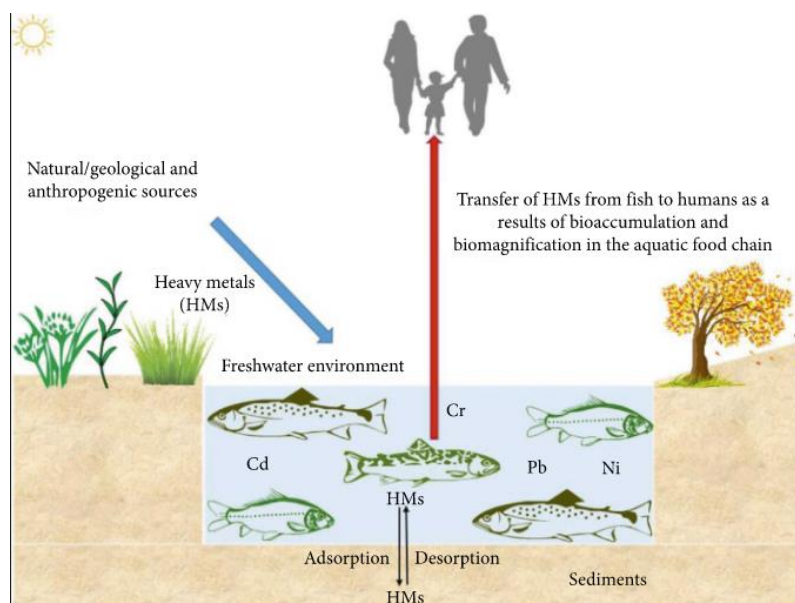
Παρακάτω αναλύονται οι κύριες πηγές προέλευσης των μετάλλων στα καλλυντικά προϊόντα.

3.2.1. ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΗΣ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΑ

Η πρώτη πηγή προέλευσης βαρέων μετάλλων είναι οι ανθρωπογενείς και οι φυσικές δραστηριότητες. Στις ανθρωπογενείς δραστηριότητες ανήκει η βιομηχανική εξόρυξη ορυκτών ενώσεων, μεταλλευμάτων, και η επεξεργασία τους για τον καθαρισμό και την απομόνωση τους⁽⁶³⁻⁶⁴⁾. Αυτή η διεργασία, εάν δεν έχουν ληφθεί τα κατάλληλα περιβαλλοντικά μέτρα, οδηγεί σε ρύπανση του υδροφόρου ορίζοντα και του υπεδάφους με βαρέα μέταλλα, με αποτέλεσμα αυτά να εισέρχονται και να μολύνουν την τροφική αλυσίδα και το φυτικό βασίλειο⁽⁹⁾. Δεδομένου ότι οι άνθρωποι είναι συνήθως τελευταίοι στην τροφική αλυσίδα, επηρεάζονται περισσότερο καθώς η συγκέντρωση αυξάνεται κατά μήκος της τροφικής αλυσίδας με αποτέλεσμα να συσσωρεύουν περισσότερη ποσότητα βαρέων μετάλλων⁽⁵⁸⁾. Η χρήση βαρέων μετάλλων στον αγροτικό τομέα, όπως η χρήση φυτοφαρμάκων, εντομοκτόνων και λιπασμάτων συνέβαλε επιπλέον στην ρύπανση του περιβάλλοντος⁽⁶⁵⁾. Για παράδειγμα, οι καλλιέργειες παίζουν σημαντικό ρόλο στην εισαγωγή αρσενικού στην τροφική αλυσίδα, διότι τα υπόγεια ύδατα είναι πρωταρχική πηγή μόλυνσης από αρσενικό. Σύμφωνα με αρκετές αναφορές, ο πληθυσμός εκτίθεται σε αρσενικό μέσω πόσιμου νερού⁽⁶⁶⁾. Επίσης, υπάρχουν πολλές τοποθεσίες, οι οποίες έχουν μολυνθεί από πολλά βαρέα μέταλλα, όπως είναι τα υδρόβια συστήματα, π.χ. ποτάμια και λίμνες στα οποία

παρατηρούνται συχνά υψηλές συγκεντρώσεις αυτών ⁽⁵⁴⁾. Το τελικό αποτέλεσμα είναι η παρουσία βαρέων μετάλλων σε πρώτες ύλες που έχουν απομονωθεί από φυτά και από ζωικά παράγωγα. Καλλυντικά προϊόντα που έχουν παρασκευαστεί και περιέχουν αυτές τις πρώτες ύλες θα περιέχουν και βαρέα μέταλλα ως προσμίξεις ⁽⁶²⁾.

Ωστόσο, σημαντική μόλυνση προέρχεται και από φυσικά αίτια, όπως η ηφαιστειακή δραστηριότητα, οι καιρικές συνθήκες, οι πυρκαγιές και η διάβρωση του εδάφους ^(65, 67). Από τα ενεργά ηφαιστεια, απελευθερώνονται πολλά βαρέα μέταλλα στο περιβάλλον ⁽⁶⁷⁾. Μετά από μια δραστηριότητα ηφαιστείου, το περιβάλλον και ιδίως η ατμόσφαιρα ρυπαίνεται και με βαρέα μέταλλα όπως είναι ο υδράργυρος (Hg) ⁽⁶⁸⁾. Τα σωματίδια του υδραργύρου που μπορεί να υπάρχουν στην ατμόσφαιρα εγκλωβίζονται στα σταγονίδια της βροχής, και στην συνέχεια εισέρχονται στα ύδατα και στον στερεό φλοιό της γης ⁽⁶⁹⁾. Στην θάλασσα ο υδράργυρος μετατρέπεται από μικροοργανισμούς σε μεθυλοϋδράργυρο $[(CH_3Hg)^+X^-]$, ο οποίος στην συνέχεια εισέρχεται μέσω της τροφικής αλυσίδας στα ψάρια ⁽⁶⁹⁻⁷⁰⁾. Το αποτέλεσμα είναι η συσσώρευση μεθυλοϋδραργύρου στο ηπατέλαιο των ψαριών. Από το ηπατέλαιο των ψαριών λαμβάνεται το σκουαλένιο το οποίο είναι πρόδρομη ουσία του σκουαλανίου και υπάρχει σε μεγάλες ποσότητες στο λάδι συκωτιού καρχαρία ⁽⁷¹⁾. Το σκουαλάνιο, χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη στην σύνθεση των καλλυντικών ως αντιοξειδωτικός παράγοντας, υγραντικό και μαλακτικό. Άρα, το σκουαλάνιο μπορεί να περιέχει ως πρόσμιξη ποσότητες υδραργύρου οι οποίες θα υπάρχουν και στο τελικό προϊόν ⁽⁷¹⁻⁷²⁻⁷³⁾.



Εικόνα 1. Τροφική μεταφορά βαρέων μετάλλων από ψάρια γλυκού νερού σε ανθρώπους στην τροφική αλυσίδα(74)

3.2.2. ΠΡΟΣΜΙΞΕΙΣ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ

Η δεύτερη πηγή προέλευσης είναι η χρήση βαρέων μετάλλων κατά την σύνθεση πρώτων υλών. Για παράδειγμα, το παλλάδιο (Pd), το κοβάλτιο (Co), το ρουθίνιο (Ru) και το νικέλιο (Ni) είναι καταλύτες που χρησιμοποιούνται για την αναγωγή διπλών και τριπλών δεσμών (υδρογόνωση) ακόρεστων οργανικών ενώσεων ⁽⁷⁵⁾. Τα σύμπλοκα πλατίνας και παλλαδίου χρησιμοποιούνται στην κατάλυση, στη σύνθεση υλικών, στα βιολογικά συστήματα και στη φωτοχημεία ⁽⁷⁶⁾. Η αναγωγή ακόρεστων ενώσεων με υδρογόνωση εφαρμόζεται ευρέως στην χημική και φαρμακευτική βιομηχανία ⁽⁷⁷⁾. Το παλλάδιο (Pd) έχει ισχυρή καταλυτική δράση στις αντιδράσεις υδρογόνωσης, αφυδρογόνωσης, οξειδωσης και υδρογονόλυσης ⁽⁷⁸⁾. Το κοβάλτιο (Co) και ο σίδηρος (Fe) έχουν επίσης καταλυτικές ιδιότητες και χρησιμοποιούνται ως αντιδραστήρια σε ενδιάμεσα στάδια αντιδράσεων για την σύνθεση πρώτων υλών από απλούστερα μόρια ⁽⁷⁹⁾. Επίσης, ευρεία είναι η χρήση του νικελίου με καταλυτικές ιδιότητες. Το νικέλιο (Ni) συγκριτικά με άλλους καταλύτες είναι φθηνότερος και παρουσιάζει παρόμοια ή ακόμη μεγαλύτερη δραστηριότητα ⁽⁸⁰⁾.

Ένα σημαντικό πρόβλημα που προκύπτει μετά από την χρήση ενός καταλύτη είναι η απομάκρυνση του από το τελικό προϊόν. Αυτό σημαίνει ότι η ατελής αφαίρεση του θα έχει ως αποτέλεσμα το μέταλλο να υπάρχει στην πρώτη ύλη ως πρόσμιξη και να ανιχνεύεται στο τελικό καλλυντικό προϊόν ⁽⁷⁷⁾.

3.2.3. ΣΚΟΠΟΥΜΕΝΗ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΣΤΗΝ ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΩΝ

Η τρίτη πηγή προέλευσης βαρέων μετάλλων είναι η σκοπούμενη προσθήκη τους στην σύνθεση μιας καλλυντικοτεχνικής μορφής λόγω χαρακτηριστικής λειτουργίας που μπορεί να έχουν. Για παράδειγμα σε προϊόντα μακιγιάζ, κραγιόν, σκιές ματιών, lip gloss και γαλακτώματα προσώπου προστίθενται χρωστικές μέταλλων. Αυτές ανήκουν στην κατηγορία των πιγμέντων και είναι κυρίως οξειδία και άλατα μετάλλων ⁽⁸¹⁾.

Μερικές χρωστικές που προστίθενται σκόπιμα στην σύνθεση των καλλυντικών για να προσδώσουν χρώση στην επιφάνεια του δέρματος είναι ^(82-83,4):

- το οξείδιο του μολύβδου (PbO) (μαύρη χρωστική)

- το οξειδίο και το υδροξείδιο του τρισθενούς χρωμίου (CrO_3) (πράσινη χρωστική)
- τα οξείδια του σιδήρου (Fe_2O_3 , FeO) για αποχρώσεις του πορτοκαλί, κόκκινου, κίτρινου και μαύρου,
- ο χρυσός με το χαλκό δίνουν τις καφέ αποχρώσεις
- το θειούχο κάδμιο (CdS) χρησιμοποιείται ως κίτρινη χρωστική ενώ μπορεί να αναπτύξει μια ποικιλία χρωμάτων από πορτοκαλί σε μαύρο σε συνδυασμό με αυξημένη ποσότητα σελήνιου ^(4,82-83).

Άλλα βαρέα μέταλλα μπορεί να προστεθούν σκόπιμα στα καλλυντικά ως απορρυπαντικά ή συντηρητικά, όπως ενώσεις του υδραργύρου, π.χ. τα άλατα φαινυλδραργύρου καθώς διαθέτουν αντιμικροβιακές ιδιότητες ⁽⁸⁴⁾.

Τέλος υπάρχουν βαρέα και ελαφρά μέταλλα που προστίθενται ως αντηλιακά φίλτρα στα καλλυντικά προϊόντα. Δυο τέτοια φίλτρα είναι τα οξείδια του τιτανίου και του ψευδαργύρου που προστίθενται σκόπιμα στα αντηλιακά ^(8, 83).

Η σκοπούμενη προσθήκη των μετάλλων στα καλλυντικά υπόκειται σε όριο συγκέντρωσης βάσει της νομοθεσίας ⁽⁸³⁾.

3.3. ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ/ΕΛΑΦΡΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ

3.3.1. ΜΟΛΥΒΔΟΣ (Pb)

Ο μόλυβδος είναι ένας κοινός περιβαλλοντικός και βιομηχανικός ρύπος που βρίσκεται σε ανόργανη και οργανική μορφή σε ίχνη στα τρόφιμα, στο νερό και το έδαφος ⁽⁸⁵⁻⁸⁶⁾.

Οι ενώσεις μολύβδου έχουν ταξινομηθεί ως πιθανές καρκινογόνες ουσίες για τον άνθρωπο ⁽⁸⁷⁾. Οι ανόργανες ενώσεις του μολύβδου, απορροφούνται μέσω του πεπτικού και του αναπνευστικού συστήματος ⁽⁸⁶⁾. Οι οργανικές ενώσεις μολύβδου απορροφούνται μέσω του δέρματος και στη συνέχεια εισέρχονται στον εγκέφαλο, δημιουργώντας μια τοξίνη στο κεντρικό νευρικό σύστημα η οποία απορροφάται από το πλάσμα και συσσωρεύεται σε μαλακούς και σκληρούς ιστούς ⁽⁸⁸⁾. Κυρίως

συσσωρεύεται στα οστά, αλλά και σε διάφορα ζωτικά όργανα όπως το συκώτι, τα νεφρά, το πάγκρεας και τους πνεύμονες⁽⁸⁷⁾.

Στους ενήλικες ο μόλυβδος επηρεάζει κυρίως την αρτηριακή πίεση και τα νεφρά, με αποτέλεσμα χρόνια νεφρική νόσο ⁽⁸⁹⁾. Επίσης, εμποδίζει τη φυσιολογική βιοσύνθεση της αίμης και επηρεάζει τον χρόνο ζωής των ερυθροκυττάρων, με αποτέλεσμα την εμφάνιση αναιμίας ⁽⁹⁰⁾.

Τα παιδιά είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα στην έκθεση σε μόλυβδο λόγω της υψηλής πρόσληψης από το γαστρεντερικό σύστημα ⁽⁹¹⁾. Στις εγκύους, ο μόλυβδος μπορεί να διασχίσει τον πλακούντα με ευκολία και να εισέλθει στον εγκέφαλο του εμβρύου και να προκαλέσει ακόμα και αποβολή ⁽⁹²⁻⁹³⁾. Ακόμα, η προγεννητική έκθεση σε μόλυβδο σχετίζεται με μεγαλύτερο κίνδυνο πρόωρου τοκετού, μειωμένη μεταγεννητική ανάπτυξη, χαμηλότερη ψυχική ανάπτυξη στην παιδική ηλικία, σχιζοφρένεια και άνοια στην ενηλικίωση ⁽⁹⁴⁾. Η χρόνια έκθεση σε μόλυβδο στους άντρες βρέθηκε να μειώνει τη γονιμότητα και γίνεται κυρίως από τις βαφές μαλλιών ⁽⁹⁵⁻⁹⁶⁾.

Μετά την άμεση έκθεση, ο άνθρωπος μπορεί να απαλλαγεί από το 50% του μολύβδου μέσα σε δύο έως έξι εβδομάδες, όμως χρειάζονται 25-30 χρόνια για να απαλλαγεί από το 50% του μολύβδου που έχει συσσωρευτεί στο σώμα με την πάροδο του χρόνου ⁽⁹⁷⁾. Απεκκρίνεται κυρίως μέσω του ουροποιητικού και του πεπτικού συστήματος ^(86,88).

Στα καλλυντικά ο μόλυβδος (Pb) υπάρχει στις χρωστικές των καλλυντικών, όπως κραγιόν και σκόνες ⁽⁹⁸⁾. Συνήθως, υπάρχει σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε κραγιόν, σε κρέμες λεύκανσης του δέρματος και σε προϊόντα μακιγιάζ ματιών ⁽⁹⁹⁾.

3.3.2. ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΣ (Hg)

Ο υδράργυρος είναι ένας κοινός ρύπος βαρέων μετάλλων που βρίσκεται στο φυσικό περιβάλλον, σε ανόργανη ή οργανική μορφή αλλά και ως στοιχείο ⁽¹⁰⁰⁾. Στα καλλυντικά υπάρχει στις δύο πρώτες μορφές ⁽³⁵⁾. Οι ενώσεις του υδραργύρου μεταφέρονται με το αίμα και τη λέμφο και διαχέονται σχεδόν σε όλους τους ιστούς αλλά συσσωρεύεται κυρίως στο ήπαρ, στα νεφρά, στην σπλήνα, στους λεμφαδένες, στον εγκέφαλος και στους μύες ⁽¹⁰¹⁾. Έχει ισχυρές τοξικές επιδράσεις στο κεντρικό νευρικό και πεπτικό σύστημα ⁽¹⁰²⁻¹⁰³⁻¹⁰⁴⁻¹⁰⁵⁾. Στο δέρμα οι αλλαγές που αναφέρονται περιλαμβάνουν δερματίτιδα εξ επαφής, ερυθροδερμία και αλλεργική πορφύρα ⁽¹⁰⁶⁾. Ακόμα σε ασθενείς με χρόνια δηλητηρίαση, έχουν αναφερθεί νευροτοξικές,

τερατογόνες, μεταλλαξιογόνες και ενδοκρινικές διαταραχές. Η τοξικότητα που προκαλείται από τον υδράργυρο οφείλεται στην αναστολή των αντιοξειδωτικών αμυντικών συστημάτων με αποτέλεσμα την αύξηση παραγωγής ελεύθερων ριζών (ROS) ⁽¹⁰⁷⁾. Μεταβολίζεται και απεκκρίνεται κυρίως μέσω του πεπτικού και αποβάλλεται πλήρως σε τουλάχιστον 90 ημέρες μετά την έκθεση ⁽¹⁰¹⁾.

Στα καλλυντικά προϊόντα ο ανόργανος υδράργυρος (π.χ. αμμωνιακός υδράργυρος) χρησιμοποιείται σε σαπούνια και κρέμες για τη λεύκανση του δέρματος καθώς οι ανόργανες μορφές αυτού του μετάλλου αναστέλλουν το σχηματισμό μελανίνης. Ο οργανικός υδράργυρος (π.χ. άλατα φαινυλδραργύρου) χρησιμοποιείται ως συντηρητικό σε προϊόντα καθαρισμού και μακιγιάζ ⁽¹⁰⁸⁻¹⁰⁹⁾.

3.3.3. ΧΡΩΜΙΟ (Cr)

Το χρώμιο υπάρχει σε δύο βασικές οξειδωτικές βαθμίδες, το τρισθενές Cr (III) και το εξασθενές χρώμιο Cr (VI) ⁽⁹³⁾. Το τρισθενές χρώμιο Cr(III) είναι απαραίτητο θρεπτικό συστατικό που βρίσκεται σε ιχνοποσότητες στον άνθρωπο και παίζει σημαντικό ρόλο στον μεταβολισμό της γλυκόζης και της χοληστερόλης ⁽⁹³⁾. Το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) είναι πολύ τοξικό για την ανθρώπινη υγεία και οι ενώσεις του θεωρούνται καρκινογόνες για τον άνθρωπο ^(35,110). Το Cr (III) μπορεί να υφίσταται αντιδράσεις οξείδωσης που προκαλούνται από το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂) στο αίμα και μπορεί να οξειδωθεί σε καρκινογόνα Cr (VI) και Cr (V) σε ζωντανά κύτταρα ⁽¹¹¹⁾. Η έκθεση σε χρώμιο γίνεται κυρίως μέσω της τροφής, του νερού και της εισπνοής ⁽⁹³⁾. Η εισπνοή μεγάλης ποσότητας χρωμίου προκαλεί προβλήματα στο στομάχι, στα νεφρά και στο ήπαρ ενώ πιθανή είναι η πρόκληση αναπνευστικών προβλημάτων, ρινορραγίας, καρκίνου του πνεύμονα ⁽¹¹²⁾. Όσον αφορά την διαδερματική απορρόφηση, έχει αποδειχθεί ότι το Cr (VI) διεισδύει σε μεγαλύτερο βαθμό στο δέρμα από το Cr (III) λόγω της υψηλότερης διαλυτότητας και προκαλεί δερματικά εξανθήματα ⁽¹¹³⁻¹¹⁴⁻¹¹⁵⁾.

Το τρισθενές χρώμιο μπορεί να προστεθεί σκόπιμα στα καλλυντικά ως χρωστική ενώ η προσθήκη του εξασθενούς χρωμίου απαγορεύεται ⁽¹¹²⁾. Η Sainio διαπίστωσε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου σε σκιές ματιών κάτι που

αποδεικνύει ότι οι ενώσεις του Cr έχουν προστεθεί σκόπιμα στις πρώτες ύλες για να ληφθούν κυρίως οι αποχρώσεις του πράσινου στα καλλυντικά⁽³³⁾.

3.3.4. ΚΑΔΜΙΟ (Cd)

Το κάδμιο θεωρείται το περισσότερο μη απαραίτητο και τοξικό βαρύ μέταλλο. Βρίσκει διάφορες εφαρμογές όπως, στις μπαταρίες, στα πλαστικά, στις βαφές χρωμάτων, στην οθόνη της τηλεόρασης, στα καλλυντικά κ.α. ⁽¹¹⁶⁾. Υπάρχει συνήθως ως πρόσμιξη στις εναποθέσεις ψευδαργύρου ή μολύβδου και ως εκ τούτου παράγεται κυρίως ως υποπροϊόν αυτών. ⁽¹¹⁶⁾. Κύριες πηγές έκθεσης του καδμίου για τον άνθρωπο είναι η τροφή και το κάπνισμα ⁽¹¹⁷⁾. Η χρόνια έκθεση σε χαμηλά επίπεδα Cd μπορεί να προκαλέσει νεφρική βλάβη και υποβάθμιση των οστών επειδή επηρεάζει το μεταβολισμό του ασβεστίου ⁽¹¹⁷⁻¹¹⁸⁾. Ο Διεθνής Οργανισμός Ερευνών για τον Καρκίνο (International Agency for Research on Cancer -IARC) ταξινόμησε το Cd και τις ενώσεις του ως καρκινογόνο για τον άνθρωπο ⁽³⁵⁾. Συμπτώματα οξείας δηλητηρίασης από κάδμιο μπορεί να είναι η δύσπνοια, η γενική αδυναμία, ο πυρετός, το πνευμονικό οίδημα, η πνευμονία, η αναπνευστική ανεπάρκεια και συνήθως εμφανίζονται μετά από 24 ώρες ⁽¹¹⁹⁾. Το κάδμιο εμπλέκεται στην παραγωγή ελευθέρων ριζών που έχουν ως συνέπεια την αύξηση του οξειδωτικού στρες. Το οξειδωτικό στρες θεωρείται ένας από τους σημαντικότερους μηχανισμούς της γονοτοξικότητας καθώς μπορεί να προκαλέσει βλάβες που καταστρέφουν την φυσιολογική λειτουργία των κυτταρικών οργανιδίων και να παράγει μεταλλάξεις στο DNA που οδηγούν σε αλλαγές στο γονίδιο έκφρασης, προκαλώντας τελικώς απόπτωση ⁽¹²⁰⁻¹²¹⁾. Επιπλέον, το κάδμιο μπορεί να επηρεάσει την επιδιόρθωση του DNA κάτι που θα οδηγούσε στη συσσώρευση βλαβών, προκαλώντας γενετικές μεταλλάξεις με αποτέλεσμα την καρκινογέννεση ⁽¹²²⁻¹²³⁾. Αν και η παρουσία Cd σε δείγματα καλλυντικών μπορεί να είναι σε ίχνη και η απορρόφηση μέσω του δέρματος να είναι αμελητέα, η αργή απελευθέρωση του καδμίου μπορεί να έχει επιβλαβείς συνέπειες στο ανθρώπινο σώμα καθώς συσσωρεύεται καθ' όλη τη διάρκεια της ζωής και αποικοδομείται ελάχιστα ⁽¹²⁴⁾.

Η χρήση του Cd σε προϊόντα καλλυντικών οφείλεται στην χρωματική του ιδιότητα και χρησιμοποιείται ευρέως ως χρωστική ουσία σε πολλές βιομηχανίες καθώς το χρώμα του είναι βαθύ κίτρινο έως πορτοκάλι ^(82, 125). Το θειούχο κάδμιο (CdS) χρησιμοποιείται για το κίτρινο χρώμα. Όταν το κίτρινο κάδμιο αναμιχθεί με οξείδιο του τρισθενούς χρωμίου [Cr (III)], προκύπτει ένα ανοιχτό πράσινο μείγμα

που ονομάζεται «πράσινο κάδμιο» ⁽³⁵⁾. Το κάδμιο υπάρχει σε πολλά καλλυντικά προϊόντα, αλλά κυρίως σε κραγιόν και σκόνες προσώπου ⁽⁹³⁾.

3.3.5. ΑΡΣΕΝΙΚΟ (As)

Τα τελευταία χρόνια, η τοξικότητά του αρσενικού έχει προκαλέσει μεγάλη ανησυχία, τόσο για τον άνθρωπο όσο και για τα υπόλοιπα έμβια όντα. Βρίσκεται σε δύο μορφές: ανόργανη και οργανική ⁽¹²⁶⁾. Οι κύριες ανόργανες μορφές περιλαμβάνουν τον αρσενίτη As (III) και το αρσενικό As (V), με την πρώτη να αποτελεί την πιο τοξική μορφή. Διάφορες ενώσεις του αρσενικού χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία, στη ναυτιλία, στα εντομοκτόνα, στα συντηρητικά ξύλου, στα ζιζανιοκτόνα και στα μυκητοκτόνα. Το As(III) είναι διαλυτό στα λιπίδια και απορροφάται εύκολα από το έντερο ⁽¹²⁶⁻¹²⁷⁾. Η μακροχρόνια έκθεση μέσω εισπνοής περιλαμβάνει επιδράσεις στο δέρμα, κυκλοφορικές και περιφερικές νευρικές διαταραχές και αυξημένο κίνδυνο καρκίνου του πνεύμονα και του ουροποιητικού συστήματος ⁽¹²⁸⁾. Τέλος, το αρσενικό έχει έντονη τάση δέσμευση από το δέρμα και τις κερατινοποιημένες δομές όπως τα μαλλιά και τα νύχια. Οι ανεπιθύμητες ενέργειες μπορεί να περιλαμβάνουν μια ποικιλία προβλημάτων του δέρματος όπως αλωπεκία, ραβδώσεις των νυχιών και καρκίνο του δέρματος ⁽¹²⁹⁾.

Η σκοπούμενη χρήση του αρσενικού στα καλλυντικά απαγορεύεται αυστηρά όμως μπορεί να υπάρχει σε ίχνη ως πρόσμιξη σε διάφορες καλλυντικοτεχνικές μορφές ^(33, 89).

3.3.6. ΑΝΤΙΜΟΝΙΟ (Sb)

Η έκθεση εργαζομένων σε αναθυμιάσεις αντιμονίου από την τήξη στο χώρο εργασίας, έχει αναφερθεί ότι προκαλεί σοβαρές δερματικές βλάβες ⁽¹³⁰⁻¹³¹⁾. Με εισπνοή ή κατάποση, το αντιμόνιο μπορεί να προκαλέσει αναπνευστικές διαταραχές (πνευμονοκονίωση, μεταβολές στην πνευμονική λειτουργία, βρογχίτιδα, εμφύσημα κλπ) και γαστρεντερικές επιδράσεις (κοιλιακός πόνος, έμετος, διάρροια και έλκη) ⁽¹³²⁾.

Ο Διεθνής Οργανισμός Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC) αξιολόγησε το τριοξείδιο του αντιμονίου ως πιθανώς καρκινογόνο για τον άνθρωπο ⁽¹³²⁾.

Τα κραγιόν φάνηκαν να περιέχουν Sb περισσότερο από άλλες κατηγορίες προϊόντων ⁽¹³³⁾. Ο κανονισμός (ΕΚ) 1223/2009 και η οδηγία 76/768 / ΕΟΚ

απαγορεύουν το αντιμόνιο και τα άλατά του ως πρόσθετα συστατικά στα καλλυντικά, αλλά όχι ως πρόσμιξη προϊόντος⁽³⁵⁾.

3.3.7. ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ (Zn)

Ο ψευδάργυρος είναι ένα ιχνοστοιχείο πολύτιμης σημασίας για τον άνθρωπο⁽¹³⁴⁾. Βρίσκεται φυσιολογικά στον οργανισμό και αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά φυσικά, βιολογικά ενεργά συστατικά, απαραίτητα για τη ζωή καθώς συμμετέχει σε μια μεγάλη ποικιλία κυτταρικών διεργασιών σε όλα τα κύτταρα⁽¹³⁵⁾. Ωστόσο, μπορεί να έχει επιβλαβείς επιπτώσεις στον οργανισμό όταν η ποσότητα του αυξηθεί σημαντικά⁽¹⁰⁰⁾. Η υπερβολική πρόσληψη ψευδαργύρου, προκαλεί πιθανές τοξικές επιδράσεις στο πάγκρεας, στην αιμοποιητική λειτουργία του συστήματος και στη βιοχημεία του ενδοκρινικού συστήματος^(84, 136). Ο ψευδάργυρος έχει αναφερθεί ότι προκαλεί ίδια συμπτώματα με το μόλυβδο και μπορεί εύκολα να διαγνωστεί εσφαλμένα ως δηλητηρίαση από μόλυβδο⁽¹³⁷⁾.

Το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO), μια ανόργανη ένωση που εμφανίζεται ως λευκή σκόνη, χρησιμοποιείται συχνά ως συστατικό στα αντηλιακά⁽¹³⁸⁾. Είναι ιδανικό για χρήση ως ανόργανο φίλτρο υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) ευρέος φάσματος σε προϊόντα προσωπικής φροντίδας^(112, 138).

Ακόμα, ο υψηλός δείκτης διάθλασης του ψευδαργύρου μπορεί να κάνει το δέρμα να φαίνεται αφύσικα λευκό όταν ενσωματωθεί στις κρέμες περιποίησης⁽¹³⁹⁾. Δεδομένου ότι η ζήτηση για κρέμες λεύκανσης του δέρματος είναι πολύ υψηλή, ειδικά στις αναπτυσσόμενες χώρες, αυτό πολλές φορές ωθεί τους κατασκευαστές των προϊόντων να προσθέσουν ψευδάργυρο σκόπιμα για να ενισχύσουν τις αγορές τους⁽¹¹²⁾.

3.3.8. ΚΟΒΑΛΤΙΟ (Co)

Το κοβάλτιο θεωρείται ευρέως ότι είναι ένα αλλεργιογόνο του δέρματος που προκαλεί αλλεργική δερματίτιδα εξ επαφής (ACD)⁽¹⁴⁰⁾. Το 1991, το IARC ταξινόμησε το κοβάλτιο και τις ενώσεις του στην ομάδα 2B (πιθανώς καρκινογόνο για τον άνθρωπο). Επιπλέον, ορισμένες από τις ενώσεις του ταξινομούνται στην ομάδα 2A από την ΕΕ, όπως το θειικό κοβάλτιο και το χλωριούχο κοβάλτιο (Κανονισμός ΕΚ αριθ. 1272/2008)⁽¹⁴¹⁻¹⁴²⁾. Ανήκει στα στοιχεία μετάπτωσης με μαγνητικές ιδιότητες και,

όπως το νικέλιο, συμμετέχει σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής⁽¹⁴¹⁾. Η από του στόματος απορρόφηση κοβαλτίου μπορεί να εξαρτάται από άλλους παράγοντες, όπως η έλλειψη σιδήρου και η νηστεία, γεγονός που αυξάνει την απορρόφηση του κοβαλτίου⁽⁵⁸⁾. Η διαδερματική απορρόφηση εξαρτάται από το αν το δέρμα είναι ανέπαφο ή όχι. Εάν το δέρμα είναι άθικτο, η απορρόφηση είναι μικρότερη. Το κοβάλτιο συσσωρεύεται κυρίως στο ήπαρ και κατά δεύτερον στα νεφρά και στους πνεύμονες όταν εισπνέεται. Απεκκρίνεται κυρίως μέσω των ούρων⁽¹⁴³⁾.

Τα άλατά του κοβαλτίου χρησιμοποιούνται ευρέως ως χρωστικές ουσίες σε μακιγιάζ και σε βαφές καστανόχρωμων μαλλιών⁽¹⁴⁴⁾. Σημαντικά επίπεδα Co βρέθηκαν επίσης, σε σκιές ματιών και βαφές χέννας⁽¹⁴⁵⁻¹⁴⁶⁾.

3.3.9. ΝΙΚΕΛΙΟ (Ni)

Το νικέλιο είναι φυσικό στοιχείο και λειτουργεί ως ιχνοστοιχείο ανθρώπινο οργανισμό⁽⁸⁷⁾. Η διασπορά του στο περιβάλλον είναι σε μεγάλο βαθμό. Η ανθρώπινη έκθεση γίνεται κυρίως μέσω εισπνοής ή κατάποσης⁽¹⁴⁷⁾. Το νικέλιο είναι καρκινογόνο που μπορεί να οδηγήσει σε προβλήματα των νεφρών, σε γαστρεντερική δυσφορία, σε πνευμονική ίνωση και σε δερματίτιδα⁽¹⁴⁷⁾. Συχνές επιπτώσεις είναι ο πονοκέφαλος, η αϋπνία, ο έμετος, η ναυτία, ίλιγγος⁽⁹³⁾. Η επίδραση του νικελίου σε σχέση με τα καλλυντικά θεωρείται η ευαισθητοποίηση⁽¹⁴⁸⁾. Το νικέλιο αντιπροσωπεύει την κύρια αιτία για εμφάνιση δερματίτιδας εξ επαφής. Η δερματίτιδα του νικελίου παράγει ερύθημα, έκζεμα και λειχήνωση των χεριών και άλλων περιοχών του δέρματος που έρχονται σε επαφή με το νικέλιο⁽¹⁴⁸⁾. Το θειούχο νικέλιο, το οξείδιο του νικελίου και οι διαλυτές ενώσεις του είναι καρκινογόνες. Οι εργαζόμενοι στη βιομηχανία νικελίου που εκτίθενται σε εισπνοή του μετάλλου διατρέχουν μεγαλύτερο κίνδυνο εμφάνισης καρκίνου του πνεύμονα και του ρινικού συστήματος⁽¹⁴⁹⁾. Οι ενώσεις του νικελίου απορροφούνται μέσω της γαστρεντερικής οδού. Μεταφέρεται στο αίμα κυρίως από την πρωτεΐνη αλβουμίνη και θεωρείται ότι υπάρχει σε υψηλές συγκεντρώσεις στον εγκέφαλο, τους πνεύμονες, τα νεφρά, τα επινεφρίδια και το ήπαρ. Εκκρίνεται μέσω των ούρων και των περιττωμάτων και έχει επίσης παρατηρηθεί στον ιδρώτα και το σάλιο⁽¹⁵⁰⁾. Η αλλεργία του νικελίου συνδέεται συχνά με την ταυτόχρονη δράση και άλλων μετάλλα, κυρίως με χρώμιο και κοβάλτιο, Όμως αυτή η εκδοχή δεν είναι ακόμη επιστημονικά επιβεβαιωμένη⁽¹⁴⁹⁾.

Χρησιμοποιείται κυρίως σε χρωστικές και άλλες πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία καλλυντικών. Η μελέτη των Al-Saleh και Al-Enazi (2011) ανέφερε ότι το 36% των κραγιόν είχε Ni πάνω από το ασφαλές όριο και η μελέτη του Omolaone διαπίστωσε υψηλή συγκέντρωση σε σκίες ματιών που εισάγονται από την Κίνα. Η υψηλότερη περιεκτικότητα σε Ni μετρήθηκε στα καφέ, κίτρινα, γκρι και μοβ χρώματα^(35, 146).

3.3.10. ΑΡΓΙΛΙΟ (Al)

Το αργίλιο ανήκει στα ελαφρά μέταλλα, οι ενώσεις του αποτελούν περίπου το 8% της επιφάνειας της Γης και εμφανίζεται κυρίως σε πυριτικά άλατα, όπως ο κρυόλιθος και ο βωξίτης. Το υδροξείδιο του αργιλίου χρησιμοποιείται ευρέως σε φαρμακευτικά προϊόντα και προϊόντα προσωπικής φροντίδας⁽¹⁵¹⁾.

Χρησιμοποιείται από την αρχαιότητα καθώς σχηματίζει μια αδιάλυτη ένωση στην επιφάνεια του δέρματος, καθιστώντας το στυπτικό, με αποτέλεσμα τη διόρθωση των οσμών⁽¹⁵¹⁾. Τα άλατα αργιλίου που υπάρχουν στα αντιιδρωτικά προϊόντα διαλύονται στον ιδρώτα, σχηματίζοντας ένα λεπτό υμένιο στην επιφάνεια των ιδρωτοποιών αδένων και χωρίς να εμποδίζει την διαπνοή του δέρματος περιορίζει τη ροή του ιδρώτα. Υπάρχει συζήτηση σχετικά με την έκθεση σε αργίλιο και τον κίνδυνο ανάπτυξης νευρολογικών παθήσεων, ιδιαίτερα την νόσο του Alzheimer⁽⁸¹⁻¹⁵²⁾. Χρόνιες διαταραχές που συζητούνται σήμερα σε σχέση με την έκθεση σε αργίλιο είναι και ο καρκίνος του μαστού⁽¹⁵³⁾. In vitro, το αργίλιο αυξάνει τον πολλαπλασιασμό ορισμένων καρκινικών κυττάρων του μαστού⁽¹⁵⁴⁻¹⁵⁵⁾.

Ωστόσο, σε εργαζόμενους της βιομηχανίας αργιλίου έχουν αναφερθεί δυσμενείς επιπτώσεις στην αναπνευστική οδό με τα συμπτώματα να μοιάζουν με άσθμα, γνωστά ως άσθμα Potroom⁽¹⁵¹⁾.

Τα αντιιδρωτικά, τα κραγιόν και οι οδοντόκρεμες είναι οι κύριες πηγές συστηματικής έκθεσης στο αργίλιο⁽⁸¹⁾. Το υδροχλωρικό αργίλιο που περιέχεται στα αντιιδρωτικά σχηματίζει συσσωματώματα αδιάλυτου πολυμερούς υδροξειδίου του αργιλίου στους αγωγούς του ιδρώτα, εμποδίζοντας έτσι τον ιδρώτα να φτάσει στην επιφάνεια του δέρματος^(81, 155). Το ιόν αργιλίου (Al^{3+}) μπορεί να απορροφηθεί σε μεγάλες ποσότητες από το δέρμα⁽¹⁵²⁾. Τέλος, ορισμένες ενώσεις αργιλίου χρησιμοποιούνται ως χρωστικές σε lip-gloss, κραγιόν και βερνίκια νυχιών⁽⁴⁾.

3.4. ΒΙΟΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗ

Βιοσυσσωρευση ονομάζεται η σταδιακή συσσωρευση ουσιών σε έναν οργανισμό και συμβαίνει όταν ένας οργανισμός απορροφά μια ουσία με ρυθμό ταχύτερο από εκείνο με τον οποίο η ουσία αποβάλλεται . Έτσι, όσο μεγαλύτερη είναι η βιολογική ημιζωή μιας τοξικής ουσίας , τόσο μεγαλύτερος είναι ο κίνδυνος χρόνιας δηλητηρίασης ⁽¹⁵⁶⁾.

Μερικά βαρέα μέταλλα είναι απαραίτητα για τη ζωή και θεωρούνται ως βασικά στοιχεία που απαιτούνται για μια ποικιλία βιοχημικών και φυσιολογικών λειτουργιών και βρίσκονται σε ιχνοποσότητες στον οργανισμό για αυτό και ονομάζονται «ιχνοστοιχεία». Σημαντική αύξησή τους στον οργανισμό μπορεί να έχει σοβαρές τοξικές επιδράσεις στα ζωτικά όργανα ^(59, 157). Τα βαρέα μέταλλα έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στη γεωργία, τη βιομηχανία, την ιατρική και άλλους τομείς, με αποτέλεσμα να έχουν διασπαρθεί και συσσωρευθεί στο περιβάλλον, συμπεριλαμβανομένης της ατμόσφαιρας, των υδάτων και των εδαφών ⁽¹⁵⁸⁾.

Το δέρμα, επιτρέπει τη μεγαλύτερη ή μικρότερη διαδερμική απορρόφηση διαφόρων ουσιών. Αποτελεί εξαιρετικό φραγμό στη δίοδο πολικών χημικών ενώσεων, όπως είναι το νερό, ωστόσο πολλές επιβλαβείς χημικές ουσίες είναι μη πολικές, δηλαδή λιπόφιλες . Τη διείσδυση αυτών των ουσιών στον οργανισμό το δέρμα μπορεί απλώς να την επιβραδύνει, αλλά όχι να την αποτρέψει πλήρως ⁽¹⁵⁹⁾.

Ο κίνδυνος για την υγεία των ανθρώπων λόγω της έκθεσης σε βαρέα μέταλλα που μπορεί να βρίσκονται στα καλλυντικά υπολογίζεται με βάση το όριο ασφάλειας (MoS). Για μια συγκεκριμένη οδό έκθεσης (το δέρμα, το στόμα ή την αναπνοή), το όριο ασφάλειας (MoS) μπορεί να υπολογιστεί από τον ακόλουθο τύπο ⁽⁸³⁾ :

$$\text{MoS} = \text{NOAEL} / \text{SED}$$

NOAEL: Επίπεδο που δεν παρατηρούνται δυσμενείς επιδράσεις

SED: Συστηματική δόση έκθεσης

Το SED προβλέπει την ποσότητα χημικών ουσιών που εισέρχονται στο ανθρώπινο σώμα με διάφορα μέσα έκθεσης. Υπολογίζεται με βάση τη συγκέντρωση μετάλλου που υπάρχει στο υπό μελέτη προϊόν, την ποσότητα του προϊόντος που εφαρμόζεται την ημέρα, τη συχνότητα εφαρμογής, την επιφάνεια του δέρματος στο

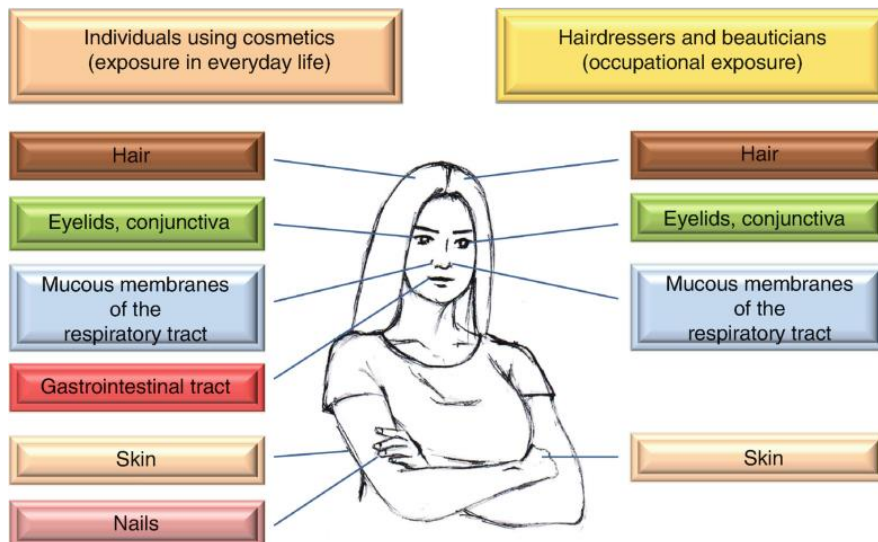
οποίο εφαρμόζεται το προϊόν και το μέσο σωματικό βάρος. Η τιμή SED μπορεί να υπολογιστεί ως εξής ⁽⁸³⁾ :

Συστηματική δόση έκθεσης (SED) = (εξωτερική έκθεση) x (απορρόφηση)

Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (ΠΟΥ), το MoS πρέπει να είναι πάνω από 100 για να θεωρείται ασφαλές ένα προϊόν για χρήση ⁽⁸³⁾.

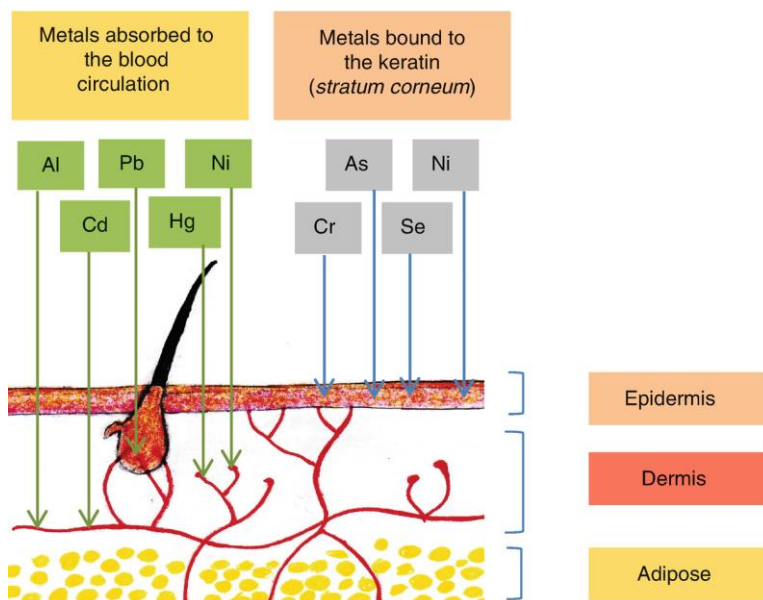
Τα ιόντα των βαρέων μετάλλων, όταν έρχονται σε επαφή με το ανθρώπινο σώμα, απορροφούνται και στην συνέχεια σχηματίζουν σύμπλοκα με τις καρβοξυλομάδες (-COOH), τις αμινομάδες (-NH₂), και τις θειομάδες (-SH) των ποικίλων πρωτεϊνών όπως τα ένζυμα, και οι λιποπρωτεΐνες προκαλώντας δυσλειτουργία ή θάνατο των κυττάρων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την πρόκληση ποικιλίας ασθενειών ⁽¹³⁷⁾.

Μερικά μέταλλα έχουν την τάση να συσσωρεύονται στο κεράτινο στρώμα και να προκαλούν αλλεργικές επιδράσεις. Η έκθεση στο δέρμα αναμένεται να είναι η πιο σημαντική οδός για καλλυντικά προϊόντα, καθώς η πλειονότητα των καλλυντικών εφαρμόζεται στο δέρμα αν και η δερματική απορρόφηση συνήθως θεωρείται αμελητέα ^(31,109). Άλλα διαχέονται μέσω της εφίδρωσης και της απέκκρισης σμήγματος και μπορεί να διεισδύσουν μέσω των εξαρτημάτων του δέρματος ή μέσω διακυτταρικών και ενδοκυτταρικών οδών και τελικά να φτάσουν στο κυκλοφορικό σύστημα του αίματος στο ανθρώπινο σώμα ^(21, 109). Η στοματική έκθεση μπορεί να συμβεί για καλλυντικά που χρησιμοποιούνται μέσα στην βλεννογόνο και στην γύρω περιοχή από το στόμα μετά από έκθεση σε καλλυντικά που περιέχουν βαρέα μέταλλα. Το αποτέλεσμα είναι η είσοδος τους στον οργανισμό μέσω του γαστρεντερικού συστήματος ⁽²¹⁾. Οι τριχοβαφές διεισδύουν μέσω των τριχοσμηγματογόνων αδένων ενώ τα καλλυντικά προϊόντα για την περιοχή των ματιών μέσω των βλεννογόνων ^(21, 33). Η έκθεση με την εισπνοή θεωρείται συνήθως αμελητέα ⁽³¹⁾. Τέλος, τα περισσότερα μέταλλα δρουν ως ενδοκρινικοί διαταράκτες που παρεμβαίνουν στο ορμονικό σύστημα ⁽³¹⁾. Ως εκ τούτου, καθημερινή εφαρμογή πολλών καλλυντικών προϊόντων μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της έκθεσης τους στο ανθρώπινο σώμα ⁽⁷⁾.



Εικόνα 2. Δίοδοι βαρέων μετάλλων στον οργανισμό που μπορεί να περιέχονται στα καλλυντικά⁽¹⁶⁰⁾

Όταν τα βαρέα μέταλλα συσσωρεύονται στον οργανισμό, χρησιμοποιούνται ως υποκατάστατα άλλων απαραίτητων στοιχείων κάτι που μπορεί να οδηγήσει σε ανισορροπία λειτουργιών στο σώμα ⁽⁵⁹⁾. Παραδείγματα βαρέων μετάλλων που αντικαθιστούν βασικά στοιχεία του ανθρώπινου σώματος περιλαμβάνουν το ασβέστιο που αντικαθίσταται από το μόλυβδο, ο ψευδάργυρος από το κάδμιο και τα περισσότερα ιχνοστοιχεία από αργίλιο ⁽¹⁶¹⁾.

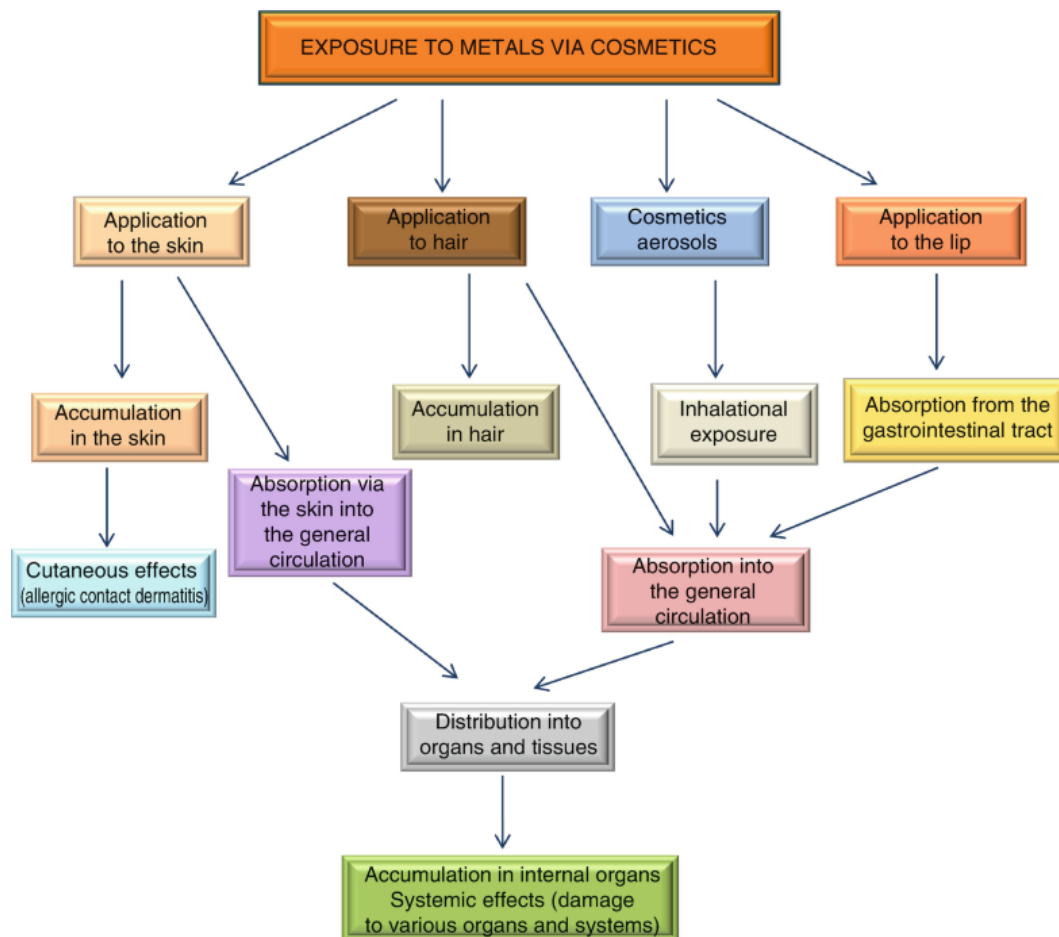


Εικόνα 3. Συσσώρευση και απορρόφηση βαρέων μετάλλων στο δέρμα ⁽¹⁶⁰⁾

Η χρήση ορισμένων βαρέων μετάλλων στα καλλυντικά υπήρξε αμφιλεγόμενη λόγω της βιολογικής συσσώρευσης αυτών των μετάλλων και της τοξικότητάς τους στο

ανθρώπινο σώμα. Στις περισσότερες χώρες, απαγορεύεται από την νομοθεσία η χρήση μολύβδου, αρσενικού και υδραργύρου σε καλλυντικά προϊόντα δέρματος ⁽¹⁰⁹⁾. Δεδομένου ότι η σκόπιμη προσθήκη ορισμένων βαρέων και ελαφρών μετάλλων ως συστατικά των καλλυντικών έχει ρυθμιστεί νομοθετικά, η προσοχή στρέφεται στην παρουσία αυτών των στοιχείων και των ενώσεων τους ως προσμίξεις με ανεπιθύμητες ενέργειες για τον ανθρώπινο οργανισμό ⁽⁶¹⁾.

Αν και είναι γνωστές αρκετές αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία των βαρέων μετάλλων, η έκθεση σε βαρέα μέταλλα συνεχίζεται και αυξάνεται ακόμη σε ορισμένα μέρη του κόσμου, κυρίως σε λιγότερο ανεπτυγμένες χώρες, ενώ αντίθετα οι εκπομπές μειώθηκαν στις περισσότερες ανεπτυγμένες χώρες τα τελευταία χρόνια ⁽⁹¹⁾.



Εικόνα 4. Πιθανές επιπτώσεις από συστηματική έκθεση σε βαρέα μέταλλα⁽¹⁶⁰⁾

ΕΝΟΤΗΤΑ 4: ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

Όλα τα καλλυντικά προϊόντα που παράγονται αφενός μεν σε τρίτα κράτη, αφετέρου στον ευρωπαϊκή ένωση και προορίζονται προς πώληση εντός της Ε.Ε. υπόκεινται στον κανονισμό (ΕΚ) 1223/2009 για τα Καλλυντικά Προϊόντα, με πλήρη εναρμόνιση από τον Ιούλιο του 2013. Όπως αναφέρεται στον Κανονισμό, ο στόχος των διατάξεών του είναι η διασφάλιση της προστασίας της δημόσιας υγείας και η ενημέρωση των καταναλωτών, δίνοντας τις κατευθυντήριες γραμμές για τη σύνθεση και την επισήμανση των καλλυντικών προϊόντων⁽¹⁰⁾.

Τα βαρέα μέταλλα όπως ήδη ειπώθηκε στην τρίτη ενότητα, μπορεί να ανιχνευθούν σε διάφορα στάδια παραγωγής καλλυντικών. Καθοριστικό ρόλο παίζουν οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία παρασκευής καλλυντικών, ιδιαίτερα στην προσθήκη χρωστικών μετάλλων. Επιπλέον, το νερό που χρησιμοποιείται κατά την διαδικασία παρασκευής μπορεί να περιέχει βαρέα ή και ελαφρά μέταλλα. Η χρήση διαφόρων βιομηχανικών συσκευών στις βιομηχανίες καλλυντικών κατά την παραγωγική διαδικασία και συσκευασία μπορεί επίσης να μολύνουν το τελικό προϊόν με βαρέα μέταλλα. Έχει επίσης αναφερθεί ότι φυσικά συστατικά, όπως τα φυτικά υλικά είναι η κύρια πηγή μόλυνσης βαρέων μετάλλων στα καλλυντικά⁽⁸³⁾.

Τα επιτρεπόμενα όρια συγκέντρωσης των μετάλλων καθορίζονται κατά περίπτωση από διαφορετικούς κανονισμούς και ενδέχεται να διαφέρουν ανάλογα με το προϊόν και μεταξύ των χωρών ⁽⁶²⁾.

Ο κανονισμός αριθ. (ΕΚ) 1223/2009 επιτρέπει την παρουσία μετάλλων σε τελικά προϊόντα σε «μικρές ποσότητες», που ορίζονται ως «*τεχνικά αναπόφευκτα ίχνη*», με την επιφύλαξη συμμόρφωσης με την GMP (Good Manufacturing Practice: Ορθή Πρακτική Παραγωγή) και υπό την προϋπόθεση ότι τα καλλυντικά προϊόντα που διατίθενται στο εμπόριο είναι ασφαλή για την δημόσια υγεία υπό κανονικές ή εύλογα αναμενόμενες συνθήκες χρήσης (άρθρο 3) ⁽¹⁰⁾.

Η παρουσία μικρής ποσότητας μιας απαγορευμένης ουσίας που οφείλεται σε προσμείξεις των φυσικών ή συνθετικών συστατικών, στη διαδικασία παραγωγής και η

οποία είναι τεχνικά αναπόφευκτη στο πλαίσιο της ορθής παρασκευαστικής πρακτικής, είναι δεκτή υπό την προϋπόθεση ότι είναι σύμφωνη προς το άρθρο 3 (άρθρο 17) ⁽¹⁰⁾ .

Ωστόσο, δεδομένου ότι πολλά οξείδια και άλατα μετάλλων μπορούν να προσδώσουν χρώμα, φαίνεται εύλογο ότι τα μέταλλα προστίθενται σκόπιμα σε αρκετά προϊόντα, όπως προϊόντα χειλιών, νυχιών, μέικ απ, κλπ για την παραγωγή συγκεκριμένων χρωμάτων ⁽⁴⁾ .

Στα παραρτήματα αναφέρονται ουσίες οι οποίες απαγορεύονται να υπάρχουν στο τελικό προϊόν ή επιτρέπεται να υπάρχουν υπό ορισμένες συνθήκες και σε καθορισμένα επιτρεπτά όρια. Μέσα σε αυτές περιλαμβάνονται και πολλά βαρέα μέταλλα⁽¹⁰⁾ .

4.1. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ ΤΟΥ ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΥ (ΕΚ) 1223/2009

Παράρτημα Ι

Το παράρτημα Ι αποτελείται από δύο μέρη και αναφέρεται στην ασφάλεια του καλλυντικού προϊόντος. Το μέρος Α έχει ως στόχο να συγκεντρώσει όλα τα δεδομένα που είναι απαραίτητα για την εκτίμηση ασφάλειας των προϊόντων, ενώ το μέρος Β περιλαμβάνει τα συμπεράσματα της εκτίμησης, τις προειδοποιήσεις και τις οδηγίες χρήσης στην επισήμανση και παραθέτει το σκεπτικό για την εξαγωγή συμπερασμάτων ως προς την ασφάλεια του προϊόντος.

Παράρτημα ΙΙ

Το παράρτημα ΙΙ περιέχει τον κατάλογο ουσιών που απαγορεύονται στα καλλυντικά. Στο σύνολο είναι 1.328 ουσίες, στις οποίες συμπεριλαμβάνονται και βαρέα μέταλλα μαζί με τις ενώσεις τους, π.χ. το κάδμιο, το αντιμόνιο και οι ενώσεις αυτών.

Παράρτημα ΙΙΙ

Το παράρτημα ΙΙΙ περιέχει τον κατάλογο ουσιών τις οποίες δεν πρέπει να περιέχουν τα καλλυντικά πέραν των προβλεπόμενων ορίων συγκεντρώσεων. Το σύνολό τους ανέρχεται σε 256 συστατικά. Μερικά παραδείγματα βαρέων μετάλλων του παρόντος, είναι τα υδατοδιαλυτά άλατα του ψευδαργύρου (εκτός από τον 4-υδροξυβενζολο-σουλφονικό ψευδάργυρο) και η ψευδαργυρούχος πυριθειόνη. Η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση που μπορεί να υπάρχουν στο προϊόν είναι

1% w/w σε ψευδάργυρο. Ακόμα το φθοριούχο αργίλιο, που περιέχεται σε προϊόντα για την στοματική υγιεινή, επιτρέπεται σε μέγιστη συγκέντρωση στο τελικό προϊόν έως 0,15 % w/w σε φθόριο και παράλληλα σε αργίλιο.

Παράρτημα IV

Το παράρτημα IV περιέχει τον κατάλογο των χρωστικών που επιτρέπονται στα καλλυντικά προϊόντα. Σε αυτό το σημείο γίνεται αναφορά της οδηγίας 95/45/EK της επιτροπής της 26ης Ιουλίου του 1995 περί θεσπίσεως ειδικών κριτηρίων καθαρότητας για τις χρωστικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στα τρόφιμα καθώς τα κριτήρια για τις χρωστικές που περιέχονται στα καλλυντικά και στα τρόφιμα είναι τα ίδια ⁽¹⁶²⁾.

Τα οξειδία του σιδήρου χρησιμοποιούνται στα καλλυντικά για να προσδώσουν στο καλλυντικό πορτοκαλί, κίτρινο, κόκκινο και μαύρο χρώμα. Σύμφωνα με την οδηγία 95/45/EK της επιτροπής, τα οξειδία του σιδήρου που χρησιμοποιούνται πρέπει να χαρακτηρίζονται από καθαρότητα, κυρίως από προσμίξεις άλλων μετάλλων. Αυτό επιτυγχάνεται με επιλογή και έλεγχο της πηγής σιδήρου ή/και με το βαθμό χημικού καθαρισμού κατά την παραγωγική διεργασία. Συγκεκριμένα, τα ανώτατα όρια σε διάφορα άλλα μέταλλα, μετά από την πλήρη διάλυσή τους, που μπορεί να ανευρίσκονται στα οξειδία του σιδήρου φαίνονται στον Πίνακα 1:

Πίνακας 1. Ανώτατα όρια μετάλλων που επιτρέπεται να ανευρίσκονται στα οξειδία σιδήρου (mg μετάλλου/Kg οξειδίου του σιδήρου)

Αρσενικό	5 mg/kg κατ' ανώτατο όριο
Βόριο	50 mg/kg κατ' ανώτατο όριο
Κάδμιο	5 mg/kg κατ' ανώτατο όριο
Χρώμιο	100 mg/kg κατ' ανώτατο όριο
Χαλκός	50 mg/kg κατ' ανώτατο όριο
Μόλυβδος	20 mg/kg κατ' ανώτατο όριο
Υδράργυρος	1 mg/kg κατ' ανώτατο όριο
Νικέλιο	200 mg/kg κατ' ανώτατο όριο
Ψευδάργυρος	100 mg/kg κατ' ανώτατο όριο

Το αργίλιο (αλουμίνιο) προσδίδει το λευκό χρώμα στα καλλυντικά. Σύμφωνα με την οδηγία 95/45/EK της επιτροπής, ο βαθμός καθαρότητας του αργιλίου σε βαρέα

μέταλλα, με απώλειες κατά την ξήρανση 0,5 % (105 °C μέχρι σταθερού βάρους) κατ' ανώτατο όριο φαίνονται στον Πίνακα 2:

Πίνακας 2. Ανώτατα όρια μετάλλων που μπορεί να ανευρίσκονται στο αργίλιο (mg μέταλλου/kg αργιλίου)

<i>Αρσενικό</i>	<i>3 mg/kg κατ' ανώτατο όριο</i>
<i>Μόλυβδος</i>	<i>10 mg/kg κατ' ανώτατο όριο</i>
<i>Υδράργυρος</i>	<i>1 mg/kg κατ' ανώτατο όριο</i>
<i>Κάδμιο</i>	<i>1 mg/kg κατ' ανώτατο όριο</i>
<i>Βαρέα μέταλλα (ως PB)</i>	<i>40 mg/kg κατ' ανώτατο όριο</i>

Ο άργυρος που προστίθεται στα καλλυντικά, χρησιμοποιείται επίσης για να δώσει το λευκό χρώμα στο προϊόν. Σύμφωνα με την οδηγία 95/45/EK της επιτροπής, η περιεκτικότητα σε άργυρο θα πρέπει να είναι τουλάχιστον 99,5%, οπότε προσμίξεις άλλων μετάλλων στην πρώτη ύλη περιορίζονται σε μέγιστο ποσοστό 0,5%.

Παράρτημα V

Το παράρτημα V περιέχει το κατάλογο των συντηρητικών που επιτρέπονται στα καλλυντικά.

Η ψευδαργυρούχος πυριθειόνη είναι ένα γνωστό συντηρητικό που χρησιμοποιείται σε πολλά προϊόντα. Σύμφωνα με τη νομοθεσία, σε προϊόντα μαλλιών που ξεπλένονται μετά τη χρήση επιτρέπεται σε μέγιστη συγκέντρωση 1,0% w/w, ενώ σε άλλα, εκτός αυτών που χρησιμοποιούνται για το στόμα, η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση είναι 0,5% w/w.

Άλλο ένα χρησιμοποιούμενο συντηρητικό είναι τα άλατα φαινυλδραργύρου (συμπεριλαμβανομένου του βορικού) τα οποία περιέχονται συνήθως σε προϊόντα για τα μάτια. Η επιτρεπόμενη μέγιστη συγκέντρωση είναι 0,007 % w/w σε υδράργυρο. Για τα μείγματα με άλλες ενώσεις υδραργύρου που επιτρέπονται από τον παρόντα κανονισμό η μέγιστη συγκέντρωση Hg παραμένει καθορισμένη σε 0,007 % w/w.

Παράρτημα VI

Το παράρτημα VI περιέχει τον κατάλογο των φίλτρων υπεριώδους ακτινοβολίας που επιτρέπονται στα καλλυντικά προϊόντα. Σε αυτά, υπάρχει και το διοξείδιο του τιτανίου με μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση στο τελικό προϊόν 25% w/w.

ΕΙΔΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΕΝΟΤΗΤΑ 5: ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΠΟΙΟΤΙΚΟ ΕΛΕΓΧΟ

5.1. ΑΝΑΓΚΑΙΟΤΗΤΑ ΠΟΙΟΤΙΚΟΥ ΕΛΕΓΧΟΥ ΣΤΑ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΑ

Η εκτεταμένη χρήση των καλλυντικών στη σύγχρονη ζωή κάνουν την ανάλυσή τους ιδιαίτερα σημαντική από άποψη ασφάλειας. Υπάρχει μια μεγάλη ποικιλία περιορισμένων και απαγορευμένων συστατικών (π.χ. βαρέα μέταλλα) που επηρεάζουν την ασφάλεια των καλλυντικών με αποτέλεσμα να θεωρούνται επικίνδυνα για τους καταναλωτές ⁽¹⁶³⁾. Ο ποιοτικός έλεγχος των καλλυντικών προϊόντων είναι το πιο σημαντικό βήμα για να διασφαλιστεί η αποτελεσματικότητα και η ασφάλεια τόσο των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται όσο και του τελικού προϊόντος ⁽¹⁶⁴⁾.

Η ποιότητα στη βιομηχανία καλλυντικών παρέχεται και ελέγχεται βάσει των προτύπων ISO (International Organisation for Standardization). Το πιο σημαντικό και δημοφιλές μεταξύ αυτών είναι το: ISO 22716: 2007 - Οδηγίες για τις ορθές πρακτικές παρασκευής (GMP), το οποίο παρέχει τις οδηγίες για την παραγωγή, τον έλεγχο, την αποθήκευση και την αποστολή καλλυντικών προϊόντων με διασφάλιση της ποιότητας τους. Σύμφωνα με τις οδηγίες GMP, ο ποιοτικός έλεγχος σχετίζεται με τη δειγματοληψία, την ανάπτυξη και την έρευνα των προδιαγραφών που θα έχει ένα προϊόν ⁽¹⁶⁵⁻¹⁶⁶⁾.

Η στοιχειακή ανάλυση της πλειονότητας των οργανικών και ανόργανων δειγμάτων απαιτεί τη μερική ή ολική διάλυση του δείγματος πριν από την ανάλυση ⁽¹⁶⁷⁾. Η προκατεργασία του δείγματος είναι ένας σημαντικός παράγοντας σε κάθε προτεινόμενη αναλυτική μέθοδο και συνήθως καταλαμβάνει το μεγαλύτερο μέρος του

συνολικού χρόνου ανάλυσης και είναι μια από τις πηγές σφαλμάτων στα διάφορα στάδια μιας αναλυτικής διαδικασίας ⁽¹⁶⁸⁻¹⁶⁹⁾.

Η πολυπλοκότητα των υλικών καθιστά απαραίτητη την σωστή επιλογή της τεχνικής αποσύνθεσης του δείγματος που θα είναι συμβατή με τον συγκεκριμένο στόχο της ανάλυσης ⁽¹⁷⁰⁾. Κατά την επιλογή μιας τεχνικής αποσύνθεσης, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη τα χημικά και ορυκτολογικά χαρακτηριστικά του δείγματος, τα στοιχεία που θα καθοριστούν, οι απαιτήσεις ακρίβειας, η απόδοση του δείγματος και οι χρονικοί περιορισμοί ⁽¹⁷⁰⁻¹⁷¹⁾. Οι στόχοι είναι το καλύτερο αποτέλεσμα, στο συντομότερο χρονικό διάστημα, με ελάχιστη επιμόλυνση, χρησιμοποιώντας τις μικρότερες ποσότητες αντιδραστηρίων και δειγμάτων, με χαμηλή παραγωγή υπολειμμάτων, και-αποβλήτων, καθώς και διατήρηση της ακεραιότητας του δείγματος και της ιχνηλασιμότητας των αποτελεσμάτων ⁽¹⁶⁷⁾.

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την αποσύνθεση του δείγματος με σκοπό τον προσδιορισμό των βαρέων μετάλλων που αυτό περιέχει, περιλαμβάνουν την υγρή πέψη με θερμότητα, την υγρή πέψη με μικροκύματα και την ξηρή πέψη ⁽¹⁶⁷⁻¹⁷²⁾. Η διαδικασία πέψης είναι το καθοριστικό στάδιο ως προς τον χρόνο και την αποτελεσματικότητα της ανάκτησης του μετάλλου που υπάρχει στο δείγμα ⁽¹⁷³⁻¹⁷⁴⁾.

5.2. ΣΤΑΔΙΑ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΓΙΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Ένα δείγμα από τη στιγμή της παραλαβής του και μέχρι την τελική έκφραση του αποτελέσματος της ανάλυσης του, διέρχεται από διάφορα στάδια όπως, δειγματοληψία, ομογενοποίηση, ζύγιση, αποθήκευση και συντήρηση του δείγματος σε ειδικές συνθήκες (π.χ. φωτός και θερμοκρασίας ώστε να μην αλλοιωθεί η αρχική του σύσταση) και προκατεργασία του δείγματος ⁽¹⁶⁹⁾.

Αυτές οι διεργασίες είναι απαραίτητες έτσι ώστε το δείγμα να τροποποιηθεί σε μια κατάλληλη μορφή για ανάλυση. Στην συνέχεια, αφού το δείγμα υποστεί την κατάλληλη προ-κατεργασία είναι έτοιμο για ανάλυση για τον ποιοτικό έλεγχο των βαρέων μετάλλων. Τέλος, τα αποτελέσματα των μετρήσεων επεξεργάζονται με στατιστική ανάλυση και παρουσιάζονται πάντα συγκρινόμενα με τα όρια συγκεντρώσεων της Νομοθεσίας (1223/2009) ⁽¹⁶⁹⁾.

Τα στάδια της προ-κατεργασίας του δείγματος πριν αυτό τεθεί για τον ποιοτικό έλεγχο των βαρέων μετάλλων με ατομική απορρόφηση, είναι τα ακόλουθα

5.2.1. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Η δειγματοληψία περιλαμβάνει την διαδικασία παραλαβής μικρής ποσότητας δείγματος από τη συνολική ποσότητα του υπό εξέταση υλικού, του οποίου η χημική σύσταση είναι ίδια με τη χημική σύσταση του συνόλου του υλικού (αντιπροσωπευτικό δείγμα) ⁽¹⁷⁵⁾. Έχει αποδειχθεί, πώς οι μη αντιπροσωπευτικές διαδικασίες δειγματοληψίας θα έχουν ως αποτέλεσμα μη έγκυρο δείγμα και συνεπώς λήψη λανθασμένων αναλυτικών αποτελεσμάτων⁽¹⁷⁶⁾. Μετά τη δειγματοληψία, ακολουθεί ζύγιση του δείγματος. Τα ετερογενή δείγματα υποβάλλονται πάντα σε ομογενοποίηση και στην συνέχεια ζυγίζεται ποσότητα περίπου ενός γραμμαρίου (1 g), ενώ τα ομογενή δείγματα ζυγίζονται απευθείας ⁽¹⁷⁷⁾.

5.2.2. ΟΜΟΓΕΝΟΠΟΙΗΣΗ

Η ομογενοποίηση έχει σκοπό την μετατροπή ανομοιογενών συσσωματωμάτων του προϊόντος σε μικρότερου μεγέθους συσσωματώματα και σε πολλές περιπτώσεις είναι απαραίτητη για την παροχή ενός αντιπροσωπευτικού δείγματος ⁽¹⁷⁸⁾. Σε μερικές περιπτώσεις τα συστατικά κατανέμονται με έναν ανομοιογενή τρόπο μέσα στο προϊόν (π.χ. γαλακτώματα). Αυτό θα απαιτούσε την δειγματοληψία ενός αρκετά μεγάλου δείγματος έτσι ώστε να είναι αντιπροσωπευτικό για την ανάλυση. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος θα πρέπει το καλλυντικό προϊόν να ομογενοποιηθεί έτσι ώστε τα συστατικά του να είναι ομοιόμορφα κατανεμημένα στην μάζα του. Γενικά, ένα δείγμα που η διάμετρος των σωματιδίων του έχουν μέγεθος μικρότερο από 10 μm, θεωρείται ομοιογενές ⁽¹⁷⁵⁾.

Η ομογενοποίηση στερεών καλλυντικοτεχνικών μορφών επιτυγχάνεται με ισχυρή λειοτρίβηση σε φαρμακευτικό γουδί, με αναμικτήρες εξοπλισμένοι με περιστρεφόμενα πτερύγια ⁽¹⁷⁵⁻¹⁷⁹⁻¹⁸⁰⁻¹⁸¹⁾. Οι ημι-στερεές καλλυντικοτεχνικές μορφές (γαλακτώματα, μικρογαλακτώματα και εναιωρήματα) ομογενοποιούνται σε συσκευή υπερήχων. Ο υπέρηχος είναι ηχητικά κύματα σε συχνότητες μεγαλύτερες από 20 kHz και διακρίνονται σε υπερήχους υψηλής και χαμηλής έντασης ⁽¹⁸²⁻¹⁸³⁾.

Τα ηχητικά κύματα είναι διαμήκη κύματα και διαδίδονται δια μέσω της ύλης μεταφέροντας ενέργεια. Οι φυσικές επιδράσεις του υπερήχου οφείλονται στα ηχητικά κύματα, τα οποία εξαναγκάζουν σε παλμικές κινήσεις τα σωματίδια ενός συστήματος διασποράς με την ίδια φορά της διάδοσης του κύματος έτσι ώστε να αυξομειώνεται το μέγεθος τους (Bubble Size). Η παλμική κίνηση των σωματιδίων έχει ως αποτέλεσμα την κατάρρευση της δομής τους (bubble collapses), ελαχιστοποιώντας τελικά το μέγεθος των σταγονιδίων του γαλακτώματος⁽¹⁸⁴⁻¹⁸⁵⁾.

5.2.3. ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ – ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ

Το τρίτο σημαντικό βήμα της προαναλυτικής φάσης είναι η αποθήκευση και η συντήρηση του δείγματος. Στην ανάλυση στοιχείων των βαρέων μετάλλων τα οποία μπορεί να βρίσκονται σε ίχνη, η δειγματοληψία πρέπει πάντα να ακολουθείται από ένα κατάλληλο βήμα συντήρησης ή / και σταθεροποίησης, δίνοντας ιδιαίτερη προσοχή στη φύση της αναλυόμενης ουσίας. Πολλά υλικά δεν είναι σταθερά αμέσως μετά τη δειγματοληψία με αποτέλεσμα να μην μπορούν να αναλυθούν αμέσως, για αυτό και αποθηκεύονται για μια συγκεκριμένη χρονική περίοδο⁽¹⁷⁵⁾.

5.2.4. ΠΕΨΗ

Η πέψη ή αλλιώς η χώνεψη του δείγματος είναι ένα κρίσιμο στάδιο στη διαδικασία ανάλυσης δειγμάτων. Ο σκοπός της πέψης είναι να η μετατροπή του δείγματος σε κατάλληλη μορφή για την διενέργεια του ποιοτικού ελέγχου. Μετά τη χώνεψη και διαλυτοποίηση, τα βαρέα μέταλλα βρίσκονται στο διάλυμα με τη μορφή ευδιάλυτων αλάτων⁽¹⁷⁰⁻¹⁷¹⁾.

Παρακάτω, αναλύονται οι τρεις μέθοδοι πέψης δειγμάτων.

5.2.4.1. ΥΓΡΗ ΠΕΨΗ ΜΕ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ

Οι μέθοδοι αποσύνθεσης ανόργανων και οργανικών υλικών με την επίδραση διαλύματος οξέος ή μίγματος οξέων, σε ανοιχτά ή κλειστά δοχεία, με ή χωρίς θέρμανση, χαρακτηρίζονται με τον όρο «υγρή πέψη» (wet digestion) ή «όξινη υγρή πέψη» (wet-acid digestion)⁽¹⁸⁶⁾.

Η υγρή πέψη με θερμότητα είναι η διεργασία της όξινης επίδρασης σε ένα δείγμα. Η διαδικασία πραγματοποιείται σε ανοιχτά ή κλειστά δοχεία τοποθετημένα σε μια θερμαντική πλάκα, ώστε να επιτευχθεί αύξηση της θερμοκρασίας στο δείγμα. Αυτή

η μέθοδος, θεωρείται εξαιρετικά σημαντική για την ανάλυση βαρέων μετάλλων λόγω της ευελιξίας της στον έλεγχο των παραμέτρων, όπως θερμοκρασία, χρόνος και προσθήκη αντιδραστήριων. Η υγρή πέψη έχει το πλεονέκτημα ότι είναι αποτελεσματική τόσο σε ανόργανα όσο και σε οργανικά υλικά ⁽¹⁶⁸⁾.

Ανάλογα με τη φύση και την προέλευση των δειγμάτων απαιτείται και διαφορετική τεχνική. Τα οξέα υπό συνθήκες, αντιδρούν με τα μεταλλικά συστατικά ενός καλλυντικού δείγματος με αποτέλεσμα να σχηματιστούν ευδιάλυτα και μη πτητικά προϊόντα, τα οποία στην συνέχεια με την κατάλληλη κατεργασία διαλυτοποιούνται και προσδιορίζονται με την μέθοδο της ατομικής απορρόφησης. Η διαλυτοποίηση των βαρέων μετάλλων και των ενώσεών τους, που είναι εγκλωβισμένα μέσα σε οργανικής φύσης δείγματα, είναι ένας συνδυασμός αντιδράσεων εξουδετέρωσης και οξειδοαναγωγής ⁽¹⁸⁶⁾. Τα βαρέα μέταλλα των δειγμάτων μετατρέπονται τελικά σε ευδιάλυτα άλατα και το δείγμα είναι σε μορφή διαλύματος για την περαιτέρω ανάλυση με την κατάλληλη αναλυτική μέθοδο ⁽¹⁸⁶⁾.

Η αποτελεσματικότητα της πέψης μπορεί να επηρεαστεί από παράγοντες όπως, η θερμοκρασία και ο χρόνος πέψης. Οι θερμοκρασίες πέψης με οξέα σε ανοιχτά δοχεία καθορίζονται από τα σημεία βρασμού των οξέων και την πτητικότητα της αναλυόμενης ουσίας ⁽¹⁸⁷⁻¹⁸⁸⁾. Η θερμοκρασία αυξάνει τη μέση κινητική ενέργεια, με αποτέλεσμα να αυξάνονται και οι συγκρούσεις μεταξύ των μορίων του οξέος και των μορίων του καλλυντικού δείγματος. Το αποτέλεσμα είναι η οξείδωση (αποικοδόμηση) της οργανικής ύλης και η διαλυτοποίηση των μετάλλων ⁽¹⁸⁸⁾.

Ένα πρόβλημα που προκύπτει με αυτή την μέθοδο είναι οι απαιτούμενες υψηλές θερμοκρασίες, που υπερβαίνουν το σημείο βρασμού του οξέος ή του μίγματος των οξέων και μπορούν να οδηγήσουν σε απώλεια πτητικών μετάλλων όπως, ο υδράργυρος και ο μόλυβδος ^(167, 188).

Ο χρόνος πέψης είναι επίσης σημαντικός παράγοντας ο οποίος επηρεάζει την δράση του οξέος. Ο χρόνος της πέψης μπορεί να αυξήσει τις εξώθερμες διεργασίες αυξάνοντας την διαλυτοποίηση του μετάλλου και παράλληλα την απώλεια ορισμένων μετάλλων λόγω της πτητικότητας τους ⁽¹⁸⁸⁻¹⁸⁹⁾. Επομένως, είναι σημαντικός παράγοντας ο έλεγχος και η επίτευξη της κατάλληλης θερμοκρασία και του κατάλληλου χρόνου πέψης με στόχο την καλύτερη ανάκτηση του στοιχείου του μετάλλου από το καλλυντικό δείγμα ⁽¹⁸⁸⁾.

Τα δοχεία στα οποία πραγματοποιούνται οι διαδικασίες της υγρής πέψης με θερμότητα είναι κατασκευασμένα από πολύ ανθεκτικά υλικά στην επίδραση των οξέων. Τα περισσότερα συνηθισμένα σκεύη πέψης είναι:

- γυάλινοι σωλήνες πέψης με σύστημα μεταφορά θερμότητας και απαγωγής ατμών
- συνθετικά πολυμερή υψηλής καθαρότητας (π.χ. τεφλόν) και οι υποδοχείς τους που είναι κατασκευασμένοι συνήθως από ανοξείδωτο χάλυβα ⁽¹⁸⁶⁻¹⁸⁷⁾.

Η συσκευή και οι περιέκτες που χρησιμοποιούνται για τις διαδικασίες υγρής αποσύνθεσης πρέπει να καθαρίζονται σχολαστικά και να ελέγχονται για τυχόν επιμόλυνση, καθώς μπορεί να προκαλέσουν συστηματικά σφάλματα ⁽¹⁶⁸⁾.

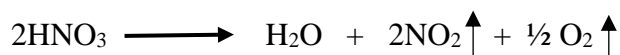
Οι ιδιότητες που πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψη κατά την επιλογή ενός οξέος ως μέσου υγρής όξινης πέψης είναι:

1. Η ισχύς του οξέος και η οξειδωτική ισχύς: τα ισχυρά οξέα και τα ισχυρά οξειδωτικά αντιδραστήρια διαλυτοποιούν ευκολότερα τα μέταλλα ⁽¹⁹⁰⁻¹⁹¹⁻¹⁹²⁾.
2. Η ικανότητα του ως συμπλοκοποιητικό αντιδραστήριο: τα οξέα που το ανιόν τους δημιουργεί σταθερά σύμπλοκα με ορισμένα από τα μέταλλα του δείγματος συμβάλλουν στον περιορισμό των απωλειών των μετάλλων.
3. Η διαλυτότητα των αλάτων του: τα χλωριούχα και νιτρικά άλατα είναι γενικά πιο ευδιάλυτα από τα θειικά ή τα φωσφορικά και δεν δημιουργούν ιζήματα
4. Το σημείο βρασμού του οξέος και η θερμοκρασία βρασμού του αζεοτροπικού μίγματος του οξέος με το νερό: καθορίζει την μέγιστη θερμοκρασία στην οποία θα γίνει η πέψη σε ανοιχτά δοχεία ⁽¹⁹³⁾.
5. Η καθαρότητα του: τα οξέα πρέπει να περιέχουν την ελάχιστη δυνατή συγκέντρωση άλλων στοιχείων ή ενώσεων, από τη διαδικασία παρασκευής τους, ιδιαίτερα όταν πρόκειται να χρησιμοποιηθούν στην ανάλυση ιχτών βαρέων μετάλλων ⁽¹⁶⁸⁻¹⁷⁹⁾.
6. Η ασφαλής χρήση του: ορισμένα είναι πολύ διαβρωτικά και απαιτούν χρήση γαντιών, γυαλιών και κατάλληλης προστατευτικής μάσκας. Υπό συνθήκες έχουν την τάση να δημιουργούν εκρηκτικά μίγματα ή τοξικούς ατμούς ⁽¹⁶⁸⁻¹⁸⁶⁾.

Τα πιο σύννηθες χρησιμοποιούμενα οξέα στην υγρή πέψη είναι: υδροχλωρικό οξύ (HCl), υδροφθορικό οξύ (HF), υδροβρωμικό οξύ (HBr), νιτρικό οξύ (HNO₃), θειικό οξύ (H₂SO₄), υπερχλωρικό οξύ (HClO₄), φωσφορικό οξύ (H₃PO₄) και βορικό οξύ (H₃BO₃). Επίσης χρησιμοποιείται και το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂) σε συνδυασμό με ένα οξύ αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο την οξειδωτική ισχύ του οξέος (186).

- **ΥΔΡΟΧΛΩΡΙΚΟ ΟΞΥ (HCl):** το υδροχλωρικό οξύ βρίσκει πολλές εφαρμογές στην διαλυτοποίηση δειγμάτων ανόργανης φύσης. Ανήκει στα ισχυρά οξέα όμως δεν έχει οξειδωτικές ιδιότητες. Η διαλυτική του ικανότητα εξαρτάται εν μέρη από τη σταθερότητα των χλωριούχων συμπλόκων που σχηματίζει με τα κατιόντα των μετάλλων κατά την αποσύνθεση της οργανικής ύλης του προϊόντος (194). Διαλύει εύκολα τα ηλεκτροθετικότερα μέταλλα, καθώς και τα βασικά οξείδια και υδροξείδιά τους. Ακόμα, χρησιμοποιείται στη διαλυτοποίηση ανθρακικών, φωσφορικών και βορικών αλάτων και σε αρκετά θειούχα και πυριτικά ορυκτά. Ευνοεί την απελευθέρωση ιόντων των μετάλλων, όπως ο χαλκός, ο σίδηρος, ο ψευδάργυρος, ο κασσίτερος ή το αρσενικό από βιολογικά υγρά ή από ορυκτά έλαια (186, 194-195). Το υδροχλωρικό οξύ είναι για προκαταρκτική πέψη (196).
- **ΥΔΡΟΦΘΟΡΙΚΟ ΟΞΥ (HF):** είναι διαβρωτικό οξύ και φυλάσσεται πάντα σε πλαστικά δοχεία από πολυαιθυλένιο ή πολυτετραφθοροαιθυλένιο. Τα μειονεκτήματά του είναι ότι δεν έχει οξειδωτική ικανότητα, τα ιόντα φθορίου σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα που είναι ανεπιθύμητα και τα φθοριούχα άλατα που σχηματίζει είναι αρκετά πτητικά (187, 191-192). Η εφαρμογή του HF χρησιμοποιείται συνήθως για την πλήρη πέψη των γεωλογικών και πιο περίπλοκων περιβαλλοντικών υλικών, π.χ. σκόνες, εδάφη και ιζήματα (197-198-199). Για τη διαλυτοποίηση των ανεπιθύμητων φθοριδίων χρησιμοποιείται μίγμα υδροφθορικού (HF) και βορικού οξέος (H₃BO₃), καθώς το βορικό οξύ έχει την ικανότητα να συμπλοκοποιεί τα καθιζάνοντα φθορίδια των μετάλλων και εμποδίζει την καθίζησή τους (197, 200-201-202).
- **ΥΔΡΟΒΡΩΜΙΚΟ ΟΞΥ (HBr):** βρίσκει εφαρμογές που αφορούν τη διαλυτοποίηση των ορυκτών κασσιτερίτη και μαγνητίτη, και γενικότερα των ορυκτών του As, Sb, Sn και Se με τα οποία σχηματίζει βρωμιούχα άλατα (186, 194).

- **ΝΙΤΡΙΚΟ ΟΞΥ (HNO₃):** το νιτρικό είναι ένα ισχυρό οξύ και ισχυρά οξειδωτικό μέσο. Χρησιμοποιείται για την διαλυτοποίηση δυσδιάλυτων οξειδίων των μετάλλων και για την οξείδωση οργανικών ενώσεων. Επίσης οξειδώνει σχεδόν όλα τα μεταλλικά στοιχεία εκτός των ευγενών μετάλλων. Το πολύ πυκνό νιτρικό οξύ (86% w/w) είναι ασταθές και αποσυντίθεται κάτω από την επίδραση του φωτός και της θερμότητας σχηματίζοντας O₂, H₂O και NO₂ βάσει της αντίδρασης διάσπασης



Το NO₂ ευθύνεται για το χρωματισμό των διαλυμάτων του οξέος ^(186, 191, 195-196).

- **ΘΕΙΚΟ ΟΞΥ (H₂SO₄):** από τα συνηθισμένα ορυκτά οξέα, έχει από τα ψηλότερα σημεία βρασμού, για αυτό και χρησιμοποιείται για θερμάνσεις και αποσυνθέσεις αντίστοιχων υψηλών θερμοκρασιών, καθώς και για απομάκρυνση άλλων οξέων που συνυπάρχουν στο μίγμα. Το θειικό οξύ ανήκει στα ισχυρά οξέα και τόσο τα πυκνά όσο και τα αραιά διαλύματά του έχουν οξειδωτική ικανότητα. Λόγω της οξειδωτικής του ισχύς αποικοδομεί κάθε οργανική ύλη και τα θειικά άλατα που προκύπτουν είναι ευδιάλυτα και μη πτητικά ⁽¹⁸⁶⁾. Μερικά άλλα μέταλλα όπως το αργίλιο, χρώμιο και τιτάνιο διαλυτοποιούνται σε αραιό θειικό οξύ ⁽¹⁹⁴⁾. Οι μέθοδοι υγρής πέψης με θειικό οξύ, έχουν γενικά το μειονέκτημα των χαμηλών ανακτήσεων Fe και Al ⁽²⁰³⁾. Η παρουσία του σε μίγμα με νιτρικό οξύ αυξάνει την διαλυτότητα του υδράργυρου ⁽²⁰⁴⁾.
- **ΥΠΕΡΧΛΩΡΙΚΟ ΟΞΥ (HClO₄):** χρησιμοποιούνται τα αραιά υδατικά διαλύματα του. Τα πυκνά διαλύματα (60-72% w/w) όταν είναι ψυχρά δεν είναι οξειδωτικά αλλά όταν θερμαίνονται είναι ισχυρά οξειδωτικά ⁽²⁰⁵⁾. Το καθαρό οξύ (100% w/w) είναι πολύ επικίνδυνο οξειδωτικό και μπορεί να προκαλέσει βίαιη έκρηξη ⁽²⁰⁶⁾. Για αυτόν τον λόγο, κατά τη χρήση του υπερχλωρικού οξέος, πρέπει να λαμβάνονται πάντα οι απαραίτητες προφυλάξεις (απαγογοί εργαστηρίων εξοπλισμένοι με ενισχυμένο γυαλί, προστατευτικά γυαλιά, λαστιχένια γάντια ποδιά εργασίας κλπ). Χρησιμοποιείται σαν οξειδωτικό μέσο για τη διαλυτοποίηση πολλών ανόργανων αλλά κυρίως οργανικών ενώσεων ⁽²⁰⁷⁾. Διαλυτοποιεί σχεδόν όλα τα μέταλλα εκτός από τα ευγενή. Τα υπερχλωρικά άλατα των μετάλλων είναι ευδιάλυτα στο νερό εκτός από τα άλατα των αλκαλίων. Σπάνια χρησιμοποιείται μόνο του για τη διάσπαση

οργανικής ύλης εξαιτίας του κινδύνου εκρήξεων κατά τη διαλυτοποίηση οργανικών ενώσεων. Συνήθως χρησιμοποιούνται μίγματα του με θειικό ή νιτρικό οξύ ⁽¹⁸⁶⁻¹⁸⁷⁾.

Συχνά, στην υγρή πέψη, η αποσύνθεση του δείγματος γίνεται με μίγμα 2-3 οξέων, είτε με διαδοχική προσθήκη τους, είτε με προσθήκη του μίγματός τους. Τα οξέα δρουν συνεργατικά στο δείγμα έχοντας αρκετά πλεονεκτήματα ⁽¹⁷⁰⁻¹⁷¹⁾.

Οι συνηθέστεροι συνδυασμοί οξέων είναι:

- **Πέψη με μίγμα HCl - HNO₃**

Ονομάζεται και «βασιλικό νερό» (aqua regia), και είναι μίγμα πυκνού HCl και πυκνού HNO₃ σε αναλογία 3:1 ^(173,203). Το Aqua regia είναι το συνηθισμένο μέσο όξινης πέψης για την διάλυση ενώσεων του χρυσού και πλατίνας ⁽²⁰⁹⁾. Επίσης, διαλυτοποιεί τα ευγενή μέταλλα Au, Pt, Ag, Pd και τα κράματα τους, καθώς και άλλα κράματα όπως αντιμονίου ⁽²¹⁰⁾. Το μίγμα αντίστροφης αναλογίας χρησιμοποιείται για διαλυτοποίηση θειούχων ορυκτών. Η ισχυρή διαλυτική του ικανότητα οφείλεται στο σχηματισμό ισχυρού οξειδωτικού μίγματος Cl₂ και NOCl, και στην ισχυρή συμπλοκοποιητική ικανότητα των χλωριούχων ιόντων του υδροχλωρίου. Τα χλωριούχα ιόντα έχουν την τάση να σχηματίζουν ευδιάλυτα χλωριούχα άλατα.

- **Πέψη με μίγμα HNO₃ – HClO₄**

Όταν γίνεται αποικοδόμηση οργανικής ύλης με υπερχλωρικό οξύ, υπάρχει πιθανότητα σχηματισμού εκρηκτικού μίγματος και δημιουργία οστικού κύματος από την απότομη οξείδωση των οξειδόμενων συστατικών. Γι' αυτό, πολλές φορές χρησιμοποιείται πρώτα το νιτρικό οξύ, για να γίνει ήπια η οξείδωση αυτών των συστατικών και στη συνέχεια προστίθεται το υπερχλωρικό οξύ για την οξείδωση εκείνων που γίνεται δυσκολότερα ^(186, 191, 211).

Άλλοι συνδυασμοί μιγμάτων οξέων είναι:

- **το HF με HNO₃ ή HClO₄ ή H₂SO₄**, όπου δρουν συνεργατικά με διαφορετικές δράσεις

- **το H₂SO₄ με HF ή HCl**, όπου το H₂SO₄ έχοντας μεγαλύτερο σημείο βρασμού βοηθά στην πλήρη απομάκρυνση του HF ή HCl με επαναληπτικές προσθήκες.

- **ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ (H₂O₂):** Το H₂O₂ είναι ένα συνηθισμένο οξειδωτικό μέσο. Ο συνδυασμός του με HNO₃ αυξάνει την οξειδωτική ισχύ του οξέος^(173, 212). Χρησιμοποιείται για την αποικοδόμηση οργανικών ενώσεων. Η οξειδωτική του δράση αυξάνεται παρουσία μεταλλικών ιόντων τα οποία δρουν καταλυτικά στην αντίδραση διάσπασής του (π.χ. Fe³⁺, Cu²⁺ κ.α.) Κατά την αποικοδόμηση της οργανικής ύλης με H₂O₂ και θέρμανση σε ανοιχτό δοχείο είναι πιθανές οι απώλειες πτητικών συστατικών όπως, αρσενικού, υδράργυρου, σεληνίου κ.α.^(186, 191).

ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ

Τα μειονεκτήματα της υγρής πέψης με θερμότητα είναι⁽²¹³⁾:

1. η κατανομή της παρεχόμενης θερμοκρασίας στον συνολικό χώρο του περιέκτη της πέψης και συνεπώς η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνει με χαμηλούς ρυθμούς και δεν επιτυγχάνονται υψηλές θερμοκρασίες όπως απαιτείται για τη πλήρη καύση του δείγματος.
2. ο παρατεταμένος χρόνος θέρμανσης του δείγματος και συνεπώς είναι μια χρονοβόρα διαδικασία.
3. η επικινδυνότητα και η υψηλή τοξικότητα διαφυγής αερίων (NO) και βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον.
4. οι απώλειες σε πτητικά βαρέα μέταλλα λόγω ανοικτού περιέκτη και παρατεταμένης θέρμανσης.

5.2.4.2. ΥΓΡΗ ΠΕΨΗ ΜΕ ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΑ

Τα μικροκύματα είναι η περιοχή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που εκτείνεται σε εύρος συχνοτήτων από 300 έως 300.000 MHz, ή σε εύρος μηκών κύματος από 0,001 έως 1m. Προκαλούν μοριακή περιστροφή στα διπολικά μόρια και μετακίνηση ιόντων του μορίου^(186, 214).

Οι συχνότητες που χρησιμοποιούνται για επιστημονική και βιομηχανική χρήση είναι 915, 2450, 5800 και 22125 MHz. Από αυτές, οι αναλυτικές συσκευές μικροκυμάτων, όπως και οι οικιακές συσκευές, χρησιμοποιούν συνήθως τα 2450 MHz και τα 5800 MHz^(167, 171, 214-215).

Με την τεχνική της υγρής πέψης με μικροκύματα, η οργανική ύλη αποικοδομείται υπό την επίδραση των μικροκυμάτων και με ταυτόχρονη δράση του οξειδωτικού μέσου. Το σύστημα πέψης μικροκυμάτων μπορεί να πραγματοποιηθεί σε ανοιχτά ή κλειστά δοχεία ⁽²¹⁶⁻²¹⁷⁾.

Για την επίτευξη της αύξησης της απόδοσης της αποικοδόμησης της οργανικής ύλης, η πέψη διενεργείται σε αυτόκλειστους χωνευτές μικροκυμάτων. Το πλεονέκτημα των αυτόκλειστων χωνευτών είναι ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται και η πίεση του συστήματος ⁽¹⁷¹⁾.

Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της δραστηριότητας του οξειδωτικού μέσου και συνεπώς την ταχύτερη και ποσοτική αποικοδόμηση της οργανικής ύλης. Πρακτικά, για την διενέργεια της πέψης χρησιμοποιούνται αυτόκλειστες φιάλες από ανοξείδωτο ατσάλι με επένδυση από τεφλόν (PTFE) μέσα στα οποία τοποθετείται το καλλυντικό δείγμα και το οξειδωτικό μέσο (HNO₃/H₂O₂). ^(171, 217).

Η αποικοδόμηση της οργανικής ύλης στην υγρή πέψη με μικροκύματα (αντιδράσεις οξειδοαναγωγής) είναι ίδια με αυτή της υγρής πέψης με θερμότητα. Η διαδικασία της αποικοδόμησης των οργανικών μορίων είναι μια αντίδραση οξειδοαναγωγής. Τα οργανικά μόρια (CH₂)_n οξειδώνονται σε αέριο διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) και το οξύ (νιτρικό οξύ) ανάγεται σε αέριο μονοξείδιο του αζώτου (NO).



Αντίδραση αποικοδόμησης (πλήρης οξείδωση) της οργανικής ύλης

Μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα μίγματα οξέων, ανάλογα με τον τύπο του δείγματος και τα περαιτέρω στάδια ανάλυσης. Ωστόσο, η προετοιμασία του δείγματος που περιλαμβάνει πέψη με μικροκύματα σε αυτόκλειστα, έχει περιορισμούς, όπως η ποσότητα του δείγματος η οποία δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,5 g. Αυτό ισχύει για ένα δείγμα που περιέχει υψηλές ποσότητες οργανικών ενώσεων ⁽²¹⁸⁾.

Ο φούρνος μικροκυμάτων για την υγρή πέψη λειτουργεί με μια γεννήτρια η οποία παράγει μικροκύματα ⁽¹⁶⁷⁾. Η ενέργεια η οποία παράγεται απορροφάται από τα μόρια του δείγματος με δύο μηχανισμούς. Με τον μηχανισμό μεταφοράς ιόντων και με τον μηχανισμό διπολικής πόλωσης ⁽¹⁶⁷⁾. Και οι δύο διαδικασίες εξελίσσονται ταυτόχρονα ⁽¹⁷¹⁾. Η μεταφορά ιόντων οφείλεται στην μετακίνηση όλων των φορτίων

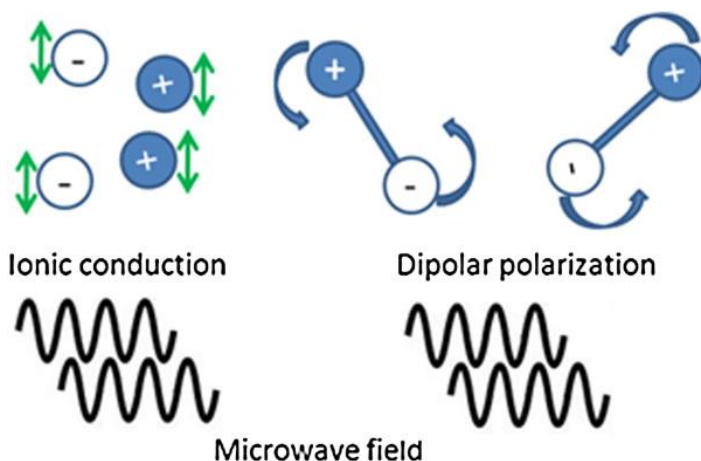
ενός μορίου κάτω από επίδραση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου ⁽¹⁸⁶⁾. Η διπολική πόλωση οφείλεται στη διάταξη των διπολικών μορίων μέσα στο ηλεκτρομαγνητικό πεδίο. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, τη ταχεία θέρμανση του μείγματος με επακόλουθη αποσύνθεση. Η θερμοκρασία που θα απαιτηθεί για την καύση, επιλέγεται με βάση το σημείο βρασμού του χρησιμοποιούμενου οξέος ή μείγματος του ^(167, 171).

A. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΙΟΝΤΩΝ

Ένα μόριο μπορεί να αποκτήσει στιγμιαίο φορτίο (ιόντα) υπό την επίδραση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου. Το ηλεκτρικό πεδίο της ακτινοβολίας μικροκυμάτων έχει ως αποτέλεσμα την μετακίνηση των ιόντων με εναλλασσόμενη διεύθυνση μέσω του δείγματος. Αυτό προκαλεί συγκρούσεις μεταξύ των μορίων, δημιουργώντας με αυτόν τον τρόπο αύξηση της θερμότητας των μορίων ⁽²¹⁹⁻²²⁰⁾

B. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΔΙΠΟΛΙΚΗΣ ΠΟΛΩΣΗΣ

Τα διπολικά μόρια, όταν εκτίθενται σε ακτινοβολία μικροκυμάτων, συντονίζονται με το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο του ηλεκτρομαγνητικού κύματος. Δεδομένου ότι το ηλεκτρικό πεδίο διαδίδεται στον χώρο ως ημιτονοειδές κύμα, τα διπολικά μόρια προσπαθούν συνεχώς να προσανατολιστούν με αυτό. Αυτός ο συνεχής επαναπροσανατολισμός των μορίων οδηγεί σε γρήγορη περιστροφική κίνηση τους και με αυτόν τον τρόπο αυξάνεται η θερμική τους ενέργεια ⁽²¹⁹⁻²²⁰⁾.



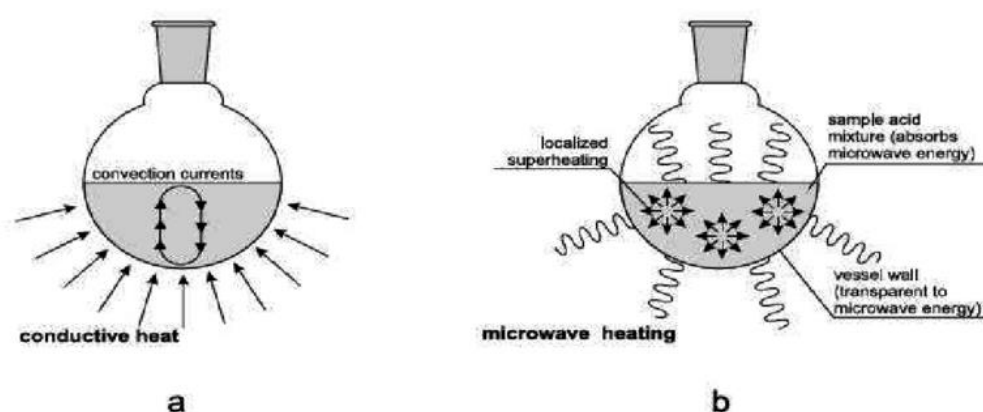
Εικόνα 5. Διαδικασία θέρμανσης με μεσολάβηση μικροκυμάτων με μεταφορά ιόντων και διπολική πόλωση ⁽²¹⁹⁾

Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι ^(167, 173):

1. ο σύντομος χρόνος θέρμανσης των μορίων που απαιτείται
2. η παραγόμενη θερμότητα μόνο εντός του δείγματος και του οξειδωτικού μέσου
3. η ελάχιστη επιμόλυνση από το περιβάλλον και από τα αντιδραστήρια (απαιτούνται μικρότερες ποσότητες)
4. η ελαχιστοποίηση της απώλεια πτητικών στοιχείων
5. η ασφάλεια χειρισμού του εξοπλισμού

Από τις διαθέσιμες μεθόδους πέψης, η πέψη με μικροκύματα είναι η πιο αποτελεσματική και κατάλληλη μέθοδος για την διαλυτοποίηση βιολογικών δειγμάτων ⁽²²¹⁻²²²⁾. Μειονέκτημα είναι το υψηλό κόστος της συσκευής μικροκυμάτων ^(223, 224).

Η διαφορά της τεχνικής της πέψης με θέρμανση μέσω μεταφοράς θερμότητας από εξωτερική πηγή θερμότητας στο δείγμα σε σχέση με τη θέρμανση με μικροκύματα είναι ότι στην πρώτη περίπτωση τα δοχεία απορροφούν ένα μέρος της θερμικής ενέργειας με αποτέλεσμα το μίγμα να θερμαίνεται ανομοιογενώς. Στην δεύτερη περίπτωση τα χρησιμοποιούμενα υλικά των δοχείων δεν απορροφούν κυματική ενέργεια και με αυτόν τον τρόπο το μίγμα θερμαίνεται ομοιογενώς, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα ⁽²²⁵⁻²²⁶⁾.



Εικόνα 6. Α. επίδραση θερμότητας Β. επίδραση μικροκυμάτων ⁽²²⁵⁾

5.2.4.3. ΞΗΡΗ ΠΕΨΗ

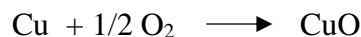
Με τον όρο ξηρή πέψη εννοούμε τη θέρμανση του δείγματος σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα με στόχο την ποσοτική καταστροφή της οργανικής ύλης (καύση) και μετατροπή των ανόργανων συστατικών στα αντίστοιχα οξείδια ή άλατα. Το στερεό υπόλειμμα αναφέρεται ως τέφρα. Το δείγμα μπορεί να βρίσκεται σε ξηρή, υγρή ή και σε μορφή αιωρήματος. ⁽¹⁸⁶⁾.

Συνήθως η θερμοκρασία κυμαίνεται στους 450-550 °C, όπου το νερό και άλλα πτητικά υλικά εξατμίζονται ενώ οι οργανικές ουσίες καίγονται και τα προϊόντα καύσης είναι CO₂, H₂O και N₂. Τα μέταλλα ανάλογα με το περιβάλλον της καύσης μετατρέπονται σε οξείδια ή θειικά, φωσφορικά, χλωριούχα άλατα παρουσία οξυγόνου του αέρα ^(186, 227).

Οι τεχνικές της ξηρής τεφροποίησης είναι δύο:

1. Η τεφροποίηση στην ατμόσφαιρα χωρίς την χρήση βοηθητικών αντιδραστηρίων (οξέα)
2. Η τεφροποίηση στην ατμόσφαιρα με χρήση βοηθητικών αντιδραστηρίων (συνήθως πυκνό HNO₃, πυκνό H₂SO₄)

Με την πρώτη τεχνική τα Β.Μ. μετατρέπονται σε οξείδια μετάλλων και είναι χαμηλής πτητικότητας, π.χ. ο χαλκός αντιδρά με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας και σχηματίζεται οξείδιο του χαλκού, όπως φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση ⁽²²⁸⁻²²⁹⁾.



Με την δεύτερη τεχνική τα Β.Μ. μετατρέπονται σε άλατα μετάλλων (θειικά ή νιτρικά άλατα) και είναι επίσης χαμηλής πτητικότητας, π.χ. ο μόλυβδος αντιδρά με το θεικό οξύ και σχηματίζεται ο θεικός μόλυβδος και το ελεύθερο υδρογονοκατιόν, όπως φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση ⁽²³⁰⁾.



Η θερμοκρασία παίζει και εδώ καθοριστικό ρόλο στην αποτελεσματικότητα της πέψης. Απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες για την επίτευξη πλήρους αποσύνθεσης ⁽¹⁷²⁾. Ωστόσο, η υψηλή θερμοκρασία μπορεί να οδηγήσει σε απώλεια πτητικών μετάλλων, όπως Hg, As, Sb, Pb. ⁽¹⁸⁸⁾. Αντιθέτως, σε χαμηλές θερμοκρασίες υπάρχει περίπτωση η τεφροποίηση του δείγματος να είναι ατελής. Σε αυτή την περίπτωση η παρουσία βοηθητικών αντιδραστηρίων (οξέων ή μίγματα οξέων) είναι απαραίτητη ^(167, 172).

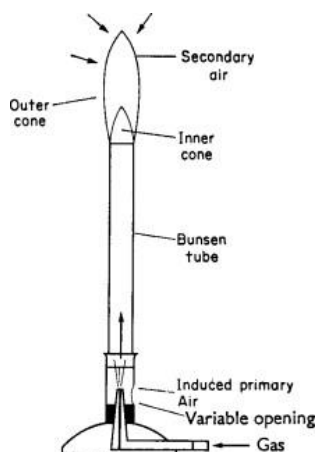
Ο χρόνος που απαιτείται ποικίλλει και εξαρτάται από τη φύση του δείγματος, τη θερμοκρασία και τα βοηθητικά αντιδραστήρια τα οποία θα προστεθούν. Ορισμένες φορές ακολουθείται ένα συγκεκριμένο διάγραμμα χρόνου – θερμοκρασίας για να αυξηθεί η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας και σε ορισμένα στάδια προθέτονται τα κατάλληλα βοηθητικά αντιδραστήρια τα οποία είναι απαραίτητα στις περιπτώσεις του προσδιορισμού πτητικών ουσιών, όπως As, Sb, Hg, Pb κλπ. ^(167, 172, 231).

Τα χωνευτήρια για την διεργασία της ξηρής πέψης, είναι κατασκευασμένα από πυριτικά υλικά. ή χρησιμοποιούνται χωνευτήρια επισμαλτωμένα με πορσελάνη. Άλλα χωνευτήρια που χρησιμοποιούνται είναι κατασκευασμένα από υλικά όπως νικέλιο, ύαλο, λευκόχρυσο ή γραφίτη ⁽¹⁸⁶⁾. Η πορσελάνη και το υαλώδες διοξείδιο του πυριτίου μπορεί να περιέχουν προσμίξεις (συνήθως K, Na, Al, Fe, Ca, Mg, Ti) οι οποίες μπορεί να αντιδράσουν με την τέφρα του δείγματος και να παραχθεί ένα πυριτικό σύμπλοκο. Κατά συνέπεια θα προκληθεί επιμόλυνση και απώλεια των αναλυτών (βαρέα μέταλλα) ^(171,232). Το καλύτερο χωνευτήριο είναι κατασκευασμένο από πλατίνας, το οποίο είναι ανθεκτικό στην διάβρωση από τα συνηθισμένα οξέα. Η διάρκεια ζωής του είναι απεριόριστη και δεν προκαλεί επιμόλυνση των δειγμάτων με πλατίνα ⁽¹⁷¹⁾.

Ξηρή πέψη καλλυντικού προϊόντος με λίκνο Bunsen

Ένα είδος καυστήρα αερίου που χρησιμοποιείται ως εργαστηριακός εξοπλισμός είναι ο καυστήρας Bunsen. Παράγει μια ενιαία ανοιχτή φλόγα αερίου, το οποίο μπορεί να είναι είτε φυσικό αέριο (μεθάνιο) είτε υγροποιημένο αέριο πετρελαίου, όπως προπάνιο, βουτάνιο ή μείγμα. Ο λίκνος Bunsen χρησιμοποιείται για θέρμανση, αποστείρωση και καύση ⁽²³³⁻²³⁴⁾.

Δεδομένου ότι η θερμοκρασία στη φλόγα κυμαίνεται από 25 ° C έως 2000 ° C σε μικρές αποστάσεις, η πυκνότητα μέσα και πάνω από τη φλόγα μειώνεται δραματικά. Η μπλε φλόγα είναι αναγωγική (330-1060 °C) και η κόκκινη φλόγα είναι οξειδωτική (1000 °C) ⁽²³⁵⁾.



Εικόνα 7. Καυστήρας Bunsen ⁽²³⁶⁾

5.2.5. ΑΡΑΙΩΣΗ ΚΑΙ ΔΙΗΘΗΣΗ

Μετά την πέψη το δείγμα αραιώνεται με διάλυμα HNO_3 5% w/w ⁽²³⁷⁾. Τέλος, ορισμένες αναλυτικές τεχνικές απαιτούν τον διαχωρισμό των αιωρούμενων αδιάλυτων σωματιδίων από το διάλυμα ⁽¹⁶⁸⁾. Η διήθηση είναι μια διαδικασία διαχωρισμού δύο ουσιών που βρίσκονται σε δύο διαφορετικές φυσικές καταστάσεις. Χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό στερεών σωματιδίων (ίζημα) από ένα υγρό μίγμα (διήθημα) ^(168,177).

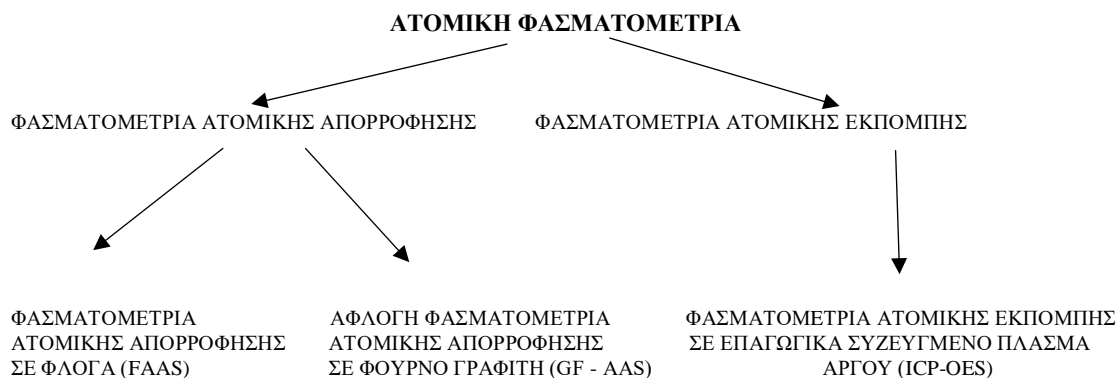
ΕΝΟΤΗΤΑ 6: ΑΤΟΜΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

6.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

Η Φασματοσκοπία ασχολείται με την μελέτη της αλληλεπίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη ⁽²³⁸⁾. Είναι σημαντικός τομέας της επιστήμης της χημείας τόσο για την ποσοτική όσο και για την ποιοτική ανάλυση αφενός μεν για μία χημική ένωση και αφετέρου για τα άτομα ενός χημικού στοιχείου ⁽²³⁹⁾. Ανάλογα με τον τρόπο διέγερσης μίας χημικής ένωσης ή του ατόμου ενός στοιχείου, η φασματοσκοπία ταξινομείται σε διαφορετικές τεχνικές ανάλυσης οι οποίες, επιτρέπουν ένα ευρύ φάσμα πεδίων εφαρμογής ⁽²³⁹⁾.

Η ατομική φασματομετρία, είναι η φασματοσκοπική τεχνική που μελετάει την αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τα άτομα ⁽²³⁸⁾. Διακρίνεται στην φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS: Atomic Absorption Spectrometry) και φασματομετρία ατομικής εκπομπής (AES: Atomic Emission Spectrometry) ⁽²⁴⁰⁾. Και στις δύο τεχνικές τα άτομα των στοιχείων διεγείρονται από την θεμελιώδη κατάσταση είτε με απορρόφηση ενέργειας (AAS) είτε σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα αργού (ICP-OES) (AES). Στην συνέχεια τα διεγερμένα άτομα επειδή βρίσκονται σε ασταθή κατάσταση, αποδιεγείρονται και επανέρχονται στην θεμελιώδη κατάσταση εκπέμποντας ακτινοβολία ⁽²⁴⁰⁻²⁴¹⁾.

Η βασική αρχή λειτουργίας της ατομικής φασματομετρίας είναι η ατομοποίηση και η διέγερση των ατόμων ⁽²⁴²⁾. Ανάλογα με τον τρόπο ατομοποίησης και διέγερσης της ύλης οι φασματοσκοπικές τεχνικές ταξινομούνται, όπως παρουσιάζεται στο παρακάτω διάγραμμα ⁽²⁴²⁾:



6.2. ΕΚΠΟΜΠΗ ΚΑΙ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Το άτομο αποτελείται από έναν πυρήνα που περιβάλλεται από ηλεκτρόνια ⁽²⁴⁰⁾. Ο πυρήνας ο οποίος αποτελείται από πρωτόνια και νετρόνια, είναι θετικά φορτισμένος. Τα ηλεκτρόνια έχουν αρνητικό φορτίο και ο αριθμός τους ισούται με τον αριθμό των πρωτονίων έτσι ώστε το συνολικό του φορτίο να είναι μηδέν ⁽²⁴⁰⁾. Τα ηλεκτρόνια κινούνται σε καθορισμένες τροχιές n (n : κύριος κβαντικός αριθμός) γύρω από τον πυρήνα και βρίσκονται σε θεμελιώδη κατάσταση.

Για ένα ηλεκτρόνιο το οποίο βρίσκεται σε ένα ατομικό τροχιακό (orbital) (δευτερεύον κβαντικός αριθμός) και είναι στην θεμελιώδη κατάσταση, έχει ενέργεια (E_1). Εάν μεταφερθεί ενέργεια στο άτομο, τότε αυτή θα απορροφηθεί από ένα ηλεκτρόνιο της εξώτατης στιβάδας (ηλεκτρόνιο σθένους). Επειδή η ενέργεια ($E_{\text{κινητική}} + E_{\text{δυναμική}}$) του ηλεκτρονίου είναι αυξημένη, αυτό θα πραγματοποιήσει ένα άλμα σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη (E_2) και το άτομο θα διεγερθεί ^(238, 243-245).

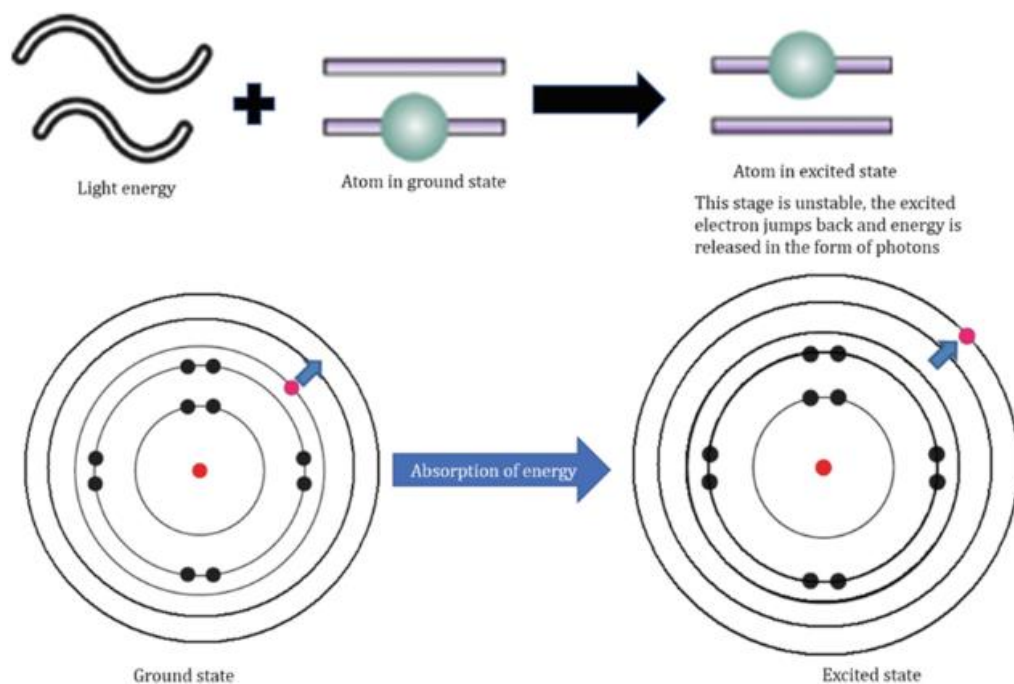
Προϋπόθεση του φαινομένου της διέγερσης είναι η κβαντισμένη ενέργεια των φωτονίων ($\Delta E = h\nu$) να είναι ίδια με την διαφορά ενέργειας ΔE της κβαντισμένης θεμελιώδους κατάστασης (E_1) και της κβαντισμένης διεγερμένης κατάστασης (E_2) του ατόμου ($\Delta E = E_2 - E_1$). Η διεγερμένη κατάσταση (E_2) είναι ασταθής και το ηλεκτρόνιο θα επιστρέψει αναγκαστικά στην θεμελιώδη κατάσταση (E_1) εκπέμποντας παράλληλα ένα κβάντο φωτός ενέργειας $\Delta E = h\nu$. Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (ενέργεια) η οποία εκπέμπεται ή απορροφάται υπό μορφή φωτονίων ακολουθεί τη γνωστή εξίσωση του Planck ^(240, 244-245) :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$$

- h : είναι η σταθερά του Planck ($h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{Hz}^{-1}$),
- ν : η συχνότητα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (Hz)
- E_1, E_2 κβαντισμένα ενεργειακά επίπεδα του ατόμου
- ΔE : η ενεργειακή διαφορά των κβαντισμένων ενεργειακών επιπέδων (E_1, E_2) του ατόμου.

Η διεργασία της διέγερσης - αποδιέγερσης του ατόμου ενός στοιχείου αναπαρίσταται με το φάσμα απορρόφησης ή εκπομπής. Αυτό μπορεί να

χρησιμοποιηθεί για την ταυτοποίηση και συνεπώς για τον ποιοτικό έλεγχο ενός στοιχείου ⁽²⁴⁶⁾ .



Εικόνα 8. Σχηματική αναπαράσταση διέγερσης ενός ηλεκτρονίου με απορρόφηση ενέργειας ⁽²⁴¹⁾

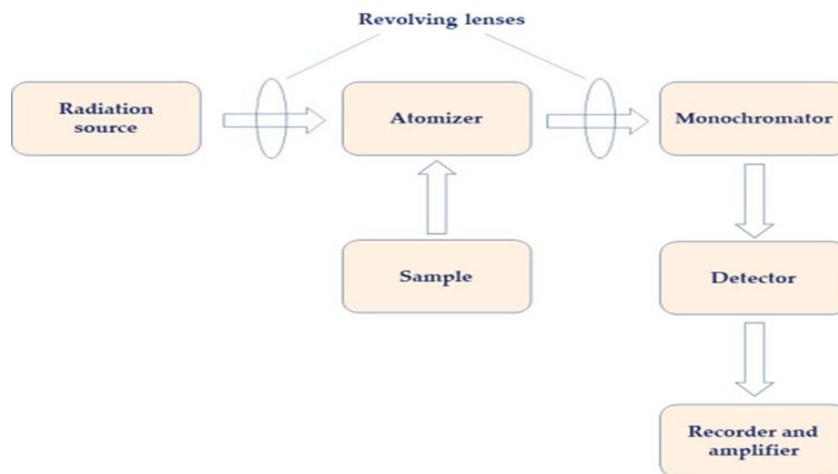
6.3. ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ (ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY)

Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης βασίζεται στην μετατροπή των μορίων ενός δείγματος (Sample) στα άτομα των στοιχείων τους με την βοήθεια ενός ατομοποιητή (Atomizer), και ταυτόχρονη επίδραση μονοχρωματικής ακτινοβολίας, χαρακτηριστικού μήκους κύματος (λ). Η μονοχρωματική ακτινοβολία η οποία κυμαίνεται στην περιοχή (UV-Vis: 200-800 nm), εκπέμπεται από μια πηγή ακτινοβολίας (Radiation source) ⁽²⁴⁵⁾ . Τα άτομα του στοιχείου απορροφούν την μονοχρωματική ακτινοβολία και διεγείρονται. Στη συνέχεια αποδιεγείρονται εκπέμποντας ακτινοβολία ($\Delta E = h\nu$). Ένας μονοχρωμάτορας (Monochromator) ανιχνεύει το μήκος κύματος ενέργειας ($\Delta E = h\nu$) που τα άτομα ενός στοιχείου έχουν απορροφήσει και εκπέμπει κατά την αποδιέγερση τους. Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία από τον μονοχρωμάτορα ανιχνεύεται και ενισχύεται από τον ανιχνευτή (Detector), και στην συνέχεια επεξεργάζεται από το λογισμικό του οργάνου ^(245,247) .

Ανάλογα με τον ατομοποιητή που χρησιμοποιείται, η AAS διακρίνεται στην :

- Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης με Φλόγα (FAAS), και στην

- Άφλογη Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης σε Φούρνο Γραφίτη (GF – AAS) ⁽²⁴⁷⁾ .



Εικόνα 9. Κλασική διάταξη φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης ⁽²³⁹⁾

6.4. ΣΥΣΚΕΥΗ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΣΤΗΝ FAAS & GF-AAS

6.4.1 ΠΗΓΕΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ (RADIATION SOURCES)

ΛΥΧΝΙΕΣ ΚΟΙΛΗΣ ΚΑΘΟΔΟΥ – HOLLOW CATHODE LAMP (HCL)

Η πιο κοινή πηγή ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται στην AAS είναι μια λυχνία κοίλης καθόδου, η οποία αποτελείται από έναν κλειστό υάλινο σωλήνα ο οποίος φέρει παράθυρο από χαλαζία, έτσι ώστε να επιτρέπεται η διέλευση των υπεριωδών ακτινών. Απέναντι από το παράθυρο βρίσκονται τα δύο ηλεκτρόδια της λυχνίας ^(241, 248) .

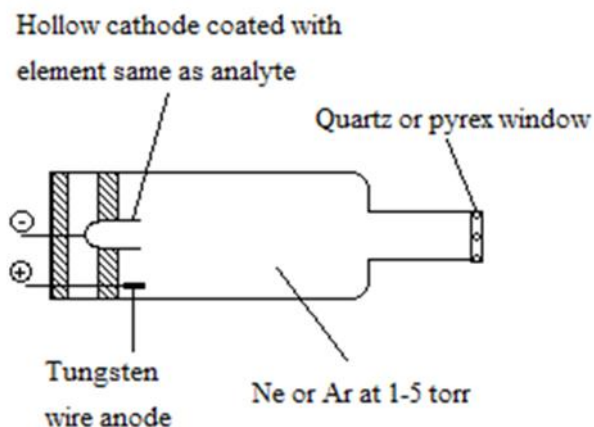
Η κάθοδος (αρνητικός πόλος) είναι κατασκευασμένη από το προς μέτρηση μέταλλο ή επιστρώνεται με ένα στρώμα αυτού του μετάλλου ⁽²⁴⁹⁾ . Η άνοδος (θετικός πόλος) της λυχνίας αποτελείται από ένα έλασμα δύστηκτου μετάλλου, συνήθως βολφράμιο ⁽²⁵⁰⁾ .

Ο χώρος της λυχνίας πληρούνται με ένα αδρανές αέριο, Νέον (Ne) ή Αργό (Ar) , που βρίσκεται σε πίεση 1 έως 5 Torr ⁽²⁵¹⁾ .

Μεταξύ ανόδου και καθόδου εφαρμόζεται διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού μερικών εκατοντάδων Volt. Το εσωτερικό αέριο ιοντίζεται και τα θετικά ιόντα επιταχύνονται προς την κάθοδο ⁽²⁵²⁾ . Έπειτα, η λυχνία διαρρέεται από σταθερό ρεύμα

5 - 15 mA από τα ιόντα και ηλεκτρόνια που μετακινούνται μεταξύ των ηλεκτροδίων. Τα κατιόντα του αερίου αποκτούν αρκετή κινητική ενέργεια, προσκρούουν στην κάθοδο και παράγουν ένα ατομικό νέφος του μετάλλου της καθόδου.

Τα αέρια μεταλλικά άτομα διεγείρονται μέσω συγκρούσεων και κατά την αποδιέγερση τους στην βασική κατάσταση εκπέμπουν τη χαρακτηριστική ακτινοβολία ($\Delta E = h\nu$) ⁽²⁴⁷⁾. Μετά την αποδιέγερση, τα άτομα επαναποτίθενται επάνω στην επιφάνεια της καθόδου ή στα γυάλινα τοιχώματα της λυχνίας ⁽²⁵⁰⁾.



Εικόνα 10. Λυχνία κοίλης καθόδου (250)

Τέλος, υπάρχουν πολυστοιχειακές, λυχνίες κοίλης καθόδου, των οποίων οι κάθοδοι είναι κατασκευασμένες από μείγμα στοιχείων. Έχουν την ιδιότητα να εκπέμπουν ένα χαρακτηριστικό μήκος κύματος (λ) για το καθένα ένα στοιχείο από τα οποία αποτελείται η κάθοδος. Το μειονέκτημα είναι ότι η ένταση της εκπεμπόμενης χαρακτηριστικού μήκους κύματος (λ) μονοχρωματικής ακτινοβολίας για κάθε στοιχείο είναι χαμηλότερη από μια μονοστοιχειακή λυχνία κοίλης καθόδου. Το αποτέλεσμα είναι η ελάττωση της ευαισθησίας των αναλύσεων ⁽²⁴⁷⁾.

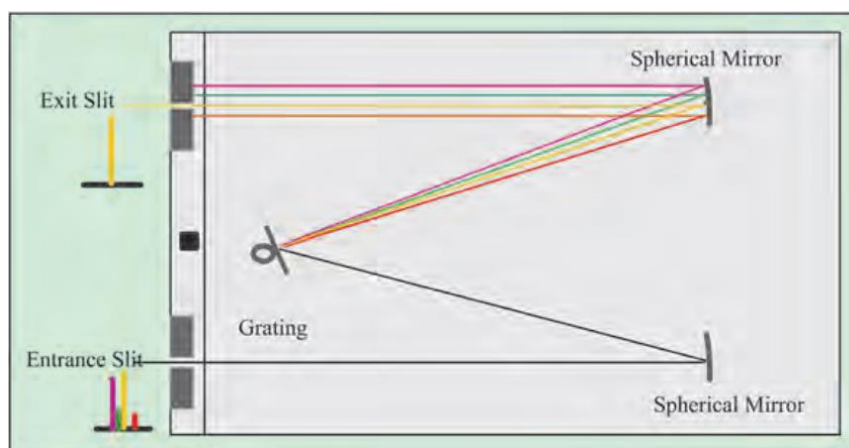
6.4.2. ΑΤΟΜΟΠΟΙΗΤΕΣ (ATOMIZERS)

Η βασική λειτουργία του ατομοποιητή είναι να μετατρέψει τα μόρια που απαρτίζουν ένα δείγμα σε άτομα του προσδιοριζόμενου στοιχείου τα οποία θα βρίσκονται στη βασική τους κατάσταση ⁽²⁴⁴⁾. Πρόκειται για το φαινόμενο διαχωρισμού των ατόμων που υπάρχουν στα μόρια ενός δείγματος σε ελεύθερα άτομα. Αυτή η διαδικασία επιτυγχάνεται με τη βοήθεια θερμικής ενέργειας, η οποία διασπάει τους χημικούς δεσμούς μεταξύ των ατόμων που απαρτίζουν τα μόρια ⁽²⁴⁰⁻²⁴¹⁾.

Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται η φλόγα ως ατομοποιητής, η τεχνική ονομάζεται Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης με Φλόγα (FAAS: Flame Atomic Absorption Spectrometry) ενώ στην περίπτωση που χρησιμοποιείται ο φούρνος γραφίτη, η τεχνική ονομάζεται Άφλογη Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης σε Φούρνο Γραφίτη (GFAAS: Graphit Furnance Atomic Absorption Spectrometry) ^(245, 252).

6.4.3. ΜΟΝΟΧΡΩΜΑΤΟΡΑΣ (ΜΟΝΟΧΡΩΜΑΤΟΡ ή GRATING)

Ο μονοχρωμάτορας αποτελεί βασικό μέρος της AAS. Χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό όλων των φασματικών γραμμών σε μεμονωμένες φασματικές γραμμές. Κάθε φασματική γραμμή χαρακτηρίζει και ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος (λ) της ακτινοβολίας που έχει απορροφήσει-εκπέμψει ένα άτομο ⁽²⁵³⁾. Η λειτουργία του βασίζεται στο να απομονώσει την εκπεμπόμενη μονοχρωματική ακτινοβολία χαρακτηριστικού μήκους κύματος (λ) του προσδιοριζόμενου στοιχείου. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται η ανίχνευση του προσδιοριζόμενου στοιχείου και ο προσδιορισμός της συγκέντρωσής του στο δείγμα ⁽²⁵⁴⁾. Το χαρακτηριστικό μήκος κύματος (λ) που έχει απομονωθεί από τον μονοχρωμάτορα (Grating) διέρχεται δια μέσω μιας σχισμής εισόδου (Entrance Slit) και στη συνέχεια εισέρχεται στον ανιχνευτή (Detector) ^(247,255).



Εικόνα 11. Διάγραμμα διακριτής διάθλασης φωτός στον μονοχρωματιστή⁽²⁴⁷⁾

6.4.4. ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ (DETECTOR) – ΕΝΙΣΧΥΤΗΣ

Ο περισσότερο κοινός ανιχνευτής που χρησιμοποιείται στη AAS είναι ένας φωτοπολλαπλασιαστής ⁽²⁵⁶⁾. Η βασική του λειτουργία είναι να μετατρέψει την ροή

των φωτονίων ($h\nu$) σε ηλεκτρικούς παλμούς οι οποίοι στη συνέχεια ενισχύονται με ανακλώμενη πρόσπτωση σε μεταλλικά ελάσματα (Δύνοδοι) και επιταχύνονται στην άνοδο ⁽²⁵⁶⁾.

Ο φωτοπολλαπλασιαστής είναι πολύ ευαίσθητος ανιχνευτής ακτινοβολίας στην περιοχή του υπεριώδους, ορατού (UV-Vis) και υπέρυθρου (IR). Αποτελείται από μια φωτοευαίσθητη κάθοδο (Photocathode) που είναι ο βασικός αισθητήρας της ακτινοβολίας και μετατρέπει την προσπίπτουσα ακτινοβολία (φωτόνια $h\nu$) σε ελεύθερα ηλεκτρόνια (e^-) ⁽²⁵⁶⁾. Τα παραγόμενα από την κάθοδο ηλεκτρόνια οδεύουν διαμέσου μιας σειράς ηλεκτροδίων (δύνοδοι) με διαδοχικώς αυξανόμενο δυναμικό ως προς την κάθοδο ⁽²⁵⁷⁻²⁵⁸⁾. Η πρόσπτωση των ηλεκτρονίων σε κάθε δύνοδο έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση επιπλέον ηλεκτρονίων. Με αυτόν τον τρόπο αυξάνεται εκθετικά η ποσότητα τους δημιουργώντας ένα ρεύμα ηλεκτρονίων. Το παραγόμενο ρεύμα καταλήγει στην άνοδο και καταγράφεται ως ηλεκτρικός παλμός υψηλής έντασης ⁽²⁴⁷⁾.

Ο φωτοπολλαπλασιαστής χρησιμοποιείται για την ανίχνευση του μήκους κύματος (λ) που απορροφάται και στην συνέχεια εκπέμπεται από το προς μέτρηση στοιχείο (μέταλλο) ^(241,257).

6.5. ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΜΕ ΦΛΟΓΑ - FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY (FAAS)

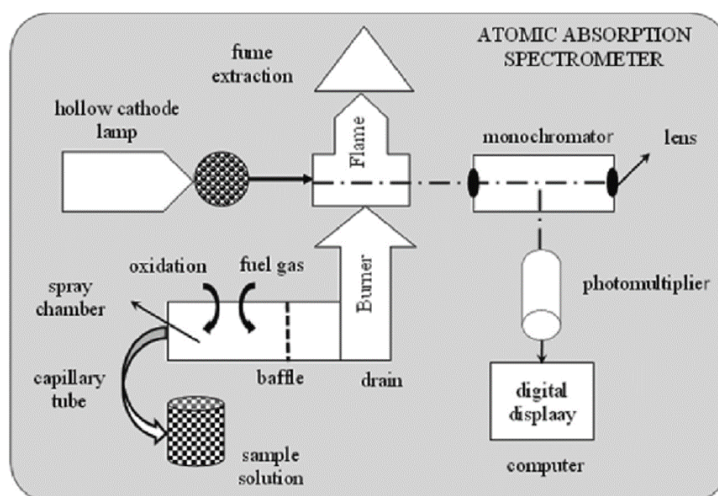
Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (FAAS), είναι μια δημοφιλής τεχνική με μακρά ιστορία που συνεχίζει να εφαρμόζεται μέχρι σήμερα καθώς χρησιμοποιείται ευρέως στην ανάλυση ιχνοστοιχείων ⁽²⁵⁹⁾. Το προκατεργασμένο δείγμα το οποίο έχει την τελική μορφή διαλύματος αλάτων των μετάλλων εισέρχεται στην φλόγα και μετατρέπεται από την υγρή μορφή σε αέρια κατάσταση. Η χρησιμοποιούμενη φλόγα λειτουργεί ως ατομοποιητής μετατρέποντας την μοριακής μορφής του μετάλλου στην ατομική του μορφή ^(241,259).

6.5.1. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Το δείγμα (sample solution), αναρροφάται μέσω ενός μικρού τριχοειδούς σωλήνα (capillary tube) και μεταφέρεται στον νεφελοποιητή όπου αναμειγνύεται στον θάλαμο-εκνέφωσης (spray chamber) με τα αέρια καύσης (fuel & oxidation gas) ⁽²⁵⁹⁾.

Ο νεφελοποιητής είναι ένας υάλινος σωλήνας με ένα ακροφύσιο το οποίο είναι ενσωματωμένο στον θάλαμο εκνέφωσης. Το άλλο άκρο του νεφελοποιητή είναι συνδεδεμένο με το τριχοειδές σωληνάκι που εμβαπτίζεται στο προς μέτρηση διάλυμα. Στο ακροφύσιο του νεφελοποιητή εφαρμόζεται μια υποπίεση, όπου το διάλυμα του δείγματος αναρροφάται και εισέρχεται με τη μορφή σταγονιδίων στον θάλαμο ψεκασμού. Στην συνέχεια τα σταγονίδια υφίστανται περαιτέρω κατάτμηση με την βοήθεια περιστρεφόμενων μεταλλικών πτερυγίων και μετατρέπονται σε αεροζόλ (εκνέφωμα). Το αεροζόλ ωθείται προς την κεφαλή του καυστήρα, αναμιγνύεται με το οξειδωτικό αέριο και το καύσιμο και στην συνέχεια αναφλέγονται. Με την ανάφλεξη και τον συνεχόμενο ψεκασμό του αεροζόλ μέσα στην φλόγα πραγματοποιείται η ατομοποίηση των αέριων μορίων των μετάλλων ^(186,247,259-261).

Η κεφαλή του καυστήρα είναι ένα μεταλλικό τμήμα, συνήθως κράμα με βάση το τιτάνιο με υψηλή χημική και θερμική αντίσταση και περιέχει μια σχισμή μήκους 5 έως 10 cm. Το μίγμα των αερίων διαφεύγει μέσω αυτής της σχισμής δίνοντας μια γραμμική φλόγα. Κατά μήκος τη φλόγας διέρχεται η μονοχρωματική ακτινοβολία που πηγάει από την λυχνία κοίλης καθόδου (hollow cathode lamp) ⁽²⁴⁷⁾.



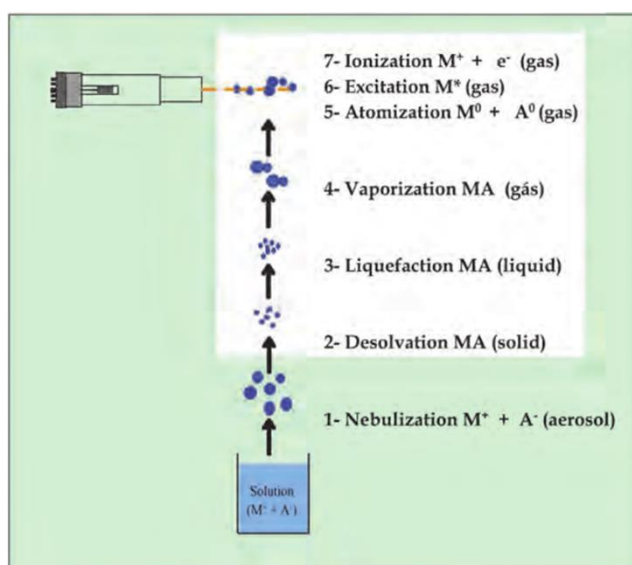
Εικόνα 12. Διαδικασία ατομικής απορρόφησης με φλόγα⁽²⁶²⁾

6.5.2. ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΣΤΗ ΦΛΟΓΑ

Οι διεργασίες στη φλόγα είναι:

- Η απομάκρυνση του διαλύτη με εξάτμιση (αποδιαλύτωση: Desolvation) και ο σχηματισμός αερολύματος της στερεής ένωσης MA(solid)

- Η τήξη του στερεού αερολύματος MA(solid) και σχηματισμός τήγματος MA (liquid) με την θερμότητα που αναπτύσσεται (Liquefaction)
- Η εξαέρωση (Vaporisation) του τήγματος MA(liquid) και ο σχηματισμός αέριων μορίων MA (gas)
- Η Διάσπαση των αέριων μορίων MA (gas) και ο σχηματισμός αέριων ουδέτερα φορτισμένων ατόμων $M^0 + A^0$ (gas)
- Η απορρόφηση ακτινοβολίας χαρακτηριστικού μήκους κύματος (λ) από το M^0 (gas) και διέγερση σε M^* (gas)
- Μετατροπή του M^0 (gas) σε ιόν M^+ (gas) όταν απωλέσει ένα ηλεκτρόνιο (240,244,247).



Εικόνα 13. Διεργασίες στη φλόγα.. Το " M^+ " είναι ένα μέταλλο κατιόν και " A^- " είναι το σχετικό ανιόν (247)

6.5.3. ΦΛΟΓΑ

Η φλόγα καύσης, είναι ένα μείγμα καυσίμου και οξειδωτικού αερίου (259). Ως καύσιμο συνήθως χρησιμοποιείται το ακετυλένιο (C_2H_2) και ως οξειδωτικό χρησιμοποιείται ο ατμοσφαιρικός αέρας (O_2) ή το πρωτοξείδιο του αζώτου (N_2O) (260-261,263). Η καλή αναλυτική απόδοση και το χαμηλό λειτουργικό κόστος είναι τα κύρια πλεονεκτήματα αυτής της φλόγας, για αυτό και χρησιμοποιείται περισσότερο από κάθε άλλη φλόγα (263).

Ωστόσο, πέρα από τη φλόγα ακετυλενίου – αέρα, χρησιμοποιούνται και άλλες φλόγες με καύσιμο το φυσικό αέριο (περιεκτικότητα μεθανίου $CH_4 > 80\% V/V$) και

το υδρογόνο (H₂) και ως οξειδωτικό το οξυγόνο. Επίσης, η φλόγα ακετυλενίου – πρωτοξειδίου του αζώτου (C₂H₂ – N₂O) είναι αναγωγική φλόγα που χρησιμοποιείται συχνά με σκοπό την αποφυγή σχηματισμού δύστηκτων ενώσεων ⁽²⁶⁴⁾.

Πίνακας 3 Φλόγες που χρησιμοποιούνται συνήθως φαίνονται στο παρακάτω σχήμα. ^(244,264)

ΚΑΥΣΙΜΟ	ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟ	ΦΛΟΓΑ
ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ	ΑΕΡΑΣ	ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ
ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ	ΟΞΥΓΟΝΟ	ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ
ΥΔΡΟΓΟΝΟ	ΑΕΡΑΣ	ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ
ΥΔΡΟΓΟΝΟ	ΟΞΥΓΟΝΟ	ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ
ΑΚΕΤΥΛΕΝΙΟ	ΑΕΡΑΣ	ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ
ΑΚΕΤΥΛΕΝΙΟ	ΟΞΥΓΟΝΟ	ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ
ΑΚΕΤΥΛΕΝΙΟ	ΠΡΩΤΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ	ΑΝΑΓΩΓΙΚΗ

6.5.4. ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΟΝ ΨΕΚΑΣΜΟ ΦΛΟΓΑΣ

- **Φασματικές παρεμποδίσεις:** Ως φασματική παρεμπόδιση ορίζεται κάθε ακτινοβολία που προσπίπτει στον ανιχνευτή χωρίς να προέρχεται από το προσδιοριζόμενο στοιχείο. Συνήθως αφορά ακτινοβολίες που προέρχονται από μοριακά σωματίδια της φλόγας και δημιουργούν αλληλοεπικάλυψη των φασματικών γραμμών με τις φασματικές γραμμές του προσδιοριζόμενου στοιχείου ⁽²⁴⁵⁾.
- **Φυσικές παρεμποδίσεις:** Αφορά την μείωση της έντασης του τελικού σήματος που οφείλεται στην τροποποίηση των φυσικών χαρακτηριστικών του δείγματος (π.χ. ιζώδες, επιφανειακή τάση, ατμός πίεση, θερμοκρασία) ^(186,245).
- **Χημικές παρεμποδίσεις:** Χημικές παρεμποδίσεις θεωρούμε ότι έχουμε όταν κάθε συστατικό του δείγματος μεταβάλλει την τελική συγκέντρωση των ελεύθερων ατόμων του προσδιοριζόμενου στοιχείου λόγω σχηματισμού δύστηκτων ενώσεων του στοιχείου εντός της φλόγας. Η χρήση θερμότερης φλόγας ή η χρήση φλόγας ακετυλενίου-πρωτοξειδίου του αζώτου, ελαττώνουν τον σχηματισμό των δύστηκτων ενώσεων. Επίσης η προσθήκη αλάτων που

σχηματίζουν σταθερές ενώσεις ελαχιστοποιούν αυτούς τους τύπους παρεμβολών ⁽¹⁸⁶⁾.

- **Ιονικές παρεμποδίσεις:** Πρόκειται για τους παράγοντες που μεταβάλλουν την ισορροπία της αντίδρασης ιονισμού του M^0 σε M^+ προκαλώντας μειωμένο σήμα απορρόφησης. Αυτές μπορούν να εξαλειφθούν με την προσθήκη στο διάλυμα των μετάλλων ενός εύκολα ιονιζόμενου μετάλλου (π.χ. Cs, K) ^(186,245).

Γενικά, η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα έχει ικανοποιητική ευαισθησία και ακρίβεια, απαιτεί λίγο χρόνο και τα περισσότερα στοιχεία ατομοποιούνται σε ικανοποιητικό βαθμό. Ένα από τα βασικά μειονεκτήματα της μεθόδου είναι η κατανάλωση μεγάλης ποσότητας δείγματος ⁽²⁶³⁾.

6.6. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΣΕ ΦΟΥΡΝΟ ΓΡΑΦΙΤΗ - ATOMIC ABSORPTION SPECTROSCOPY IN A GRAPHITE FURNACE (GF-AAS)

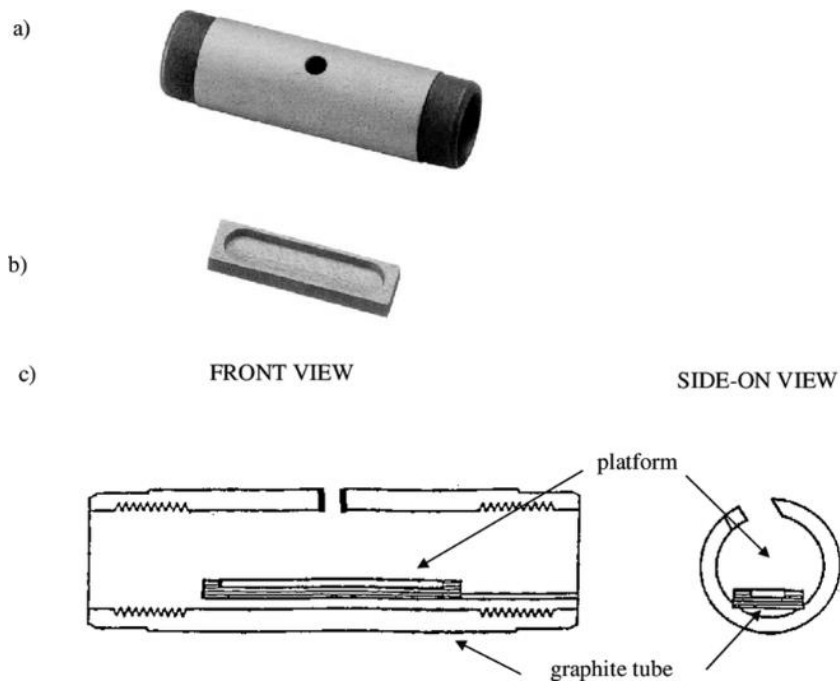
Μια άλλη κατηγορία ατομοποιητών στην AAS είναι οι ηλεκτροθερμικοί ατομοποιητές, στους οποίους ανήκει και ο φούρνος θερμαινόμενου γραφίτη ⁽²⁵²⁾. Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης σε φούρνο γραφίτη (GF-AAS) έχει ευρεία εφαρμογή στον προσδιορισμό ιχνοστοιχείων σε ποικιλία καλλυντικών δειγμάτων ⁽²⁶⁵⁾. Πρόκειται για μια διαδικασία υψηλής ευαισθησίας με ικανότητά να χειρίζεται μικρά υδατικά ή ακόμα και στερεά δείγματα ⁽²⁶⁶⁾.

6.6.1. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Σε αυτήν την τεχνική, ένας κυλινδρικός σωλήνας από γραφίτη τοποθετείται μέσα σε έναν κυλινδρικό και οριζόντια τοποθετημένο φούρνο με αυστηρό έλεγχο της θερμοκρασίας, όπου μπορεί να ψυχθεί με τρέχον αδρανές αέριο ⁽²⁶⁷⁻²⁶⁸⁾.

Ο φούρνος θερμαινόμενου γραφίτη είναι ευθυγραμμισμένος ώστε να επιτρέπει τη διέλευση της δέσμης φωτός της λυχνίας κοίλης καθόδου ⁽²⁴⁷⁾.

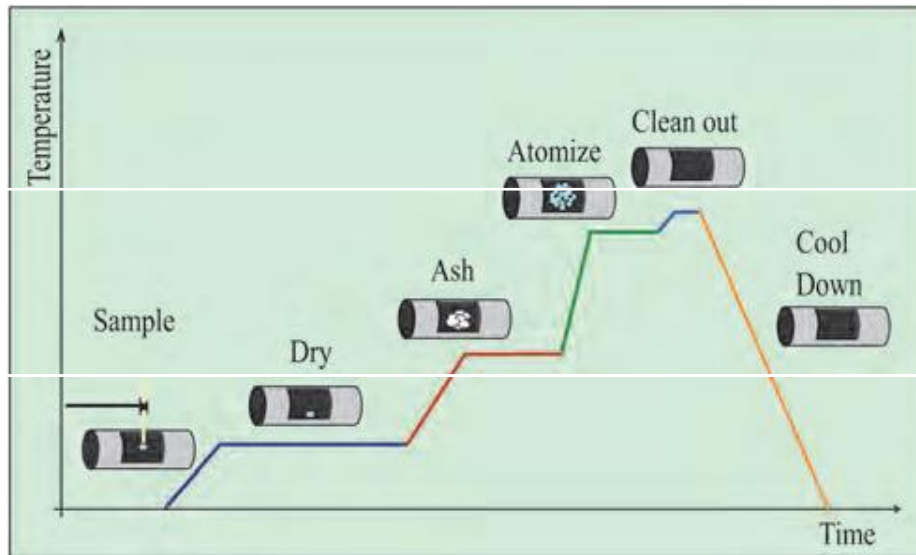
Το δείγμα εισάγεται στην κυψελίδα του γραφίτη με τη βοήθεια ενός αυτόματου δειγματολήπτη και ο φούρνος θερμαίνεται ηλεκτρικά ⁽¹⁸⁶⁾.



Εικόνα 14. (α) Σωλήνας γραφίτη, (β) πλατφόρμα L'νον, (γ) Σχηματική πρόσοψη και πλάγια όψη ενός σωλήνα γραφίτη με πλατφόρμα L'νον ⁽²⁵²⁾

Οι διεργασίες μέσα στο φούρνο γραφίτη περιλαμβάνουν: ξήρανση (απομάκρυνση υγρών στοιχείων και πτητικών ουσιών), τροφοποίηση, πυρόλυση (απελευθέρωση μετάλλων), θερμική ατομοποίηση και καθαρισμός της κυψελίδας (καύση υπολειμμάτων δείγματος). Στη συνέχεια η μονοχρωματική ακτινοβολία χαρακτηριστικού μήκους κύματος (λ) διέρχεται διαμέσω του φούρνου και μετράται η απορρόφηση των ελεύθερων ατόμων της αναλύμενης ουσίας στην αέρια φάση ⁽²⁶⁶⁾.

Ενώ η αύξηση της θερμοκρασίας γίνεται σταδιακά από το ένα στάδιο στο επόμενο με διάρκεια 10-20s, το στάδιο της ατομοποίησης διαρκεί περίπου 1-5 s. Ο ψεκασμός πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες μεταξύ 2000 και 3000 °C ⁽²⁶⁵⁻²⁶⁶⁾.



Εικόνα 15. Διεργασίες στο φούρνο θερμαινόμενου γραφίτη ⁽²⁴⁷⁾

6.6.2. ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΗΝ GF – AAS

- **Φυσικές παρεμποδίσεις:** Πρόκειται για τις φυσικές ιδιότητες του δείγματος που μπορεί να επηρεάζουν τη θέση και το σχήμα του μέσα στην κυψελίδα ^(245,269).
- **Χημικές παρεμποδίσεις:** Επειδή πολλές ουσίες είναι πτητικές, κατά το στάδιο της τεφροποίησης χρησιμοποιούνται οι χημικοί τροποποιητές (π.χ. ασκορβικό οξύ). Μία συνηθισμένη πηγή χημικής παρεμπόδισης είναι ο σχηματισμός καρβιδίων, που ελαχιστοποιείται με ταχεία θέρμανση ⁽²⁶⁹⁾.
- **Απορρόφηση του υποβάθρου σήματος:** Στην κυψελίδα πολλές φορές σχηματίζονται μόρια ή/και σωματίδια τα οποία αιωρούνται στον χώρο για ορισμένο χρονικό διάστημα. Η χρήση διορθωτή θορύβου είναι τις περισσότερες φορές απαραίτητη ⁽²⁶⁹⁻²⁷⁰⁾. Ο διορθωτής θορύβου Zeeman διαχωρίζει τις φασματικές γραμμές εντός ηλεκτρομαγνητικού πεδίου και αποτελεί την πιο αποτελεσματική τεχνική ⁽²⁷⁰⁻²⁷¹⁾.

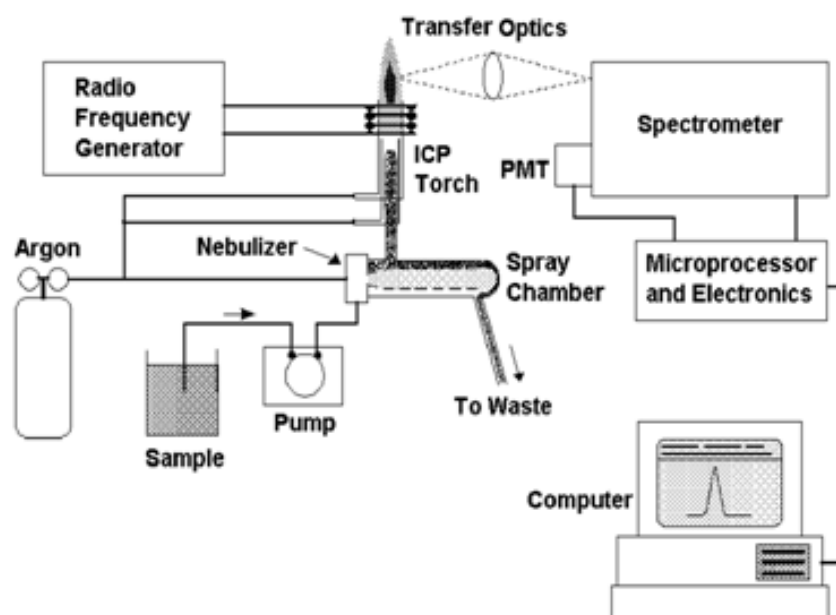
Τα πλεονεκτήματα της τεχνικής αυτής είναι η μεγάλη ακρίβεια, το μικρό μέγεθος δείγματος που απαιτείται καθώς και οι λίγες φασματικές παρεμβολές που παρουσιάζει. Βασικό μειονέκτημα του φούρνου θερμαινόμενου γραφίτη είναι ότι μπορούν να προσδιοριστούν μόνο 1-6 στοιχεία ανά εφαρμογή και ο χρόνος ανάλυσης που απαιτείται είναι μεγαλύτερος σε σχέση με τη φλόγα ⁽²⁴⁵⁾.

6.7. ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ (ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY)

Η φασματομετρία ατομικής εκπομπής βασίζεται στην ατομοποίηση και στην διέγερση των ατόμων ενός δείγματος με θερμότητα. Η καταγραφή της έντασης (I) της ακτινοβολίας που εκπέμπεται κατά την αποδιέγερση των ατόμων στην θεμελιώδη κατάσταση, πραγματοποιείται από έναν πολυχρωμάτορα. Το συγκεκριμένο μήκος κύματος (λ) που εκπέμπεται κατά την αποδιέγερση των ατόμων, μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα από έναν ανιχνευτή, στη συνέχεια ενισχύεται και επεξεργάζεται από την μονάδα του λογισμικού του συστήματος ⁽²⁷²⁾.

Μία σημαντική αναλυτική τεχνική ατομοποίησης και διέγερσης με θερμότητα είναι το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα αργού, η οποία συμβολίζεται ως ICP – AES (inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry) ⁽²⁴¹⁾.

Κατά την αποδιέγερση των ατόμων του στοιχείου ενός μετάλλου στο πλάσμα αργού εκπέμπονται μήκη κύματος (λ). Αυτά καταγράφονται ως φασματικές γραμμές και αποτελούν το φάσμα ατομικής εκπομπής του στοιχείου. Το φάσμα αυτό είναι γραμμικό, επειδή αποτελείται από σειρές φασματικών γραμμών που αντιστοιχούν σε χαρακτηριστικά μήκη κύματος (λ) της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας. Το γραμμικό φάσμα είναι χαρακτηριστικό για κάθε στοιχείο ενός μετάλλου και επομένως, είναι δυνατός ο ποιοτικός έλεγχος και ο ποσοτικός προσδιορισμός του στο δείγμα ⁽²⁴¹⁻²⁴²⁾.

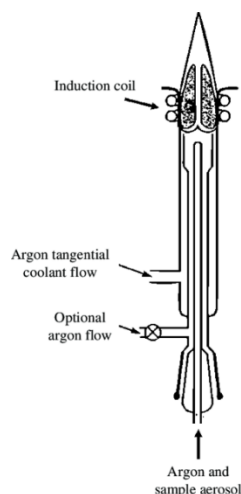


Εικόνα 16. Απεικόνιση φασματομέτρου ICP-AES⁽²⁷³⁾

6.8. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΜΕ ΕΠΑΓΩΓΙΚΑ ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟ ΠΛΑΣΜΑ - INDUCTIVELY COUPLED PLASMA-ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY (ICP- AES)

Το πλάσμα αποτελείται από ένα μερικώς ιονισμένο αέριο υψηλής θερμοκρασίας που έχει την ικανότητα να ατομοποιεί και να διεγείρει τα άτομα των στοιχείων των μετάλλων και αμέταλλων. Το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα αργού (ICP) αποτελεί την πηγή διέγερσης των ατόμων στη φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής (ICP – AES) ⁽²⁷⁴⁾. Είναι ένα μίγμα κατιόντων αερίου αργού και ηλεκτρονίων το οποίο είναι ηλεκτρικά αγώγιμο και τροφοδοτείται με ισχύ εξ επαγωγής από μια γεννήτρια παραγωγής ραδιοσυχνότητας ⁽²⁷⁵⁾.

Κατασκευαστικά, το ICP αποτελείται από τρεις ομόκεντρους σωλήνες χαλαζία δια μέσω των οποίων διέρχεται και ρέει αέριο αργό (*Ar*) . Στον εξωτερικό και στον μεσαίο σωλήνα ρέει αέριο αργό με μεγάλη ταχύτητα όπου δημιουργείται στροβιλισμός του αερίου στον εξωτερικό σωλήνα. Στον εσωτερικό σωλήνα διέρχεται το δείγμα με την βοήθεια αερίου αργού σε μορφή αεροζόλ ⁽²⁷⁶⁾ . Ο εξωτερικός σωλήνας περιβάλλεται, υπό μορφή σπείρας από ένα επαγωγικό πηνίο (πηνίο Tesla), το οποίο δημιουργεί επαγωγικά ένα ηλεκτρομαγνητικό πεδίο και ψύχεται με ροή νερού. Το μαγνητικό πεδίο θερμαίνει επαγωγικά το σχηματιζόμενο πλάσμα σε θερμοκρασία 5000-10000K και τροφοδοτείται από μία γεννήτρια ραδιοσυχνότητας (RF generator) για τη διατήρηση του πλάσματος ^(241,252,275).



Εικόνα 17. Διάταξη του ICP ⁽²⁵²⁾

Η διέγερση και ο ιονισμός των ατόμων στο πλάσμα ακολουθεί την παρακάτω διεργασία:

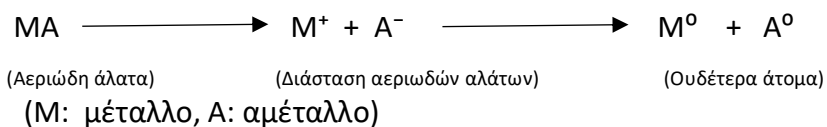
- Το επαγωγικό πηνίο Tesla είναι υπό ψηλή τάση και δημιουργεί εκκενώσεις στο ρέον αέριο αργό το οποίο και ιονίζει



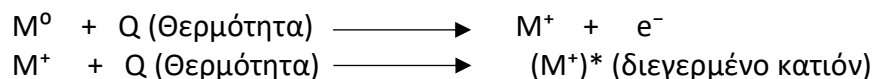
- Τα παραγόμενα ηλεκτρόνια επιταχύνονται υπό την επίδραση του πεδίου ραδιοσυχνότητας, συγκρούονται με τα άτομα αργού και τα ιονίζουν εκ νέου:



- Το μίγμα των ιόντων αργού και των ηλεκτρονίων αλληλεπιδρούν με το μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο, που παράγεται από το επαγωγικό πηνίο και κινούνται σε κλειστές δακτυλιοειδείς διαδρομές. Η κίνηση του μίγματος των ιόντων προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας του πλάσματος η οποία φτάνει έως και 10000K ⁽²⁷⁷⁾
- Όταν το δείγμα εισέρχεται στο πλάσμα υπό μορφή αεροζόλ, αρχικά γίνεται αποδιαλύτωση (εξαέρωση του διαλύτη) και στην συνέχεια διάσπαση των αεριωδών αλάτων (MA). Τα διστάμενα ιόντα (M⁺, A⁻) μετατρέπονται σε ουδέτερα άτομα (M⁰, A⁰). Αυτό πραγματοποιείται με την μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από το ανιόν A⁻ στο κατιόν M⁺ σε μία αντίδραση οξειδοαναγωγής.



- Με την επίδραση της υψηλής θερμοκρασίας του πλάσματος, τα άτομα ιονίζονται και στη συνέχεια τα κατιόντα διεγείρονται.



- Τα διεγερμένα ιόντα είναι ασταθή, οπότε αποδιεγείρονται και καθώς επιστρέφουν στη βασική τους κατάσταση εκπέμπουν ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος, το οποίο είναι χαρακτηριστικό για κάθε στοιχείο μετάλλου.



Τέλος, η εκπεμπόμενη ακτινοβολία των διεγερμένων κατιόντων μετράτε από τον κατάλληλο ανιχνευτή. Το γραμμικό φάσμα του στοιχείου του μετάλλου είναι χαρακτηριστικό και το ταυτοποιεί. Η ένταση (I) των εκπεμπόμενων ακτινοβολιών αντιστοιχεί στη συγκέντρωσή του μέσα στο δείγμα ⁽²⁷³⁾.

6.9. ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ICP - AES

Το φασματόμετρο ICP-AES αποτελείται από έναν εκνεφωτή, το πλάσμα (ICP), μια γεννήτρια ραδιοσυχνοτήτων (για τη διατήρηση του πλάσματος) και το οπτικό σύστημα OES (Optical Emission Spectrometry) που αποτελείται από έναν αναλυτή (πολυχρωμάτορας) και έναν ανιχνευτή σύζευξης φορτίου (CCD) ^(242,278)

6.9.1. ΕΚΝΕΦΩΤΗΣ (NEBULIZER)

Ο ρόλος του εκνεφωτή είναι να μετατρέψει το υγρό διάλυμα του δείγματος σε μορφή αεροζόλ (aerosol). Σκοπός είναι οι σταγόνες να είναι όσο το δυνατόν μικρότερες σε μέγεθος, ώστε το δείγμα που εισέρχεται στο πλάσμα να είναι ομοιόμορφο ⁽²⁷²⁻²⁷³⁾.

Ένας θάλαμος ψεκασμού (spray chamber) είναι εγκατεστημένος μεταξύ του εκνεφωτή και του πλάσματος. Ο σκοπός του είναι να αποτρέψει την είσοδο μεγάλων σταγονιδίων από το αεροζόλ στο πλάσμα, καθώς η είσοδος τους μπορεί να προκαλέσει αποσταθεροποίηση του πλάσματος, με επακόλουθο την ελάττωση της ακρίβειας της ανάλυσης ⁽²⁷²⁾.

6.9.2. ΓΕΝΝΗΤΡΙΑ ΡΑΔΙΟΣΥΧΝΟΤΗΤΩΝ

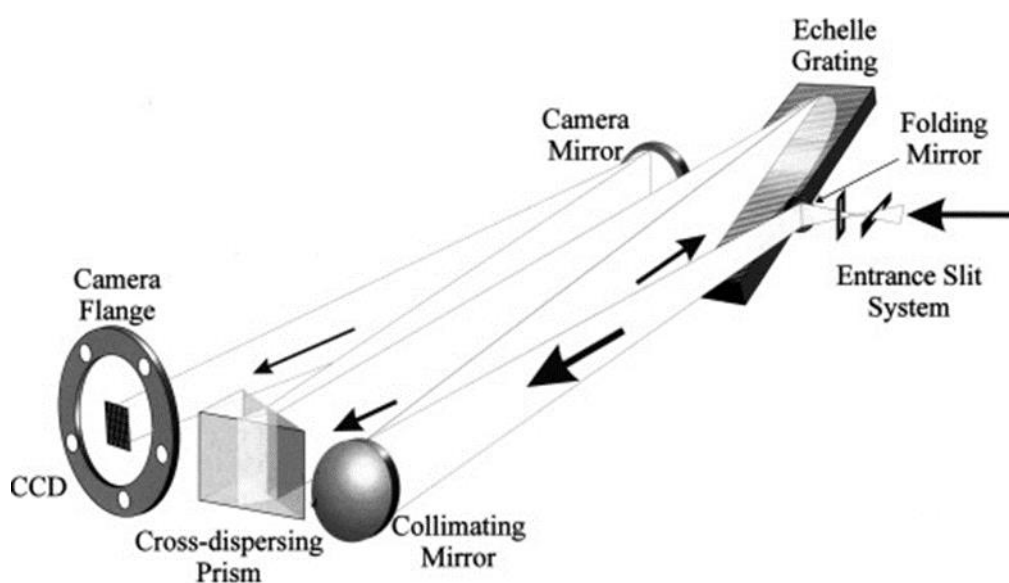
Ο ρόλος της γεννήτριας ραδιοσυχνοτήτων είναι η παροχή ραδιοσυχνοτήτων στην σπείρα επαγωγής (πηνίο Tesla) έτσι ώστε να δημιουργηθεί μαγνητικό πεδίο που θα δημιουργήσει και θα διατηρήσει το πλάσμα. Πρόκειται για μια διάταξη ταλαντωτών που δημιουργούν εναλλασσόμενο ρεύμα, συνήθως σε συχνότητες 17,27,40,68 MHz ⁽²⁷⁶⁾.

6.10. ΟΠΤΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΕΚΠΟΜΠΩΝ - OPTICAL EMISSION SPECTROMETRY OES

6.10.1. ΠΟΛΥΧΡΩΜΑΤΟΡΑΣ

Κύριο χαρακτηριστικό του πολυχρωμάτορα είναι η υψηλή δυνατότητα ανάλυσης πολλών φασματικών γραμμών συγχρόνως, η γρήγορη σάρωση και η πολυστοιχειακή αναλυτική ικανότητα ⁽²⁷⁷⁾. Διαθέτει μια σχισμή εισόδου (Entrance Slit System) από την οποία εισέρχεται ακτινοβολία από τον πυρσό του πλάσματος και ένα φράγμα περίθλασης τύπου Echelle (Echelle Grating) στο οποίο προσπίπτει η πολυχρωματική ακτινοβολία $h\nu$. Πρόκειται για μια ανακλαστική επιφάνεια με μεγάλη πυκνότητα παράλληλων χαραγών, οι οποίες είναι χαραγμένες σε ορισμένη γωνία σε σχέση με την ανακλαστική επιφάνεια ⁽²⁷⁹⁾.

Η ανακλαστική επιφάνεια έχει την ικανότητα να αναλύει με περίθλαση τα μήκη κύματος (λ) της προσπίπτουσας πολυχρωματικής ακτινοβολίας ($h\nu$) σε μονοχρωματικές ακτινοβολίες των επιμέρους στοιχείων των βαρέων μετάλλων. Οι χαραγές της ανακλαστικής επιφάνειας σχηματίζουν μεγαλύτερη γωνία σε σχέση με τα συμβατικά φράγματα επιτυγχάνοντας υψηλότερη ανάλυση των προσπιπτουσών ακτινοβολιών ⁽²⁵³⁾. Τέλος, το πρίσμα ορατού (Cross-dispersing Prism) εστιάζει τα μήκη κύματος και τα κατευθύνει στον ανιχνευτή (CCD) ⁽²⁸⁰⁾.



Εικόνα 18. Διάγραμμα οπτικού συστήματος OES ⁽²⁸¹⁾

6.10.2. ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ ΣΥΖΕΥΞΗΣ ΦΟΡΤΙΟΥ (CCDs)

Ένας ανιχνευτής συζευγμένου φορτίου (CCDs) είναι μια ψηφίδα που αποτελείται από σειρές εικονοστοιχείων (pixels). Πρακτικά είναι ένας τύπος ημιαγωγού. Χρησιμοποιείται συχνά στην ICP-AES λόγω της ταχείας ανάγνωσης, των

γρήγορων αποτελεσμάτων και την ευρεία φασματική κάλυψη που παρέχει. Ο σκοπός του είναι να μετατρέπει τα φωτόνια ($h\nu$) των μονοχρωματικών ακτινοβολιών που προέρχονται από το ανακλαστικό διάφραγμα (Echel Grating), σε ελεύθερα ηλεκτρόνια. Τα pixels (ημιαγωγοί) συσσωρεύουν το φορτίο που προέρχεται από τα ελεύθερα ηλεκτρόνια όταν εκτίθενται σε προσπίπτουσα ακτινοβολία ($h\nu$)⁽²⁸²⁻²⁸³⁾.

6.10.3. ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ICP-AES

Οι φασματικές παρεμβολές στην ICP-AES αφορούν κυρίως αλληλεπικαλύψεις φασματικών γραμμών. Αν στο δείγμα υπάρχουν και επιπλέον στοιχεία με φασματικές γραμμές κοντά σε αυτές των προσδιοριζόμενων στοιχείων, τότε αυτό περιορίζει την αναλυτική ακρίβεια^(277,284).

6.10.4. ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ICP-AES

Τα πλεονεκτήματα της φασματομετρίας ατομικής εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα αργού είναι η υψηλή ακρίβεια, ο ταχύτητα της ανάλυσης (1-2 λεπτά), τα πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης (Limit of Detection: LOD). Ένα από τα σημαντικά πλεονεκτήματα είναι και η ταυτόχρονη ανίχνευση πολλών μετάλλων στο δείγμα (60-70 ανά εφαρμογή)^(273,285).

6.10.5. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ

Σύγκριση φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης με φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής⁽²⁴¹⁾ (Πίνακας 3):

Πίνακας 4. Σύγκριση μεθόδων ατομικής φασματοσκοπίας

AAS	AES
<i>Μετράει την ακτινοβολία που απορροφάται από τα άτομα σε κατάσταση εδάφους</i>	<i>Μετρά την ακτινοβολία που εκπέμπεται από άτομα σε κατάσταση εδάφους</i>
<i>Χρησιμοποιείται πηγή ακτινοβολίας</i>	<i>Χρησιμοποιείται θερμότητα</i>
<i>Εξαρτάται από τον αριθμό των ατόμων που βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση</i>	<i>Εξαρτάται από τον αριθμό των ατόμων που βρίσκονται σε διεγερμένη κατάσταση</i>
<i>Η θερμοκρασία κυμαίνεται από 1500-3000K</i>	<i>Η θερμοκρασία κυμαίνεται από 5000-10000K (ICP-AES)</i>

ΕΝΟΤΗΤΑ 7: ΣΤΑΔΙΑ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΑ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ

Το στάδιο του ποιοτικού ελέγχου και ποσοτικού προσδιορισμού των βαρέων μετάλλων σε καλλυντικά περιλαμβάνει μια σειρά διαδικασιών οι οποίες αναφέρονται συνοπτικά.

Η διαδικασία ξεκινάει με την κατάλληλη προετοιμασία του δείγματος η οποία περιλαμβάνει:

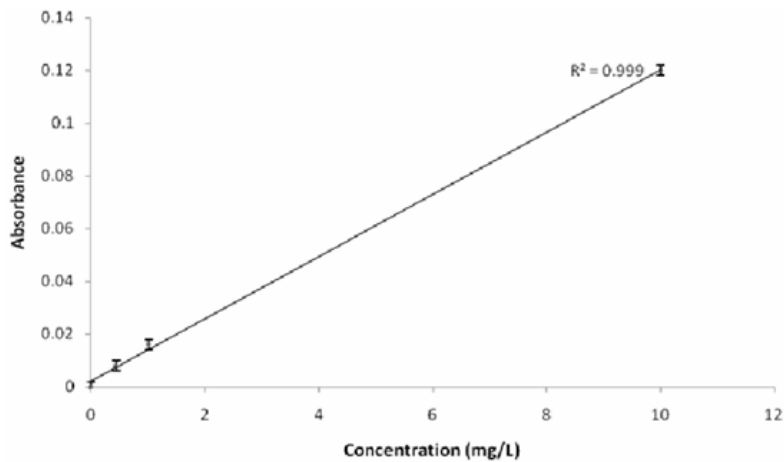
- Δειγματοληψία (αντιπροσωπευτικό δείγμα)
- Ομογενοποίηση (σε γαλακτώματα και εναιωρήματα)
- Ζύγιση (1- 1,5g)

Έπειτα, ακολουθεί η επιλογή της μεθόδου πέψης (υγρή πέψη με θερμότητα, υγρή πέψη με μικροκύματα, ξηρή πέψη) με σκοπό να αποικοδομηθεί η οργανική ύλη και τα βαρέα μέταλλα που περιέχονται στο δείγμα να βρίσκονται στο διάλυμα με τη μορφή ευδιάλυτων αλάτων. Τέλος, επιλέγεται η κατάλληλη αναλυτική τεχνικής ατομική φασματομετρίας (FAAS, FG-AAS, ICP-AES) ⁽²⁶⁹⁾ .

3.4. ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΠΟΙΟΤΙΚΟΥ ΕΛΕΓΧΟΥ

Η διεργασία ποιοτικού ελέγχου περιλαμβάνει ⁽²⁶⁹⁾ :

- Αναλυτική μέθοδο (μέθοδος καμπύλης αναφοράς η οποία εκφράζεται από την εξίσωση παλινδρόμησης $y = ax + b$)
- Γραμμικότητα της μεθόδου (η καμπύλη αναφοράς πρέπει να είναι γραμμική) και η οποία εκφράζεται με τον συντελεστή προσδιορισμού R^2 (R^2 : 0,9800-1,0000)



Εικόνα 19. Γραμμική καμπύλη αναφοράς με συντελεστή προσδιορισμού R^2 ⁽²⁸⁶⁾

- Όριο Ανίχνευσης της μεθόδου (LOD: Limit of Detection) (Χαρακτηρίζεται η ποσότητα που μπορεί να ανιχνευτεί χωρίς, όμως, να μπορεί να ποσοτικοποιηθεί) ⁽²⁸⁷⁾
- Όριο ποσοτικού προσδιορισμού ή ποσοτικοποίηση (LOQ : Limit of Quantity) ορίζεται η χαμηλότερη συγκέντρωση η οποία μπορεί να μετρηθεί με ακρίβεια και πιστότητα ⁽²⁸⁷⁾

Οι όροι LOD και LOQ χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν τη μικρότερη συγκέντρωση μιας μέτρησης που μπορεί να μετρηθεί αξιόπιστα με μια αναλυτική διαδικασία. ⁽²⁸⁸⁾

- Υπολογισμός της συγκέντρωσης του προσδιοριζόμενου στοιχείου (MO: μέση τιμή των μετρήσεων) από την καμπύλη αναφοράς και προσαρμογή του αποτελέσματος ανά γραμμάριο εξεταζόμενου δείγματος
- Υπολογισμός του σφάλματος της μέτρησης SD (Standard Deviation: Τυπική Απόκλιση) και απόδοση του τελικού αναλυτικού αποτελέσματος. Η τυπική απόκλιση χρησιμοποιείται για να περιγράψει την διακύμανση των μετρήσεων και εκφράζει το σφάλμα της μέτρησης ⁽²⁸⁹⁾
 - (MO ± SD) (MO: Μέση τιμή των μετρήσεων)
- Σύγκριση του τελικού αποτελέσματος με την Νομοθεσία

3.5. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΟΛΥΒΔΟΥ (Pb) ΣΕ ΣΚΙΕΣ ΜΑΤΙΩΝ

Ο Ποιοτικός έλεγχος του μολύβδου σε σκιές ματιών περιλαμβάνει τα παρακάτω βήματα:

1. Επιλογή αναλυτικής τεχνικής

Επιλέγεται η τεχνική της Φασματοφωτομετρίας Ατομικής Απορρόφησης σε Φλόγα (ΦΑΑΦ). Στη συνέχεια, επιλέγεται η λυχνίας κοίλης καθόδου του μολύβδου (λ_{Pb} : 217,0 nm) και ρυθμίζεται η θερμοκρασία της φλόγας και η ελαχιστοποίηση θορύβου (Zeeman). Τέλος, από το όργανο ρυθμίζεται αυτόματα ο κατάλληλος μονοχρωμάτορας για το Pb (λ_{Pb} : 217,0 nm).

2. Αναλυτική μέθοδος (μέθοδος καμπύλης αναφοράς)

- Παρασκευάζονται πρότυπα διαλύματα Pb συγκεντρώσεων ppm (1 προς 10^6)
- Μέτρηση των πρότυπων διαλυμάτων του Pb, κατασκευή της καμπύλης αναφοράς και της εξίσωσης παλινδρόμησης ($y = ax + b$) και γίνεται έλεγχος της περιοχής γραμμικότητας των συγκεντρώσεων (R^2)
 - Γίνονται επαναλαμβανόμενες μετρήσεις του προκατεργασμένου δείγματος (των σκιών ματιών) και υπολογίζεται η μέση τιμή των μετρήσεων (MO) (ppm)
 - Υπολογισμός του σφάλματος της μέτρησης (SD)
 - Υπολογισμός του ορίου ανίχνευσης (LOD) και του ορίου ποσοτικού προσδιορισμού (LOQ) της μεθόδου από την εξίσωση παλινδρόμησης της καμπύλης αναφοράς με επαναλαμβανόμενες μετρήσεις του τυφλού δείγματος
 - Σύγκριση του αποτελέσματος με το όριο της συγκέντρωσης του μολύβδου της νομοθεσίας (1223/2009)

Πίνακας 5. Προσδιορισμός μολύβδου στις σκιές ματιών

Στοιχείο	Εξίσωση παλινδρόμησης	R^2	LOD (ppm)	LOQ (ppm)	Περιοχή γραμμικότητας	Αποτέλεσμα (ppm)	Νομοθεσία (ppm)
Pb	$y = 0,014x + 0,01$	0,998	0,03	0,09	0,09-20	$18,17 \pm 0,67$	20

ΕΝΟΤΗΤΑ 8: ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ

Όπως αναλύθηκε και παραπάνω, στα περισσότερα καλλυντικά προϊόντα υπάρχουν ίχνη βαρέων μετάλλων. Συνήθως, οι συγκεντρώσεις αυτών είναι πολύ μικρές και εντός των ορίων που προβλέπει η νομοθεσία, ωστόσο, πολλοί επιστήμονες υποστηρίζουν ότι κανένα επίπεδο βαρέων μετάλλων δεν είναι ασφαλές. Σε μια μελέτη του Agorku και των συνεργατών του το 2016, βρέθηκε ότι τα συνολικά επίπεδα υδραργύρου στις κρέμες και τα σαπούνια λεύκανσης του δέρματος ήταν εντός των ορίων που έχουν τεθεί από την Υπηρεσία Τροφίμων και Φαρμάκων των Ηνωμένων Πολιτειών (USFDA) ⁽²⁹⁰⁾. Το ίδιο έτος, σε μελέτη της Sani, το χρώμιο και ο μόλυβδος δεν υπερβαίνουν το επιτρεπόμενο όριο του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (Π.Ο.Υ.) στο 80% των δειγμάτων ⁽³¹⁾.

Ενώ υπάρχουν κανονισμοί στις περισσότερες χώρες με υψηλό εισόδημα, σε χώρες με χαμηλό εισόδημα υπάρχει έλλειψη παρόμοιων προτύπων. Μελέτη της Omenka το 2016, έδειξε ότι τα επίπεδα βαρέων μετάλλων όπως ο μόλυβδος, το κάδμιο, ο ψευδάργυρος και το νικέλιο σε προϊόντα προσωπικής φροντίδας στο Ibadan της Νιγηρίας, ήταν υψηλότερα από τα διαθέσιμα επιτρεπόμενα όρια, καθώς εκεί δεν υπάρχουν εθνικοί κανονισμοί για επιτρεπόμενα επίπεδα βαρέων μετάλλων στα περισσότερα καταναλωτικά προϊόντα και στα προϊόντα προσωπικής φροντίδας ⁽⁸⁷⁾.

Αξιοσημείωτο είναι ότι, τα βαρέα μέταλλα βρίσκονται στα καλλυντικά προϊόντα ως προσμίξεις των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται. Οι κατασκευαστές δεν υποχρεούνται να τα αναφέρουν στα συστατικά τους, όμως οφείλουν να αφαιρούν αυτές τις προσμίξεις από το τελικό προϊόν για την ασφάλεια των καταναλωτών. Συχνά αυτό δεν γίνεται, με αποτέλεσμα οι καταναλωτές να μην μπορούν να προφυλαχθούν.

Το βάρος της ευθύνης για ασφαλή καλλυντικά προϊόντα υπόκεινται στις βιομηχανίες καλλυντικών, οι οποίες πρέπει να διενεργούν ποιοτικούς ελέγχους βάσει των προτύπων ISO (International Organisation for Standardization) στα τελικά προϊόντα.

Η σωστή προκατεργασία του δείγματος πριν την στοιχειακή ανάλυση, αποτελεί τον πιο σημαντικό παράγοντα για την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων.

Η φασματοσκοπία είναι ένα από τα πιο σημαντικά και ισχυρά εργαλεία τόσο για την ποσοτική όσο και για την ποιοτική ανάλυση δειγμάτων. Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης σε φλόγα (FAAS), η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης

σε φούρνο γραφίτη (GF-AAS) και η φασματομετρία ατομικής εκπομπής σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα αργού (ICP-AES) είναι μέθοδοι που βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στις αναλύσεις των βαρέων μετάλλων. Η FAAS και η GF-AAS χρησιμοποιούνται σε αναλύσεις ρουτίνας μικρού αριθμού δειγμάτων, με την GF-AAS να είναι πιο χρονοβόρα αλλά με πιο ακριβή αποτελέσματα. Η ICP-AES χρησιμοποιείται σε αναλύσεις μεγάλου αριθμού δειγμάτων και θεωρείται η πιο αποτελεσματική τεχνική για τα περισσότερα μέταλλα, αλλά έχει υψηλό κόστος. Σε αυτό το συμπέρασμα κατέληξε η μελέτη της Aceto και των συνεργατών της το 2002, όπου έκαναν σύγκριση δειγμάτων κρασιού για την ανίχνευση διαφόρων μετάλλων που μπορεί να περιέχονται στα δείγματα αυτά ⁽²⁹¹⁾. Η μελέτη έδειξε ότι η ανάλυση με επαγωγικά συζευγμένη φασματομετρία ατομικής εκπομπής πλάσματος (ICP-AES) δίνει μεγαλύτερη ακρίβεια στην ανίχνευση των μετάλλων και σε λιγότερο χρόνο σε σχέση με τη φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (AAS) ⁽²⁹²⁾. Στο ίδιο αποτέλεσμα κατέληξε και ο Boutakhrif το 2011, ο οποίος συμπέρανε ότι η τεχνική ICP-AES είναι η ακριβέστερη με την υψηλότερη ευαισθησία ανίχνευσης σε σχέση με άλλες μεθόδους ατομικής φασματοσκοπίας ⁽²⁹³⁾.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ

Τα περισσότερα βαρέα μέταλλα θεωρούνται τοξικά για την υγεία των ανθρώπων, για αυτό και απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή στον προσδιορισμό της περιεκτικότητας των καλλυντικών προϊόντων σε αυτά. Βασική προϋπόθεση για τον έγκυρο προσδιορισμό τους είναι η σωστή προκατεργασία των δειγμάτων με τις μεθόδους πέψης που αναφέρθηκαν. Όλες οι μέθοδοι φασματοσκοπίας που μελετήθηκαν, δίνουν ικανοποιητικά αποτελέσματα στον ποιοτικό έλεγχο των βαρέων μετάλλων στα καλλυντικά και χρησιμοποιούνται ευρέως σε αναλύσεις ρουτίνας (FAAS,GF-AAS) ή για έλεγχο αγοράς (ICP-AES).

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Zainy FMA, Alotaibi OA: The Quality Control of Eye Shadow, Eyeliner, and Mascara Products that Sold on Saudi Markets. *International Journal of Pharmaceutical and Phytopharmacological Research*.2019; 9(3): 107-118
2. Calafat AM, Valentin-Blasini L, Ye X: Trends in Exposure to Chemicals in Personal Care and Consumer Products. *Curr Environ Health Rep* 2015;2(4):348-55.
3. Shaaban H: Exposure to endocrine disrupting compounds from personal care products: can be reduced?. *Annals of Pharmacology and Pharmaceutics*. 2018; 2(2):1-2
4. Brown VJ: Metals in lip products: a cause for concern? *Environ. Health Perspect*. 2013;121(6): A196.
5. Loretz LJ, Api AM, Babcock L, Barraji LM, Burdick J, Cater KC, Jarrett G, Mann S, Pan YH, Re TA, Renskers KJ, Scrafford CG. Exposure data for cosmetic products: facial cleanser, hair conditioner, and eye shadow. *Food Chem Toxicol*. 2008;46(5):1516-24.
6. Lim DS, Roh TH, Kim MK, Kwon YC, Choi SM, Kwack SJ, Kim KB, Yoon S, Kim HS, Lee BM: Non-cancer, cancer, and dermal sensitization risk assessment of heavy metals in cosmetics. *J Toxicol Environ Health A*. 2018;81(11):432-452
7. Borowska S, Brzóška MM: Metals in cosmetics: implications for human health. *J Appl Toxicol*. 2015; 35(6): 551-72.
8. Alizadeh A, Balali -Mood M, Mahdizadeh A, Riahi- Zanjani B: Mercury and Lead Levels in Common Soaps from Local Markets in Mashhad, Iran. *Iranian Journal of Toxicology*. 2017; 11(4): 1-3.
9. bousek PM, Mooney HA, Lubchenco J, Melillo JM: Human domination of Earth's ecosystems. *Science*, 1997; 277 (5325): 494–499.
10. EU Regulation No 1223/2009 (2009). Regulation (EC) No 1223/2009 of the European Parliament and of the Council on Cosmetics. The European Parliament and the Council of the European Union. *Official Journal of the European Union*.
11. Chiari B, Almeida M.G, Corrêa M.A, Isaac V: Cosmetics' Quality Control. *Latest Research into Quality Control*. Isin Akyar 2012; pp 337-364

12. Bulska E, Ruszczyńska A: Analytical Techniques for Trace Element Determination Physical Sciences Reviews. 2017; 2(5): 14
13. Bader N.R: Sample preparation for flame atomic absorption spectroscopy: An overview. Rasayan Journal of Chemistry. 2011; 4(1):49-55
14. Bubnič Z, Urleb U, Kreft K, Veber M: The application of atomic absorption spectrometry for the determination of residual active pharmaceutical ingredients in cleaning validation samples. Drug Dev Ind Pharm. 2011;37(3):281-9.
15. Delves HT: Atomic Absorption Spectroscopy in Clinical Analysis. Annals of Clinical Biochemistry. 1987;24(6):529-551.
16. Draelos ZD: Cosmetics: the medicine of beauty. J Cosmet Dermatol. 2015 14(2):91.
17. Mesko MF, Novo DR, Costa VC, Henn AS, Flores EMM: Toxic and potentially toxic elements determination in cosmetics used for make-up: A critical review. Anal Chim Acta 2020;(15)1098:1-26.
18. Chaudhri SK, Jain NK: History of Cosmetics. Asian Journal of Pharmaceutics 2009; 3: 164-167
19. Parish LC, Crissey JT: Cosmetics: a historical review. Clin Dermatol. 1988;6(3):1-4.
20. Gao P, Liu S, Zhang Z, Meng P, Lin N, Lu B, Cui F, Feng Y, Xing B: Health impact of bioaccessible metal in lip cosmetics to female college students and career women, northeast of China. Environ Pollut 2015;197:214-220.
21. Al-Dayel O, Hefne J, Al-Ajyan T: Human Exposure to Heavy Metals from Cosmetics. Orient J Chem 2011;27(1).
22. Hall B, Tozer S, Safford B, Coroama M, Steiling W, Leneveu-Duchemin MC, McNamara C, Gibney M: European consumer exposure to cosmetic products, a framework for conducting population exposure assessments. Food Chem Toxicol 2007;45(11):2097-108.
23. Κουτσελίνης Α, Μουλοπούλου – Καρακίτσου Κ: Καλλυντικά, 1η έκδοση. Εκδόσεις gutenber, Αθήνα 1984: Σελ. 17-18
24. Biesterbos JW, Dudzina T, Delmaar CJ, Bakker MI, Russel FG, von Goetz N, Scheepers PT, Roeleveld N: Usage patterns of personal care products: important factors for exposure assessment. Food Chem Toxicol 2013;55:8-17.
25. Kumar P, Paulose R: Patch testing in suspected allergic contact dermatitis to cosmetics. Dermatology research and practice. 2014;695387.6

26. Ficheux AS, Chevillotte G, Wesolek N, Morisset T, Dornic N, Bernard A, Bertho A, Romanet A, Leroy L, Mercat AC, Creusot T, Simon E, Roudot AC: Consumption of cosmetic products by the French population second part: Amount data. *Food Chem Toxicol* 2016;90:130-41.
27. Loretz L, Api AM, Barraç L, Burdick J, Davis de A, Dressler W, Gilberti E, Jarrett G, Mann S, Laurie Pan YH, Re T, Renskers K, Scrafford C, Vater S: Exposure data for personal care products: hairspray, spray perfume, liquid foundation, shampoo, body wash, and solid antiperspirant. *Food Chem Toxicol* 2006;44(12):2008-18.
28. Iwata H, Shimada K: *Formulas, Ingredients and Production of Cosmetics: Technology of Skin- and Hair-Care Products in Japan*. 1th ed. Springer Japan 2013 pp 3-7
29. Wu XM, Bennett DH, Ritz B, Cassady DL, Lee K, Hertz-Picciotto I: Usage pattern of personal care products in California households. *Food Chem Toxicol* 2010;48(11):3109-19.
30. Abedi G, Talebpour Z, Jamechenarboo F: The survey of analytical methods for sample preparation and analysis of fragrances in cosmetics and personal care products. *Trends in Analytical Chemistry* 2018;102:41-59.
31. Sani A, Gaya MB, Abubakar FA: Determination of some heavy metals in selected cosmetic products sold in kano metropolis, Nigeria. *Toxicol Rep* 2016;3:866-869.
32. Lopardo L, Adams D, Cummins A, Kasprzyk-Hordern B: Verifying community-wide exposure to endocrine disruptors in personal care products - In quest for metabolic biomarkers of exposure via in vitro studies and wastewater-based epidemiology. *Water Res* 2018;143:117-126.
33. Sainio EL, Jolanki R, Hakala E, Kanerva L: Metals and arsenic in eye shadows. *Contact Dermatitis* 2000;42(1):5-10.
34. Hafner MFS, Rodrigues AC, Lazzarini R: Allergic contact dermatitis to cosmetics: retrospective analysis of a population subjected to patch tests between 2004 and 2017. *An Bras Dermatol* 2020;95(6):696-701.
35. Bocca B, Pino A, Alimonti A, Forte G: Toxic metals contained in cosmetics: a status report. *Regul Toxicol Pharmacol* 2014;68(3):447-467.
36. Shaaban H, Alhajri W: Usage Patterns of Cosmetic and Personal Care Products among Female Population in Saudi Arabia: Important Factors for Exposure and Risk Assessment. *J Environ Public Health* 2020:8434508.

37. Liu JL, Wong MH: Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): a review on environmental contamination in China. *Environ Int* 2013;59:208-24.
38. Halla N, Fernandes IP, Heleno SA, Costa P, Boucherit-Otmani Z, Boucherit K, Rodrigues AE, Ferreira ICFR, Barreiro MF. Cosmetics Preservation: A Review on Present Strategies. *Molecules* 2018;23(7):1571.
39. Μπελτέ Ουρανία-Αναστασία: Φαρμακευτική Τεχνολογία I & II. Ινστιτούτο Τεχνολογίας Υπολογιστών Και Εκδόσεων «Διόφαντος». Αθήνα 2015; σελ.17-25.
40. Klaschka U: Natural personal care products-analysis of ingredient lists and legal situation. *Environ Sci Eur.* 2016;28(1):8.
41. Milica L, Ivana P, Snezana S: An Overview of Novel Surfactants for Formulation of Cosmetics with Certain Emphasis on Acidic Active Substances. *Tenside Surfactants Detergents* 2016;(53):pp.7-19.
42. Gustavo S. Luengo, Anne-Laure Fameau, Fabien Léonforte, Andrew J: Greaves, Surface science of cosmetic substrates, cleansing actives and formulations, *Advances in Colloid and Interface Science.* 2021;(290): 102383.
43. Τσιρίβας Ευθύμιος, Βαρβαρέσου Αθανασία, Παπαγεωργίου Σπυρίδων: Εφαρμοσμένη κοσμητολογία δερμοκαλλυντικά. Επιστημονικές εκδόσεις ΠΑΡΙΣΙΑΝΟΥ Α.Ε Αθήνα 2016: σελ. 25-32
44. Buhl T, Fuchs T, Geier J: Contact hypersensitivity to triclosan. *Ann Allergy Asthma Immunol.* 2014;113(1):119-20.
45. Pham-Huy LA, He H, Pham-Huy C: Free radicals, antioxidants in disease and health. *Int J Biomed Sci.* 2008;4(2):89-96.
46. Kumar P, Paulose R: Patch testing in suspected allergic contact dermatitis to cosmetics. *Dermatol Res Pract* 2014; 695387
47. Fransway AF, Fransway PJ, Belsito DV, Warshaw EM, Sasseville D, Fowler JF Jr, DeKoven JG, Pratt MD, Maibach HI, Taylor JS, Marks JG, Mathias CGT, DeLeo VA, Zirwas JM, Zug KA, Atwater AR, Silverberg J, Reeder MJ: Parabens. *Dermatitis.* 2019;30(1):3-31.
48. Hafner MFS, Rodrigues AC, Lazzarini R: Allergic contact dermatitis to cosmetics: retrospective analysis of a population subjected to patch tests between 2004 and 2017. *An Bras Dermatol* 2020;95:696---701.
49. Guerra E, Llompart M, Garcia-Jares C: Analysis of Dyes in Cosmetics: Challenges and Recent Developments. *Cosmetics* 2018; 5(3):47.

50. Riley P: Colouring materials used in decorative cosmetics and colour matching. In: Butler H. (eds) Poucher's Perfumes, Cosmetics and Soaps. 1th ed. Springer, Dordrecht. 2000 pp 151-152
51. C. Laguna, J. de la Cuadra, B. Martín-González, V. Zaragoza, L. Martínez-Casimiro, V: Alegre, Dermatitis alérgica de contacto por cosméticos. *Actas Dermosifiliogr*, 2009;100(1): pp. 53-60
52. González-Muñoz P, Conde-Salazar L, Vañó-Galván S. Allergic contact dermatitis caused by cosmetic products. *Actas Dermosifiliogr* 2014;105(9):822-832.
53. Jain J, Gauba P: Heavy metal toxicity-implications on metabolism and health. *International Journal of Pharma and Bio Sciences*. 2017; 8(4): (B) 452-460
54. Rahman Z, Singh VP: The relative impact of toxic heavy metals (THMs) (arsenic (As), cadmium (Cd), chromium (Cr)(VI), mercury (Hg), and lead (Pb)) on the total environment: an overview. *Environ Monit Assess*. 2019;191(7):419.
55. Wu G, Kang H, Zhang X, Shao H, Chu L, Ruan C: A critical review on the bio-removal of hazardous heavy metals from contaminated soils: issues, progress, eco-environmental concerns and opportunities. *J Hazard Mater*. 2010;174(1-3):1-8.
56. Duffus JH: "Heavy metals" a meaningless term? (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*.2002; vol. 74, no. 5, pp. 793-807
57. Pourret O, Bollinger JC: "Heavy metal" - What to do now: To use or not to use? *Sci Total Environ*. 2018;610-611:419-420.
58. Briffa J, Sinagra E, Blundell R: Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon*. 2020;6(9): e04691
59. Muszyńska E, Labudda M: Dual Role of Metallic Trace Elements in Stress Biology-From Negative to Beneficial Impact on Plants. *Int J Mol Sci*. 2019; 20(13):3117.
60. Forstner, U. Wittmann G: Metal pollution in the aquatic environment 2th ed Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo 1983 pp 9-10.
61. Alsaffar, N., Hussein H: Determination of heavy metals in some cosmetics available in locally markets. *IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology*. 2014; 8(8): 09-12.
62. Perez AL, Nembhard M, Monnot A, Bator D, Madonick E, Gaffney SH: Child and adult exposure and health risk evaluation following the use of metal- and metalloid-containing costume cosmetics sold in the United States. *Regul Toxicol Pharmacol*. 2017; 84:54-63

63. Shallari S, Schwartz C, Hasko A, Morel JL: Heavy metals in soils and plants of serpentinite and industrial sites of Albania. *Sci Total Environ.* 1998;209(2-3):133-42.
64. Shahmoradi B, Hajimirzaei S, Amanollahi J, Wantalla K, Maleki A, Lee SM, Shim MJ: Influence of iron mining activity on heavy metal contamination in the sediments of the Aqyazi River, Iran. *Environ Monit Assess.* 2020;192(8):521.
65. He ZL, Yang XE, Stoffella PJ: Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *J Trace Elem Med Biol.* 2005;19(2-3):125-140
66. Marshall G, Ferreccio C, Yuan Y, Bates MN, Steinmaus C, Selvin S, Liaw J, Smith AH: Fifty-year study of lung and bladder cancer mortality in Chile related to arsenic in drinking water. *J Natl Cancer Inst.* 2007;99(12):920-8.
67. Masindi V, Muedi KL: Environmental contamination by heavy metals Heavy Metals, InTech 6th ed.2018 pp115-119.
68. Deutsch AN, Head JW, Parman SW, Wilson L, Neumann GA, Lowden F: Degassing of volcanic extrusives on Mercury: Potential contributions to transient atmospheres and buried polar deposits. *Earth and Planetary Science Letters*, 2021; 564:116907.
69. Wang LK, Chen JP, Hung Y, Shamma NK: Heavy Metals in the Environment 1th ed. CRC Press 2009 pp18-22
70. Siedlewicz G, Korejwo E, Szubska M, Grabowski M, Kwasigroch U, Beldowski J: Presence of mercury and methylmercury in Baltic Sea sediments, collected in ammunition dumpsites. *Mar Environ Res.* 2020;162:105158
71. Huang ZR, Lin YK, Fang JY: Biological and pharmacological activities of squalene and related compounds: potential uses in cosmetic dermatology. *Molecules* 2009; 14(1):540-54.
72. Donadt C, Cooke CA, Graydon JA, Poesch MS: Mercury bioaccumulation in stream fish from an agriculturally-dominated watershed. *Chemosphere.* 2021;262:128059.
73. Lozano-Grande A, Gorinstein S, Espitia-Rangel E, Dávila-Ortiz G et.al: Plant Sources, Extraction Methods, and Uses of Squalene. *International Journal of Agronomy*, 2018 vol. , (5):1-13
74. Ali H, Khan E, Ilahi I: Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity, and Bioaccumulation. *Journal of Chemistry.* 2019; 2019:14.

75. Manfro RL, Ribeiro NFP, Souza M M.V.M: Production of hydrogen from steam reforming of glycerol using nickel catalysts supported on Al₂O₃, CeO₂ and ZrO₂. *Catalysis for Sustainable Energy*, 2013; 1: pp. 60-70
76. Ashiq M, Danish M, Ali Mohsin M, Bari S: Chemistry of Platinum and Palladium Metal Complexes in Homogeneous and Heterogeneous Catalysis: A Mini Review. *International Journal of Sciences: Basic and Applied Research* 2013;7(1): pp 50-61
77. Hunt LB, Lever F: Availability of the platinum metals a survey of productive resources in relation to industrial uses. *Platinum Metals Rev* 1969; 13(4): 126-138
78. Melber C, Keller D, Mangelsdorf I: Palladium'' International Programme on Chemical Safety. World Health Organization Geneva, 2002; p. 149-172
79. Shafer WD, Jacobs G: Editorial: Cobalt and Iron Catalysis. *Catalysts* 2020: 10(1): 36.
80. Wysocka I., Hupka J, Rogala A: Catalytic Activity of Nickel and Ruthenium–Nickel Catalysts Supported on SiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, and MgAl₂O₄ in a Dry Reforming Process. *Catalysts* 2019; 9(6): 540
81. Barbaud A, Lafforgue C: Risks associated with cosmetic ingredients. *Ann Dermatol Venereol*. 2021: S0151-9638(21)00014-4.
82. J, Scheidig F, Grosse-Siestrup C. et al: The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health. *J Occup Med Toxicol* 2006; 1, 22.
83. Arshad H, Mehmood MZ, Shah MH, Abbasi AM: Evaluation of heavy metals in cosmetic products and their health risk assessment. *Saudi Pharm J*. 2020;28(7):779-790.
84. Mohiuddin A. K: Heavy Metals in Cosmetics: The Notorious Daredevils and Burning Health Issues. *Am J Biomed Sci & Res*. 2019; 4(5). pp332-337.
85. Rahman S, Sultana S: Chemopreventive activity of glycyrrhizin on lead acetate mediated hepatic oxidative stress and its hyperproliferative activity in Wistar rats. *Chem Biol Interact*. 2006;160(1):61-9.
86. Patocka J, Cerný K: Inorganic lead toxicology. *Acta Medica (Hradec Kralove)*. 2003;46(2):65-72.
87. Omenka SS, Adeyi AA: Heavy metal content of selected personal care products (PCPs) available in Ibadan, Nigeria and their toxic effects. *Toxicol Rep*. 2016;3: 628-635.

88. Fu Z, Xi S: The effects of heavy metals on human metabolism. *Toxicol Mech Methods*. 2020; 30(3):167-176.
89. Marinovich M, Boraso MS, Testai E, Galli CL: Metals in cosmetics: an a posteriori safety evaluation. *Regul Toxicol Pharmacol*. 2014; 69(3):416-24.
90. Al-Ashban, R.M., Aslam, M., Shah, A.H: Kohl (surma): a toxic traditional eye cosmetic study in Saudi Arabia. *Public Health* 2004; 118: 292–298.
91. Magelsir H. M. I: Heavy metal toxicity - metabolism, absorption, distribution, excretion and mechanism of toxicity for each of the metals. *World News of Natural Sciences* 2016; (4): 20-32
92. Bellinger DC: Very low lead exposures and children's neurodevelopment. *Curr Opin Pediatr*. 2008;20(2):172-7.
93. Khalid A. Bukhari IH, Riaz M, Rehman G, et al: Determination of Lead, Cadmium, chromium, and Nickel in different brands of lipsticks. *International Journal of Biology, Pharmacy and Allied Sciences*. 2013; 2(5): 1003-1009.
94. Schwalfenberg G, Rodushkin I, Genuis SJ: Heavy metal contamination of prenatal vitamins. *Toxicol Rep*. 2018; 5:390-395.
95. Marzulli FN, Watlington PM, Maibach HI: Exploratory skin penetration findings relating to the use of lead acetate hair dyes. Hair as a test tissue for monitoring uptake of systemic lead. *Curr Probl Dermatol*. 1978;7:196-204.
96. Saitta P, Cook CE, Messina JL, Brancaccio R, Wu BC, et al: Is there a true concern regarding the use of hair dye and malignancy development?: a review of the epidemiological evidence relating personal hair dye use to the risk of malignancy. *J Clin Aesthet Dermatol* 2013; 6(1): 39-46.
97. Nriagu J, Jinabhai C, Naidoo R, Coutsooudis A: Atmospheric lead pollution in KwaZulu/Natal, South Africa. *Sci Total Environ*. 1996;191(1-2):69-76.
98. Mazumbar I., Krishnajyoti G: Toxic Beauty. Are cosmetics harmful to our health? *Indian and Journal of applied research, Indian Journal of Applied Research* 2016; 6(5):305 – 307
99. Alqadami AA, Abdalla MA, AlOthman ZA, Omer K: Application of solid phase extraction on multiwalled carbon nanotubes of some heavy metal ions to analysis of skin whitening cosmetics using ICP-AES. *Int J Environ Res Public Health*. 2013; 10(1):361-74.

100. Li L, Tian X, Yu X, Dong S: Effects of Acute and Chronic Heavy Metal (Cu, Cd, and Zn) Exposure on Sea Cucumbers (*Apostichopus japonicus*). *Biomed Res Int.* 2016; 2016:4532697
101. Georgescu B, Georgescu C, Dărăban S, Bouaru A, Pașcalău S: Heavy Metals Acting as Endocrine Disrupters. *Animal Science and Biotechnologies.* 2011; 44 (2)
102. Engler DE: Mercury “bleaching” creams. *J. Am. Acad. Dermatol.* 2005; 52: pp. 1113-1114
103. Weldon MM, Smolinski MS, Maroufi A, Hasty BW, et.al: Mercury poisoning associated with a Mexican beauty cream. *West. J. Med.* 2000;173(1): pp. 15-18
104. Dyll-Smith DJ, Scurry JP: Mercury pigmentation and high mercury levels from the use of a cosmetic cream. *Med J Aust.* 1990;153(7):409-10, 414-5.
105. Crowe W, Allsopp PJ, Watson GE, Magee PJ, Strain JJ, Armstrong DJ, Ball E, McSorley EM: Mercury as an environmental stimulus in the development of autoimmunity - A systematic review. *Autoimmun Rev.* 2017;16(1):72-80.
106. Millar AF. Perchloride of mercury poisoning by absorption from the vagina. *Br Med J.* 1916;2(2909):453-4.
107. Wildemann TM, Siciliano SD, Weber LP : The mechanisms associated with the development of hypertension after exposure to lead, mercury species or their mixtures differs with the metal and the mixture ratio. *Toxicology.* 2016; 339:1-8.
108. Peregrino CP, Moreno MV, Miranda S, Rubio AD, Leal LO: Mercury levels in locally manufactured mexican skin-lightening creams. *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 2011; 8: pp. 2516-2523
109. Alam MF, Akhter M, Mazumder B. et al: Assessment of some heavy metals in selected cosmetics commonly used in Bangladesh and human health risk. *J Anal Sci Technol* 2019; 10: 2
110. Saeed M, Muhammad N, Khan H:Assessment of Heavy Metal Content of Branded Pakistani Herbal Products. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research.*2011;10(4): 499-506
111. Wu LE, Levina A, Harris HH, Cai Z, Lai B, Vogt S, James DE, Lay PA: Carcinogenic Chromium(VI) Compounds Formed by Intracellular Oxidation of Chromium(III) Dietary Supplements by Adipocytes. *Angew Chem Int Ed Engl.* 2016;55(5):1742-5.

112. Ayenimo J.G, Yusuf A.M, Adekunle A.S, Makinde O. W: Heavy Metal Exposure from Personal Care Products. *Bull Environ Contam Toxicol* 2010; 84: 8–14.
113. Gammelgaard B, Fullerton A, Avnstorp C, Menné T: Permeation of chromium salts through human skin in vitro. *Contact Dermatitis*, 1992; 27(5): pp. 302-310
114. Larese FF, Gianpietro A, Venier M, Maina G, Renzi N: In vitro percutaneous absorption of metal compounds *Toxicol. Lett.*, 2007; 170(1): pp. 49-56
115. Basketter D.A, Angelini G, Ingber A, Kern P.S, Menné T: Nickel, chromium and cobalt in consumer products: revisiting safe levels in the new millennium. *Contact Dermatitis*, 2003; 49: 1–7
116. Taylor WR: Permeation of barium and cadmium through slowly inactivating calcium channels in cat sensory neurones. *J Physiol*. 1988; 407: 433-52.
117. Orłowski C, Piotrowski JK: Biological levels of cadmium and zinc in the small intestine of non-occupationally exposed human subjects. *Hum Exp Toxicol*. 2003; 22(2): 57-63.
118. Kolonel LN: Association of cadmium with renal cancer. *Cancer* 1976; 37(4): 1782-7.
119. Seidal K, Jørgensen N, Elinder CG, Sjögren B, Vahter M; Fatal cadmium-induced pneumonitis. *Scand J Work Environ Health*. 1993;19(6): 429-31.
120. Valko M, Rhodes CJ, Moncol J, Izakovic M, Mazur M: Free radicals, metals and antioxidants in oxidative stress-induced cancer. *Chem Biol Interact*. 2006;160(1):1-40.
121. Ognjanović BI, Marković SD, Ethordević NZ, Trbojević IS, Stajn AS, Saicić ZS: Cadmium-induced lipid peroxidation and changes in antioxidant defense system in the rat testes: protective role of coenzyme Q(10) and vitamin E. *Reprod Toxicol*. 2010; 29(2): 191-7.
122. Giaginis C, Gatzidou E, Theocharis S: DNA repair systems as targets of cadmium toxicity. *Toxicol Appl Pharmacol*. 2006; 213(3):282-90.
123. Zhou ZH, Lei YX, Wang CX: Analysis of aberrant methylation in DNA repair genes during malignant transformation of human bronchial epithelial cells induced by cadmium. *Toxicol Sci*. 2012;125(2):412-7.
124. Jin T, Nordberg M, Frech W, Dumont X, Bernard A, Ye TT, Kong Q, Wang Z, Li P, Lundström NG, Li Y, Nordberg GF: Cadmium biomonitoring and renal

- dysfunction among a population environmentally exposed to cadmium from smelting in China (ChinaCad). *Biometals*. 2002; 15(4): 397-410.
125. Chauhan AS, Bhadauria R, Singh AK, Lodhi SS, Chaturvedi DK, Tomar VK: Determination of lead and cadmium in cosmetic products. *J. Chem. and Pharmaceu. Res.* 2010; 6: 92-97.
 126. Hughes MF: Arsenic toxicity and potential mechanisms of action. *Toxicol Lett.* 2002; 133(1): 1-16.
 127. Styblo M, Del Razo LM, Vega L, Germolec DR, LeCluyse EL, Hamilton GA, Reed W, Wang C, Cullen WR, Thomas DJ: Comparative toxicity of trivalent and pentavalent inorganic and methylated arsenicals in rat and human cells. *Arch Toxicol.* 2000;74(6):289-99.
 128. Ratnaike RN: Acute and chronic arsenic toxicity. *Postgrad Med J.* 2003; 79(933): 391-6.
 129. Guy, R., Hostynek, J.J., Hinz, R.S., Lorence, C.R.: *Metals and the Skin: Topical Effects and Systemic Absorption*, 3th ed. CRC Press, New York. 1999 pp 62-63.
 130. Iavicoli I, Caroli S, Alimonti A, Petrucci F, Carelli G: Biomonitoring of a worker population exposed to low antimony trioxide levels. *J Trace Elem Med Biol.* 2002;16(1):33-9.
 131. White GP Jr, Mathias CG, Davin JS: Dermatitis in workers exposed to antimony in a melting process. *J Occup Med.* 1993;35(4):392-5.
 132. Sundar S, Chakravarty J: Antimony toxicity. *Int J Environ Res Public Health.* 2010;7(12):4267-77.
 133. Sneyers L, Verheyen L, Vermaercke P. et al: Trace element determination in beauty products by k 0-instrumental neutron activation analysis. *J Radioanal Nucl Chem* 2009; 281: 259–263
 134. Fatima T, Haji Abdul Rahim ZB, Lin CW, Qamar Z. Zinc: A precious trace element for oral health care? *J Pak Med Assoc.* 2016; 66(8):1019-23.
 135. Ackland ML, Michalczyk AA: Zinc and infant nutrition. *Arch Biochem Biophys.* 2016; 611: 51-57.
 136. Piao F, Yokoyama K, Ma N, Yamauchi T: Subacute toxic effects of zinc on various tissues and organs of rats. *Toxicol Lett.* 2003; 145(1):28-35.
 137. Ullah H, Noreen S, Fozia, Rehman A, Waseem A, Zubair S, et al: Comparative study of heavy metals content in cosmetic products of different countries marketed

- in Khyber Pakhtunkhwa, Pakistan. *Arabian Journal of Chemistry*. 2017;10(1):10–8.
138. Kim KB, Kim YW, Lim SK, Roh TH, Bang DY, Choi SM, Lim DS, Kim YJ, Baek SH, Kim MK, Seo HS, Kim MH, Kim HS, Lee JY, Kacew S, Lee BM: Risk assessment of zinc oxide, a cosmetic ingredient used as a UV filter of sunscreens. *J Toxicol Environ Health B Crit Rev*. 2017; 20(3): 155-182.
139. Yabe S, Momose S, Yamashita M, Tahira K, Yoshida S, Hasegawa K, Yin S, Sato T: Synthesis and UV-shielding properties of metal oxide doped ceria via soft solution chemical processes. *International Journal of Inorganic Materials*. 2001; 3: 1003-1008.
140. Olms C, Yahiaoui-Doktor M, Remmerbach TW: Contact allergies to dental materials. *Swiss Dent J*. 2019; 129(7-8): 571-579.
141. Scarselli A, Di Marzio D, Iavicoli S: Assessment of exposure to cobalt and its compounds in Italian industrial settings. *Med Lav*. 2020; 111(1):22-31.
142. IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Cobalt in hard metals and cobalt sulfate, gallium arsenide, indium phosphide and vanadium pentoxide. *IARC Monogr Eval Carcinog Risks Hum*. 2006;86:37-133.
143. Simonsen LO, Harbak H, Bennekou P. Cobalt metabolism and toxicology--a brief update. *Sci Total Environ*. 2012 Aug 15;432:210-5. doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.06.009. Epub 2012 Jun 23.
144. Iwegbue CMA, Emakunu OS, Obi G, Nwajei GE, Martincigh BS: Evaluation of human exposure to metals from some commonly used hair care products in Nigeria. *Toxicol Rep*. 2016;3:796-803.
145. Unsal V: Natural Phytotherapeutic Antioxidants in the Treatment of Mercury Intoxication-A Review. *Adv Pharm Bull*. 2018; 8(3):365-376.
146. Omolaoye J.A, Uzairu A, Gimba C.E: Heavy metal assessment of some eye shadow products imported into Nigeria from China. *Arch. Appl. Sci. Res*. 2010; 2, 76–84
147. Borba CE, Guirardello R, Silva EA, Veit MT: Tavares C.R.G. Removal of nickel(II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: experimental and theoretical breakthrough curves. *Biochem. Eng. J*. 2006; 30:184–191.
148. Onwordi CT, Orizu CO, Wusu AD, Ogunwande IA: Potentially toxic metals exposure from body creams sold in Lagos. Nigeria. *Researcher*. 2011; 3(1):30–37

149. Torres F, das Graças M, Melo M, Tosti A: Management of contact dermatitis due to nickel allergy: an update. *Clin Cosmet Investig Dermatol.* 2009; 2:39-48.
150. Valko M, Morris H, Cronin MT: Metals, toxicity and oxidative stress. *Curr Med Chem.* 2005;12(10):1161-208.
151. Krewski D, Yokel RA, Nieboer E, Borchelt D, Cohen J, Harry J, Kacew S, Lindsay J, Mahfouz AM, Rondeau V: Human health risk assessment for aluminium, aluminium oxide, and aluminium hydroxide. *J Toxicol Environ Health B Crit Rev.* 2007;10 Suppl 1(Suppl 1):1-269.
152. Corkins MR, Committee On Nutrition: Aluminum Effects in Infants and Children. *Pediatrics.* 2019;144(6):e20193148.
153. Klotz K, Weistenhöfer W, Neff F, Hartwig A, van Thriel C, Drexler H: The Health Effects of Aluminum Exposure. *Dtsch Arztebl Int.* 2017; 114(39): 653-659.
154. Roszak J, Domeradzka-Gajda K, Smok-Pieniążek A, Kozajda A, Spryszyńska S, Grobelny J, Tomaszewska E, Ranoszek-Soliwoda K, Cieślak M, Puchowicz D, Stępnik M: Genotoxic effects in transformed and non-transformed human breast cell lines after exposure to silver nanoparticles in combination with aluminium chloride, butylparaben or di-n-butylphthalate. *Toxicol In Vitro.* 2017; 45(Pt 1):181-193.
155. Darbre PD: Aluminium, antiperspirants and breast cancer. *J Inorg Biochem.* 2005; 99(9): 1912-9.
156. Otero-Muras A, Franco-Uría AA, Alonso E, Balsa-Canto: Dynamic multi-compartmental modelling of metal bioaccumulation in fish: Identifiability implications. *Environmental Modelling & Software* 2010; 25(3)344-353,
157. Gautam PK, Gautam RK, Chattopadhyaya MC, Banerjee S, Chattopadhyaya MC, Pandey JD: Heavy metals in the environment: fate, transport, toxicity and remediation technologies 1th ed. Nova science publishers. 2016 pp 101-130
158. Tchounwou PB, Yedjou CG, Patlolla AK, Sutton DJ: Heavy metal toxicity and the environment. *Exp Suppl.* 2012; 101: 133-64.
159. Νικολαΐδου Ηλέκτρα: Εισαγωγή στη δερματολογία. 1η έκδοση εκδόσεις Παπαζήση. Αθήνα 2006: Σελ 40-46.
160. Brzóska M.M, Galażyn-Sidorczuk M, Borowska S: Metals in Cosmetics. Springer 2018;pp177-196.
161. Genestra M: Oxyl radicals, redox-sensitive signalling cascades and antioxidants. *Cell Signal.* 2007; 19(9): 1807-19.

162. Commission Directive 95/45/EC 1995: laying down specific purity criteria concerning colours for use in foodstuffs. The Commission Of The European Communities
163. Zhong Z, Li G: Current trends in sample preparation for cosmetic analysis. *J Sep Sci.* 2017;40(1):152-169.
164. Bruna Chiari, Maria Gabriela Jose De Almeida, Marcos Antonio Correa, Vera Isaac: *Cosmetics' Quality Control.* 1th ed. Isin Akyar 2012 pp 338-357.
165. Gudowska B: The power of quality in product management of cosmetics. The case of ,halal' beauty products. *Globalization, the State and the Individual,* 2017; 3(15): 29–39
166. Zhang C: *Fundamentals of Environmental Sampling and Analysis.* 1th ed. John Wiley & Sons 2006;pp 2-45.
167. Oliveira E: Sample preparation for atomic spectroscopy: evolution and future trends. *Journal of the Brazilian Chemical Society.* 2003; 14 (2):174-182
168. Henryk Matusiewicz Mester Z, Sturgeon RE: *Sample preparation for trace element analysis.* 1th ed Wilson & Wilson, 2003; pp 193-250
169. Θεοδωρίδης Γ, Γηρούση Σ, Ζαχαριάδης Γ, Ζώτου ΑΣ, Σαμανίδου Β: *Βιοαναλυτική χημεία.* 1η έκδοση. Εκδόσεις ΣΕΑΒ 2015;σελ 78-80
170. Chao T, Sanzolone RF: Decomposition techniques. *Journal of Geochemical Exploration.* 1992; 44(1-3): 65-106.
171. Hu ZC, Qi L: *Sample digestion methods.* 2th ed Treatise on Geochemistry 2014 pp 87-103
172. Maharaj D, Mohammed T, Mohammed A, Addison L: Enhanced digestion of complex cosmetic matrices for analysis of As, Hg, Cd, Cr, Ni, and Pb using triton X-100. *MethodsX* 2021;(8): 101241
173. Idera F, Omotola O, Adedayo A, Paul U: Comparison of Acid Mixtures Using Conventional Wet Digestion Methods for Determination of Heavy Metals in Fish Tissues. *Journal of Scientific Research and Reports,* 2015;8(7): 1-9.
174. McCarthy HT, Ellis PC: Comparison of microwave digestion with conventional wet ashing and dry ashing digestion for analysis of lead, cadmium, chromium, copper, and zinc in shellfish by flame atomic absorption spectroscopy. *J Assoc Off Anal Chem.* 1991;74(3):566-9.
175. Matusiewicz, H: *Sample Preparation for Inorganic Trace Element Analysis.* *Physical Sciences Reviews.*2017;2(5): pp.8001.

176. Esbensen KH, Wagner C: Theory of sampling (TOS) versus measurement uncertainty (MU) – A call for integration. *Trends Anal Chem* 2014; 57:93–106.
177. Ανθεμίδης Α.Ν, Βουλγαρόπουλος Α.Ν, Ζαχαριάδης Γ.Α, Στράτης Α.Α: Ποσοτική Χημική Ανάλυση, 1η έκδοση. Εκδόσεις ΖΗΤΗ, σελ. 35-49
178. Rohde A, Hammer J.A, Appel B, Dieckmann R, Al Dahouk S: Sampling and Homogenization Strategies Significantly Influence the Detection of Foodborne Pathogens in Meat. 2015;(5):1-8
179. Günzler H, Williams A: *Handbook of Analytical Techniques*. 1th ed. WILEY-VCH. 2001; pp 63-125.
180. Burden W.D: *Guide to the Disruption of Biological Samples – 2012 Random Primers*, 2012; (12):1-25.
181. Li Y, Xiang D: Stability of oil-in-water emulsions performed by ultrasound power or high-pressure homogenization. *PLoS ONE* 2019;14(3):e0213189
182. Awad TS, Moharram HA, Shaltout OE, Asker D, Youssef MM: Applications of ultrasound in analysis, processing and quality control of food: A review. *Food Research International*. 2012;48(2): 410–427.
183. Ashokkumar M: Applications of ultrasound in food and bioprocessing. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2015; 25(1): 17–23.
184. Taha A, Ahmed E, Ismaiel A, Ashokkumar M, Xu X, Pan S, Hu H: Ultrasonic emulsification: An overview on the preparation of different emulsifiers-stabilized emulsions. *Trends in food science & technology*. 2020; 105:363-377.
185. Leong TSH, Zhou M, Kukan N, Ashokkumar M, Martin GJO: Preparation of water-in-oil-in-water emulsions by low frequency ultrasound using skim milk and sunflower oil. *Food Hydrocolloids*. 2017; 63: 685–695.
186. Στράτης Ι, Ζαχαριάδης Γ, Ζαμανίδου Β, Θεοδωρίδης Γ: Ειδικές Μέθοδοι Διαχωρισμού και Χημικής Ανάλυσης. 1η έκδοση. Εκδόσεις ΖΗΤΗ σελ.20-193
187. Hu Z, Qi L: *Analytical Geochemistry/Inorganic INSTR. Analysis*. 2th ed. *Treatise on Geochemistry*. 2014 pp.87-109
188. Mohammed E, Mohammed T, Mohammed A: Optimization of an acid digestion procedure for the determination of Hg, As, Sb, Pb and Cd in fish muscle tissue. *MethodsX* 2017;4: 513-523
189. Ojovan I.M, Lee E.W, Kalmykov N.S: *An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation*. 3th ed. Elsevier 2019; pp 230-269

190. Momen A.A, Zachariadis A.G, Anthemidis N.A, Stratis A.J: Investigation of four digestion procedures for multi-element determination of toxic and nutrient elements in legumes by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. 2006;565:81–88
191. Das S, Ting YP: Evaluation of Wet Digestion Methods for Quantification of Metal Content in Electronic Scrap Material. *Resources* 2017; 6(4): 64.
192. Ramanathan T, Ting Y-P: Selection of wet digestion methods for metal quantification in hazardous solid wastes. *J. Environ. Chem. Eng.* 2015; 3(3): 1459–1467.
193. Zhang C: *Fundamentals of Environmental Sampling and Analysis*. Wiley-Interscience New Jersey 2007 pp 170-200
194. Dulski T: *A Manual for the Chemical Analysis of Metals (Astm Manual Series)*. 1st ed. Dulski T. eds Hardcover 1997; pp70-90
195. Güven D, Akinci G: Comparison of acid digestion techniques to determine heavy metals in sediment and soil samples. *Gazi Univ. J. Sci.* 2011; 24: 29–34.
196. Liu J, Shen Q, Wei F, Guo Z, Tian Y: Differentiation of digestion method for heavy metals in river sediments based on organic matter gradients. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*.2020; 467: 012128
197. Balcerzak M: Sample digestion methods for the determination of traces of precious metals by spectrometric techniques. *Anal Sci.* 2002;8(7):737-50.
198. Trešl I, Mestek O, and Suchánek M: The Isotope-Dilution Determination of Platinum in Soil by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 2000; 65(12): 1875-1887
199. SenGupta J.G: Determination of trace and ultra-trace amounts of noble metals in geological and related materials by graphite-furnace atomic-absorption spectrometry after separation by ion-exchange or co-precipitation with tellurium. *Talanta*. 1989;36(6):651-656.
200. Kovalev I. A, Bogacheva L.V, Tsysin C. I, Formanovsky A.A, Zolotov Y.A: FIA-FAAS system including on-line solid phase extraction for the determination of palladium, platinum and rhodium in alloys and ores. *Talanta*. 2000;52(1):39-50
201. Hodge V, Stallard M, Koide M, Goldberg E. D: Determination of platinum and iridium in marine waters, sediments, and organisms *Anal. Chem.*, 1986; 58(3) :616-620.

202. Wilson M, Burt R, Lee C.W: Improved Elemental Recoveries in Soils with Heating Boric Acid Following Microwave Total Digestion. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 2003;37 (3-4): 513-524.
203. Pequerul A, Pérez C, Madero P, Val J, Monge E: A rapid wet digestion method for plant analysis. In: Fragoso M.A.C., Van Beusichem M.L., Houwers A. (eds) *Optimization of Plant Nutrition. Developments in Plant and Soil Sciences*, 1993: 53:pp 3-6.
204. Adeloju S.B, Dhindsa H. S, Mierzwa J: Post-Addition of Sulfuric Acid to Wet Digested Biological and Environmental Materials for Mercury Determination by Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry. *JAnalytical Sciences*. 1997;13(4):619-622.
205. Gauglitz G, Moore S.D: *Handbook of Spectroscopy*. 2th ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2014; pp1-14
206. Yildiz N, Dizikisa T: Comparison of Different Plant Digestion Methods (Di-acid & Microwave) for Phosphorus Determination Content of Potato Leaf Using Spectrometry Grown in Erzurum: Pasinler and Oltu District Agricultural Soils. *International Journal of Innovative Research in Computer Science & Technology*. 2017;5(6): 407-411.
207. Shrivastava K.S: Safety Procedures In Science Laboratory. *International Journal of Engineering & Scientific Research*. 2017;5(7): 54-64
208. Mousavi A: How aqua regia overcomes the chemical inertness of cinnabar: a thermodynamic analysis in light of long-term knowledge about a reaction that has been of interest for centuries. *Reviews in Inorganic Chemistry*.2019;39(4):223-231.
209. Elomaa H, Seisko S, Junnila T, Sirviö T, Wilson BP, Aromaa J, Lundström M: The Effect of the Redox Potential of Aqua Regia and Temperature on the Au, Cu, and Fe Dissolution from WPCBs. *Recycling*. 2017; 2(3):14
210. Dhanunjaya Rao M, Singh K.K, Morrison C.A, Love J.B: Challenges and opportunities in the recovery of gold from electronic waste. *RSC Advances*. 2020;8 (10): 4300-4309
211. Abbruzzini T.F, Silva A.C, Andrade A.D, Oliveira Carneiro J.W: Influence Of Digestion Methods On The Recovery Of Iron, Zinc, Nickel, Chromium, Cadmium and Lead Contents In 11 Organic Residuesr. *R. Bras. Ci. Solo*. 2014;38:166-176

212. Mester Z, Sturgeon R: Sample preparation for trace element analysis. 1th ed. Elsevier, Amsterdam. 2003;pp1-42.
213. Friel J.K, Ngyuen C.D: Dry- and wet-ashing techniques compared in analyses for zinc, copper, manganese, and iron in hair. *Clin Chem.* 1986;32(5):739-42.
214. Das S, Mukhopadhyay K.A, Datta S, Basu D: Prospects of microwave processing: An overview. *Bull. Mater. Sci.* 2008; 32(1): 1–13.
215. Aldabe J, Santamaria C, Elustondo D, Lasheras E, Santamaria M.J: Application of microwave digestion and ICP-MS to simultaneous analysis of major and trace elements in aerosol samples collected on quartz filters. *Analytical Methods.* 2013;5(2): 554–559
216. Chen LG, Song DQ, Tian Y, Ding L, Yu AM, Zhang HQ: Application of on-line microwave sample-preparation techniques. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 2008;27(2): 151–159.
217. Pichler U, Haase A, Knapp G, Michaelis M: Microwave-enhanced flow system for high-temperature digestion of resistant organic materials. *Analytical Chemistry* 1999;71(18): 4050–4055.
218. Amaral C, Fialho L, Camargo F, Pirola C, Nóbrega J: Investigation of analyte losses using microwave-assisted sample digestion and closed vessels with venting, *Talanta.*2016; 160:354-359.
219. Gude, V.G, Patil, P, Martinez-Guerra, E, Deng S, Nirmalakhandan N: Microwave energy potential for biodiesel production. *sustain chem process* 2013; 1(5):1-31
220. Ambrožić, G, Crnjak Orel Z, Žigon M: Microwave-assisted non-aqueous synthesis Of zno nanoparticles. Article in *Materiali in Tehnologije.*2011;45(3):173-177
221. Bass D.A, Hickock D, Quig D, Urek K:Trace element analysis in hair: factors determining accuracy, precision, and reliability.*Alternative Med. Rev.* 2001; 6 (5): 472-481
222. Batista B.L, Rodrigues J.L, Nunes J.A, Tormen L, Curtius A.J, Barbosa F.G: Simultaneous determination of Cd, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn in nail samples by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) after tetramethylammonium hydroxidesolubilization at room temperature: comparison with ETAAS. *Talanta.*2003;76 (3): 575-579

223. da Silva J.B, Borges D.L, da Veiga M.A, Curtius A.J, Welz B: Determination of cadmium in biological samples solubilized with tetramethylammonium hydroxide by electrothermal atomic absorption spectrometry, using ruthenium as permanent modifier. *Talanta*. 2003; 60 (5): 977-982
224. Ismarulyusda Ishak, Farah Dayana Rosli, Jamaludin Mohamed, Muhammad Faiz Mohd Ismail Comparison of Digestion Methods for the Determination of Trace Elements and Heavy Metals in Human Hair and Nails *Malays J Med Sci*. Nov-Dec 2015; 22(6): 11-20
225. Surati M.A, Jauhari S, Desai K.R: A brief review: Microwave assisted organic reaction. *Archives of Applied Science Research*. 2012; 4(1):645-661.
226. Grewal A.S, Kumar K, Redhu S, Bhardwaj S: Microwave assisted synthesis: a green chemistry approach. *International Research Journal of Pharmaceutical and Applied Sciences*. 2013; 3(5):278-285.
227. Kalagbor I.A, Opusunju K: A comparison study of dry and wet ashing methods used for the assessment of concentration of five heavy metals in three vegetables from Rivers State, Nigeria. *International Research Journal of Public and Environmental Health*. 2015; 2 (2): 16-22.
228. Whittaker J.W: Oxygen reactions of the copper oxidases. *Essays Biochem*. 1999; 34:155-72
229. Wang J.P, Cho W: Oxidation Behavior of Pure Copper in Oxygen and/or Water Vapor at Intermediate Temperature. *ISIJ International*. 2009; 49(12):1926-1931.
230. Ekler K: The behavior of lead electrodes in sulphuric acid solutions. *Canadian Journal of Chemistry* Volume 1963;42(6):1355-1364
231. Liu K: Effects of sample size, dry ashing temperature and duration on determination of ash content in algae and other biomass. *Algal Research*. 2019; 40: 101486.
232. Meyer M, Meyer Jr RA: Unsuitability of porcelain crucibles for dry ashing of biological tissues for calcium analysis. *Clin Chem*. 1976;22(8):1396-8.
233. Kappe CO: Controlled microwave heating in modern organic synthesis. *Angew Chem Int Ed Engl*. 2004;43(46):6250-84.
234. Jensen B.W: The Origin of the Bunsen Burner. *Journal of Chemical Education*. 2005;82(4):518.
235. Liu S: *Bioprocess Engineering*. 2th ed. Elsevier. 2017;pp1059-1128

236. Francis W, Peters C.M: Fuels and Fuel Technology. 2th ed. Elsevier.1980;pp 399-405
237. Aloupi M, Ferentinou E, Zaharaki OM, Akriotis T: Does dilute nitric acid improve the removal of exogenous heavy metals from feathers? A comparative study towards the optimization of the cleaning procedure of feather samples prior to metal analysis. *Ecotoxicol Environ Saf.* 2020;200:110759.
238. Sahin D: Modern Spectroscopic Techniques and Applications. Khan M, Nascimento G.M, El-Azazy M(Eds.)2020
239. Hussain M.C, Keçili R: Modern Environmental Analysis Techniques for Pollutants. 1th ed. Elsevier. 2019; pp133-161.
240. Beaty R.D, Kerber J.D: Concepts, instrumentation and techniques in atomic absorption spectrophotometry. 2th ed. The Perkin-Elmer Corporation.1993
241. Akash M.S.H, Rehman K: Atomic Absorption Spectroscopy. Essentials of Pharmaceutical Analysis 2020; pp85-102.
242. Planeta K, Kubala-Kukus A, Drozd, A. Matusiak Z, Chwiej J: The assessment of the usability of selected instrumental techniques for the elemental analysis of biomedical samples. *Scientific Reports* 2021;11:3704 (2021).
243. Connors K.A: The phenomenological theory of solvent effects in mixed solvent systems. *Handbook of Solvents*, 2019;1: 485.
244. Loon V.J: Analytical Atomic Absorption Spectroscopy. 1th ed. Elsevier 1980; pp3- 348
245. Raicu F, Vlagioiu C, Tudor N: Flame or furnace aa (atomic absorption) - which technique should i use in my laboratory? A basic overview of elemental analysis. *Scientific Works. Series C. Veterinary Medicine.* 2019; LXV (2):69-73
246. Karpiuk UV, Al Azzam KM, Abudayeh ZH, et al: Qualitative and Quantitative Content Determination of Macro-Minor Elements in Bryonia Alba L. Roots using Flame Atomic Absorption Spectroscopy Technique. *Adv Pharm Bull.* 2016;6(2):285-291.
247. Izario Filho H, Salazar R, Capri M, Neto Â, Alcântara M, Peixoto A.L: Atomic Absorption Spectroscopy Chapter: State-of-the-Art and Trends in Atomic Absorption Spectrometry. 1th ed. INTECH pp13-36
248. Holcombe A.J, Bass A.D: Atomic absorption, atomic fluorescence, and flame emission spectrometry. *Analytical Chemistry.* 1988; 60 (12): 226-252

249. Clarke W, Marzinke M: Contemporary Practice in Clinical Chemistry. 4th ed. Elsevier. 2020; pp 119-133.
250. Dermience M, Maesen F, Mathieu F, Goyens P, Rooze S, Lognay G: Kashin-Beck Disease: evaluation of mineral intake in young Tibetan children from endemic areas. 2010
251. Butcher D.J: Atomic fluorescence spectrometry: A review of advances in instrumentation and novel applications. Applied Spectroscopy Reviews. 2016;51(5): 397-416
252. Sanz-Medel A, Pereiro R, Costa-Fernandez J.M: A General Overview of Atomic Spectrometric Techniques. Royal Society of Chemistry. 2009;10: pp1-48
253. Baumgartner A: Grating monochromator wavelength calibration using an echelle grating wavelength meter. 2019; Opt. Express 27(13): 13596-13610.
254. Frassetto F, Fabris N, Miotti P, Poletto L: Design Study of Time-Preserving Grating Monochromators for Ultrashort Pulses in the Extreme-Ultraviolet and Soft X-Rays. Photonics. 2017; 4(1):14.
255. Roller J, Hamadani B.H: Reconciling LED and monochromator-based measurements of spectral responsivity in solar cells. Appl Opt. 2019;58(22):6173-6181.
256. Wright A.G: The Photomultiplier Handbook. 1th ed.Oxford Scholarship Online. 2017; pp
257. Lucero A, Suarez F, Reyes C, Etchegoyen A: Multichannel pulsed light source with LED for photomultiplier testing. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment.2020; 972:164058.
258. Bednarski T, Czerwiński E, Moskal P, Białas P, Giergiel K, Kapłon Ł, Kochanowski A, Korcyl G, Kowal J, Kowalski P. et.al: Calibration of photomultipliers gain used in the J-PET detector. Bio-Algorithms and Med-Systems. 2014; 10 (1):13-17.
259. Worsfold P, Townshend A, Poole C.F:Encyclopedia of Analytical Science. 3th ed. Elsevier. 2019; pp129-136.
260. Stoeppler C: Hazardous Metals in the Environment. 1th ed. Elsevier. 1992; 177-219
261. Worsfold P, Townshend A, Poole C.F:Encyclopedia of Analytical Science. 2th ed. Elsevier. 2005; pp113-126.

262. Khan Z.M, Kanwar R.M A, Farid H.U, et al: Wastewater Evaluation for Multan, Pakistan: Characterization and Agricultural Reuse. Polish Journal of Environmental Studies. 2019;28(4):2159-2174.
263. González A, de la Guardia M: Comprehensive Analytical Chemistry. 1th ed. Elsevier. 2013;60:pp51-76
264. WILLIS B.J: The determination of metals in blood serum by atomic absorption spectroscopy - I Calcium. Spectrochimics Acta, 1960;16:259-272.
265. Irgolic K: Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry. Chapter 11 – Arsenic. Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry. Elsevier. 1992;12: pp287-350.
266. Carrone G, Morzan E, Candal R, Tudino M: Optimization of sample injection in TS-FF-AAS for determination of trace elements. Microchemical Journal. 2021;160(A):105608.
267. Ashino T, Shimabukuro H, Wagatsuma K: Degradation Process of Graphite Furnace Estimated from the Atomic Gas Temperature of Iron in Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. Materials Transactions. 2010; 51(12): 2215-2219
268. Frech W, Lindberg A.O, Lundberg E, Cedergren A: Atomization mechanisms and gas phase reactions in graphite furnace atomic absorption spectrometry. Z. Anal. Chem. 1986; 323:716—725
269. Oliveira TM, Augusto Peres J, Lurdes Felsner M, Cristiane Justi K: Direct determination of Pb in raw milk by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF AAS) with electrothermal atomization sampling from slurries. Food Chem. 2017;229:721-725.
270. Ivanenko NB, Solovyev ND, Ivanenko AA, Ganeev AA: Application of Zeeman graphite furnace atomic absorption spectrometry with high-frequency modulation polarization for the direct determination of aluminum, beryllium, cadmium, chromium, mercury, manganese, nickel, lead, and thallium in human blood. Arch Environ Contam Toxicol. 2012;63(3):299-308.
271. L'vov B.V, Polzik L.K, Borodin A.V, Dyakov AO, Novichikhin AV: Detection limits in Zeeman-effect electrothermal atomic absorption spectrometry. Anal. At. Spectrom. 1995;10: 703.
272. Hou X, Jones T.B: Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000: pp 9468–9485

273. Kiran B.S.S, Raja S: A Review on Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (Icp-Oes) with a Special Emphasis on its Applications. *Der Pharmacia Lettre*, 2017;9(10):44-54
274. Naboychenko S, Yefimov N.A: Handbook of Non-Ferrous Metal Powders. 2th ed. Elsevier. 2018;pp995.
275. Manning T.J, Grow W.R: Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry. *The Chemical Educator*. 1997; 2(1): 1-19.
276. Thomas R: A Beginner's Guide to ICP-MS: Part 3, The Plasma Source. *Spectroscopy*.2001;16(6):26-30.
277. Cheremisinoff P.N: Polymer Characterization: Laboratory Techniques and Analysis. 1th ed. Noyes Publication. 1996: pp 43-81.
278. Wendt R.H, Fassel V.A: Induction-Coupled Plasma Spectrometric Excitation Source. *Anal. Chem*. 1965; 37(7): 920–922
279. Harrison R.G: Spectroscopy with the echelle. *Vistas in Astronomy*. Elsevier. 1995;1:pp405-413.
280. Li J, Chen X, Dai D, Gao Y, Lv M, Chen G: Tunable Fiber Laser with High Tuning Resolution in C-band Based on Echelle Grating and DMD Chip. *Micromachines (Basel)*. 2019;10(1):37.
281. Florek S, Haisch C, Okruss M, Becker-Ross H: A new, versatile echelle spectrometer relevant to laser induced plasma applications. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*.2001;52(6):1027-1034.
282. Barnard W.T, Crockett I.M, Ivaldi C.J, Lundberg L.P, Yates A.D, Levine A.P, Sauer J.D: Solid-state detector for ICP-OES. *Anal. Chem*. 1993;65(9): 1231–1239.
283. Nehir M, Frank C, Aßmann S, Achterberg EP: Improving Optical Measurements: Non-Linearity Compensation of Compact Charge-Coupled Device (CCD) Spectrometers. *Sensors (Basel)*. 2019;19(12):2833.
284. Carter J.A, Barros A.I, Nóbrega J.A, Donati G.L: Traditional Calibration Methods in Atomic Spectrometry and New Calibration Strategies for Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Frontiers in Chemistry*. 2018;6:504.
285. Boumans, P.W.J.M: Inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy: Its present and future position in analytical chemistry. *Z. Anal. Chem*. 1979; 299:337–361.
286. Ibukun A, Chimezie A, Osaretin E, Olatundun B: Lead levels in some edible vegetables in Lagos, Nigeria. 2010;5(8):813-818.

287. Bernal E: Limit of Detection and Limit of Quantification Determination in Gas Chromatography. INTECH. 2014;57-81.
288. Armbruster D.A, Pry T: Limit of blank, limit of detection and limit of quantitation. Clin Biochem Rev. 2008;29(1):49-52.
289. Sedgwick P: Standard deviation or the standard error of the mean. BMJ Statistics Endgames. 2015;250:831.
290. Agorku, E.S, Kwaansa-Ansah, E.E., Voegborlo, R.B. et al: Mercury and hydroquinone content of skin toning creams and cosmetic soaps, and the potential risks to the health of Ghanaian women. Springer Plus. 2016;5:319.
291. Aceto M, Abollinoz O, Bruzzonitiz M.C, Mentastiz E, Sarzaniniz C, Malandrino M: Determination of metals in wine with atomic spectroscopy (flame-AAS, GF-AAS and ICP-AES); a review. Food Additives and Contaminants. 2002;19(2):126-133
292. Boutakhrit K, Bolle F, Crisci M, van Loco J: Comparison of 4 analytical techniques based on atomic spectrometry for the determination of total tin in canned foodstuffs. Food Additives and Contaminants. 2011;28(2):173-179

